



HAL
open science

Etude multi échelle des dépôts carbonés collectés dans les tokamaks Tore Supra et TEXTOR

Marianne Richou

► **To cite this version:**

Marianne Richou. Etude multi échelle des dépôts carbonés collectés dans les tokamaks Tore Supra et TEXTOR. Matériaux. Université de Provence - Aix-Marseille I, 2007. Français. NNT: . tel-00232530

HAL Id: tel-00232530

<https://theses.hal.science/tel-00232530>

Submitted on 1 Feb 2008

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.

Université de Provence

THÈSE DE DOCTORAT

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PROVENCE

Discipline : Rayonnement et Plasmas

Ecole Doctorale Physique et Sciences de la Matière

présentée par

MARIANNE RICHOU

**Etude multi échelle des dépôts carbonés
collectés dans les tokamaks
Tore Supra et TEXTOR**

Soutenue le 28 juin 2007 devant le jury composé de :

M. Pierre Delhaès	Université de Bordeaux I	Président du jury
M. Renaud Denoyel	Université de Provence	
M. André Grosman	CEA Cadarache	
Mlle Céline Martin	Université de Provence	
Mme Pascale Roubin	Université de Provence	Directrice de thèse
M. Jean-Noël Rouzaud	Ecole Normale Supérieure de Géologie	Rapporteur
M. Gérard Vignoles	Université de Bordeaux I	Rapporteur

À mon père,

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu Pascale Roubin pour avoir dirigé cette thèse et avoir su se rendre toujours disponible. Je veux aussi la remercier pour m'avoir donné l'occasion de participer à de nombreuses conférences, qui ont été le lieu de discussions enrichissantes. Je remercie également Céline Martin qui, en étant toujours présente, a pu faire avancer mes réflexions.

J'exprime aussi toute ma reconnaissance envers les membres du jury : Monsieur Pierre Delhaès, Monsieur Renaud Denoyel, Monsieur André Grosman, et plus particulièrement Monsieur Jean-Noël Rouzaud et Monsieur Gérard Vignoles pour avoir bien voulu rapporter ce manuscrit.

Je veux aussi remercier toutes les personnes qui ont contribué à faire évoluer et à préciser les recherches et ce, dans les domaines de la microscopie électronique (Jean-Noël Rouzaud et Wahib Saikaly), des isothermes d'adsorption et de la DFT (Renaud Denoyel), des tokamaks (Christophe Brosset, Bernard Pégourié, Emanuelle Tsitrone) et de la croissance des carbones (Pierre Delhaès). Je tiens à remercier Andrey Litnovsky et Volker Philipps pour m'avoir fourni les dépôts carbonés collectés dans TEXTOR. Je suis aussi très reconnaissante envers l'équipe Plasma-Surface pour les expériences de STM. La connaissance en conception d'Astrid Totin ainsi que les discussions techniques que j'ai pu partager avec elle m'ont permis de mener, dans d'excellentes conditions, des isothermes d'adsorption. Je tiens par conséquent à la remercier grandement.

Tout au long de cette thèse, les membres de l'équipe Spectrométrie et Dynamique Moléculaire m'ont beaucoup apporté tant au niveau scientifique qu'au niveau personnel. J'ai vécu au sein de cette équipe de nombreux bons moments comme, entre autres, les repas basques. Ainsi, je tiens à remercier Aurélien avec qui je partageais le bureau, Stéphane qui a dû supporter les frasques de thésards ainsi que Cédric, Gilles et Loïc qui ont pu vérifier la supériorité féminine pour les pronostics footballistiques.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent à ma mère qui m'a toujours laissée libre dans le choix de mon parcours personnel, à mes frères pour leur soutien pérenne et enfin à mon fiancé qui a vécu de près mes moments de doute et de bonheur.

Liste des symboles les plus utilisés

L	largeur de pore
r	distance entre atomes
U	potentiel d'interaction ou énergie d'interaction
ε	minimum du potentiel d'interaction
σ	distance de contact des atomes
d	taille de l'adsorbant
S_e	surface externe
S_{mi}	surface des micropores
W_0	volume microporeux exprimé en $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
L_0	largeur moyenne des micropores
x	quantité de gaz retenue ou adsorbée par un échantillon
T	température de l'adsorbant
p	pression d'équilibre de la phase gazeuse
n_a	quantité molaire adsorbée
V_a	volume adsorbé occupé dans les conditions standards de température et de pression
p_0	pression de vapeur saturante de l'adsorbant
p_r	pression relative
V_{int}	volume d'introduction
V_{cell}	volume de la cellule
T_{amb}	température du volume d'introduction
p_{int}	pression dans le volume d'introduction
M	terme de compensation de l'inhomogénéité de température dans le dispositif expérimental
n_{ak}	quantité de gaz en phase adsorbée à la $k^{ième}$ introduction
p_{intk}	pression dans le volume d'introduction à la $k^{ième}$ introduction
p_k	pression d'équilibre de la phase gazeuse après la $k^{ième}$ introduction
T_c	température critique de l'adsorbant
p_c	pression critique de l'adsorbant
σ	section d'encombrement de l'adsorbant
θ	taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant
E'	énergie d'activation ou énergie d'adsorption
E_1	énergie de la surface de l'adsorbant
E_2	énergie de liquéfaction de l'adsorbant ou de condensation de l'adsorbant
n_{am}	quantité adsorbée pour la monocouche exprimée en mole
C	constante BET
a_{BET}	aire de la surface spécifique BET
m_s	masse du solide

\mathcal{N}	constante d'Avogadro
V_{am}	quantité adsorbée à la formation de la monocouche exprimée en volume occupé dans les conditions standards de température et de pression
V_{m}	volume molaire
A	potentiel d'adsorption
β	coefficient d'affinité
E_0	énergie caractéristique du solide
L_0	largeur de pore moyenne obtenue par la méthode DR
E	énergie caractéristique
N_0	quantité molaire maximale adsorbée
V_0	volume des micropores obtenu par la méthode DR ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
$V_{0,4}$	volume adsorbé à la pression relative 0,4
$V_{\text{u}\mu}$	volume des ultramicropores obtenu par la méthode α_s -plot
V_{μ}	volume des micropores obtenu par la méthode α_s -plot ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
L_{max}	centre de la distribution de taille des pores de type Gamma obtenu par la méthode St- Γ
$L_{0\Gamma}$	centre de la distribution de taille de pores obtenu par la méthode St- Γ
T_{d}	température de dégazage
$L_{\text{a Raman}}$	taille des domaines dans le plan de graphène obtenue par microspectrométrie Raman
$L_{\text{a MET}}$	taille des domaines dans le plan de graphène obtenue par microscopie électronique à transmission avec la méthode C. Clinard et J-N. Rouzaud

Introduction

L'évolution des besoins énergétiques conduit à la recherche de nouvelles sources pouvant fournir une plus grande quantité d'énergie pour une masse de combustible donnée. Les énergies concernées par les réactions intervenant au niveau des électrons (réactions chimiques, quelques eV) sont un million de fois plus faibles que celles mises en jeu par des réactions intervenant au niveau des noyaux des atomes (réactions nucléaires, quelques MeV). Deux grands types de réactions nucléaires sont possibles. Le premier type de réaction se produit à partir d'un noyau suffisamment lourd (par exemple l'uranium) et crée des noyaux plus légers : il s'agit de la fission. Le deuxième type de réaction se produit à partir de noyaux très légers et crée des noyaux plus lourds : il s'agit de la fusion. Dans le cadre de la fusion, la réaction la plus favorable énergétiquement est celle faisant intervenir le deutérium et le tritium ($D + T \rightarrow {}^4\text{He} + n$). Le neutron a une énergie de 14,1 MeV et servira à la production d'électricité alors que l'hélium a une énergie de 3,5 MeV et contribuera à chauffer le milieu réactionnel.

Notre étude rentre dans le cadre de la recherche sur la production d'énergie par fusion. Pour produire des réactions de fusion nucléaire, il existe deux voies principales permettant de contrôler le milieu de réaction, le confinement inertiel et le confinement magnétique. La fusion par confinement inertiel consiste à irradier une pastille de combustible (deutérium-tritium) à l'aide d'un laser de puissance, ce qui provoque l'implosion de la cible. Les réactions de fusion peuvent alors débuter dans le cœur puis se propager dans toute la cible. La fusion par confinement magnétique consiste à chauffer le combustible au sein d'un plasma par ondes ou par injection de particules rapides et à le confiner grâce à des champs magnétiques. Notre étude rentre dans le cadre de la fusion par confinement magnétique. Pour réaliser ce type de confinement,

différentes configurations existent comme par exemple dans les stellarators, où le confinement est réalisé à partir de bobines de champ magnétique hélicoïdales, ou encore dans les tokamaks, où le confinement est réalisé à partir de bobines produisant un champ magnétique circulaire et à un courant induit circulant dans le plasma.

La température à atteindre au cœur du plasma est de l'ordre de 10^8 K (~ 10 keV, pour comparaison le cœur du soleil est à une température de l'ordre de $2 \cdot 10^7$ K). Il existe un grand nombre de tokamaks dans le monde entier, le tokamak le plus performant étant le JET (Culham, Angleterre). Il a réussi un record de puissance produite par fusion (16 MW) en 1997 avec un plasma deutérium-tritium qui correspondait à un rendement de 0,65 (puissance fusion / puissance injectée). Le tritium est très actif (radioactivité β) mais heureusement de courte durée de vie (12 ans) et son utilisation est donc strictement contrôlée. Pour des raisons de commodité opérationnelle liées à cette activité, les recherches actuelles sur l'ensemble des machines dans le monde se font avec un combustible deutérium-deutérium. Cependant, pour le projet mondial de la future machine ITER (Cadarache, France), l'utilisation du tritium est prévue. Dans la suite, lorsqu'il ne sera pas nécessaire de préciser, nous appellerons de façon générique hydrogène l'un ou l'autre des isotopes.

Le plasma de bord, c'est-à-dire la partie du plasma qui est entre la dernière surface magnétique fermée et les parois de la machine, a une température électronique de quelques dixièmes d'eV (quelques centaines de K) à quelques dizaines d'eV (quelques 10^5 K) suivant la configuration de la machine. Le plasma est imparfaitement confiné et certaines parties de la machine reçoivent des flux de particules et de chaleur très importants (typiquement quelques MW m^{-2}). Ces composants face au plasma doivent donc avoir d'une part, de bonnes caractéristiques mécaniques et thermiques et d'autre part, une température de fusion ou de sublimation élevée. Sous l'effet du bombardement d'ions, ils sont susceptibles d'être érodés et les particules émises de rayonner dans le plasma. Pour éviter un trop fort rayonnement qui dissipe de l'énergie dans le plasma, il est souhaitable que les composants soumis aux plus forts flux aient un faible numéro atomique.

Les composants face au plasma prévus pour ITER sont de trois types : le béryllium, le tungstène et le carbone. Le béryllium a l'avantage d'avoir un faible numéro atomique et de piéger l'impureté oxygène, mais l'inconvénient d'avoir une température

de fusion faible : il est donc prévu sur les parois les plus éloignées du plasma (surface d'environ 700 m^2). Le tungstène a une température de fusion élevée, il s'érode peu mais par contre cette érosion est catastrophique pour la survie du plasma car son numéro atomique est élevé : il est prévu pour des surfaces plus chaudes et plus proches du plasma que celles recouvertes de béryllium (environ 100 m^2). Le carbone est un matériau idéal, grâce à sa haute température de sublimation, son faible numéro atomique et ses bonnes propriétés thermo-mécaniques : il est prévu pour les zones recevant les plus forts flux (environ 50 m^2). Il est d'ailleurs actuellement utilisé pour ces zones dans la plupart des tokamaks. Malheureusement, les interactions de parois de carbone avec le plasma que nous allons détailler ci-dessous provoquent une érosion qui a des conséquences qui sont gérables pour les tokamaks actuels, mais qui sont critiques pour ITER. Notons que, si ce matériau est à l'heure actuelle prévu pour la première phase de fonctionnement d'ITER, de toute façon, le carbone ne sera pas utilisé à long terme dans un réacteur car le bombardement par les neutrons de fusion provoquera la perte de ces bonnes propriétés thermo-mécaniques.

De façon générale, les interactions plasma paroi sont le siège de différents phénomènes présentés sur la Figure 1, qui sont principalement :

- ❖ l'implantation, qui est l'insertion d'hydrogène dans quelques nanomètres d'épaisseur par rapport à la surface,
- ❖ le piégeage d'hydrogène par des liaisons de faible ou de forte énergie,
- ❖ la recombinaison d'hydrogène en di-hydrogène à la surface des parois,
- ❖ l'érosion physique due au bombardement de particules, qui génère le départ de carbone,
- ❖ l'érosion chimique due au bombardement d'hydrogène, qui génère le départ d'hydrocarbures (C_xH_y),
- ❖ le dépôt, qui est composé de carbone,
- ❖ le co-dépôt, qui est composé de carbone et d'hydrogène,
- ❖ la diffusion d'hydrogène dans le volume,
- ...

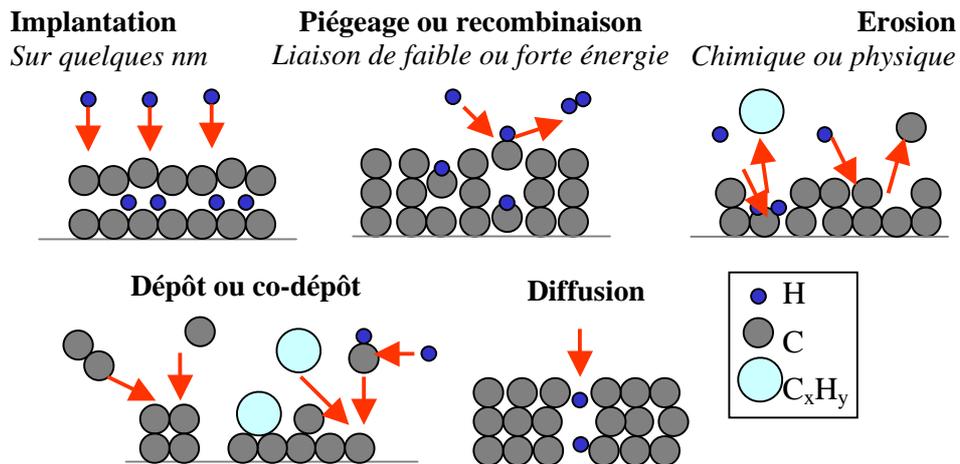


Figure 1 : Phénomènes causés par l'interaction plasma-paroi

L'érosion, érosion physique ou érosion chimique, provoque donc la formation de dépôts ou de poussières [1-3] que l'on trouve à différents endroits de la machine. Leur teneur en deutérium est variable [4, 5], et dépend probablement fortement de leurs conditions de formation et de la température de la surface sur laquelle ils sont déposés. Les inconvénients de ces phénomènes de poussières et de dépôts sont majeurs :

(i) A cause de la mauvaise adhérence des dépôts sur les surfaces des composants, il y a un mauvais transfert thermique qui crée des points chauds [6] et qui perturbe les mesures de température qui sont faites à l'aide de l'émission infrarouge de ces composants. Celles-ci sont faites dans un but de contrôle et de sécurité du fonctionnement de la machine.

(ii) Les poussières sont soit directement formées dans le plasma, soit des débris qui s'arrachent des dépôts lors de certains événements plasma. Elles ont une grande aire spécifique, ce qui les rend réactives. De ce fait, en cas d'ouverture accidentelle de la machine ou de rupture d'une ligne de refroidissement, la réaction des poussières chaudes avec la vapeur d'eau conduirait à la libération d'une grande quantité d'hydrogène, pouvant être suffisante pour rendre le milieu explosif [3, 7, 8]. Dans le cas d'ITER, la quantité de poussières produites sera importante et il a été estimé que le taux critique de 200 kg de particules carbonées pouvait être atteint au bout de 500 décharges plasma seulement.

(iii) Les poussières et les dépôts contiennent principalement du deutérium à l'heure actuelle et potentiellement du tritium pour ITER. Cette rétention du combustible

extrapolée à ITER est critique et des estimations montrent que la quantité limite autorisée de 350 g de tritium pourra être atteinte en 20 à 200 décharges. Ce problème de dépôts et de rétention de tritium lié à l'utilisation du carbone est actuellement un des verrous majeurs pour la réussite d'ITER. Il n'y a qu'une alternative à la possibilité d'utiliser le carbone : comprendre l'origine et éviter la formation de dépôts tritiés, ou bien enlever au fur et à mesure de leur formation les dépôts. Des études ont montré des axes possibles pour enlever ces dépôts, comme par exemple la réalisation de décharges avec des bouffées d'oxygène [9, 10] ou l'ablation des dépôts par laser [11].

Tore Supra est le tokamak situé à Cadarache et qui a été développé pour faire des décharges plasma de longue durée (quelques minutes). Ce fonctionnement a permis, de façon inattendue, de mettre en évidence que les parois agissaient lors d'une décharge comme si elles pompaient le combustible, sans montrer aucune saturation de cet effet. La formation de dépôts hydrogénés tout au long de la décharge pourrait expliquer ce phénomène mais les quantités estimées dans ces dépôts sont très nettement insuffisantes. Un mécanisme de diffusion d'hydrogène au sein même du composant face au plasma est donc suspecté, ce qui pose le problème de la rétention de façon encore plus complexe [12, 13].

Notre étude se situe dans ce contexte et a pour but d'apporter des éléments pour la compréhension des phénomènes de formation des dépôts et de rétention ou de diffusion de l'hydrogène dans les parois ou les dépôts. Le travail a été fait dans le cadre d'une collaboration avec le Département de Recherches sur la Fusion Contrôlée (DRFC) et l'association Euratom-CEA à Cadarache.

Nous avons mené principalement une étude des dépôts, en parallèle pour les dépôts de Tore Supra et ceux de TEXTOR, qui est un tokamak de même type que Tore Supra qui se situe à Jülich en Allemagne. Ces machines ne sont pas performantes en terme de puissance et les réactions de fusion sont en nombre négligeable. Les conditions de champ magnétique et de courant plasma sont voisines, cependant le volume de la chambre et la durée de décharge moyenne sont plus grands pour Tore Supra (~ 500 s) que pour TEXTOR (~ 10 s). La chaleur à évacuer est alors plus importante dans Tore Supra que dans TEXTOR. Dans Tore Supra les composants face au plasma sont par conséquent activement refroidis par une boucle d'eau à 120°C sous 30 bars. L'intérieur de ces machines est présenté sur les Figure 2 et Figure 3, et leurs caractéristiques principales sont rassemblées dans le Tableau 1.



Figure 2 : Intérieur de la chambre toroïdale de Tore Supra

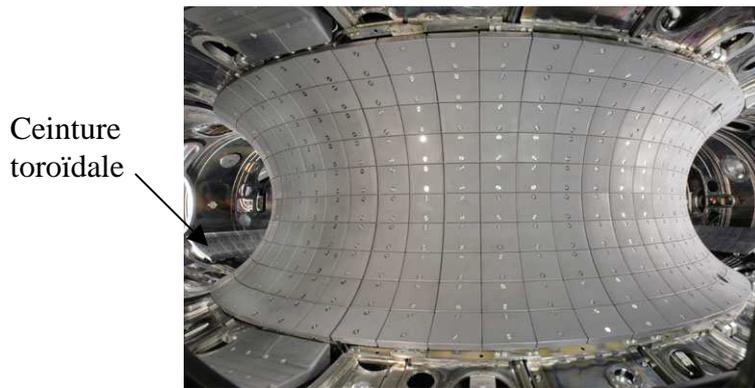


Figure 3 : Intérieur de la chambre toroïdale de TEXTOR

Caractéristiques	Tore Supra	TEXTOR
Grand rayon du plasma / m	2,4	1,75
Petit rayon du plasma / m	0,72	0,47
Volume de la chambre / m ³	25	7
Champ magnétique toroïdal / T	4,2	3
Courant plasma / MA	1,5	0,8
Durée maximale des décharges / s	~ 500	~ 10

Tableau 1 : Caractéristiques principales des tokamaks Tore Supra et TEXTOR

Les parois sont majoritairement en acier inoxydable pour les deux machines, avec une partie (le liner) en Inconel 625 dans le cas de TEXTOR [14]. Pour Tore Supra, les zones soumises aux plus forts flux sont par contre dans un matériau carboné qui est un Composite à Fibres de Carbone (CFC), fibres qui confèrent au matériau une très bonne conductivité thermique dans toutes les directions. Pour TEXTOR, le matériau carboné qui compose les zones soumises aux plus forts flux est un graphite

polycristallin fabriqué par Toyo Tanso (IG-430U), matériau possédant une conductivité thermique quasi isotrope [15].

Le composant face au plasma principal est le limiteur, limiteur pompé toroïdal pour Tore Supra (Figure 4) et ceinture toroïdale pour TEXTOR (Figure 5). De façon générale, les limiteurs ont pour but de limiter l'étendue du plasma, les lignes de champ venant alors s'appuyer sur ces pièces avec une incidence rasante. Les neutraliseurs sont des éléments placés sous les limiteurs toroïdaux sur lesquels sont conduites les particules chargées pour être neutralisées et pompées. Les flux de deutérium auxquels sont soumis les neutraliseurs des deux machines sont voisins et sont de l'ordre de 10^{17} - 10^{18} $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

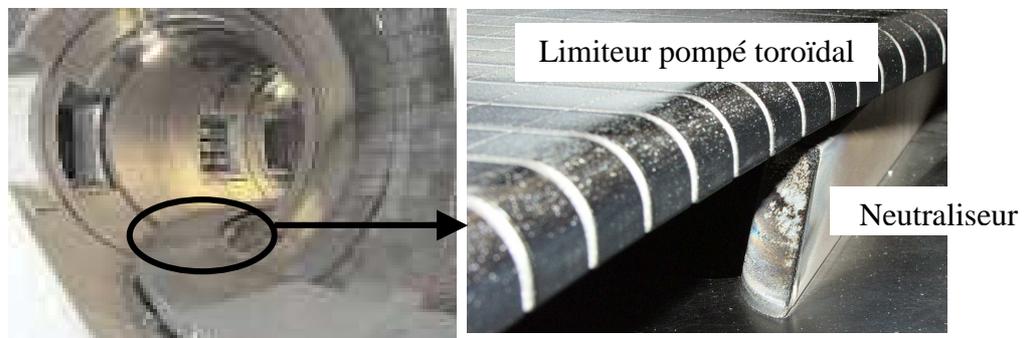


Figure 4 : Emplacement de l'un des neutraliseurs de Tore Supra

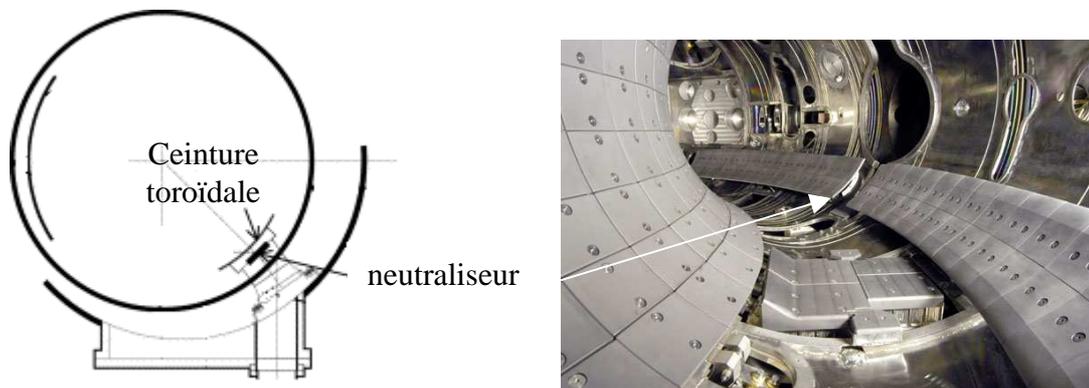


Figure 5 : (gauche) Coupe du tore de TEXTOR et (droite) emplacement de l'un de ses neutraliseurs

Nous avons mené une étude portant essentiellement sur les dépôts collectés sur les neutraliseurs de Tore Supra et de TEXTOR. Leur morphologie caractéristique présentant des formes en pointes d'asperges (Figure 6a) avait déjà été identifiée par microscopie électronique à balayage [2, 16]. Pour Tore Supra, l'étude avait également

permis de montrer l'organisation interne de chaque pointe en couches concentriques (Figure 6b) et le caractère auto-similaire de ces pointes par la mesure d'une dimension fractale de 2,15 [16]. Par ailleurs ces dépôts étaient qualifiés de "soft layer" ou de "hard layer", c'est-à-dire entrant dans la catégorie des carbones dit amorphes très hydrogénés, avant que des études au laboratoire ne montre par microspectrométrie Raman, absorption X et diffraction de rayons X qu'ils étaient au contraire de type graphitique très désordonné [17, 18]. D'autres mesures par analyse de faisceau d'ions ont montré de façon cohérente que leur contenu en deutérium était très faible ($< 1\%$) [5]. D'autre part, des études par volumétrie isotherme d'adsorption du laboratoire avaient aussi mis en évidence une forte capacité d'adsorption de ces dépôts, laquelle était probablement associée à un aspect microporeux (présence de pores de dimension inférieure à 2 nm). Cette capacité d'adsorption et la porosité sous-jacente sont des facteurs importants qui peuvent entrer en jeu dans les différents processus de rétention ou de diffusion d'hydrogène.

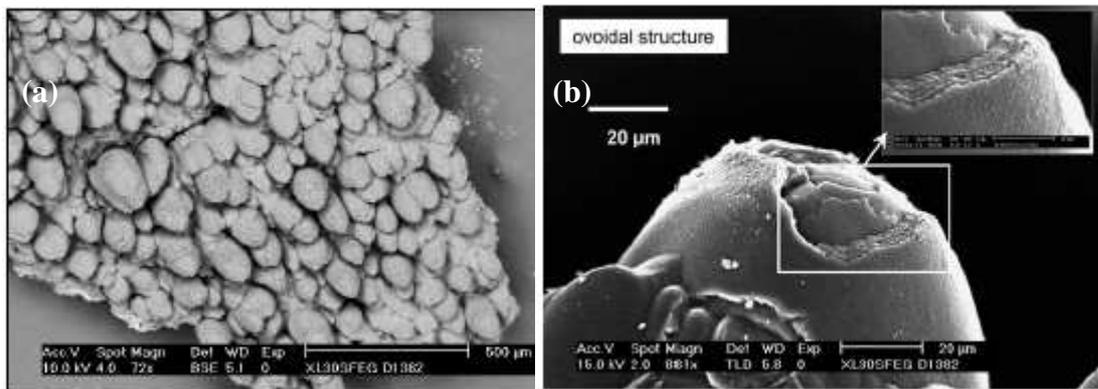


Figure 6 : Dépôt collecté sur le neutraliseur de Tore Supra (a) pointes d'asperges et (b) couches concentriques

Le but de la thèse était ainsi d'approfondir l'étude de ces dépôts, d'une part pour une meilleure caractérisation de leur porosité, et d'autre part pour une meilleure caractérisation de leur structure et de leur organisation. Nous avons pour cela fait une étude multi échelle (0,3 nm - 100 µm) des dépôts mettant en œuvre plusieurs méthodes de caractérisation complémentaires afin d'étudier leur structure atomique (de l'angström au nanomètre), leur microtexture (du nanomètre à la dizaine de nanomètres), et leur texture (de la dizaine de nanomètre à la centaine de micromètre). Au cours de ces études, nous nous sommes aperçus de plus que ces caractérisations donnaient des

indices intéressants sur les processus de croissance. N'ayant le plus souvent que peu d'échantillon à notre disposition (quelques dizaines ou centaines de mg), une des contraintes majeure a été d'utiliser des techniques de caractérisation non destructives.

Nous avons étudié la porosité dans le domaine 1 - 50 nm à l'aide des isothermes d'adsorption et un des apports spécifiques de la thèse est de mettre en cohérence différentes méthodes d'analyse des résultats (BET, α_s -plot, Dubinin) pour deux gaz adsorbants (le méthane et l'azote), afin de déterminer précisément le volume microporeux et d'avoir des indications sur la distribution de taille des pores. Pour cette dernière, nous avons également utilisé la méthode de la fonctionnelle de la densité et dans ce cas, nous avons développé une méthode d'ajustement de la distribution de taille des pores basé sur une décomposition en plusieurs distributions lorentziennes.

Nous avons également utilisé la Microscopie Electronique à Transmission (MET) dans l'optique de la détermination de la microtexture des dépôts. Un des apports essentiel de cette thèse a été de recourir à la technique dite du FIB (Focused Ion Beam) utilisée depuis une dizaine d'années, qui permet de découper de fines lames de 100 nm d'épaisseur dans un échantillon. Ici, des lames ont pu être prélevées au sein des pointes d'asperges dans des endroits et des orientations choisies. Ces lames sont un puissant moyen pour l'étude locale mais sont "épaisses" à l'échelle de la structure, si bien que certaines informations sont brouillées par un effet de superposition. La complémentarité des informations obtenues sur des échantillons sous forme de poudre et sur des lames découpées par FIB est ainsi déterminante pour l'analyse systématique des échantillons, les poudres permettant d'avoir accès à des épaisseurs très faibles.

D'autres méthodes faites en collaboration avec différents laboratoires telles que la microspectrométrie Raman (LASIR, Thiais et CICRP, Marseille), la mesure de densité par pycnométrie à l'hélium (CRPP, Bordeaux), des mesures magnétiques (CRPP, Bordeaux), la thermo-désorption programmée (ICSI, Mulhouse) seront exposées et exploitées mais n'ont pas été développées personnellement au cours de ce travail de thèse.

Au long de cette étude, d'autres échantillons seront aussi étudiés mais de façon plus partielle. Nous validerons par exemple les études de porosité par la cohérence des résultats pour un matériau connu qui est un carbone microporeux (charbon actif). Nous comparerons aussi la porosité des dépôts avec celle du composite CFC des composants de Tore Supra. Par contre, aucune étude n'a été réalisée sur le graphite polycristallin de TEXTOR dont nous ne disposons pas.

Le chapitre 1 est dédié à la description des techniques que nous avons utilisées.

Le chapitre 2 est dédié à la présentation de la texture des dépôts de tokamaks que nous avons étudiés, de carbones dont le processus de croissance est connu (pyrocarbones, suies et noirs de carbone), et d'échantillons de référence dont certaines caractéristiques sont connues, comme par exemple celles de porosité (charbon actif ACC03) ou celles de structure (graphite pyrolytique, graphite parfait, CFC). Nous présenterons d'autres dépôts qui nous serviront de repère uniquement pour l'étude de texture.

Le chapitre 3 est dédié à la caractérisation multi échelle (1 - 50 nm) de la porosité des échantillons. Nous mènerons cette étude en comparant les résultats obtenus sur les dépôts, avec ceux obtenus sur les échantillons de référence décrits au chapitre 2. Les méthodes dites α_s -plot et de Dubinin-Radushkevich, réalisées sur les isothermes d'adsorption à 77 K de méthane et d'azote, permettront d'estimer le volume des micropores. L'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité permettra quant à elle d'avoir une indication sur la distribution de taille des pores.

Le chapitre 4 est dédié à l'étude de la structure et de l'organisation de ces échantillons par, entre autres, les techniques de MET et de microspectrométrie Raman. Nous nous attacherons plus particulièrement à rechercher des indices sur les mécanismes de croissance, ce qui nous permettra d'ouvrir des axes de réflexion sur les processus de croissance des dépôts dans les tokamaks.

La conclusion générale permettra d'établir un bilan du travail effectué et de résumer les points importants, concernant la porosité et la croissance des dépôts collectés sur les neutraliseurs des tokamaks Tore Supra et TEXTOR. Les perspectives pour la poursuite de cette étude y seront également abordées.

Bibliographie

- [1] Winter J et Gebauer G.
Dust in magnetic confinement fusion devices and its impact on plasma operation.
J. Nucl. Mater. **266-269**, 228-233 (1999)

- [2] Rubel M, Philipps V, Tanabe T, Wienhold P, et al.
Thick co-deposits and dust in controlled fusion devices with carbon walls: Fuel inventory and growth rate of co-deposited layers.
Phys. Scr. **T103**, 20-24 (2003)

- [3] Winter J.
Dust in fusion devices - a multi-faceted problem connecting high- and low-temperature plasma physics.
Plasma Physics and Controlled Fusion **46**, B583-B592 (2004)
- [4] Mayer M, Wienhold P, Hildebrandt D et Schneider W.
Erosion and deposition at the ALT-II limiter of TEXTOR.
J. Nucl. Mater. **313**, 377-382 (2003)
- [5] Brosset C et Khodja H.
Deuterium concentration in deposited carbon layers in Tore Supra.
J. Nucl. Mater. **337-39**(1-3), 664-668 (2005)
- [6] Delchambre E, Reichle R, Mitteau R, Missirlian M, et al.
Hot spot effect on infrared spectral luminance emitted by carbon under plasma particles impact.
J. Nucl. Mater. **337-39**(1-3), 1069-1072 (2005)
- [7] Federici G, Skinner CH, Brooks JN, Coad JP, et al.
Plasma-material interactions in current tokamaks and their implications for next step fusion reactors.
Nucl. Fusion **41**(12R), 1967-2137 (2001)
- [8] McCarthy KA, Petti DA, Carmack WJ et German SV.
Tokamak dust in ITER - Safety issues and R&D supporting dust limits.
Fusion Sci. Technol. **34**(3), 728-732 (1998)
- [9] Philipps V, Sergienko G, Lysoivan A, Esser HG, et al.
Removal of carbon layers by oxygen glow discharges in TEXTOR.
J. Nucl. Mater., (2007)
- [10] Roth J.
Chemical erosion of carbon based materials in fusion devices.
J. Nucl. Mater. **269**, 51-57 (1999)
- [11] Grisolia C, Semerok A, Weulersse JM, Le Guern F, et al.
In-situ tokamak laser applications for detritiation and co-deposited layers studies.
J. Nucl. Mater., (2007)
- [12] Loarer T, Tsitrone E, Brosset C, Bucalossi J, et al.
Particle retention during long discharges in Tore Supra and JET.
30th EPS Conference on Controlled Fusion and Plasma Physics, St Pétersbourg, 2003; O-2.5A.
- [13] Pégourié B, Brosset C, Delchambre E, Loarer T, et al.
Long discharge particle balance and fuel retention in Tore Supra.
Phys. Scr. **T111**, 23 (2004)

-
- [14] Bohn FH, Czymek G, Giesen B, Bondarchuk E, et al.
Eddy currents calculation in the TEXTOR 94 modified liner/vacuum vessel system during plasma disruption.
Fusion Eng. Des. **58-59**, 845-849 (2001)
- [15] Rubel MJ, Fortuna E, Kreter A, Wessel E, et al.
Overview of comprehensive characterisation of erosion zones on plasma facing components.
Fusion Eng. Des. **81**(1-7), 211-219 (2006)
- [16] Delchambre E.
Origine de la déformation spectrale de la luminance proche infrarouge des composants en graphite de Tore Supra.
Université de Provence, Marseille, Thèse, (2003)
- [17] Roubin P, Martin C, Arnas C, Colomban P, et al.
Raman spectroscopy and X-ray diffraction studies of some deposited carbon layers in Tore Supra.
J. Nucl. Mater. **337**, 990 (2005)
- [18] Martin C, Brosset C, Delchambre E, Laffon C, et al.
Adsorption studies and spectroscopic analysis of some Carbon Plasma Facing materials in Tokamaks.
30th EPS Conference on Controlled Fusion and Plasma Physics, St Pétersbourg, 2003; 158.

Chapitre 1

Techniques expérimentales et modèles théoriques

Nous présentons dans ce chapitre les techniques expérimentales que nous avons utilisées. Nous présentons en premier lieu la technique d'isotherme d'adsorption ainsi que les modèles associés qui permettent de déterminer la capacité d'adsorption des échantillons et leur type de porosité (micropores, mésopores et macropores). Nous détaillons ensuite d'autres techniques qui nous ont permis de déterminer l'organisation générale et des informations aux différentes échelles de la texture, de la microtexture et de la structure atomique de nos échantillons (Microscopies Electroniques à Balayage (MEB) et à Transmission (MET), microspectrométrie Raman...). Ces échelles sont illustrées sur la Figure 1.1 et des exemples de microtextures de matériaux carbonés sont présentés sur la Figure 1.2. Les échelles sondées par les différentes techniques sont présentées sur la Figure 1.3. Les informations obtenues par les différentes techniques sont complémentaires et permettent de caractériser l'organisation multi échelle des dépôts. En effet, par exemple, la texture poreuse peut à la fois être analysée par les isothermes d'adsorption ainsi que par des images MET. L'expression texture poreuse est ici associée aux informations, qualitatives et quantitatives sur les pores, de quelques angströms à quelques dizaines de nanomètres (quantité, type, distribution, connectivité).

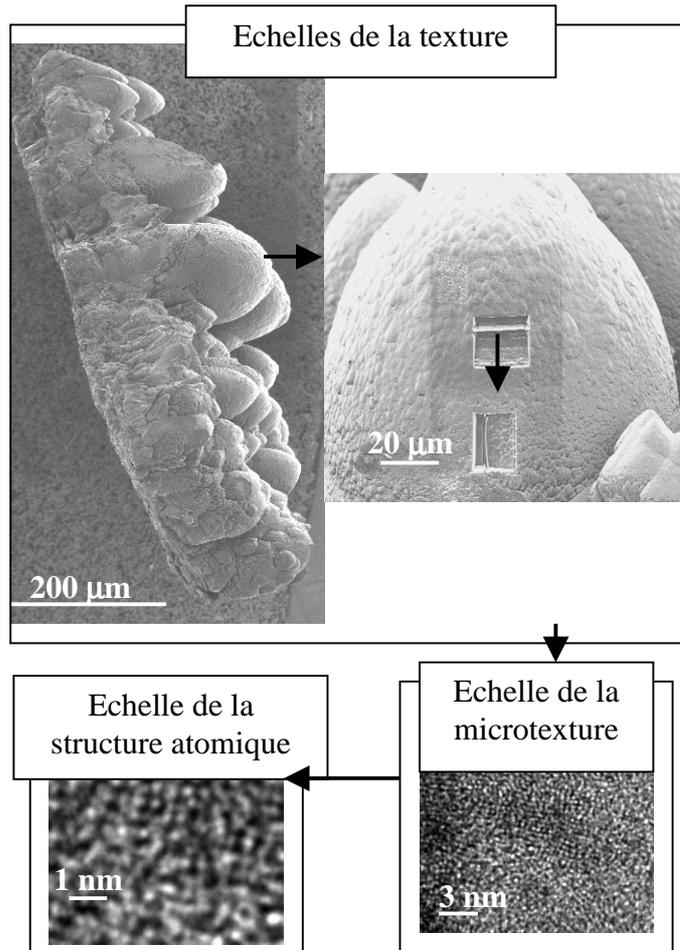


Figure 1.1 : Illustration des échelles

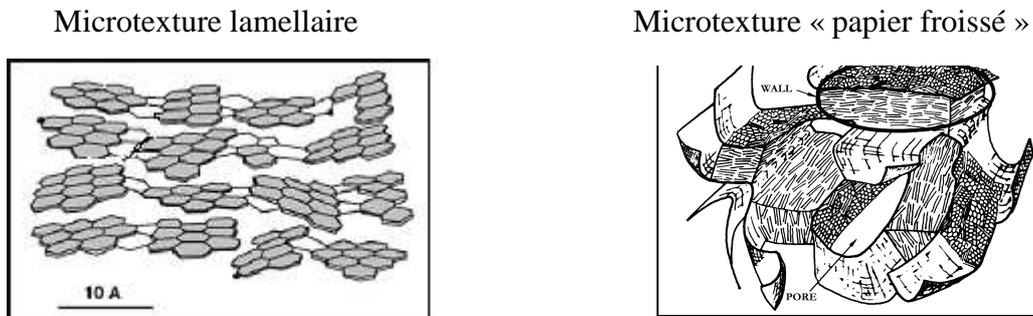


Figure 1.2 : Modèles de microtextures d'après Oberlin et al [1]

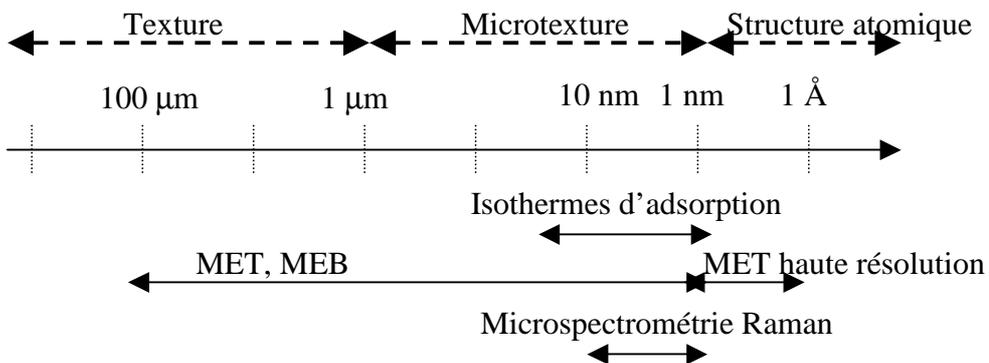


Figure 1.3 : Echelles sondées par les techniques utilisées

1 Méthodes d'analyse de la porosité

1.1 Isothermes d'adsorption

1.1.1 Généralités sur l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec un gaz, il y a souvent augmentation de la densité du gaz à l'interface des deux phases : ce phénomène correspond à l'adsorption du gaz par le solide. Lorsque le gaz s'adsorbe sur la surface d'un solide, le gaz est défini comme l'adsorbat et le solide est défini comme l'adsorbant.

Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne des pores accessibles aux molécules du gaz. Une cavité est définie comme un pore si une de ses dimensions est beaucoup plus grande que les deux autres. Dans la suite de l'étude, la largeur d'un pore est définie par la plus petite dimension (L).

L'adsorption est la conséquence des interactions qui ont lieu entre la surface du solide et le gaz. On distingue deux types d'adsorption qui diffèrent selon les énergies d'interaction mises en jeu. L'adsorption chimique est caractérisée par des énergies d'adsorption de l'ordre de 400 kJ mol^{-1} (liaison covalente O-H) [2], tandis que l'adsorption physique est caractérisée par des énergies d'adsorption de l'ordre de 20 kJ mol^{-1} .

Les interactions mises en jeu au cours de l'adsorption physique résultent des interactions à longue distance (forces électrostatique, d'induction et de dispersion) et à courte distance (forces répulsives) [3].

Les forces électrostatiques ou forces de Keesom sont dues aux interactions entre molécules polaires (dipôles permanents). Les forces d'induction ou forces de Debye sont dues aux interactions d'une molécule polaire avec une molécule possédant un dipôle induit par le précédent. Dans le cas des forces qui s'exercent à longue distance et pour les dipôles non permanents, les forces de dispersion ou forces de London sont prédominantes. Ces forces sont dues aux interactions d'une molécule au dipôle fluctuant (déséquilibre momentané de la distribution de charge électronique) avec une molécule possédant un dipôle induit par le précédent. Le potentiel associé varie en $1/r^6$, où r est la distance entre deux atomes ou deux molécules. Les forces de van der Waals correspondent à une combinaison de ces trois types de force.

Les forces répulsives sont dues aux interactions entre les nuages électroniques des molécules. En effet, dans le cas où deux molécules sont à courte distance, il y a une interpénétration limitée des nuages électroniques provoquant la répulsion des deux molécules. Le potentiel associé est souvent modélisé par une variation en $1/r^{12}$.

Les potentiels d'interaction entre molécules sont le plus souvent trop complexes pour être décrits par un modèle de potentiel simple. Toutefois, dans le cas de systèmes monoatomiques, le potentiel de Lennard-Jones 12-6 [4] représente une bonne modélisation du potentiel d'interaction ou énergie d'interaction (U) en fonction de la distance entre atomes (r) :

$$(1.1) \quad U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

où ε est le minimum du potentiel d'interaction correspondant à une distance intermoléculaire r_0 , et σ est la distance de contact des atomes correspondant à l'intersection de $U(r)$ avec l'axe des abscisses ($\sigma = r_0 / 2^{1/6}$).

L'allure de la courbe de l'énergie d'interaction est représentée sur la Figure 1.4.

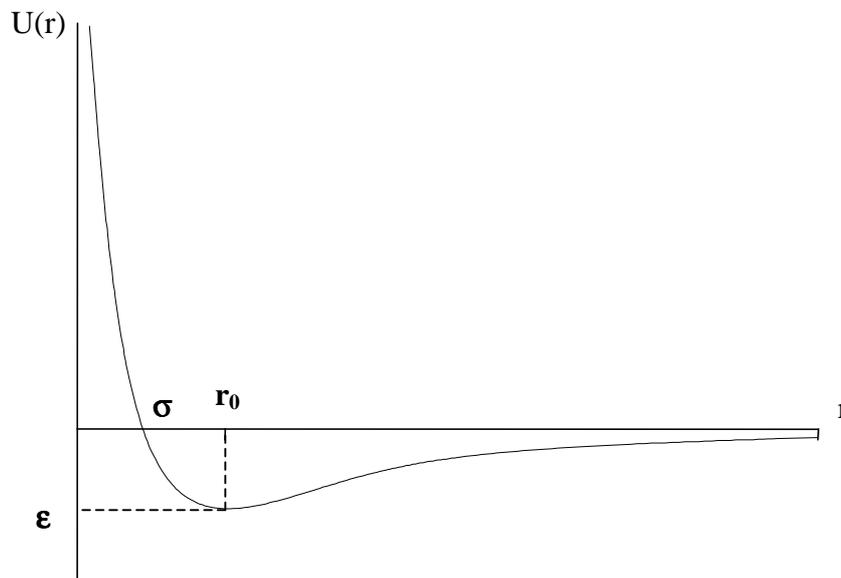


Figure 1.4 : Représentation schématique de l'énergie d'interaction entre deux atomes

Lorsque l'adsorption a lieu dans un pore, l'adsorbat subit l'énergie d'interaction de l'ensemble des murs du pore. L'énergie d'interaction du système adsorbat-adsorbant est alors la somme des contributions des énergies d'interaction des parois. La Figure 1.5 montre que pour un couple adsorbat-adsorbant donné il existe, suivant la largeur de pore, différentes allures de la courbe d'énergie d'interaction. Ces différences ont

entraîné l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) à classifier les pores suivant trois catégories [5] :

- les micropores, dont la largeur est inférieure à 2 nm. Ils peuvent être divisés en deux catégories qui dépendent de diamètre de l'adsorbat (d) : ultramicropores ($L/d < \sim 3$), supermicropores ($L/d > \sim 3$),
- les mésopores, dont la largeur est comprise entre 2 nm et 50 nm,
- les macropores, dont la largeur est supérieure à 50 nm. Le recouvrement des interactions implique que le minimum d'énergie d'interaction est d'autant plus grand que le pore est petit (Figure 1.5).

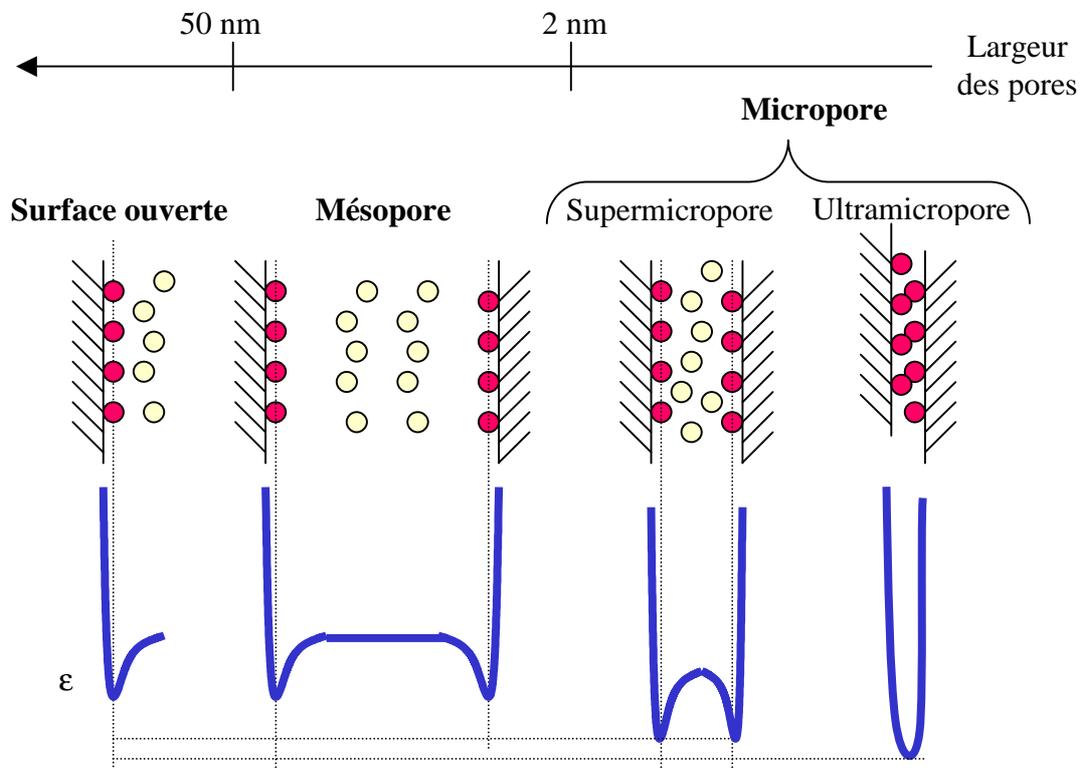


Figure 1.5 : Allure de l'énergie d'interaction dans les pores de la classification IUPAC

Dans certains cas, l'interaction entre le solide et le gaz conduit à un transfert d'électrons et crée une liaison chimique. Il s'agit alors de chimisorption et il existe deux types de liaisons :

- liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons,
- liaison covalente.

Contrairement à l'adsorption physique, ce phénomène est irréversible et a lieu par l'intermédiaire d'une énergie d'activation. La barrière d'activation est d'autant plus facile à franchir que la température est importante, par exemple l'adsorption de dioxygène sur des surfaces graphitiques a souvent lieu à des températures autour de 300 °C [6, 7]. Les molécules adsorbées ont alors une localisation précise et ne peuvent pas migrer sur la surface. Ces molécules sont localisées sur des sites appelés sites actifs et sont nécessairement restreintes à la formation d'une unique couche sur la surface. En réalisant une chimisorption sur la surface, suivie d'une thermo-désorption programmée (TPD en anglais) allant jusqu'à des températures de l'ordre de 1000 °C, on dénombre la quantité de molécules désorbées. On peut alors déterminer le nombre de sites actifs de la surface [6]. La TPD sera détaillée plus tard dans ce chapitre.

1.1.2 Typologie des surfaces des adsorbants

La surface d'un adsorbant peut se diviser en deux catégories : la surface externe (S_e) et la surface des micropores. La Figure 1.6 représente les deux types de surface.

L'aire spécifique de la surface des micropores ($S_{mi} / m^2 g^{-1}$) peut atteindre quelques milliers de mètre-carrés par gramme [8, 9]. Pour un modèle de pores en forme de fente, cette aire spécifique est reliée au volume des micropores ($W_0 / cm^3 g^{-1}$) et à la largeur moyenne des micropores (L_0 / nm) par la relation géométrique [10] :

$$(1.2) \quad S_{mi} = 2000 W_0 / L_0$$

La surface externe correspond à la surface non microporeuse et comprend donc la surface des mésopores, des macropores ainsi que la surface des grains.

Pour les charbons actifs, qui font partie des échantillons que nous allons étudier, la surface totale spécifique varie entre 10 et 3000 $m^2 g^{-1}$ [11].

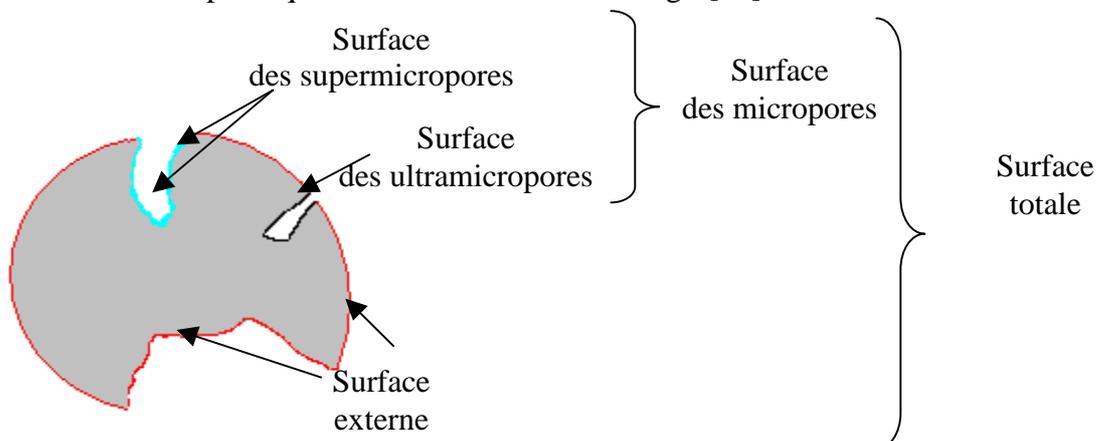


Figure 1.6 : Représentation des typologies de surface

1.1.3 Généralités sur les isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface accessible au gaz et par conséquent sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz retenue ou adsorbée par un échantillon (x_a) dépend de la nature du gaz et du solide, de la pression du gaz (p) et de la température du solide (T). Pour un couple gaz-solide et une température fixés, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression.

$$(1.3) \quad x_a = f(p)_{\text{gaz, T, solide}}$$

La quantité x_a peut être exprimée en mole (n_a) ou en volume occupé dans les conditions standard de température et de pression (STP) (V_a). Au lieu d'exprimer la quantité adsorbée en fonction de la pression, il est plus pratique de travailler en pression relative (p_r), avec $p_r = p/p_0$, où p_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat.

Comme cela est illustré sur la Figure 1.5, l'énergie d'interaction d'un gaz avec les parois d'un pore est plus importante dans le cas des micropores. Par conséquent, l'adsorption sur la surface des micropores est favorisée pour les faibles pressions relatives. Au début d'une isotherme d'adsorption (p_r faible), le gaz va s'adsorber sur les surfaces les plus attractives, c'est-à-dire sur les surfaces des ultramicropores puis sur les surfaces des supermicropores. Le remplissage des micropores se traduit sur l'isotherme d'adsorption par l'apparition d'une marche. Une marche peut être plus ou moins abrupte, traduisant une interaction plus ou moins importante entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Lorsque la pression relative augmente encore, le gaz s'adsorbe sur les surfaces moins attractives, telles que celles des mésopores et des macropores, jusqu'à former sur la surface totale une couche de molécules adsorbées, aussi appelée monocouche. Si les conditions thermodynamiques sont favorables, les molécules s'adsorbent sur cette première couche et forment alors plusieurs couches, formant ainsi une multicouche. La Figure 1.7 résume l'identification des gammes de pression relative pour lesquelles les surfaces des pores jouent un rôle dans le processus d'adsorption.

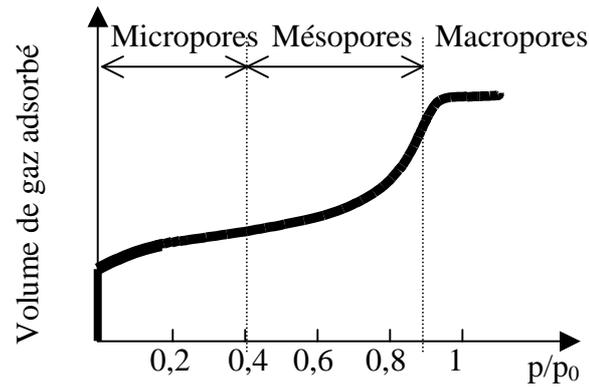


Figure 1.7 : Zones d'adsorption dans les pores de la classification IUPAC

Pour un couple gaz-solide, les interactions entre l'adsorbé et l'adsorbant sont spécifiques, ainsi on distingue plusieurs types d'allure d'isotherme d'adsorption. La Figure 1.8 rassemble les six types d'allure prédominants référencés par l'IUPAC [11].

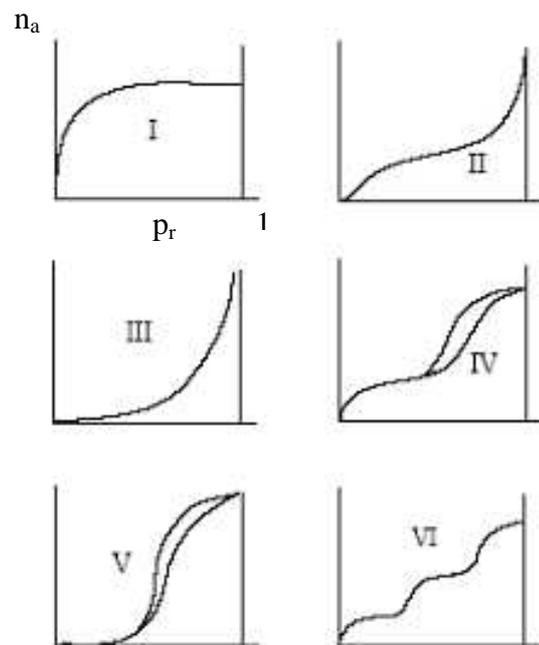


Figure 1.8 : Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC

Les isothermes d'adsorption de type I présentent un palier horizontal et correspondent à une adsorption monocouche, ou à un remplissage de micropores saturant lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes d'adsorption est caractéristique de l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

Les isothermes d'adsorption de type II, au contraire, présentent un palier incliné avec un point d'inflexion. Ces isothermes d'adsorption correspondent en général à

l'adsorption multicouche sur des surfaces externes. Cependant, une isotherme d'adsorption de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes d'adsorption I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

Les isothermes d'adsorption de type III reflètent des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes et un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

Les isothermes d'adsorption de type IV présentent une hystérésis et peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme d'adsorption de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène.

