



# CHIMIE NOUVELLE

LA REVUE DE CONTACT DE LA SOCIÉTÉ ROYALE DE CHIMIE

34<sup>ème</sup> année - mai 2016



## Chimie et ingénierie des matériaux

**Les gels de carbone : de la maîtrise de la texture  
à l'amélioration de l'efficacité de procédés** 1  
N. JOB

Chimie et peintures artistiques  
ou fonctionnelles

**La peinture un produit innovant et technologique... 18  
Et pourtant : une des plus vieilles technologies  
de notre histoire**  
C. LEFEVRE

## Chimie et analyse de résines polymères

**GPC and TREF, complementary techniques for 26  
complete analysis of polyethylene resins**  
A. BOBORODEA, A. BROOKES

## Rubrique de la SRC

**Journée Scientifique SRC 2016 34**

## Directeurs de rédaction

Bernard Mahieu  
UCL, Ecole de Chimie  
Place Pasteur, 1  
Boite L4.01.07  
1348 Louvain-la-Neuve  
bernard.mahieu@uclouvain.be

Benoît Champagne  
UNamur,  
Département de Chimie  
Rue de Bruxelles, 61  
5000 Namur  
benoit.champagne@unamur.be

## Comité de rédaction

Kristin Bartik, ULB  
Gwilherm Evano, ULB  
Philippe Dubois, UMONS  
Sophie Laurent, UMONS  
Bernard Joris, ULG  
Raphaël Robiette, UCL  
Damien Debecker, UCL  
Johan Wouters, UNamur  
André Colas, Dow Corning

## Infographisme:

Emmanuel Bonaffini  
emmanuel.bonaffini@brutele.be

## Secrétariat

Mme Violaine SIZAIRE  
ULB  
avenue Franklin Roosevelt 50, CP 160/07 1050 Bruxelles  
Tel : +32 2 650 52 08 Fax : +32 2 650 51 84 - email : src@ulb.ac.be  
Fortis : 210-0420804-70 Dexia : 088-0169820-65

## Comité directeur

## Conseil de gestion

Président  
Vice-président  
Présidente sortante  
Secrétaire général  
Trésorier  
Délégué relations extérieures  
Délégué communication

T. Randoux, Certech  
B. Champagne, UNamur  
C. Buess, ULB  
J.-C. Braekman, ULB  
P. Laurent, ULB  
P. Baekelmans, Solvay  
A. Colas, Dow Corning

Thierry.Randoux@certech.be  
benoit.champagne@unamur.be  
cbuess@ulb.ac.be  
braekman@ulb.ac.be  
pl Laurent@ulb.ac.be  
paul.baekelmans@solvay.com  
a.colas@dowcorning.com

## Divisions

Chimie Médicinale  
Jeunes Chimistes  
Histoire et Enseignement  
de la Chimie  
Délégué Essenscia Wallonie

L. Provins, UCB  
C. Toni, UNamur  
B. Van Tiggelen  
C. Moucheron, ULB  
B. Broze, Essenscia

laurent.provins@ucb.com  
cassandra.toni@unamur.be  
vantiggelen@memosciences.be  
cmouche@ulb.ac.be  
bbroze@essenscia.be

## Sections locales

Bruxelles  
Louvain-la-Neuve  
Mons  
Liège  
Namur

A. De Wit, ULB  
R. Robiette, UCL  
S. Laurent, UMONS  
A. S. Duwez, ULG  
D. Vercauteren, UNamur

adewit@ulb.ac.be  
raphael.robiette@uclouvain.be  
sophie.laurent@umons.be  
asduwez@ulg.ac.be  
daniel.vercauteren@unamur.be

## Membres protecteurs de la SRC

ALLNEX  
CATALENT  
DOW CORNING  
EXXONMOBIL CHEMICAL  
ESSENSCIA  
LONZA  
LHOIST  
SOLVAY  
TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY  
UCB

## Parution : trimestrielle

Avec le soutien du Fonds National de la Recherche Scientifique.  
Les articles paraissant dans Chimie nouvelle sont repris dans  
CHEMICAL ABSTRACTS

Editeur responsable : Jean-Claude Braekman,  
ULB, CP 160/07,  
avenue Roosevelt 50, 1050 Bruxelles

Les articles sont publiés sous la responsabilité de leur(s) auteur(s).  
Les annonces publicitaires sont établies sous la responsabilité des firmes.

« CHIMIE NOUVELLE » est un titre déposé

ISBN 0771-730X

Nathalie JOB <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Université de Liège – Department of Chemical Engineering –  
Nanomaterials, Catalysis, Electrochemistry (NCE),  
Institut de Chimie B6a, Quartier Agora,  
allée du six Août 11, 4000 Liège - Belgique,  
nathalie.job@ulg.ac.be

# Les gels de carbone : de la maîtrise de la texture à l'amélioration de l'efficacité de procédés

## Résumé

*Les carbones poreux trouvent des applications dans de nombreux domaines, de l'adsorption à l'électrochimie en passant par la catalyse. Leurs propriétés physico-chimiques, et en particulier leur texture poreuse et leur chimie de surface, jouent un rôle essentiel dans les phénomènes à la base de ces applications. Depuis une quinzaine d'années, le Department of Chemical Engineering de l'Université de Liège s'intéresse au développement de nouveaux carbones nanostructurés, dont les paramètres de texture poreuse et de chimie de surface peuvent être modifiés indépendamment les uns des autres : les gels de carbone. À travers plusieurs exemples très différents, cet article montre l'intérêt du contrôle des paramètres physico-chimiques de ces matériaux en vue de leur optimisation pour divers procédés. Il aborde également leur fabrication à l'échelle industrielle, rendue possible par une rationalisation de la méthode de synthèse.*

## 1. Introduction

L'utilisation de carbones poreux issus de la pyrolyse de substances organiques, ou 'charbons actifs', pour l'adsorption de polluants remonte à l'Ancienne Égypte [1]. Les propriétés adsorbantes de ces carbones ont été utilisées dans divers domaines au cours des siècles, en médecine ou dans le raffinage de produits alimentaires notamment. C'est avec la première guerre mondiale que naissent les premiers procédés industriels de fabrication de carbones

poreux, nécessaires à la fabrication de masques à gaz, comme l'activation de copeaux de bois pyrolysés avec du chlorure de zinc. Depuis lors, les carbones poreux ont trouvé de nombreuses voies d'applications industrielles, par exemple dans la purification des gaz et des liquides en raffinage du pétrole. Suivant la demande, l'industrie du carbone a ainsi mis au point une large gamme de matériaux destinés à des applications spécifiques ; en effet, le traitement permettant le développement de la porosité des carbones, l'activation, peut être effectué par divers moyens (au contact de vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone à haute température, ou *via* des agents chimiques comme KOH ou ZnCl<sub>2</sub>). Durant les dernières décennies, l'intérêt pour les diverses formes de carbone poreux et leurs applications s'est encore accru, notamment en réponse à la demande croissante de technologies liées à la protection de l'environnement. Actuellement, la production de charbon actif est estimée à environ 1.6 Mt an<sup>-1</sup>, en croissance de 5% an<sup>-1</sup> environ, le plus gros marché restant celui de l'épuration de l'eau.

En parallèle aux applications d'adsorption, les charbons actifs sont également utilisés comme supports de catalyseurs [2]. En effet, contrairement aux aluminés et aux silices, les carbones poreux sont résistants aux milieux acides et basiques. Par ailleurs, ils peuvent être utilisés à haute température sans dégradation notable de leur structure poreuse. On les trouve généralement préparés sous forme de poudre, de granules ou de pellets, et des post-traitements appropriés permettent de les rendre plus ou moins

hydrophiles. La récupération de la phase active (souvent constituée de métaux précieux) consiste simplement à brûler le support et à dissoudre le métal en solution sous forme ionique. Enfin, le coût des charbons actifs est relativement peu élevé. C'est pour cette raison que des charbons actifs de texture et de propriétés de surface variables ont été développés pour une utilisation dans des procédés catalytiques.

Les charbons actifs présentent néanmoins plusieurs inconvénients pour les applications mentionnées. De manière générale, leurs propriétés, et notamment leur texture poreuse et leur composition, dépendent des matières premières sélectionnées : ainsi, la texture poreuse, les propriétés de surface et la teneur en cendres, notamment, sont en grande partie tributaires de celles du matériau d'origine. Par ailleurs, même si le matériau est produit à partir du même type de ressource, on peut constater une variabilité dans le temps des propriétés d'un même produit naturel, ce qui impacte la reproductibilité du carbone poreux final. Enfin, les propriétés des charbons actifs ne sont pas nécessairement optimales pour l'application visée. Ce sont, par exemple, des matériaux essentiellement microporeux, c'est-à-dire que la majorité de leur volume poreux est constitué de pores de très petite taille ( $< 2$  nm), ce qui leur confère une surface spécifique interne extrêmement élevée (jusqu'à  $2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) [1-3]. Si de grandes surfaces spécifiques sont généralement nécessaires, que ce soit pour maximiser la capacité d'adsorption ou pour permettre le dépôt d'une phase active catalytique, l'accès par les réactifs aux sites d'adsorption ou aux sites catalytiques est souvent difficile compte tenu des limitations diffusionnelles induites par cette texture poreuse peu appropriée. De la même façon, la composition du charbon actif, bien que modifiable dans une certaine mesure, reste relativement peu versatile comparée aux matériaux synthétiques.

Pour toutes ces raisons, le développement de matériaux carbonés s'est progressivement orienté vers la synthèse chimique [4-7]. Le but de ces développements est, d'une part, de s'affranchir de toute variabilité des propriétés du matériau final en maîtrisant le procédé de fabrication et, d'autre part, de proposer des voies de synthèse adaptées permettant de préparer des matériaux possédant les propriétés optimales de texture ou de composition pour l'application

envisagée. Au cours des deux dernières décennies, de nombreux matériaux carbonés nanostructurés ont ainsi été mis au point. La plupart du temps, ils sont issus de la pyrolyse d'un polymère dont la structure est contrôlée par les conditions de synthèse, *via* l'utilisation d'agents structurants comme des micelles de surfactants ('*soft-templating*'), ou encore l'utilisation de matrices inorganiques ('*hard-templating*') autour desquelles le polymère se forme. Les deux derniers cas correspondent à la synthèse de *carbones mésoporeux ordonnés* ('*ordered mesoporous carbons*', ou *OMC*). Des techniques de dépôt en phase vapeur existent également. La complexité du procédé de synthèse est très variable, et reste évidemment un critère essentiel lorsqu'il s'agit de remplacer un charbon actif par un carbone synthétique dans une application industrielle.

Parmi les matériaux étudiés récemment, les gels de carbone [8], issus de la pyrolyse de gels organiques phénol-formol, présentent l'avantage d'une synthèse extrêmement simple. Leur texture poreuse peut être aisément modifiée en ajustant la composition des solutions de précurseurs de départ [9]. Tout comme les charbons actifs classiques, leur surface spécifique peut être augmentée par activation [10, 11], ou réduite par post-traitement. Ainsi, des matériaux micro, méso et/ou macroporeux présentant une taille des pores contrôlée, peuvent être obtenus. Leur chimie de surface peut également être modifiée, soit par introduction de groupements spécifiques lors de la synthèse, soit *via* des traitements post-pyrolyse [12]. Enfin, ils peuvent être obtenus sous forme de poudre, billes, pellets ou monolithe, suivant l'application envisagée.

À travers plusieurs exemples d'applications très différents, le présent article propose de montrer les avantages de ces matériaux synthétiques par rapport aux carbones classiques.

## 2. Les gels de carbone

Les matériaux carbonés préparés par séchage et pyrolyse de gels organiques de type phénol-formaldéhyde ont été pour la première fois décrits en 1989 par Pekala [13, 14]. La chimie qui sous-tend la formation de ces gels est similaire à celle de la

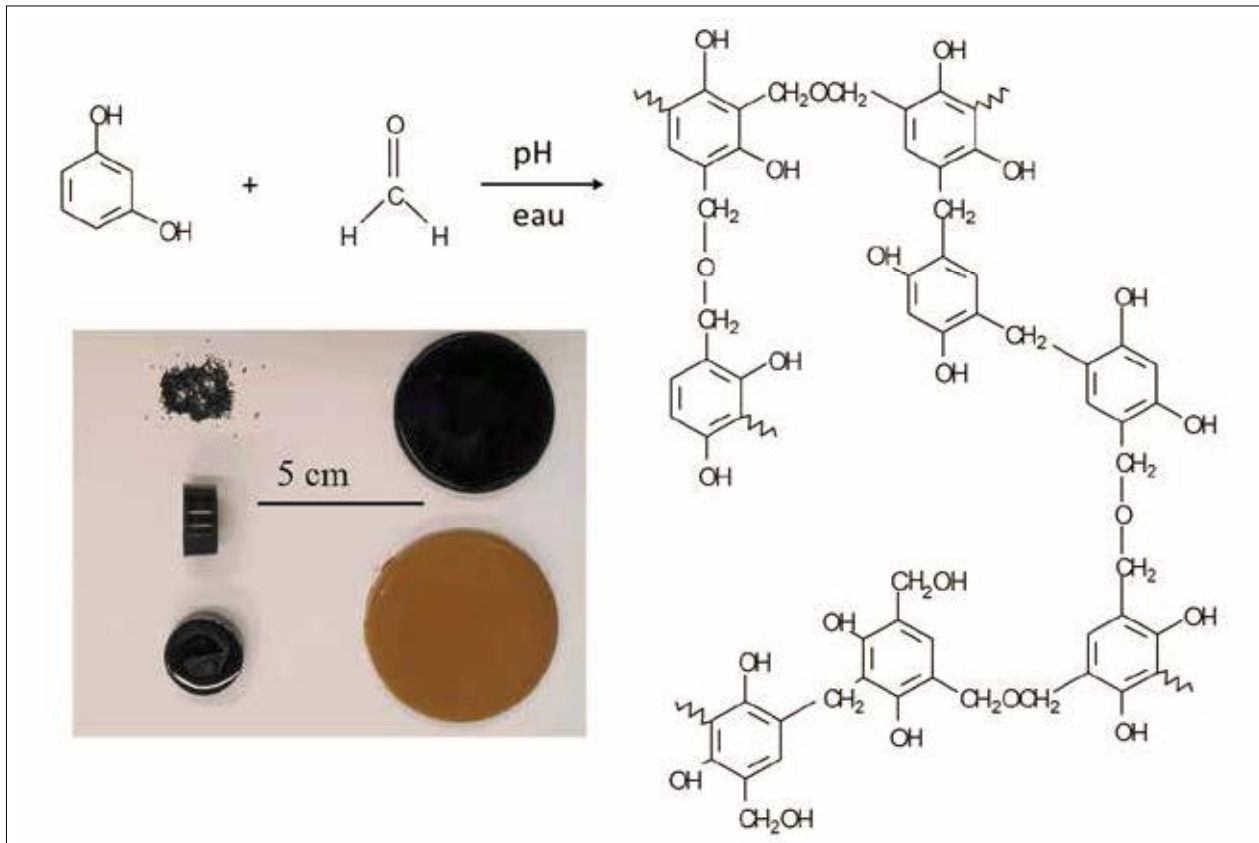


Figure 1 : Formation du polymère à partir de résorcinol et formaldéhyde. L'insert montre des monolithes obtenus par moulage et des poudres de gels RF secs (matériau brun-orangé) ou pyrolysés (matériaux noirs)

fabrication de la bakélite, polymère formo-phénolique mis au point par Baekeland en 1909 [15], mais la polymérisation a lieu dans un solvant (l'eau, en général), ce qui permet l'obtention d'un gel, c'est-à-dire d'une structure polymérique tridimensionnelle gorgée de solvant (Figure 1). Cette structure est composée de nodules plus ou moins sphériques et interconnectés délimitant des mésopores (taille comprise entre 2 et 50 nm) ou des macropores (taille supérieure à 50 nm) [8-9, 13-14]. Après séchage et pyrolyse sous atmosphère inerte, on obtient un matériau carboné poreux. Des monolithes de forme variée peuvent être obtenus par moulage.

Le procédé original décrit par Pekala [13] est cependant assez complexe : le gel aqueux est obtenu après une maturation de 7 jours à l'étuve, et l'élimination de l'eau est réalisée par séchage supercritique au CO<sub>2</sub> après échange de solvants (eau-acétone, puis acétone-CO<sub>2</sub>). En effet, dans la plupart des cas, un simple séchage par évaporation conduit à l'affaissement de la texture poreuse suite à l'effet des tensions superficielles sur les parois des pores liées à l'apparition d'une interface gaz-liquide courbe. Sous l'effet de ces

tensions, le volume poreux du gel se réduit drastiquement jusqu'à l'obtention, la plupart du temps, d'un matériau tout à fait non poreux en fin de traitement. Le séchage supercritique permet d'éliminer l'interface gaz-liquide et les tensions de surface, et donc de conserver la porosité du gel d'origine, dans une certaine mesure du moins [16] ; les matériaux ainsi obtenus sont usuellement appelés 'aérogels'. Plusieurs groupes de recherche ont tenté de remplacer le séchage supercritique par la lyophilisation (congélation puis sublimation du solvant) [16-17], ce qui permet également de supprimer l'interface gaz-liquide ; les matériaux obtenus sont nommés 'cryogels' ou 'lyogels'. La congélation induit cependant des modifications drastiques de la texture du matériau suite à la croissance des cristaux de glace et à la dilatation de l'eau. Le procédé de congélation peut néanmoins être contrôlé et mener à des structures intéressantes pour certaines applications.

Un des objectifs de la recherche menée à l'Université de Liège (ULg) sur cette thématique a été la simplification du procédé de fabrication de manière à pouvoir envisager une production industrielle des

gels de carbone. À cette fin, il était impératif de remplacer les procédés de séchage complexes par une simple évaporation du solvant (obtention de 'xérogels'), si possible sous flux d'air, tout en conservant la versatilité de la texture poreuse. Il était d'autre part nécessaire d'imaginer une voie de production continue permettant un scale-up de la synthèse à l'échelle industrielle. Les paragraphes suivants détaillent les procédures développées et les résultats obtenus.

### 2.1. Maîtrise de la texture poreuse des xérogels de carbone

Les recherches menées à l'ULg ont permis de montrer que des matériaux carbonés très poreux peuvent être obtenus par séchage par évaporation et pyrolyse de gels aqueux résorcinol-formaldéhyde si les conditions de synthèse sont bien maîtrisées [9, 16]. Les gels sont préparés à partir d'une solution aqueuse de résorcinol, à laquelle est ajoutée le formaldéhyde (rapport molaire  $R/F = 0.5$ ) et une base ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{NaOH}$ , le plus souvent). Leur texture poreuse peut être très finement ajustée dans le domaine méso- et macroporeux en choisissant des valeurs adéquates des variables de synthèse (Tableau 1).

En particulier, la taille des pores peut être ajustée entre 2 nm et quelques  $\mu\text{m}$  selon la composition de la solution de précurseurs, essentiellement. Les variables de synthèse principales sont le taux de dilution  $D$  (rapport molaire eau/réactifs) et le pH de la solution aqueuse résorcinol-formaldéhyde : ces variables fixent à la fois la taille des structures polymériques, constituées de nodules plus ou moins sphériques et interconnectés, et celle des vides inter-nodulaires, c'est-à-dire situés *entre* les nodules de carbone (et correspondant à des méso- et macropores). Globalement, à taux de dilution fixé, une diminution du pH de la solution de précurseurs conduit à une augmentation de la taille des nodules de polymère, et donc à une augmentation de la taille des pores (Figure 2).

Le comportement du matériau lors d'un séchage par évaporation dépend du rapport entre la taille des pores, qui définit les tensions de surface, et les dimensions des structures solides, qui confèrent sa solidité au matériau : si les pores sont suffisamment grands, et les structures solides suffisamment épaisses, la texture poreuse est conservée au moins en partie. La seule limitation du procédé est qu'il semble difficile d'obtenir un grand volume ( $> 1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) de pores de petite taille ( $< 30 \text{ nm}$ ) car, dans ce cas, les tensions de surface induites par le séchage sont trop élevées vis-à-vis de la résistance

pH	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_v$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$d_{\text{p,max}}$ (nm)	$\rho_{\text{bulk}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\rho_s$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\varepsilon$ (-)
$\pm 0.05$	$\pm 5$	$\pm 0.1$	$\pm 1$	$\pm 0.02$	$\pm 0.02$	$\pm 0.01$
2.00	615	2.2	5000	0.38	2.21	0.83
4.00	625	1.9	1000	0.42	2.18	0.81
5.00	650	2.3	220	0.38	2.17	0.83
5.45	625	1.40	50	0.53	2.23	0.76
5.80	635	0.90	26	0.68	2.20	0.69
6.00	610	0.65	14	0.98	2.20	0.55
6.25	565	0.40	10	1.10	2.17	0.49
6.50	$< 40$	$< 0.1$	<sup>a</sup>	1.44	1.67	0.34 <sup>e</sup>

$S_{\text{BET}}$  = surface spécifique déterminée par application de l'équation BET aux isothermes d'adsorption d'azote;  $V_v$  = volume poreux total;  $d_{\text{p,max}}$  = taille maximale des pores,  $\rho_{\text{bulk}}$  = densité apparente du xérogel;  $\rho_s$  = densité vraie du carbone (i.e. pores exclus);  $\varepsilon$  = fraction de vide. Données issues de [9].  
Notes : -<sup>a</sup> non mesurable.