Les isothermes d'adsorption de type V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. L'existence d'une hystérésis au cours de la désorption met en évidence la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

Les isothermes d'adsorption de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

❖ Quantité absolue de gaz et quantité adsorbée

Il est nécessaire de faire la différence entre la quantité absolue de gaz et la quantité adsorbée. La Figure 1.9 illustre la différence entre ces deux quantités. La quantité absolue de gaz présente dans le système (n_{abs}) est par définition la quantité de gaz adsorbable par l'échantillon. La quantité de gaz adsorbable peut être divisée en deux parties : la quantité de gaz adsorbée (n_a) et la quantité de gaz présente dans le même volume mais ne subissant aucune interaction gaz solide. La relation entre n_{abs} et n_a peut ainsi s'écrire [12, 13] :

$$(1.4) \quad n_{\text{abs}}(p) = n_a(p) + \rho_g V_g$$

où V_g est le volume accessible aux molécules de gaz et ρ_g est la densité molaire du gaz dans ce volume.



Figure 1.9 : Quantité absolue et quantité adsorbée [14]

1.1.4 Méthode expérimentale

Dans la technique d'isotherme d'adsorption, la mesure de la pression du gaz à l'équilibre sur l'adsorbant permet de connaître le volume adsorbé.

❖ Dispositif expérimental et préparation des échantillons

Le dispositif expérimental présenté dans la Figure 1.10 est composé d'un volume d'introduction (V_{int}), dont les limites dans le dispositif sont représentées en gras sur la Figure 1.11, et d'une cellule (volume V_{cell}) contenant l'échantillon et dont le volume peut être choisi suivant l'échantillon. Le dispositif est aussi composé de vannes permettant de mettre en communication V_{int} avec V_{cell} . Lorsque la vanne entre le volume d'introduction et le volume de la cellule est ouverte, le volume est défini par le volume total ($V_{\text{int}} + V_{\text{cell}}$). On peut atteindre dans ces volumes un vide limite d'environ 10^{-8} mbar par l'intermédiaire de deux pompes P1 et P2, P2 étant une pompe primaire à membrane (Neuberg S.A, N 813.4 ANE) et P1 une pompe hybride turbomoléculaire (Alcatel, ATS 100). La mesure des pressions est réalisée par des capteurs capacitifs à membrane dont les références sont données dans le Tableau 1.1.

La calibration des volumes V_{int} et V_{cell} sans échantillon est une étape primordiale pour la minimisation de l'erreur du volume adsorbé. La première étape est de mesurer la masse d'une cellule de référence, puis de la remplir d'eau distillée et enfin de mesurer sa nouvelle masse. Le volume de la cellule de référence est alors calculé à partir de la différence de masse et de la densité de l'eau distillée. Cette cellule de référence est mise en connexion avec le dispositif expérimental. La détente d'hélium à température ambiante du volume d'introduction dans la cellule de référence permet d'aboutir à la valeur de V_{int} . Une fois connu V_{int} , la calibration d'autres cellules peut être réalisée par

la détente d'hélium à température ambiante de ce volume dans chacune des autres cellules.

Nous réalisons les isothermes d'adsorption sur des matériaux sous forme de grain. Préalablement à la réalisation d'une isotherme, il faut «nettoyer» les échantillons des impuretés de surface. Les échantillons étudiés sont de type graphitique et contiennent a priori peu d'oxygène. En dégazant ces échantillons à une température de 900 °C certains défauts de surface sont enlevés et tous les pores accessibles sont libérés des impuretés. Pour éviter qu'une chimie de surface ne soit créée sous l'effet de telles températures il est nécessaire de dégazer les échantillons sous vide. Ainsi les échantillons sont chauffés sous vide, en augmentant progressivement la température, pendant au minimum 12 h. La température maximale de dégazage peut atteindre suivant l'étude 900 °C. Dans le cas des charbons actifs qui contiennent un fort taux d'oxygène, ces échantillons sont dégazés à 200 °C sous vide pendant 12 h. Les fortes températures de dégazage peuvent entraîner des pertes de masse de l'ordre de 5 %. Cette quantité provient de la quantité désorbée de composés à base de C, O et H, comme il a été observé lors d'une TPD jusqu'à 900 °C sur des échantillons collectés dans le tokamak Tore Supra.

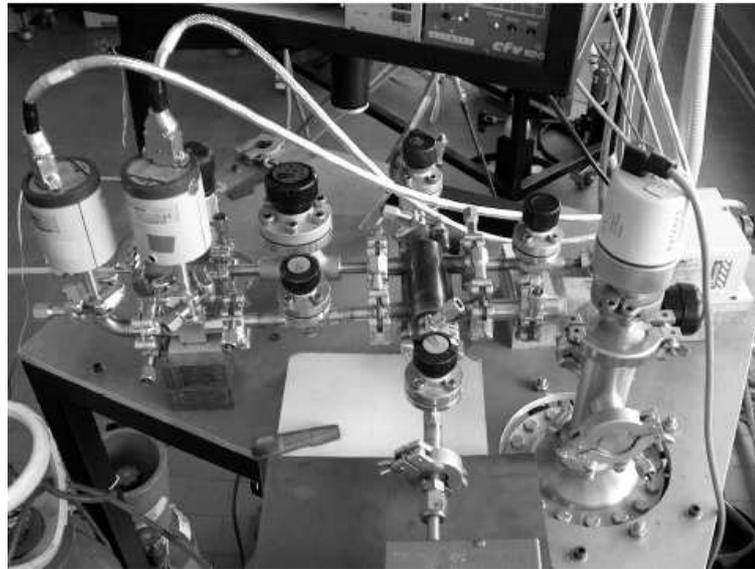


Figure 1.10 : Dispositif expérimental

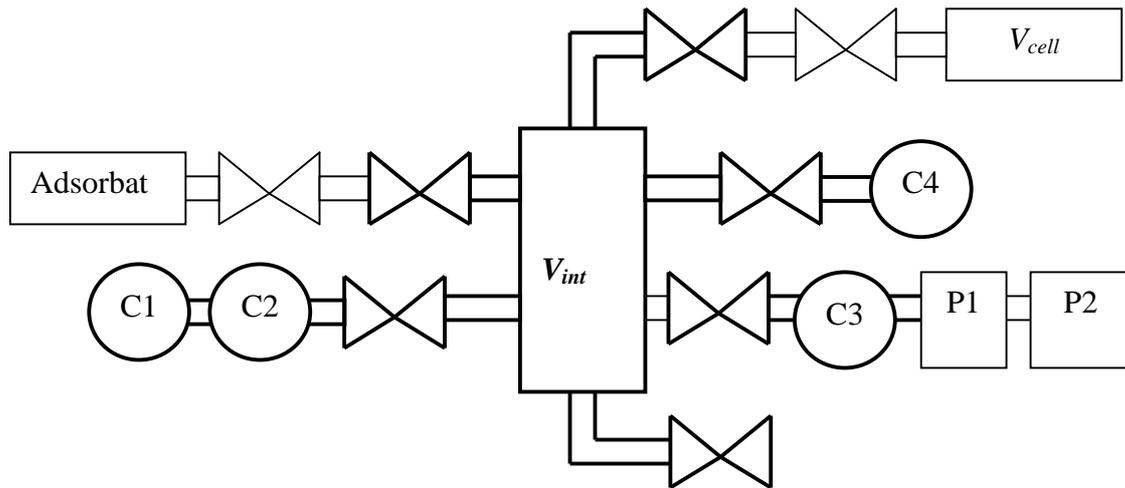


Figure 1.11 : Schéma des composants du dispositif expérimental

Capteur	Gamme de pression / Torr	Erreur	Références
C1	$0 \leq p \leq 0,750$	$0,25 \% \pm 1$ digit	MKS Baratron type 22B
C2	$0 \leq p \leq 10$	$0,25 \% \pm 1$ digit	MKS Baratron type 22B
C3	$3,75 \cdot 10^{-9} \leq p \leq 750$	$\sim 30 \%$	Balzer type PKR 250 Datametrics
C4	$0 \leq p \leq 1000$	$0,15 \% \pm 1$ digit	570A 1000T 2D1 V12X

Tableau 1.1 : Données sur les capteurs de pression du dispositif expérimental

❖ Mode opératoire

Le volume d'introduction est à température ambiante (T_{amb}) tandis que le volume de la cellule est à une température constante (T) fixée suivant le type d'adsorbat. Toutes nos isothermes d'adsorption seront réalisées à 77 K. L'échantillon est alors plongé dans un bain d'azote liquide, le contrôle de la température étant réalisé par la mesure de la pression de vapeur saturante.

Lorsqu'une quantité de gaz, contrôlée par la mesure de la pression (p_{int}), est introduite dans V_{int} puis détendue dans V_{cell} , une partie du gaz s'adsorbe sur la surface du solide et l'autre reste en phase gazeuse conduisant à une pression d'équilibre (p). Les mesures de ces deux pressions permettent d'aboutir à la quantité adsorbée à la pression p . Après chaque détente, la cellule est isolée et le volume d'introduction est pompé jusqu'à atteindre un vide secondaire de 10^{-5} mbar. Ce mode opératoire est réalisé pour plusieurs introductions de gaz (isotherme d'adsorption point par point) jusqu'à ce que la pression d'équilibre dans le volume total soit égale à la pression de vapeur saturante.

❖ Compensation du gradient de température dans le dispositif expérimental

Pour connaître la quantité adsorbée de gaz en se basant sur l'équation d'état des gaz parfaits, il est nécessaire d'évaluer le volume disponible au gaz dans la cellule.

Au cours de l'expérience, la cellule n'est pas plongée entièrement dans un bain thermostaté si bien que la température n'est pas homogène dans toute la cellule. Pour limiter les sources d'erreur, nous avons fait intervenir un terme M qui prend en compte le gradient de température dans la cellule. Ce terme, calculé lorsque la cellule contient l'échantillon, est déduit de la mesure des pressions avant (p_{int}) et après (p) détente d'hélium de V_{int} dans V_{cell} . Le bilan de gaz s'écrit par l'intermédiaire de l'équation d'état et permet d'écrire l'égalité des quantités de gaz avant ouverture et après ouverture de la vanne de la cellule:

$$p_{int} \alpha = p (\alpha + M) \text{ avec } \alpha = V_{int}/RT_{amb}$$

Si bien que M peut s'écrire :

$$(1.5) \quad M = \alpha (p_{int}/p - 1)$$

❖ Calcul du volume adsorbé

La quantité de gaz en phase adsorbée à la $k^{i\text{ème}}$ introduction est notée n_{ak} . La pression dans le volume d'introduction à la $k^{i\text{ème}}$ introduction est notée p_{intk} . La pression d'équilibre de la phase gazeuse après la $k^{i\text{ème}}$ introduction est notée p_k . Pour chaque introduction, nous réalisons le bilan des quantités de gaz avant détente contenues dans les volumes séparés que sont le volume d'introduction et le volume de la cellule, puis après détente dans le volume total. L'égalité de ces quantités de gaz donne :

$$\begin{array}{ll} 1^{\text{ère}} \text{ introduction} & p_{int1} \alpha = p_1 (\alpha + M) + n_{a1} \\ 2^{\text{ème}} \text{ introduction} & p_{int2} \alpha + p_1 M + n_{a1} = p_2 (\alpha + M) + n_{a2} \\ k^{\text{ième}} \text{ introduction} & p_{intk} \alpha + p_{k-1} M + n_{a(k-1)} = p_k (\alpha + M) + n_{ak} \end{array}$$

Si on additionne les expressions jusqu'à la $k^{i\text{ème}}$ mesure, on obtient la quantité de gaz adsorbée à la pression p_k .

$$(1.6) \quad n_{ak} = \sum_{i=1}^k \alpha (p_{inti} - p_i) - M p_k$$

❖ Choix des gaz

Les gaz utilisés au cours de cette étude, dont les caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau 1.2, sont : l'azote (N_2), le méthane (CH_4), l'hélium (He), le

krypton (Kr), l'argon (Ar). Le gaz utilisé au cours d'une isotherme d'adsorption sera appelé dans la suite molécule sonde.

Pour étudier la porosité des matériaux par adsorption, des études précédentes [15] ont montré que le méthane et l'azote sont des molécules adaptées. En effet, ce sont des molécules peu réactives chimiquement.

Adsorbat	d	T _c	p _c	p ₀ à 75 K	σ	ΔH	Pureté
N ₂	0,3 x 0,41	126,21	3,39	76,1	0,162	5,57	99,999
CH ₄	0,42	190,56	4,599	0,8	0,176	8,18	99,95
He	-	5,19	0,227	-	-	-	99,999
Kr	0,4	209,4	5,5	0,1	0,152	10,5	99,99
Ar	0,38	150,9	4,898	18,7	0,138	6,49	99,9996

Tableau 1.2 : Propriétés physiques des différents adsorbats : dimensions (d / nm), température critique (T_c / K) [16], pression critique (p_c / MPa) [16], pression de vapeur saturante (p₀ / kPa) [16], section d'encombrement (σ / nm²) [11], enthalpie de liquéfaction (ΔH / kJ mol⁻¹) [16]

❖ Calcul des erreurs commises

Nous avons calculé l'erreur expérimentale commise lors de la mesure au k^{ième} point d'équilibre pour la pression relative p_r, en prenant en compte les évaluations du coefficient M (volume froid), des volumes de cellule et d'introduction ainsi que des erreurs de mesure de pression induites par les jauges. Les calculs d'erreur sur différentes isothermes d'adsorption ont montré que l'erreur totale est plus importante pour les isothermes d'adsorption d'azote, car les pressions d'introduction et d'équilibre sont plus grandes que celles des isothermes d'adsorption de méthane. Ceci est aussi le cas pour les échantillons peu poreux, car la différence entre les pressions introduite et d'équilibre est faible. Dans nos conditions d'expérience, on peut considérer que l'erreur commise lors de l'évaluation du volume adsorbé est de quelques %.

1.2 Modèles et théories de l'adsorption

Le but de nos études d'adsorption de gaz sur un solide est d'obtenir les caractéristiques de la texture poreuse (de quelques dizaines de nanomètres à quelques angströms). Nous avons utilisé différentes méthodes d'analyses des données qui permettent chacune d'obtenir des informations spécifiques. La théorie BET appliquée à

des isothermes d'adsorption de type II permet d'estimer l'énergie d'interaction entre le gaz et le solide ainsi que la surface totale de l'échantillon. La méthode de Dubinin-Radushkevich, appliquée à un solide microporeux, permet d'estimer l'énergie d'interaction entre le gaz et le solide ainsi que le volume des micropores. Le modèle de Stoeckli et la théorie de la fonctionnelle de la densité permettent d'obtenir des informations sur la distribution de taille des pores. L'objectif de cette partie est de décrire les fondements de ces modèles et d'en préciser les limites dans le cadre de l'étude de nos échantillons.

1.2.1 Théorie de Langmuir et de Brunauer Emmet et Teller

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918 [17]. Le modèle repose sur trois hypothèses :

- l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche,
- la surface est uniforme et tous les sites sont équivalents,
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

La Figure 1.12 représente une configuration proposée par la théorie de Langmuir.

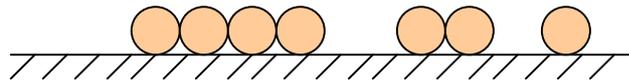


Figure 1.12 : Modèle d'adsorption de Langmuir

La variation de l'adsorption avec la pression résulte de la mise en place graduelle d'une monocouche de gaz adsorbé. La surface solide est vue comme une suite de N sites sur lesquels une seule molécule de gaz peut s'adsorber. L'équilibre dynamique entre les molécules qui atteignent la surface et celles qui la quittent permet d'évaluer l'adsorption. Le taux de recouvrement est alors défini par $\theta = N_a / N$, N_a étant le nombre de molécules adsorbées. Lorsque la monocouche est formée on a : $\theta = 1$.

Le taux d'adsorption $(d\theta/dt)_{\text{ads}}$ est proportionnel à la pression p et au nombre de sites vacants exprimé par $(1-\theta)$:

$$(1.7) \quad (d\theta/dt)_{\text{ads}} = k_a p (1 - \theta)$$

D'un autre côté, le taux de désorption $(d\theta/dt)_{des}$ est proportionnel au nombre de molécules adsorbées ($N\theta$) et dépend de l'énergie d'activation (E') qui, dans un modèle simple, est équivalente à une énergie d'adsorption :

$$(1.8) \quad (d\theta/dt)_{des} = k_d \theta \exp(-E'/RT)$$

Dans le cas idéal, l'énergie d'activation est constante pour un couple gaz-solide donné. La probabilité de désorption d'une molécule adsorbée est alors indépendante du taux de recouvrement de la surface.

A l'équilibre dynamique les taux d'adsorption (1.7) et de désorption (1.8) sont égaux, ce qui conduit à l'équation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir :

$$(1.9) \quad \theta = b p / (1 + b p) \text{ avec } b = k_a \exp(E'/RT) / k_d$$

Ce modèle ne prend pas en compte les phénomènes d'interaction entre molécules d'adsorbat et considère une adsorption uniquement monocouche.

Pour généraliser la théorie de Langmuir à des molécules adsorbées en multicouche, Brunauer, Emmet et Teller [18] ont développé un modèle ultérieurement appelé modèle BET. Les hypothèses de ce modèle sont :

- chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante,
- l'adsorption donne lieu à la formation de plusieurs couches de molécules,
- il existe seulement deux types de sites d'adsorption : les sites sur la surface du solide, d'énergie E_1 et les sites sur la molécule adsorbée, d'énergie E_2 , E_2 représentant l'énergie de liquéfaction ou de condensation de l'adsorbat suivant les conditions.

Ce modèle repose cependant sur une hypothèse simplificatrice : les propriétés d'évaporation et de condensation de l'adsorbat à partir de la deuxième couche, et au-delà, sont les mêmes que celles de la phase dense de l'adsorbat seul.

La Figure 1.13 représente une configuration d'adsorption proposée par le modèle BET.

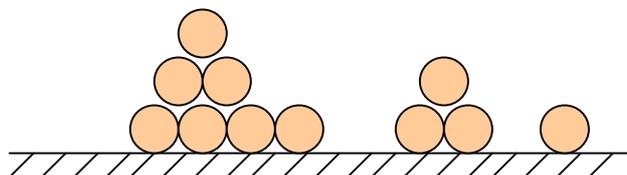


Figure 1.13 : Modèle d'adsorption BET

Le remplissage des couches se fait de manière aléatoire : la couche adsorbée aura donc une épaisseur qui n'est pas uniforme. Si on fait l'hypothèse qu'à l'équilibre, chaque couche a un rapport constant entre le nombre de sites non occupés et le nombre de sites occupés, alors, on peut affirmer que pour chaque couche le taux d'adsorption sur la surface non occupée est égal au taux de désorption des molécules. En appliquant les relations (1.7) et (1.8) pour les différentes couches, on aboutit à l'équation de BET qui permet de modéliser une isotherme d'adsorption de type II [11].

$$(1.10) \quad \frac{p}{n_a(p^0-p)} = \frac{1}{n_{am}C} + \frac{(C-1)p}{n_{am}C p^0}$$

où n_{am} est la quantité adsorbée pour la monocouche, C la constante BET donnée par l'équation :

$$(1.11) \quad C = \exp((E_1 - E_2) / RT) = \exp(\Delta Q / RT)$$

Le terme ΔQ est la chaleur molaire nette d'adsorption : elle correspond, en référence à l'énergie de condensation E_2 , au surcroît d'énergie de liaison dû à l'interaction avec la surface. Cette énergie est de l'ordre de 5 kJ mol^{-1} pour le couple méthane graphite [19].

Selon (1.10), en traçant $\frac{p_r}{n_a(1-p_r)}$ en fonction de p_r on devrait obtenir une droite

dont la pente a et l'ordonnée à l'origine b permettent d'obtenir la constante BET et la quantité de gaz adsorbée à la formation de la monocouche.

$$(1.12) \quad C = 1 + a / b$$

$$(1.13) \quad n_{am} = 1 / (a + b)$$

Cependant, de façon générale, on obtient une droite uniquement dans le domaine des pressions relatives comprise entre 0,05 et 0,3. La déviation est sans doute due aux hypothèses restrictives du modèle BET.

La pression relative correspondant à la saturation de la monocouche ($p_{r \text{ am}}$) est liée à C par la relation :

$$(1.14) \quad p_{r \text{ am}} = 1 / (C^{0,5} + 1)$$

Si la valeur de C est élevée ($C > 350$), la valeur de la pression relative à la saturation de la monocouche est faible ($p_{r\text{ am}} < 0,05$) et le « genou » de l'isotherme d'adsorption (correspondant au premier point d'inflexion de la courbe) est bien marqué (Figure 1.14a). Ceci revient à montrer que lorsque ΔQ est grand, la surface est attractive. Inversement, lorsque la valeur de C est faible ($C < 20$) la valeur de la pression relative à la saturation de la monocouche est élevée ($p_{r\text{ am}} > 0,18$) et le genou de l'isotherme d'adsorption est moins clairement défini (Figure 1.14a). Lorsque la valeur de C augmente l'isotherme d'adsorption se décale vers les basses pressions relatives (Figure 1.14b) et la courbure due au point d'inflexion est plus marqué.

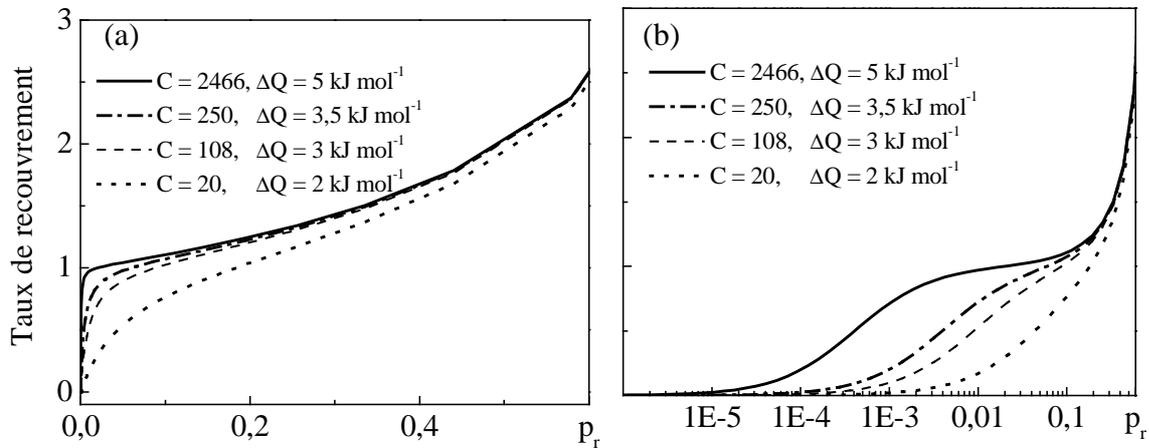


Figure 1.14 : Réseau d'isothermes d'adsorption à 77 K calculées à partir de (1.10) pour $n_{\text{am}} = 1$ et $C = 2466$, $C = 250$, $C = 108$, $C = 20$

Dans ce modèle, l'aire spécifique de la surface totale de l'adsorbant (a_{BET}), appelée dans la suite aire spécifique BET, est estimée par la quantité adsorbée pour la monocouche multipliée par la section d'encombrement de la molécule adsorbée et est obtenue par la relation :

$$(1.15) \quad a_{\text{BET}} = \mathcal{N} \sigma n_{\text{am}} / m_s$$

où m_s est la masse du solide, \mathcal{N} est la constante d'Avogadro et σ est la section d'encombrement de la molécule sonde.

Si la quantité adsorbée à la formation de la monocouche est exprimée en volume occupé dans les conditions STP (V_{am}) alors :

$$a_{\text{BET}} = \mathcal{N} \sigma V_{\text{am}} / (m_s V_m) \text{ où } V_m \text{ est le volume molaire}$$

Pour les isothermes d'adsorption

$$\text{de méthane : } a_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1}) = 4,71 V_{\text{am}} (\text{cm}^3 \text{ STP}), \text{ car } \sigma = 0,176 \text{ nm}^2$$

$$\text{d'azote : } a_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1}) = 4,34 V_{\text{am}} (\text{cm}^3 \text{ STP}), \text{ car } \sigma = 0,162 \text{ nm}^2$$

Les isothermes d'adsorption normalisées, ou exprimées en taux de recouvrement, sont celles pour lesquelles on trace $\theta = V_a / V_{am}$ en fonction de la pression ou de la pression relative.

Comme nous l'avons énoncé précédemment, le modèle BET est essentiellement adapté à la description des isothermes d'adsorption de type II, c'est-à-dire à l'adsorption multicouche qui a lieu sur la surface externe. Si l'échantillon n'est pas microporeux, la surface spécifique BET représente l'estimation de la surface externe. Cependant ce modèle peut aussi être appliqué à des échantillons microporeux (type I), dans ce cas ce modèle fournit seulement une estimation de la surface spécifique totale des échantillons [20], qui a l'avantage de s'obtenir rapidement et de fournir une première comparaison entre des échantillons. Nous caractériserons donc à l'aide de a_{BET} la capacité d'adsorption des échantillons, pour lesquels les isothermes d'adsorption sont de type I ou de type II, capacité qui est schématiquement repérée par la hauteur des paliers des isothermes d'adsorption.

L'erreur, commise lors de l'évaluation expérimentale du volume adsorbé, cumulée à celle de la détermination du volume adsorbé à la monocouche (erreur sur l'évaluation de droite BET) est de l'ordre de 10 %. Pour la détermination de l'aire spécifique BET, il existe une autre source d'incertitude liée à la connaissance de la section d'encombrement.

1.2.2 Modèle de Dubinin Radushkevich

Le modèle du remplissage des micropores développé par M. M. Dubinin dans les années 40 a contribué à la description de l'adsorption dans les solides microporeux. L'avantage majeur de ce modèle est qu'il utilise des paramètres indépendants de la température, à l'exception de p_0 , ce qui permet de décrire les isothermes d'adsorption avec un minimum de données. Il est basé sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel d'adsorption. Ce potentiel représente le changement d'énergie libre entre la phase liquide (ou solide suivant les conditions d'adsorbant et de température) et la phase adsorbée (à température T et à pression d'équilibre p), en supposant que la phase adsorbée et la phase vapeur soient en équilibre. Ce potentiel d'adsorption (A) est défini par [21] :

$$(1.16) \quad A = -RT \ln(p_r)$$

Pour un couple adsorbat-adsorbant, si on représente pour différentes températures le rapport entre la quantité adsorbée à la pression p et la quantité adsorbée dans les micropores en fonction du potentiel d'adsorption, on obtient une seule courbe, appelée courbe caractéristique. De plus, pour un adsorbant microporeux donné, les courbes caractéristiques de différents adsorbats peuvent être superposées au moyen d'un paramètre spécifique β appelé coefficient d'affinité. Par convention, le benzène est la référence et $\beta(\text{C}_6\text{H}_6) = 1$. L'influence de l'adsorbant est reflétée par une énergie qui est caractéristique du solide (E_0). L'énergie caractéristique (E) dépend du couple adsorbat-adsorbant et s'écrit $E = \beta E_0$.

L'énergie E_0 (kJ mol^{-1}) est reliée de façon empirique à la largeur de pore moyenne L_0 (nm) par la relation [22, 23] :

$$(1.17) \quad L_0 = 10,8 / (11,4 - E_0)$$

En 1947, Dubinin et Radushkevich ont proposé une relation permettant de décrire l'adsorption de molécules organiques sur les charbons actifs [24]. L'équation de Dubinin-Radushkevich (DR) s'écrit :

$$(1.18) \quad n_a = N_0 \exp(- (A / \beta E_0)^2)$$

où N_0 est la quantité molaire maximale adsorbée.

Si la quantité adsorbée est exprimée en volume adsorbé (V_a), la relation de Dubinin-Radushkevich (DR) s'écrit en fonction du volume des micropores (V_0) :

$$(1.19) \quad V_a = V_0 \exp(- (A / \beta E_0)^2)$$

Dans la suite de ce manuscrit la quantité adsorbée sera exprimée en volume dans les conditions STP ($V' / \text{cm}^3 \text{ STP g}^{-1}$), la conversion s'effectue à partir de la densité de l'adsorbat à la température de l'adsorbant, ici 77 K.

Pour les isothermes d'adsorption

de méthane : $V (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}) = 0,00154 \times V'$, car $\rho = 28,88 \text{ mol l}^{-1}$

d'azote : $V (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}) = 0,00163 \times V'$, car $\rho = 27,37 \text{ mol l}^{-1}$

Pour généraliser la relation de Dubinin-Radushkevich, il a été introduit un paramètre (k) influant sur la distribution de taille des pores; cette équation est appelée équation de Dubinin-Astakhov [25] :

$$(1.20) \quad V_a = V_0 \exp(- (A / \beta E_0)^k)$$

Il a été démontré que ce dernier modèle est également valable pour décrire l'adsorption sur des surfaces non poreuses [22].

En écrivant autrement la relation (1.19) on obtient :

$$(1.21) \quad \ln (V_a) = \ln (V_0) - (A / E)^2 \text{ avec } E = \beta E_0$$

Selon la relation de DR décrite par l'équation (1.21) nous devrions obtenir une droite sur l'ensemble des pressions relatives, dont la pente a et l'ordonnée à l'origine b permettent d'obtenir le volume des micropores et l'énergie E .

$$(1.22) \quad V_0 = \exp (b)$$

$$(1.23) \quad E = \beta E_0 = - (1 / a)^{0,5}$$

La méthode qui permet d'estimer le volume des micropores et l'énergie du système à partir de (1.19) (1.22) et (1.23) sera appelée dans la suite méthode DR.

Or, en pratique, si on trace $\ln (V_a)$ en fonction de A^2 , tracé appelé dans la suite DR-plot, on obtient une droite dans le domaine des pressions relatives compris entre 10^{-5} et 0,05. L'écart à la linéarité pour les hauts potentiels (correspondant aux basses pressions relatives) peut être dû à la mesure de points hors équilibre ou à une hétérogénéité de surface faisant intervenir d'autres énergies que l'énergie caractéristique E . L'écart à la linéarité pour les bas potentiels (correspondant aux hautes pressions relatives) est en général dû à l'adsorption multicouche qui peut faire intervenir d'autres énergies que l'énergie E . Dans le cas où une adsorption multicouche sur la surface externe a lieu, l'isotherme d'adsorption est de type II. Afin d'analyser correctement par la méthode DR ce type d'isotherme, il est nécessaire de retirer la contribution de l'adsorption sur la surface externe à chaque point de l'isotherme d'adsorption. On retrouve ainsi une isotherme d'adsorption de type I ou plus généralement une isotherme dont le palier est plus horizontal que l'isotherme initiale. L'aire de la surface externe peut être obtenue par la méthode comparative dite méthode α_s .

1.2.3 Méthode comparative α_s

L'évaluation de l'aire externe a été proposée par Lippens et de Boer [26] par la « méthode t » qui consiste à comparer les épaisseurs de la couche adsorbée sur un adsorbant (t) à une certaine pression relative, avec l'épaisseur de la couche adsorbée sur un solide non poreux pris pour référence à la même pression relative. La couche adsorbée est supposée être en phase liquide, ou solide suivant l'adsorbat et la

température, et chaque couche est supposée avoir la même épaisseur. Pour déterminer la quantité adsorbée, la « méthode t » fait intervenir V_{am} , obtenue par la méthode BET. Nous avons précédemment noté les restrictions qu'impose le modèle BET. La « méthode t » a cependant permis de mettre en évidence une relation entre les surfaces totales et les quantités adsorbées de l'échantillon à caractériser ($a_{éch}$ et $n_{éch}$) et du matériau de référence ($a_{réf}$ et $n_{réf}$) :

$$(1.24) \quad a_{éch} / a_{réf} = n_{éch} t_{réf} / (t_{éch} n_{réf}) \text{ avec } t_{réf} = \theta d'$$

où d' est l'épaisseur d'une couche d'adsorbant et θ est le taux de recouvrement.

Pour ne pas utiliser le résultat du modèle BET, Sing [27] propose de modifier la « méthode t » en ne faisant plus intervenir V_{am} mais la quantité adsorbée à la pression relative de 0,4 ($V_{0,4}$). La quantité α_s d'un échantillon est alors définie par la relation :

$$(1.25) \quad \alpha_s = V_a / V_{0,4}$$

La courbe représentant α_s en fonction de p_r pour un échantillon non poreux pris comme référence est appelée « α_s -curve » de référence. On peut déduire de l'ordonnée à l'origine de la partie linéaire de cette courbe l'aire de la surface externe de l'échantillon de référence. Comme l'échantillon de référence n'est pas poreux, l'aire de sa surface externe devrait théoriquement être égale à son aire spécifique BET.

Pour caractériser un échantillon par la méthode α_s , il faut disposer d'une courbe α_s de référence obtenue avec un adsorbant non poreux de même nature chimique que l'échantillon. La courbe dite α_s -plot est la représentation paramétrée par p_r du α_s de l'échantillon ($\alpha_{s, éch}$) en fonction du α_s du matériau de référence ($\alpha_{s, réf}$). Cette courbe est obtenue en pratique par l'interpolation des points de l'isotherme d'adsorption de référence aux pressions relatives de l'isotherme d'adsorption de l'échantillon que l'on cherche à caractériser. La Figure 1.15 représente l'allure générale d'une courbe α_s -plot.

Les ruptures de pente de la courbe traduisent, tout comme les ruptures de pente des isothermes d'adsorption, des changements d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant [28]. L'allure de la courbe permet ainsi d'avoir des informations sur le type de pores de l'échantillon. De manière générale dans le cas d'échantillon poreux, les portions linéaires représentées sur la Figure 1.15 nous permettent de déduire les volumes des ultramicropores et des supermicropores, ainsi que les aires de la surface externe et des supermicropores.

Le début de la courbe correspond à l'adsorption de gaz à des pressions relatives de l'ordre de 10^{-6} dans les pores les plus étroits : les ultramicropores. Pour des valeurs de α_s inférieures à 0,5, on peut parfois observer une portion linéaire correspondant à une adsorption multicouche sur les surfaces des supermicropores. L'intersection de cette portion linéaire avec l'axe des ordonnées permet d'obtenir le volume d'ultramicropores ($V_{u\ \mu}$) [29]. Si il existe une portion linéaire pour des valeurs de α_s supérieures à 0,5, alors cette portion traduit l'adsorption multicouche sur la surface externe. La quantité de micropores (V_{μ}) est alors donnée par l'intersection de la partie linéaire avec l'axe des ordonnées. Cette partie linéaire est décrite par l'équation :

$$(1.26) \quad \alpha_{s, \text{éch}} = \alpha_0 + \eta \alpha_{s, \text{réf}}$$

où η est la pente de la partie linéaire pour $\alpha_s > 0,5$ et α_0 est le rapport du volume de micropores au volume adsorbé à $p_r = 0,4$:

$$(1.27) \quad V_{\mu} = \alpha_0 V_{0,4 \text{ éch}}$$

On déduit l'aire de la surface externe de l'échantillon (S_e) par l'expression précédente et par (1.24) :

$$(1.28) \quad S_e = \eta a_{\text{BET, réf}} V_{0,4 \text{ éch}} / V_{0,4 \text{ réf}}$$

L'erreur sur S_e peut provenir de l'interpolation nécessaire au α_s -plot, ainsi que de la mauvaise évaluation des pentes des α_s -plot. Elle se cumule à l'erreur de l'évaluation de l'aire de la surface externe de l'échantillon de référence, et est estimée pour chaque échantillon. De manière générale, pour notre étude l'incertitude sur S_e est de l'ordre de 20 %. Cette incertitude est cohérente avec celle estimée lors de précédentes études [30].

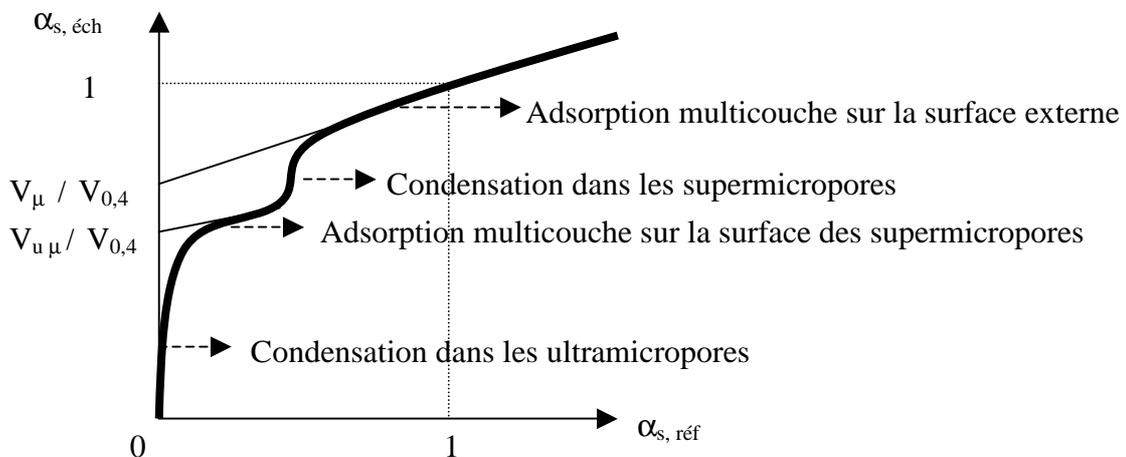


Figure 1.15 : Représentation d'une courbe dite α_s -plot

A cette étape, les modèles utilisés nous permettent d'accéder au volume des micropores ainsi qu'à la surface externe. Dans le but de caractériser plus complètement la porosité d'un échantillon, il paraît primordial d'étudier la distribution de taille des pores $f(L)$. En se basant sur l'expression intégrale de la quantité adsorbée :

$$(1.29) \quad V_a(p) = \int f(L) N(L,p) dL$$

où $N(L,p)$ est la quantité adsorbée dans un pore de largeur L et à la pression p .

Pour obtenir la quantité adsorbée dans un pore de largeur L il est nécessaire d'émettre certaines hypothèses de modélisation. Dans le modèle de Dubinin-Radushkevich, la surface est considérée comme homogène et d'énergie (E_0) correspondant à la largeur de pore (L_0) de l'expression (1.17). Pour décrire l'hétérogénéité de largeur des micropores, Dubinin et Stoeckli ont établi l'équation de Dubinin-Stoeckli. Le modèle de Stoeckli [31] permet de faire des hypothèses sur la forme générale de l'isotherme d'adsorption dans un pore de largeur L . Il existe aussi des méthodes statistiques telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité et les simulations Monte Carlo qui sont actuellement plus développées en recherche.

1.2.4 Modèle de Stoeckli (St- Γ)

Le modèle de Stoeckli, appelé dans la suite modèle St- Γ , est basé sur une allure de distribution imposée de micropores de type Gamma dépendant de paramètres ajustables (v , a) et de la fonction gamma (Γ) :

$$(1.30) \quad f(L) = 3 V_0 L^{3v-1} a^v \exp(-a L^3) / \Gamma(v)$$

où V_0 est le volume des micropores défini dans l'équation (1.19). Cette distribution est centrée sur L_{max} . L'adsorption locale dans un pore est supposée suivre une loi analogue à celle de Dubinin-Astakhov (1.20) avec $k = 3$. Ainsi l'équation de l'isotherme d'adsorption totale est :

$$(1.31) \quad V_a = V_0 \{ a / [a + (A / (L_0 \Gamma E))^3] \}^v$$

où E est l'énergie caractéristique définie par (1.23), $L_0 \Gamma$ est une largeur de pore correspondant à l'énergie E , cette largeur de pore est a priori la largeur L_0 définie par (1.17). L'isotherme d'adsorption reconstruite à partir de l'équation (1.31) est appelée dans la suite isotherme d'adsorption de Stoeckli.

Dans de nombreux cas, la distribution de taille des pores obtenue est alors en bon accord avec celle obtenue par les résultats issus de la calorimétrie d'immersion [23]. Cette technique permet en effet de mesurer l'énergie dégagée sous forme de chaleur (enthalpie) et le dégagement de chaleur est directement proportionnel à la surface d'un solide. Connaissant la chaleur dégagée par unité de surface pour un liquide donné, la calorimétrie d'immersion permet de déterminer le volume des micropores ainsi que l'aire de la surface externe du solide. Nous n'avons pas pu réaliser de calorimétrie d'immersion car cette technique nécessite une quantité importante d'échantillon.

La distribution est calculée pour des largeurs de pores discrètes (L_j). Nous introduisons $g(L_i)$ qui est la distribution cumulée jusqu'à L_i , normalisée à la distribution cumulée à une largeur de pore de 2 nm (L_{i0}) :

$$(1.32) \quad g(L_i) = \frac{\sum_{j=1}^i f(L_j)}{\sum_{j=1}^{i_0} f(L_j)}$$

Ce type de normalisation sera appelé dans la suite normalisation à 2 nm.

La distribution normalisée à 2 nm ($h(L_i)$) est par définition :

$$(1.33) \quad h(L_i) = f(L_i) / \sum_{j=1}^{i_0} f(L_j)$$

Pour appliquer la relation (1.31) il est nécessaire de connaître les paramètres V_0 , E et $L_0 \Gamma$. Les quantités V_0 et E sont déterminées par l'ajustement de l'équation de Dubinin-Radushkevich (1.19) sur l'isotherme d'adsorption dont on cherche à caractériser les pores. Les paramètres de l'ajustement exprimés dans (1.31) sont a , v , et $L_0 \Gamma$. Nous considérerons que l'ajustement est optimal lorsque la somme des écarts entre, d'une part les points de l'isotherme d'adsorption expérimentale et, d'autre part ceux de l'isotherme d'adsorption de Stoeckli, est la plus faible pour la gamme de pressions relatives pour laquelle on a effectué l'ajustement de la partie linéaire du tracé DR. Nous imposons des critères de validité de l'ajustement : d'une part on doit avoir $L_0 \Gamma \sim L_{\max} \sim L_0$ (de l'expression (1.17)) et d'autre part, à la limite entre les ultramicropores et les supermicropores la distribution cumulée normalisée à 2 nm doit être environ égale au pourcentage d'ultramicropores issu de la méthode α_s . Nous rappelons ici que la limite entre les ultramicropores et les supermicropores est de 0,7 nm pour l'azote et de 1,3 nm pour le méthane. Les ajustements sont réalisés avec le logiciel EXCEL. La méthode

permettant d'aboutir à la distribution de taille des pores sera appelée dans la suite méthode St- Γ .

On peut aussi reconstituer une isotherme d'adsorption d'un autre adsorbat dont on n'a pas réalisé l'isotherme d'adsorption : il faut alors se baser sur l'isotherme d'adsorption de benzène à 273 K et sur β avec $E = \beta E_0(\text{C}_6\text{H}_6)$, $V_0 = V_0(\text{C}_6\text{H}_6)$. Il est nécessaire de noter la température à laquelle V_0 et E ont été obtenus. Même si l'équation (1.19) ne dépend pas de la température, cette indépendance est valable uniquement sur un certain domaine de température qui est de l'ordre de 40 K pour le benzène [23]. Le paramètre β quant à lui, peut être connu par les tables qui sont données dans la littérature [30, 32, 33] ($\beta = 0,34$ pour l'azote).

La méthode St- Γ est une méthode purement empirique, et nous avons aussi choisi d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité qui est un modèle permettant de tenir compte de la physique d'interaction adsorbat-adsorbant.

1.2.5 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Pour la description par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), nous avons utilisé le couple azote-graphite comme couple adsorbat-adsorbant. La structure intrinsèque des échantillons carbonés que nous avons étudiés implique un réseau de pores interconnectés et une hétérogénéité chimique des parois qui peut être due aux défauts de surface, aux groupes fonctionnels de surface, à la forme des pores et/ou à la largeur des pores. Cependant, un modèle réaliste des matériaux carbonés étant trop complexe, nous avons fait les hypothèses généralement admises pour des matériaux voisins :

- le carbone possède des pores en forme de fente,
- la longueur du pore est infinie,
- la concentration des groupements fonctionnels de surface est négligée.

Le pore individuel est représenté par deux plans graphitiques infinis séparés par une largeur (L), qui est la distance séparant les centres des deux surfaces de carbone (Figure 1.16). En utilisant de telles conditions pour les plans de graphite, on suppose qu'il n'y a pas d'influence de la connectivité des pores. Il a aussi été supposé que la surface des plans de graphène est rigide et chimiquement homogène. Chaque pore est

débouchant et est en contact avec toutes les molécules d'azote. Les plans de graphène sont séparés par une distance uniforme ($\Delta=0,335$ nm).

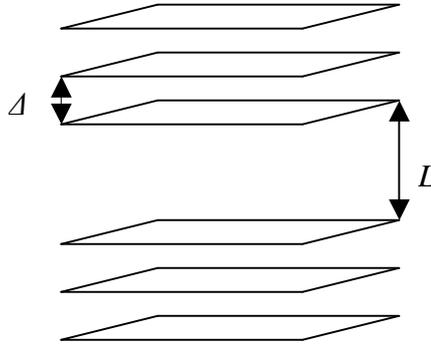


Figure 1.16 : Modèle de pores en forme de fente

Le potentiel d'interaction entre molécules d'azote (potentiel fluide-fluide, Φ_{ff}), et le potentiel entre deux carbones appartenant à deux plans de graphène (potentiel solide-solide, Φ_{ss}) sont représentés par un potentiel de Lennard-Jones 12-6 [4].

Le potentiel d'interaction entre solide et fluide, Φ_{sf} , est décrit par le potentiel de Steele 10-4-3 [34] qui suppose que le nombre de feuillets composant les murs est infini :

$$(1.34) \quad \Phi_{sf} = 2 \pi \varepsilon_{sf} \rho_s \sigma_{sf}^2 \Delta \left[2 \sigma_{sf}^{10} / (5 z^{10}) - (\sigma_{sf} / z)^4 - \sigma_{sf}^4 / (3 \Delta (z + 0,61 \Delta)^3) \right]$$

où z est la distance entre la surface de graphite et la molécule fluide, ρ_s est la densité du graphite, σ_{sf} et ε_{sf} sont respectivement, la distance de contact et la profondeur du puits de potentiel entre un atome de carbone et une molécule d'azote. L'hypothèse du nombre infini de feuillets composant les murs est justifiée car les interactions entre les molécules adsorbées et les feuillets situés au-delà de la troisième couche sont négligeables.

La molécule d'azote interagit avec les deux côtés du pore plan et le potentiel extérieur total est donc V_{ext} :

$$(1.35) \quad V_{ext}(z) = \Phi_{sf}(z) + \Phi_{sf}(L - z)$$

Pour ce système, l'ensemble grand canonique incarne la description appropriée de la thermodynamique. Dans cet ensemble, le potentiel chimique μ , la température T , et le volume des pores V sont fixés et spécifiés. Le système étudié est ouvert, l'équilibre

est défini par le minimum de la fonctionnelle du grand potentiel Ω du fluide dont l'expression est :

$$(1.36) \quad \Omega [\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] - \int \rho(\mathbf{r}) [\mu - V_{\text{ext}}] d\mathbf{r}$$

où F est la fonctionnelle de l'énergie libre d'Helmholtz, qui est une fonction intrinsèque au fluide, $\rho(\mathbf{r})$ est la densité locale du fluide à la position \mathbf{r} et l'intégration a lieu sur le volume V du pore.

La fonctionnelle F caractérise les interactions fluide-fluide. Ce terme peut être séparé en un terme attractif, un terme répulsif et un terme de gaz parfait. Le terme répulsif est calculé en faisant l'hypothèse de sphères dures. Ce terme peut être divisé en deux parties : l'un provenant de l'hypothèse d'un profil de densité dépendant uniquement de la position \mathbf{r} et l'autre provenant de la contribution des éléments qui sont autour de \mathbf{r} et qui influent aussi sur le profil de densité. Cette dernière contribution provient d'un calcul non local des interactions possibles. Il s'agit d'un terme difficile à exprimer et dont les développements ont été réalisés dans la littérature [35-37].

Lorsque le potentiel extérieur varie, la densité du fluide varie et tous les éléments de l'expression (1.36) varient aussi. Le minimum global du grand potentiel correspond à l'équilibre du profil de densité du système. La minimisation est répétée pour plusieurs valeurs de μ (correspondant à p_r). La Figure 1.17 montre les profils de densité obtenus pour plusieurs valeurs de μ dans un pore de 4,2 nm de diamètre. On voit les différentes couches d'azote adsorbées, on remarque que pour la plus petite valeur de μ on observe seulement deux couches adsorbées. La quantité adsorbée à la pression p dans un pore de largeur L est calculée en utilisant le profil de la densité du fluide dans ce pore à la pression p et la section d'encombrement de la molécule fluide.

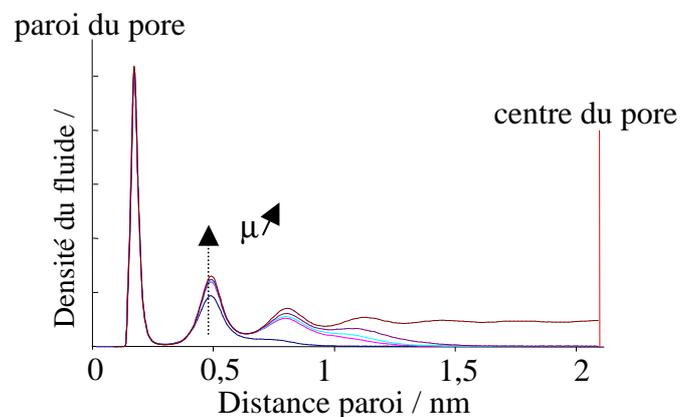


Figure 1.17 : Profil de densité de molécules d'azote dans un pore de diamètre 4,2 nm dont les parois sont en graphite

En pratique, nous calculons 77 isothermes d'adsorption pour des largeurs de pore discrètes allant de 0,4 nm à 9,2 nm. Le pas entre chaque largeur de pore (en nm) est de 0,02 nm pour $0,4 < L < 1,2$, de 0,1 pour $1,3 < L < 2$, de 0,2 pour $2 < L < 6$, et de 0,4 pour $6 < L < 9,2$. On obtient ainsi un réseau d'isothermes d'adsorption.

Ayant 77 coefficients inconnus et 196 équations données par l'égalité des volumes adsorbés pour 196 pressions relatives, il existe une infinité de solutions vérifiant la minimisation du grand potentiel et la relation (1.29). En faisant des hypothèses sur la distribution des tailles de pores, les choix seront plus restreints. Dans le cas des matériaux carbonés subissant un processus d'activation, les pores sont créés par cette activation si bien qu'ils se répartissent de façon homogène autour de largeur(s) prédominante(s) [38]. Nous avons par analogie choisi de prendre $f(L)$ sous la forme de la somme de lorentziennes et nous avons a priori choisi d'imposer que les positions des maxima des lorentziennes soient situées dans les zones de pores définies par l'IUPAC pour l'azote : 0 - 0,72 nm pour les ultramicropores, 0,72 - 2 nm pour les supermicropores, 2 - 9,2 nm pour une partie des mésopores.

De nombreux travaux ont montré la présence d'un creux dans la distribution de taille des pores aux alentours de 1 nm provenant des paramètres d'interactions [39], les distributions lorentziennes nous permettront ainsi d'imposer la présence des pores de 1 nm.

Les techniques précédentes visent à obtenir la distribution de taille des pores dans le domaine des micropores et des mésopores inférieurs à 9,2 nm. Dans le cas de matériaux possédant des mésopores et des macropores, il est aussi intéressant de caractériser leur typologie. Nous avons pour cela réalisé des expériences visant à caractériser la mésoporosité.

2 Caractérisation de la mésoporosité

Lorsqu'une isotherme d'adsorption est réalisée, la phase adsorbée forme un ménisque. Il existe une différence de pression de part et d'autre de ce ménisque. Les paramètres de cette différence de pression sont essentiellement un angle ϕ entre la surface du ménisque et la surface du solide et une tension superficielle du ménisque (γ). La Figure 1.18 montre un pore cylindrique dans lequel est représenté un ménisque.

L'équation de Kelvin permet d'écrire cette différence de pression pour un pore cylindrique de rayon r [40] et pour un angle de mouillage nul ($\phi = 0$).

$$(1.37) \quad \ln(p/p_0) = - 2 \gamma V_m / (rRT)$$

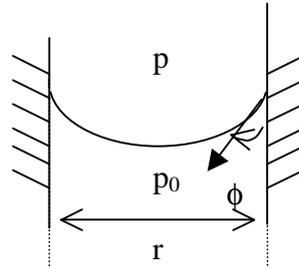


Figure 1.18 : Paramètres de l'équation de Kelvin pour un pore cylindrique

Pour des pores en forme de fente de dimension L et pour un angle de mouillage nul ($\phi = 0$), l'équation de Kelvin devient :

$$(1.38) \quad \ln(p/p_0) = - 2 \gamma V_m / (LRT)$$

❖ Description des boucles d'hystérésis des isothermes d'adsorption

La Figure 1.19 représente une isotherme d'adsorption de type IV, isotherme d'adsorption ressemblant à une isotherme d'adsorption de type II mais présentant une boucle d'hystérésis entre l'adsorption et la désorption. Le long de la branche ABF, l'adsorption multicouche sur les parois des murs a lieu : le processus est réversible et il n'y a pas d'hystérésis. Le long de la branche FCD, il y a condensation capillaire. La pression d'adsorption (p_{ads}) à l'intérieur d'un pore cylindrique de rayon r où l'angle de contact est nul est :

$$(1.39) \quad \ln(p_{ads}/p_0) = - \gamma V_m / (rRT)$$

L'épaisseur de la multicouche croît avec la pression jusqu'au point D, où les pores sont complètement remplis par l'adsorbat qui est à l'état liquide. Puis, le volume adsorbé augmente peu et fait apparaître le plateau au-delà de D. Quand l'adsorbat est désorbé du système à partir du point D, la branche de désorption DEF est empruntée. Le liquide dans un pore cylindrique de rayon r où l'angle de mouillage est nul commence à s'évaporer dès que la pression d'équilibre du système est atteinte une pression critique (p_{des}), donnée par l'équation de Kelvin définie par (1.38) :

$$(1.40) \quad \ln(p_{\text{des}}/p_0) = - 2 \gamma V_m / (rRT)$$

Lorsque le fluide est de l'azote et que l'isotherme d'adsorption est réalisée à 77 K on a alors : $\ln(p_{\text{des}}/p_0) = - 0,955 / r$

Les pressions d'adsorption et de désorption sont donc différentes, donnant lieu à une boucle d'hystérésis. On peut distinguer plusieurs sortes d'hystérésis définies dans la Figure 1.20.

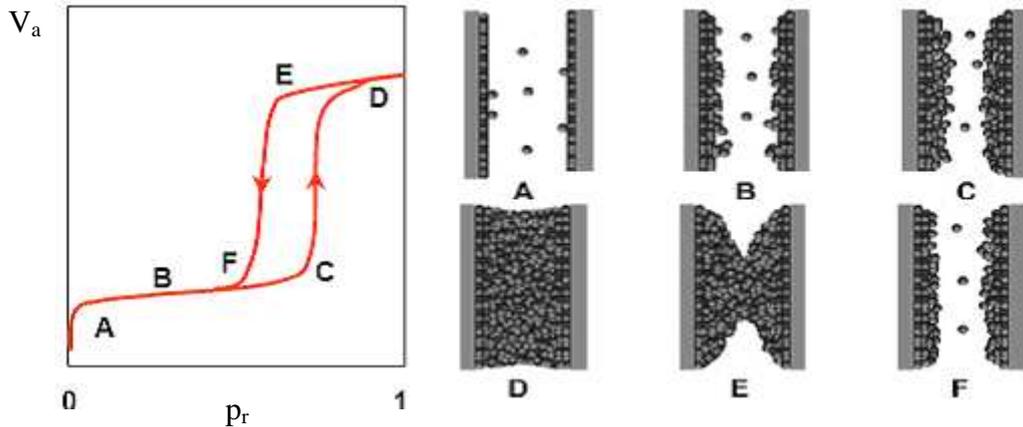


Figure 1.19 : Isotherme de type IV et représentation schématique du remplissage des pores [41]

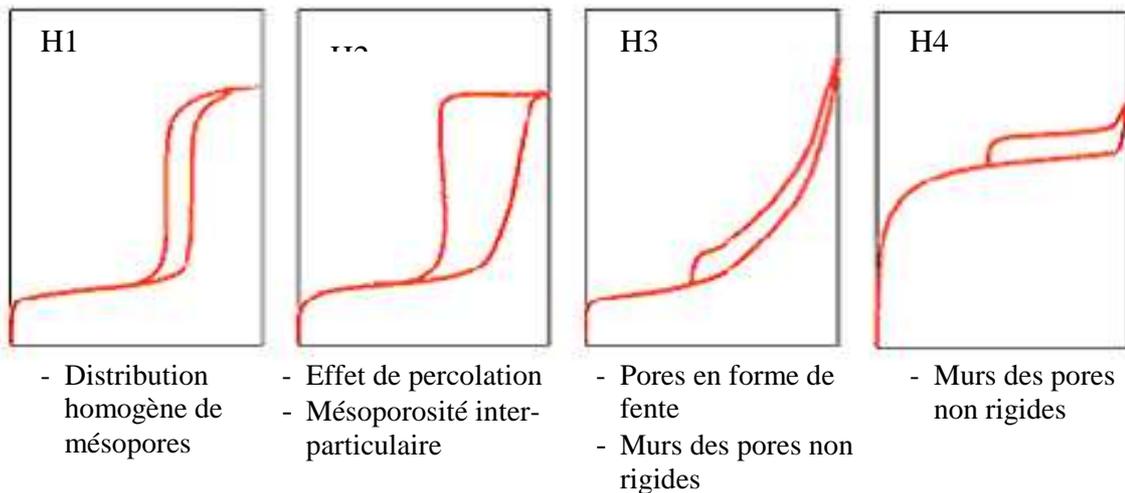


Figure 1.20 : Boucles d'hystérésis observées pour les isothermes d'adsorption

La boucle d'hystérésis H1 est observée dans le cas où le matériau est composé de mésopores d'une largeur homogène. La boucle d'hystérésis H2 est observée dans le cas d'un matériau où des constriction bloquent l'accès à des pores plus grands et empêchent donc le gaz de désorber, si bien que par un effet de percolation l'ensemble des pores désorbe pour la même pression relative. Ce type d'hystérésis peut aussi être

attribué à une condensation du fluide qui a lieu entre des particules. La boucle d'hystérésis H3 peut être attribuée à une condensation capillaire qui a lieu dans une texture non rigide, cette boucle n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie. Ce type d'hystérésis est aussi observé pour des pores en forme de fente. La boucle d'hystérésis H4 est souvent observée pour des adsorbants microporeux ayant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide, et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

3 Méthodes d'analyse de la texture, de la microtexture et de la structure atomique

Pour caractériser la texture et la microtexture des échantillons, nous avons utilisé les Microscopies Electroniques à Balayage (MEB) et à Transmission (MET) qui donnent des informations par l'intermédiaire d'un faisceau d'électrons et permettant d'obtenir des images de l'échelle nanométrique à l'échelle micrométrique, et la microspectrométrie Raman qui donne une information sur quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur et sur une surface d'environ $1 \mu\text{m}^2$. La taille du faisceau sonde permet alors d'obtenir des informations plus ou moins locales. Ces techniques ont l'avantage d'être non destructives et permettent d'obtenir aisément des informations.