Tableau 1 : Texture poreuse des xérogels de carbone préparés dans des conditions de pH différentes

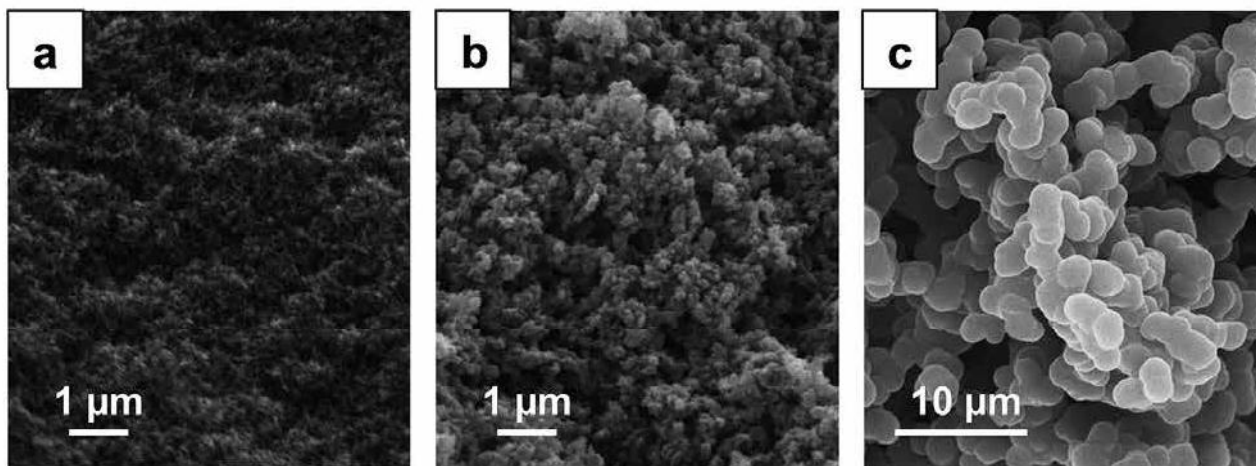


Figure 2 : Morphologie des gels de carbone. Les matériaux ont été obtenus à partir de solutions aqueuses de résorcinol-formaldéhyde de même composition ( $R/F = 0.5$ ,  $D = 5.7$ ) mais de pH différent : (a) pH = 6.50, (b) pH = 6.00, (c) pH = 4.00

mécanique des structures polymériques : la structure poreuse du gel s'effondre et le matériau obtenu est peu ou non poreux. Il faut noter que la plage utile de pH, conduisant à des structures mésoporeuses ou macroporeuses, tout en conservant une bonne résistance mécanique du matériau est étroite ( $5.0 < \text{pH} < 6.5$ ).

Bien que le séchage supercritique ou la lyophilisation puissent être utiles lorsque des pores de petite taille doivent être combinés à un grand volume poreux, l'utilisation de ces techniques, à la fois coûteuses et difficiles à mettre en œuvre, est tout à fait injustifiée dans de nombreux cas. En particulier, toutes les tailles de pores (de quelques nm à quelques  $\mu\text{m}$ ) sont accessibles par séchage par évaporation et il n'est pas toujours nécessaire que le volume poreux soit très élevé. Par ailleurs, un volume poreux élevé conduit à une dégradation de la résistance mécanique des gels organiques secs et des matériaux carbonés obtenus, ce qui limite l'intérêt de ce type de matériaux pour des applications nécessitant des carbones de texture contrôlée sous une forme autre que de la poudre. Le séchage par évaporation convient donc très bien à la préparation de matériaux de texture contrôlée dans une large gamme de taille de pores et de volume poreux, utilisables en catalyse, en adsorption ou en électrochimie. Enfin, le séchage peut tout à fait être réalisé par procédé convectif sous air [18], qui est particulièrement bien adapté à une production à large échelle de ces matériaux. Les variables de séchage, c'est-à-dire la température et la vitesse superficielle de l'air, n'ont en effet aucune influence sur la texture poreuse finale du gel sec ou du carbone obtenu après pyrolyse.

En ce qui concerne la microporosité, et donc la surface spécifique des matériaux, elle est relativement constante pour les xérogels de carbone ( $\sim 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) [8]. Il est cependant tout à fait possible de l'augmenter, si nécessaire, par des post-traitements d'activation, exactement comme dans le cas des charbons actifs classiques. Des xérogels de carbone ont par exemple été activés par traitement chimique (KOH, NaOH) [10] ou physique ( $\text{CO}_2$ , vapeur d'eau) [11] ; dans le second cas, la surface spécifique, qui est tout à fait corrélée à la perte de masse de l'échantillon, peut ainsi atteindre plus de  $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  après activation au  $\text{CO}_2$  à  $900^\circ\text{C}$  (Figure 3).

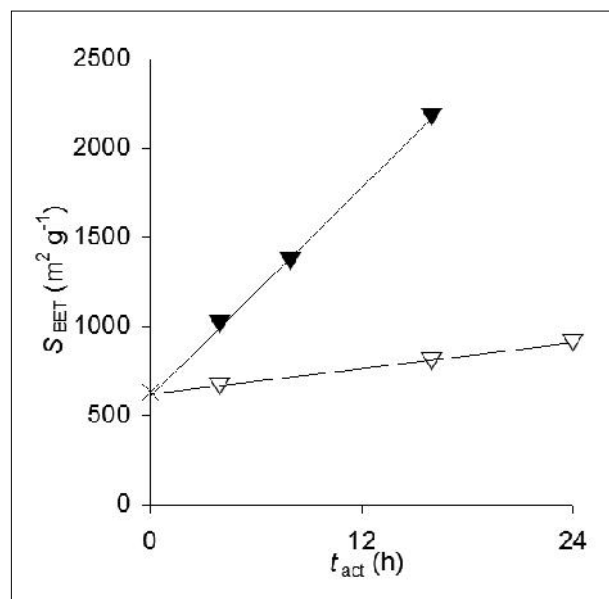


Figure 3 : Activation d'un xérogel de carbone au  $\text{CO}_2$  (▽) à  $800^\circ\text{C}$  ou (▼) à  $900^\circ\text{C}$ . La surface spécifique augmente avec la durée de l'activation, jusqu'à plus de  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$  (données adaptées de la référence [11])

À l'inverse, la microporosité peut être éliminée si nécessaire par dépôt d'un carbone secondaire à l'intérieur du xérogel de carbone : ainsi, il est possible de réduire la surface spécifique de 600 à 150  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  par cracking d'éthylène à 700°C sans modifier la taille ou le volume des méso- et des macropores. Le matériau final obtenu présente donc uniquement des méso- ou macropores, et aucune microporosité, gênante dans certains procédés (en électrochimie notamment).

## 2.2. Maîtrise de la chimie de surface des xérogels de carbone

Tous les carbones poreux contiennent de l'oxygène. En effet, les feuillets désordonnés de graphène qui composent les nodules de carbone s'oxydent aisément à l'emplacement de défauts ou sur les bords. Ainsi, tous les carbones poreux contiennent, outre des hétéroatomes issus du matériau d'origine, des groupements oxygénés de surface (Figure 4). Ces groupements de surface déterminent les propriétés du matériau, et notamment son caractère hydrophile/hydrophobe. En catalyse, ces groupements peuvent avoir une influence notable sur la dispersion de la phase active lors de la synthèse du catalyseur, *via* l'apparition d'interactions support-précurseur métallique par exemple, ou encore sur l'activité catalytique pour certaines réactions.

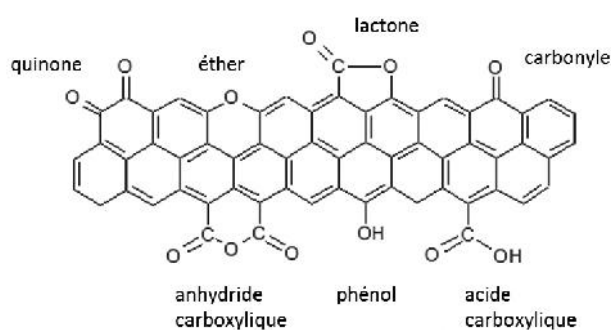


Figure 4 : Groupements oxygénés de surface généralement rencontrés sur un matériau carboné poreux

La modification et le contrôle de la chimie de surface a fait l'objet d'études poussées par d'autres groupes de recherche [12, 19]. Cette chimie de surface peut être modifiée par simple oxydation (sous air ou par des acides en voie aqueuse), réduction (sous hydrogène, ou par traitement chimique en phase liquide), ou par des techniques plus complexes (oxydation ou

implantation d'hétéroatomes par procédés plasma). Ainsi, il a été démontré qu'il était possible de moduler finement la chimie de surface des xérogels de carbone en adaptant le procédé d'oxydation. Par exemple, Silva *et al.* [19] ont mis en évidence l'évolution de la concentration en différents groupements oxygénés dans des xérogels de carbone traités par oxydation progressive à l'acide nitrique par désorption à température programmée de CO et de CO<sub>2</sub> : la température d'élimination de ces deux groupements étant caractéristique du type de fonction oxygénée présente en surface, il est possible de déterminer la nature et la concentration de ces fonctions à partir des pics de désorption.

La maîtrise de la chimie de surface est importante au niveau des interactions solide-solvant. Dans le cas de préparation de matériaux composites, qui incluent les catalyseurs métalliques supportés sur carbone par exemple, la chimie de surface joue un rôle prépondérant : les interactions entre le précurseur métallique et le support, qui régulent notamment la dispersion finale du métal ou encore la stabilité des nanoparticules lors des processus catalytiques, seront fortement influencées par la présence de ces groupements de surface. La maîtrise de ce paramètre dans le cas des gels de carbone est donc un atout indéniable pour de nombreuses applications.

## 2.3. Scale-up

Le remplacement du séchage supercritique par un simple séchage convectif sous air permet d'envisager une fabrication industrielle du matériau, pour autant que la synthèse du gel puisse être effectuée de manière efficace. Au niveau du laboratoire, les gels sont formés à l'intérieur de flacons scellés. Cette technique n'est évidemment pas applicable à une production industrielle. D'autres groupes de recherche se sont tournés vers la production de billes ou de microbilles par émulsion [20, 21], mais il s'agit toujours d'une fabrication de type 'batch' peu adapté aux grands tonnages. Il paraît clair que seule une synthèse continue permettrait d'atteindre une production de dimension industrielle. À cette fin, le laboratoire s'est tourné vers la production continue de billes de gel résorcinol-formaldéhyde dans une colonne d'huile [22].