3.1 Microscopie électronique

Les microscopies électroniques permettent par l'intermédiaire de l'interaction électrons-matière de reconstruire une image à partir des différents types d'électrons captés, électrons réfléchis pour la MEB (électrons secondaires et rétrodiffusés) et électrons transmis pour la MET. Les techniques MEB et MET permettent d'obtenir des informations complémentaires sur les échantillons.

3.1.1 Microscopie électronique à balayage

Nous avons utilisé le microscope électronique à balayage du centre de microscopie de l'Université de Provence. Cet instrument est le ESEM Philips XL 30 et possède une résolution de 5 nm. Le schéma de principe de l'appareil est présenté dans la Figure 1.21. Les éléments essentiels sont dans l'ordre de parcours des électrons : canon à

électrons, condenseurs, système de balayage, échantillon et détecteurs des électrons rétrodiffusés.

Les électrons rétrodiffusés proviennent d'une profondeur de l'échantillon plus importante que celle des électrons secondaires. Les contrastes peuvent être de type topographique (inclinaison, ombrage, arête ou de pointe) et sont alors dus aux électrons secondaires qui proviennent de pertes d'énergie des électrons incidents, ou de type chimique, et sont alors dus aux électrons rétrodiffusés qui n'ont pas perdu leur énergie. En effet, le coefficient de rétrodiffusion croît avec le numéro atomique.

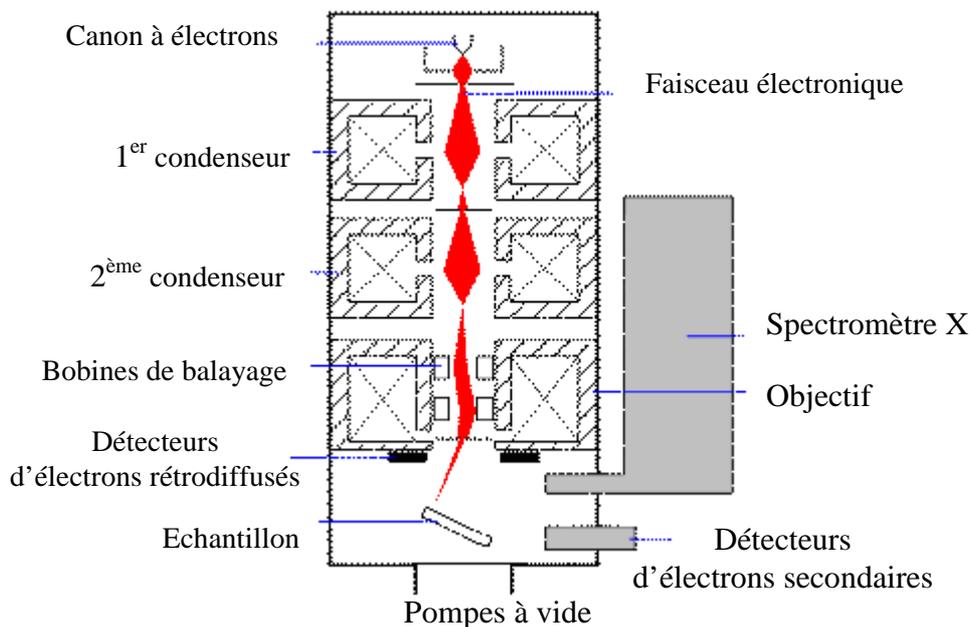


Figure 1.21 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage équipé d'un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

3.1.2 Microscopie électronique à transmission

La MET a été réalisée au laboratoire CP2M (Marseille) et au service commun de Microscopie Electronique (MET) de l'UFR de Chimie (Paris VI) sur des appareils JEOL 2010F, avec une résolution de 0,18 nm, avec un faisceau ayant une taille de 0,2 nm.

Le schéma de principe de l'appareil est présenté dans la Figure 1.22. Les éléments essentiels sont dans l'ordre de parcours des électrons : source d'électrons (1), condenseurs (3), échantillon (4), projection électronique de l'image dans le plan image de l'objectif (7) par une lentille objectif (5).

L'émission des électrons est produite par chauffage d'un filament de tungstène. Un vide secondaire est effectué dans le tube du microscope. La tension accélératrice est

de l'ordre de 200 kV pour le JEOL 2010F, et peut atteindre 1000 kV pour les microscopes les plus performants.

Les lentilles magnétiques, constituées d'une bobine et d'un noyau de fer, focalisent le faisceau d'électrons. La variation de la distance focale permet de faire varier la mise au point et le grandissement (jusqu'à 10^6 fois). Les observations visuelles sont toujours relayées par une prise d'images via une caméra CCD (Charge Coupled Device) placée dans le prolongement de la colonne.

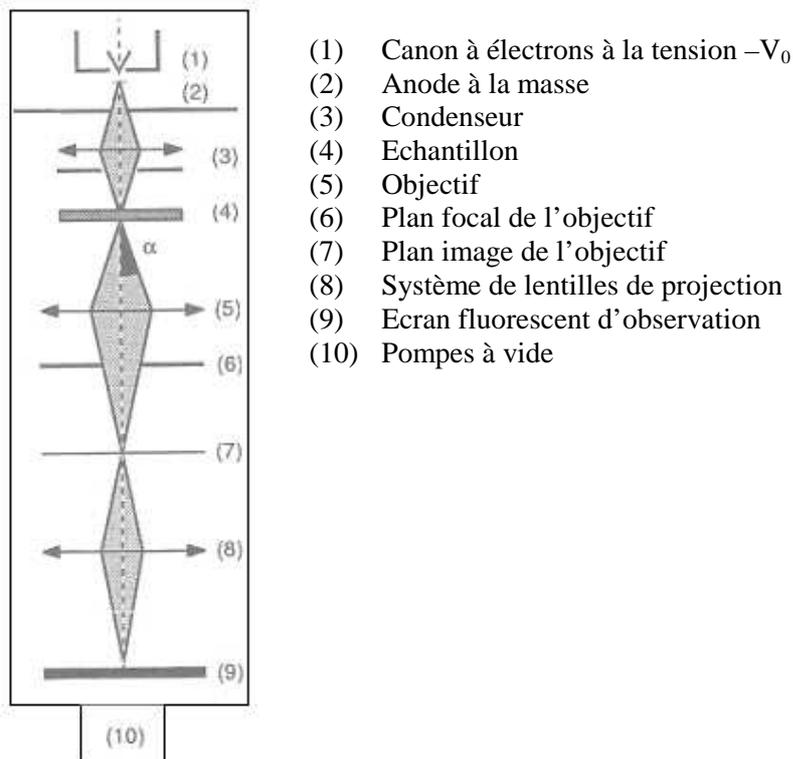


Figure 1.22 : Schéma de principe du microscope électronique à transmission

L'objet (4) est posé sur une membrane de carbone amorphe tenue par une grille dont les barreaux sont en cuivre. Dans le plan focal de l'objectif (6), l'image de diffraction de l'objet est formée. Dans le plan image, l'image de l'objet est construite par la réinterférence du faisceau transmis et de tous les faisceaux diffractés.

Lorsqu'une zone diffractée est sélectionnée dans le plan focal à l'aide d'un diaphragme (ex : faisceaux diffractés par les plans 002), seules les régions de l'objet dont les plans sont à la fois sous l'angle de Bragg et dans l'orientation sélectionnée par le diaphragme seront reconstruites dans le plan image sous la forme de points brillants. La membrane sur laquelle est posée l'échantillon étant amorphe, elle n'émet aucun électron diffracté qui contribuerait à l'image : le fond est alors noir (imagerie en fond noir). Une

autre technique utilisée est celle de l'imagerie en fond clair contrasté caractérisé par le fait que seul le faisceau transmis central est sélectionné qui est alors reconstruit.

Nous avons réalisé les clichés MET en sélectionnant tous les faisceaux. La membrane étant mince et amorphe la majorité des électrons qui voient la membrane sont transmis si bien que le fond est clair.

Du fait de la très petite longueur d'onde et donc de la très grande résolution théorique due à ce mode d'illumination (de l'ordre de λ), et à condition que la lentille soit parfaite, c'est-à-dire qu'elle n'introduise aucune aberration, et donc aucun déphasage aléatoire des faisceaux diffractés, la réinterférence de tous les faisceaux diffractés avec le faisceau incident permet de retrouver la structure atomique de l'objet, ou, du moins, sa projection sur le plan image. Malheureusement, les lentilles électromagnétiques sont épaisses et sont caractérisées par une aberration de sphéricité importante : les rayons les plus inclinés sur l'axe optique convergent avant les faisceaux paraxiaux ; il s'ensuit la formation de différences de marche responsables de déphasages empêchant la formation d'une image fiable de la structure de l'objet. La somme des déphasages dues à la lentille, aussi appelée fonction de transfert de la lentille, est une fonction des distances entre les plans hkl de la structure cristallographiques des échantillons (d_{hkl}). Cette fonction de transfert dépend de la réfraction, de l'aberration de sphéricité et de la défocalisation.

L'image de la structure d'un objet ne sera exacte qu'en l'absence de déphasages aléatoires dues à la lentille et ce pour l'ensemble des faisceaux diffractés. Une valeur particulière de la défocalisation (optimum de Scherzer) permet d'obtenir un large plateau pour la fonction de transfert où le déphasage est nul. Pour les cristaux possédant des faisceaux diffractés dans ce plateau, on accède alors à la visualisation des atomes (en fait la projection orthogonale de colonnes d'atomes). Pour les microscopes pour lesquels la tension accélératrice est de 200 kV, l'intervalle de d_{hkl} pour laquelle ce déphasage est nul est de 2 à 7 Å.

Dans le cas de cristaux n'ayant pas leurs faisceaux diffractés placés dans le plateau de la fonction de transfert, il est toujours possible d'annuler l'effet de l'aberration de sphéricité pour un faisceau diffracté hkl donné en jouant sur la défocalisation de la lentille. Par analogie à la célèbre expérience des « trous d'Young », la réinterférence de ce faisceau diffracté hkl avec le faisceau transmis 000 donne naissance à un système de franges reproduisant l'espacement, l'orientation et l'étendue des plans atomiques

responsables du faisceau hkl . La résolution, de 0,1 à 0,15 nm pour les microscopes actuels, est proportionnelle à l'aberration de sphéricité, à la longueur d'onde.

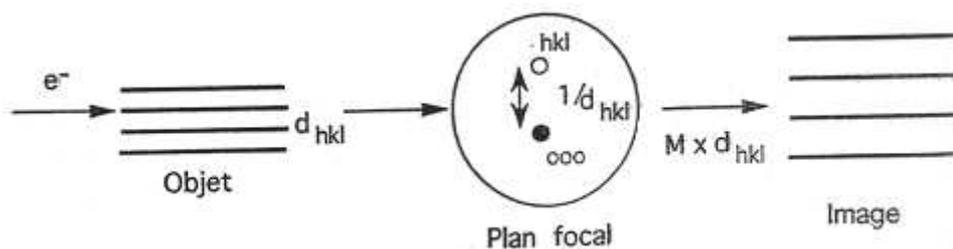


Figure 2.23 : Trajet des faisceaux en mode « franges de réseau » [42]

Dans le cas des carbones, ce mode « franges de réseau » est extrêmement utile. En effet, on utilise les faisceaux 002 diffractés sur le plan des empilements de feuillets aromatiques ; on visualise ainsi le profil de ces feuillets et on accède donc directement à la structure et surtout à la microtexture des carbones. Ceci est un avantage considérable par rapport aux techniques de diffraction et de spectroscopie qui ne donnent accès qu'à des données structurales moyennées, la microtexture n'étant généralement pas accessible. Cependant, dans certains cas, ce mode abusivement appelé « haute résolution » n'est pas adapté : distances inter-plans trop petites (cas des plans 110 du graphite (0,123 nm) ou 111 du diamant (0,206 nm) pour être visualisables sur les MET sans canon à effet de champ, matériaux quasi-amorphes... D'autres modes d'imagerie dit « de moyenne résolution » (fond clair contrasté, fonds noirs) peuvent alors prendre le relais [42].

Comme les images MET sont une projection 2D de volumes 3D, pour observer les objets en transmission, il faut que les objets soient le plus possible transparents aux électrons et ainsi étudier des objets minces. Pour cela, nous avons préparé les échantillons entre autre à l'aide de la technique appelée Focused Ion Beam (FIB) qui est une technique datant d'une dizaine d'années. L'instrument utilisé permet de découper de fines lames ($15 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m} \times 100 \text{nm}$) dans le matériau à étudier grâce à un faisceau d'ions. Ces lames seront appelées dans la suite lames FIB. Cet instrument est similaire à un MEB dans lequel on aurait remplacé le canon à électrons par un canon à ions. On peut alors reconstruire une image qui est produite par la détection des électrons secondaires issus de l'interaction ions-matière. Cette technique permet ainsi de repérer exactement l'endroit où on désire effectuer la découpe des lames. Nous avons utilisé le Philips FIB 200 équipé d'une source de gallium de 20 keV et possédant une résolution

spatiale de 5 nm. Cet instrument est équipé d'un injecteur de platine permettant de déposer un film de platine de quelques nanomètres d'épaisseur sur la surface pour préserver la lame de tout changement de structure pendant la découpe.

L'étude de lames FIB permet d'avoir une information sur l'organisation tridimensionnelle de l'échantillon. Cependant ne maîtrisant pas totalement la découpe de la lame, celle-ci est parfois trop épaisse et il est difficile d'observer des zones parfaitement minces. L'étude des poudres s'avère intéressante et complémentaire des lames FIB puisqu'elle permet, par une préparation assez simple, d'observer des bords en biseau très minces où les superpositions sont limitées, cependant on ne peut pas avoir d'information sur l'organisation tridimensionnelle. Pour étudier les échantillons broyés, nous avons mis en suspension les poudres dans un solvant (méthanol ou tétrachlorure de carbone) puis nous les avons séparées par un traitement aux ultrasons.

La MET permet d'obtenir des informations sur l'organisation tridimensionnelle des échantillons et en particulier sur la taille des domaines (terme que nous définirons dans le chapitre suivant), ainsi que sur leur composition chimique par une analyse dispersive en énergie (EDS) des rayons X émis sous l'effet du bombardement des électrons. Nous avons réalisé en parallèle des études de microspectrométrie Raman, qui permettent d'obtenir des informations sur la structure atomique des échantillons et d'estimer assez simplement une taille moyenne des domaines.

3.2 Microspectrométrie Raman

La spectrométrie Raman consiste à envoyer un faisceau de lumière monochromatique de fréquence ν_0 sur un échantillon et d'en étudier spectralement la lumière diffusée.

Pour réaliser la microspectrométrie Raman, un spectromètre Raman est couplé avec un microscope optique. L'avantage est que nous pouvons alors repérer l'endroit où le spectre est pris. Ceci permet de coupler imagerie (à l'échelle du micron) et spectrométrie en focalisant le laser sur une zone d'environ $1 \mu\text{m}^2$, et donc d'analyser des volumes de l'ordre de $0.1 \mu\text{m}^3$, c'est-à-dire sur des volumes 10^6 fois plus petits que ceux nécessaires en diffraction des rayons X ($50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$).

Les spectres de matériaux carbonés ont été réalisés au LADIR à Thiais en juillet 2004. L'appareil est un microspectromètre Raman Jobin-Yvon-Horiba. Les échantillons

ont été excités par un laser Nd-YAG (532 nm) dont la puissance avait été réglée sur $\sim 0,3$ mW. Le faisceau laser ayant une aire d'environ $1 \mu\text{m}^2$ sur l'échantillon, on peut très précisément choisir la zone qui va être excitée. La résolution du spectromètre est de $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$.

Les spectres des dépôts collectés ont été réalisés au centre de recherche Paul Pascal avec un microspectromètre de la même marque (Jobin Yvon) avec une excitation laser à argon ionisé ($\lambda=514 \text{ nm}$) sous une puissance inférieure à 1 mW. La résolution du spectromètre est de $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$.

Quand on soumet un échantillon à une onde électromagnétique monochromatique, une partie de la lumière est diffusée. L'analyse en fréquence de cette lumière diffusée met alors en évidence différents processus d'interaction rayonnement-matière (Figure 1.24). Hormis la composante de même longueur d'onde que celle du faisceau incident et correspondant à la diffusion élastique, ou diffusion Rayleigh, il y a des composantes de longueur d'onde différente correspondant à la diffusion inélastique, ou diffusion Raman Stokes et anti-Stokes. Ces dernières composantes sont, dans notre cas, des vibrations du solide (fréquence ν_a , Figure 1.24)

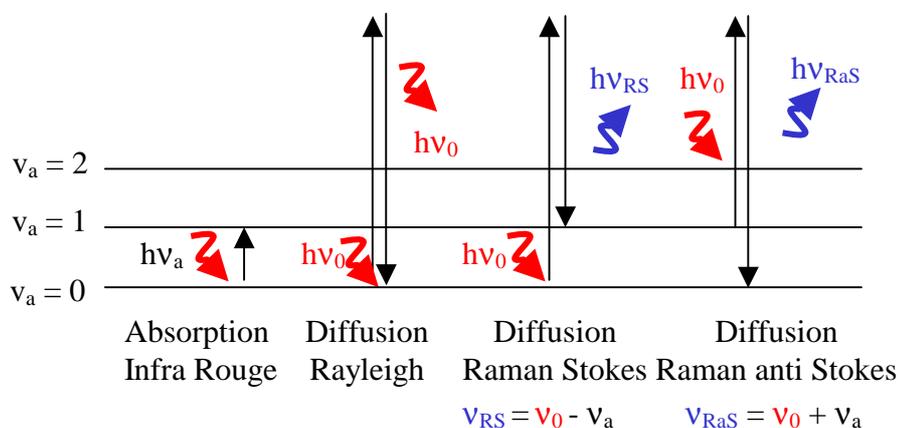


Figure 1.24 : Différents processus d'interaction rayonnement-matière où ν_a est le nombre quantique du mode de vibration excité

Dans le cas du graphite, la lumière incidente interagit avec les phonons correspondant aux modes de vibration collectifs des atomes de carbone : seuls deux modes sont actifs. Le mode le plus bas en énergie est attribué aux vibrations des atomes perpendiculairement aux plans de graphène (voir chapitre 2 pour la description de la structure du graphite). Puisque les liaisons entre les plans sont très faibles (van der

Waals), la diffusion Raman se fait avec une modification très faible du nombre d'onde (42 cm^{-1}), ce qui la rend trop difficile à distinguer de la diffusion Rayleigh.

Le deuxième mode (E_{2g2}) correspond quant à lui, à l'élongation dans un même plan de graphène des atomes de carbone. Puisque les liaisons aromatiques mises en jeu (sp^2) sont très fortes, la diffusion Raman se fait avec une modification plus conséquente du nombre d'onde [43]. La Figure 1.25 représente le spectre Raman d'un graphite monocristallin : une seule bande est présente située aux alentours de 1582 cm^{-1} , il s'agit de la bande G qui traduit le mouvement des atomes dans le mode E_{2g2} (Figure 1.25).

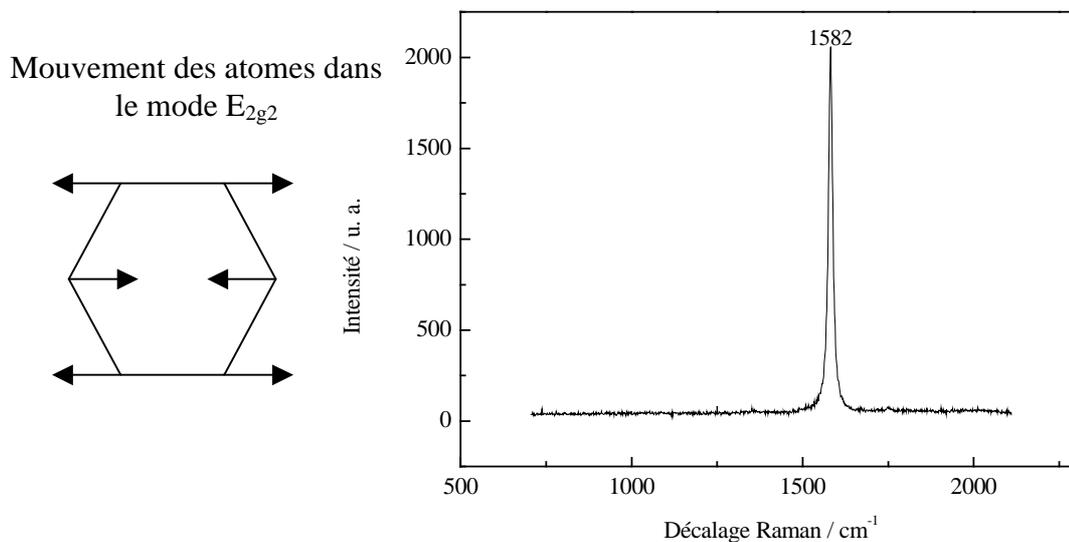


Figure 1.25 : Caractéristiques du mode E_{2g2}

La Figure 1.26 représente un spectre Raman d'un échantillon de graphite polycristallin. Dans les matériaux autres que le graphite monocristallin, des bandes vers 1060 , 1350 , 1540 et 1620 cm^{-1} peuvent apparaître en plus de la bande G. La bande aux alentours de 1060 cm^{-1} apparaît dans le cas d'échantillons peu organisés et est due aux vibrations C-C en sites sp^3 mais n'est détectable que dans le cas d'une excitation UV [44]. On trouve, aux environs de 1350 cm^{-1} une bande intense : la bande D. Cette bande est due à la longueur finie des domaines de cohérence dans le plan de graphène, ce qui rend actif le mode de vibration A_{1g} (inactif pour un réseau parfait) (Figure 1.26). Une des hypothèses d'existence de la bande D est la présence de défauts structuraux et/ou à des hétéroatomes. L'origine de la bande D est cependant encore à ce jour très discutée. Cette bande est résonnante contrairement à la bande G : l'intensité de la bande D peut-être presque aussi importante que celle de la G alors que le nombre de sites avec défaut est moins important que le nombre de sites sans défaut. Comme la bande D est

résonnante on observe un décalage en fréquence lorsque la longueur d'onde change. Des mesures Raman ont clairement démontré que dans les graphites polycristallins, la bande D augmente en intensité lorsque le désordre augmente [45]. Il a aussi été montré que l'on peut dans certains cas relier l'intensité de la bande D à la taille des domaines (chapitre 2) et que le rapport d'intensité des bandes D et G (I_D/I_G) permet d'obtenir la longueur de cohérence dans le plan ($L_{a \text{ Raman}}$) [43].

$$(1.41) \quad L_{a \text{ Raman}} = C(\lambda) / (I_D/I_G) \text{ où } C(\lambda) = 0,438 \text{ nm pour } \lambda=514 \text{ nm}$$

Cette relation a été montrée pour quelques échantillons carbonés de type graphitique, l'extrapolation à des carbones désordonnés peut alors être contestée. Néanmoins, cette relation permet d'aboutir rapidement à la longueur de cohérence dans le plan des échantillons. Il a été montré dans le cas de noirs de carbone et de carbone vitreux chauffés au-delà de 2000 °C que le coefficient $C(\lambda)$ est une fonction linéaire de λ pour $400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$ [46-48]. On trouve aussi une bande située vers 1627 cm^{-1} , appelée bande D', qui engendre un épaulement sur la bande G. Cette bande est systématiquement présente lorsque la bande D est présente et leurs intensités sont corrélées.

Il existe parfois une autre bande située vers 1540 cm^{-1} qui a été attribuée à des défauts entre les plans aromatiques comme ceux créés par les carbones tétraédriques [49, 50].

Mouvement des atomes
dans le mode A_{1g}

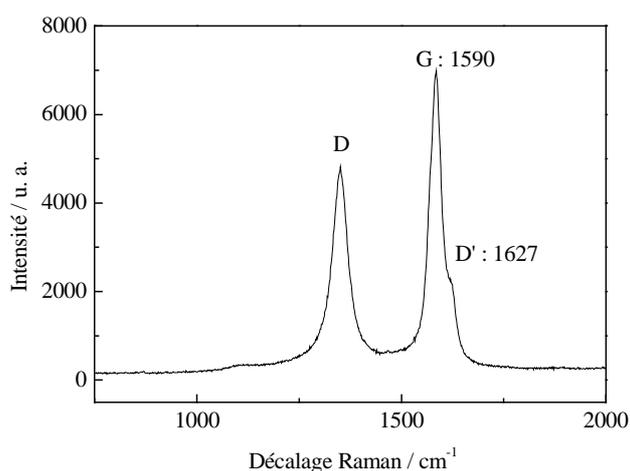
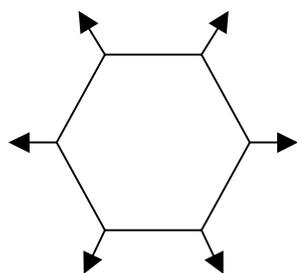


Figure 1.26 : Caractéristiques du mode A_{1g}

La microspectrométrie Raman est un puissant moyen d'étude d'une grande variété d'échantillons carbonés allant du diamant aux nanotubes de carbone en passant par les suies, les carbones amorphes... [7, 51-54]. En particulier, l'analyse des intensités et des largeurs des différentes bandes permet de mener des comparaisons entre différents

matériaux, et d'apporter des informations précieuses sur la structure des échantillons à caractériser. Cette technique a l'avantage de fournir de manière non destructive et rapidement une longueur de cohérence dans le plan. Néanmoins elle ne donne qu'une information approximative de cette longueur de cohérence et ne fournit pas d'information sur l'ordre tripériodique, contrairement à la diffraction des rayons X (DRX) qui est cependant une méthode nécessitant une quantité importante d'échantillon. Alors que la microspectrométrie Raman et la DRX ne fournissent pas d'information sur la microtexture, la MET permet d'obtenir ce type d'information. L'avantage majeur de la MET est que des informations sur la microtexture sont couplées à des images, cependant les distances inter-plans et les longueurs de cohérence obtenues sont moins précises que celles obtenues par la DRX.

4 Thermo-désorption programmée et détermination de la surface active

La thermo-désorption programmée (TPD) permet de quantifier par spectrométrie de masse les espèces gazeuses (H_2 , H_2O , CO , N_2 , CO_2 , O_2 et éventuellement des composés organiques) dégagées lors du traitement thermique des échantillons. Ce type d'expérience a été réalisé à l'Institut de Chimie des Surfaces et des Interfaces à Mulhouse. Le dispositif réalise sous vide un accroissement linéaire en température de 5 - 10 °C / mn entre 50 et 950 °C. Le dégagement gazeux résultant de ce traitement thermique est analysé en dynamique par spectrométrie de masse. Pour les échantillons étudiés, la quantité de N_2 et O_2 présents dans la phase gazeuse est négligeable par rapport aux autres gaz. La détermination quantitative s'est donc basée sur les gaz suivants : H_2 , H_2O , CO et CO_2 .

La pression totale de la phase gazeuse dégagée lors du traitement thermique, appelée dans la suite pression totale, est mesurée à l'aide d'une jauge de type Bayard-Alpert. Elle est comparée à la pression totale « calculée » déterminée comme suit : l'analyse quantitative du dégagement gazeux par spectrométrie de masse permet d'accéder à la pression partielle des gaz dégagés et préalablement calibrés, en fonction de la température. La somme de ces pressions partielles permet de déterminer une pression totale « calculée », appelée dans la suite pression calculée. Une bonne superposition des courbes de pression « calculée » et « totale » indique que seuls les gaz préalablement étalonnés sont présents dans la phase gazeuse formée lors du traitement.

Walker et al. ont proposé une méthode d'analyse qui permet d'évaluer la fraction de surface carbonée qui intervient dans le processus d'oxydation sous air d'un noir de carbone graphité [6]. Le principe est de faire réagir, par l'intermédiaire d'une chimisorption d'oxygène, l'oxygène et un site actif carboné qui conduit à la formation d'un complexe oxygéné de surface. Il a ainsi été réalisé une chimisorption de O₂ à 300 °C sous une pression de 0,5 Torr. Un traitement thermique à 950 °C, réalisé comme indiqué ci-dessus, entraîne la décomposition progressive des complexes oxygénés par un dégagement d'espèces gazeuses CO et CO₂. On réalise une analyse quantitative des CO et CO₂ dégazés qui fournit l'estimation de la surface active par l'introduction de la surface d'un site actif (0,083 nm²) [6]. Des exemples de spectres obtenus lors de TPD seront présentés dans le quatrième chapitre.

Bibliographie

- [1] Oberlin A.
High resolution TEM studies of carbonization and graphitization.
Chemistry and physics of carbon. P.A. Thrower. 1989.
- [2] Shriver D et Atkins P.
Chimie inorganique.
De Boeck Université. 2001.
- [3] Rigby SP, Fletcher RS et Riley SN.
Characterisation of porous solids using integrated nitrogen sorption and mercury porosimetry.
Chem. Eng. Sci. **59**(1), 41-51 (2004)
- [4] Weeks JD, Chandler D et Andersen HC.
Role of repulsive forces determining the equilibrium structure of simple liquids.
J. Chem. Phys **54**, 5237 (1971)
- [5] Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, et al.
Pure Appl. Chem. **57**, 603 (1985)
- [6] Hart PJ, Vastola FJ et Walker PL.
Oxygen chemisorption on well cleaned carbon surfaces.
Carbon **5**, 363-371 (1967)
- [7] Vix-Guterl C, Couzi M, Dentzer J, Trinquencoste M, et al.
Surface characterizations of carbon multiwall nanotubes: Comparison between surface active sites and Raman Spectroscopy.
J. Phys. Chem. B **108**(50), 19361-19367 (2004)

- [8] Stoeckli F, Guillot A, Slassi AM et Hugi-Cleary D.
The comparison of experimental and calculated pore size distributions of activated carbons.
Carbon **40**(3), 383-388 (2002)
- [9] Fernandez-Morales I, Almazan-Almazan MC, Perez-Mendoza M, Domingo-Garcia M, et al.
PET as precursor of microporous carbons: preparation and characterization.
Microporous Mesoporous Mater. **80**(1-3), 107-115 (2005)
- [10] Bansal RC, Donnet JB et Stoeckli F.
Active Carbon.
M. Dekker. 1988.
- [11] Rouquerol F, Rouquerol J et Sing K.
Adsorption by powders and porous solids.
Academic press. 1999.
- [12] Heuchel M, Davies GM, Buss E et Seaton NA.
Adsorption of carbon dioxide and methane and their mixtures on an activated carbon: Simulation and experiment.
Langmuir **15**(25), 8695-8705 (1999)
- [13] Davies GM et Seaton NA.
Development and validation of pore structure models for adsorption in activated carbons.
Langmuir **15**(19), 6263-6276 (1999)
- [14] Slassi AM.
Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théoriques et expérimentales.
Université de Neuchâtel, Neuchâtel, Thèse, (2002)
- [15] Cui XJ, Bustin RM et Dipple G.
Selective transport of CO₂, CH₄, and N₂ in coals: insights from modeling of experimental gas adsorption data.
Fuel **83**(3), 293-303 (2004)
- [16] *Handbook of chemistry and physics.*
CRC Press LLC. D.R. Lide. 1997.
- [17] Langmuir I.
J. Am. Chem. Soc. **40**, 1361 (1918)
- [18] Brunauer S, Emmet PH et Teller E.
J. Am. Chem. Soc **60**, 309 (1938)
- [19] Thommy A et Duval X.
Adsorption of simple molecules on graphite.
J. Chim. Phys. Fr. **67**, 1101 (1970)

- [20] Rouquerol J, Llewellyn P et Rouquerol F.
Is the BET equation applicable to microporous adsorbents ?
Characterisation of porous solids VII, Aix en Provence: P. Llewellyn, et al., 2005.
- [21] Polanyi M.
Verh. Dtsh. Physik Ges. **16**, 1012 (1914)
- [22] Hugi-Cleary D et Stoeckli F.
On the use of standard DRK isotherms in Dubinin's t/F method.
Carbon **38**(9), 1309-1313 (2000)
- [23] Stoeckli F.
Dubinin's theory and its contribution to adsorption science.
Russian Chemical Bulletin **50**(12), 2265-2272 (2001)
- [24] Dubinin MM et Radushkevich LV.
Proc. Acad. Sci, USSR, 1947; 331.
- [25] Dubinin MM.
Generalization of the Theory of Volume Filling of Micropores to Nonhomogeneous Microporous Structures.
Carbon **23**(4), 373-380 (1985)
- [26] Lippens BC et De Boer JH.
J. Catal. **4**, 319 (1965)
- [27] Sing K.
Empirical method for analysis of adsorption isotherms.
Chemistry and Industry, 1520 (1968)
- [28] Setoyama N, Suzuki T et Kaneko K.
Simulation study on the relationship between a high resolution $\alpha(s)$ -plot and the pore size distribution for activated carbon.
Carbon **36**(10), 1459-1467 (1998)
- [29] Stavropoulos GG et Zabaniotou AA.
Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue.
Microporous Mesoporous Mater. **82**(1-2), 79-85 (2005)
- [30] Guillot A et Stoeckli F.
Reference isotherm for high pressure adsorption of CO₂ by carbons at 273 K.
Carbon **39**(13), 2059-2064 (2001)
- [31] Stoeckli F.
Porosity in carbons-characterization and application.
Arnold. J. Patrick. 1995.
- [32] Gauden PA, Terzyk AP, Rychlicki G, Kowalczyk P, et al.
Estimating the pore size distribution of activated carbons from adsorption data of different adsorbates by various methods.
Journal of Colloid and Interface Science **273**(1), 39-63 (2004)

- [33] Carrott PJM, Carrott M, Cansado IPP et Nabais JMV.
Reference data for the adsorption of benzene on carbon materials.
Carbon **38**(3), 465-474 (2000)
- [34] Steele WA.
The interactions of gases with solid surfaces.
1974.
- [35] Lastoskie C, Gubbins KE et Quirke N.
Pore-Size Heterogeneity and the Carbon Slit Pore : a Density-Functional Theory Model.
Langmuir **9**(10), 2693-2702 (1993)
- [36] Ravikovitch PI, Vishnyakov A et Neimark AV.
Density functional theories and molecular simulations of adsorption and phase transitions in nanopores.
Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys. **64**01(1), (2001)
- [37] Pan HH, Ritter JA et Balbuena PB.
Isosteric heats of adsorption on carbon predicted by density functional theory.
Ind. Eng. Chem. Res. **37**(3), 1159-1166 (1998)
- [38] Kim B-J, Lee Y-S et Park S-J.
A study on pore-opening behaviors of graphite nanofibers by a chemical activation process.
J. Colloid Interface Sci. **306**(2), 454-458 (2007)
- [39] Jagiello J et Thommes M.
Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions.
Carbon **42**(7), 1227-1232 (2004)
- [40] Thomsom WT.
Phil.Mag. **42**, 448 (1871)
- [41] Thommes M.
Nanoporous materials: Science and Engineering.
I.C. Press. 2004.
- [42] Rouzaud JN.
Microscopie Electronique à Transmission, Applications aux carbonnes nanostructurés.
Ecole thématique "Couches minces de carbone amorphe et nanostructuré" (2004)
- [43] Tuinstra F et Koenig JL.
Raman spectrum of graphite.
The journal of chemical physics **53**(3), 1126-1130 (1970)
- [44] Ferrari AC.
Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy.
Diamond Relat. Mater. **11**(3-6), 1053-1061 (2002)

- [45] Matthews MJ, Pimenta MA, Dresselhaus G, Dresselhaus MS, et al.
Origin of dispersive of the Raman D band in carbon materials.
Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **59**(10), (1999)
- [46] Wang Y, Alsmeyer DC et McCreery RL.
Raman-Spectroscopy of Carbon Materials - Structural Basis of Observed Spectra.
Chem. Mater. **2**(5), 557-563 (1990)
- [47] Baranov AV, Bobovich YS et Petrov VI.
Evidence of Resonance and Size Effects in Glass-Carbon Raman-Spectra.
Optika I Spektroskopiya **63**(5), 1026-1029 (1987)
- [48] Mernagh TP, Cooney RP et Johnson RA.
Raman-Spectra of Graphon Carbon-Black.
Carbon **22**(1), 39-42 (1984)
- [49] Beny-Bassez C et Rouzaud JN.
Characterization of carbonaceous materials by correlated electron and optical microscopy and Raman microscopy.
Scanning Electron Microscopy, 119-132 (1985)
- [50] Rouzaud JN et Oberlin A.
Carbon films: structure and microtexture (optical and electron microscopy, Raman microscopy).
Thin Solid Films **105**, 75-96 (1983)
- [51] Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, Niessner R, et al.
Raman micro spectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information.
Carbon **43**(8), 1731-1742 (2005)
- [52] Roy D, Chhowalla M, Wang H, Sano N, et al.
Characterisation of carbon nano-onions using Raman spectroscopy.
Chem. Phys. Lett. **373**(1-2), 52-56 (2003)
- [53] Beyssac O, Goffe B, Petit JP, Froigneux E, et al.
On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy.
Spectrochim. Acta, Part A **59**(10), 2267-2276 (2003)
- [54] Beyssac O, Brunet F, Petit JP, Goffe B, et al.
Experimental study of the microtextural and structural transformations of carbonaceous materials under pressure and temperature.
European Journal of Mineralogy **15**(6), 937-951 (2003)

Chapitre 2

Caractéristiques générales de quelques carbones et des échantillons étudiés

Les carbones possèdent de nombreuses formes qui sont associées à des propriétés différentes, et qui dépendent de leur formation. Nous rappelons les caractéristiques principales du carbone ainsi que les modes de croissance de quelques carbones, et nous présentons plus particulièrement les caractéristiques et les modes de synthèse des noirs de carbone, des suies et des pyrocarbones. Nous présentons aussi les textures (morphologies) des échantillons dont nous détaillerons l'organisation multi échelle (de quelques angströms à quelques centaines de micromètres) dans les chapitres suivants.

1 Carbone

1.1 Formes classiques du carbone

1.1.1 Diamant

Le diamant est une phase métastable du carbone dans les conditions normales de température et de pression. Dans son état naturel nous pouvons le décrire à partir d'arrangements cubiques à faces centrées pour lesquels la distance entre deux carbones est de 0,154 nm. Les atomes sont liés par des liaisons covalentes, fortes et

directionnelles, et chaque atome est lié de façon tétraédrique à ses 4 voisins les plus proches (hybridation sp^3 du carbone) [1].

1.1.2 Graphite

Au dessus de 1700 °C et à pression atmosphérique, le diamant se transforme spontanément en graphite. Pour des nanodiamants cette transformation a lieu aux alentours de 1200 °C. Dans des conditions normales de pression et de température, le graphite hexagonal est en effet la variété thermodynamiquement stable du carbone. Ce type de graphite cristallise dans le système hexagonal avec 4 atomes par maille, et ses paramètres cristallins sont : $a = b = 0,2461$ nm et $c = 0,6708$ nm (Figure 2.1). Le graphite est composé d'un empilement de feuillets plans dans lesquels chaque atome de carbone est lié par liaisons covalentes à trois autres atomes de carbone (hybridation sp^2 du carbone) distants de 0,1421 nm, soit une longueur de liaison légèrement supérieure à celle de la molécule de benzène (0,139 nm). Ces feuillets sont appelés plans de graphène, la liaison inter-plan est de type van der Waals, ce qui se traduit par une distance inter-plan importante de 0,3354 nm. La Figure 2.1 montre les plans de graphène du graphite hexagonal qui sont empilés selon une séquence ABAB, le centre de chaque hexagone de A étant au-dessus d'un atome de B, et les atomes de la couche B étant décalés par rapport aux atomes de la couche A de $a/\sqrt{3}$.

Cette structure quasi bidimensionnelle du graphite entraîne une anisotropie de la plupart des propriétés électriques, magnétiques... Les bandes de valence et de conduction se recouvrent légèrement (0,04 eV), ce qui en fait un semi-métal bon conducteur dans une direction parallèle aux plans de graphène.

Lorsque des défauts d'empilement sont présents dans le graphite, il existe une structure rhomboédrique locale qui diffère du graphite hexagonal uniquement par l'ordre d'empilement des plans qui est du type ABCABC... La translation des atomes de la couche B par rapport à ceux de la couche A est de $a/\sqrt{3}$, les atomes de carbone de la couche C étant déplacés par rapport aux atomes de la couche B de manière similaire aux atomes de la couche B par rapport aux atomes de la couche A. La structure rhomboédrique peut disparaître au profit du graphite hexagonal par un recuit à 2000 °C - 3000 °C [2].

Les défauts aléatoires d'empilement dus aux glissements et rotations des plans de graphène provoquent des séquences désordonnées et donnent naissance aux graphites

de graphène provoquent des séquences désordonnées et donnent naissance aux carbones dits turbostratiques, dont l'ordre à grande distance est détruit le long de l'axe c [3]. La distance inter-plan est alors d'environ 0,344 nm [1] et peut varier en fonction du nombre et du type de défauts : elle peut atteindre 0,4 nm en présence d'hétéroatomes. Par traitement thermique et selon la microtexture, les caractéristiques structurales de ce matériau évoluent vers celles du graphite hexagonal (Figure 2.1).

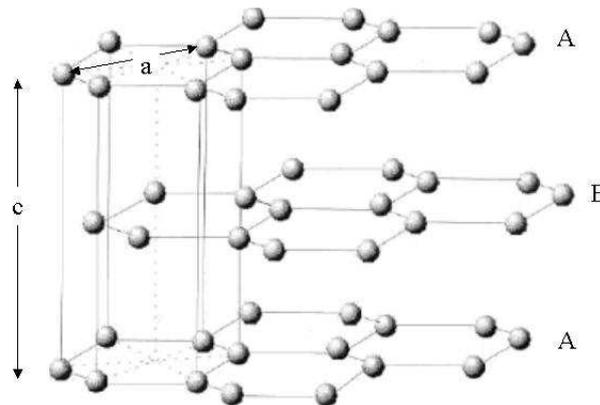


Figure 2.1 : Représentation des paramètres a et c et de l'empilement d'un graphite hexagonal

1.2 Différentes classes de carbones

En plus du graphite et du diamant, le carbone existe sous d'autres formes plus ou moins ordonnées. Nous utilisons le terme « carbone » pour désigner toutes les formes solides de l'élément carbone, même si cet élément est associé à des petites quantités d'autres atomes. Les carbones proviennent souvent de la conversion pyrolytique de composés organiques en résidus carbonés qui a lieu pour des températures inférieures à 1000 °C. Les matériaux carbonés peuvent présenter plusieurs hybridations [4-6]. Les synthèses des matériaux sont responsables du type d'hybridation et sont choisies en fonction des propriétés physiques désirées. Ainsi pour les couches de carbone déposées par évaporation sous vide l'hybridation est presque exclusivement sp^2 , car les liaisons trivalentes sont énergétiquement plus favorables. Il est également possible de synthétiser des films de carbone amorphe hybridé sp^3 par la pulvérisation assistée par faisceaux d'ions, l'ablation laser, ou encore par voie chimique [7, 8]. Les particules formées dans un plasma créé par une décharge capacitive à haute fréquence (13,56 MHz) et basse pression (0,1 mbar) sont aussi hybridées sp^3 [9].

Les carbones amorphes correspondent à une répartition au hasard d'atomes de carbone. Une telle structure peut être obtenue par une distribution aléatoire de carbones

hybridés sp^2 et sp^3 ; c'est le cas des films minces obtenus par condensation à température ambiante d'une vapeur de carbone. Cependant, les carbones amorphes sont le plus souvent considérés comme formés d'îlots sp^2 se formant au sein d'un « ciment » de carbone sp^3 (cf le modèle de Robertson [10, 11]). Une autre catégorie très vaste de carbones est constituée à partir de briques élémentaires, appelées Unités Structurales de Base (USB), elles-mêmes constituées d'un empilement de un, deux ou trois plans ayant chacun 4 à 5 noyaux aromatiques. Dans la suite du manuscrit les USB correspondent aux premiers éléments de la microtexture (aux alentours de 500 °C) évoluant, avec une augmentation de pression ou de température, vers une microtexture plus ou moins organisée.

Après traitement thermique à haute température, la structure des carbones peut évoluer de deux façons.

(i) D'une part certaines USB se réorientent pour former des domaines de cohérence plus grands, appelés dans la suite domaines. Les domaines correspondent dans la suite du manuscrit aux unités composant la microtexture des échantillons, elles sont alors des briques élémentaires des échantillons. On peut alors identifier ce comportement à celui des carbones graphitisables, ou carbones tendres, pour lesquels la structure cristallographique évolue progressivement vers la structure du graphite hexagonal. Le mode classique de formation du graphite, utilisé dans les procédés industriels, s'opère sous le seul effet de la température.

(ii) D'autre part, certains domaines restent identiques, on peut alors identifier ce comportement à celui des carbones non graphitisables ou carbones durs.

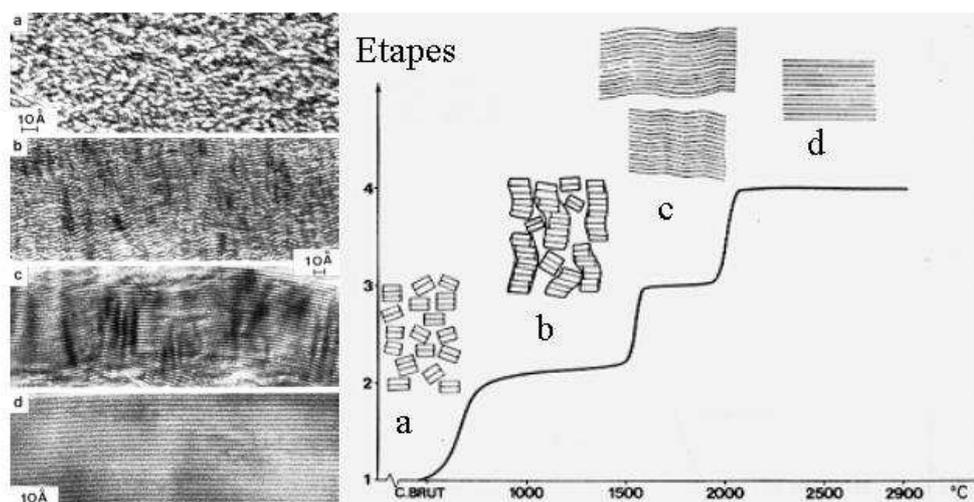


Figure 2.2 : Etapes de la graphitisation et de l'arrangement des USB en fonction de la température du traitement thermique pour des carbones graphitisables [12]

Les USB qui composent les carbones graphitisables sont plus ou moins désorientées entre elles avant traitement thermique (encart a de la Figure 2.2). Sous l'effet du traitement thermique, les USB se réorientent et coalescent vers 1000 °C permettant un empilement en colonnes des USB (encart b de la Figure 2.2) : se crée alors une microtexture lamellaire. La Figure 2.3 schématise l'arrangement des domaines au sein de la microtexture lamellaire. Entre 1500 °C et 2000 °C il y a une orientation de ces domaines dans le plan, ce qui augmente leur dimension (encart c de la Figure 2.2). La transformation complète en graphite hexagonal, appelée graphitisation, a lieu lorsque la température de traitement s'élève environ à 2500 °C. Les pyrocarbones orientés sont des carbones graphitisables [13, 14]. Les carbones graphitisables sont peu poreux et la distance inter-plan est de l'ordre de 0,34 nm.

Lorsque les carbones sont non graphitisables, l'évolution de la microtexture avec le traitement thermique se fait sur des dimensions qui restent limitées. Dans certains cas certains domaines se graphitisent partiellement [15], alors qu'une majorité de domaines n'évolue pas, même pour des températures de traitement de plus de 3000 °C. Les carbones vitreux et les produits issus de la pyrolyse du bois et du sucre sont des carbones non graphitisables. Les carbones non graphitisables sont très poreux et la distance inter-plan est de l'ordre de 0,37 nm.

De manière générale, plus grande est la longueur des domaines composant les échantillons, meilleure est la graphitisabilité des échantillons.

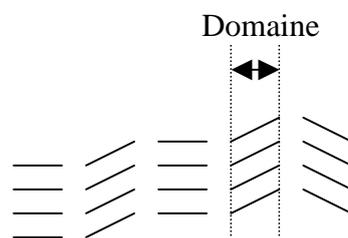


Figure 2.3 : Domaines au sein de la microtexture lamellaire

1.3 Description des modes de croissances des carbones

1.3.1 Chimie de la formation des carbones

Nous nous intéressons principalement à la formation des noirs de carbone, des suies et des pyrocarbones. Leurs formations nécessitent un précurseur qui est généralement un alcane (méthane, propane), mais qui peut aussi être un hydrocarbure insaturé ou aromatique. Les études ont montré que le processus général de formation est composé de deux classes de réactions : réactions homogènes en phase vapeur et réactions hétérogènes de surface. L'ensemble de ces réactions est représenté sur la Figure 2.4.

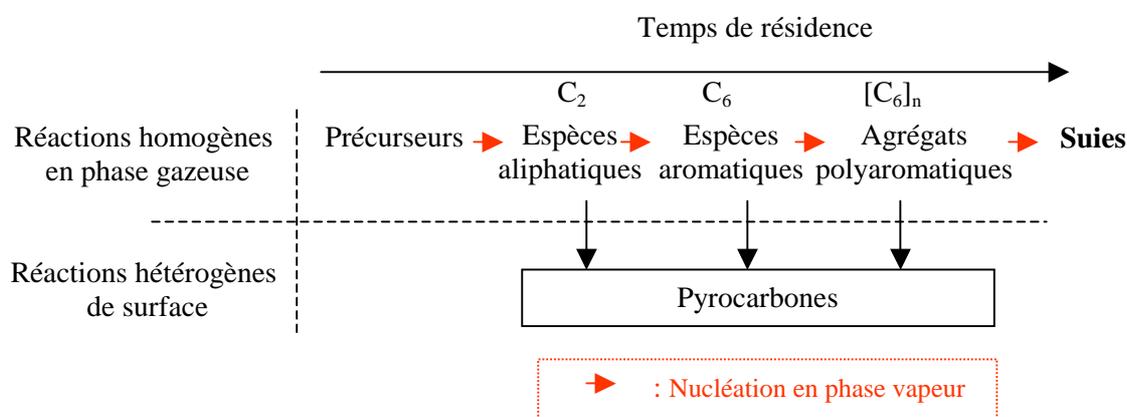


Figure 2.4 : Formation des composés par réactions homogènes en phase vapeur et par réactions hétérogènes de surface [14]

❖ Réactions homogènes en phase vapeur

La Figure 2.5 est un schéma du chemin de réaction des espèces en phase homogène amenant à la formation de poussière. Lorsque de l'énergie est fournie au précurseur, les réactions faisant intervenir des espèces radicalaires sont favorisées, c'est le cas par exemple du craquage. Le craquage est l'opération qui consiste à casser une molécule organique complexe en éléments plus petits, notamment en alcanes et en alcènes. Les conditions de température et de pression, ainsi que la nature du précurseur, sont des éléments déterminants du craquage. Durant les premiers instants de la réaction se forment des espèces radicalaires libres qui se recombinent immédiatement, suivent la formation de groupes aliphatiques puis la transformation en cycles des espèces C₃ et C₄, et enfin se forment les cycles aromatiques et polyaromatiques. Les études spectroscopiques permettent de retracer la création et la disparition de ces différentes

espèces, c'est le cas par exemple de l'étude menée lors de la création d'un dépôt à partir de CH_4 dans un réacteur en fonctionnement dual radio fréquence et micro-onde [16].

Chaque étape de création et de disparition des espèces résulte de la nucléation d'agrégats (formation d'un amas de quelques atomes). La croissance de ces agrégats est déterminée par la condensation, par les réactions des espèces produites avec ces agrégats, ou par l'agglomération de ceux-ci avec des agrégats de plus petite taille. La réaction de deux agrégats lors de leur collision est appelée coagulation.

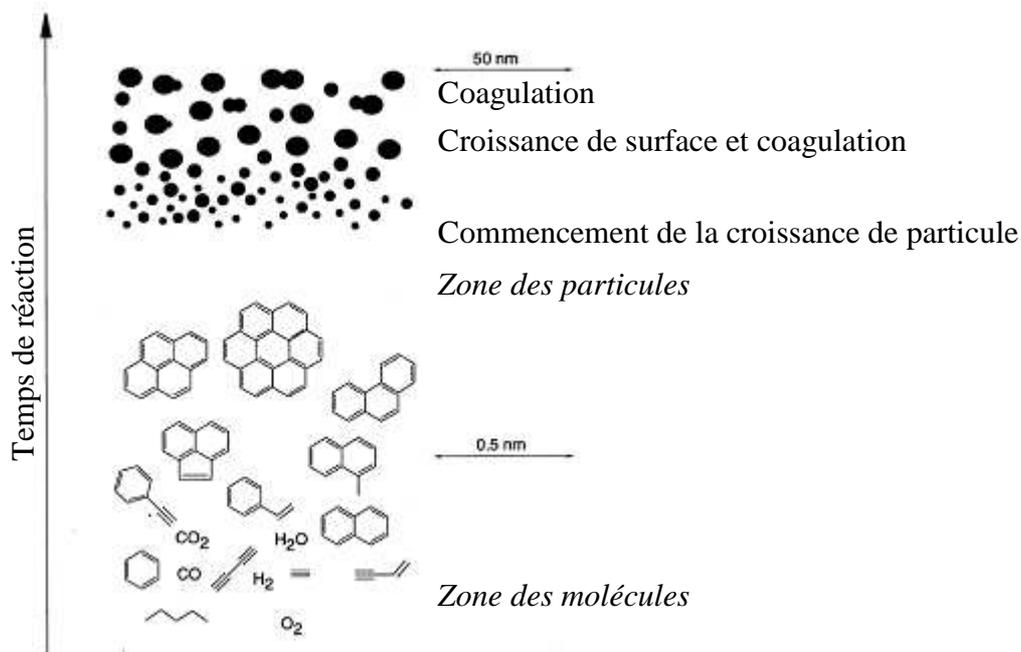


Figure 2.5 : Schéma du chemin de réaction de la formation des poussières [17]

❖ Réactions hétérogènes de surface

Les réactions hétérogènes de surface débutent par la nucléation sur la surface des espèces créées en phase gazeuse, et se poursuivent par le processus de croissance de ces espèces. Si le gaz nourricier a un libre accès à la surface de croissance, la vitesse de croissance sera la même dans toutes les directions : le dépôt croîtra donc par couches parallèles à la surface du support. Si la surface du support est lisse à l'échelle microscopique, on ne peut pas voir une rugosité apparente. Cependant dans le cas où les conditions chimiques du dépôt varient, on observe des strates parallèles révélatrices du mode de croissance. Si la surface présente des accidents, le dépôt développe une morphologie dite de fibres, de cônes ou de faisceaux de croissance. La croissance a lieu en couches parallèles par rapport au germe et une autre croissance en couches parallèles par rapport à la surface du dépôt [4].

Il existe une compétition entre les coefficients de collage et de mobilité des particules qui arrivent sur la surface, ces coefficients dépendent majoritairement de la température de surface et de l'énergie cinétique des particules incidentes. Il a été montré, dans le cas de la croissance de carbones amorphes, que lorsque la puissance micro-onde augmente, les dépôts ont une rugosité qui augmente [18] alors que lorsque l'énergie incidente des ions augmente la rugosité des dépôts est moindre [19].

1.3.2 Noirs de carbone et suies

Le noir de carbone est un produit millénaire dont les premières traces de production sont apparues en Chine et en Egypte. Il est utilisé pour l'écriture, il a été développé avec l'avènement de l'impression. Le procédé de production est basé sur la combustion incomplète d'huile et de résine.

Les particules de noirs de carbone ont des dimensions se situant entre 5 et 100 nm. Ces nanoparticules forment des agrégats dont la cohésion est assurée par des liaisons de type van der Waals. La distance inter-plan est grande : 0,35 nm à 0,36 nm et ne s'abaisse guère au dessous de 0,34 nm, même après un traitement thermique à 3000 °C. L'aire spécifique des noirs de carbone peut aller jusqu'à quelques centaines de $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ [20].

La majeure partie de la production se fait aujourd'hui par le procédé au four, procédé basé sur la combustion incomplète d'un hydrocarbure C_xH_y qui s'obtient par injection du précurseur dans une flamme turbulente. Cette combustion génère l'énergie nécessaire au craquage de la partie non brûlée de l'hydrocarbure [20-22]. Le noir de carbone est créé à la suite des mécanismes en phase homogène et après condensation. Les procédés de flamme et tunnel sont aussi des procédés basés sur la combustion incomplète. La combustion et le craquage ont lieu en même temps et dans la même enceinte. La morphologie et la chimie de surface des différents types de noirs de carbone dépendent majoritairement de la température de la réaction, des conditions aérodynamiques et du conditionnement [23].

Les suies sont analogues aux noirs de carbone, elles ont cependant des sites plus polaires et actifs que ceux des noirs de carbone [24]. La formation des suies est basée sur plusieurs processus (nucléation, agglomération, croissance de surface, oxydation) qui sont en général non recherchés (suies d'avion, de moteur Diesel...).

Les noirs de carbone et les suies ont des morphologies et des structures internes similaires de type structure turbostratique (Figure 2.6), et dont une coupe est représentée sur le schéma de la Figure 2.7. On y observe des nuclei, qui sont des «germes» résultant de l'assemblage de façon plus ou moins concentrique de quelques feuillets polyaromatiques courts (1 nm), mal empilés et à partir desquels va croître l'organisation concentrique des nanoparticules. Si la durée de la croissance en phase vapeur est assez longue, c'est-à-dire si le temps de résidence en phase vapeur est assez grand, il se dépose des USB autour de ces nuclei, se forme alors une coquille qui s'organise de plus en plus de façon concentrique. Si les conditions sont encore propices, d'autres USB se superposent sur l'extérieur de la coquille pour former un lien entre noyaux, et il se crée un groupe de nanoparticules [25]. Ce qui différencie le plus les suies des noirs de carbone, ce n'est ni leur structure polyaromatique, ni leur microtexture concentrique, mais la teneur en hydrocarbures qui imprègnent ou qui se trouvent en surface des nanoparticules, et qui peuvent être extraits par des solvants (jusqu'à 40% dans les suies, quasi nulle pour les noirs).

Les noirs de carbone et les suies sont des carbones partiellement graphitisables, et sont composés de domaines plus ou moins grands suivant la courbure plus ou moins grande des particules. Plus est grande la particule, meilleure est la graphitisation. La Figure 2.8 schématise la différence de taille de domaine suivant la courbure de la particule. Sous l'effet d'un traitement thermique à 2500 °C - 2600 °C, ces particules se polyhédriquent (Figure 2.9) et il se forme alors, au milieu des particules, un creux sans matière, visible sur les clichés de la Figure 2.9. Ce creux est formé par le plaquage en couches parallèles des nucléi, de l'intérieur vers l'extérieur du noyau.

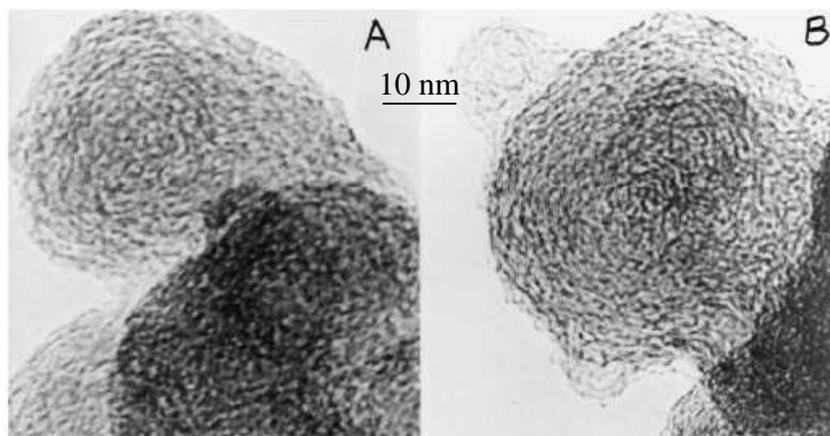


Figure 2.6 : Clichés (A) d'une suie de Diesel et (B) du noir de carbone Vulcan XC72R [26]

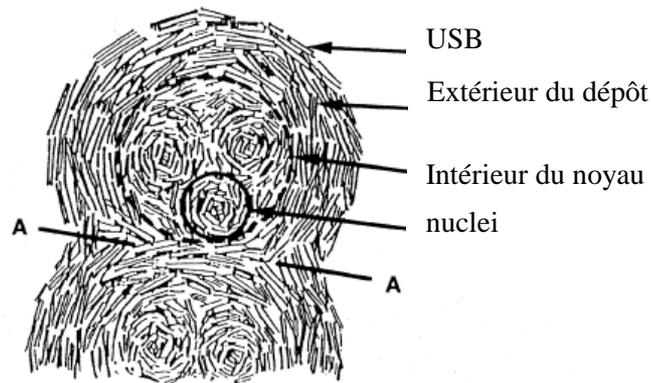


Figure 2.7 : Représentation de la microtexture d'une particule issue d'un moteur Diesel [25]

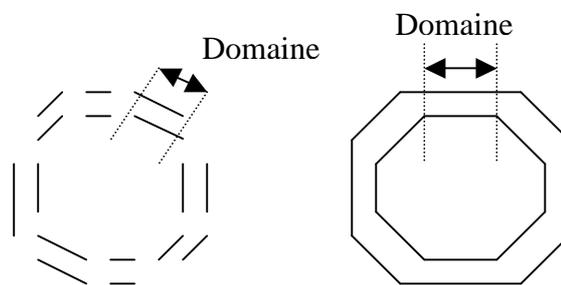


Figure 2.8 : Illustration des types de domaines en fonction de la courbure de la particule

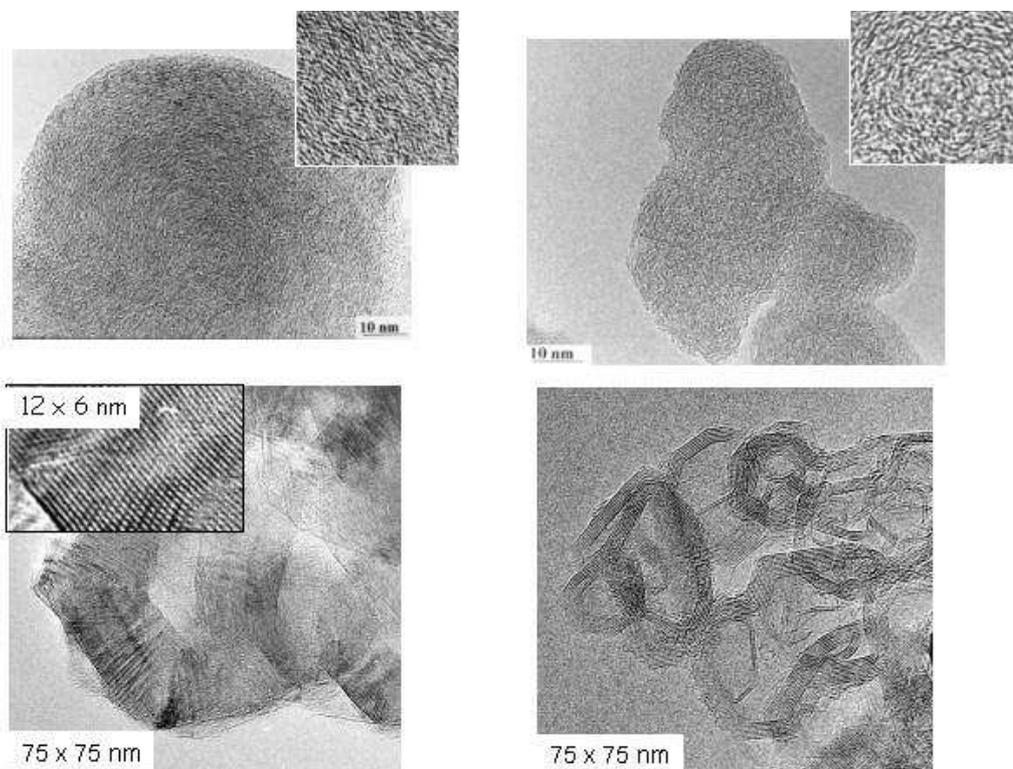


Figure 2.9 : Evolution de la structure de noirs de carbone avec des particules de taille différente (haut) particules non chauffées et (bas) mêmes particules chauffées à 2600 °C [27]

1.3.3 Pyrocarbones

Les pyrocarbones, dont on peut voir une coupe sur la Figure 2.10, sont obtenus par décomposition thermique d'hydrocarbures au contact d'un support généralement porté à haute température (800 à 2000 °C). De façon générale, si on place un hydrocarbure dans des conditions de température et de pression où ce gaz est hors d'équilibre, on peut observer soit un dépôt de carbone pulvérulent (noir de carbone), soit un dépôt compact sur parois chaudes (pyrocarbone), soit les deux simultanément [20]. Pour éviter la production de noirs de carbone, la réaction de dépôt chimique en phase vapeur (DCPV ou CVD en anglais Chemical Vapor Deposition) est conduite avec un hydrocarbure maintenu à pression réduite ou dilué dans un flux de gaz porteur. L'autre méthode possible est celle de l'infiltration chimique en phase vapeur (ICPV et CVI en anglais Chemical Vapor Infiltration) [13]. La différence majeure entre DCPV et ICPV est le type de substrat utilisé : le dépôt par ICPV se fait sur un substrat poreux, l'infiltration chimique permettant de faire croître un film de carbone dans le solide poreux. Il a été montré que les paramètres du processus tel que la pression, la température, la composition, le temps de résidence ainsi que le ratio surface sur volume influent sur la texture des dépôts [14].

Les pyrocarbones, tout comme les suies et les noirs de carbone, sont des carbones polyaromatiques turbostratiques. La pression pouvant influencer sur la structure du carbone, le couple pression-température doit rigoureusement être choisi afin d'obtenir les caractéristiques désirées du matériau. Après un traitement de compression à haute température (3000 °C), contrairement aux domaines des noirs de carbone et des suies, les domaines des pyrocarbones se réorientent préférentiellement et la taille des domaines est augmentée [1].

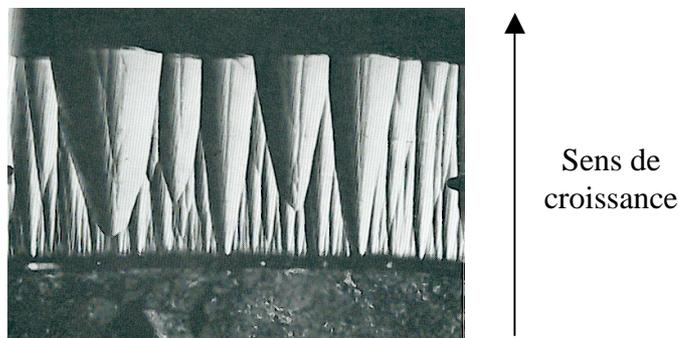


Figure 2.10 : Micrographie d'une section d'un pyrocarbone [20] (échelle non indiquée)

2 Echantillons étudiés

2.1 Charbon actif (ACC03)

Dans le but de caractériser la porosité des échantillons de tokamak et de vérifier la validité de nos résultats, nous avons utilisé un échantillon de référence connu pour être microporeux : le charbon actif C03 issu de la pyrolyse de noix de coco qui provient de la société MeadWestvaco. L'aire spécifique BET fournie par la société est dans une gamme de $600 - 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Cet échantillon sera appelé dans la suite ACC03. La Figure 2.11 est un cliché MEB obtenu pour l'échantillon ACC03, on peut y voir un réseau de macropores. Nous n'étudierons cependant pas ni la microtexture ni la structure atomique de cet échantillon.

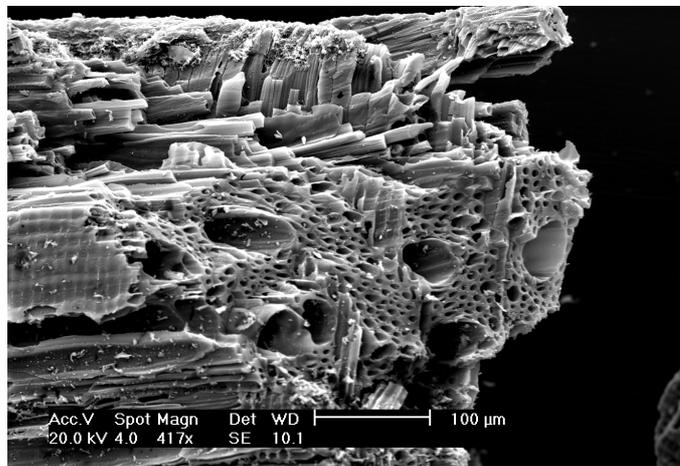


Figure 2.11 : Echantillon ACC03

2.2 Composite à Fibres de Carbone (CFC)

Les composants face aux plasma doivent résister à des flux thermiques de l'ordre de 10 MW m^{-2} , ils doivent par conséquent avoir de bonnes caractéristiques mécaniques et thermiques. Le bombardement d'ions deutérium provoque l'érosion des composants et pour éviter de contaminer le plasma les particules érodées ne doivent pas rayonner trop fortement. Il est donc souhaitable que les composants face au plasma, soumis aux plus forts flux, aient à la fois un numéro atomique faible et une température de fusion ou de sublimation élevée.

Le carbone est un matériau idéal du point de vue de la température de sublimation (3500 °C) et du numéro atomique ($Z = 6$). Le graphite pur possède une bonne conductivité thermique mais uniquement dans une direction parallèle aux plans de graphène. Pour conférer une bonne conductivité thermique dans toutes les directions,

les composants carbonés face au plasma de Tore Supra sont des composites à fibres de carbone. Pour l'ensemble de ces caractéristiques le SepCarb[®]N11, composite à fibres de carbone fabriqué par SNECMA propulsion solide, compose la majeure partie des parois en interaction avec le plasma de Tore Supra. Pour TEXTOR, qui n'effectue pas de longues décharges, les composants face au plasma n'ont pas besoin d'évacuer autant de chaleur, ainsi un graphite polycristallin fabriqué par Toyo Anso Co a été choisi, ce type de graphite est un bon conducteur et ce, de manière quasi isotrope. Nous n'avons pas étudié ce graphite polycristallin dont nous ne disposons pas.

Le SepCarb[®]N11 est composé de fibres PAN fabriquées à partir du précurseur polyacrylonitrile $(\text{CH}_2\text{-CHCN})_n$. La Figure 2.12 montre un morceau d'une fibre PAN du CFC. Nous avons mesuré, sur des clichés MEB, des diamètres de fibres de l'ordre de 7 μm . Lors de la fabrication du composite, ces fibres sont rassemblées par mèche, leur diamètre étant de l'ordre de 0,25 mm. La Figure 2.13 est un cliché MEB montrant une mèche du CFC. Ces mèches sont ensuite tissées dans un réseau à 2 dimensions, dont le pas est de l'ordre de 1 mm. L'étape suivante est l'aiguilletage qui crée un réseau de fibres à 3 dimensions. Le matériau subit ensuite une infiltration chimique d'hydrocarbure en phase vapeur, il y a alors création d'une matrice pyrolytique entourant les fibres et les mèches. Le matériau 3D ainsi créé possède de bonnes caractéristiques pour la rigidité mécanique et la conductivité thermique [28]. La Figure 2.14 montre un cliché MEB de la matrice pyrolytique entourant une fibre, la fibre ayant disparue lors du sciage. Au cours des campagnes qui ont suivi l'installation de ce composite sur Tore Supra, des zones de dépôts carbonés ont été observées à certains endroits de la machine. Ces dépôts sont dus à l'érosion du composite sous l'effet du bombardement ionique.

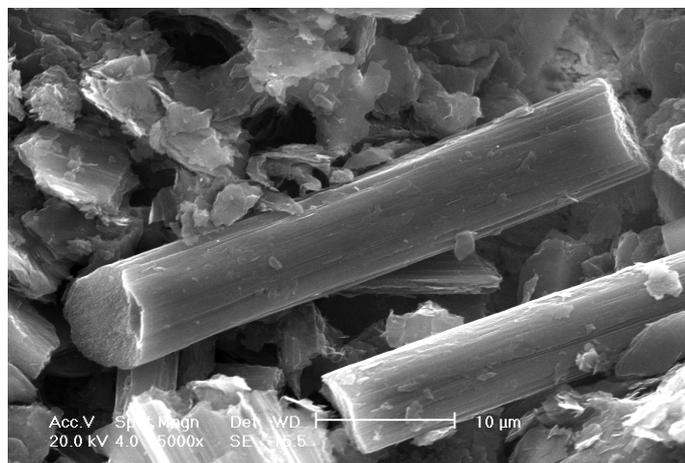


Figure 2.12 : Fibre PAN du CFC

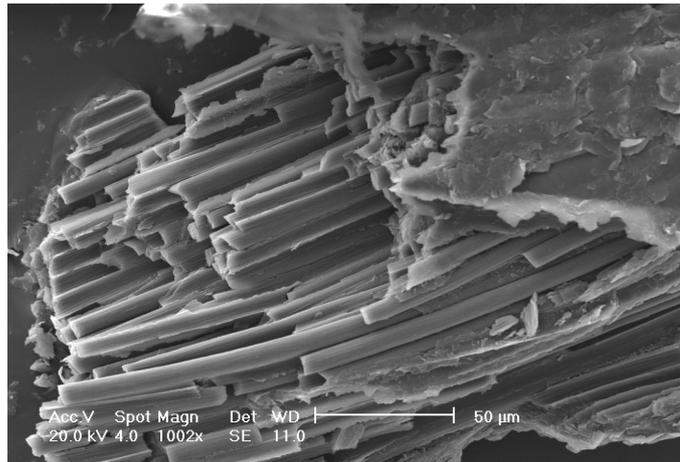


Figure 2.13 : Mèche du CFC

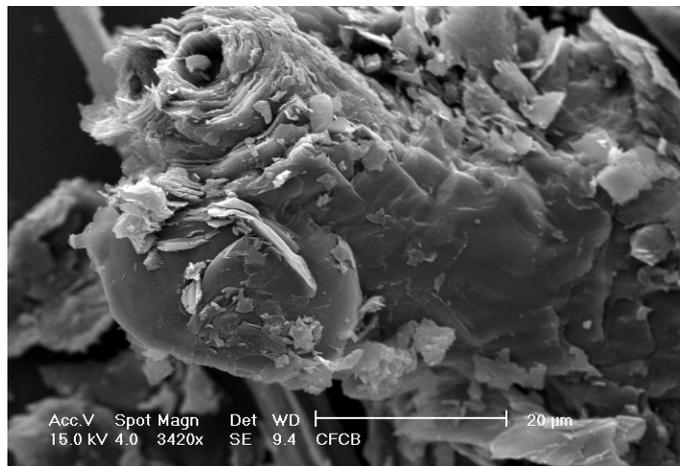


Figure 2.14 : Matrice pyrolytique entourant une fibre

2.3 Dépôts collectés sur les neutraliseurs de Tore Supra (TSNTR)

Nous avons étudié des échantillons collectés en août 2002 sur les neutraliseurs de Tore Supra après un temps total de décharge de 7850 s. Dans la suite, ces dépôts seront nommés TSNTR.

Les composants face au plasma de Tore Supra, dont font partie les neutraliseurs, sont activement refroidis, si bien que leur température est entre 200 °C et 450 °C. Les dépôts, par contre, ont un mauvais contact avec les neutraliseurs, si bien que leur température peut atteindre 1200 °C. Ces dépôts sont soumis à un flux de particules de l'ordre de $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ dont l'énergie est typiquement entre 50 et 100 eV. Les particules suivent les lignes de champ et viennent frapper, environ à la normale, le bord d'attaque du neutraliseur.

Les dépôts collectés ont une épaisseur de l'ordre de quelques centaines de micromètres. Des études précédentes ont montré que le taux de croissance de ce type de dépôt est de l'ordre de 20 nm s^{-1} [29]. Les dépôts ont une morphologie auto-similaire. En effet, sur une échelle de 0,1 à 100 μm , on observe la même forme caractéristique de pointe d'asperge [29]. Cette forme en pointe d'asperge sera appelée par la suite pointe. La Figure 2.15 est un cliché MEB obtenu pour un grain de TSNTR. Au sein d'un même grain, les axes de symétrie de révolution des pointes sont parallèles entre eux, et leur direction est quasi perpendiculaire à la surface qui était en contact avec le neutraliseur. Cette surface sera appelée dans la suite surface d'accroche. La morphologie en pointe a été observée pour tous les grains étudiés, cependant la rugosité et le nombre de petites pointes sur une même pointe diffèrent. Les zones ombrées de la pointe, en l'occurrence le bas de la pointe, semblent être composées d'éléments déposés qui n'ont pas coalescés, créant ainsi une rugosité, tandis que le haut de la pointe semble être moins rugueux. Le cliché de droite de la Figure 2.16 montre l'intérieur de la pointe : on constate que l'intérieur du haut de la pointe peut être poreux alors que son extérieur ne semble ni poreux, ni rugueux. Une étude plus précise sur la porosité sera menée dans le chapitre 3. Nous avons constaté que les pointes sont composées de couches concentriques typiquement de 1 à 10 μm d'épaisseur. En effet, quelques clichés MEB, obtenus sur des pointes cassées en leur haut (Figure 2.17), ont permis de mettre en évidence cette morphologie. Des clichés MET, obtenus sur des lames découpées par la technique FIB sur plusieurs pointes (Figure 2.18), ont permis de visualiser l'organisation de ces couches. Une étude de contraste et d'analyse X nous a permis d'associer le changement de contraste d'une couche à un changement de densité de carbone (au sens de l'épaisseur de la lame), et non pas à un changement de composition. Le changement de densité du carbone est essentiellement dû à la présence de pores fermés ou à l'agencement plus ou moins compact de nanoparticules



Figure 2.15 : Grain collecté sur le neutraliseur de Tore Supra

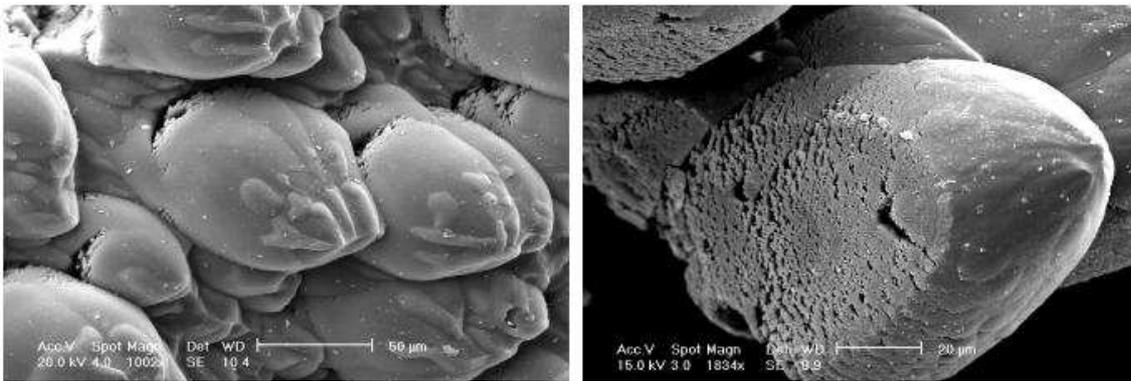


Figure 2.16 : Rugosités différentes sur une même pointe de TSNTR

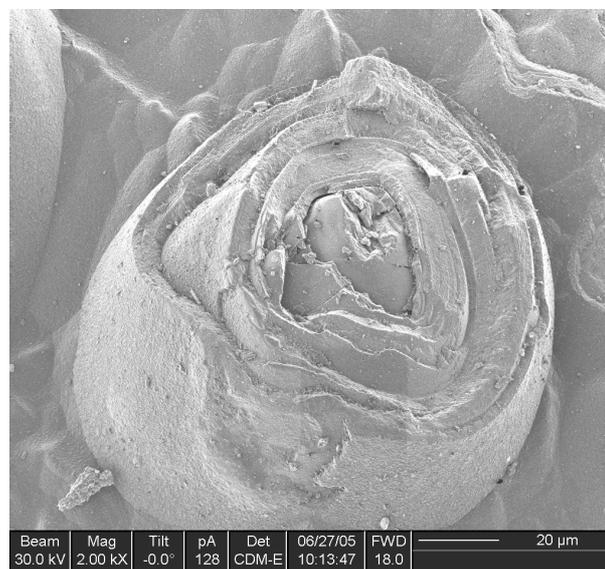


Figure 2.17 : Couches concentriques d'une pointe de TSNTR

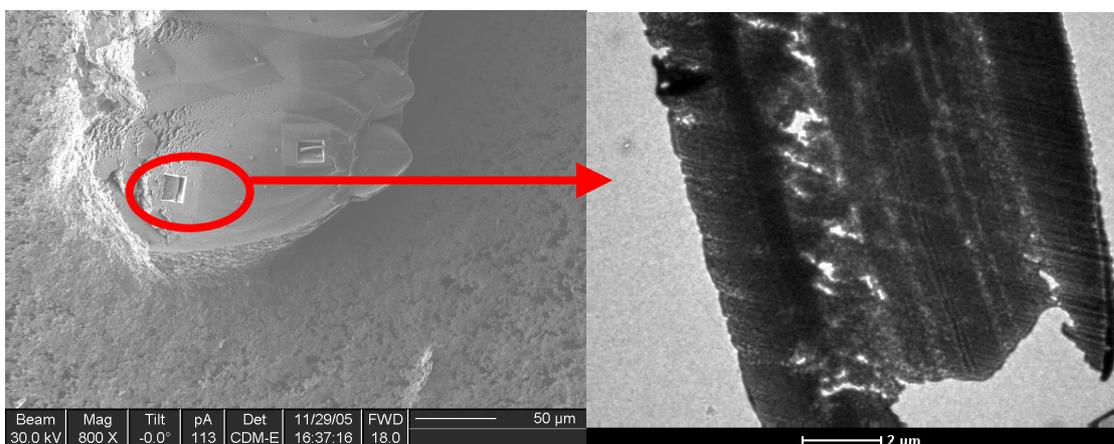


Figure 2.18 : (droite) Couches concentriques dans le bas d'une pointe de TSNTR observées par MET sur (gauche) une lame découpée par FIB

2.4 Dépôts collectés sur les neutraliseurs de TEXTOR (TXNTR)

Nous avons étudié des échantillons collectés en 2003 sur les neutraliseurs de TEXTOR après un temps total de décharge de 90 000 s (5 années de fonctionnement). Dans la suite, ces dépôts seront nommés TXNTR.

Les dépôts collectés sur les neutraliseurs ont été soumis à des températures pouvant atteindre 800 °C, ils subissent un flux de particules de l'ordre de $1 - 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ dont l'énergie est de l'ordre de 200 eV. Les particules suivent les lignes de champ et viennent frapper avec un angle d'environ 45 ° la surface du neutraliseur, pour être évacuées dans les conduits de pompage [30, 31].

Les grains sont composés de pointes d'asperges, tout comme les grains de TSNTR. Les axes de symétrie de révolution de ces pointes sont parallèles, et leur orientation semble être plus parallèle à la surface que ceux de TSNTR (Figure 2.18). On remarque que les hauts des pointes sont anguleux, contrairement à ceux de TSNTR qui sont davantage arrondis. Sur l'ensemble des grains observés, nous avons mis en évidence des différences de morphologie plus marquées que pour les échantillons de TSNTR. Ainsi à la même échelle, on peut observer des pointes et des colonnes (Figure 2.20).

La gamme des diamètres des pointes mesurés sur un même grain est plus étendue que celle de TSNTR. Les hauteurs des pointes mesurées sur différents grains de TXNTR sont de l'ordre de 50 à 200 μm et sont quasi identiques à celles mesurées sur TSNTR (Figure 2.21). Des études précédentes ont montré que le taux de croissance de ce type de dépôt est de l'ordre de 11 nm s^{-1} [30], ce qui est assez proche des valeurs trouvées pour les dépôts TSNTR. Dans le cadre de notre étude, nous avons mesuré des épaisseurs de dépôts qui s'échelonnent de 200 μm à 500 μm (Figure 2.22), les valeurs de la littérature donnant pour les mêmes temps de décharge une épaisseur de 1 mm. Cette différence peut être due à l'observation de dépôts cassés, elle peut être aussi due à l'erreur causée par la mesure de la projection de l'épaisseur et non pas de l'épaisseur elle-même. Quelques clichés MEB, obtenus sur des pointes cassées en leur haut (Figure 2.23), ont permis de mettre en évidence que les pointes sont constituées à la fois de plus petites pointes (autos-similarité) et de couches concentriques, dont l'épaisseur mesurées sur des lames FIB est en moyenne plus petite que pour TSNTR (typiquement de 0,01 à 1 μm). Tout comme l'étude réalisée sur TSNTR, une étude de contraste par MET et d'analyse X menée sur des lames FIB sur plusieurs pointes (Figure 2.24), a permis de

visualiser l'organisation de ces couches et d'associer le changement de contraste d'une couche à un changement de densité de carbone. Le changement de densité du carbone est encore une fois essentiellement dû à la présence de pores fermés ou à l'agencement plus ou moins compact de nanoparticules.

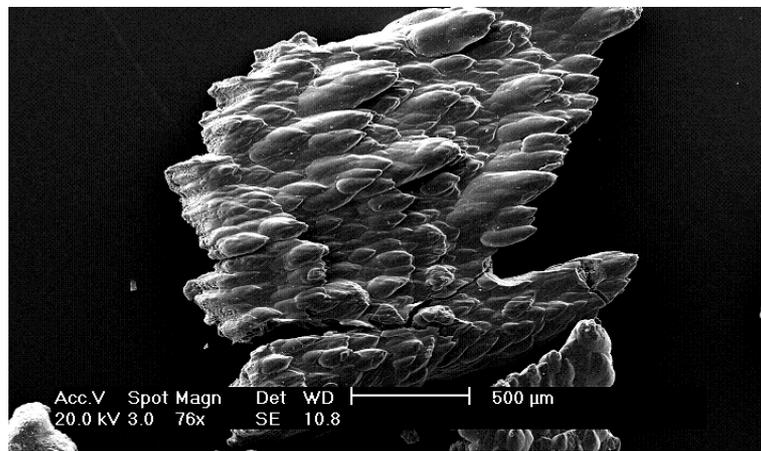


Figure 2.19 : Vue de dessus d'un grain de TXNTR

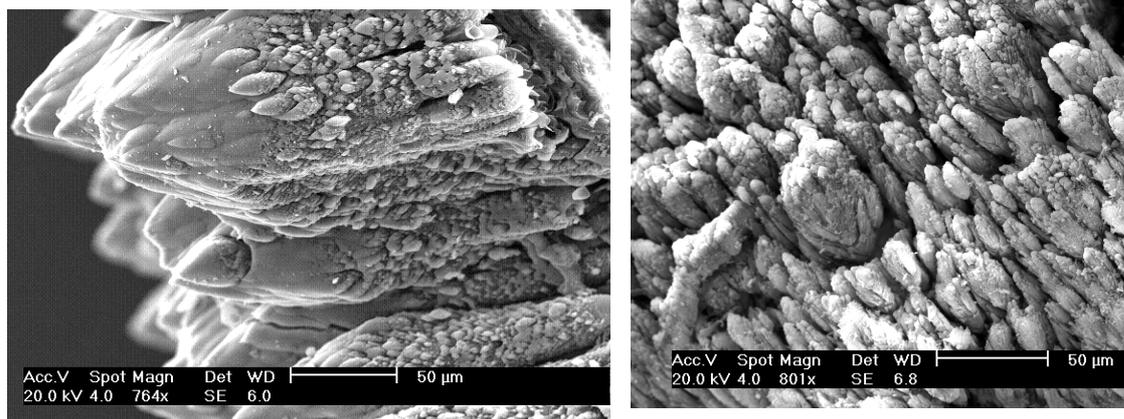


Figure 2.20 : Différentes morphologies de TXNTR

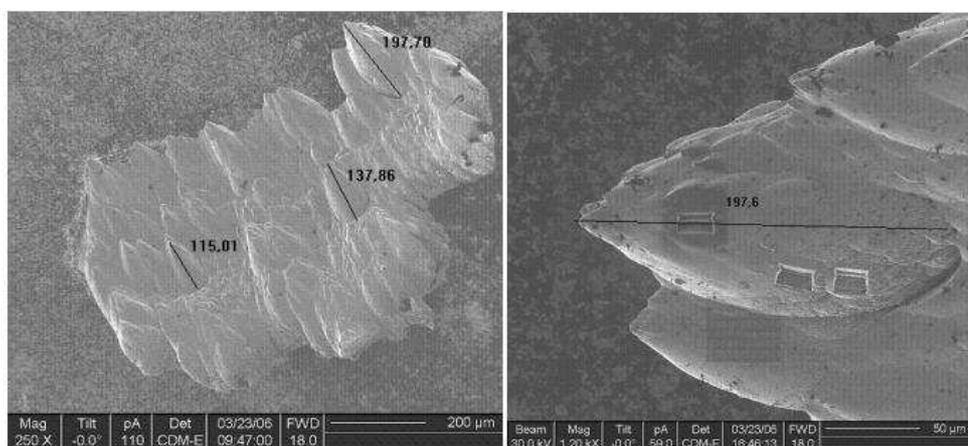


Figure 2.21 : Pointes de TXNTR, hauteurs exprimées en µm

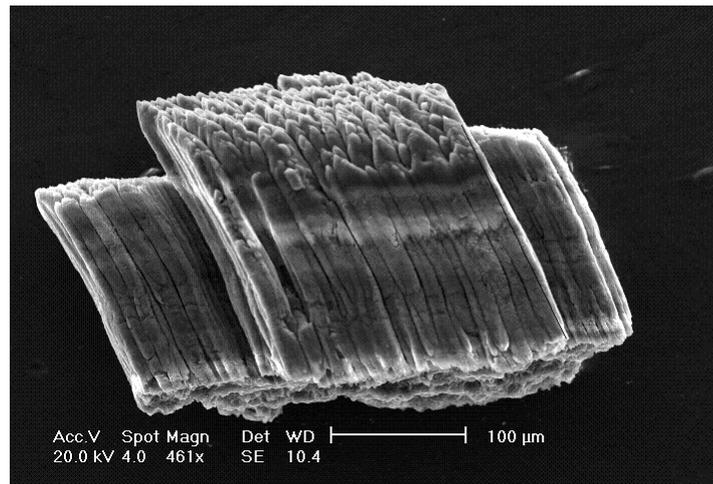


Figure 2.22 : Vue de côté d'un échantillon de TXNTR

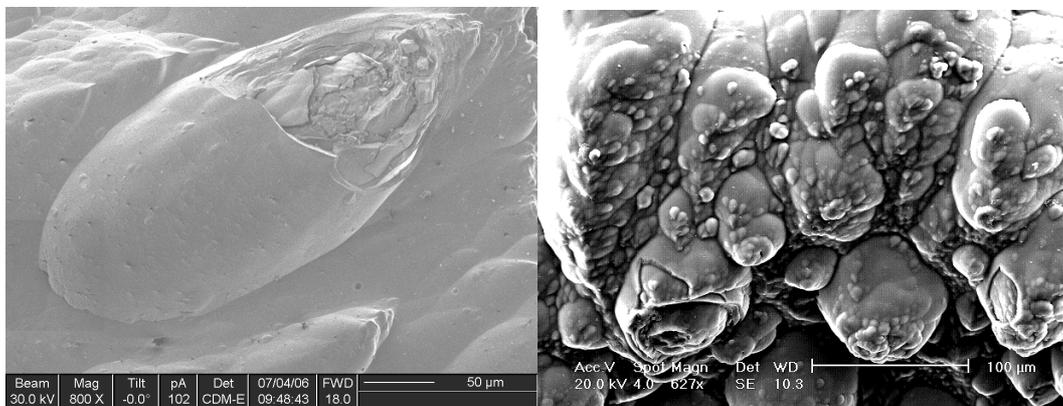


Figure 2.23 : Couches concentriques des pointes de TXNTR

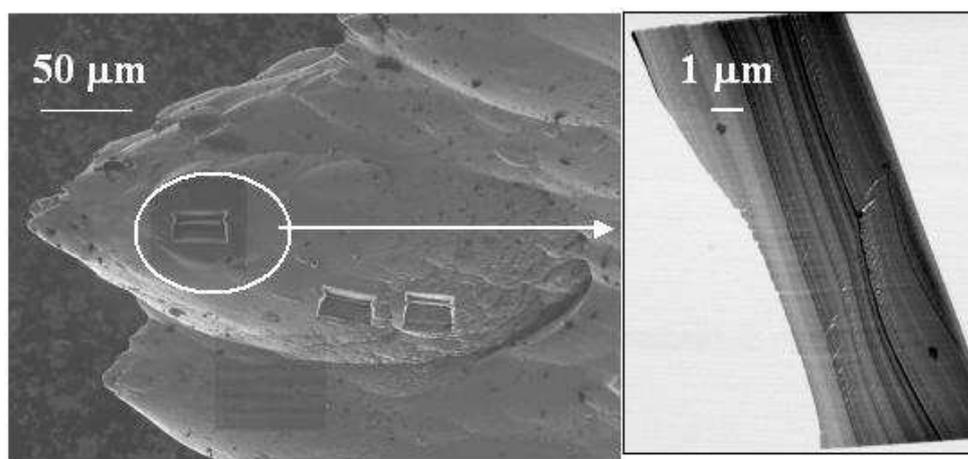


Figure 2.24 : (droite) Couches concentriques dans le haut une pointe de TXNTR observées par MET sur (gauche) une lame découpée par FIB

2.5 Dépôts collectés sur le limiteur pompé toroïdal

Des échantillons ont également été collectés sur le limiteur pompé toroïdal de Tore Supra en août 2002. Il est important de remarquer que ces dépôts peuvent provenir de dépôts qui étaient accrochés sur d'autres surfaces de la machine et qui sont tombés.

On peut distinguer plusieurs zones sur le limiteur pompé toroïdal : les zones à l'abri du flux de particules et les zones soumises au flux de particules. Le flux de particules sur ces dernières est de l'ordre de $10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, la température est de 450 °C et les particules incidentes ont une énergie de l'ordre de 500 eV . Les particules suivent les lignes de champ et viennent frapper la surface du limiteur de façon tangentielle.

Les dépôts collectés sur le limiteur pompé toroïdal présentent des morphologies différentes suivant le grain observé : flakes, particules agglomérées, pointes. Il a été alors difficile d'établir des caractéristiques précises de ces échantillons. En ayant remarqué que les conditions de flux et d'énergie sur les limiteurs de Tore Supra et de TEXTOR sont quasi identiques, on peut rapprocher les études de morphologie réalisées sur des dépôts collectés sur le limiteur de TEXTOR [31] à celles réalisées sur les dépôts collectés sur le limiteur de Tore Supra. Après 7625 s de temps de décharge, des dépôts d'épaisseur de $40 \text{ }\mu\text{m}$ en moyenne ont été observés sur TEXTOR. Tout comme pour Tore Supra, le phénomène de dépôt sur le limiteur ne génère pas des couches d'épaisseur aussi importante que sur le neutraliseur : il existe une compétition plus forte entre l'érosion et le dépôt sur les limiteurs que sur les neutraliseurs. Ceci semble peut être due à l'énergie des particules incidentes qui est plus importante sur le limiteur que sur le neutraliseur. Les épaisseurs des dépôts sont différentes suivant la position sur le limiteur de TEXTOR : il a été montré que les zones d'érosion sont situées à l'extérieur du limiteur, l'intérieur étant majoritairement dominé par le dépôt. De même, des zones alternées de dépôt (zones à l'abri du flux) et d'érosion (zones soumises au flux) ont aussi été observées sur le limiteur de Tore Supra. Les études de porosité et de structure de ces dépôts ne seront pas présentées dans le manuscrit.

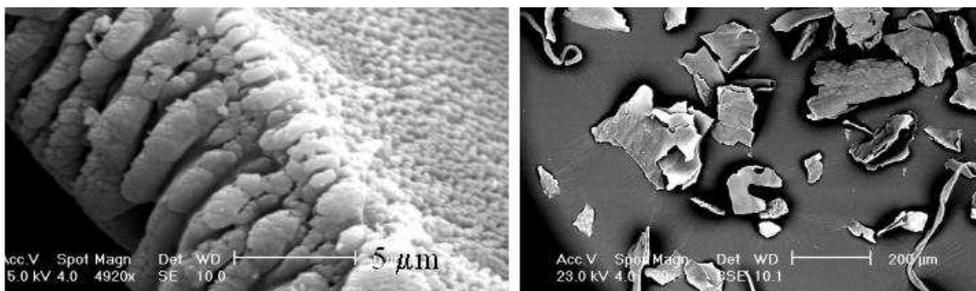


Figure 2.25 : Morphologies des dépôts LIM

Bibliographie

- [1] Bernier P et Lefrant S.
Le carbone dans tous ses états.
1997.
- [2] Boehm HP et Hoffman U.
Z. Anorg. Allg. Chem. **278**, 58 (1955)
- [3] Biscoe J et Warren BE.
J. Appl. Phys. **13**, 364 (1942)
- [4] GFEC.
Les Carbones.
Masson. 1965.
- [5] Oberlin A.
High resolution TEM studies of carbonization and graphitization.
Chemistry and physics of carbon. P.A. Throver. 1989.
- [6] Rouzaud JN, Beyssac O, Brunet F, Le Guillou C, et al.
Formation de graphite et de nanodiamants par pyrolyse sous pression, Exemples d'applications en Sciences de la Terre et de l'Univers.
L'Actualité Chimique **295-296**, 11-14 (2006)
- [7] Aili M, Xiaomin W, Tianbao L, Xuguang L, et al.
Characteristics of carbon microspheres and study on its adsorption isotherms.
Mater. Sci. Eng., A **443**(1-2), 54-59 (2007)
- [8] Aggadi N, Arnas C, Benedic F, Dominique C, et al.
Structural and chemical characterisation of soot particles formed in Ar/H₂/CH₄ microwave discharges during nanocrystalline diamond film synthesis.
Diamond Relat. Mater. **15**(4-8), 908-912 (2006)
- [9] Deschenaux C.
Etude de l'origine de la croissance de particules submicrométriques dans les plasmas radiofréquence réactifs.
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Thèse, (2002)
- [10] Robertson J.
Amorphous Carbon.
Advances in Physics **35**, (1986)
- [11] Robertson J et O'Reilly EP.
Electronic and atomic structure of amorphous carbon.
Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **35**(6), (1987)
- [12] Rouzaud JN et Oberlin A.
Structure, Microtexture, and Optical-Properties of Anthracene and Saccharose-Based Carbons.
Carbon **27**(4), 517-529 (1989)

- [13] Vignoles GL, Langlais F, Descamps C, Mouchon A, et al.
CVD and CVI of pyrocarbon from various precursors.
Surf. Coat. Technol. **188-89**, 241-249 (2004)
- [14] Delhaes P.
Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials.
Carbon **40**(5), 641-657 (2002)
- [15] Franklin RE.
Proc. Roy. Soc. A **209**, 196 (1951)
- [16] Clergereaux R, Escaich D, Savin de Larclause I, Bernecker B, et al.
Plasma deposition of carbon layer: Correlations between plasma parameters, film structure and properties.
Diamond Relat. Mater. **15**(4-8), 888-892 (2006)
- [17] Mauss F, Schafer T et Bockhorn H.
Inception and Growth of Soot Particles in Dependence on the Surrounding Gas-Phase.
Combust. Flame **99**(3-4), 697-705 (1994)
- [18] Xu J, Fan H, Kousaka H, Umehara N, et al.
Growth and properties of hydrogen-free DLC films deposited by surface-wave-sustained plasma.
Diamond Relat. Mater. **16**(1), 161-166 (2007)
- [19] Kim D, Jang HS, Kim YS, Choi DH, et al.
Growth and characteristics of diamond-like carbon (DLC) films deposited by direct negative carbon ion beam deposition.
Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B **254**(1), 93-97 (2007)
- [20] GFEC.
Les Carbones.
Masson. 1965.
- [21] Probst N, Fabry F, Grivei E et Gruenberger TM.
Une nouvelle génération des noirs de carbone.
L'Actualité Chimique **295-296**, 29 (2006)
- [22] Johnson MP, Donnet JB, Wang TK, Wang CC, et al.
A dynamic continuum of nanostructured carbons in the combustion furnace.
Carbon **40**(2), 189-194 (2002)
- [23] Donnet JB, Custodero E, Wang TK et Hennebert G.
Energy site distribution of carbon black surfaces by inverse gas chromatography at finite concentration conditions.
Carbon **40**(2), 163-167 (2002)
- [24] Clague ADH, Donnet JB, Wang TK et Peng JCM.
A comparison of diesel engine soot with carbon black.
Carbon **37**(10), 1553-1565 (1999)

- [25] Ishiguro T, Takatori Y et Akihama K.
Microstructure of diesel soot particles probed by electron microscopy: First observation of inner core and outer shell.
Combust. Flame **108**(1-2), 231-234 (1997)
- [26] Lahaye J et Prado G.
Particulate Carbon Formation During Combustion,
D. Siegl and G. Smith. 1981.
- [27] Pawlyta M, Duber S et Rouzaud JN.
RTEM and Raman Spectroscopic Characterization of raw and heat-treated carbon blacks. (non soumis)
- [28] Schlosser J, Durocher A, Huber T, Chappuis P, et al.
Material properties and consequences on the quality of Tore Supra plasma facing components.
J. Nucl. Mater. **307-311**(Part 1), 686-690 (2002)
- [29] Delchambre E, Brosset C, Reichle R, Devynck P, et al.
Scanning Electron Microscopy characterisation of carbon deposited layers in Tore Supra.
30th EPS Conference on Controlled Fusion and Plasma Physics
St Pétersbourg, 2003; 3-169.
- [30] Rubel M, Philipps V, Tanabe T, Wienhold P, et al.
Thick co-deposits and dust in controlled fusion devices with carbon walls: Fuel inventory and growth rate of co-deposited layers.
Physica Scripta **T103**, 20-24 (2003)
- [31] Mayer M, Wienhold P, Hildebrandt D et Schneider W.
Erosion and deposition at the ALT-II limiter of TEXTOR.
Journal of Nuclear Materials **313**, 377-382 (2003)

Chapitre 3

Caractérisation multi échelle de la porosité

Nous décrivons dans ce chapitre la porosité des dépôts, étudiée à l'aide des isothermes d'adsorption de méthane et d'azote, et nous comparons les résultats avec ceux obtenus pour des échantillons de référence. Nous commentons la cohérence des résultats obtenus pour ces deux molécules sonde. Par différentes méthodes, nous étudions la capacité d'adsorption des dépôts, ainsi que la part de l'adsorption dans les micropores et sur la surface externe. Nous étudions enfin la distribution de taille des pores des dépôts et nous montrons la part non négligeable de la mésoporosité.

1 Choix des adsorbats

Nous avons vu au premier chapitre que les isothermes d'adsorption permettent d'obtenir des informations sur les surfaces d'adsorption (micropores ou surface externe), ainsi que sur les énergies d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Nous avons choisi comme gaz sonde deux gaz dont les caractéristiques sont bien décrites dans la littérature : le méthane et l'azote. En effet, le méthane est une molécule sphérique, ne possédant pas de moment dipolaire, ce qui nous permettra d'obtenir des résultats assez fiables sur l'évaluation de l'aire spécifique BET des échantillons. L'adsorption de cette molécule sur le graphite a déjà été étudiée [1], et des études structurales et dynamiques ont permis de montrer qu'à 77 K le méthane est mobile sur la surface de graphite [2]. Des études thermodynamiques ont permis de montrer que l'énergie molaire nette

d'adsorption sur un graphite exfolié est $\Delta Q = 5,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ [3], énergie que l'on peut relier à la forme du genou des isothermes d'adsorption, comme cela est illustré dans le chapitre 1. Le deuxième gaz de référence est l'azote, car il est utilisé dans la plupart des méthodes de caractérisation de porosité [4-6]. Cette molécule n'est cependant pas sphérique et possède un moment quadripolaire. Tout comme le méthane, ses caractéristiques de densité et de section d'encombrement dépendent des conditions de pression et de température, ainsi que de la surface sur laquelle est réalisée l'adsorption [7].

Les Figure 3.1 et Figure 3.2 montrent les isothermes d'adsorption à 77 K d'azote et de méthane sur différents échantillons dégazés à des températures T_d , respectivement avec une échelle linéaire et une échelle logarithmique. L'ensemble des résultats de l'analyse des isothermes d'adsorption par le modèle BET est présenté dans le Tableau 3.1.

L'aire spécifique obtenue par le modèle BET est similaire pour les deux gaz sonde pour tous les échantillons, excepté pour TXNTR. Un écart sur les aires spécifiques BET peut provenir de l'erreur d'évaluation de l'aire occupée par une molécule sonde (encombrement de la molécule adsorbée sur la surface). Par exemple l'azote peut s'adsorber perpendiculairement à la surface, et l'aire BET surestime alors la surface. La grande différence pour TXNTR peut aussi provenir du fait que l'isotherme d'adsorption de méthane a été réalisée après celle d'azote, si bien que le cycle de dégazage a été différent. En effet pour TSNTR, nous avons remarqué qu'il était nécessaire d'effectuer plusieurs cycles de dégazage à 200 °C pour que sa capacité d'adsorption soit stabilisée pour $T_d = 200 \text{ °C}$. N'ayant pas réalisé pour TXNTR le même protocole de cycle de dégazage que pour TSNTR, il est probable que les capacités d'adsorption mesurées ne soient pas stabilisées.

Les isothermes d'adsorption d'azote sont décalées vers les basses pressions relatives par rapport aux isothermes d'adsorption de méthane, indiquant que l'azote a une affinité plus importante que le méthane pour ces échantillons. L'ordre des marches des échantillons est identique entre les isothermes d'adsorption d'azote et de méthane : les échantillons TSNTR, TXNTR et le graphite pyrolytique (Pyro) ont des interactions de surface équivalentes. L'échantillon Pyro composait certaines parties du limiteur de Tore Supra et était fabriqué par la société Carbone Lorraine. Ceci indique que TSNTR et TXNTR sont sans doute voisins d'échantillons graphitiques.

L'aire spécifique de ACC03 est d'environ $950 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ce qui est en accord avec les données du fabricant. Cette aire spécifique est du même ordre de grandeur que celle de charbons actifs considérés comme très microporeux [8]. TSNTR a une aire spécifique de $\sim 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, tandis que celle de TXNTR est de $\sim 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et celle du graphite pyrolytique est de $\sim 60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Les capacités d'adsorption de TSNTR et de TXNTR sont bien inférieures à celles d'échantillons très poreux : par exemple, le graphite pyrolytique est un échantillon composé essentiellement de surface externe. La différence de quantité adsorbée entre TSNTR et TXNTR provient sans doute de leur texture de grains ou de leur porosité, que nous expliciterons dans la suite du manuscrit.

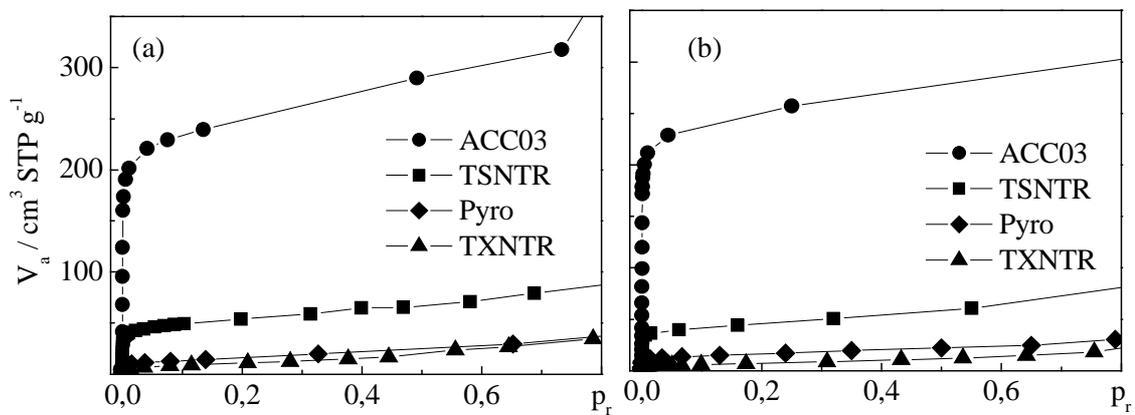


Figure 3.1 : Isothermes d'adsorption à 77 K (a) d'azote et (b) de méthane sur ACC03 ($T_d = 200 \text{ }^\circ\text{C}$), TSNTR ($T_d = 600 \text{ }^\circ\text{C}$), Graphite pyrolytique ($T_d = 200 \text{ }^\circ\text{C}$), TXNTR ($T_d = 200 \text{ }^\circ\text{C}$)

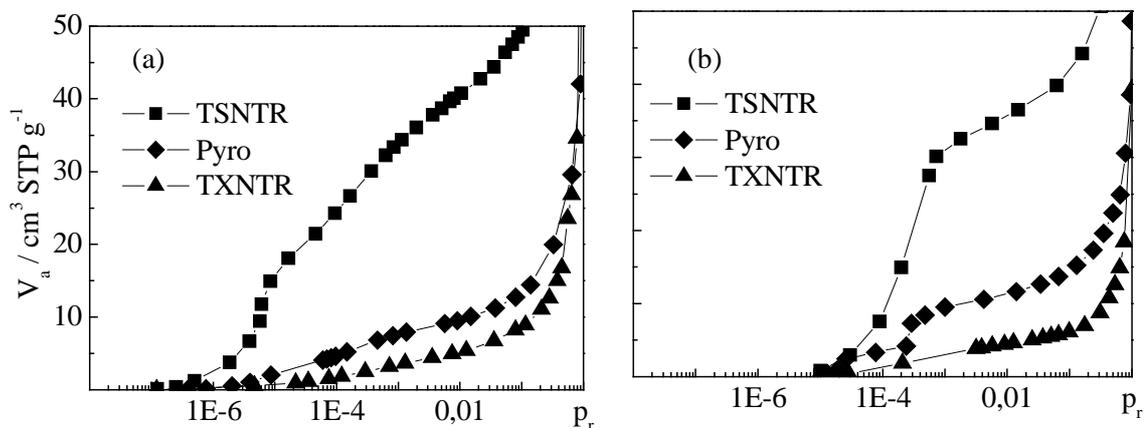


Figure 3.2 : Isothermes d'adsorption à 77 K (a) d'azote et (b) de méthane sur TSNTR ($T_d = 600 \text{ }^\circ\text{C}$), Graphite pyrolytique ($T_d = 200 \text{ }^\circ\text{C}$), TXNTR ($T_d = 200 \text{ }^\circ\text{C}$)

Adsorbant	N ₂		CH ₄		a _{BET} (N ₂) / a _{BET} (CH ₄)
	V _{am}	a _{BET}	V _{am}	a _{BET}	
ACC03 (T _d = 200 °C)	213	924	222	1046	0,88
TSNTR (T _d = 600 °C)	45	196	37	176	1,12
Graphite pyrolytique (T _d = 200 °C)	14	61	13	63	0,97
TXNTR (T _d = 200 °C)	9,6	42	6,1	29	1,45

Tableau 3.1 : Volume de gaz adsorbé à la formation de la monocouche (V_{am} / cm³ STP g⁻¹) déduit du modèle BET, aire spécifique BET (a_{BET} / m² g⁻¹) déduits des isothermes d'adsorption à 77 K d'azote et de méthane sur différents adsorbants

Nous étudions ici l'influence d'autres gaz sonde sur la mesure de la capacité d'adsorption. La Figure 3.3 montre les isothermes d'adsorption à 77 K d'argon, de krypton, de méthane et d'azote sur TSNTR pour une température de dégazage de 600 °C. Les quatre gaz donnent une estimation similaire de l'aire spécifique BET de TSNTR (~ 170 - 200 m² g⁻¹) (Tableau 3.2). Dans le cas de l'azote et de l'argon, le rapport des aires spécifiques à celle du méthane est supérieur à 1 (Tableau 3.2). On peut expliquer cette différence, soit par le fait que l'azote et l'argon sont des gaz sonde plus petits que le méthane, soit par l'incertitude liée à l'estimation de la section d'encombrement de ces gaz. En effet, cette incertitude permet d'expliquer des différences d'aires spécifiques du même ordre de grandeur que celles mesurées lors de cette étude, aires spécifiques qui sont obtenues à partir des isothermes d'adsorption d'argon et d'azote [8]. Le méthane et le krypton ont des tailles similaires qui expliqueraient la faible différence des aires spécifiques BET.

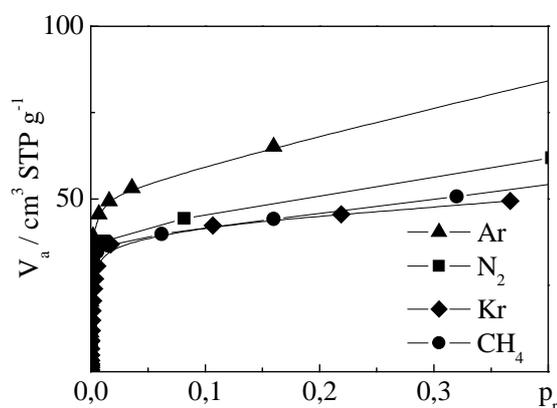


Figure 3.3 : Isothermes d'adsorption à 77 K de Ar, Kr, CH₄, N₂, sur TSNTR (T_d = 600 °C)

Adsorbant	V_{am}	a_{BET}	$a_{BET} / a_{BET} (CH_4)$	d	σ	T / T_c
Ar	55	205	1,16	0,38	0,138	0,51
N ₂	45	196	1,12	0,3x0,4	0,162	0,61
Kr	38	166	0,94	0,40	0,152	0,37
CH ₄	37	176	1	0,42	0,176	0,40

Tableau 3.2 : Volume de gaz adsorbé à la formation de la monocouche ($V_{am} / \text{cm}^3 \text{STP g}^{-1}$) déduit du modèle BET, aire spécifique BET ($a_{BET} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$) déduits des isothermes d'adsorption à $T = 77 \text{ K}$ de différents adsorbats de dimension (d / nm), de température critique (T_c / K) [9], de section d'encombrement (σ / nm^2) [8] sur TSNTR ($T_d = 600 \text{ }^\circ\text{C}$)

2 Caractérisation des surfaces d'adsorption

2.1 Analyse du dégazage

Nous avons observé d'importantes modifications des isothermes d'adsorption en fonction de la température de dégazage pour TSNTR, TXNTR et seulement pour ces échantillons-là. Les groupements moléculaires liés physiquement ou chimiquement à la surface influent sur la forme de l'isotherme, soit en changeant les interactions adsorbant-adsorbé, ce qui cause une modification de la position de la marche, soit en bloquant la porosité par un préremplissage des pores, ce qui cause une modification de la capacité d'adsorption.

La Figure 3.4 montre les isothermes d'adsorption à 77 K de méthane sur le CFC et sur ACC03 pour différentes températures de dégazage. Les paliers restent quasiment à la même hauteur : le CFC et ACC03 ne subissent donc pas d'évolution de leur capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température de dégazage. Pour ces deux échantillons, les températures de dégazage n'auront donc pas d'influence sur les résultats.