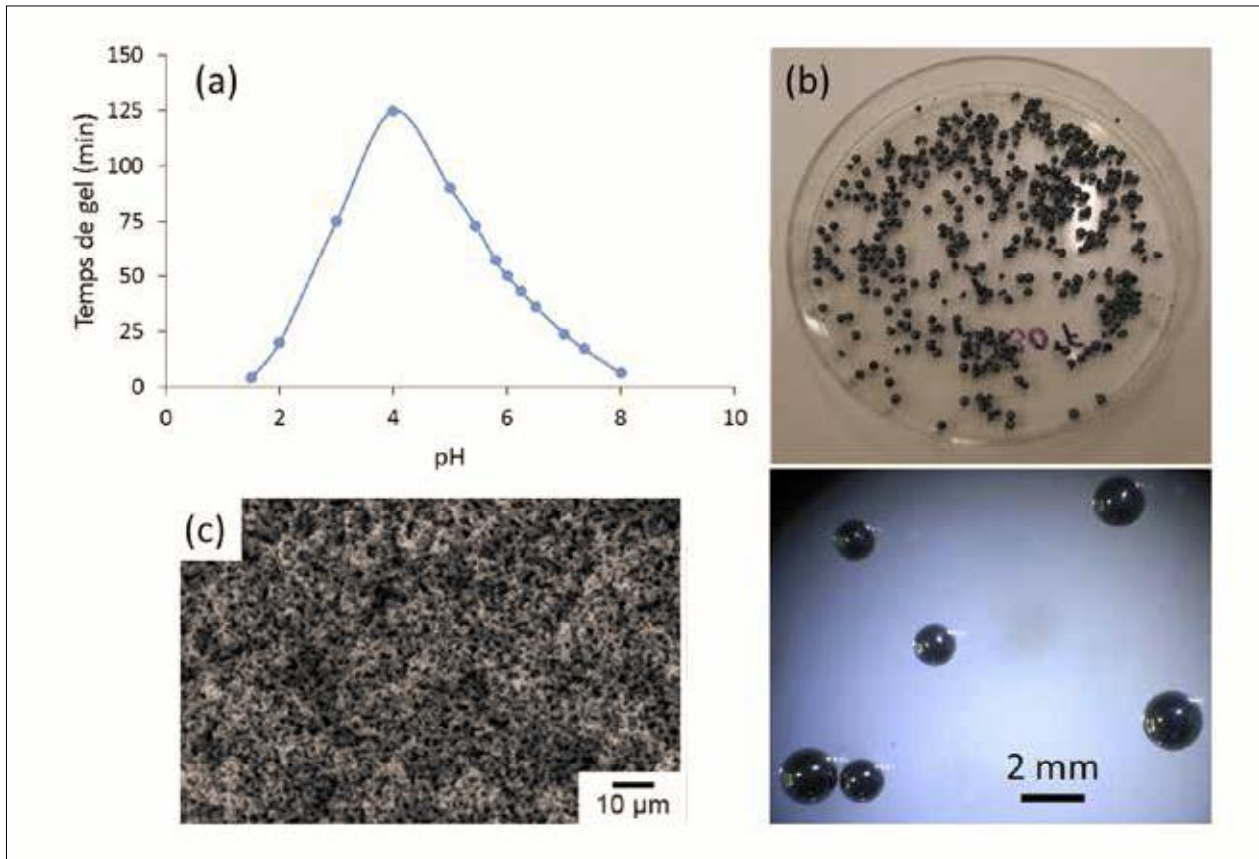


Figure 5 : (a) Temps de gel en fonction des conditions de synthèse (pH) du gel. (b) Billes de xérogels de carbone préparées par procédé continu dans l'acide oléique. (c) Morphologie interne des billes formées dans l'acide oléique

Le procédé consiste à injecter en continu des gouttes calibrées de solution de précurseur dans une colonne contenant une huile, dans laquelle le mélange aqueux résorcinol-formaldéhyde est insoluble. L'huile étant chauffée à 85°C, les billes polymérisent dans la colonne et sont laissées pour vieillissement entre 24 et 48 h à chaud. Elles sont ensuite lavées à l'acétone, séchées et pyrolysées.

Le défi à relever n'est pas facile dans la mesure où la prise du gel est relativement longue (de 1 à 2 h à 85°C, suivant le pH de synthèse, Figure 5a), ce qui impliquerait des temps de séjour dans la colonne beaucoup trop longs, même si l'huile est injectée à contre-courant des gouttes en pied de colonne. Deux options ont été étudiées pour résoudre le problème : (i) l'injection de gouttes de solution de précurseurs déjà prépolymérisés dans une huile neutre ou (ii) l'utilisation d'une huile acide. Dans le premier cas, une partie de la réaction de polymérisation a lieu en batch, avant l'injection sous forme de gouttes, ce qui est rendu possible par le fait que la viscosité du mélange n'augmente vraiment qu'à l'approche

du point de gel [23] et par l'arrêt de la réaction *via* refroidissement avant injection. Les résultats obtenus montrent qu'il est possible d'obtenir des billes (Figure 5b) de texture contrôlée, comme dans le cas de monolithes, bien que la mise en forme modifie légèrement la texture poreuse obtenue. Dans le second cas, le contact avec l'huile acide permet la formation très rapide d'une croûte solide à la périphérie, un pH acide (2-3) menant à un temps de gel très court (de l'ordre de la minute à 85°C). Cependant, la texture obtenue est celle d'un gel préparé dans des conditions acides à cause du mélange interne de la bille lors de sa chute [22] (Figure 5c) : en effet, lors de la chute de la bille, le liquide qui la constitue n'est pas fixe, mais subit un mouvement convectif dû aux frottements à l'interface solution/huile. Ainsi, la solution de précurseur tout entière s'acidifie, ce qui conduit à une modification drastique de la taille des pores par rapport à la texture attendue en fixant le pH de la solution initiale *via* l'introduction d'une base. L'utilisation d'une huile neutre permet cependant d'obtenir une texture proche de celle des monolithes et le contrôle de celle-ci.

Ces travaux ont permis de démontrer la faisabilité de la production continue de billes de gels résorcinol-formaldéhyde, qui peuvent ensuite être pyrolysées pour obtenir des billes de carbone de texture contrôlée. L'intérêt est à la fois d'obtenir directement un produit mis en forme, pour des applications en adsorption ou en catalyse par exemple, ou plus généralement de réaliser une production continue du matériau, qui peut ensuite être conditionné sous forme de poudre si nécessaire.

### 3. Amélioration de l'efficacité de procédés

#### 3.1. Adsorption

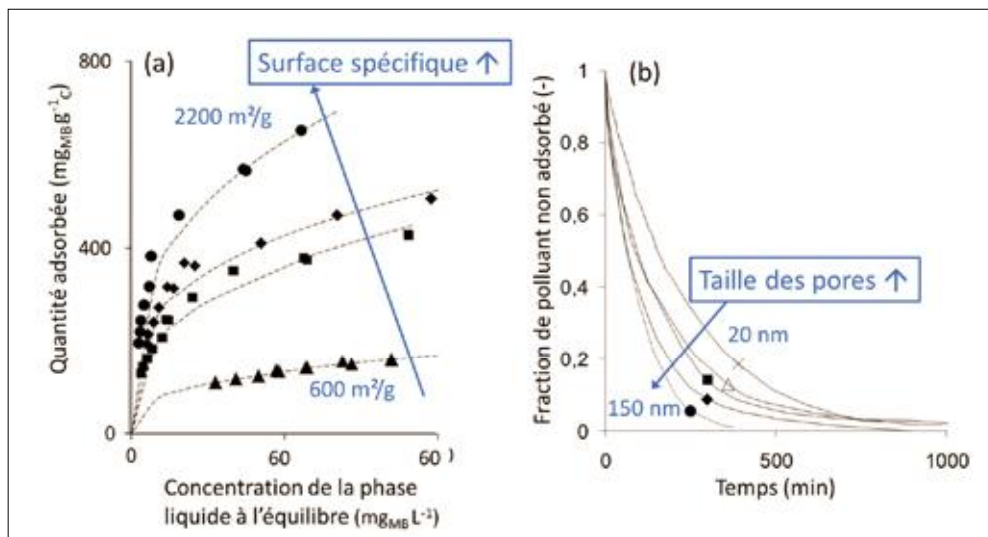
Comme mentionné précédemment, le marché principal des charbons actifs est celui de l'épuration de l'eau ou de l'air par adsorption de polluants. La surface spécifique est bien entendu un paramètre primordial, mais la texture poreuse (la fraction de vide, essentiellement) ainsi que la taille des grains de carbone ont un impact sur la diffusion des polluants à l'intérieur du matériau. En phase gazeuse, la taille des pores peut également avoir une influence si celle-ci est inférieure au libre parcours moyen des molécules (diffusion de type Knudsen) [24], ce qui n'est jamais le cas en phase liquide. La maîtrise de la texture poreuse devrait donc permettre une optimisation de procédés d'adsorption.

Les gels de carbone ont notamment été testés pour l'adsorption d'une molécule type, le bleu de méthylène,

en phase liquide [25]. Cette molécule est régulièrement choisie car elle est très représentative de polluants de type colorants, que l'on retrouve dans l'industrie du textile. Deux séries de gels de carbone ont été synthétisées : (i) l'une avec des tailles de pores croissants (de 20 à 150 nm), *via* modification du pH de synthèse, et (ii) l'autre par activation au  $\text{CO}_2$  d'un gel de carbone donné de manière à accroître sa surface spécifique de 600 à 2200  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Les performances de ces matériaux pour l'adsorption du bleu de méthylène ont été comparées à celles de charbons actifs commerciaux.

La Figure 6a montre l'augmentation drastique de la capacité d'adsorption lorsque la surface spécifique des gels passe de 600 à 2200  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Par comparaison, les isothermes d'adsorption des charbons actifs testés ne dépassaient pas 250  $\text{mg g}^{-1}$  dans les mêmes conditions. La Figure 6b montre l'impact de la texture poreuse sur la cinétique d'adsorption. On constate que le temps nécessaire pour diminuer la concentration en bleu de méthylène de 99% est fortement réduit si le gel de carbone utilisé présente des méso-macropores de plus grande taille. Dans la mesure où le procédé a lieu en phase liquide, la taille des pores n'a aucun impact sur la diffusion des molécules [24]. Cependant, en augmentant la taille des pores de 20 à 150 nm, la fraction de vide des gels de carbone augmente de 60 à 80%, ce qui explique la différence observée : en effet, une augmentation de la fraction de vide correspondant aux méso-macropores permet un accès plus aisé à la surface spécifique par le polluant.

Figure 6 : Influence de la texture poreuse des gels de carbone sur l'adsorption du bleu de méthylène. (a) Effet de la surface spécifique sur la capacité d'adsorption (isothermes d'adsorption, données adaptées de [25]). (b) Effet de la taille des pores (couplée à la fraction de vide) sur la cinétique d'adsorption



D'autres études ont démontré l'impact de la texture poreuse sur l'adsorption en phase gazeuse [26]. Un des intérêts principaux pourrait être l'utilisation de ce type de carbone dans les masques à gaz, où le temps de percée du filtre est une caractéristique essentielle. Il a ainsi été montré que, pour des polluants ou poisons en phase gazeuse, l'utilisation de gels de carbone permettait une augmentation significative du temps de percée, ce qui se traduit par une protection de plus longue durée.