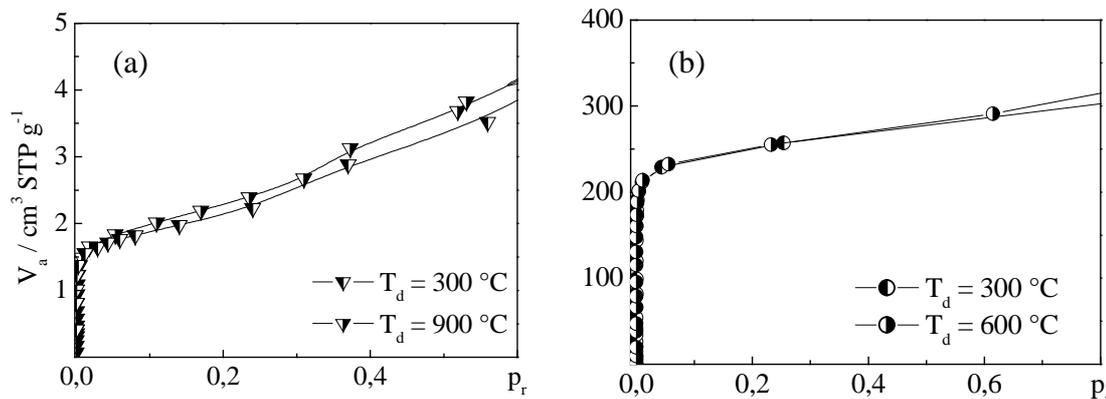


Figure 3.4 : Isothermes d'adsorption à 77 K de méthane sur (a) le CFC ($T_d = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_d = 900 \text{ }^\circ\text{C}$) et (b) ACC03 ($T_d = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_d = 600 \text{ }^\circ\text{C}$)

Les Figure 3.5 et Figure 3.6 montrent les isothermes d'adsorption à 77 K de méthane et d'azote sur TSNTR pour différentes températures de dégazage, respectivement exprimées en volume adsorbé et en taux de recouvrement. L'analyse des isothermes d'adsorption exprimées en taux de recouvrement permet de comparer les formes des marches des isothermes de différents échantillons : si les formes des marches sont différentes alors les énergies d'adsorption sont différentes. Quand la température de dégazage passe de 200 °C à 400 °C le volume adsorbé à la formation de la monocouche augmente d'environ 20 % (Tableau 3.3), et quand la température de dégazage passe de 200 °C à 600 °C ce volume augmente d'environ 30 % (~ 25 % pour CH₄ et ~ 40 % pour N₂) (Tableau 3.3). Sur la Figure 3.6 nous constatons pour les deux gaz sonde que lorsque la température de dégazage augmente, les marches se décalent vers les basses pressions relatives, indiquant une augmentation des énergies d'adsorption qui peut être due, soit à l'ouverture de plus petits pores, soit à une modification de la chimie de surface.

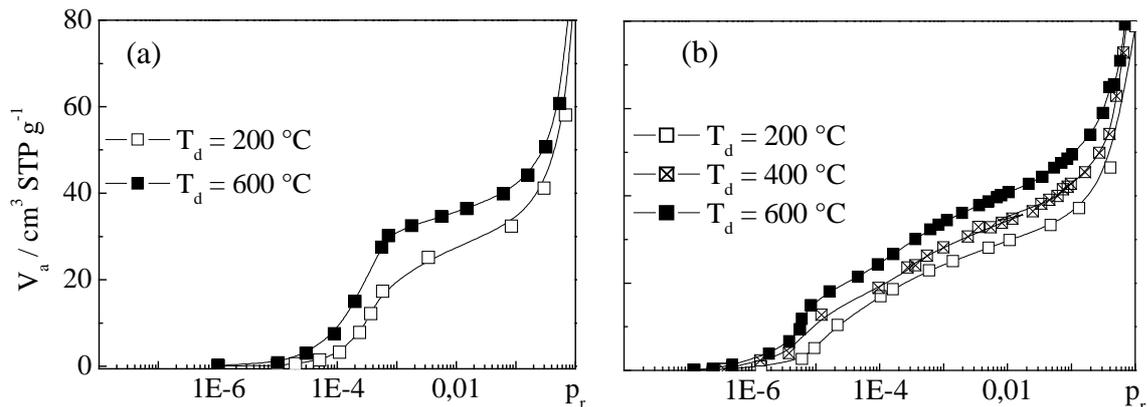


Figure 3.5 : Isothermes d'adsorption à 77 K exprimées en volume adsorbé sur TSNTR (a) de méthane ($T_d = 200 \text{ °C}$, $T_d = 600 \text{ °C}$) et (b) d'azote ($T_d = 200 \text{ °C}$, $T_d = 400 \text{ °C}$, $T_d = 600 \text{ °C}$)

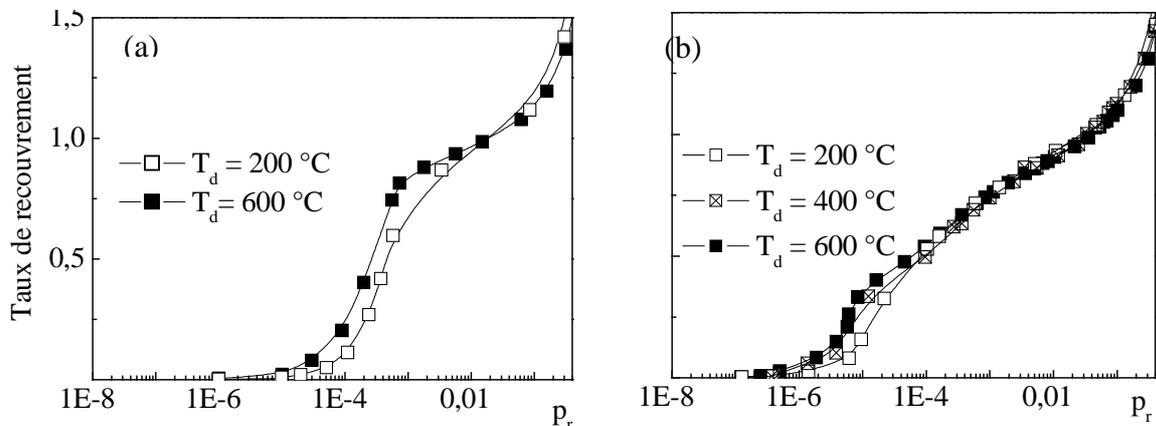


Figure 3.6 : Isothermes d'adsorption à 77 K exprimées en taux de recouvrement sur TSNTR (a) de méthane ($T_d = 200 \text{ °C}$, $T_d = 600 \text{ °C}$) et (b) d'azote ($T_d = 200 \text{ °C}$, $T_d = 400 \text{ °C}$, $T_d = 600 \text{ °C}$)

Adsorbant	$T_d = 200\text{ °C}$				$T_d = 400\text{ °C}$		$T_d = 600\text{ °C}$			
	N ₂		CH ₄		N ₂		N ₂		CH ₄	
	V _{am}	a _{BET}	V _{am}	a _{BET}	V _{am}	a _{BET}	V _{am}	a _{BET}	V _{am}	a _{BET}
TSNTR	32	141	30	140	38	166	45	196	37	176

Tableau 3.3 : Volume de gaz adsorbé à la formation de la monocouche ($V_{am} / \text{cm}^3 \text{ STP g}^{-1}$) déduit du modèle BET, aire spécifique BET ($a_{BET} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) déduits des isothermes d'adsorption à 77 K d'azote et de méthane sur TSNTR pour différentes températures de dégazage (T_d)

En refaisant successivement des isothermes d'adsorption à 77 K pour une température de dégazage de 200 °C, nous avons pu observer que la capacité d'adsorption n'est pas stabilisée et qu'elle augmente légèrement. La stabilisation est observée pour une température de dégazage de 600 °C.

Après ces expériences, nous avons remis TSNTR à l'air pendant 19 mois, puis nous avons refait les isothermes d'adsorption à 77 K dans les mêmes conditions ($T_d = 200\text{ °C}$, $T_d = 400\text{ °C}$, $T_d = 600\text{ °C}$). Les nouvelles isothermes d'adsorption sont analogues, du point de vue du volume adsorbé à la formation de la monocouche et de la forme des marches. La Figure 3.7 montre les isothermes d'adsorption à 77 K de méthane réalisées à 19 mois d'intervalle sur TSNTR pour une température de dégazage de 600 °C. Nous montrons ainsi que l'augmentation de la température de dégazage ne modifie pas la chimie de surface de façon irréversible, et que les résultats sont reproductibles. Le décalage des marches observé sur la Figure 3.6 indique par conséquent l'ouverture de plus petits pores : le dégazage permet un « nouvel » accès à un réseaux de pores. Les impuretés, qui ont été enlevées de la surface de TSNTR, sont des impuretés présentes dans l'air ($\text{H}_2\text{O} \dots$) qui se sont physisorbées dans les pores et/ou chimisorbées, leur présence diminue la capacité ainsi que l'énergie d'adsorption. La nature de ces impuretés sera précisée ultérieurement, lors de l'étude par thermo-désorption programmée.

La Figure 3.8 montre les isothermes d'adsorption à 77 K de méthane sur TXNTR pour différentes températures de dégazage. On note pour TXNTR une augmentation de la capacité d'adsorption de l'ordre de 60 %, quand la température de dégazage passe de 200 °C à 600 °C (Tableau 3.4). De plus, on remarque un décalage des marches vers les basses pressions relatives. Comme pour TSNTR, on conclut que l'augmentation de la température de dégazage rend accessible une porosité significative. L'énergie d'adsorption augmente aussi ce qui peut être dû, soit à l'ouverture de plus

petits pores, soit à une modification de la chimie de surface. Afin de confirmer le caractère réversible ou non de ces effets des études d'effet de remise à l'air restent à réaliser.

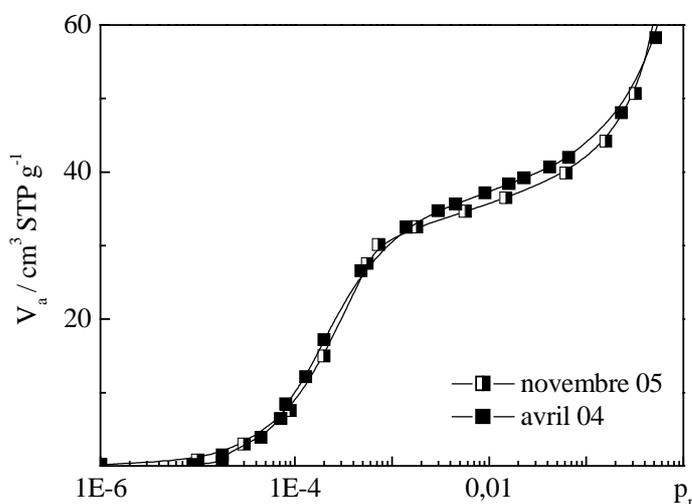


Figure 3.7 : Influence de la remise à l'air sur les isothermes d'adsorption à 77 K de méthane sur TSNTR ($T_d = 600\text{ °C}$)

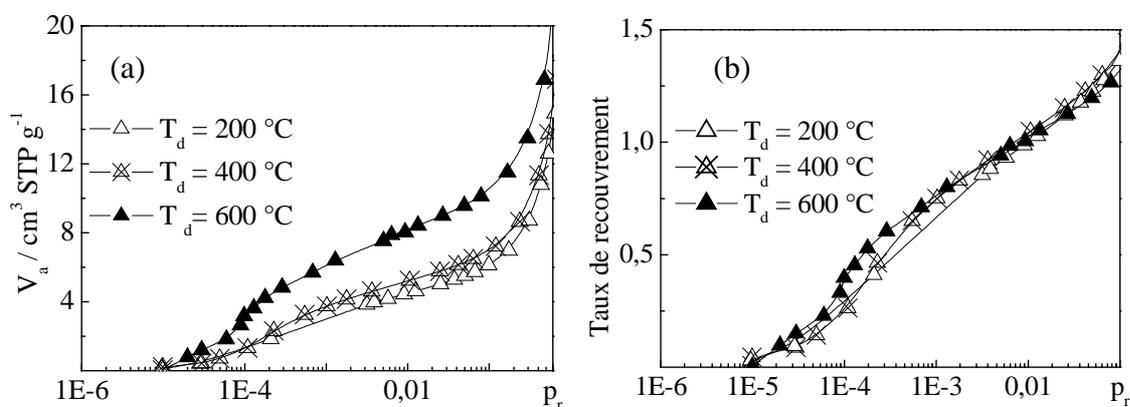


Figure 3.8 : Isothermes d'adsorption à 77 K de méthane exprimées (a) en volume adsorbé et (b) en taux de recouvrement sur TXNTR ($T_d = 200\text{ °C}$, $T_d = 400\text{ °C}$, $T_d = 600\text{ °C}$)

Adsorbant	$T_d = 200\text{ °C}$		$T_d = 400\text{ °C}$		$T_d = 600\text{ °C}$	
	V_{am}	a_{BET}	V_{am}	a_{BET}	V_{am}	a_{BET}
TXNTR	6,1	29	6,8	32	9,6	45

Tableau 3.4 : Volume de gaz adsorbé à la formation de la monocouche ($V_{am} / \text{cm}^3 \text{ STP g}^{-1}$) déduit du modèle BET, aire spécifique BET ($a_{BET} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) déduits des isothermes d'adsorption à 77 K de méthane sur TXNTR pour différentes températures de dégazage (T_d)

2.2 Typologie des surfaces

La Figure 3.9 montre les isothermes d'adsorption à 77 K de méthane sur différents échantillons exprimées en taux de recouvrement. On peut distinguer deux groupes d'isothermes d'adsorption : TSNTR et ACC03 qui sont plutôt de type I, ce qui est caractéristique de matériaux microporeux, et le deuxième groupe qui est constitué du graphite pyrolytique, CFC et TXNTR qui sont de type II. En effet, le CFC et le graphite pyrolytique sont des matériaux composés essentiellement de surface externe, par contre l'isotherme d'adsorption de TXNTR peut être la combinaison d'une isotherme d'adsorption de type I et de type II, c'est-à-dire que ce matériau peut être composé à la fois de micropores et de surface externe.

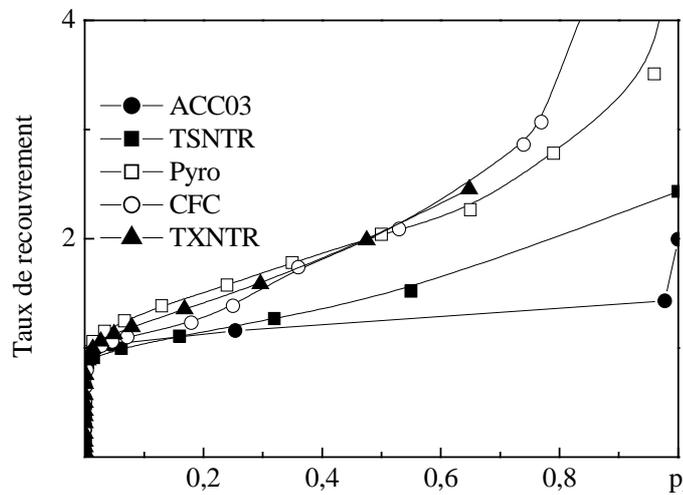


Figure 3.9 : Isothermes d'adsorption à 77 K de méthane exprimées en taux de recouvrement sur ACC03 ($T_d = 300\text{ °C}$), TSNTR ($T_d = 600\text{ °C}$), Graphite pyrolytique ($T_d = 200\text{ °C}$), CFC ($T_d = 300\text{ °C}$), TXNTR ($T_d = 600\text{ °C}$)

Nous avons tamisé les échantillons pour tester la dépendance de la capacité d'adsorption en fonction de la taille des grains. En effet, plus les grains sont petits, plus la surface externe due à la surface des grains est importante. Les Figure 3.10a et Figure 3.10b montrent les isothermes d'adsorption à 77 K de méthane, respectivement sur le CFC pour une température de dégazage de 300 °C et sur TSNTR pour une température de dégazage de 600 °C, pour des grains de taille supérieure ou inférieure à 140 μm . Le CFC avec des grains inférieurs à 140 μm a une capacité d'adsorption plus importante que le CFC avec des grains supérieurs à 140 μm (Tableau 3.5). La majeure partie de la surface d'adsorption est donc constituée par la surface externe formée de la surface des grains. Le CFC étant considéré comme non microporeux, ce résultat est en accord avec

le type II des isothermes d'adsorption à 77 K de méthane, et avec le faible volume adsorbé à la formation de la monocouche.

Contrairement au CFC, les isothermes d'adsorption sur TSNTR se superposent sur l'ensemble des pressions relatives pour les deux types de grains : TSNTR possède donc une capacité d'adsorption qui ne dépend pas de la taille des grains. Le tamisage n'a pas modifié la capacité d'adsorption si bien que la surface des grains semble être négligeable devant la surface des pores : TSNTR est par conséquent majoritairement poreux. De plus l'isotherme d'adsorption de TSNTR est de type I : TSNTR est donc microporeux, ce qui est en accord avec le volume important adsorbé à la formation de la monocouche (Tableau 3.1).

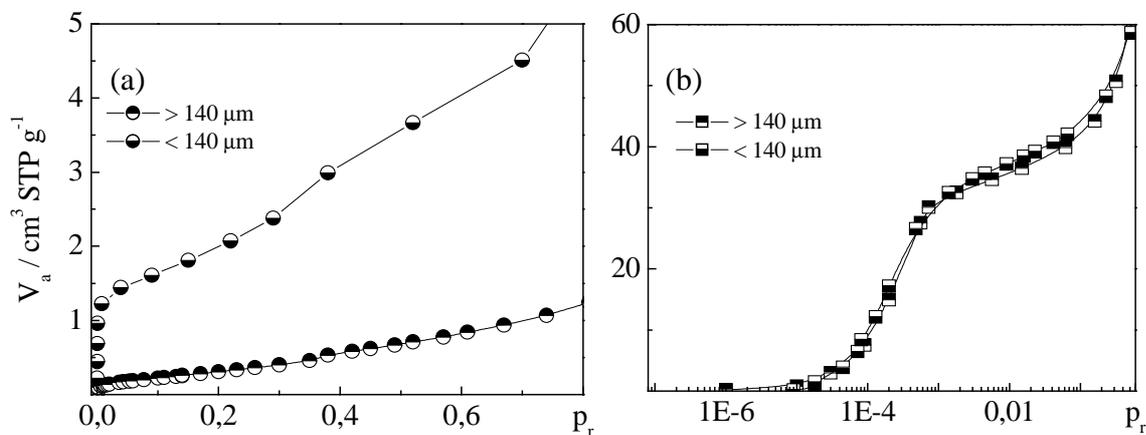


Figure 3.10 : Isothermes d'adsorption à 77 K de méthane sur (a) le CFC ($T_d = 300\text{ °C}$) et (b) TSNTR ($T_d = 600\text{ °C}$) pour différentes tailles de grains

Grains de taille	V_{am}	a_{BET}
Inférieure à 140 μm	1,3	6,1
Supérieure à 140 μm	0,15	0,7

Tableau 3.5 : Volume de gaz adsorbé à la formation de la monocouche ($V_{am} / \text{cm}^3 \text{ STP g}^{-1}$) déduit du modèle BET, aire spécifique BET ($a_{BET} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) déduits des isothermes d'adsorption à 77 K de méthane sur le CFC ($T_d = 300\text{ °C}$) tamisé et non tamisé

2.3 Surface externe

2.3.1 Choix des matériaux de référence

La méthode α_s présentée dans le chapitre 1 est particulièrement bien adaptée à la quantification à partir des isothermes d'adsorption, de la surface externe, du volume des micropores et des ultramicropores. Une étude comparative des analyses issues de la méthode α_s sur les isothermes d'adsorption présentées précédemment va nous permettre d'évaluer ces valeurs. Les figures des α_s -plot présentées seront exploitées dans cette partie pour déterminer l'aire de la surface externe, et dans la partie suivante pour déterminer les volumes des micropores et des ultramicropores. Pour obtenir des résultats cohérents, il est nécessaire de choisir pour chaque gaz sonde un échantillon de référence non poreux avec un type de surface proche des échantillons à caractériser. A partir des données issues de la littérature sur l'étude de surfaces graphitiques, nous avons choisi pour les isothermes d'adsorption d'azote le Cabot BP 280. Le Cabot BP 280 est un noir de carbone d'aire spécifique BET de l'ordre de $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, fabriqué par la société Cabot Co [4].

Le matériau qui compose les parois carbonées de Tore Supra est le CFC. Des études précédentes ont comparé la structure du CFC avec celle des dépôts collectés dans Tore Supra comme par exemple TSNTR [10] : ces dépôts ont une structure de type graphitique désordonnée, structure que nous étudierons plus précisément dans le chapitre 4. Nous avons voulu poursuivre cette comparaison, tout en sachant que la structure des dépôts n'a a priori rien à voir avec celle du CFC. Nos échantillons de référence sont ainsi le CFC et le Cabot BP 280. Les Figure 3.11a et Figure 3.11b montrent respectivement les isothermes d'adsorption à 77 K d'azote sur le CFC, le graphite pyrolytique et le Cabot BP 280 et leur « α_s -curve ». Notons que l'isotherme d'adsorption à 77 K d'azote sur le CFC a été réalisée à l'aide d'une machine automatique de type ASAP au laboratoire Madirel (Marseille). Comme nous l'avons évoqué au chapitre 1, le « α_s -curve » permet de déterminer l'aire externe de ces échantillons (S_e) (Tableau 3.6). De façon cohérente, l'aire spécifique BET est équivalente à l'aire de la surface externe pour tous ces échantillons : l'aire spécifique BET est par conséquent valide en tant qu'aire de la surface externe (Tableau 3.6). Afin de vérifier que le CFC a une nature de surface équivalente au Cabot BP 280, nous avons réalisé le α_s -plot de l'isotherme d'adsorption d'azote sur le CFC, en prenant le Cabot BP 280 comme échantillon de référence (Figure 3.12). Les données nécessaires à la

construction des α_s -plot et à l'évaluation de la surface externe sont rassemblées dans le Tableau 3.6.

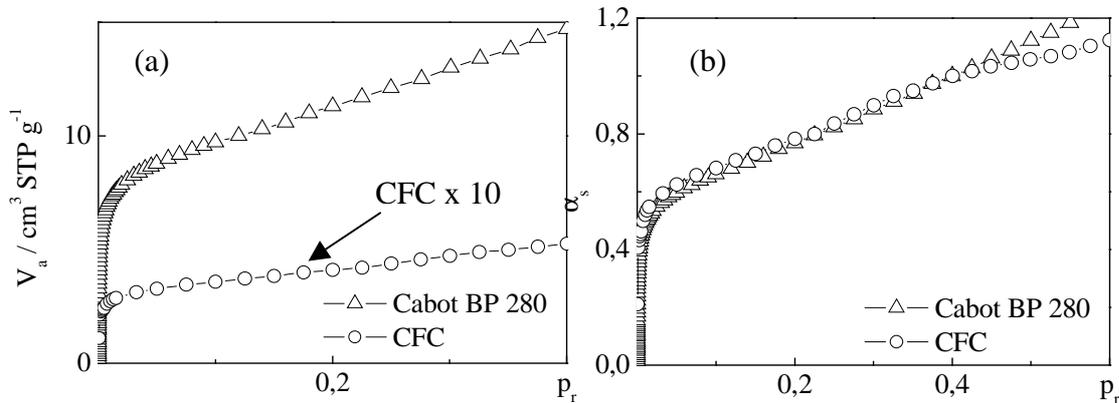


Figure 3.11 : (a) Isothermes d'adsorption et (b) « α_s -curve » des isothermes d'adsorption à 77 K d'azote sur le Cabot BP 280 [4] et le CFC

Référence	Adsorbat	a_{BET}	S_e	$V_{0,4}$
Cabot BP 280	N_2	40	40	14,7
CFC	N_2	0,5	0,5	0,2
	CH_4	1,5	1	0,6

Tableau 3.6 : Aire spécifique BET ($a_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$), aire de la surface externe ($S_e / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$) et volume adsorbé à la pression relative $p_r = 0,4$ ($V_{0,4} / \text{cm}^3 \text{STP g}^{-1}$)

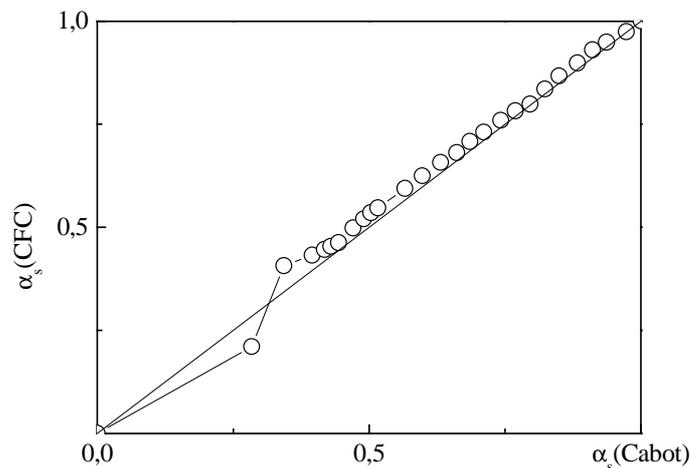


Figure 3.12 : α_s -plot de l'isotherme d'adsorption à 77 K d'azote sur le CFC avec le Cabot BP 280 comme échantillon de référence

Les points du α_s -plot du CFC suivent globalement la fonction de référence qui est définie par la fonction linéaire de pente unitaire : le CFC a une croissance multicouche équivalente à celle du Cabot BP 280, il a par conséquent une nature de surface équivalente à celle du Cabot BP 280.

2.3.2 Analyse des échantillons

Pour l'ensemble des échantillons, nous avons évalué l'aire de la surface externe et le volume des micropores en nous basant sur une partie linéaire du α_s -plot, qui s'étend sur des gammes de pressions relatives quasi équivalentes pour les deux gaz sonde étudiés et pour les deux échantillons de référence ($0,1 < p_r < 0,4$).

La Figure 3.13a montre le α_s -plot de l'isotherme d'adsorption à 77 K d'azote sur TSNTTR dégazé à 600 °C, en prenant comme échantillon de référence le Cabot BP 280. La Figure 3.13b montre, avec une échelle logarithmique, cette même isotherme d'adsorption et l'isotherme d'adsorption construite en enlevant numériquement la contribution de l'adsorption sur la surface externe. Cette reconstruction permet de s'assurer que l'isotherme d'adsorption obtenue possède un palier (ici pour les pressions relatives supérieures à 10^{-4}), palier qui est caractéristique des isothermes d'adsorption de matériaux sans surface externe. Ce α_s -plot est typique de celui d'un échantillon microporeux. Les aires des surfaces externes de TSNTTR obtenues par la méthode α_s sont rassemblées dans le Tableau 3.7. Si nous prenons le Cabot BP 280 comme matériau de référence, l'aire de la surface externe obtenue est de $96 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Le α_s -plot de l'isotherme d'adsorption à 77 K d'azote sur TSNTTR dégazé à 600 °C, en prenant le CFC comme matériau de référence, n'est pas représenté dans le manuscrit. L'aire de la surface externe obtenue de cette manière est également de $96 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, confirmant que le CFC est un bon échantillon de référence.

La surface externe joue un rôle important dans l'ensemble des surfaces d'adsorption. A partir de $p_r = 1 \cdot 10^{-5}$, l'adsorption sur la surface externe devient significative et pour $p_r = 0,1$ près de la moitié de la quantité totale adsorbée est adsorbée sur la surface externe. La Figure 3.14 montre le α_s -plot obtenu à partir de l'interpolation de l'isotherme d'adsorption à 77 K d'azote sur le CFC aux points de l'isotherme d'adsorption à 77 K d'azote sur TSNTTR dégazé à 600 °C. Le changement de pente aux alentours de $\alpha_s = 0,1$ est moins marqué dans le cas du α_s -plot obtenu pour l'isotherme d'adsorption d'azote. Ceci est vraisemblablement lié à la marche de l'isotherme d'adsorption d'azote qui semble être moins marquée que celle de méthane (Figure 3.2) : l'isotherme d'adsorption d'azote semble ainsi provenir d'une « moyenne » de plusieurs types d'interaction qui ont lieu entre la surface et l'adsorbat. L'aire de la surface externe obtenue par l'isotherme d'adsorption de méthane est de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

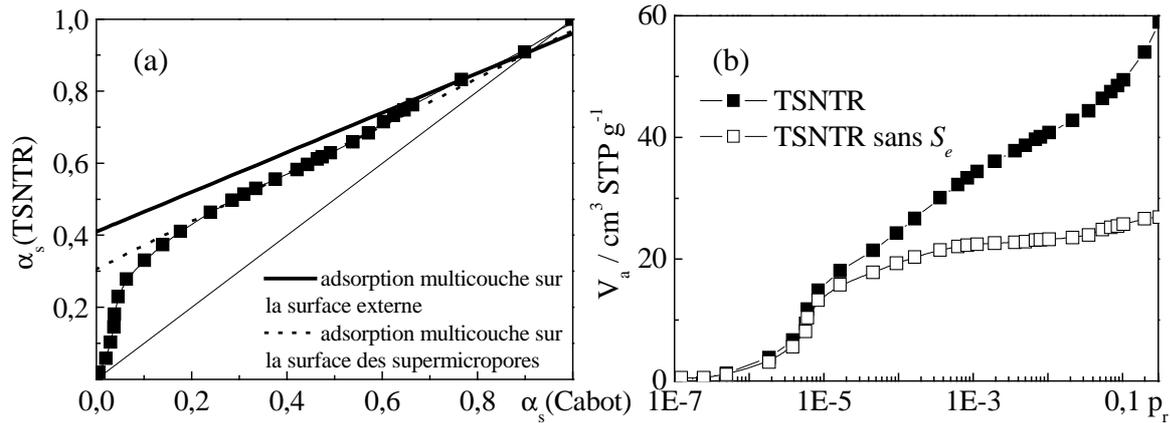


Figure 3.13 : (a) α_s -plot de l'isotherme d'adsorption à 77 K d'azote sur TSNTR ($T_d = 600^\circ\text{C}$) et (b) isotherme d'adsorption à 77 K d'azote sur TSNTR ($T_d = 600^\circ\text{C}$) et isotherme d'adsorption obtenue en enlevant la quantité adsorbée sur la surface externe (sans S_e)

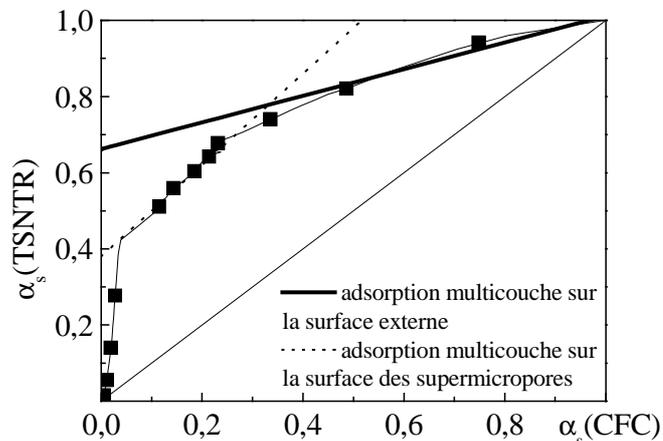


Figure 3.14 : α_s -plot de l'isotherme d'adsorption à 77 K de méthane sur TSNTR ($T_d = 600^\circ\text{C}$), le trait continu reliant les points correspond à l'interpolation des points expérimentaux

Nous avons mené la même étude de détermination de l'aire de la surface externe sur ACC03. La Figure 3.15 montre les α_s -plot des isothermes d'adsorption à 77 K de méthane et d'azote sur ACC03 pour une température de dégazage de 200°C . Les aires des surfaces externes de ACC03 obtenues par la méthode α_s sont rassemblées dans le Tableau 3.7. L'aire de la surface externe obtenue par l'isotherme d'adsorption d'azote est de l'ordre de $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ($278 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ avec le Cabot BP 280 et $366 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ avec le CFC), tandis que celle obtenue par l'isotherme d'adsorption de méthane est de $123 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Cette surface externe est vraisemblablement constituée de la surface des macropores visibles sur les clichés de microscopie électronique à balayage du chapitre 2.

Pour le CFC (Tableau 3.6), TSNTR et ACC03, nous remarquons une différence sensible des aires des surfaces externes obtenues à l'azote et au méthane. De manière générale, il a été montré que les surfaces externes, obtenues par les isothermes d'adsorption d'azote sur des noirs de carbone et sur les charbons actifs, sont jusqu'à deux fois plus grande que celles obtenues avec les isothermes d'adsorption de dioxyde carbone [11, 12]. Cette différence semble être due à des effets d'interaction du gaz sonde avec des hétérogénéités de surface des solides [11]. L'échantillon de référence possède des hétérogénéités, sans doute différentes de celles des dépôts, et ces hétérogénéités sont ressenties différemment suivant le gaz sonde. Cette différence peut aussi provenir du fait que les isothermes d'adsorption à 77 K sur le Cabot BP 280 et le CFC n'ont pas été réalisées sur notre dispositif expérimental. Il pourrait être intéressant de réaliser ces isothermes d'adsorption dans les mêmes conditions que celles effectuées sur TSNTR et sur ACC03. La détermination de l'aire de la surface externe dépend donc de façon importante du gaz sonde mais nous n'avons pas pu développer plus la compréhension de ce point dans le cadre de cette étude.

La Figure 3.16 montre le α_s -plot de l'isotherme d'adsorption à 77 K de méthane sur TXNTR pour une température de dégazage de 600 °C. L'aire de la surface externe est de l'ordre de 23 m² g⁻¹. Au méthane, le rapport de l'aire externe sur l'aire spécifique BET montre que près de 50 % de la quantité totale adsorbée est adsorbée sur la surface externe pour TXNTR, ce qui est cohérent avec le type II obtenu sur la Figure 3.9. Ce rapport est de 30 % pour TSNTR. Pour ACC03, cette quantité est moins importante (~ 15%) ce qui est cohérent avec le caractère fortement microporeux de cet échantillon. De façon générale, l'importance relative de la surface externe est cohérente avec l'ensemble des typologies des échantillons.

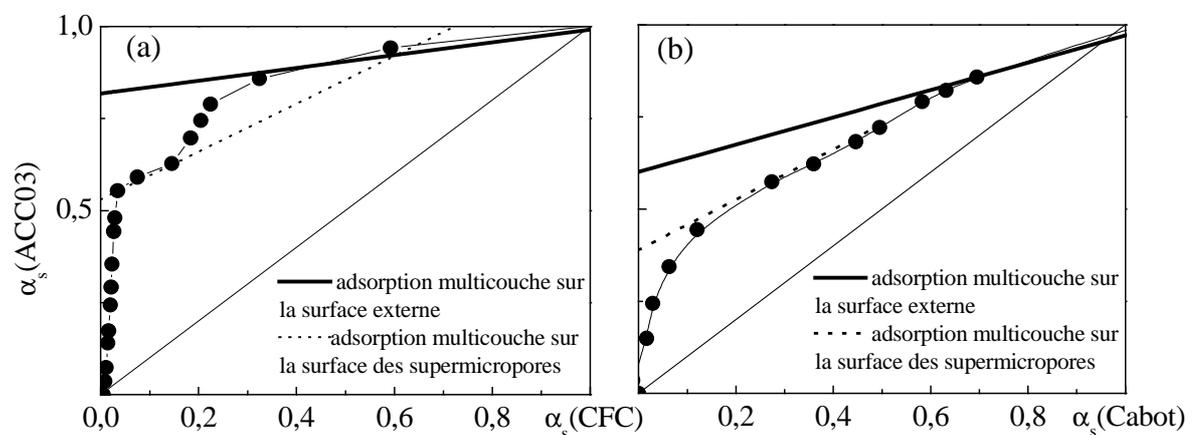


Figure 3.15 : α_s -plot de l'isotherme d'adsorption à 77 K (a) de méthane et (b) d'azote sur ACC03 ($T_d = 200$ °C)

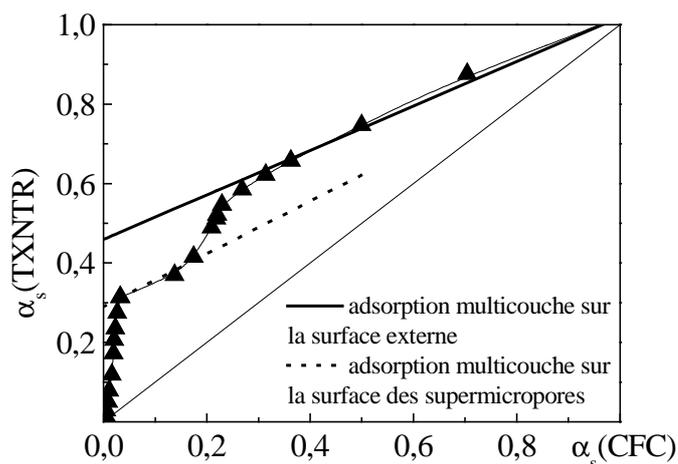


Figure 3.16 : α_s -plot de l'isotherme d'adsorption à 77 K de méthane sur TXNTR ($T_d = 600$ °C)

Adsorbant	$V_{0,4}$	S_e / a_{BET}	Matériaux de référence		
			Cabot BP 280	CFC	
			N_2	N_2	CH_4
			S_e	S_e	S_e
ACC03 ($T_d = 200$ °C)	279	0,35	278	366	-
	265	0,13	-	-	123
TSNTR ($T_d = 600$ °C)	64,9	0,48	96	96	-
	53,8	0,28	-	-	50
TXNTR ($T_d = 600$ °C)	15,4	0,51	-	-	23

Tableau 3.7 : Volume adsorbé à $p_r = 0,4$ ($V_{0,4} / \text{cm}^3 \text{ STP g}^{-1}$), rapport de la surface externe sur l'aire spécifique BET (S_e / a_{BET}), aire externe ($S_e / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) déduits des isothermes d'adsorption à 77 K d'azote et de méthane sur différents échantillons

3 Caractérisation de la microporosité

Le volume des micropores est obtenu, à partir des isothermes d'adsorption précédentes, par la mise en corrélation des résultats issus de la méthode de Dubinin-Radushkevich (DR) et de la méthode α_s , dont les figures sont représentées dans le paragraphe 2.3.

Nous avons vu précédemment que la surface externe est une part importante de la surface totale d'adsorption (environ 50 % pour TXNTR, 30 % pour TSNTR et 15 % pour ACC03). Afin d'obtenir le volume des micropores par la méthode DR, nous avons retiré numériquement à l'isotherme d'adsorption la contribution de l'adsorption sur la surface externe. Pour retirer cette contribution des isothermes d'adsorption d'azote et de

méthane, nous avons choisi respectivement le Cabot BP 280 et le CFC. Nous avons appliqué la méthode DR en nous basant sur une partie linéaire qui s'étend sur des gammes de pression relative ($10^{-4} < p_r < 0,1$) quasi équivalentes pour les deux gaz étudiés.

Les figures suivantes montrent les tracés de la méthode DR (appelés dans la suite DR-plot) des isothermes d'adsorption brutes à 77 K, et sur les mêmes isothermes d'adsorption auxquelles nous avons soustrait numériquement la contribution de l'adsorption sur la surface externe.

Les Figure 3.17 et Figure 3.18 sont les DR-plot des isothermes d'adsorption à 77 K d'azote et de méthane sur TSNTR pour une température de dégazage de 600 °C. Les Figure 3.19 et Figure 3.20 sont les DR-plot des isothermes d'adsorption à 77 K d'azote sur ACC03 ($T_d = 200$ °C) et de méthane sur ACC03 ($T_d = 600$ °C). La Figure 3.21 est le DR-plot uniquement de l'isotherme d'adsorption à 77 K de méthane reconstruite sans contribution de l'aire externe sur TSNTR pour une température de dégazage de 600 °C. Les volumes des micropores de TSNTR, de ACC03 et de TXNTR, issus des méthodes DR (V_0) et α_s -plot (V_μ), sont présentés respectivement dans les Tableau 3.8, Tableau 3.9 et Tableau 3.10.

Nous rappelons ici que l'ordonnée à l'origine de la partie linéaire ajustée permet d'obtenir le volume des micropores et que la pente permet d'estimer l'énergie caractéristique E du modèle DR. Les ordonnées à l'origine, issues des parties linéaires des isothermes d'adsorption reconstruites sans la surface externe, sont inférieures à celles issues des parties linéaires des isothermes d'adsorption brutes : le volume des micropores est par conséquent surestimé dans le cas de l'analyse des isothermes d'adsorption brutes. Cette différence est cependant moins marquée pour ACC03 que pour TSNTR, car ACC03 est plus microporeux que TSNTR. Nous mettons ici en évidence l'importance de la contribution de l'adsorption sur la surface externe dans la détermination du volume des micropores.

Le volume des micropores de TSNTR obtenu par l'isotherme d'adsorption d'azote est de l'ordre de $0,04 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ($V_\mu = 0,041 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ et $V_0 = 0,040 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, Figure 3.13a et Figure 3.17, Tableau 3.8) et par l'isotherme d'adsorption de méthane ce volume est de l'ordre de $0,06 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ($V_\mu = 0,058 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ et $V_0 = 0,057 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, Figure 3.14 et Figure 3.18, Tableau 3.8).

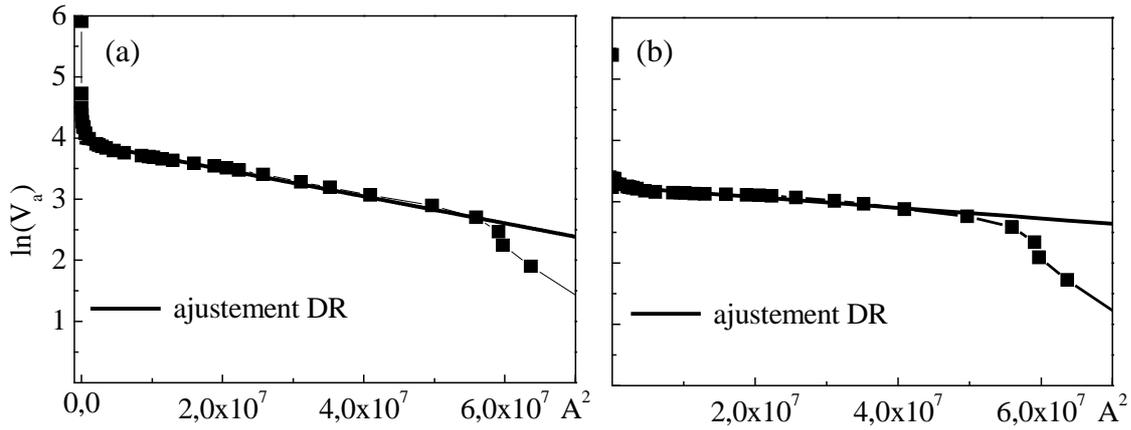


Figure 3.17 : Tracés issus de la relation de Dubinin-Radushkevich pour (a) l'isotherme d'adsorption à 77 K brute d'azote sur TSNTR ($T_d = 600$ °C) et (b) la même isotherme d'adsorption, en soustrayant la contribution de l'adsorption sur la surface externe

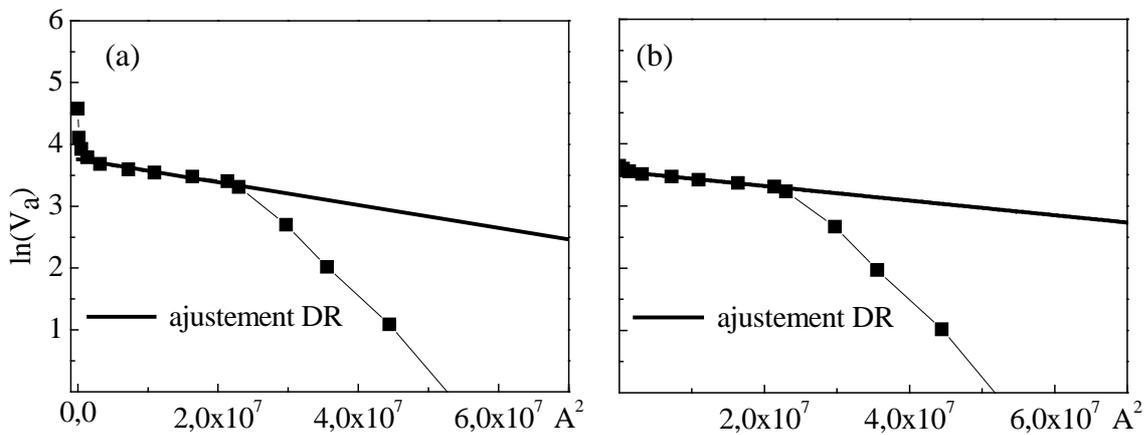


Figure 3.18 : Tracés issus de la relation de Dubinin-Radushkevich pour (a) l'isotherme d'adsorption à 77 K brute de méthane sur TSNTR ($T_d = 600$ °C) et (b) la même isotherme d'adsorption, en soustrayant la contribution de l'adsorption sur la surface externe

Adsorbant	N ₂			CH ₄		
	% uμ	V _μ	V ₀	% uμ	V _μ	V ₀
TSNTR	74	0,041	0,040	73	0,058	0,057

Tableau 3.8 : Pourcentage des ultramicropores (% uμ), volume des micropores ($V_\mu / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) issus de la méthode α_s , volume des micropores ($V_0 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) issu de la méthode DR, déduits des isothermes d'adsorption d'azote et de méthane sur TSNTR ($T_d = 600$ °C)

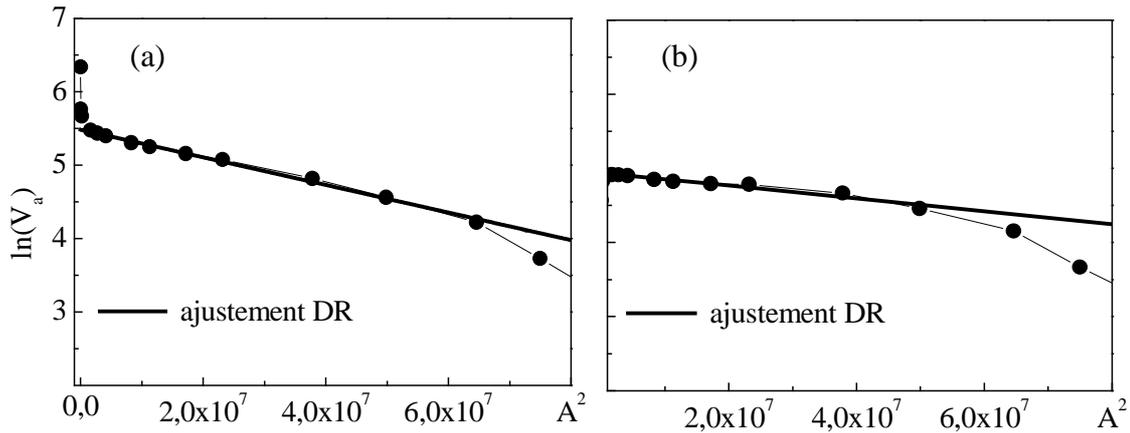


Figure 3.19 : Tracés issus de la relation de Dubinin-Radushkevich pour (a) l'isotherme d'adsorption à 77 K brute d'azote sur ACC03 ($T_d = 200\text{ °C}$) et (b) la même isotherme d'adsorption, en soustrayant la contribution de l'adsorption sur la surface externe

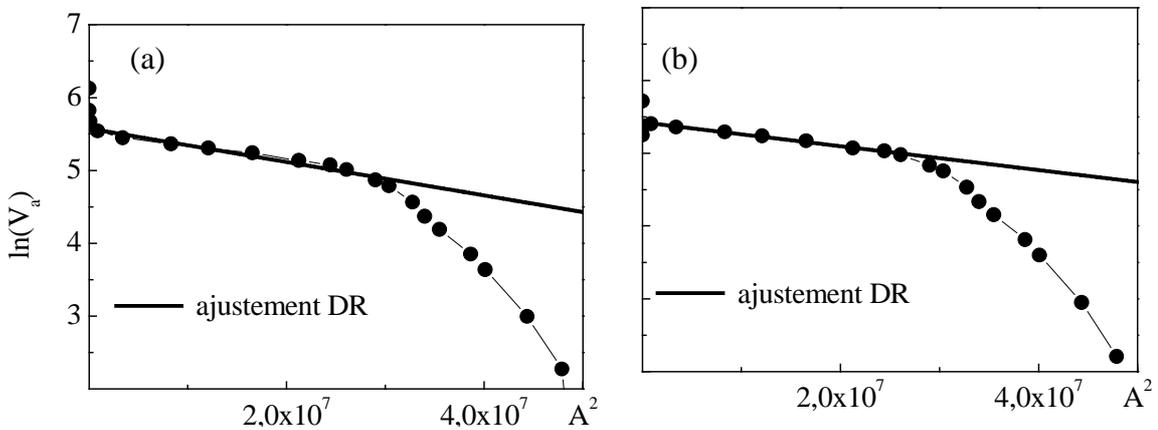


Figure 3.20 : Tracés issus de la relation de Dubinin-Radushkevich pour (a) l'isotherme d'adsorption à 77 K brute de méthane sur ACC03 ($T_d = 600\text{ °C}$) et (b) la même isotherme d'adsorption, en soustrayant la contribution de l'adsorption sur la surface externe

Adsorbant	N ₂			CH ₄		
	% uμ	V _μ	V ₀	% uμ	V _μ	V ₀
ACC03	65	0,26	0,22	79	0,35	0,35

Tableau 3.9 : Pourcentage des ultramicropores (% uμ), volume des micropores ($V_\mu / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) issus de la méthode α_s , volume des micropores ($V_0 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) issu de la méthode DR, déduits des isothermes d'adsorption à 77 K d'azote et de méthane sur ACC03

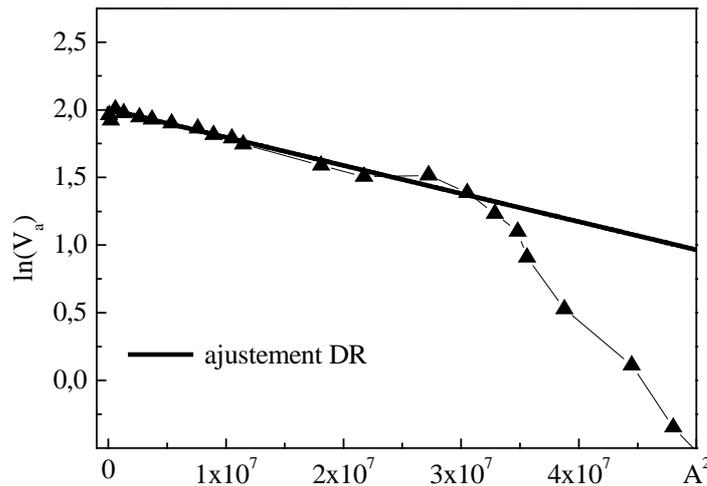


Figure 3.21 : Tracé issu de la relation de Dubinin-Radushkevich pour l'isotherme d'adsorption à 77 K de méthane sur TXNTR ($T_d = 600$ °C), en soustrayant la contribution de l'adsorption sur la surface externe

Adsorbant	CH ₄		
	% uμ	V _μ	V ₀
TXNTR ($T_d = 600$ °C)	60	0,011	0,010

Tableau 3.10 : Pourcentage des ultramicropores (% uμ), volume des micropores ($V_\mu / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) issus de la méthode α_s , volume des micropores ($V_0 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) issu de la méthode DR déduits de l'isotherme d'adsorption à 77 K de méthane sur TXNTR ($T_d = 600$ °C)

Le volume des micropores de ACC03 obtenu par l'isotherme d'adsorption d'azote est de $V_\mu = 0,26 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ et $V_0 = 0,22 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ (Figure 3.15b et Figure 3.19, Tableau 3.9) et par l'isotherme d'adsorption de méthane, il reste inchangé suivant la méthode de détermination et est de $0,35 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ (Figure 3.15a et Figure 3.20, Tableau 3.9).

Le volume des micropores de TXNTR obtenu par l'isotherme d'adsorption de méthane est inchangé suivant la méthode de détermination et est de $0,011 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ (Figure 3.16 et Figure 3.21, Tableau 3.10). On constate que cette valeur est faible ce qui est cohérent avec le type II de l'isotherme d'adsorption à 77 K de méthane sur cet échantillon.

Pour un même gaz, ces deux méthodes donnent des volumes des micropores similaires alors que le volume des micropores est plus important au méthane qu'à

l'azote : de 40 % pour TSNTR et de 35 % pour ACC03. Cette différence peut provenir de la densité du gaz nécessaire au calcul du volume. En effet, pour les micropores, il existe des effets de confinements qui entraînent la variation de la densité de la phase condensée en fonction de la taille du pore. La différence peut aussi être due à la présence d'un réseau de pores interconnectés par des ultramicropores que l'azote aurait du mal à sonder. En effet, l'azote peut avoir des interactions privilégiées avec l'entrée de ce type de pore et bloquer ainsi leur remplissage.

La quantité d'ultramicropores, ramenée à la quantité de micropores, déterminée par la méthode α_s sur l'isotherme d'adsorption à 77 K d'azote, est de l'ordre de 74 % pour TSNTR et de 65 % pour ACC03, ce qui dénote pour les deux échantillons une quantité importante d'ultramicropores. Pour ACC03, la quantité d'ultramicropores obtenue sur les isothermes d'adsorption d'azote est plus faible que celle obtenue au méthane, ce qui n'est pas le cas pour TSNTR. On peut donc penser qu'une certaine quantité d'azote n'ait pas réussi à rentrer dans les plus petits pores de ACC03 alors que le méthane y est rentré, et dans ce cas, la distribution d'ultramicropores de ACC03 serait déplacée vers des pores de plus petite taille par rapport à celle de TSNTR. Ayant remarqué que la détermination du volume des micropores ne dépend pas de la méthode choisie, nous noterons dans la suite V_μ le volume des micropores.

Les énergies caractéristiques E , déterminées par la méthode DR sur les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K sans la contribution de la surface externe, nous permettent, en prenant le coefficient d'affinité (β) de l'azote égal à 0,34, d'estimer l'énergie caractéristique du solide (E_0) ($E = \beta E_0$). Les énergies caractéristiques de TSNTR et de ACC03 sont du même ordre de grandeur ($\sim 31 \text{ kJ mol}^{-1}$) et sont similaires de celles d'échantillons microporeux. On peut aussi estimer, par l'énergie caractéristique du solide et par la relation (1.17), une largeur moyenne de pore (L_0) qui est de l'ordre de 0,5 nm pour les deux échantillons. Ces valeurs ne reflètent pas les différences des pourcentages d'ultramicropores entre les deux échantillons, la méthode DR fournissant des informations plus moyennées que celles issues de la méthode α_s .

4 Influence de la température de dégazage

La Figure 3.22 montre le α_s -plot des isothermes d'adsorption à 77 K d'azote sur TSNTTR pour différentes températures de dégazage et un α_s -plot de TSNTTR pour une température de dégazage de 600 °C, comparé à TSNTTR pour une température de dégazage de 200 °C. La Figure 3.23 montre le DR-plot de ces mêmes isothermes d'adsorption auxquelles nous avons retiré la contribution de l'adsorption sur la surface externe. Lorsque la température de dégazage passe de 200 °C à 600 °C, l'aire de la surface externe reste constante ($\sim 90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), et les deux méthodes montrent que le volume des micropores double ($0,021 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ pour $T_d = 200 \text{ °C}$ et $0,041 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ pour $T_d = 600 \text{ °C}$) (Tableau 3.11). La déviation aux bas α_s sur la Figure 3.22b montre que l'augmentation de la température de dégazage rend accessible les micropores de TSNTTR.

La même analyse a aussi été réalisée sur TXNTR. La Figure 3.24 montre les α_s -plot des isothermes d'adsorption à 77 K de méthane sur TXNTR pour différentes températures de dégazage. On remarque, tout comme TSNTTR, que la surface externe ne varie pas avec l'augmentation de la température de dégazage ($\sim 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), alors que le volume des micropores double ($0,0053 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ pour $T_d = 200 \text{ °C}$ et $0,011 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ pour $T_d = 600 \text{ °C}$) (Tableau 3.11).

Lorsque la température de dégazage passe de 200 °C à 600 °C, les augmentations relatives de la quantité adsorbée (+ 30 % pour TSNTTR Tableau 3.3, + 60% pour TXNTR Tableau 3.4) et du volume des micropores (+ 50 % pour les deux dépôts Tableau 3.11) montrent que TSNTTR et TXNTR ont vraisemblablement une connectivité entre pore équivalente.