### 3.2. Catalyse en phase gazeuse ou liquide

Le dépôt d'espèces actives sur les gels de carbone n'est pas plus difficile que dans le cas d'autres supports carbonés, mais l'un des avantages est que la chimie de surface du support peut être ajustée *via* des post-traitements très variés, comme mentionné à la section 2.2. Cette caractéristique permet non seulement de faciliter l'imprégnation par un solvant en modifiant le caractère hydrophile/hydrophobe du support, mais également de mieux maîtriser la dispersion de la phase active [27-30], ou encore de greffer des complexes métalliques [31].

Le laboratoire de l'ULg a par exemple étudié les procédés d'imprégnation par adsorption électrostatique du précurseur sur le support [27, 28]. Le procédé consiste à réaliser l'imprégnation dans des conditions de pH qui favorisent les interactions électrostatiques entre le support et des ions contenant le métal à déposer. Le cas échéant, il est possible de modifier la chimie de surface de manière à déplacer

la plage de pH permettant l'adsorption de certains précurseurs. Étant donné la présence de fonctions oxygénées à la surface du support, ce dernier est protoné ou déprotoné suivant le pH de la solution dans lequel il est plongé. Le pH auquel le support n'est pas chargé, le point de charge zéro (PCZ, ou encore 'point de charge nulle') varie en fonction de la chimie de surface. Si le pH d'imprégnation est inférieur au PCZ, les groupements de surface sont protonés et la surface est chargée positivement, ce qui permet une adsorption plus forte des anions. À l'inverse, si le pH d'imprégnation est supérieur au PCZ, l'adsorption de cations est favorisée.

Par exemple, des catalyseurs Pt/C ont été préparés par imprégnation de xérogels de carbone de texture contrôlée avec une solution aqueuse de  $H_2PtCl_6$  [27, 28]. Le PCZ des xérogels après pyrolyse se situe aux alentours de 9. L'imprégnation a été réalisée à pH inférieur à cette valeur. On constate que l'adsorption de  $PtCl_6^{2-}$  est maximale à  $pH = 2.3$  [27] : pour des valeurs supérieures, les interactions électrostatiques sont plus faibles tandis que, pour des valeurs inférieures, l'interaction du support chargé avec l'eau (polaire) conduit à un écrantage de la surface, et donc à une adsorption moindre du cation précurseur [32]. La teneur maximale en platine après séchage et réduction sous hydrogène est de 8% en poids par cycle d'imprégnation, et la taille des particules de Pt, très homogène, est de l'ordre de 2 nm ; le processus peut être renouvelé plusieurs fois sans perte de dispersion (Figure 7) [28]. Le procédé a été rationalisé en plusieurs étapes successives, notamment en le

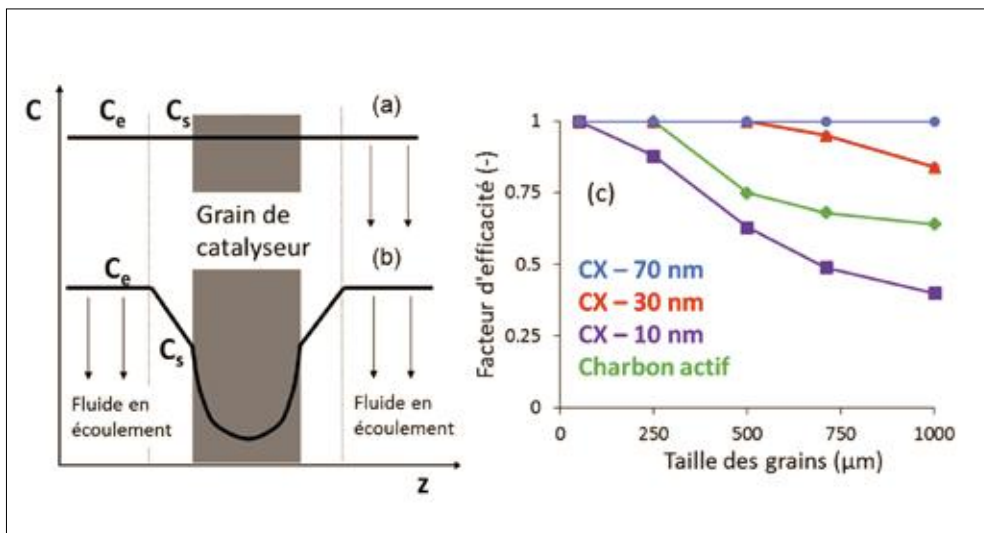


Figure 7 : Transport de matière dans un grain de catalyseur. (a) Profil de concentration du réactif en régime chimique. (b) Profil de concentration du réactif en régime diffusif. (c) Hydrodécholoration du 1,2-dichloroéthane en éthylène sur des catalyseurs Pd-Ag supportés sur xérogels de carbone ou charbon actif,  $T = 623 K$  ; facteur d'efficacité en fonction de la taille des grains et de la taille des pores des xérogels de carbone. Données extraites de la référence [37]

combinant avec l'imprégnation par voie sèche : dans tous les cas, une excellente dispersion du métal a pu être maintenue [29, 30].

De nombreuses études ont porté sur la préparation de nanoparticules de métal, alliage ou oxydes sur ces supports et leur utilisation dans des procédés catalytiques variés [33]. Cependant, peu d'entre-elles incluent l'analyse des limitations de transport de matière dans leur discussion des résultats et, suite au manque de données appropriées, il est souvent difficile de déterminer si l'activité catalytique mesurée est modifiée par la cinétique physique ou non. Le danger sous-jacent est d'attribuer des modifications de l'activité mesurée aux caractéristiques physico-chimiques du catalyseur (i.e. composition, chimie de surface, dispersion de la phase active, etc.) alors que le système est en réalité dominé par les effets du transport de matière : dans ce cas, la vitesse de réaction mesurée n'est pas une vitesse *spécifique* de réaction, c'est-à-dire liée aux propriétés physico-chimiques des sites catalytiques, mais bien une vitesse *apparente* de réaction, dépendante des limitations de transport de matière.

Ce problème est tout à fait classique en catalyse hétérogène (Figure 7) [34] : pour atteindre les sites catalytiques, les réactifs doivent d'abord diffuser à travers le film de fluide externe autour du grain de catalyseur, puis doivent circuler à l'intérieur des pores du support ; les produits de la réaction doivent effectuer le même chemin en sens inverse pour rejoindre le flux externe. Si la réaction chimique est intrinsèquement lente et si le transport de matière est suffisamment rapide, la concentration en réactifs et en produits est identique en tout point (Fig. 7a : *régime chimique*). Cependant, lorsque la cinétique de la réaction est rapide et que la diffusion des réactifs est lente, un gradient de concentration apparaît dans le grain et/ou dans le film extérieur (Fig. 7b : *régime diffusional*). Par conséquent, la concentration en réactif au site catalytique,  $C$ , qui impacte la cinétique de réaction, est différente de celle mesurée à l'extérieur,  $C_e$  : la vitesse de réaction mesurée par l'expérimentateur est par conséquent une moyenne de plusieurs vitesses, chaque site catalytique se trouvant dans des conditions de concentration en réactifs et produits (et éventuellement de température) différentes. Le rapport entre cette vitesse de réaction *apparente*,  $r_a$ , et la vitesse de réaction *spécifique* (i.e. celle mesurée dans

les mêmes conditions externes, mais en l'absence de toute limitation diffusionnelle) est le *facteur d'efficacité* du catalyseur,  $\eta$ . Ce facteur quantifie l'écart entre la cinétique de réaction vraie sur les sites catalytiques et la vitesse de réaction observée, qui dépend de la vitesse de diffusion des réactifs et des produits dans la couche externe et dans la texture poreuse du support.

De manière générale, deux paramètres gouvernent le transport de matière interne : la fraction de vide et la taille des pellets. En effet, plus les pellets sont grands, plus la distance moyenne à parcourir à l'intérieur du support est longue ; plus la fraction de vide est élevée, plus les sites actifs sont facilement accessibles. La présence de limitations diffusionnelles peut être évaluée par le critère de Weisz,  $\phi$ , défini comme le rapport entre la vitesse apparente de réaction et la vitesse de diffusion du réactif dans la particule de catalyseur (pellet). Si  $\phi > 1$ , les limitations diffusionnelles internes deviennent dominantes et la vitesse de réaction observée est falsifiée par le transport de matière interne. Le module de Weisz s'écrit [34] :

$$\Phi = \frac{r_a L_p^2}{D_e C_s}$$

où  $r_a$  est la vitesse apparente de réaction par unité de volume de catalyseur,  $L_p$  est la dimension caractéristique du pellet (=  $1/6^{\circ}$  du diamètre pour une sphère),  $C_s$  est la concentration du réactif limitant à la surface externe du pellet, et  $D_e$  est le coefficient de diffusion effectif dans le pellet. En général, on réalise les mesures en l'absence de limitations externes, et donc  $C_s = C_e$  (directement mesurable). Le coefficient de diffusion effectif,  $D_e$ , est le coefficient de diffusion dans les pores,  $D$ , corrigé par la fraction de vide accessible,  $\epsilon$ , et la tortuosité,  $\tau$  [7] :

$$D_e = \frac{\epsilon D}{\tau}$$

En phase liquide,  $D$  est la diffusivité moléculaire,  $D_m$ , disponible dans des tables [35]. En phase gazeuse, et lorsque les pores sont de petite taille,  $D$  est une combinaison de la diffusivité molaire et de celle de Knudsen [36], où les collisions des molécules avec les pores sont prédominantes. Par conséquent, en régime de diffusion de Knudsen, la diffu-

sivité change avec la taille des pores, ce qui n'est pas le cas d'un mécanisme de diffusion moléculaire (gaz à haute pression ou liquide). En général, la tortuosité est considérée égale à l'inverse de la fraction de vide ( $\tau = 1/\varepsilon$ ). On note que les procédés décrits ici sont tout à fait similaires à ce qui se passe en adsorption : la réaction, consécutive à la diffusion dans la texture poreuse, est alors simplement remplacée par une adsorption du composé à la surface du support.