Adsorbant	$T_d = 200 \text{ °C}$				$T_d = 600 \text{ °C}$			
	$V_{0,4}$	S_e	V_μ	% $u\mu$	$V_{0,4}$	S_e	V_μ	% $u\mu$
TSNTR(N_2)	46,1	90	0,021	-	64,9	96	0,041	~ 74
TXNTR(CH_4)	10,2	19	0,0053	-	15,4	23	0,011	~ 60

Tableau 3.11 : Evolution avec la température de dégazage de l'aire de la surface externe ($S_e / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$), du volume des micropores ($V_\mu / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) et du pourcentage des ultramicropores (% $u\mu$)

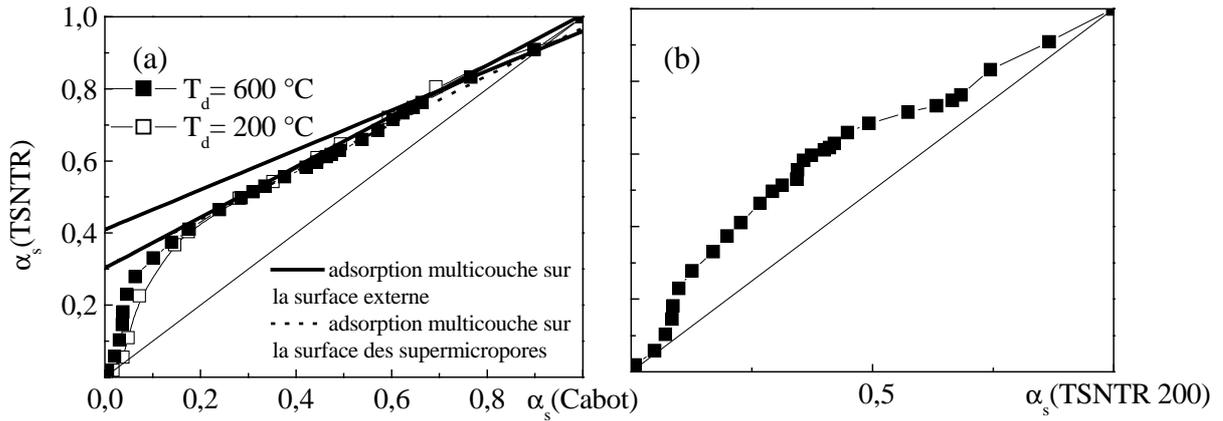


Figure 3.22 : α_s -plot de l'isotherme d'adsorption à 77 K d'azote sur (a) TSNTTR ($T_d = 200^\circ\text{C}$, $T_d = 600^\circ\text{C}$) et (b) TSNTTR ($T_d = 600^\circ\text{C}$) avec TSNTTR ($T_d = 200^\circ\text{C}$) comme échantillon de référence

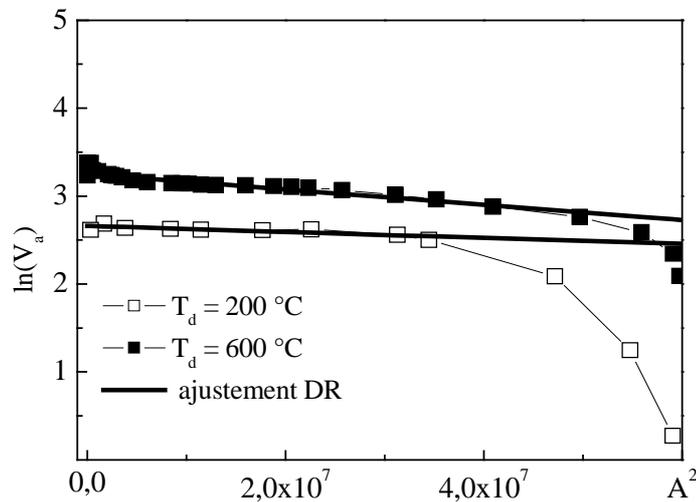


Figure 3.23 : Tracés issus de la relation de Dubinin-Radushkevich pour les isothermes d'adsorption à 77 K d'azote sur TSNTTR ($T_d = 200^\circ\text{C}$, $T_d = 600^\circ\text{C}$), en soustrayant la contribution de l'adsorption sur la surface externe

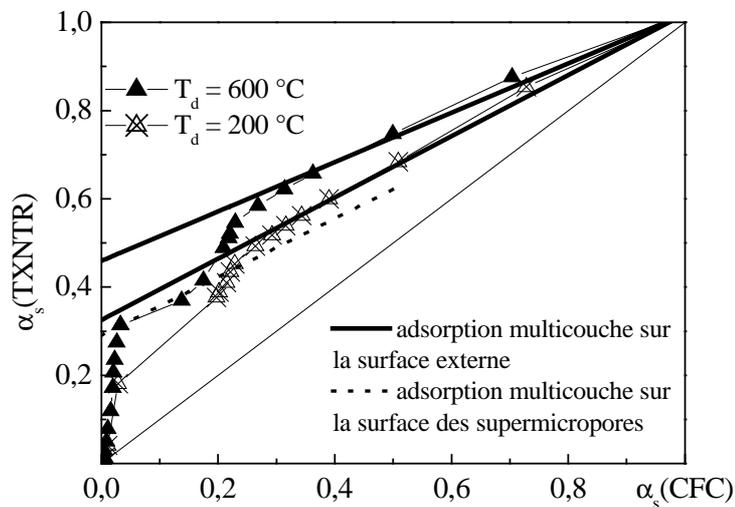


Figure 3.24 : α_s -plot de l'isotherme d'adsorption de méthane sur TXNTR ($T_d = 200^\circ\text{C}$, $T_d = 600^\circ\text{C}$)

5 Caractérisation de la distribution de taille des pores

5.1 Méthode St- Γ

Nous avons obtenu une bonne concordance des volumes poreux entre les résultats issus des analyses de la méthode DR et de la méthode α_s . Nous cherchons désormais à caractériser plus précisément la microporosité, et pour cela nous cherchons à déterminer la distribution de taille des pores des échantillons. La méthode St- Γ se base sur les mêmes hypothèses que celles de la méthode DR, et donne une estimation de la distribution de taille des pores.

Nous rappelons que lorsque nous cherchons à obtenir la distribution de taille des pores d'un échantillon, les paramètres de l'ajustement de la méthode St- Γ sont a , v , et $L_{0\Gamma}$. Les valeurs V_0 et E décrites dans (1.31) sont celles issues de l'ajustement par la méthode DR. La méthode St- Γ étant basée sur la méthode DR, nous avons ajusté les paramètres sur les isothermes d'adsorption sans la contribution de l'adsorption sur la surface externe.

Les Figure 3.25 et Figure 3.26 montrent, pour les isothermes d'adsorption à 77 K d'azote sur TSNTR ($T_d = 600$ °) et sur ACC03 ($T_d = 200$ °C), les isothermes issues des ajustements de la méthode St- Γ et les distributions de taille des pores associées. Les résultats des ajustements sont présentés dans le Tableau 3.12.

Pour TSNTR, l'isotherme d'adsorption sur laquelle on réalise l'ajustement se superpose bien à celle reconstruite sur la gamme de pression relative pour laquelle la méthode DR est appliquée, cependant l'écart est important en dehors de la gamme. Pour ACC03, l'isotherme d'adsorption ajustée est proche de celle de l'isotherme d'adsorption à ajuster. La forme de la distribution permet de dire que la méthode St- Γ semble plus adaptée à ACC03. Chaque ajustement donne une largeur moyenne de pore ($L_{0\Gamma}$) égale à celles estimées, d'une part par la méthode DR (L_0), et d'autre part par le maximum de la distribution (1.30) (L_{max}) : elle est de l'ordre de 0,5 nm pour TSNTR et de 0,7 nm pour ACC03. Chaque ajustement donne un pourcentage d'ultramicro-pores égal à celui obtenu par la méthode α_s : il est de l'ordre de 73 % pour TSNTR et de 64 % pour ACC03.

Dans les deux cas, la largeur de pore moyenne est de l'ordre de la limite entre les ultramicro-pores et les supermicro-pores, les largeurs de pore moyennes doivent par conséquent être prises de manière indicative.

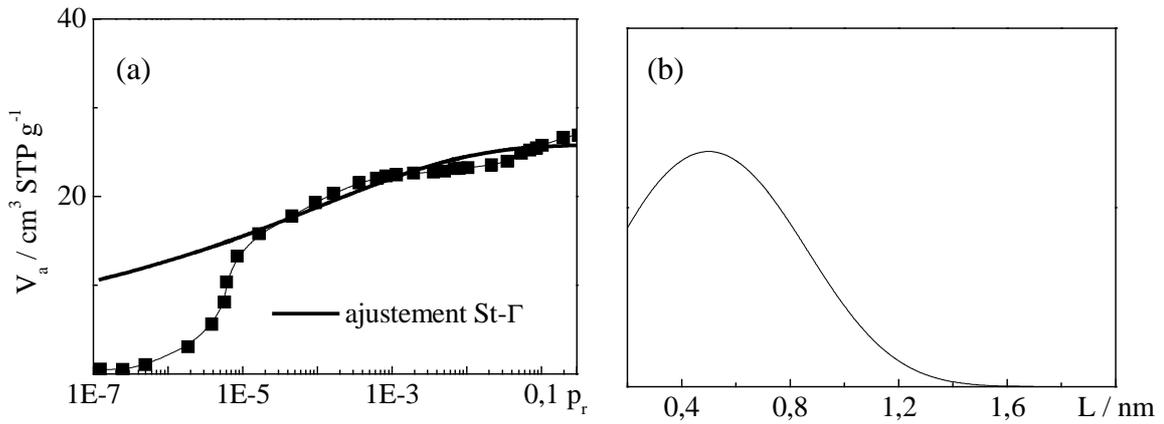


Figure 3.25 : (a) Isotherme d'adsorption à 77K d'azote sur TSNTR ($T_d = 600$ °C) et isotherme d'adsorption issue de la méthode St- Γ et (b) distribution de taille des pores associée

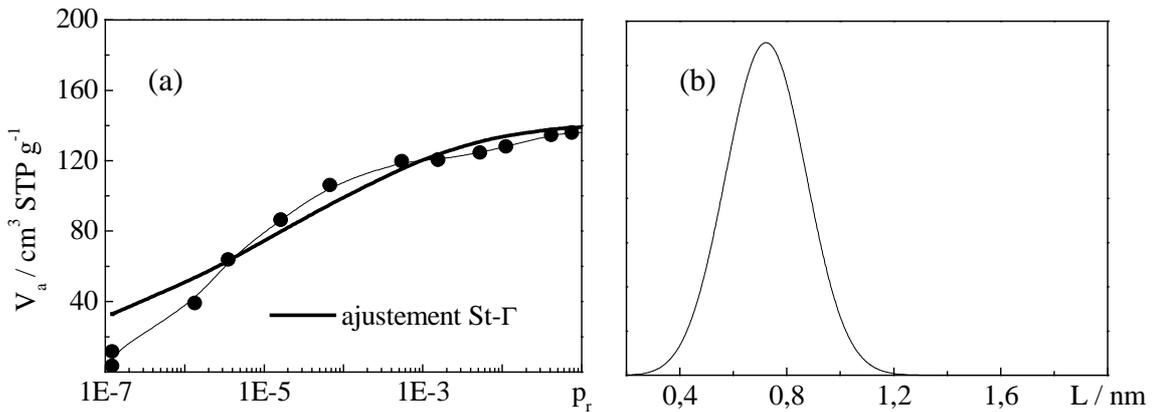


Figure 3.26 : (a) Isotherme d'adsorption à 77 K d'azote sur ACC03 ($T_d = 200$ °C) et isotherme d'adsorption issue de la méthode St- Γ et (b) distribution de taille des pores associée

Adsorbant	N ₂					% u μ
	a	v	$L_{0\Gamma}$	L_{\max}	L_0	
TSNTR	1,8	0,5	0,5	0,5	0,5	73
ACC03	7	3	0,6	0,7	0,5	64

Tableau 3.12 : Largeur de pore moyenne issue de l'ajustement de la méthode St- Γ ($L_{0\Gamma}$), largeur de pore pour laquelle la distribution de taille des pores est maximale (L_{\max}), largeur de pore moyenne issue de la méthode DR (L_0) de TSNTR ($T_d = 600$ °C) et de ACC03 ($T_d = 200$ °C)

La Figure 3.27 montre les isothermes d'adsorption à 77 K d'azote, exprimées en taux de recouvrement, sur TSNTR pour une température de dégazage de 600 °C et sur ACC03 pour une température de dégazage de 200 °C. L'isotherme d'adsorption normalisée de ACC03 est légèrement décalée vers les basses pressions relatives par rapport à celle de TSNTR. Si on suppose que les surfaces d'adsorption de ACC03 et de TSNTR sont du même type, on peut alors conclure que la distribution de taille des pores de ACC03 est décalée vers les basses largeurs de pores par rapport à celle de TSNTR. Les inclinaisons des marches des isothermes d'adsorption sont de plus quasi identiques, suggérant que TSNTR et ACC03 possèdent des distributions de taille des pores aussi larges. La Figure 3.28 montre que la distribution de taille des pores de TSNTR calculée par la méthode St- Γ est nettement plus large que celle de ACC03 et est aussi nettement décalée vers les basses largeurs de pores : ces résultats sont incohérents avec l'analyse de la marche des isothermes d'adsorption. On a vu en effet sur la Figure 3.25 que l'ajustement de la méthode St- Γ ne reflétait pas la forme de l'isotherme d'adsorption sur TSNTR pour les basses pressions relatives. La validité de la distribution de taille des pores obtenue pour décrire les plus petits pores de TSNTR est donc à mettre en doute.

Nous avons remarqué ici, dans le cas de nos échantillons, les limites de la méthode St- Γ qui est basée sur un modèle empirique. Nous avons par conséquent utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui permet de tenir compte de la physique des interactions adsorbat-adsorbant.

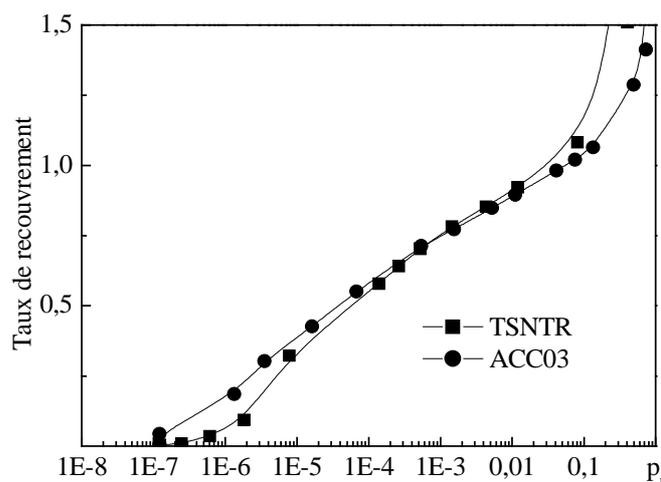


Figure 3.27 : Isothermes d'adsorption à 77 K d'azote normalisées sur TSNTR ($T_d = 600$ °C) et sur ACC03 ($T_d = 200$ °C)

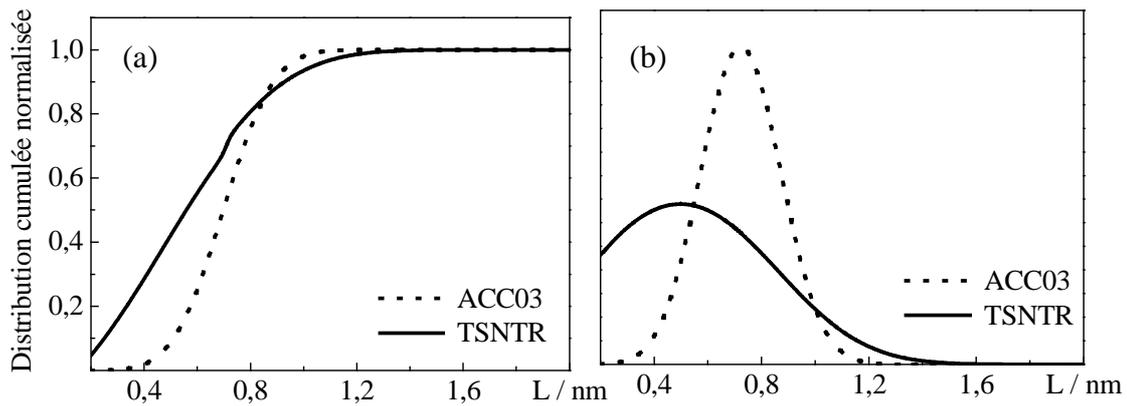


Figure 3.28 : Distributions (a) cumulées et normalisées à 2 nm et (b) normalisées à 2 nm de TSNTR ($T_d = 600$ °C) et de ACC03 ($T_d = 200$ °C)

5.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

L'usage de la DFT nécessite d'utiliser des paramètres de Lennard-Jones adaptés à des matériaux graphitiques. Pour cela, l'isotherme d'adsorption du matériau de référence Cabot BP 280 est comparée à l'isotherme d'adsorption simulée, en utilisant les paramètres de Lennard-Jones de la littérature [13-18], pour un pore individuel de largeur L_1 dont les parois sont en graphite. Le Cabot BP 280 étant composé uniquement de surface externe, cette surface est modélisée par $L_1 = 100$ Å. Les paramètres de Lennard-Jones ont été finalement choisis pour que l'isotherme d'adsorption simulée soit la plus compatible possible avec l'isotherme d'adsorption de l'échantillon de référence de Cabot BP 280, et pour que les données énergétiques de l'isotherme d'adsorption simulée redonne les données d'entrée du code, comme par exemple la pression de vapeur saturante à la température fixée. La Figure 3.29 montre les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K, exprimées en volume adsorbé par unité de surface dans les conditions STP, sur le Cabot BP 280 ainsi que celle simulée pour un pore individuel de largeur 100 Å. La simulation a été réalisée pour les densités de particules (ρ) et les paramètres de Lennard-Jones (σ et ϵ / k_B de l'azote et σ du graphite) rassemblés dans le Tableau 3.13, et pour trois valeurs de ϵ / k_B du graphite (26, 28 et 32 K).

Nous constatons que l'isotherme d'adsorption simulée avec $\epsilon / k_B = 28$ K est celle qui ajuste le mieux l'isotherme d'adsorption du Cabot BP 280. Les paramètres des interactions adsorbat-adsorbant sont cohérents avec ceux de la littérature [13, 19] et sont rassemblés dans le Tableau 3.13.

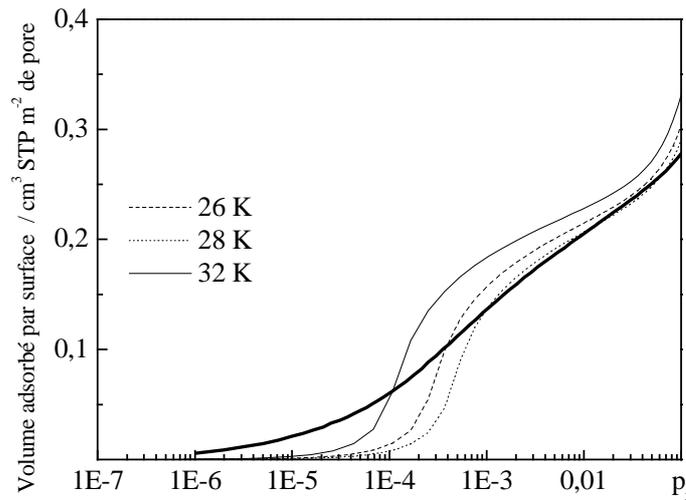


Figure 3.29 : Comparaison de l'isotherme d'adsorption à 77 K d'azote sur le Cabot BP 280 aux isothermes d'adsorption simulées pour $L = 100 \text{ \AA}$ par la DFT pour trois ϵ / k_B du graphite (26, 28 et 32 K)

	ρ	σ	ϵ / k_B
Graphite	0,114	3,4	28
Azote	0,017372	3,6	119,8

Tableau 3.13 : Densité de particule (ρ / particule \AA^{-3}), paramètres de Lennard-Jones du graphite et de l'azote (σ / \AA , ϵ / k_B / K)

Comme nous l'avons dit dans le chapitre 1, nous avons choisi de représenter la distribution de taille des pores par la somme de trois lorentziennes de formule :

$$(3.1) \quad L(z) = w * \sigma / (2\pi * (0.25 \sigma^2 + (z-z_0)^2))$$

TSNTR est un échantillon a priori hétérogène en taille de pores. Nous avons contraint le paramètre z_0 à rester pour chaque lorentzienne dans les domaines de pore suivants : 0 - 0,72 nm, 0,72 - 2 nm, 2 - 9,2 nm qui correspondent respectivement aux domaines des ultramicropores, des supermicropores et à une partie des mésopores. Pour ACC03, qui est microporeux et qui n'est pas forcément composé d'une distribution de taille des pores centrée au dessus de 2 nm, nous n'avons pas contraint les z_0 . Nous calculons une isotherme d'adsorption à partir de l'ensemble des paramètres (w , σ , z_0) et à partir des isothermes d'adsorption à 77 K simulées pour chaque largeur de pore. Les paramètres sont ensuite déterminés par la minimisation de l'erreur, sur l'ensemble des pressions relatives, entre l'isotherme d'adsorption expérimentale et l'isotherme

d'adsorption calculée. Il est apparu que seules deux distributions lorentziennes suffisent pour ajuster l'isotherme d'adsorption expérimentale de ACC03, contre trois pour TSNTR, les valeurs des paramètres des lorentziennes sont rassemblées dans le Tableau 3.14.

Adsorbant	1 ^{ère} lorentzienne			2 ^{ème} lorentzienne			3 ^{ème} lorentzienne		
	z_0	σ	w	z_0	σ	w	z_0	σ	w
ACC03	0,53	0,02	0,15	0,65	1,9	0,43	-	-	-
TSNTR	0,6	0,09	0,04	1,37	4,5	0,02	10	2,4	0,5

Tableau 3.14 : Valeurs des paramètres des distributions de tailles des pores issus de l'ajustement sur TSNTR ($T_d = 600$ °C) et ACC03 ($T_d = 200$ °C)

Les Figure 3.30a et Figure 3.30b montrent un très bon accord entre les isothermes expérimentales et calculées à 77 K d'azote sur TSNTR et sur ACC03. Nous avons vérifié que les différentes largeurs de pore ainsi identifiées sont essentielles au bon ajustement des tracés des isothermes d'adsorption calculées. Les largeurs de pore moyennes de TSNTR reflètent la présence d'une mésoporosité en plus de la microporosité déjà bien identifiée, et quant à ACC03, les paramètres reflètent le caractère microporeux et homogène de ce matériau. La Figure 3.31 montre les distributions de tailles des pores normalisées à 2 nm et cumulées normalisées à 2 nm correspondantes.

ACC03 a des pores plus petits que TSNTR et une distribution de taille de pore plus large dans le domaine des micropores. Ces résultats sont en accord avec les résultats issus de l'analyse des isothermes d'adsorption (Figure 3.27). La largeur de micropore moyenne pour les deux échantillons se situe autour de 0,6 nm, et est relativement en bon accord avec les résultats de la méthode St-Γ.

A partir des distributions cumulées normalisées à 2 nm, on trouve que les pourcentages d'ultramicro-pores sont de 64 % pour ACC03 et de 78 % pour TSNTR : ces résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus à partir de la méthode α_s (Tableau 3.8 et Tableau 3.9).

Les aires spécifiques totales calculées à partir des isothermes d'adsorption pondérées de chaque pore, sont de $182 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour TSNTR et de $950 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour ACC03, et sont en bon accord avec celles du Tableau 3.1 ($196 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour TSNTR,

924 m² g⁻¹ pour ACC03). Le volume des micropores, obtenu par la somme des volumes adsorbés dans des pores inférieurs à 2 nm, pour une pression relative de 0,07, est de 0,052 cm³ g⁻¹ pour TSNTR et de 0,33 cm³ g⁻¹ pour ACC03 (pression relative correspondante au remplissage des micropores). Ces volumes sont en accord avec les résultats issus des méthodes DR et α_s , présentés dans les Tableau 3.8 et Tableau 3.9 (0,058 cm³ g⁻¹ pour TSNTR et de 0,35 cm³ g⁻¹ pour ACC03).

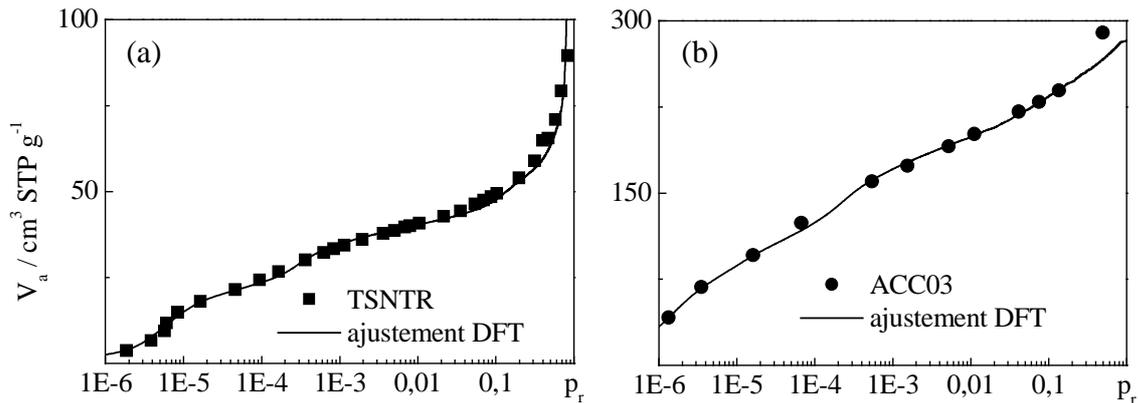


Figure 3.30 : Résultats de la simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité sur les isothermes d'adsorption à 77 K d'azote sur (a) TSNTR ($T_d = 600$ °C) et (b) ACC03 ($T_d = 200$ °C)

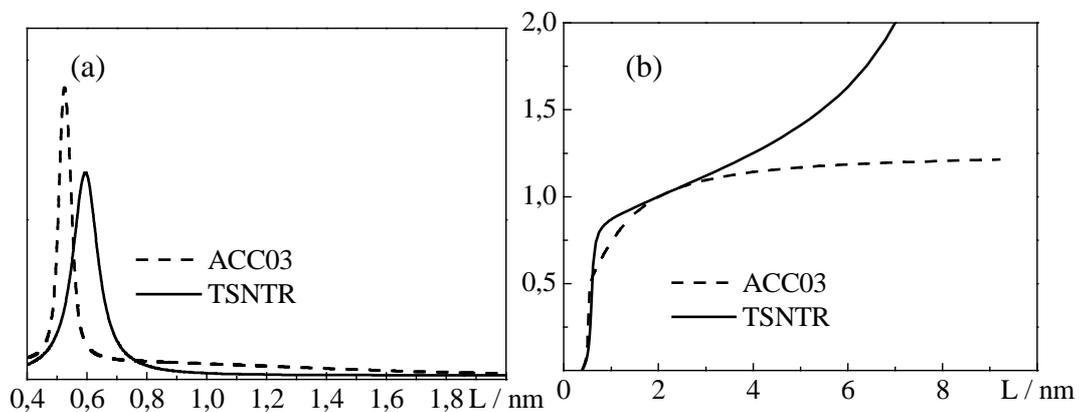


Figure 3.31 : Distributions de taille des pores associées aux isothermes d'adsorption à 77 K d'azote sur TSNTR ($T_d = 600$ °C), ACC03 ($T_d = 200$ °C) (a) normalisées à 2 nm et (b) cumulées et normalisées à 2 nm

L'ensemble des résultats issus de la DFT montre une bonne cohérence avec les résultats issus de l'analyse des isothermes d'adsorption. Cependant, il faut rester vigilant quant aux résultats sur les pourcentages des ultramicropores. En effet, comme nous l'avons évoqué précédemment, les interactions de fortes énergies de l'azote avec

la surface de graphite peuvent être vues comme des ultramicropores. Afin de valider la démarche, on pourrait réaliser ces mêmes analyses sur des isothermes d'adsorption de gaz pour lesquels les interactions sont moins fortes, ou réputés pour bien remplir les pores (ex : He à 4,2 K [20] ou CO₂ à 273 K [12]).

6 Etude de la mésoporosité

Des clichés MET obtenus sur des lames FIB découpées dans une pointe de TSNTR (Figure 3.32) ont montré la présence de macropores orientés parallèlement et perpendiculairement à l'axe de symétrie de révolution de la pointe. Ces macropores ont de largeur de l'ordre de 100 nm et peuvent atteindre 5 µm de longueur. Les pores mis en évidence dans la lame dite perpendiculaire (lame dont la normale est parallèle à l'axe de révolution de la pointe) sont parallèles entre eux et suivent une courbure qui reflète la l'arrangement en couches concentriques. Les pores mis en évidence dans la lame parallèle sont orientés à 45 ° par rapport à la surface de la pointe, et sont aussi parallèles entre eux. Une même analyse a été menée sur TXNTR (Figure 3.33), cependant il a été plus difficile de mettre en évidence cette porosité, bien que nous ayons choisi de découper des lames dans les zones où la rugosité de surface était préférentiellement présente. La majeure partie des lames FIB reflètent une porosité plus modérée dans TXNTR que dans TSNTR, ce qui est en bon accord avec leur capacité d'adsorption relative. La Figure 3.34 montre une porosité non continue dans les lames qui a souvent été observée dans TSNTR et TXNTR. Néanmoins cette porosité semble traverser les couches qui composent les échantillons (Figure 3.35).

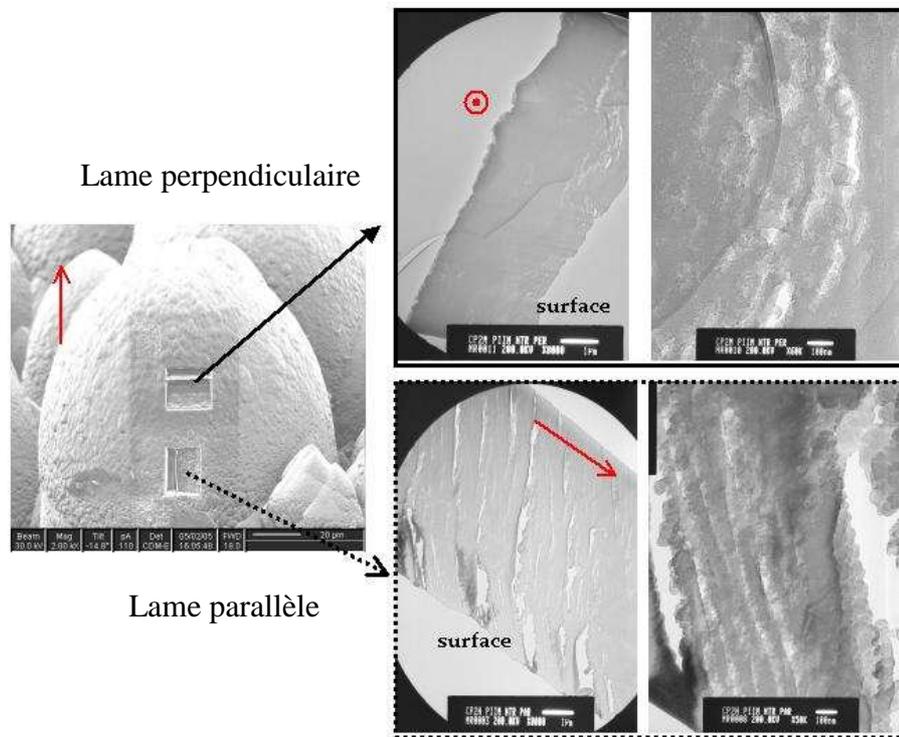


Figure 3.32 : Macroporosité et mésoporosité dans TSNTTR (gauche) échelle 1 μm et (droite) échelle 100 nm



Figure 3.33 : Mésoporosité de TXNTR

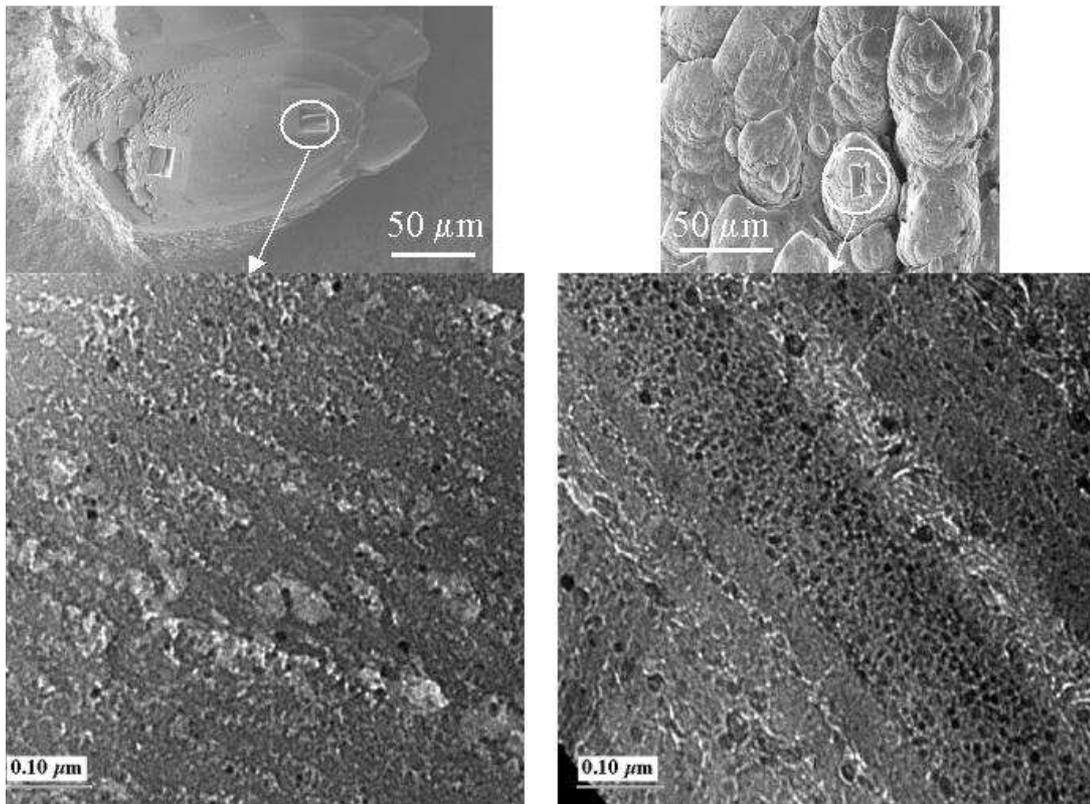


Figure 3.34 : Mésoporosité non continue de (gauche) TSNTR et de (droite) TXNTR

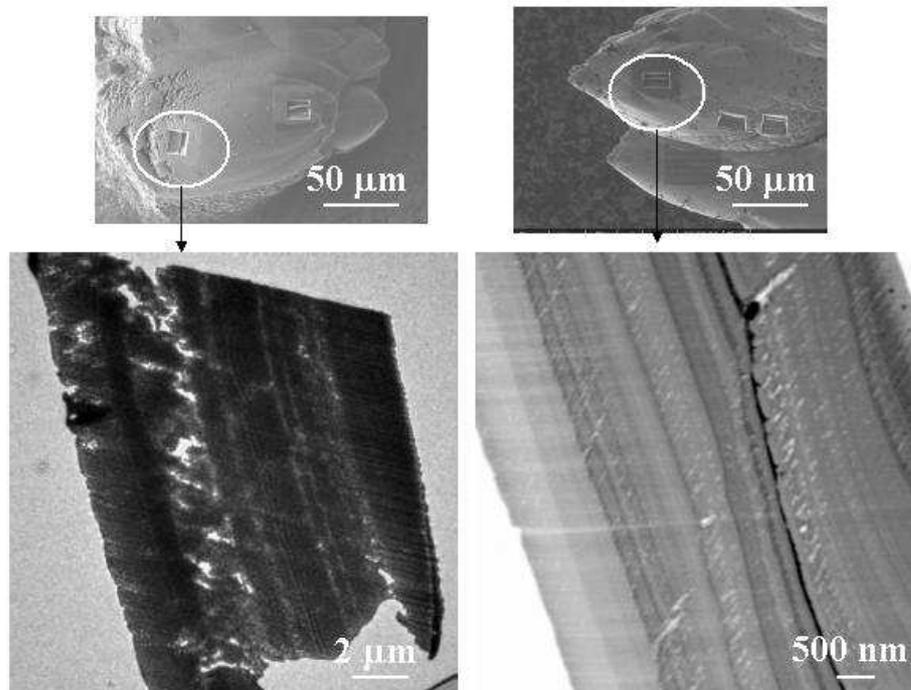


Figure 3.35 : Organisation des pores qui traverse les couches de (gauche) TSNTR et (droite) TXNTR

Nous avons également étudié la mésoporosité par les isothermes d'adsorption. La Figure 3.36a montre les isothermes d'adsorption et de désorption, exprimées en taux de recouvrement, à 77 K de méthane et d'azote sur TSNTR pour une température de dégazage de 600 °C, et la Figure 3.36b montre les isothermes d'adsorption et de désorption à 77 K de méthane sur TSNTR pour une température de dégazage de 600 °C. La Figure 3.37 montre les isothermes d'adsorption et de désorption à 77 K de méthane sur TXNTR. On remarque la présence d'une boucle d'hystérésis, pour les deux échantillons, dont le type est entre H2 et H3. On peut ainsi dire que la présence de cette hystérésis est sans doute due, soit à la présence de mésopores dont l'accès est possible par des pores plus petits (effet de percolation), soit aux parois des pores qui ne sont pas rigides, comme c'est le cas par exemple dans les argiles, ou bien encore à la présence de pores en forme de fente. La géométrie de pore en forme de fente a été observée dans les lames FIB de TSNTR (Figure 3.32) et de TXNTR (Figure 3.33).

Pour TSNTR, la hauteur de la boucle de désorption sur la Figure 3.36b donne un volume mésoporeux de l'ordre de $0,05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Ce volume n'est qu'indicatif car la hauteur de la boucle de désorption n'est pas exactement le volume des mésopores. Le volume mésoporeux est du même ordre de grandeur que le volume des micropores. Les résultats précédents ont montré que pour des pressions relatives de l'ordre de 0,1 (Figure 3.13b), près de la moitié de la quantité adsorbée est située sur la surface externe : la surface externe semble être majoritairement composée de surface des mésopores.

Le volume des mésopores n'a pas pu être déterminé dans le cas de TXNTR, la boucle de désorption n'étant pas clairement définie. La technique de mercuro-porosimétrie permet d'estimer la distribution de taille des mésopores et des macropores, cette technique étant destructive et n'ayant que très peu d'échantillon, nous n'avons malheureusement pas pu réaliser ce type d'expérience.

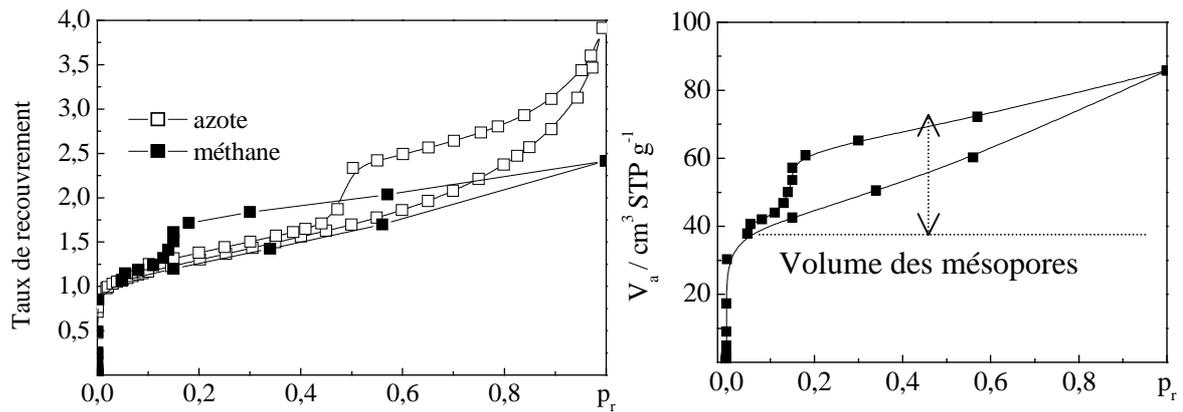


Figure 3.36 : Isothermes d'adsorption et désorption à 77 K sur TSNTR ($T_d = 600\text{ °C}$) (a) de méthane et d'azote exprimées exprimée en taux de recouvrement et (b) de méthane exprimé en volume adsorbé

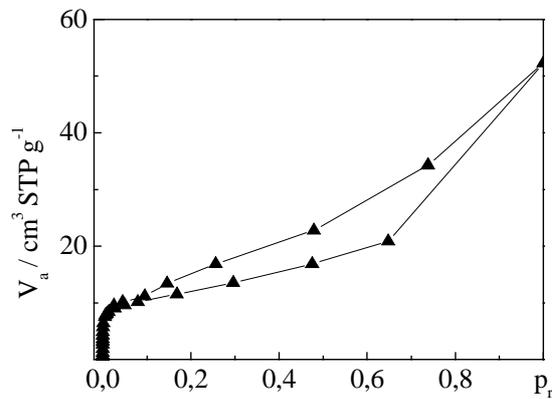


Figure 3.37 : Isothermes d'adsorption et de désorption à 77 K de méthane sur TXNTR ($T_d = 600\text{ °C}$)

Les isothermes d'adsorption de méthane et d'azote nous ont permis de quantifier la capacité d'adsorption des dépôts collectés sur les neutraliseurs de Tore Supra et de TEXTOR : l'aire spécifique est de l'ordre de $200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ pour les dépôts de Tore Supra et de $45\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ pour ceux de TEXTOR. Nous avons également montré que ces dépôts possèdent des micropores : le volume des micropores est de l'ordre de $0,05\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ pour les dépôts de Tore Supra et de $0,01\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ pour ceux de TEXTOR. Nous avons de plus déterminé par DFT la distribution de taille des pores pour les dépôts de Tore Supra : la largeur moyenne des micropores est estimée à $0,6\text{ nm}$ environ. Par observation des lames FIB par MET, nous n'avons pas observé de micropores, ceci pouvant être dû à un

effet d'épaisseur de la lame FIB. Nous n'avons donc pas pu confirmer l'hypothèse des micropores en forme de fente utilisée pour le calcul par DFT.

Nous avons d'autre part estimé, par les isothermes d'adsorption de méthane, les aires des surfaces externes de ces dépôts, qui sont de l'ordre de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour Tore Supra et de $23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour TEXTOR. L'importance relative de la microporosité dans la capacité d'adsorption est donc plus importante pour les dépôts de Tore Supra que pour ceux de TEXTOR.

En plus des micropores, nous avons également mis en évidence par MET la présence de mésopores dans les deux dépôts. La présence de macropores a été mise en évidence par MET uniquement pour les dépôts de Tore Supra.

Dans le chapitre suivant, nous poussons notre réflexion sur les résultats que nous pouvons obtenir, entre autre, par MET.

Bibliographie

- [1] Bienfait M, Zeppenfeld P, Gay JM et Palmari JP.
Surface Melting on the Close-Packed (111) Face of Methane Thin-Films Condensed on Graphite.
Surf. Sci. **226**(3), 327-338 (1990)
- [2] Coulomb JP, Bienfait M et Thorel P.
Mobility Measurements of 2 Kinds of Two-Dimensional Fluids - Methane Adsorbed on Graphite.
Journal de Physique **42**(2), 293-306 (1981)
- [3] Thommy A et Duval X.
Adsorption of simple molecules on graphite.
J. Chim. Phys. Fr. **67**, 1101 (1970)
- [4] Kruk M, Jaroniec M et Gadkaree KP.
Nitrogen adsorption studies of novel synthetic active carbons.
J. Colloid Interface Sci. **192**(1), 250-256 (1997)
- [5] Fernandez-Morales I, Almazan-Almazan MC, Perez-Mendoza M, Domingo-Garcia M, et al.
PET as precursor of microporous carbons: preparation and characterization.
Microporous Mesoporous Mater. **80**(1-3), 107-115 (2005)
- [6] Laszlo K, Tombacz E et Josepovits K.
Effect of activation on the surface chemistry of carbons from polymer precursors.
Carbon **39**(8), 1217-1228 (2001)

- [7] Sing KSW.
Chem. Ind., 829 (1967)
- [8] Rouquerol F, Rouquerol J et Sing K.
Adsorption by powders and porous solids.
Academic press. 1999.
- [9] *Handbook of chemistry and physics.*
CRC Press LLC. D.R. Lide. 1997.
- [10] Roubin P, Martin C, Arnas C, Colombari P, et al.
Raman spectroscopy and X-ray diffraction studies of some deposited carbon layers in Tore Supra.
J. Nucl. Mater. **337**, 990 (2005)
- [11] Guillot A et Stoeckli F.
Reference isotherm for high pressure adsorption of CO₂ by carbons at 273 K.
Carbon **39**(13), 2059-2064 (2001)
- [12] Stoeckli F, Guillot A, Slasli AM et Hugi-Cleary D.
The comparison of experimental and calculated pore size distributions of activated carbons.
Carbon **40**(3), 383-388 (2002)
- [13] Navarro MV, Seaton NA, Mastral AM et Murillo R.
Analysis of the evolution of the pore size distribution and the pore network connectivity of a porous carbon during activation.
Carbon **44**(11), 2281-2288 (2006)
- [14] Perez-Mendoza M, Schumacher C, Suarez-Garcia F, Almazan-Almazan MC, et al.
Analysis of the microporous texture of a glassy carbon by adsorption measurements and Monte Carlo simulation. Evolution with chemical and physical activation.
Carbon **44**(4), 638-645 (2006)
- [15] Tarazona P, Marconi UMB et Evans R.
Phase-Equilibria of Fluid Interfaces and Confined Fluids - Nonlocal Versus Local Density Functionals.
Mol. Phys. **60**(3), 573-595 (1987)
- [16] Tarazona P.
Free-Energy Density Functional for Hard-Spheres.
Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys. **31**(4), 2672-2679 (1985)
- [17] Jagiello J et Thommes M.
Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions.
Carbon **42**(7), 1227-1232 (2004)
- [18] Ravikovitch PI, Vishnyakov A, Russo R et Neimark AV.
Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N₂, Ar, and CO₂ adsorption isotherms.
Langmuir **16**(5), 2311-2320 (2000)

- [19] Pan HH, Ritter JA et Balbuena PB.
Isosteric heats of adsorption on carbon predicted by density functional theory.
Ind. Eng. Chem. Res. **37**(3), 1159-1166 (1998)
- [20] Setoyama N, Kaneko K et RodriguezReinoso F.
Ultramicropore characterization of microporous carbons by low-temperature helium adsorption.
J. Phys. Chem. **100**(24), 10331-10336 (1996)

Chapitre 4

Caractérisation multi échelle de la structure globale

Dans ce chapitre, nous menons une analyse à l'aide des techniques de caractérisation présentées dans le premier chapitre, ces techniques étant les mieux adaptées à nos échantillons car elles ne nécessitent que très peu d'échantillon (au maximum quelques dizaines de mg).

Nous montrons ainsi une étude de thermo-désorption programmée (TPD en anglais) qui nous permet d'obtenir des informations sur la composition en deutérium des échantillons. Nous étudions aussi la composition chimique par des analyses élémentaires de dispersion en énergie des rayons X (EDS). Nous caractérisons la microtexture des échantillons, avant et après traitement thermique à 2500 °C, par la microspectrométrie Raman et la Microscopie Electronique à Transmission (MET). Nous comparons l'évolution de leur microtexture à celle des matériaux de référence. En effet, nous avons vu au deuxième chapitre que, sous l'effet d'un traitement thermique à 2500 °C, certains matériaux sont graphitisables et d'autres sont non graphitisables. Les évolutions des microtextures peuvent nous donner certaines indications quant aux phénomènes qui contrôlent la croissance des dépôts. L'ensemble des résultats expérimentaux est présenté pour chaque technique, puis nous discutons de la cohérence de ces résultats.

1 Résultats expérimentaux

1.1 Thermo-désorption programmée

1.1.1 Groupements de surface

La TPD a été réalisée jusqu'à 950 °C pour TSNTR (m=63,8 mg) et le CFC (m=112,55 mg). La pression totale issue de la TPD, qui est la pression mesurée directement par les jauges, est représentée sur la Figure 4.1 en fonction de la température pour TSNTR et le CFC. La pression totale est comparée à la pression calculée, qui est la somme des pressions partielles des gaz analysés (H₂O, H₂, CO, CO₂). Une différence entre la pression totale et la pression calculée s'explique par des espèces non étalonnées qui dégazent aussi. Pour les deux échantillons, un pic dominant à 360 °C est présent pour ces deux pressions. On note cependant pour ce même pic que la pression mesurée est supérieure à la pression calculée. Ceci peut être lié au dégagement d'une pollution de type hydrocarbure. On note un autre écart entre 400 et 500 °C pour le CFC, et entre 100 °C et 250 °C pour TSNTR. Lorsqu'un écart est noté, les spectres bruts de spectrométrie de masse sont qualitativement examinés. Pour la zone de température comprise entre 100°C et 250 °C, la différence entre les deux courbes de pression est attribuée à la présence d'un produit non identifié, de masse molaire entre 80 et 130 g mol⁻¹ typique d'un hydrocarbure. Pour la zone aux alentours de 350 °C, les masses molaires des espèces détectées, mais non calibrées, sont entre 50 et 90 g mol⁻¹. Cette pollution provient souvent, soit du stockage de l'échantillon (sac plastique), soit de la fabrication du composite (présence d'impuretés dans le four, chauffage à très haute température puis remise à l'air...). Les origines de ces écarts n'ont pas précisément été attribuées à des espèces gazeuses.

La Figure 4.2 montre l'évolution des espèces calibrées en fonction de la température de dégazage. Les quantités des espèces dégazées sont présentées dans le Tableau 4.1 : l'eau est le gaz majoritairement dégazé. Les formes des courbes sont similaires pour les deux échantillons, excepté pour le dégagement de CO qui est plus marqué pour TSNTR que pour le CFC. La quantité dégazée par TSNTR est plus grande, de plus d'un ordre de grandeur, que celle dégazée par le CFC. Le dégagement gazeux entre 300 et 400 °C, constitué principalement par H₂O, H₂, CO et CO₂, est souvent observé dans le cas des matériaux carbonés traités à haute température sous vide ou atmosphère inerte, et qui sont remis à l'air à température ambiante, ce qui a pour effet une rechimisorption de l'oxygène et de l'eau. Les espèces détectées proviennent, soit de

la recombinaison d'espèces désorbées qui forme les espèces détectées, soit de la désorption directe de ces espèces.

Le dégagement d'hydrogène redevient significatif au-dessus de 600 °C, ce qui est généralement observé dans le cas des matériaux carbonés. Nous observons aussi le dégagement de CO et de CO₂ à partir de 600 °C. La Figure 4.3 montre l'évolution du dégazage des espèces hydrogénées et deutérées de TSNTR.

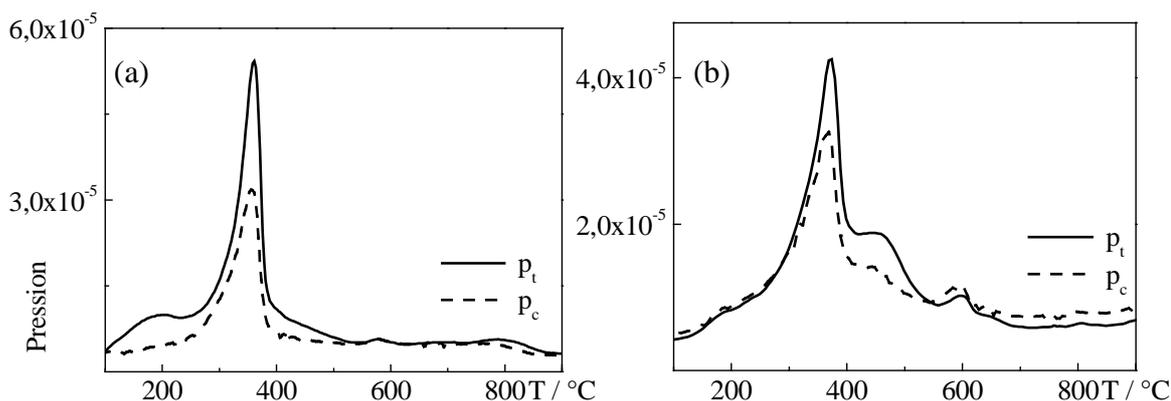


Figure 4.1 : Pression totale, qui est mesurée directement sur la jauge (p_t / Torr) et pression calculée, qui est la somme des pressions partielles des espèces gazeuses analysées (p_c / Torr) pour (a) TSNTR et (b) le CFC

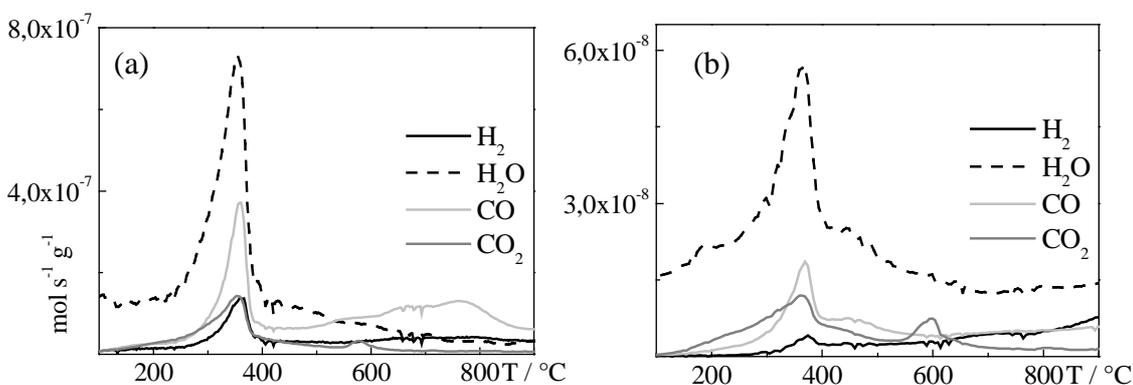


Figure 4.2 : TPD des espèces H₂, H₂O, CO, CO₂ pour (a) TSNTR et (b) le CFC

	H ₂	HD	D ₂	H ₂ O	CO	CO ₂
TSNTR	380	120	170	1600	900	290
CFC	17	0	0	110	27	20

Tableau 4.1 : Quantités de H₂, D₂, HD, H₂O, CO, CO₂ (μmol g⁻¹)

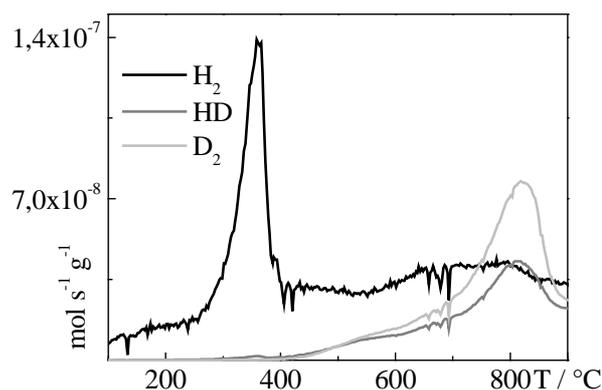


Figure 4.3 : TPD des espèces hydrogénées et deutérées H₂, HD, D₂ pour TSNTR

A cause de la présence d'un pic de H₂ vers 300 °C - 400 °C, les groupements oxygénés qui désorbent à ces mêmes températures pourraient contenir de l'hydrogène. Les espèces oxygénées qui sont susceptibles de désorber entre 190 et 550 °C sous forme de CO₂ sont les lactones. Cependant, ces groupements moléculaires n'ont pas de fonction hydrogénée : l'origine du pic aux alentours de 350 °C reste encore à étudier. Il a été montré que des atomes d'hydrogène liés sur le plan de graphène désorbent vers 200 °C, tandis que ceux liés aux bords des plans désorbent entre 600 °C et 1000 °C [1]. En ce qui concerne les groupements oxygénés qui désorbent entre 400 °C et 700 °C, des études précédentes réalisées sur différents échantillons ont montré qu'entre 600 °C et 700 °C les groupements phénols désorbent sous forme de CO. Les anhydrides d'acide désorbent quant à eux entre 450 °C et 650 °C sous forme de CO et de CO₂ [2].

Vers 800 °C, il existe pour TSNTR un dégagement d'espèces deutérées (HD, D₂). Les températures de désorption de HD et de D₂ de TSNTR sont le signe d'une chimisorption de deutérium. Pour une estimation de la teneur en deutérium, les valeurs de l'étalonnage de l'hydrogène ont été appliquées car l'ionisation de ces molécules est équivalente. Cependant, la vitesse de pompage peut être un peu plus faible pour le deutérium, ce qui surestime légèrement la quantité dégazée. Les quantités dégazées sont reportées dans le Tableau 4.1. La quantité d'espèces deutérées correspond à un rapport atomique D/C = 0,55 %, ce qui est en bon accord avec des mesures par réaction nucléaire faites précédemment [3].

1.1.2 Surface active

La Figure 4.4 montre la TPD de TSNTR et du CFC après une chimisorption de dioxygène à 300 °C sous une pression de 0,5 Torr. Les quantités désorbées de TSNTR sont inférieures de deux ordres de grandeur à celles du CFC, montrant que TSNTR possède plus de sites actifs que le CFC. Dans les deux cas, les quantités de CO sont supérieures à celles du CO₂. Proportionnellement, le dégazage de CO₂ est moindre pour TSNTR que pour le CFC. La forme du spectre de désorption du CO₂ est aussi différente (un pic de CO₂ est majoritaire vers 400 °C pour TSNTR et n'apparaît pas aussi majoritaire pour le CFC) : par conséquent ces deux échantillons ont des types de chimie différents.

Pour les deux échantillons, le CO désorbe majoritairement aux alentours de 700 °C. Les températures de dégazage de CO et de CO₂ pourraient être le signe de groupements phénols et/ou d'anhydrides d'acide.

Après intégration temporelle des quantités désorbées de CO et de CO₂, on trouve que TSNTR a une surface active de l'ordre de 30 m² g⁻¹ tandis que celle du CFC est de 0,55 m² g⁻¹. Ramenées aux surfaces spécifiques BET de TSNTR et du CFC, on peut estimer qu'environ 15 % de la surface accessible au gaz sonde est active pour TSNTR, contre environ 5 % pour le CFC. Ce pourcentage donne une indication sur la proportion de défauts. Pour comparaison, il a été montré par exemple que la surface active d'un nanotube multi paroi chauffé à 2500 °C, de surface spécifique BET à l'azote de 15 m² g⁻¹, est de 0,9 m² g⁻¹ : la surface des sites actifs occupent 6 % de la surface totale [4]. Pour des nanotubes de carbone multi paroi ayant subi un traitement de surface au HNO₃ l'aire spécifique BET est de 134 m² g⁻¹, et les sites actifs occupent près de 19 % de la surface totale [5]. Ces valeurs de l'aire spécifique BET et de la surface active sont comparables à celles de TSNTR, néanmoins, la structure de TSNTR est très différente de celle d'un nanotube de carbone. En conclusion, TSNTR paraît avoir un fort taux des sites actifs correspondant sans doute à des défauts. De plus, bien que graphitique, si on compare le CFC, par exemple, à un noir de carbone, le CFC semble lui-aussi posséder de nombreux défauts.

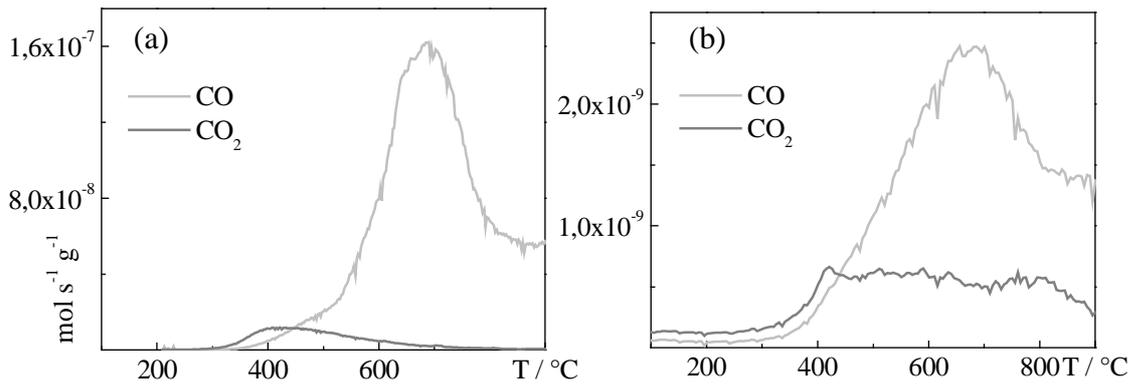


Figure 4.4 : TPD après une chimisorption de dioxygène à 300 $^\circ\text{C}$ sur (a) TSNTR et (b) le CFC

1.2 Analyse dispersive des rayons X

L'énergie des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes dépend de leur nature chimique. L'analyse s'est faite par dispersion d'énergie des rayons X (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy) émis sous le faisceau d'électrons du MEB et du MET. L'analyse des lames FIB sous le faisceau d'électrons du MET permet d'édifier une cartographie 3D des composants chimiques des échantillons : l'analyse sous le faisceau du MEB est par conséquent globale. Comme le montre la Figure 4.5 qui représente les spectres EDS obtenus sur TSNTR et sur TXNTR sous le faisceau d'électrons du MEB, TXNTR et TSNTR sont composés principalement de carbone mais contiennent aussi des impuretés qui sont majoritairement le fer, mais aussi le nickel, le chrome, le silicium et le molybdène. Pour TXNTR, les impuretés de fer, nickel et chrome proviennent de l'ablation de la paroi de TEXTOR qui est constituée d'acier inoxydable mais aussi d'Inconel 625 [6]. Ce matériau est composé majoritairement de nickel, de chrome, de molybdène et de fer [7] (Tableau 4.2). Pour TSNTR, les impuretés sont majoritairement le fer, ce qui est cohérent avec l'acier inoxydable qui constitue la plus grande partie de la paroi de Tore Supra. Ces analyses donnent des valeurs qualitatives des pourcentages atomiques d'impuretés. Pour les échantillons analysés, globalement le pourcentage atomique de carbone dans TSNTR est de l'ordre de 93 – 97 % contre 97 - 98 % dans TXNTR. Le pourcentage atomique de fer dans TSNTR est de 2 - 5 % contre 0,8 - 1 % dans TXNTR. Et enfin, le pourcentage atomique de nickel dans TSNTR est de 0,2 – 0,9 % contre 0,5 - 0,7 % dans TSNTR.

La MET permet de montrer que certaines de ces impuretés sont sous forme d'inclusion quasi sphérique et ont des diamètres qui s'échelonnent entre 10 nm et 70 nm (Figure 4.6 et Figure 4.7). Une mesure locale de la composition chimique des impuretés

de TXNTR a été réalisée par l'intermédiaire du couplage EDS et FIB (Figure 4.9). La composition chimique des inclusions est hétérogène : dans la lame que nous avons analysée, celles-ci sont majoritairement composées de nickel, de chrome et seulement pour certaines de silicium. Nous avons aussi réalisé l'analyse EDS de la matrice de cette même lame de TXNTR, là où visuellement nous n'observons pas d'inclusion (Figure 4.9). La matrice contient une part non négligeable de silicium qui peut provenir des décharges de silane qui sont réalisées dans TEXTOR [8] et non pas dans Tore Supra. On remarque la présence de gallium qui provient de la découpe des lames FIB. La présence de cuivre est due aux barreaux de la grille sur laquelle est posée la lame.

Pour les deux échantillons, nous avons mis en évidence que ces inclusions sont organisées en couches parallèles à la surface de la pointe (Figure 4.7 de droite). Cette organisation est analogue à la structure en couches concentriques que nous avons pu observer dans les pointes cassées au chapitre 2.

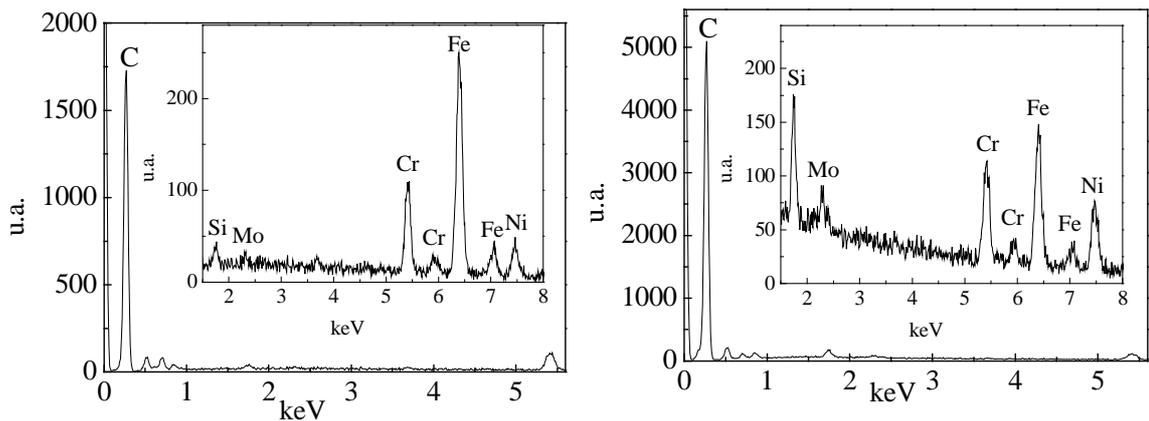


Figure 4.5 : Analyses EDS sous le faisceau d'électrons du MEB de (gauche) TSNTR et (droite) TXNTR

	Ni	Cr	Mo	Fe
% atomique	45 - 60	20 - 23	8 - 10	< 5

Tableau 4.2 : Composés majoritaires dans l'Inconel 625

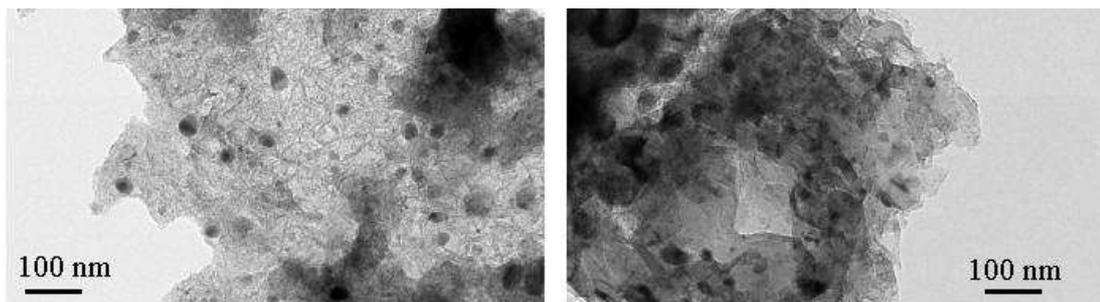


Figure 4.6 : Inclusions dans les poudres de (gauche) TSNTR et (droite) TXNTR

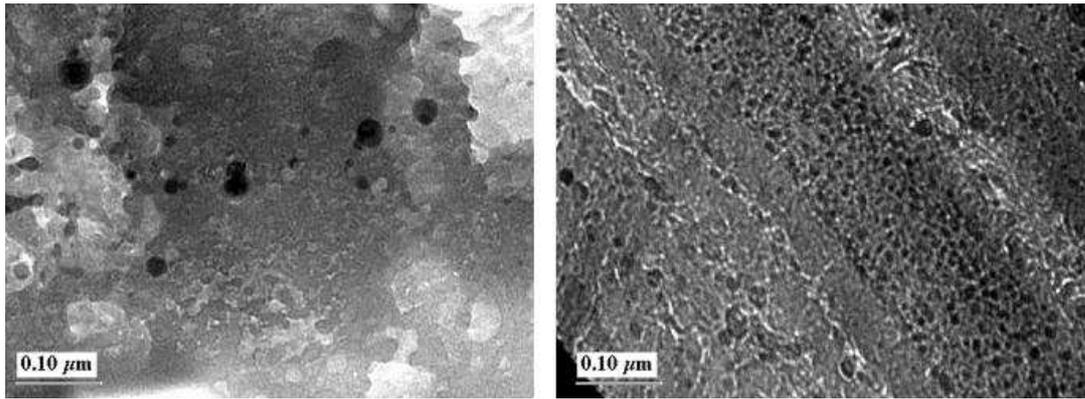


Figure 4.7 : Inclusions dans les lames FIB de (gauche) TSNTR (lame de la Figure 2.17) et (droite) TXNTR (lame 1 de la Figure 4.8)

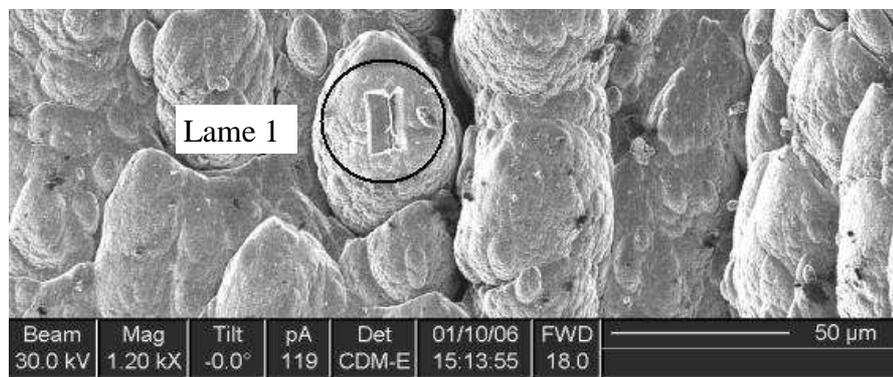


Figure 4.8 : Lame FIB découpée dans TXNTR (Lame 1)

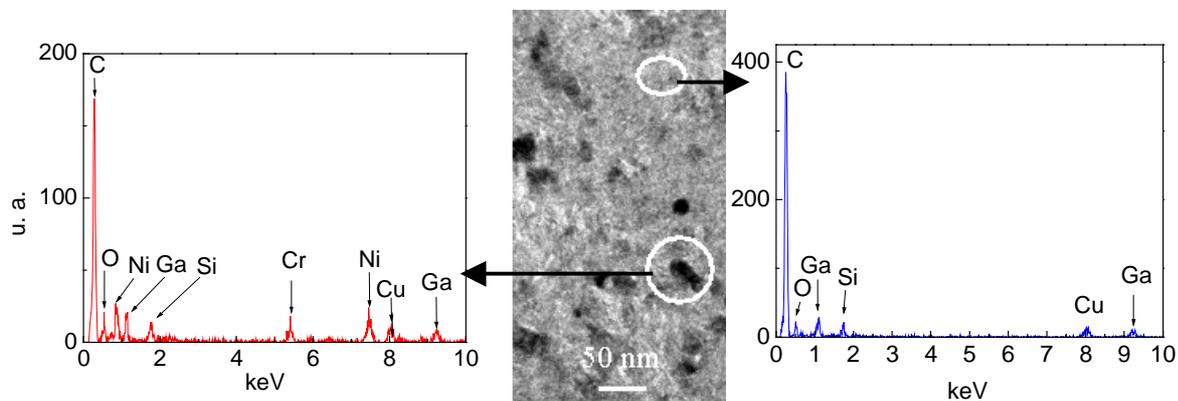


Figure 4.9 : Analyse EDS de la lame 1 de la Figure 4.8 de TXNTR (gauche) inclusion et (droite) matrice

1.3 Mesures de densité, ferromagnétisme et diamagnétisme

Des mesures de densité, de moment magnétique à saturation et de diamagnétisme ont été réalisées à température ambiante, au Centre de Recherche Paul Pascal à Bordeaux (CRPP), avec un magnétomètre à SQUID MPMS-5 sous un champ magnétique variable pouvant atteindre 50 kGauss (5 T). Les mesures de densité ont été réalisées à l'aide d'un pycnomètre à hélium (Accupyc 130 de Micromeritics). Ces

mesures ont été réalisées sur les échantillons bruts et chauffés à 2500 °C. Les résultats de ces expériences sont présentés dans le Tableau 4.3. La densité des échantillons bruts est légèrement supérieure à la densité d'un échantillon carboné turbostratique (2,2 g cm⁻³). Lorsque les échantillons sont chauffés, la densité diminue de 21 % pour TSNTR et de 17 % pour TXNTR. Ceci peut être dû à la sublimation des impuretés et/ou à un changement de densité de la matrice carbonée. Les densités des échantillons chauffés sont nettement inférieures à celle du graphite, ce qui révèle sans doute la présence d'une porosité fermée.

Plusieurs facteurs combinés peuvent, en effet, induire la différence de densité qui existe entre celle d'un graphite et celle des dépôts. D'une part, la présence d'impuretés métalliques induit une densité supérieure à celle d'un graphite. D'autre part, la présence d'une porosité induit une densité inférieure à celle d'un graphite. Par conséquent, la densité d'un dépôt brut résulte vraisemblablement d'une moyenne de ces deux contributions.

Les mesures magnétiques montrent que la saturation du moment magnétique est plus importante pour TSNTR que pour TXNTR : ces résultats sont cohérents avec la prédominance du fer dans TSNTR. Les mesures magnétiques et de densité permettent de supposer que TXNTR et TSNTR possèdent sans doute des impuretés ferromagnétiques et aussi non ferromagnétiques.

Les échantillons après traitement thermique ne sont plus, ou très peu, ferromagnétiques. Les mesures diamagnétiques sur les échantillons recuits permettent d'obtenir une estimation de la taille dans le plan des domaines (chapitre 2 paragraphe 1.2) par l'intermédiaire de la susceptibilité magnétique [9]. La taille des domaines ainsi estimée est, de l'ordre de 5 nm pour TSNTR, inférieure à 1,4 nm pour TXNTR et de l'ordre de 11 nm pour le CFC.

	Brut			2500 °C	
	ρ	M_{sat}	χ_d	ρ	χ_d
TSNTR	2,29	2,99	-	1,80	-1,05
TXNTR	2,33	0,7	-	1,92	-0,5
CFC	2,18	-	-6,5	-	-

Tableau 4.3 : Densité (ρ / g cm⁻³), composantes ferromagnétique (M_{sat} / emu g⁻¹) et diamagnétique (χ_d / 10⁻⁶ emu g⁻¹) des échantillons bruts et chauffés à 2500 °C

1.4 Microspectrométrie Raman

Nous avons vu au chapitre 1 que la microspectrométrie Raman donne des informations sur la nature physico-chimique (structure atomique) des matériaux carbonés à partir de leur signature vibrationnelle. Cette technique permet de différencier les formes du carbone : graphitique, amorphe, désordonnée ou de type diamant, et ceci à partir de leur hybridation sp^2 et/ou sp^3 . La Figure 4.10 montre les spectres Raman du CFC, d'un graphite pyrolytique et d'un graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite). Le spectre du HOPG est typique d'un échantillon graphitique parfait, car il présente uniquement le pic G. Les spectres du CFC et du graphite pyrolytique présentent les pics G et D d'un échantillon graphitique avec des défauts limitant la longueur de cohérence dans le plan.

La Figure 4.11 montre les spectres Raman de TSNTR et de TXNTR sur différents grains. La présence des pics G et D montrent que ces échantillons carbonés sont non amorphes. Ces résultats sont cohérents avec les résultats obtenus par XANES [10] sur TSNTR où le caractère graphitique non amorphe avait été montré par la présence du pic à 285 eV, pic typique d'un échantillon dont l'hybridation est sp^2 .

Pour les deux échantillons, les spectres obtenus sur plusieurs grains sont différents aussi bien en intensité qu'en largeur de pic : il existe par conséquent une grande hétérogénéité de structure dans les grains. Le rapport des intensités des deux pics principaux D et G, des spectres Raman sur TSNTR et sur TXNTR, nous permet de remonter à une longueur de cohérence dans le plan de graphène qu'on assimile à la taille du domaine ($L_{a \text{ Raman}}$) [11]. Celle-ci est mesurée entre 2,7 nm et 3,6 nm pour TSNTR et entre 2,9 nm et 3,9 nm pour TXNTR.

La Figure 4.12 montre les spectres Raman de TSNTR et de TXNTR sur différents grains après un traitement thermique à 2500 °C. Pour les deux échantillons, les bandes D et G sont moins larges que celles des échantillons bruts laissant penser que les échantillons sont mieux organisés et qu'ils ont subi une graphitisation partielle. Le rapport des intensités des bandes D et G fournit, en effet, une longueur $L_{a \text{ Raman}}$ qui se situe entre 11 nm et 12 nm pour TSNTR et qui est environ de 7 nm pour TXNTR.

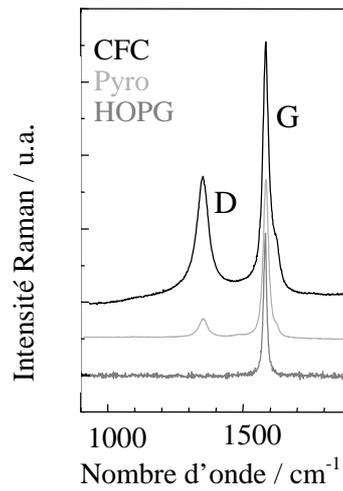


Figure 4.10 : Spectres Raman du CFC, Graphite pyrolytique, HOPG

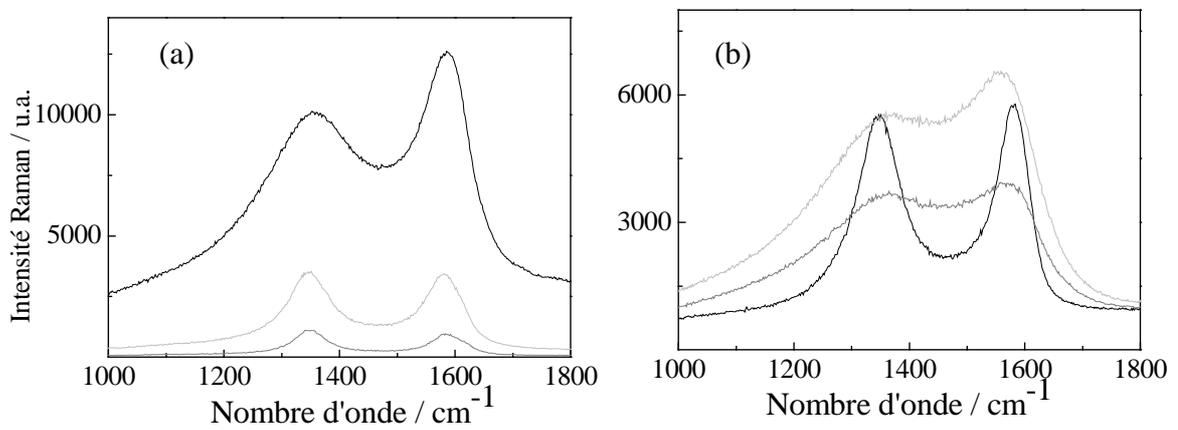


Figure 4.11 : Spectres Raman sur différents grains de (a) TSNTR et (b) TXNTR

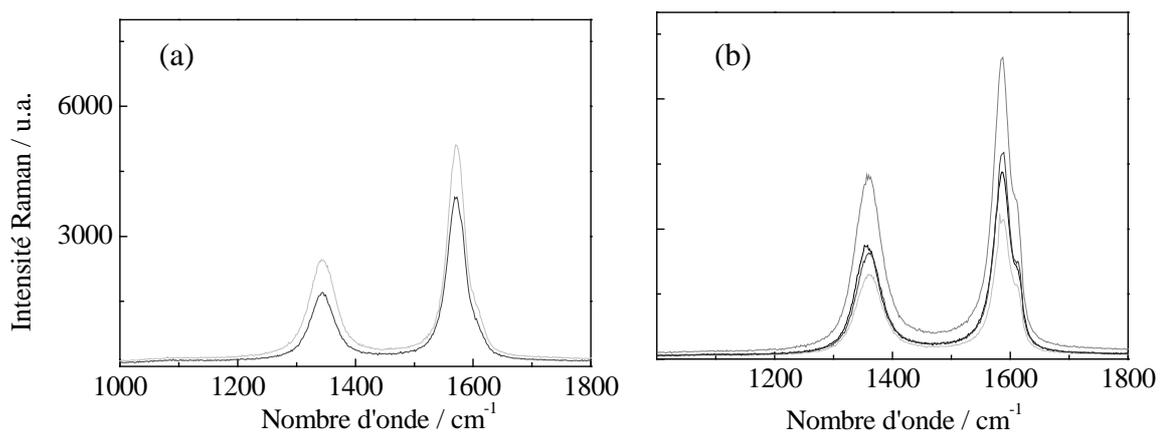


Figure 4.12 : Spectres Raman sur différents grains de (a) TSNTR et (b) TXNTR après un traitement thermique à 2500 °C

1.5 Microscopie Electronique à Transmission

1.5.1 Hétérogénéité à faible grandissement

On observe une hétérogénéité de microtexture à faible grandissement (x 25000) puisque ces échantillons sont constitués de :

❖ « Bandes »: la Figure 4.13 montre les bandes observées dans TSNTR et dans TXNTR. Les bandes sont des structures composées de plans de graphène empilés (Figure 4.13c et les structures en bas à gauche de la Figure 4.13a). Ces bandes sont de taille variable et sont vraisemblablement la projection 2D d'organisation 3D de type coque (Figure 4.14). Une coque est une structure composée de plans de graphène empilés formant un volume fermé. On peut voir les bandes plus facilement sur les photos du bas de la Figure 4.13. Cependant, elles sont aussi présentes sur celles du haut et sont plus compactes dans l'encart b de la Figure 4.13.

❖ Nanoparticules : la Figure 4.15 montre les nanoparticules présentes dans des lames FIB de TSNTR et de TXNTR. Elles sont visibles au bord des pores et nous observons clairement leur contour. La Figure 4.18 montre, à une autre échelle, les nanoparticules présentes dans une lame FIB de TSNTR. Ces nanoparticules ont un diamètre de 20 nm à 70 nm. De manière générale, à cette échelle, nous avons plus difficilement observé des nanoparticules dans TXNTR que dans TSNTR.

Les bandes et les nanoparticules étant de taille variable, et ces microtextures pouvant coexister dans un même grain, on peut encore une fois noter l'hétérogénéité de ces échantillons.

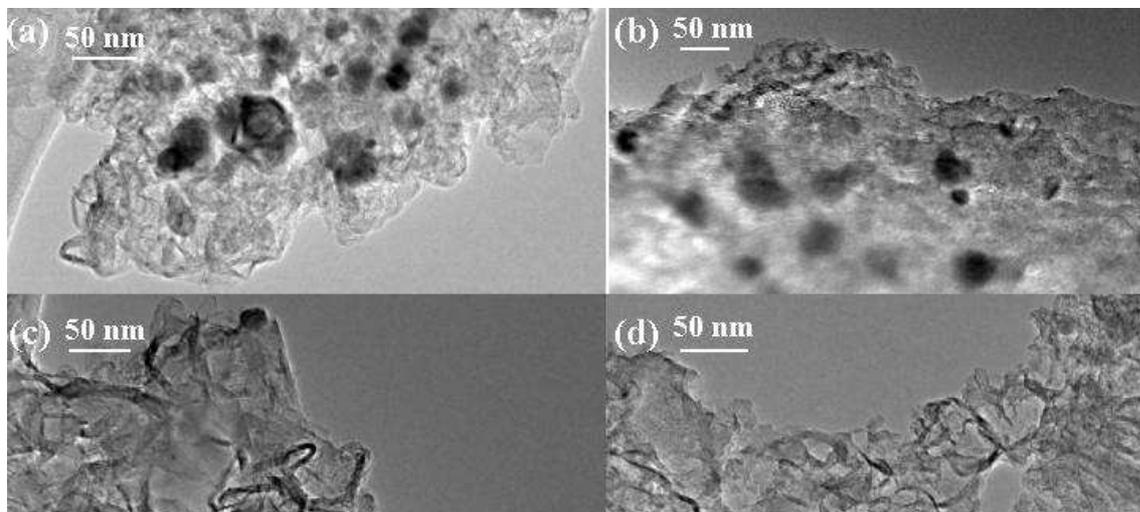


Figure 4.13 : Bandes dans (gauche) TSNTR et (droite) TXNTR sous forme de poudre

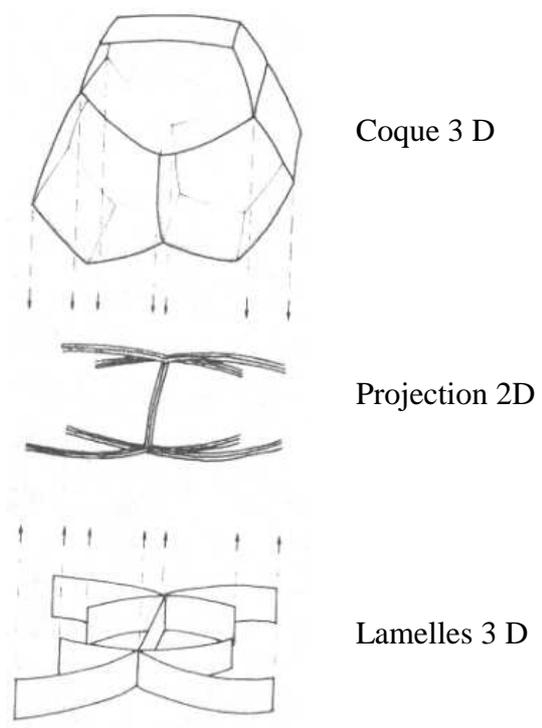


Figure 4.14 : Projection 2D d'organisations 3D différentes [12]

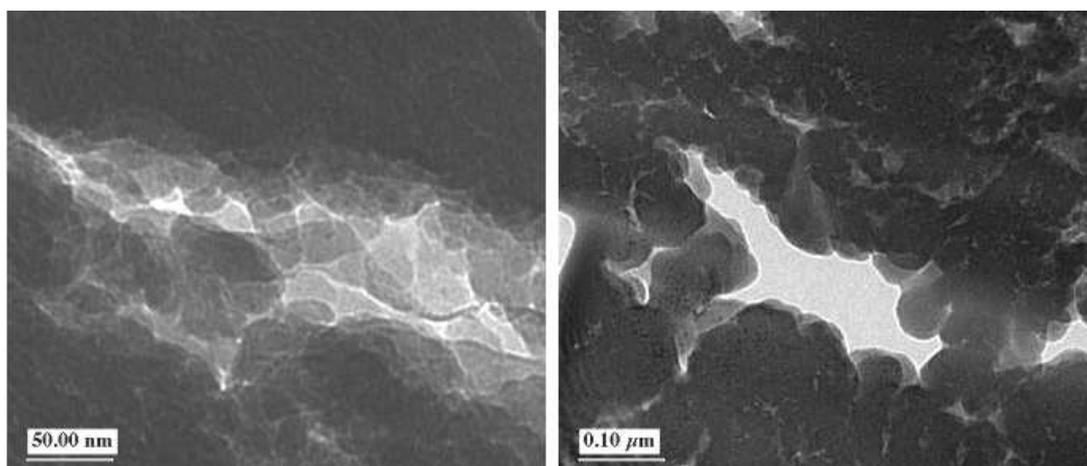


Figure 4.15 : Nanoparticules dans les lames FIB de (gauche) TSNTNTR (lame 1 de la Figure 4.17) et (droite) TXNTR (lame 3 de la Figure 4.16)

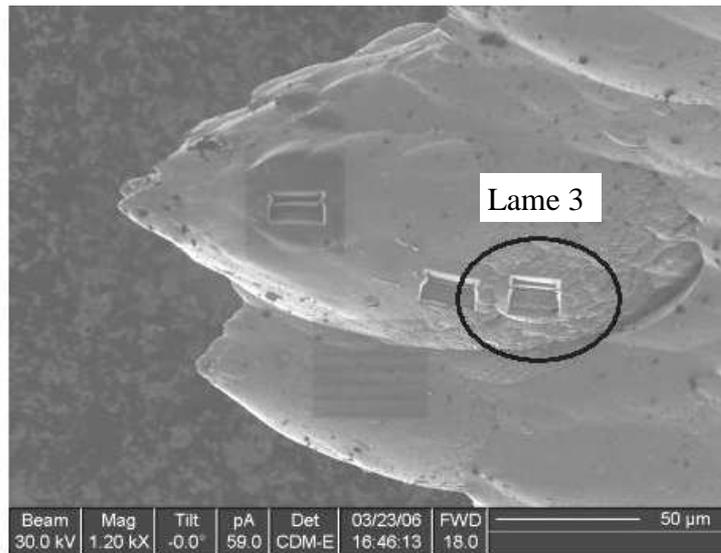


Figure 4.16 : Lame FIB découpée dans TXNTR (Lame 3)

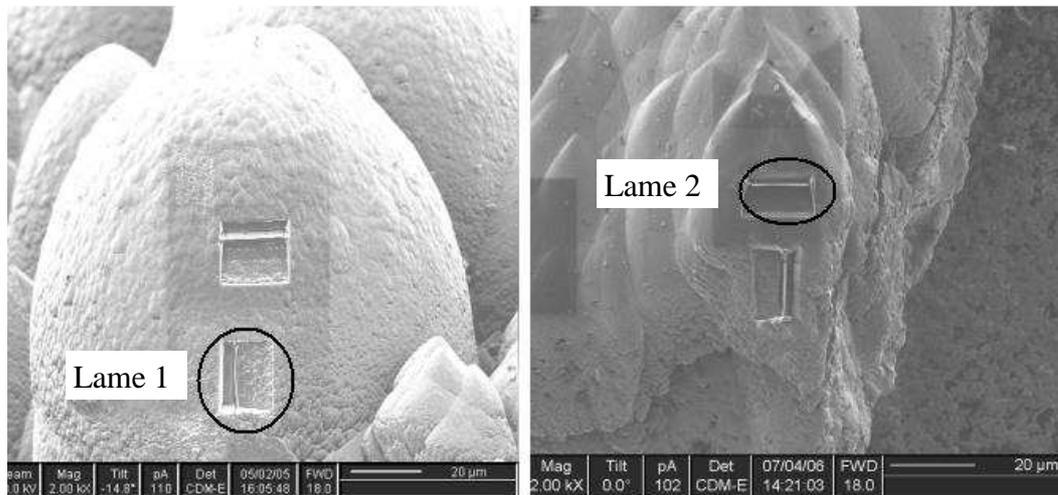


Figure 4.17 : Lames FIB découpées dans (gauche) TSNTR (Lame 1) et (droite) TXNTR (Lame 2)

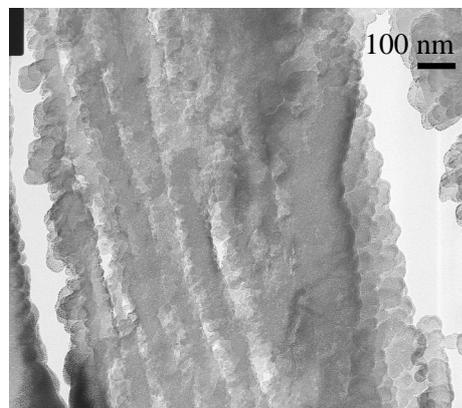


Figure 4.18 : Nanoparticules dans une lame FIB de TSNTR (lame 1 de la Figure 4.17)

1.5.2 Hétérogénéité à grand grandissement

Nous avons pu constater à de plus grand grandissement ($> \times 25000$), différents types d'organisations au sein de ces échantillons qui ont été étudiés sous forme de lames FIB et de poudre.

1.5.2.1 Lames FIB

La Figure 4.19 montre des clichés obtenus par MET sur les lames FIB découpées dans TXNTR et TSNTR présentées sur les Figure 4.8 et Figure 4.17. Nous avons découpé des lames dans des directions privilégiées des pointes d'asperges, parallèlement ou perpendiculairement à leur axe de symétrie de révolution. Pour différentes pointes et pour différentes directions de lames des deux échantillons, on observe des domaines dont la taille est hétérogène et dont les caractéristiques ne dépendent, ni de la position dans la hauteur de la pointe, ni de la direction de découpe. En effet, dans chaque encadré de la Figure 4.19, on peut à la fois observer une microtexture organisée localement, ainsi qu'un arrangement d'atomes qui ne diffracte pas. Il n'y a pas de diffraction, soit parce que les plans de graphène ne sont pas situés exactement sous l'angle de Bragg, soit car il s'agit d'atomes non impliqués dans une organisation périodique. Le domaine de cohérence dans le plan de graphène est de l'ordre de 1 à 2 nm et on peut aussi remarquer des empilements locaux de 3 à 8 plans de graphène. On observe aussi une microtexture en virage en haut de l'encadré a de la Figure 4.19. Cette hétérogénéité semble être le signe d'une organisation non privilégiée des domaines au sein d'une pointe. Il est possible qu'une organisation préférentielle existe, cependant, pour que l'image de l'empilement des plans de graphène soit formée, il est nécessaire que l'ensemble des plans dans l'épaisseur de la lame soit sous l'angle de Bragg. Ainsi, si l'angle sous lequel est exposée la lame, est quelque peu différent de celui de l'angle de Bragg, il n'y a pas formation de l'image et il suffirait de changer l'angle sous lequel est exposée la lame pour que ces plans apparaissent.

Nous avons également observé des échantillons broyés. L'information sur la structure est gardée mais on perd l'information sur sa localisation. Grâce à ce mode de préparation, nous pouvons observer plus facilement les domaines situés au bord des grains.

Les paragraphes suivants décrivent les différents types de microtexture des échantillons broyés.

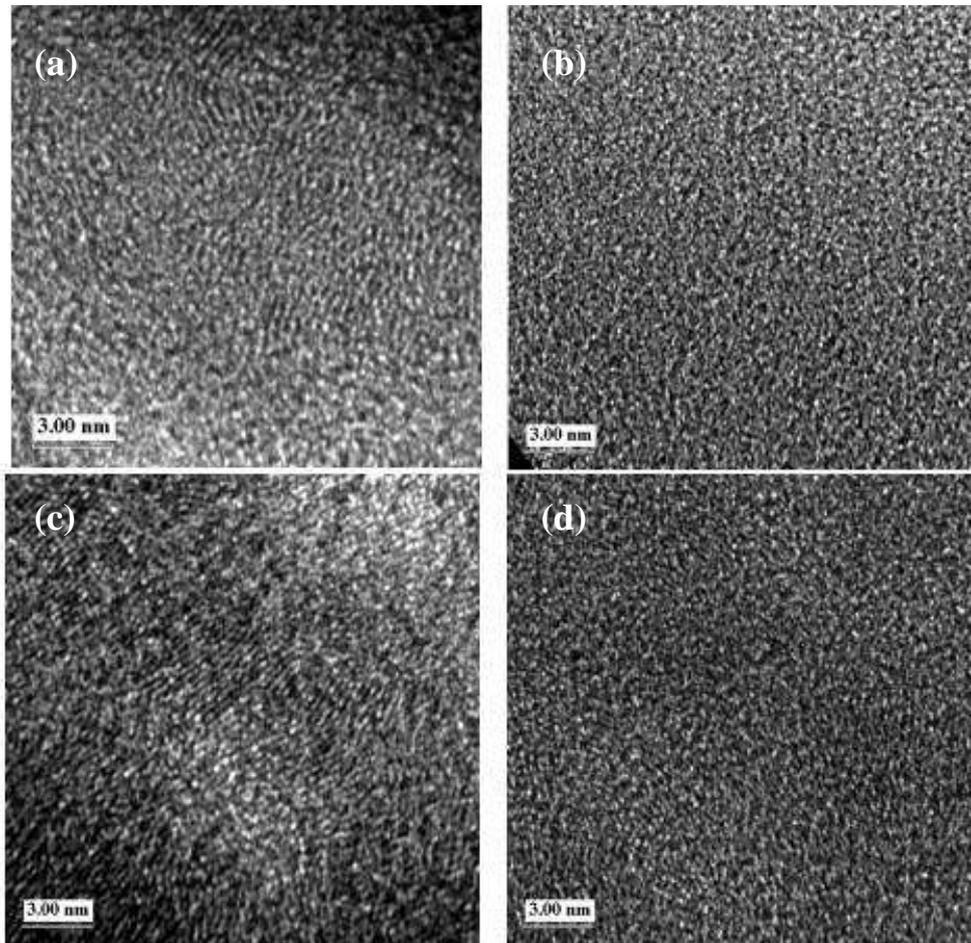


Figure 4.19 : Clichés obtenus par MET sur (gauche) TSNTR (lame 1 de la Figure 4.17) et (droite) TXNTR (b : lame 1 de la Figure 4.8; d : lame 2 de la Figure 4.17)

1.5.2.2 Poudre

❖ Nanoparticules, matrice et nucléi carbonés : la Figure 4.20 montre des nanoparticules carbonées observées dans TSNTR et dans TXNTR. Ces nanoparticules sont composées de "plans" de graphène organisés en couches concentriques. De manière générale, à cause des effets de superposition, on observe rarement ces nanoparticules. Elles sont rarement aussi bien graphitées que celles présentées sur la Figure 4.20a. Localement, les nanoparticules sont formées de plans de graphène de 10 nm de long. Cependant, de manière générale leur longueur de cohérence dans le plan est d'environ 1 nm. La microtexture concentrique la plus généralement observée est celle de la Figure 4.20b. Pour des tailles équivalentes, les nanoparticules de TSNTR possèdent des domaines plus grands que celles de TXNTR. Pour TXNTR, nous n'avons pas observé

de nanoparticules aussi bien formées que celles de TSNTR. A cette échelle, les nanoparticules de TSNTR ont des diamètres de 4 à 20 nm, tandis que celles de TXNTR ont des diamètres de 4 à 9 nm.

La Figure 4.21a et b montre des nanoparticules dont l'intérieur est formé d'une matrice peu organisée. On observe ce type de matrice lors de la formation de poussières (Figure 2.7). On observe le signe de la croissance entre nanoparticules en bas à droite du cliché de la Figure 4.20d de TXNTR. La microtexture qui précède la formation de ces nanoparticules est celle formée par des nucléi. Ces nuclei sont des germes et sont composés de couches de graphène organisées de façon approximativement concentrique que nous observons sur les Figure 4.21c et Figure 4.21d.

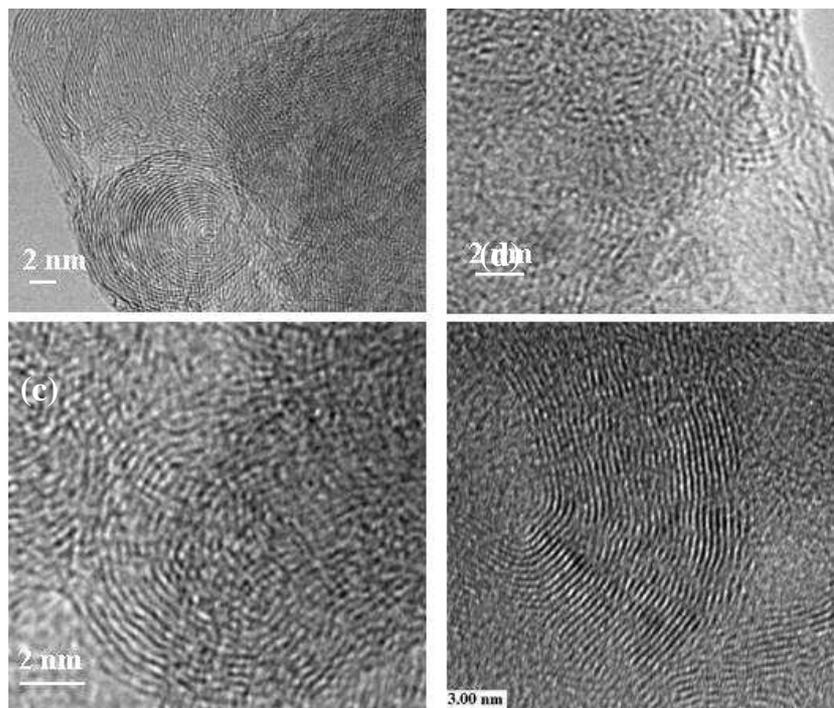


Figure 4.20 : Nanoparticules carbonées de (gauche) TSNTR et (droite) TXNTR sous forme de poudre

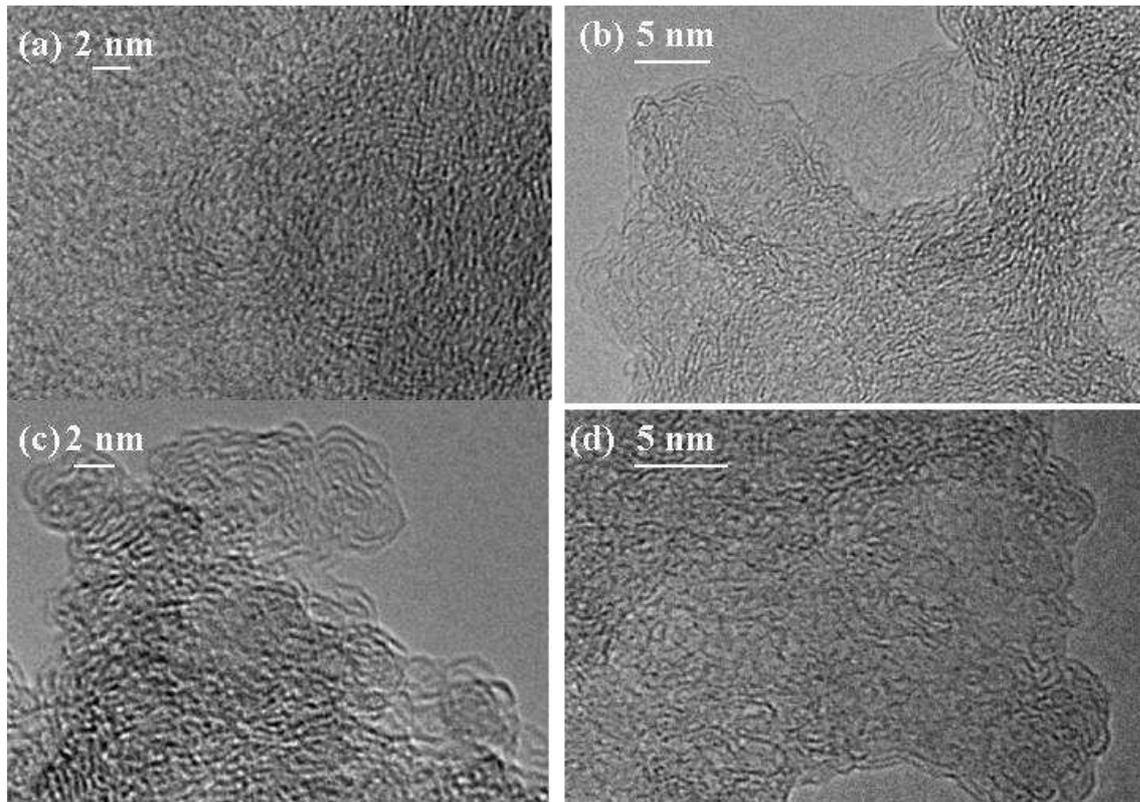


Figure 4.21 : Matrice peu organisée de (gauche) TSNTR et (droite) TXNTR sous forme de poudre au sein de laquelle on observe des (a) et (b) nanoparticules, (c) et (d) nuclei

❖ Microtextures lamellaires : pour les deux échantillons, on observe des microtextures lamellaires (paragraphe 1.3 du chapitre 2). Ces microtextures correspondent à l'agencement de domaines plus ou moins bien orientés entre eux et de longueur de cohérence dans le plan de l'ordre de 1 nm. La partie à gauche du cliché de la Figure 4.22a est typique d'une microtexture lamellaire. Dans nos échantillons, ces structures peuvent avoir des contours anguleux (Figure 4.22a et Figure 4.22b) et peuvent parfois entourer d'autres formes indépendantes comme des nanoparticules (centre de la Figure 4.22a) et former ainsi une coque. Les microtextures lamellaires peuvent atteindre localement pour les deux échantillons quelques dizaines de nanomètres de longueur (Figure 4.22c et Figure 4.22d).

De manière générale pour TXNTR ces microtextures lamellaires ont un empilement qui reste faible (de quelques plans à une dizaine de plans) et sont désorientés les uns par rapport aux autres : on observe une structure nettement moins organisée que celle de TSNTR. En effet, pour TSNTR ces domaines cristallins ont un empilement qui s'étend d'une dizaine de plans à une soixantaine de plans. Nous n'avons pas pu observer cette microtexture lamellaire dans les lames FIB, ce qui peut être dû à un effet d'épaisseur de lame.

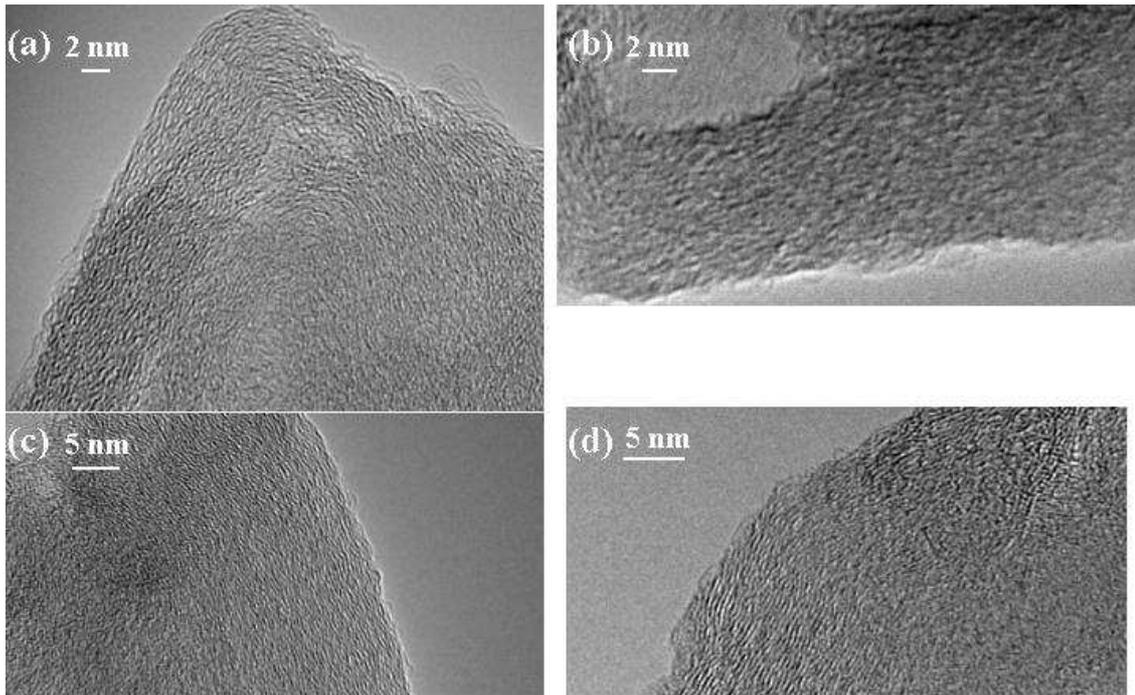


Figure 4.22 : Microtextures lamellaires de (gauche) TSNTR et (droite) TXNTR sous forme de poudre

❖ Phases catalytiques : la catalyse a lieu lorsque les impuretés sont en concentration suffisante. Ces impuretés sont, d'une part, des sites de nucléation supplémentaires et elles permettent alors d'augmenter la vitesse du dépôt, d'autre part, un média via lequel des domaines bien empilés et bien orientés entre eux peuvent apparaître pour des températures de dépôt plus faible que pour les températures de dépôt sans impureté. En effet, lorsque l'impureté et le carbone sont mélangés en phase gazeuse, le carbone diffuse dans la particule, et lorsque la concentration de carbone est suffisante (saturation), le carbone diffuse vers l'extérieur de la particule : il y a formation de plans de graphène orientés parallèlement à la surface de la particule catalytique [13] (Figure 4.23). Dans les deux cas, il a été montré que pour les nanotubes de carbone et pour les structures carbonées en couches concentriques, une structure organisée peut apparaître pour des températures de la phase gazeuse de l'ordre de 500°C [14], cette température dépendant du type et de la concentration des impuretés.

Sur la Figure 4.23, on remarque ainsi la présence d'une coque qui entoure des inclusions, cette organisation des plans de graphène est plus visible dans TSNTR que dans TXNTR. De manière générale, pour TXNTR, trois ou quatre plans s'empilent autour de l'inclusion, contre une dizaine pour TSNTR : ces domaines sont donc moins bien organisés dans TXNTR que dans TSNTR. De même, les longueurs de cohérence

dans le plan de graphène des domaines entourant les inclusions de TXNTR sont de taille inférieure à celles de TSNTR.

On observe aussi sur la Figure 4.24, la présence de domaines notablement graphités, ceci ayant uniquement été observé dans TSNTR. La phase sombre de cette figure correspond à une inclusion métallique. La longueur de cette phase catalytique est de l'ordre de 70 nm, la longueur de cohérence dans le plan de graphène est d'environ 5 nm.

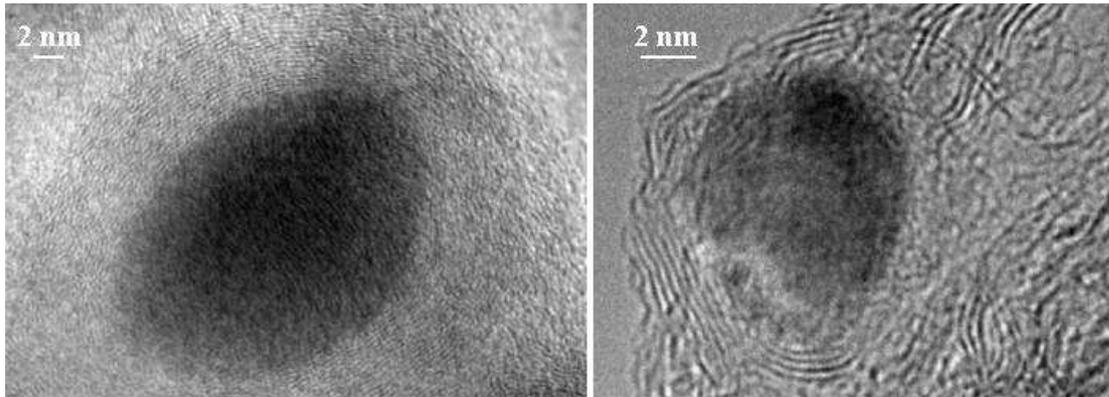


Figure 4.23 : Structure autour d'une inclusion de (gauche) TSNTR et (droite) TXNTR sous forme de poudre

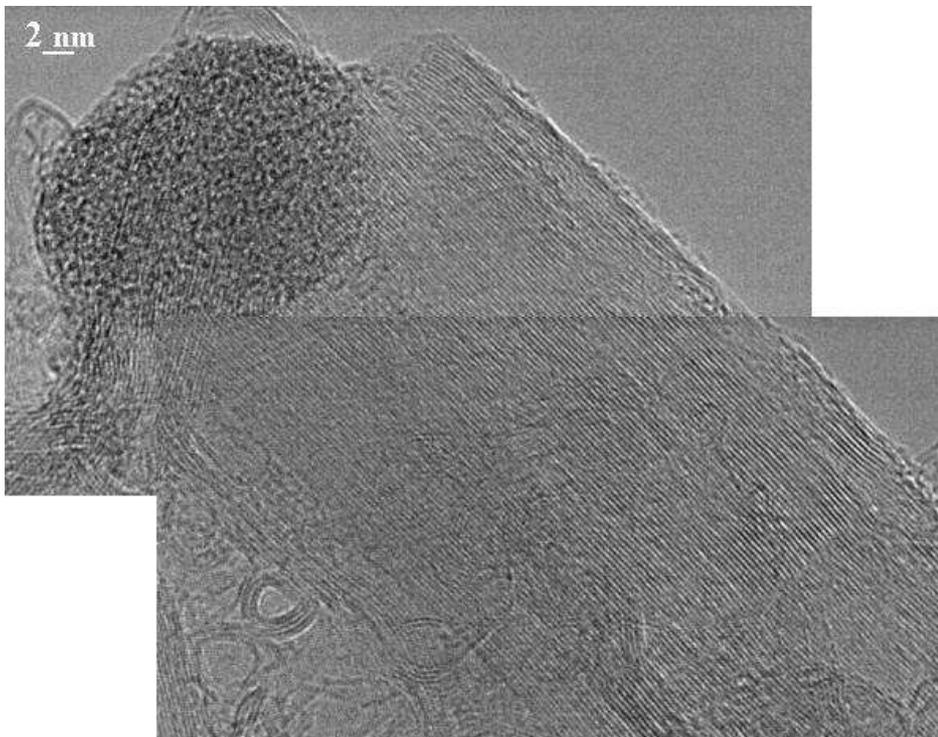


Figure 4.24 : Phase catalytique dans TSNTR sous forme de poudre

L'ensemble des microtextures que nous avons observées dénotent une hétérogénéité des domaines que nous allons analyser dans le paragraphe suivant.

On distingue alors : des microtextures peu organisées comme les microtextures quasi concentriques des nucléi et les microtextures lamellaires, et des structures plus élaborées comme les microtextures concentriques des nanoparticules et les phases catalytiques. Dans la suite, on assimilera la formation des microtextures élaborées à celles des nanoparticules.

De manière générale, nous avons plus observé de nanoparticules dans TSNTR, et de microtextures lamellaires et de nucléi dans TXNTR (Tableau 4.4).

Dépôt brut	Microtextures majoritaires
TSNTR	Concentriques (nanoparticules)
TXNTR	Lamellaires, quasi concentriques (nucléi)

Tableau 4.4 : Microtextures majoritaires des dépôts bruts

1.5.3 Domaines de cohérence

Afin de semi-quantifier la longueur de cohérence dans le plan par MET, une analyse d'image proposée par C. Clinard et J-N. Rouzaud [15, 16], et a été réalisée par J-N. Rouzaud sur quelques images de TSNTR et de TXNTR sous forme de poudre [15] (Figure 4.25). Cette analyse est basée sur le principe de squelettisation de l'image et sur l'introduction de seuils de contraste d'une part, L' sur les longueurs de plans que le modèle prend en compte (L) et d'autre part α , sur l'angle limite d'appartenance à un même domaine (Figure 4.26). Les plans qui sont pris en compte sont ceux pour lesquels la longueur est supérieure à L' . Deux de ces plans appartiennent au même domaine si l'angle entre ces deux plans est inférieur ou égal à α .

Sur les deux échantillons, la longueur de cohérence obtenue permet de définir une taille dans le plan des domaines ($L_{a\text{ MET}}$). En ce qui concerne TSNTR, des clichés où apparaissent des petits domaines ont été traités. Pour TXNTR, il s'agit de clichés où apparaissent des grands domaines. Les longueurs $L_{a\text{ MET}}$ ne sont donc pas des valeurs statistiques et représentatives des échantillons, elles représentent uniquement une mesure locale de longueur de cohérence. Ainsi, pour le cliché de TSNTR de la Figure 4.25, pour $\alpha = 10^\circ$ et $L' = 30 \text{ \AA}$, la longueur $L_{a\text{ MET}}$ est de l'ordre de 40 \AA , tandis que si

on prend un angle de 15° et $L' = 2,85 \text{ \AA}$, la longueur $L_{a \text{ MET}}$ est de 8 \AA . Prendre en compte des longueurs de plan plus petites génère une longueur de cohérence moyenne dans le plan plus petite, ceci montre encore une fois l'hétérogénéité des tailles de domaine. Sur le cliché de TXNTR de la Figure 4.25, pour $\alpha = 10^\circ$ et $L' = 30 \text{ \AA}$, la longueur $L_{a \text{ MET}}$ est de l'ordre de 40 \AA , tandis que si on prend $\alpha = 15^\circ$ et $L' = 2,85 \text{ \AA}$, la longueur $L_{a \text{ MET}}$ est de 15 \AA . Dans les deux cas, les longueurs de cohérence dans le plan sont typiques de matériaux carbonés peu organisés, comme le sont les noirs de carbone ainsi que les suies [17]. L'analyse d'image montre que, quel que soit l'angle limite et quelle que soit la longueur des domaines pris en compte, la longueur de cohérence perpendiculaire aux plans de graphène est d'environ 7 \AA pour TSNTR et d'environ 12 \AA pour TXNTR.