Dans le cas de charbons actifs utilisés comme supports de catalyseurs, la présence de limitations diffusionnelles est très fréquente. Par exemple, la Figure 7c [37] montre l'évolution du facteur d'efficacité d'un catalyseur Pd-Ag/C en fonction de la taille des grains de catalyseurs, pour la réaction d'hydrodéchloration du 1,2-dichloroéthane en éthylène pour plusieurs supports carbonés. Dans le cas du charbon actif de référence, le facteur d'efficacité du catalyseur chute rapidement lorsque la taille des grains augmente. Des limitations sont détectées pour des particules de 300  $\mu\text{m}$ , qui sont déjà trop petites pour une application réelle en réacteur : en effet, un empilement de particules de cette taille mènerait inévitablement à des pertes de charges ingérables dans un réacteur industriel. Dans le cas des gels de carbone, par contre, il est possible de sélectionner un support dont la texture poreuse est appropriée. La Figure 7c reprend également les courbes de facteur d'efficacité en fonction de la taille des grains pour des tailles de pores de 10, 30 et 70 nm [37]. A nouveau, il faut remarquer qu'une augmentation de la taille des pores mène à une modification de la fraction de vide. Le facteur d'efficacité du catalyseur est donc modifié à la fois *via* la taille des pores et la fraction de vide du support. On observe que les supports présentant des pores de petite taille mènent à une diminution rapide du facteur d'efficacité avec la taille des grains (dès 500  $\mu\text{m}$ ). Par contre, lorsque la taille des pores augmente (70 nm), le facteur d'efficacité est égal à 1, quelle que soit la taille des grains ; la limite calculée est de 7 mm de diamètre à 300°C, et de 4 mm à 350°C [37]. Le fait de pouvoir utiliser des grains de grande taille sans apparition de limitations diffusionnelles est certainement un avantage apporté par le contrôle de la texture poreuse du support.

Le contrôle de la texture poreuse présente donc un avantage indéniable pour les procédés catalytiques. Même si l'absence de toute limitation diffusionnelle

n'est pas garantie en sélectionnant un gel de carbone avec des pores de grande taille [38], ces limitations seront généralement moindres que dans le cas d'un charbon actif classique, dont le volume poreux est essentiellement composé de micropores. Par ailleurs, leur texture et chimie de surface permettent généralement une meilleure dispersion de la phase active. Enfin, leur pureté est également un atout, spécialement dans le cas des procédés électrocatalytiques où des carbones très propres doivent en principe être utilisés pour éviter des réactions secondaires indésirables.

### 3.3. Électrocatalyse

Les avantages des gels de carbone mis en évidence en catalyse hétérogène 'classique' peuvent être transposés à des procédés électrochimiques, comme les piles à combustible à membrane échangeuse de protons, ou Proton Exchange Membrane (PEM) fuel cells. Ces dispositifs permettent de transformer l'hydrogène et l'oxygène en eau, et de récupérer les électrons échangés dans le circuit externe pour alimenter un appareil électrique. Les réactions d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène sont donc séparées et ont lieu respectivement à l'anode et à la cathode de la pile. Ces deux électrodes, entre lesquelles se trouve un milieu conducteur d'ions (protons) empêchant tout passage d'électrons, l'électrolyte, sont en réalité constituées d'une couche catalytique poreuse, un catalyseur étant nécessaire pour que les réactions soient suffisamment rapides. Quant à l'électrolyte, il s'agit d'un ionomère, c'est-à-dire un copolymère thermoplastique conducteur de protons.

La couche catalytique d'une pile PEM est composée de particules de catalyseur Pt/C et d'ionomère (Nafion<sup>®</sup>, généralement), pressée à chaud entre une membrane échangeuse de protons en Nafion<sup>®</sup> et une couche de diffusion composée d'un tissu de carbone hydrophobe [39]. Une couche catalytique de pile PEM peut donc être vue comme un microréacteur de catalyse hétérogène où le transport de matière est compliqué par (i) la présence de deux phases fluides (gaz et eau condensée) et (ii) le transport de protons *via* le réseau d'ionomère. En effet, pour être actives, les particules de métal catalytique (Pt) doivent être en contact avec le support carboné (pour permettre le passage des électrons) et être connectées à la membrane *via* le réseau d'ionomère (pour permettre le passage

des protons). De plus, les réactifs ( $H_2$  ou  $O_2$ , protons et électrons) ainsi que l'eau produite doivent circuler aisément à travers les couches catalytiques; en particulier, les sites actifs (Pt) doivent être accessibles aux gaz à travers la structure poreuse de l'électrode. En général, les matériaux de prédilection pour la fabrication de couches catalytiques de piles PEM sont des noirs de carbone [39], qui peuvent être décrits comme des agrégats de particules de carbone plus ou moins graphitisées de quelques dizaines de nm de diamètre. Cependant, l'empilement de ces particules, et donc la texture poreuse de l'électrode, dépend fortement de la nature du noir de carbone et de son assemblage, notamment du pressage. Typiquement, à la cathode alimentée en air, où le transport de l'oxygène, des protons et de l'eau est limitant par rapport à la réaction de réduction, on observe une chute de potentiel due aux limitations diffusionnelles (surtension de diffusion), ce qui diminue très significativement les performances de l'électrode. Autrement dit, une partie de l'énergie chimique est convertie en chaleur à la place de travail électrique suite à ces limitations dues au transport de matière, ce qui diminue d'autant le rendement du procédé. Cet effet est compensé par l'utilisation de couches catalytiques hautement chargées en platine, ce qui augmente le coût des électrodes.

Dans le but d'élaborer de nouvelles structures de couches catalytiques présentant des surtensions de diffusion réduites, l'utilisation de gels de carbone en alternative aux noirs de carbone constitue une solution intéressante puisque leur texture méso-

macroporeuse est totalement indépendante de la fabrication de l'électrode [40] ; de plus, la grande pureté des gels de carbone assure l'absence de polluants majeurs, comme le soufre par exemple, que l'on retrouve très fréquemment dans les noirs de carbone issus de la pyrolyse d'hydrocarbures, et qui peut diminuer drastiquement l'activité catalytique des électrodes. Dans la structure de l'électrode, les agglomérats de particules de noir de carbone sont remplacés par des micromonolithes de gel de carbone, ce qui préserve la texture poreuse interne (Figure 8a) [41, 42]. Ces matériaux ont été récemment utilisés pour préparer des Assemblages Membrane-Electrodes (AMÉs) pour des piles à combustible PEM air/ $H_2$  [40-43], et ont été testés principalement à la cathode de monocellules. Dans les deux cas, la texture poreuse du gel de carbone influence les performances de la pile : il est en effet possible de diminuer les pertes de tension dues aux limitations diffusionnelles (surtensions de diffusion) en sélectionnant un gel de carbone de texture appropriée (Figure 8b) [41]. Cependant, de nombreuses variables influencent l'architecture de l'électrode, comme la forme des particules de carbone, la teneur en Nafion® ou encore le taux d'humidité, et l'optimisation de la texture poreuse du support est toujours une question ouverte dans la littérature scientifique, surtout dans la mesure où remplacer le support du catalyseur entraîne la modification d'un nombre très important d'autres paramètres essentiels de l'électrode, depuis la dispersion de la phase active (Pt) jusqu'au contact carbone/ionomère.

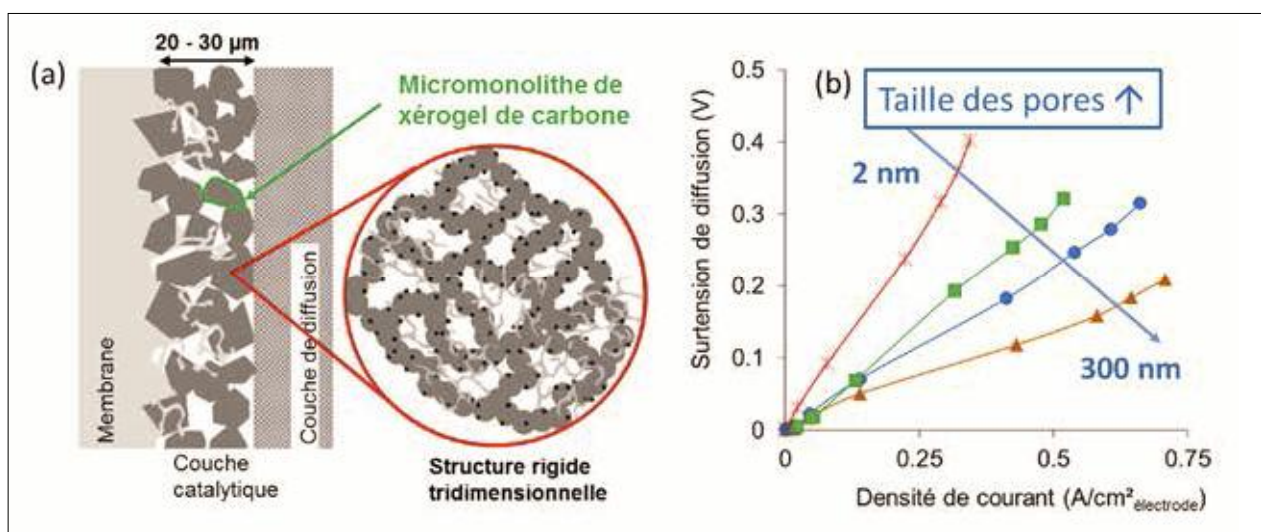


Figure 8 : (a) Structure d'une électrode de pile à combustible à membrane échangeuse de protons : la membrane est prolongée par des filaments d'ionomère de manière à atteindre les nanoparticules de platine disposées à l'intérieur de la porosité de micromonolithes de xérogels de carbone. (b) Impact de la taille des pores des micromonolithes sur la perte de tension due au transport de matière dans la structure poreuse (surtension de diffusion) en fonction du courant produit (données adaptées de [41])

#### 4.4. Stockage électrochimique de l'énergie – batteries et capacités

Tout système électrochimique peut être schématisé par l'assemblage de plusieurs couches : un collecteur de courant, sur lequel est déposée une 'électrode' (anode), séparée d'une seconde électrode (cathode), elle-même déposée sur un collecteur de courant, par un milieu ne permettant le passage de charges que sous forme d'ions (électrolyte), les électrons étant obligés de passer par le circuit externe. Cependant, afin de maximiser les surfaces d'échange, les différentes interfaces ne sont pas planes. Au contraire, les électrodes sont généralement constituées d'un matériau composite où l'électrolyte entre à l'intérieur d'un matériau poreux, ce qui permet de démultiplier la surface de contact électrode-électrolyte, siège des réactions électrochimiques. Une électrode de pile PEM est en effet un matériau composite, comme vu à la section 4.3. Il en va de même pour les électrodes de batteries Li-ion ou de supercapacités.

Une batterie Li-ion est en effet composée de deux électrodes constituées chacune d'un matériau d'intercalation du  $\text{Li}^+$ , séparées par un électrolyte, et reliées entre-elles par un circuit extérieur [44]. Lors de la charge, les ions  $\text{Li}^+$  sont extraits du matériau le plus stable pour être insérés dans l'autre en imposant une différence de potentiel (et donc un courant) entre les deux ; lors de la décharge, le phénomène inverse se produit, avec récupération de courant *via* le circuit extérieur. Le graphite est usuellement utilisé à l'électrode négative. Une supercapacité fonctionne par simple séparation de charges présentes dans l'électrolyte, en imposant une différence de potentiel entre deux électrodes en carbone de haute surface spéci-

fique (un charbon actif, en général) [45]. Il n'y a pas de réactions d'oxydo-réduction, ce qui rend le processus d'échange électronique très rapide. Ainsi, lorsque les deux électrodes sont reliées par un conducteur extérieur, les charges se rééquilibrent en délivrant un courant intense mais de courte durée.

Cette structure composite amène de nombreuses questions sur les rôles respectifs des différents matériaux et, plus particulièrement, sur l'influence de chacun des paramètres physico-chimiques de ces matériaux sur le comportement électrochimique des électrodes finales. À ce titre, la comparaison de résultats obtenus sur des matériaux différents est généralement très difficile : d'une étude à l'autre, chaque groupe de recherche se focalise sur un matériau actif donné, mais les modes de fabrication des électrodes, les co-matériaux (électrolyte, par exemple), ou encore les conditions de caractérisation peuvent varier fortement. Dans ce contexte, l'utilisation de gels de carbone en tant que matériau modèle a permis de mettre en évidence l'effet de certains paramètres texturaux sur les performances de matériaux carbonés en tant qu'électrode de batterie ou de supercapacité [46].

Afin de comprendre la relation entre les paramètres texturaux des matériaux carbonés poreux et leurs performances en tant qu'anodes de batteries Li-ion, une série de xérogels de carbone présentant des textures méso-macroporeuses différentes a été préparée (Tableau 2). Cette série comprend plusieurs xérogels mésoporeux ou macroporeux (taille des pores de 25 à 240 nm) et un xérogel exclusivement microporeux, composé de nodules individualisés. Ce dernier matériau était à l'origine un monolithe présentant des pores

Échantillon	$V_{\text{Hg}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$d_p$ (nm)
CX-25	0.68	25
CX-40	0.86	41
CX-100	1.31	97
CX-240	1.20	236
CX-0	0.00	- <sup>a</sup>

$V_{\text{Hg}}$  = volume d'intrusion de mercure correspondant au volume méso-macroporeux ;  $d_p$  = taille des pores déterminée par la loi d'intrusion de Washburn. Données issues de [46].  
Notes : -<sup>a</sup> non pertinent, les nodules de carbone étant exclusivement microporeux.

Tableau 2 : Texture poreuse des xérogels de carbone pour une utilisation en batterie/capacité, déterminée par porosimétrie au mercure

de taille micrométrique, très friable, les nodules pouvant être séparés par broyage. La surface spécifique totale est similaire pour tous les matériaux ( $\sim 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), tandis que l'aire correspondant à la surface externe des nodules diminue avec la taille de ceux-ci, et donc des pores (Tableau 2). Comme mentionné à la section 2.1, le volume méso-macroporeux diminue lui-aussi avec la taille des pores.

Le comportement électrochimique des xérogels de carbone a été évalué en pile bouton CR2032, et mis en relation avec les paramètres texturaux [46]. Les électrodes, élaborées par dépôt d'une encre contenant le carbone, du PVDF (liant) et de la N-méthylpyrrolidone (solvant) ont été testées en configuration demi-cellule, avec une électrode de lithium comme référence (Figure 9a) et du  $\text{LiPF}_6$  dans un mélange de carbonates comme électrolyte. Elles ont également été testées en montage de type supercapacité, en utilisant une électrode de xérogel de carbone des deux côtés de la pile bouton et le même électrolyte que dans le cas du montage en demi-pile (Figure 9b). Dans les deux cas, les électrodes sont électriquement isolées l'une de l'autre par un séparateur poreux en cellulose (Celgard).

Pour la configuration en demi-pile Li-ion, les quantités de charge stockées de manière réversible et

irréversible ont été évaluées. Ces quantités sont calculées en fonction du nombre d'ions  $\text{Li}^+$  que l'électrode peut accumuler dans sa structure lors de la première charge et lors des charges suivantes. En effet, lors de la première charge, les ions  $\text{Li}^+$  sont accumulés dans la structure de l'électrode, mais tous ces ions ne sont pas récupérés lors de la décharge [44] : une partie d'entre eux reste irréversiblement bloquée dans l'électrode, ce qui correspond à la charge irréversible  $Q_{\text{irr}}$ . Lors des cycles suivants, les sites bloquant ces ions sont saturés et les ions insérés lors des cycles successifs sont bien restitués lors de la décharge, ce qui correspond à la charge réversible,  $Q_{\text{rev}}$ . Afin de s'affranchir de toute erreur sur la masse de matériau actif, pesé sur collecteur de courant (disque de cuivre ou d'aluminium), il est préférable d'analyser l'évolution du rapport  $Q_{\text{irr}}/Q_{\text{rev}}$ . Il apparaît rapidement que ce rapport n'est en aucune façon relié à la surface spécifique totale du matériau, maintenue constante. On montre en revanche que  $Q_{\text{irr}}/Q_{\text{rev}}$  augmente pratiquement linéairement avec la surface externe des nodules de carbone (Figure 9c), ce qui suggère que l'électrolyte n'a pas accès à toute la surface interne du matériau, mais uniquement à celle correspondant à la surface externe des nodules de carbone. De la même façon, la capacité des électrodes en montage de type supercapacité

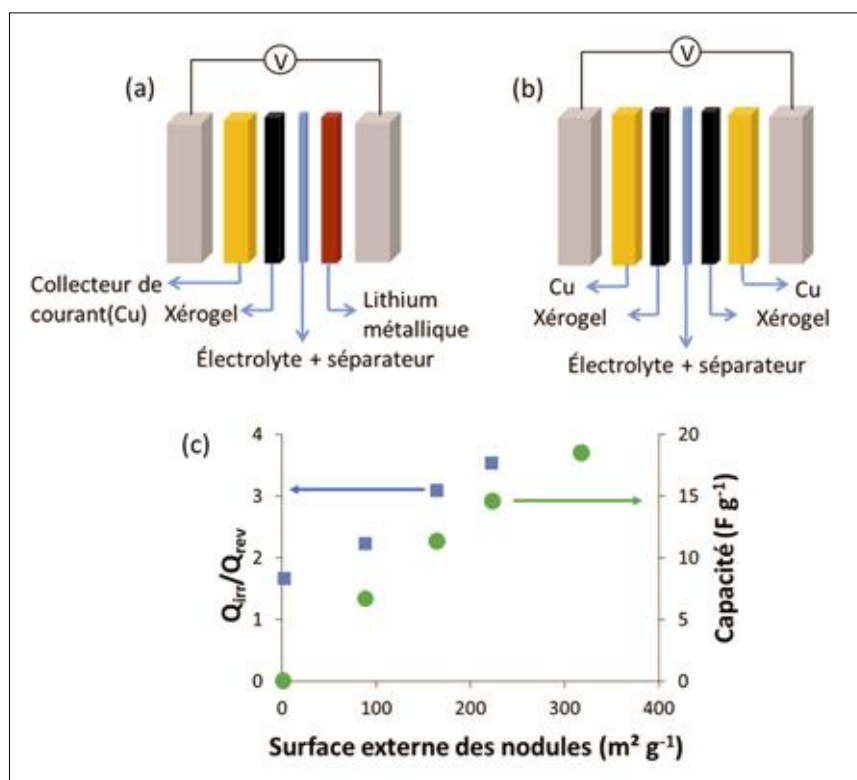


Figure 9 : (a) Assemblage en demi-pile pour le test d'électrode de batterie Li-ion. (b) Assemblage en supercapacité. (c) Relation entre la surface externe des nodules de carbone et le rapport des capacités irréversible et réversible, d'une part, et la capacité électrique spécifique en montage de type supercapacité, d'autre part (données adaptées de [46])



est proportionnelle à cette même surface externe, et passe par l'origine du graphique (Figure 9c). La différence entre les deux systèmes est que, pour les batteries Li-ion, une partie du  $\text{Li}^+$  se retrouve bloquée définitivement dans le matériau ou à sa surface (formation de la SEI, ou 'Solid-Electrolyte Interphase' [44]) alors que, pour une supercapacité, les charges de l'électrolyte restent tout à fait libres.

Bien que les gels de carbone en tant que tels présentent un intérêt limité pour une application réelle en pile ou en supercapacité étant donné les quantités modérées de charges stockées pour les deux systèmes, leur versatilité en termes de propriétés texturales ou de chimie de surface permet de les utiliser comme matériaux modèles très efficaces. Ainsi, il est possible de découpler complètement les effets de la microporosité et de la méso-macroporosité, par exemple, ou celui de la taille des pores et de la taille des particules. Les travaux actuels se penchent sur l'effet de la chimie de surface ou du dopage par des hétéroatomes. À terme, ces travaux devraient permettre d'orienter efficacement la recherche vers des matériaux plus performants.

#### 4. Conclusions

L'optimisation de nombreux procédés chimiques et électrochimiques passe à l'heure actuelle par une maîtrise fine des propriétés des matériaux constitutifs, et ce à l'échelle nanométrique. En effet, les performances de ces procédés dépendent étroitement de contacts entre différentes phases solides ou fluides dont l'interpénétration définit les surfaces de contact. Le développement de procédés efficaces nécessite donc la compréhension de la structuration des matériaux de base et de la mise en contact des différentes phases intervenant dans le processus d'échange ou de transformation de la matière.

L'utilisation dans des procédés très différents d'un matériau unique, dont les propriétés de texture ou de chimie de surface peuvent être largement modulées selon les besoins, permet d'illustrer le propos. Depuis plusieurs années, des carbones nanostructurés, dont la texture poreuse et la composition peuvent être finement ajustées, sont utilisés à l'Université de Liège pour, d'une part, rendre plus efficaces des pro-

cedés d'adsorption, de catalyse ou d'électrochimie et, d'autre part, comprendre les mécanismes fondamentaux qui lient les paramètres physico-chimiques de matériaux similaires aux performances des procédés qui les utilisent. Ces matériaux, les gels de carbone, ont ainsi été mis en œuvre dans des applications très diverses en adsorption, en catalyse hétérogène ou en électrochimie.

Les recherches se sont par ailleurs étendues au scale-up de la production de ces matériaux puisqu'un procédé de fabrication continu a pu être élaboré au laboratoire. Pour atteindre une productivité suffisante, une fabrication en continu du matériau est évidemment nécessaire. Le développement de ce procédé à l'échelle industrielle est réalisable et permettrait une utilisation plus large de ce type de matériau pour des applications très variées en ajustant les propriétés finales à l'utilisation souhaitée.

#### Remerciements

Nathalie Job remercie l'ensemble des membres du Département de Chimie appliquée – aujourd'hui Department of Chemical Engineering – de l'Université de Liège pour leur collaboration lors de la réalisation de ces recherches, et en particulier le Pr Jean-Paul Pirard, promoteur de sa thèse de doctorat (1999-2006) et de ses travaux de post-doctorat (2006-2010). Les publications citées, réalisées à l'ULg dans ce cadre, sont le fruit de nombreuses collaborations nationales et internationales, dont la liste des auteurs serait trop longue pour figurer ici ; de sincères remerciements leur sont néanmoins collectivement adressés. Enfin, ces recherches ont été financées par l'Université de Liège (mandat d'assistant de N. Job, Fonds Spéciaux pour la Recherche C09/25, C10/77 et C13/09), la Région Wallonne (Convention RW-ULg n°14157, projets INNOPEM n°1117490 et HYLIFE n°1410135), le F.R.S.-FNRS (mandat de chargé de recherches de N. Job, mandats F.R.I.A. de M.-L. Piedboeuf et F. Deschamps) et le Fonds de Bay.

## Références

- [1] F. Derbyshire, M. Jagtoyen, M. Thwaites. Activated carbons – Production and applications. *In: J.W. Patrick (Ed.), Porosity in carbons*, Wiley, UK, 1995, p. 227.
- [2] F. Rodríguez-Reinoso. Carbon as a catalyst support. *In: J.W. Patrick (Ed.), Porosity in carbons*, Wiley, UK, 1995, p. 253.
- [3] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso (2006). Activated carbon (1st ed.). Elsevier. ISBN 9780080444635.
- [4] M. L. Terranova, S. Orlanducci, M. Rossi (Eds.). Carbon nanomaterials for gas adsorption, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapore, 2013, ISBN 9789814316439.
- [5] P. Serp, B. Machado (Eds.). Nanostructured carbon materials for catalysis (RSC Catalysis Series vol. 23), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2015, ISBN 9781849739092.
- [6] W. Lu, J.-B. Back, L. Dai, Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Systems: Advances in Materials Synthesis and Device Applications. John Wiley & Sons, 2015, ISBN 1118981014.
- [7] F. Maillard, N. Job, M. Chatenet. Approaches to synthesize carbon-supported platinum-based electrocatalysts for proton-exchange membrane fuel cells. *In: New and Future Developments in Catalysis, Batteries, Hydrogen Storage and Fuel Cells; S. Suib (Ed.)*, 1st edition, Elsevier, 2013, ISBN 9780444538802.
- [8] S.A. Al-Muhtaseb, J. A. Ritter. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Advanced Materials* 15 (2003) 101-114.
- [9] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.-P. Pirard. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process. *Carbon* 42 (2004) 619-628.
- [10] L. Zubizarreta, A. Arenillas, J.-P. Pirard, J.J. Pis, N. Job. Tailoring the textural properties of carbon xerogels by chemical activation. *Microporous and Mesoporous Materials* 115 (2008) 480-490.
- [11] M. Contreras, C. Páez, L. Zubizarreta, A. Léonard, C. Olivera, S. Blacher, J.-P. Pirard, N. Job. A comparison of physical activation of carbon xerogels with carbon dioxide with chemical activation using hydroxides. *Carbon* 48 (2010) 3157-3168.
- [12] N. Mahata, M.F.R. Pereira, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, J.L. Figueiredo. Tuning of texture and surface chemistry of carbon xerogels. *Journal of Colloid and Interface Science* 324 (2008) 150-155.
- [13] R.W. Pekala, Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Journal of Materials Science* 24 (1989) 3221-3227.
- [14] R.W. Pekala. Low density resorcinol-formaldehyde aerogels. US Patent 4997804, 1991.
- [15] L.H. Baekeland. Method of making insoluble products of phenol and formaldehyde. US 942699 A, 1909.
- [16] N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.-N. Rouzaud, F. Béguin, J.-P. Pirard. Carbon aerogels, xerogels and cryogels: influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon* 43 (2005) 2481-2494.
- [17] T. Yamamoto, T. Nishimura, T. Suzuki, H. Tamon. Control of mesoporosity of carbon gels prepared by sol-gel polycondensation and freeze-drying. *Journal of Non-Crystalline Solids* 288 (2001) 46-55.
- [18] N. Job, F. Sabatier, J.-P. Pirard, M. Crine, A. Léonard. Towards the production of carbon xerogel monoliths by optimizing convective drying conditions. *Carbon* 44 (2006) 2534-2542.
- [19] A.M.T. Silva, B.F. Machado, J.L. Figueiredo, J.L. Faria. Controlling the surface chemistry of carbon xerogels using HNO<sub>3</sub>-hydrothermal oxidation. *Carbon* 47 (2009) 1670-1679.
- [20] T. Yamamoto, T. Sugimoto, T. Suzuki, S.R. Mukai, H. Tamon. Preparation and characterization of carbon cryogel microspheres. *Carbon* 40 (2002) 1345-1351.
- [21] J.A. Menéndez, E.J. Juárez-Pérez, E. Ruisánchez, E.G. Calvo, A. Arenillas. A microwave-assisted method for the synthesis of carbon xerogel spheres. *Carbon* 50 (2012) 3555-3560.
- [22] D. Eskenazi, P. Kreit, P. Compère, J.-P. Pirard, N. Job. Continuous synthesis of porous carbon xerogel beads. *Proceedings of the International Carbon Conference 2012* (4 pages), Cracovie (Pologne), 17-22 juin 2012.
- [23] N. Job, F. Panariello, M. Crine, J.-P. Pirard, A. Léonard. Rheological determination of the sol-gel transition during the aqueous synthesis of resorcinol-formaldehyde resins. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 293 (2007) 224-228.
- [24] E.L. Cussler. Diffusion: mass transfer in fluid systems, 3<sup>rd</sup> edition, Cambridge University Press, Cambridge, UK, ISBN 978052187121, p.194.
- [25] C.A. Páez, M.S. Contreras, A. Léonard, S. Blacher, C.G. Olivera-Fuentes, J.-P. Pirard, N. Job. Effect of CO<sub>2</sub> activation of carbon xerogels on the adsorption of methylene blue. *Adsorption* 18 (2012) 199-211.
- [26] M.C. Almazán- Almazán, F.J. López-Domingo, M. Domingo-García, A. Léonard, M. Pérez-Mendoza, J.-P. Pirard, F.J. López-Garzón, S. Blacher. Influence of carbon xerogel textural properties on the dynamic adsorption of methyl iodide. *Chemical Engineering Journal* 173 (2011) 19-28.
- [27] S. Lambert, N. Job, L. D'Souza, M.F.R. Pereira, R. Pirard, J.L. Figueiredo, B. Heinrichs, J.-P. Pirard, J.R. Regalbuto. Synthesis of very highly dispersed platinum catalysts supported on carbon xerogels by the strong electrostatic adsorption method. *Journal of Catalysis* 261 (2009) 23-33.
- [28] N. Job, S. Lambert, M. Chatenet, C.J. Gommès, F. Maillard, S. Berthon-Fabry, J.R. Regalbuto, J.-P. Pirard. Preparation of highly loaded Pt/carbon xerogel catalysts for PEM fuel cells by the Strong Electrostatic Adsorption method. *Catalysis Today* 150 (2010) 119-127.
- [29] C. Cao, G. Yuang, L. Dubau, F. Maillard, S. Lambert, J.-P. Pirard, N. Job. Highly dispersed Pt/C catalysts prepared by the Charge Enhanced Dry Impregnation method. *Applied Catalysis B: Environmental* 150-151 (2014) 101-106.
- [30] N. Job, S. D. Lambert, A. Zubiaur, C. Cao, J.-P. Pirard. Design of Pt/carbon xerogel catalysts for PEM fuel cells. *Catalysts* 5 (2015) 40-57.
- [31] C.C. Gheorghiu, E. García-Bordejé, N. Job, C. Román-Martínez. Structured carbons as supports for hydrogenation hybrid catalysts prepared by the immobilization of a Rh diamine complex. *Chemical Engineering Journal*, 291 (2016) 47-54.
- [32] J. R. Regalbuto. Strong Electrostatic adsorption of metals onto catalyst support. *In: Catalyst Preparation: Science and Engineering*, J.R. Regalbuto (Ed.), CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2007; pp. 297-318.
- [33] C. Moreno-Castilla. Carbon gels in catalysis. *In: Carbon Materials for Catalysis*, P. Serp, J. L. Figueiredo Eds. Wiley, New York, 2009, p. 373-400.
- [34] G.F. Froment, K.B. Bischoff. *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley, New York, 1990.
- [35] E.L. Cussler. Diffusion – Mass transfer in fluid systems, 3<sup>rd</sup> ed., Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2009, pp. 118-119.
- [36] C.N. Satterfield. *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*. Cambridge, MA, MIT Press, 1970.
- [37] N. Job, B. Heinrichs, S. Lambert, J.-P. Pirard, J.-F. Colomer, B. Vertruyen, J. Marien. Carbon xerogels as catalyst supports: study of mass transfer. *AIChE Journal* 52 (2006) 2663-2676.
- [38] S. L. Pirard, C. Diverchy, S. Hermans, M. Devillers, J.-P. Pirard, N. Job. Kinetics and diffusional limitations in nanostructured heterogeneous catalyst with controlled pore texture. *Catalysis Communications* 12 (2011) 441-445.
- [39] F. Maillard, P. Simonov, E.R. Savinova. Carbon materials as supports for fuel cell electrocatalysts. *In: Carbon Materials for Catalysis*, P. Serp, J. L. Figueiredo Eds. Wiley, New York, 2009, p. 429-481.
- [40] J. Marie, S. Berthon-Fabry, M. Chatenet, E. Chainet, R. Pirard, N. Cornet, P. Achard. Platinum supported on resorcinol-formaldehyde based carbon aerogels for PEMFC electrodes: Influence of the carbon support on electrocatalytic properties. *Journal of Applied Electrochemistry* 37 (2007) 147-153.
- [41] N. Job, J. Marie, S. Lambert, S. Berthon-Fabry, P. Achard. Carbon xerogels as catalyst supports for PEM fuel cell cathode. *Energy Conversion and Management* 49 (2008) 2461-2470.
- [42] N. Job, S. Berthon-Fabry, M. Chatenet, J. Marie, M. Brigaudet, J.-P. Pirard. Nanostructured carbons as catalyst supports for PEM fuel cell electrodes. *Topics in Catalysis* 52 (2009) 2117-2122.
- [43] C. Arbizzani, S. Beninati, E. Manferrari, F. Soavi, M. Mastragostino. *Journal of Power Sources* 172 (2007) 578-586.
- [44] J. Dahn, J.D.G. Ehrlich. *In: T.B. Reddy (Ed.), Linden's Handbook of Batteries*. Mac Graw Hill, 4<sup>th</sup> edition, 2011, 26.42.
- [45] A.F. Burke. *In: T.B. Reddy (Ed.), Linden's Handbook of Batteries*. Mac Graw Hill, 4<sup>th</sup> edition, 2011, 39.1.
- [46] M.-L. C. Piedboeuf, A. F. Léonard, F. L. Deschamps, N. Job. Carbon xerogels as anodes for lithium-ion batteries: Towards a relationship between pore texture and electrochemical behavior as anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Science* 51 (2016) 4358-4370.