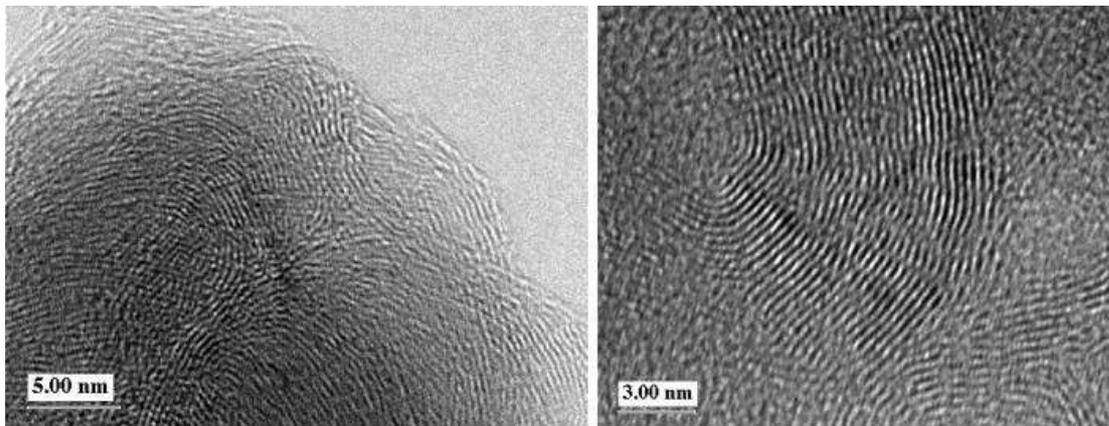
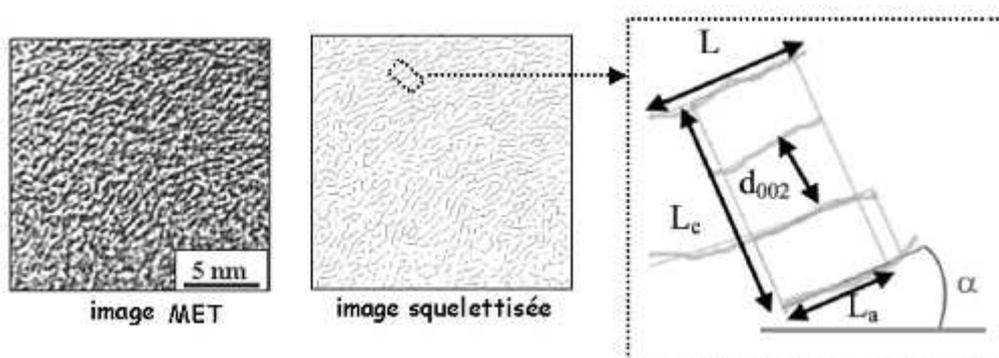


Figure 4.25 : Clichés de (gauche) TSNTR et (droite) TXNTR utilisés pour le traitement d'image par la méthode de C. Clinard



L : longueur du plan, d_{002} : distance inter-plan, L_a : longueur du domaine, L_c : hauteur du domaine, α : degré de désorientation

Figure 4.26 : Paramètres de la squelettisation proposée par la méthode C. Clinard et J-N. Rouzaud

1.5.4 Effet du traitement thermique

Pour TSNTR et TXNTR chauffés à 2500 °C, on observe des évolutions microtexturales qui sont le signe de leur graphitisation. En effet, sous l'effet du traitement thermique à 2500 °C, les contours des particules observés sur les échantillons bruts s'angularisent (Figure 4.27a et b). De plus, les nanoparticules se creusent et leurs contours se polyhédризent (Figure 4.27a et b). En moyenne, les domaines ont augmenté de taille mais le nombre de plans empilés est globalement inchangé : les échantillons chauffés ne se graphitisent donc que partiellement. Malheureusement, nous n'avons pas pu réaliser de statistiques à ce sujet, car les nanoparticules de TSNTR et de TXNTR n'étaient pas évidentes à repérer, même après un traitement aux ultrasons pour disperser les poudres. D'autre part, nous avons aussi pu observer la formation de graphite qui peut être issue de la graphitisation de la microtexture lamellaire des échantillons bruts (Figure 4.27c et Figure 4.27d) ou d'un phénomène de catalyse.

Sur TXNTR, l'effet du traitement thermique à 2500 °C provoque majoritairement la formation de graphite. L'effet principal du traitement thermique à 2500 °C étant alors la catalyse, l'information sur le type de carbone est alors perdue. Par contre, dans le cas de TSNTR, une information est gardée car les effets principaux sont la graphitisation des nanoparticules et des microtextures lamellaires (Tableau 4.5).

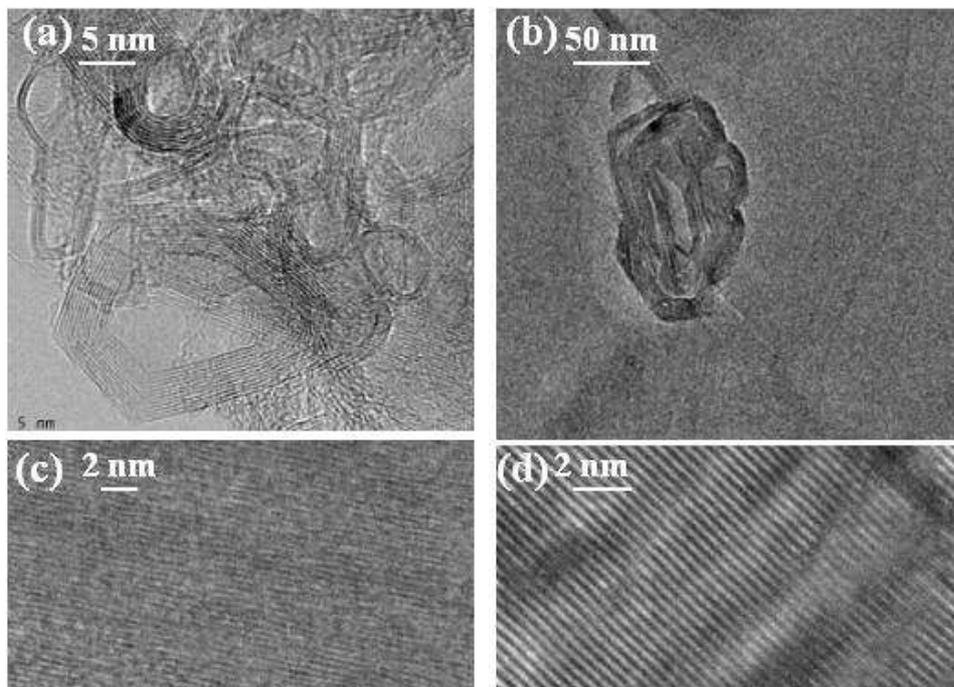


Figure 4.27 : Evolution de la structure de (gauche) TSNTR et (droite) TXNTR après un traitement thermique à 2500 °C : (haut) polyhédризation et angularisation des nanoparticules et (bas) graphitisation des microtextures lamellaires par catalyse

Dépôt chauffé	Microtextures majoritaires
TSNTR	Concentriques (nanoparticules), graphitiques
TXNTR	Graphitiques

Tableau 4.5 : Microtextures majoritaires des dépôts chauffés à 2500 °C

1.6 Microscopie par Effet Tunnel

Il a été réalisé, par l'équipe Plasma Surface du laboratoire PIIM, des images de TSNTR (Figure 4.28) de Microscopie par Effet Tunnel (STM). Cette technique permet de sonder la surface d'échantillons par transfert d'électrons entre la pointe STM et la surface de l'échantillon. Les tensions de polarisation de pointe et de courants tunnel sont pour la Figure 4.28 de gauche de $-0,172$ V et de $0,095$ nA et pour la Figure 4.28 de droite de $-1,7$ V et de $0,19$ nA. On observe que la surface est composée de nanoparticules dont les dimensions sont homogènes à l'échelle étudiée : à une échelle plus petite, on remarque que les nanoparticules ont des dimensions plus petites. En effet, à l'échelle 500 nm x 500 nm, les nanoparticules ont des tailles de l'ordre de 100 nm, et à l'échelle de 35 nm x 35 nm, les nanoparticules ont des tailles de l'ordre de 7 nm). Nous remarquons par ailleurs une rugosité de surface à toutes les échelles d'observation. Cette rugosité reflète sans doute la porosité en volume de TSNTR, que nous avons observée dans les lames FIB et mise en évidence par les isothermes d'adsorption dans le chapitre 3.

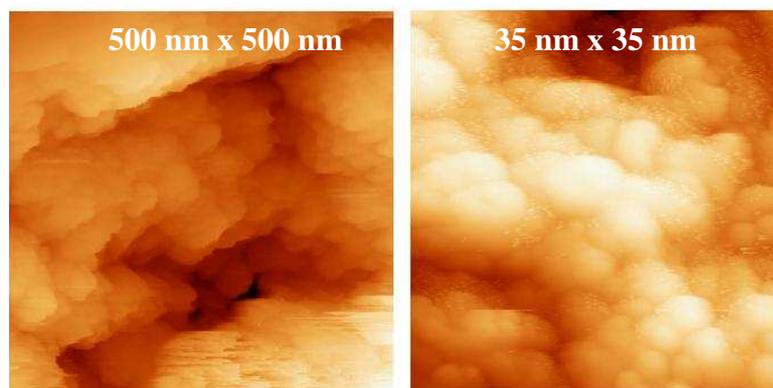


Figure 4.28: Nanoparticules de TSNTR observées par STM

2 Discussion

2.1 Composition chimique

Les échantillons sont composés d'une part non négligeable d'impuretés. Nous avons vu que le fer est l'impureté majoritaire dans TSNTR et dans TXNTR. En faisant l'hypothèse que la saturation du moment magnétique dans les expériences de ferromagnétisme provient du fer pour les deux échantillons, on peut déduire un pourcentage atomique de fer d'environ 0,27 % dans TSNTR et d'environ 0,06 % dans TXNTR. Le Tableau 4.6 présente les données nécessaires au calcul du pourcentage des principales impuretés observées dans les échantillons.

Elément	ρ	M_0	M
C	2,26	-	12,0
Si	2,57	-	28,1
Ni	8,90	510	58,7
Fe	7,56	1752	55,8

Tableau 4.6 : Densité (ρ / g cm⁻³), aimantation de saturation à 0 K (M_0 / emu cm⁻³), masse atomique (M / g mol⁻¹) des impuretés

Les mesures de densité, avant chauffage (ρ_T) et après chauffage ($\rho_{2500 T}$), permettent aussi d'estimer le pourcentage atomique d'impuretés et le pourcentage en volume de la porosité fermée. On suppose pour cela que la densité du carbone, avant et après traitement thermique, est de 2,2 g cm⁻³ (ρ_C) et que les impuretés ont une densité de 8 g cm⁻³ (ρ_I) et une masse molaire de 56 g mol⁻¹ (M_I). La masse molaire du carbone est de 12 g mol⁻¹ (M_C). Le volume du dépôt (V_T) est a priori constitué d'un volume de carbone (V_C), d'un volume d'impuretés (V_I) et d'un volume poreux fermé (V_P). On suppose aussi qu'après chauffage toutes les impuretés se sont sublimées. Puisque les nanoparticules se creusent avec le traitement thermique, la porosité fermée évolue après chauffage. Compte tenu de notre modèle simplifié, nous n'avons néanmoins pas considéré que le volume poreux changeait. Les équations sont alors :

$$(4.1) \quad \rho_T = \rho_C V_C / V_T + \rho_I V_I / V_T \quad \text{avec } V_T = V_I + V_C + V_P$$

$$(4.2) \quad \rho_{2500 T} = \rho_C V_C / V_T$$

Le pourcentage atomique d'impuretés (η_I) et le rapport volumique de porosité fermée (V_P / V_T) sont :

$$(4.3) \quad \eta_I = 100 M_C (\rho_T - \rho_{2500 T}) / (\rho_T M_I)$$

$$(4.4) \quad V_P / V_T = 1 - \rho_T / \rho_I - \rho_{2500 T} (1 / \rho_C - 1 / \rho_I)$$

On trouve un pourcentage atomique d'impuretés de 5 % pour TSNTR et de 4 % pour TXNTR. Ces pourcentages sont en bon accord avec les mesures EDS estimant le pourcentage atomique de carbone et d'impuretés (p 126). Ce pourcentage est très éloigné de la valeur obtenue par les mesures ferromagnétiques. Ce fort pourcentage d'impuretés, incluant les impuretés ferromagnétiques et non ferromagnétiques, implique que la majeure partie des impuretés n'est pas ferromagnétique. Le pourcentage volumique de porosité fermée est alors d'environ 12 % pour TSNTR et de 8 % pour TXNTR.

En considérant les hypothèses restrictives, comme par exemple la prise en compte d'une masse atomique moyenne des impuretés ou le fait de négliger la modification de la porosité fermée, ces résultats ne sont qu'indicatifs. De plus pour TXNTR, les échantillons après traitement thermique sont toujours légèrement ferromagnétiques : on peut alors contester l'hypothèse qu'après traitement thermique, les échantillons ne sont composés que de carbone. Le pourcentage atomique d'impuretés de 4 % n'est donc qu'un minimum.

Le Tableau 4.7 rassemble les estimations des pourcentages de porosité, des impuretés ferromagnétiques et non ferromagnétiques.

	% impuretés ferromagnétiques	% impuretés métalliques	% porosité fermée
TSNTR	0,27	5	12
TXNTR	0,06	> 4	8

Tableau 4.7 : Estimation des pourcentages atomique d'impuretés ferromagnétiques, métalliques et pourcentage volumique de la porosité fermée

2.2 Domaines de cohérence

La mesure Raman prend en compte la signature vibrationnelle de l'ensemble des domaines : pour comparer les mesures Raman avec celles issues de la MET, il convient de rapprocher la longueur de cohérence $L_{a \text{ Raman}}$ avec la longueur de cohérence $L_{a \text{ MET}}$

pour $L' > 2,85 \text{ \AA}$. Les mesures des longueurs de cohérence dans le plan des échantillons bruts, obtenues par MET et microspectrométrie Raman, sont cohérentes et sont de l'ordre de 3 nm. Cependant, on remarque que les longueurs de cohérence des nanoparticules, nucléi et microtextures lamellaires, obtenues qualitativement sans utiliser la méthode de C. Clinard, sont différentes et sont de l'ordre de 1 à 2 nm. Cette différence peut être due à l'application de la relation de Tuinstra et al., qui est limitée pour de faible longueur de cohérence et des pics aussi larges.

D'autre part, pour les échantillons chauffés, les constatations faites par MET ne reflètent pas les mesures Raman. En effet, les longueurs de cohérence obtenues par MET sont plus grandes que celles données par la relation de Tuinstra et al. Cette différence est sans doute due au fait que la MET est une sonde locale contrairement à la microspectrométrie Raman : cette différence est alors due à l'hétérogénéité de l'échantillon. On remarque que la mesure Raman ne reflète pas l'hétérogénéité des structures des grains chauffés : il est possible qu'au sein d'un même grain cette hétérogénéité existe et qu'elle tende à être la même d'un grain à l'autre.

Les résultats précédents, issus de la diffraction des rayons X [10], donnent par l'intermédiaire de la largeur du pic relatif à la diffraction des plans 002 une longueur de cohérence perpendiculaire aux plans de graphène de 80 \AA pour TSNTR. L'ordre perpendiculairement aux plans de graphène des échantillons, observé par MET, s'échelonne entre 10 \AA à 20 \AA . La longueur de cohérence perpendiculaire aux plans de graphène moyenne obtenue par MET est plutôt de l'ordre de 20 \AA , cette valeur n'étant qu'indicative car il s'agit d'une mesure locale. La différence des valeurs obtenues par MET et par diffraction des rayons X provient sans doute de la sommation du signal sur l'épaisseur de la lame qui minimise alors la taille du domaine observée. Remarquons que pour les noirs de carbone l'empilement des plans engagés dans un domaine est beaucoup plus faible : au maximum 25 \AA pour les noirs d'acétylène [17].

Nous avons aussi cherché à estimer la distance inter-plan des échantillons bruts. La diffraction des rayons X sur TSNTR a permis d'aboutir, par l'intermédiaire du positionnement du pic relatif aux plans 002, à une distance inter-plan, typique des carbones turbostratiques [18] de l'ordre de $0,340$ à $0,345 \text{ nm}$. Les clichés de diffraction obtenus sur des observations faites sous le faisceau d'électrons du MET ont permis d'estimer une distance inter-plan de $0,340 - 0,345 \text{ nm}$ pour les deux échantillons. Nous obtenons ainsi, par l'ensemble des méthodes utilisées, une bonne cohérence de la distance inter-plan pour TSNTR.

Nous avons aussi essayé d'estimer la distance inter-plan en analysant les images de MET par l'écart entre un minimum et un maximum des oscillations de contraste. Ce type d'analyse menée pour TXNTR (Figure 4.29) permet d'aboutir à une distance inter-plan de l'ordre de 0,345 nm. Il est important de noter que sur la Figure 4.29 le contraste est bien défini. Cependant, sur la plupart des clichés, ceci n'est pas le cas : cette technique ne donne alors qu'une valeur approximative de la distance inter-plan [19].

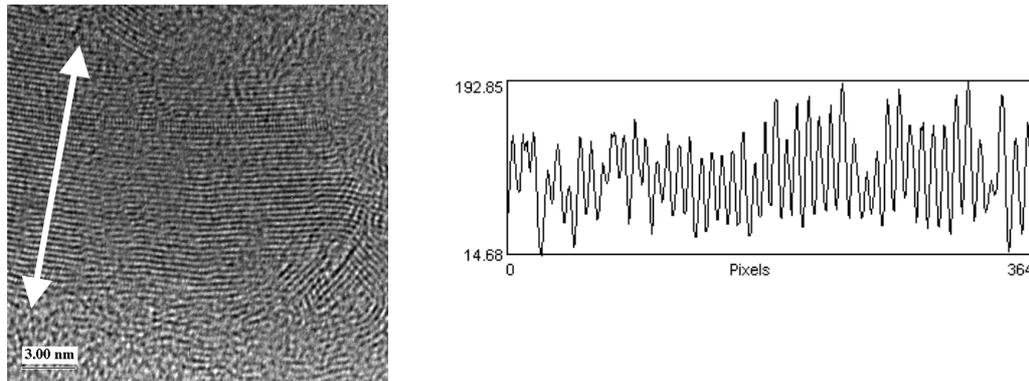


Figure 4.29 : Cartographie du contraste 1D d'une image de TXNTR

2.3 Sites actifs et teneur en deutérium

La mesure des quantités massiques désorbées intégrées de CO et de CO₂ (n_{CO} et n_{CO_2}), suivant la chimisorption de O₂, permet de remonter au nombre de sites actifs (n') ramené au nombre d'atomes de carbone (n_C) :

$$(4.5) \quad n' / n_C = 12 \times (n_{CO} + 2 n_{CO_2})$$

Ce rapport est de 0,69 % pour TSNTTR et de 0,01 % pour le CFC. Le pourcentage des sites actifs est du même ordre de grandeur que le pourcentage atomique de deutérium obtenu par la TPD (0,55 %). Les sites actifs semblent donc bien refléter les sites occupés par des atomes de deutérium.

Des études précédentes sur les nanotubes multi parois ont permis de montrer que le nombre de sites actifs pouvait être relié à la longueur de cohérence dans le plan de graphène ($L_{a\ ASA}$) [5]. On trouve ainsi pour TSNTTR une longueur de cohérence $L_{a\ ASA}$ de 3 nm, ce qui est en bon accord avec les mesures Raman.

En supposant que le matériau est composé de domaines aromatiques finis, nous avons tenté de relier la teneur en sites actifs avec le nombre de sites de bord de cycle. Pour cela, nous avons modélisé les domaines par des hydrocarbures polyaromatiques

(PAH), composés d'une juxtaposition de cycles carbonés de type benzène, dont les bords sont liés à un atome d'hydrogène. Nous avons pris un ensemble de cycles carbonés formant un cercle de diamètre L_{cc} et nous avons calculé le nombre de sites de bord (n^*). On obtient le nombre de sites de bord ramené au nombre d'atomes de carbone (n_C). Pour $L_{cc} > 2$ nm, on a la relation approchée suivante :

$$(4.6) \quad n^* / n_C \sim 0,4 / L_{cc} \quad \text{avec } L_{cc} \text{ en nm}$$

Si tous les sites de bord sont actifs dans TSNTR, on a $n^* / n_C = 0,0069$ et on trouve alors un $L_{cc} = 57$ nm. Cette valeur est très éloignée de celle que nous avons obtenue via la MET, la microspectrométrie Raman et la détermination de la surface active (~ 3 nm). Au contraire, si on prend $L_{cc} \sim 3$ nm, on peut conclure qu'environ un site de bord sur 20 est actif. Les sites de bord qui ne sont pas actifs peuvent être des sites de liaisons carbone-carbone avec d'autres domaines : ce pourcentage reflète la ramification de différents domaines désorientés et liés entre eux par quelques sites.

3 Croissance des nanoparticules

Les techniques de MET et de STM ont permis de mettre en évidence la présence de nanoparticules dont les diamètres s'échelonnent entre 4 et 70 nm. Les noirs de carbone se présentent aussi sous forme de particules de diamètre moyen de 5 à 100 nm [20]. Les évolutions de microtexture des nanoparticules, après traitement thermique à 2500 °C, sont aussi typiques de celles des noirs de carbone [21, 22]. De plus d'après la Figure 2.8, les grands domaines de cohérence des Figure 4.27a et Figure 4.27b pourraient être des particules de noirs de carbone graphitisés partiellement. Comme nous l'avons évoqué au chapitre 2, les noirs de carbone sont formés en phase homogène par décomposition thermique ou par combustion incomplète d'hydrocarbure. Les nanoparticules observées pourraient donc être créées à partir de la décomposition thermique d'espèces C_xH_y issues de l'érosion chimique dans le plasma de bord. Pour essayer de comprendre le mécanisme de croissance de ces nanoparticules, on peut faire un parallèle avec un procédé de fabrication des noirs de carbone basé sur la décomposition des hydrocarbures à l'aide d'un plasma thermique [23]. Divers précurseurs peuvent être utilisés comme par exemple le méthane, le craquage a lieu à pression atmosphérique et le gaz plasma utilisé est généralement de l'azote ou de l'hydrogène (la température dans la chambre est aux alentours de 2000 °C). Les

températures de fonctionnement de ce dispositif sont bien en-dessous des températures qui existent dans le plasma de bord de Tore Supra et de TEXTOR. Il semblerait donc que ces nanoparticules soient formées en phase homogène non loin de la zone de dépôts, dans les zones les « plus froides », les plus proches de la paroi.

On observe aussi d'autres formes sphériques telles que les inclusions métalliques qui sont des sites potentiels de nucléation au niveau desquels la croissance peut avoir lieu à des températures encore plus faibles.

De même, la présence dans les échantillons bruts de microtextures lamellaires de quelques dizaines de nanomètres de longueur nous permet de rapprocher cette structure de celles de pyrocarbones chauffés à 1000 °C [24].

Il semble par conséquent que deux processus se superposent : un processus de croissance en phase homogène manifesté par la présence de nanoparticules et un processus de croissance en phase hétérogène manifesté par la présence de pointes d'asperges. La formation des microtextures lamellaires peut intervenir au cours des deux processus par un dépôt d'USB. Si ce dépôt a lieu sur la surface des pointes, cette structure peut atteindre quelques dizaines de nanomètres, si ce dépôt a lieu sur les nucléi en phase homogène, cette structure est de quelques nanomètres et elle forme le lien entre des nanoparticules.

4 Croissance hétérogène

Nous avons tenté de rapprocher le processus de formation des dépôts au processus de dépôt CVD (Chemical Vapor deposition) qui est largement décrit dans la littérature [13, 25]. Trois phénomènes composent le processus de dépôt en phase vapeur : (i) un transport vers la surface dû à un flux hydrodynamique suivi par une diffusion en phase vapeur près de la surface, (ii) une incorporation de masse dans la surface par des processus cinétiques activés thermiquement et (iii) un transport de masse le long de la surface du solide rendu possible par capillarité [26]. Si seul le premier phénomène existe, on obtient une croissance dendritique [27] dont le processus d'agrégation est limité par la diffusion (modèle DLA) [28]. On distingue deux modes de croissance majoritaires qui régissent la morphologie des dépôts :

croissance limitée par la diffusion et croissance limitée par la cinétique des réactions de surface [26].

Les phénomènes existant dans le plasma de bord et au-delà de la dernière surface magnétique fermée sont complexes et peuvent être turbulents et non stationnaires. La problématique est de comprendre quel processus majoritaire influence sur la croissance des dépôts. De plus, un phénomène d'érosion vient s'ajouter aux phénomènes intervenant au cours de la croissance des dépôts : il est cependant minoritaire puisqu'un dépôt net est créé. Des études précédentes ont permis d'établir des modèles de rugosité de surface due à l'ablation de matériaux carbonés [29]. Il a ainsi été montré que, dans le cas des régimes laminaires, la rugosité de surface générée par l'ablation est uniquement due aux hétérogénéités de surface. Par contre, dans le cas des régimes turbulents, la rugosité de surface n'est liée ni à ces hétérogénéités ni aux échelles de la turbulence, mais elle dépend de deux grandeurs fonctions du transfert de masse et du transfert de chaleur.

L'objectif est par conséquent de décrire la morphologie afin de tenter de comprendre les phénomènes qui régissent la croissance des dépôts. La plupart des clichés MEB présentés dans ce paragraphe ont été montrés dans le deuxième chapitre.

La Figure 4.30 permet de faire le parallèle entre la formation des dépôts et la formation des pyrocarbones : on observe en effet une croissance colonnaire de TXNTR (le haut de la photo correspond à la surface qui est soumise au bombardement des particules). La croissance colonnaire d'un pyrocarbone est obtenue, par exemple, pour un dépôt à 1380 °C (Figure 4.31a).

Pour TSNTR et TXNTR, les axes de symétrie de révolution des pointes sont parallèles entre eux, montrant qu'il existe une direction privilégiée de croissance : le gaz nourricier semble arriver suivant une direction privilégiée, qui compte tenu de l'orientation des pointes par rapport à la surface est probablement celle des lignes du champ magnétique.

La forme de colonne est caractéristique de la croissance en couche concentrique qui a lieu autour de germes sphériques présents sur la surface. Les clichés de MEB des Figure 4.32 et Figure 4.33 ont permis de mettre en évidence une croissance en couches concentriques : la croissance des dépôts se rapproche de celle des pyrocarbones pour lesquels des germes sont à l'origine de la croissance.

Au cours de la croissance des pyrocarbones, le nombre et la forme des germes influent sur la forme finale du dépôt. Nous avons pu remarquer que les pointes principales ont sur leur surface un nombre plus ou moins important de pointes (petites pointes) et que leur intérieur est aussi formé d'autres pointes (Figure 4.32 et Figure 4.33) : les petites pointes semblent être la conséquence de la croissance sur des germes de surface. Dans le cas où il n'y a pas de germe supplémentaire sur la pointe, la couche est recouverte de façon homogène, puis les espèces recouvrent les couches précédentes et nivellent le relief. Le nombre et le diamètre des pointes dépendent par conséquent du nombre de germes. Une étude sur la croissance de micro-arbres, pour lesquels la texture est proche de pointes d'asperges, a montré que la densité de micro-arbres présents sur la surface du substrat est augmentée par la présence de fer [30]. Le fer peut, en effet, être un germe sur lequel la nucléation des espèces est favorisée. La nucléation sur la surface des dépôts est favorisée sur des impuretés, ou sur des sites chimiquement attractifs qui peuvent être créés par le bombardement d'ions deutérium.

Des études précédentes ont montré qu'après analyse X des couches des dépôts collectés sur le neutraliseur, deux couches contenaient principalement du bore. Or, deux boronisations avaient été réalisées au cours des différentes campagnes qui avaient fait croître ces dépôts. Il a donc été établie un premier lien entre la chronologie des décharges et la formation des couches. Cette analyse a d'ailleurs permis d'estimer aussi un taux de croissance de ces dépôts ($\sim 20 \text{ nm s}^{-1}$) [31]. En considérant que d'une part, les durées de décharges plasma peuvent être de quelques minutes dans Tore Supra tandis qu'elles sont plutôt de quelques secondes dans TEXTOR, et que, d'autre part les couches parallèles sont de plus grande épaisseur dans TSNTR que dans TXNTR, on peut penser que chaque couche est liée à une décharge. Nous avons pu constater que les inclusions présentes dans les échantillons suivent aussi cette structure en couches (Figure 4.7 de droite). Les couches étant d'épaisseur constante tout autour de la pointe, on peut penser que le gaz nourricier a accès à toute la surface de la même façon. Pour que ce dernier point soit possible et en considérant que, d'une part, le diamètre des pointes n'est pas constant sur toute sa hauteur et que, d'autre part, le gaz semble arriver suivant une direction privilégiée : le gaz semble pouvoir aussi diffuser sur la surface des pointes.

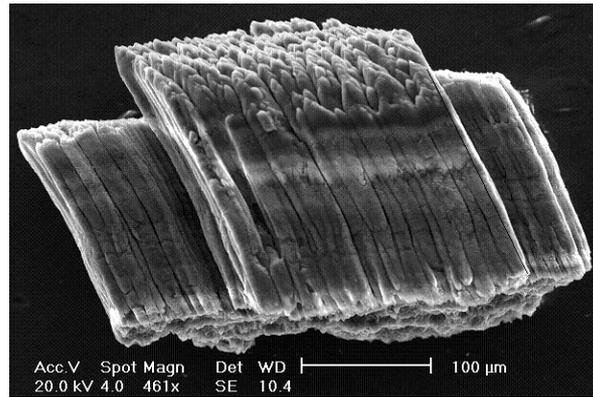


Figure 4.30 : Vue de côté d'un grain de TXNTR

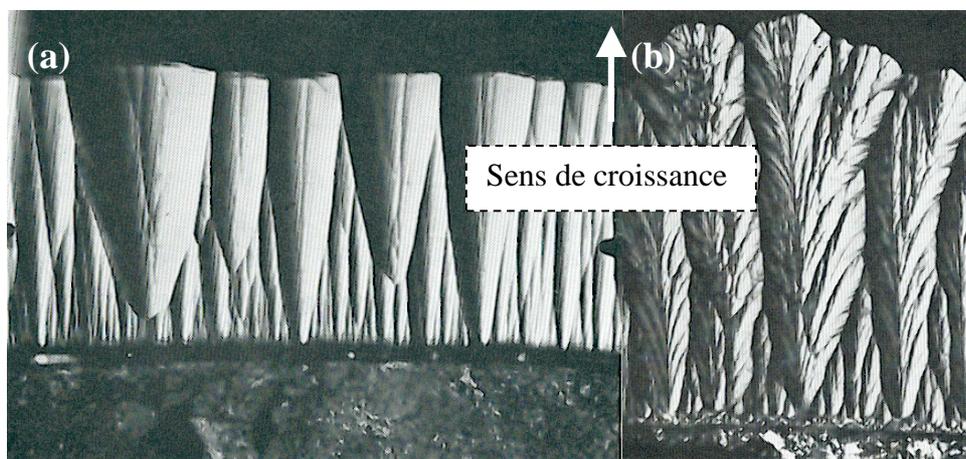


Figure 4.31 : Texture du pyrocarbone déposé à (a) 1380 °C et à (b) 1500 °C, $\text{CH}_4=0,2$ atm, [17] (échelle non indiquée).

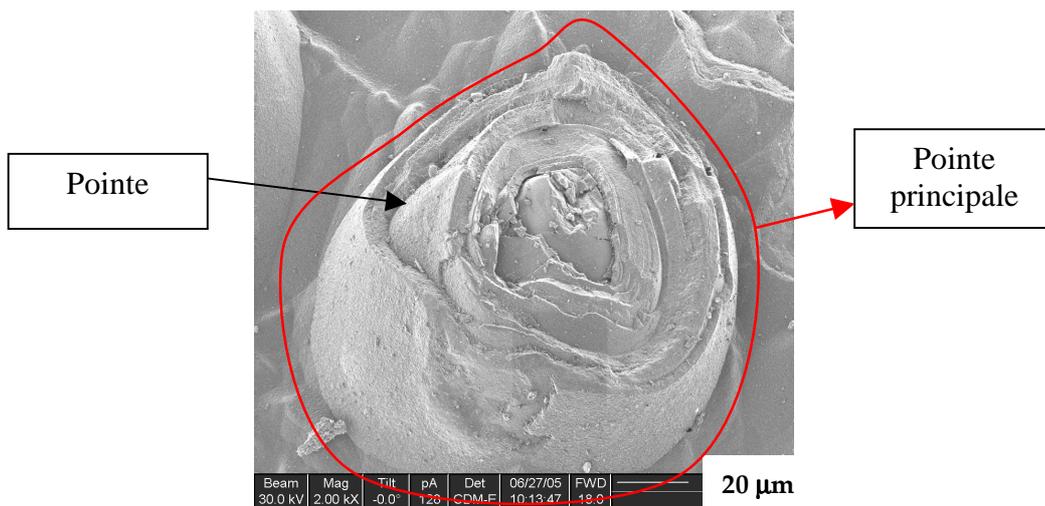


Figure 4.32 : Couches concentriques d'une pointe de TSNTR

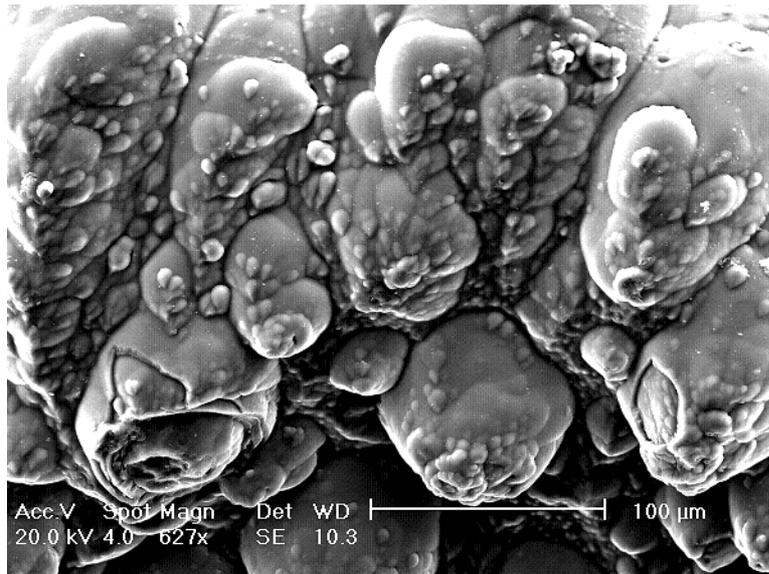


Figure 4.33 : Couches concentriques de pointes de TXNTR

A l'opposé de la croissance colonnaire, nous avons pu constater que la surface d'accroche d'un grain semble être le départ d'une croissance dendritique (Figure 4.34). La Figure 4.31b montre une texture dendritique de pyrocarbone déposé à 1500 °C. Cette texture est interprétée, dans la littérature, en supposant que la vitesse de croissance de la surface varie suivant que la surface est plus ou moins accessible au gaz, c'est-à-dire qu'elle forme un angle plus ou moins important avec le support. On pourrait également supposer que cette texture est due à des germes non sphériques. La texture dendritique est généralement associée à une grande rugosité dans les zones d'ombre, rugosité qui est formée par l'agglomération des nanoparticules.

Si le gaz a une direction d'arrivée privilégiée, ayant ainsi moins accès à certaines zones, et qu'il ne peut pas diffuser sur la surface : la croissance est alors limitée par la diffusion. Comme le montre la Figure 4.35 de droite, les zones d'ombre de TSNTNTR sont situées à la base des petites pointes et des pointes principales : la croissance y est alors limitée par la diffusion. Comme l'atteste la Figure 4.36, cet élément est aussi valable pour TXNTR. Une vue interne d'une pointe de TSNTNTR (Figure 4.35 de gauche) permet de montrer que la rugosité se prolonge en porosité à l'intérieur de la pointe : la rugosité semble être créée à toutes les étapes de la croissance hétérogène.

Les principes des croissances dendritiques et colonnaires sont opposés à cause, d'une part, des phénomènes liés à l'accès du gaz nourricier et, d'autre part, de la diffusion des espèces gazeuses. Ces deux types de croissance semblent pourtant

coexister et la croissance colonnaire semble prédominer puisque la morphologie majoritaire à grande échelle des dépôts est une forme colonnaire avec des pointes parallèles entre elles (Figure 4.30).

Une orientation privilégiée des pores a été observée de façon générale et est illustrée pour TSNTR sur la Figure 4.37. Cette orientation privilégiée des pores, valable sur l'ensemble des décharges, reste néanmoins difficilement fiable aux conditions de croissance. De plus, n'ayant sondé que les premiers micromètres de la pointe, il n'est pas à exclure que l'orientation des pores change lorsqu'on se rapproche du centre de la pointe.

Nous avons pu étudier les points essentiels de la morphologie des échantillons et nous avons tenté de les rapprocher des conditions de croissance connues. Cependant, n'ayant pas suffisamment d'informations sur les flux et sur les conditions de température proches de la surface des dépôts, ni suffisamment fait d'analyses sur les différents processus plasma susceptibles de rentrer en jeu, nous ne pouvons pas conclure de façon certaine quant au processus de croissance.

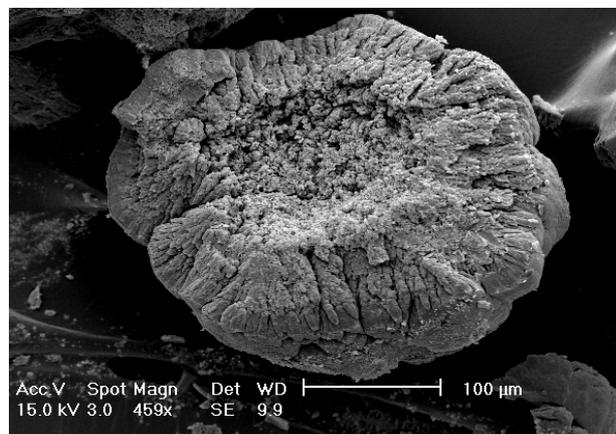


Figure 4.34 : Face d'accroche d'un grain de TSNTR

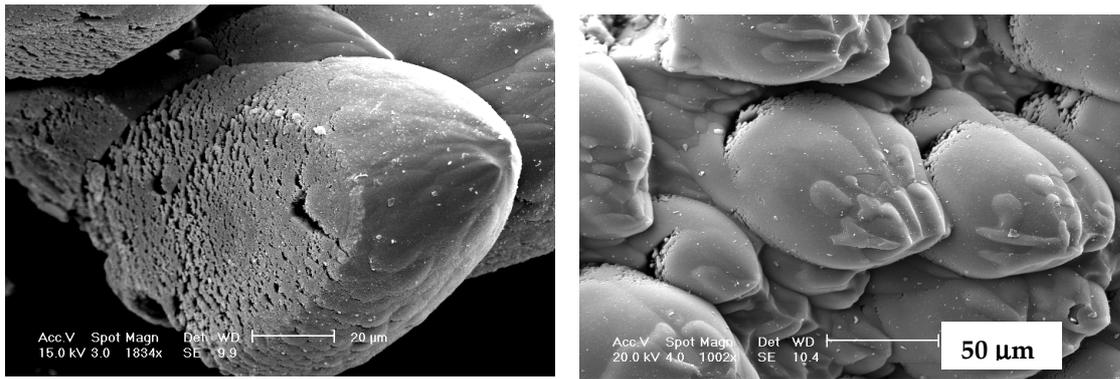


Figure 4.35 : Rugosité de TSNTR

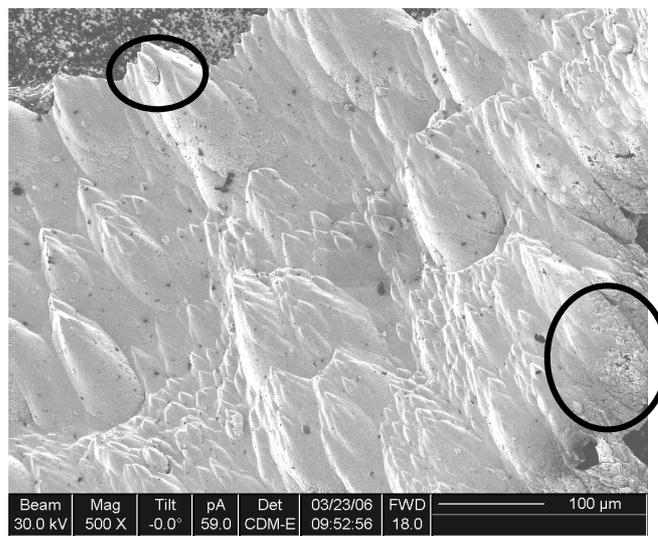


Figure 4.36 : Rugosité à la base d'une petite pointe et d'une pointe principale de TXNTR

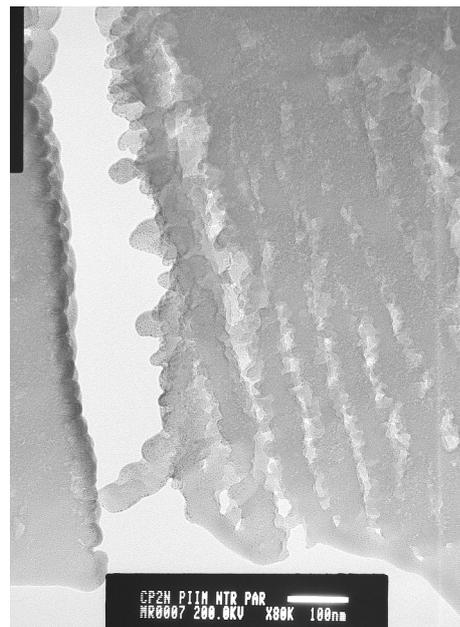


Figure 4.37 : Orientation des pores (lame 1 de la Figure 4.17)

5 Discussion comparative

La présence de nanoparticules carbonées dans TSNTR laisse penser que les conditions des décharges plasma de Tore Supra permettent la croissance des nanoparticules en phase homogène.

TXNTR est composé majoritairement de petits domaines, soit inclus dans des nanoparticules de 4 nm où ils sont organisés de manière concentrique, soit inclus dans des nuclei où ils n'ont pas d'orientation privilégiée. Pour TXNTR contrairement à TSNTR, on observe majoritairement des nuclei qui sont des structures embryonnaires de structures plus organisées.

En plus de ces nuclei et des nanoparticules, il y a la présence de domaines de moins de 2 nm qui forment la microtexture lamellaire et nous n'avons pas observé d'orientation privilégiée de ces microtextures lamellaires : le phénomène de dépôt semble être un mélange de dépôt de nanoparticules plus ou moins formées et d'USB déposées entre et au-dessus des nanoparticules.

Pour les deux échantillons, lorsque les domaines sont engagés dans une microtexture lamellaire de type pyrocarbone, la longueur de ces domaines est de l'ordre de 1 à 2 nm, si bien que si on rapproche ces dimensions de celles des pyrocarbones la température du substrat semble être proche de 1000 °C.

La présence de domaines graphités est sans doute due à un phénomène de graphitisation par catalyse. La graphitisation peut être un phénomène majoritaire lorsque la concentration en fer ou en nickel est de l'ordre de quelques %. Ce phénomène de graphitisation est plus visible dans TSNTR que dans TXNTR. Les échantillons bruts soit n'ont sans doute pas atteint des températures de 500 °C au-delà desquelles les phénomènes de catalyse deviennent prépondérants soit la catalyse n'a pas eu le temps de se produire.

Les conditions des décharges dans TEXTOR ne sont donc pas propices à produire une catalyse : la température des particules de fer et de nickel et/ou le temps de résidence des USB avec ces particules est plus faible pour TEXTOR que pour Tore Supra. La présence du même type de domaine laisse penser que les températures de la phase vapeur et du dépôt sont semblables : la différence des types de domaine semble plutôt provenir du temps de résidence.

Sur les échantillons chauffés à 2500 °C pendant 90 min, TXNTR a par contre plus de grands domaines graphitiques que TSNTR : la catalyse est donc le phénomène

majoritaire pour TXNTR chauffé à 2500 °C. Les microtextures graphitées sont sans doute plus abondante dans TXNTR que dans TSNTR à cause de la présence plus marquée de microtexture lamellaire dans TXNTR que dans TSNTR. Dans le cas du traitement thermique, les particules ne sont pas contraintes par le temps de formation.

Cette hypothèse rejoint la remarque sur l'inexistence de nanoparticules carbonées de grande taille (> 9 nm) qui n'auraient alors pas le temps de se former au cours des décharges. La durée des décharges étant de quelques secondes pour TEXTOR, si la croissance homogène avait lieu pendant cette durée les nanoparticules concentriques seraient plus grandes que ce qu'elles ne le sont. Remarquons que dans le cas d'une pyrolyse laser pour laquelle la température de flamme est de 1400 °C, un temps de 50 ms suffit pour former ce type de nanoparticules. D'autres paramètres peuvent aussi intervenir sur la taille des nanoparticules comme, par exemple, la concentration d'espèces carbonées en phase vapeur. En effet, plus cette concentration est importante, plus la probabilité de collision de petites particules augmente, permettant alors la formation de grandes particules.

Les nanoparticules ou les nucléi subissent sans doute dans TEXTOR une dynamique qui entraîne que le processus de croissance en phase vapeur est limité, limitation qui n'est pas observée dans Tore Supra. Les morphologies observées sont alors dominées par le processus de croissance hétérogène.

Dans ce chapitre, nous avons montré que les dépôts sont de type graphitique très désordonné mais non amorphe. Une hétérogénéité importante a été mise en évidence à plusieurs échelles pour les deux dépôts, à l'échelle micrométrique mais aussi à l'échelle nanométrique. Pour les deux échantillons, les dépôts contiennent une part non négligeable d'impuretés métalliques de l'ordre de quelques % atomique (ferromagnétiques et non ferromagnétiques). Nous avons montré, pour la première fois, que ces dépôts sont formés de nanoparticules de diamètre compris entre quelques nanomètres et 70 nm, de nucléi qui sont des nanoparticules embryonnaires, et de microtextures lamellaires dont la longueur peut aller jusqu'à quelques dizaines de nanomètres. Les dépôts semblent être formés pour des températures de l'ordre de 1000 °C. Dans le cas de TEXTOR, nous pensons que le temps de formation en phase

plasma est plus réduit que dans Tore Supra, ce qui conduit à des structures telles que les nanoparticules moins élaborées.

Les dépôts présentent à l'échelle de quelques centaines de micromètre une structure colonnaire, avec des pointes d'asperges dont les axes de symétrie de révolution sont parallèles entre eux, ce qui est à rapprocher d'une structure colonnaire de pyrocarbones. L'origine de la direction privilégiée des pointes semble être liée à la direction des lignes de champ venant frapper la surface du dépôt. Les pointes sont formées de couches concentriques qu'il convient de lier à l'histoire des décharges plasma.

Nous avons mis en évidence la coexistence de deux processus de croissance distincts, l'un limité par la diffusion, c'est la croissance dendritique, visible à la base des pointes, et l'autre non limité par la diffusion, c'est la croissance colonnaire.

Bibliographie

- [1] Guttler A, Zecho T et Kuppens J.
Interaction of H (D) atoms with surfaces of glassy carbon: adsorption, abstraction, and etching.
Carbon **42**(2), 337-343 (2004)
- [2] Zacharia R.
Desorption of gases from graphitic and porous carbon surfaces.
Freie Universität, Berlin, Thèse, (2004)
- [3] Brosset C et Khodja H.
Deuterium concentration in deposited carbon layers in Tore Supra.
J. Nucl. Mater. **337-39**(1-3), 664-668 (2005)
- [4] Hart PJ, Vastola FJ et Walker PL.
Oxygen chemisorption on well cleaned carbon surfaces.
Carbon **5**, 363-371 (1967)
- [5] Vix-Guterl C, Couzi M, Dentzer J, Trinquencoste M, et al.
Surface characterizations of carbon multiwall nanotubes: Comparison between surface active sites and Raman Spectroscopy.
J. Phys. Chem. B **108**(50), 19361-19367 (2004)
- [6] Bohn FH, Czymek G, Giesen B, Bondarchuk E, et al.
Elastic-plastic cyclic deformation of the TEXTOR 94 modified liner under conditions of heating and plasma disruption.
Fusion Eng. Des. **58-59**, 875-879 (2001)

- [7] Goodfellow.
Caractéristiques des matériaux.
<http://www.goodfellow.com/csp/active/gfhome.csp?Language=F>
- [8] Esser HG, Lyssoivan A, Freisinger M, Koch R, et al.
ICRF wall conditioning at TEXTOR-94 in the presence of a 2.25 T magnetic field.
J. Nucl. Mater. **241-243**, 861-866 (1997)
- [9] Pacault A et Marchand A.
Propriétés électroniques des carbones prégraphitiques.
Journal de Chimie Physique, 873-891 (1960)
- [10] Roubin P, Martin C, Arnas C, Colomban P, et al.
Raman spectroscopy and X-ray diffraction studies of some deposited carbon layers in Tore Supra.
J. Nucl. Mater. **337**, 990 (2005)
- [11] Tuinstra F et Koenig JL.
Raman spectrum of graphite.
The journal of chemical physics **53**(3), 1126-1130 (1970)
- [12] Oberlin A.
High resolution TEM studies of carbonization and graphitization.
Chemistry and physics of carbon. P.A. Thrower. 1989.
- [13] Okuno H, Trinquecoste M, Derre A, Monthieux M, et al.
Catalytic effects on carbon/carbon composites fabricated by a film boiling chemical vapor infiltration process.
J. Mater. Res. **17**(8), 1904-1913 (2002)
- [14] Zhao N, Cui Q, He C, Shi C, et al.
Synthesis of carbon nanostructures with different morphologies by CVD of methane.
Mater. Sci. Eng., A **460-461**, 255-260 (2007)
- [15] Rouzaud JN et Clinard C.
Quantitative high-resolution transmission electron microscopy: a promising tool for carbon materials characterization.
Fuel Process. Technol. **77**, 229-235 (2002)
- [16] Galvez A, Herlin-Boime N, Reynaud C, Clinard C, et al.
Carbon nanoparticles from laser pyrolysis.
Carbon **40**(15), 2775-2789 (2002)
- [17] GFEC.
Les Carbones.
Masson. 1965.
- [18] Philipps V, Pospieszczyk A, Esser HG, Kogler U, et al.
Impurity release and deposition processes close to limiter surfaces in TEXTOR-94.
J. Nucl. Mater. **241-243**, 105-117 (1997)

- [19] Tazit J.
Détermination de la structure des dépôts de carbone issus de l'érosion des parois d'un tokamak.
Université de Provence, Marseille, Stage de Master 1, (2006)
- [20] Legendre A.
Le matériau carbone : Des céramiques noires aux fibres de carbone.
Eyrolles. 1992.
- [21] GFEC.
Les Carbones.
Masson. 1965.
- [22] Rouquerol F, Rouquerol J et Sing K.
Adsorption by powders and porous solids.
Academic press. 1999.
- [23] Fulcheri L, Probst N, Flamant G, Fabry F, et al.
Plasma processing: a step towards the production of new grades of carbon black.
Carbon **40**(2), 169-176 (2002)
- [24] Beny-Bassez C et Rouzaud JN.
Characterization of carbonaceous materials by correlated electron and optical microscopy and Raman microscopy.
Scanning Electron Microscopy, 119-132 (1985)
- [25] Vignoles GL, Langlais F, Descamps C, Mouchon A, et al.
CVD and CVI of pyrocarbon from various precursors.
Surf. Coat. Technol. **188-89**, 241-249 (2004)
- [26] Bales GS et Zangwill A.
Growth Dynamics of Sputter Deposition.
Phys. Rev. Lett. **63**(6), 692-692 (1989)
- [27] Roder H, Bromann K, Brune H et Kern K.
Diffusion-Limited Aggregation with Active Edge Diffusion.
Phys. Rev. Lett. **74**(16), 3217-3220 (1995)
- [28] Witten TA et Sander LM.
Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon.
Phys. Rev. Lett. **47**(19), 1400-1403 (1981)
- [29] Duffa G, Vignoles GL, Goyheneche JM et Aspa Y.
Ablation of carbon-based materials: Investigation of roughness set-up from heterogeneous reactions.
International Journal of Heat and Mass Transfer **48**(16), 3387-3401 (2005)
- [30] Jung YJ, Wei B, Nugent J et Ajayan PM.
Controlling growth of carbon microtrees.
Carbon **39**(14), 2195-2201 (2001)

- [31] Delchambre E.
Origine de la déformation spectrale de la luminance proche infrarouge des composants en graphite de Tore Supra.
Université de Provence, Marseille, Thèse, (2003)

Conclusions

Bilan

Dans le but d'éclaircir le rôle des dépôts dans la rétention d'hydrogène dans les tokamaks, nous avons caractérisé par différentes méthodes les échantillons prélevés à des endroits similaires (neutraliseurs) de deux tokamaks : Tore Supra (Cadarache, France) et TEXTOR (Jülich, Allemagne). Des études précédentes sur la morphologie des dépôts de Tore Supra et de TEXTOR avaient été réalisées. Des études succinctes sur la structure atomique avaient aussi été réalisées. L'analyse que nous avons menée avait pour but de caractériser systématiquement et plus précisément les dépôts. Pour cela, des études de microtexture, de porosité à plusieurs échelles, et de croissance des dépôts carbonés collectés sur les neutraliseurs des tokamaks Tore Supra et TEXTOR ont été menées. Ce travail a nécessité la mise en corrélation de différentes techniques expérimentales, principalement les Microscopies Electroniques à Balayage (MEB) et à Transmission (MET), la microspectrométrie Raman, et les isothermes d'adsorption. Ces méthodes ont l'avantage d'être non destructives et de fournir des informations complémentaires sur les différentes échelles sondées.

Les études de texture ont permis de mettre en évidence que les deux types de dépôts ont des morphologies similaires. En effet, tous deux sont composés de pointes d'asperges de taille micrométrique, dont les axes de symétrie sont parallèles entre eux. Cette texture colonnaire des dépôts est à rapprocher de celle des pyrocarbones. L'origine de la direction privilégiée des pointes est probablement la direction des lignes de champ magnétique venant frapper les neutraliseurs. Ces pointes sont formées de couches concentriques, dont l'épaisseur varie entre 1 et 10 μm pour les dépôts de Tore Supra, et entre 0,01 et 1 μm pour les dépôts de TEXTOR. Cette organisation en couches peut probablement être reliée à l'histoire des décharges.

Nous avons mis en évidence la coexistence de deux processus de croissance : une croissance dendritique limitée par la diffusion, et une croissance colonnaire non limitée par la diffusion. Les pointes ont une rugosité hétérogène, à la fois sur une même pointe et d'une pointe à une autre. Cette rugosité est encore plus marquée à la base des pointes principales et des petites pointes localisées sur les pointes principales, et pourrait avoir pour origine le processus de croissance dendritique.

Nous avons également mis en évidence que les deux types de dépôts ont des structures atomiques typiques des carbones très désorganisés et hétérogènes mais ne sont cependant pas amorphes. Les domaines ne semblent pas avoir d'orientation privilégiée au sein de la pointe.

Nous avons montré que les dépôts contiennent des nanoparticules carbonées, de quelques nanomètres à 70 nm de diamètre, qui sont formées en phase homogène dans le plasma de bord. Les dépôts de Tore Supra sont majoritairement formés de nanoparticules et de microtextures lamellaires tandis que les dépôts de TEXTOR sont majoritairement formés de nucléi et de microtextures lamellaires à faible empilement. Il semblerait que les conditions dans le plasma de bord de Tore Supra permettent la formation de microtextures organisées de type nanoparticules graphitiques, tandis que dans TEXTOR, le processus de croissance en phase vapeur semble être plus limité, le processus de croissance hétérogène étant dominant. Nous avons également mis en évidence une quantité non négligeable de fer, de chrome et de nickel. Ces éléments proviennent de l'ablation de certaines parties non carbonées de la paroi. Ces impuretés sont présentes sous forme d'inclusions quasi sphériques et suivent l'organisation en couches de la pointe. Elles donnent lieu à des phénomènes catalytiques contribuant à la présence de domaines de grandes dimensions (~ 70 nm) dont la longueur de cohérence dans le plan est d'environ 5 nm. Par la MET, nous avons également mis en évidence la présence de pores dont nous avons détaillé les types, tailles et distribution par les isothermes d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption de méthane et d'azote nous ont permis de montrer que la capacité totale d'adsorption est de l'ordre de $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour les dépôts de Tore Supra et de $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour ceux de TEXTOR. Nous avons également montré que ces dépôts possèdent des micropores (pores de largeur inférieure à 2 nm). Leur volume est de l'ordre de $0,05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ pour les dépôts de Tore Supra et de $0,01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ pour ceux de TEXTOR. Ces volumes sont du même ordre de grandeur que ceux de poussières issues

de différentes conditions de combustion [1, 2]. Ce résultat est donc en bon accord avec la présence de nanoparticules sphériques. Nous avons également estimé, par les isothermes d'adsorption de méthane, les aires externes de ces dépôts, qui sont de l'ordre de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour Tore Supra et de $23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour TEXTOR. Si on suppose que l'aire externe est formée essentiellement par l'aire externe des particules sphériques, alors leur diamètre moyen est de $\sim 50 \text{ nm}$ pour les dépôts de Tore Supra et de $\sim 110 \text{ nm}$ pour ceux de TEXTOR. Pour les dépôts de Tore Supra, cette valeur est en bon accord avec la gamme de dimension des nanoparticules observées. Par contre, pour les dépôts de TEXTOR, cette valeur est au-delà de la dimension des nanoparticules visualisées. Cependant, elle pourrait correspondre à la dimension des agglomérats formés par l'association des nanoparticules et des nuclei avec la microtexture lamellaire. Cette différence de taille entre les particules de Tore Supra et de TEXTOR peut être due à une croissance hétérogène privilégiée dans TEXTOR.

Pour les dépôts de Tore Supra, nous avons également estimé une allure de la distribution de taille des pores à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote, ce qui permet d'aboutir à une largeur de pore prédominante de l'ordre de $0,6 \text{ nm}$. Pour les deux échantillons, en plus des micropores, nous avons également mis en évidence la présence de mésopores (pores de largeur comprise entre 2 nm et 50 nm). Notons que la présence de macropores (pores de largeur supérieure à 50 nm) a été mise en évidence uniquement pour les dépôts de Tore Supra par la MET.

Nous pouvons remarquer qu'un volume des micropores plus faible pour les dépôts de TEXTOR est associée à une croissance en phase homogène limitée : la microporosité des dépôts est par conséquent probablement reliée à la croissance en phase homogène. Pour les noirs de carbone, la microporosité est créée par l'activation à l'oxygène, or l'oxygène est aussi présent dans le plasma de bord des tokamaks. Une hypothèse vraisemblable est alors que la microporosité soit localisée dans les jonctions des domaines au sein des nanoparticules, alors que la mésoporosité et la macroporosité soient plutôt localisées à la jonction des nanoparticules et soient formées lors de la croissance hétérogène, en particulier dans les endroits où la croissance dendritique prédomine.

Perspectives

Afin d'améliorer la description de la distribution de taille de l'ensemble des pores des dépôts, une perspective serait de détailler la mésoporosité et la macroporosité par une étude par mercuro-porosimétrie. Pour le détail des caractéristiques de la mésoporosité, la désorption de différents gaz pourrait être réalisée (en particulier avec le benzène). Afin de valider les résultats sur les quantités de micropores, des isothermes d'adsorption à 273 K de CO₂ pourraient être réalisées : en effet, il a été observé que la propriété de diffusion de ce gaz dans les plus petits pores est favorable à l'obtention du volume réel des micropores.

Afin de compléter le parallèle des études des dépôts de TEXTOR et de Tore Supra, il faudrait déterminer la distribution de taille des pores par une étude par DFT, en utilisant l'azote comme gaz sonde. Concernant la microporosité de TEXTOR, il semble important de vérifier la réversibilité des isothermes d'adsorption, comme cela a été fait pour les dépôts de Tore Supra.

Enfin, de façon générale, nous pourrions valider et sans doute affiner la distribution de taille des pores obtenue par DFT avec l'azote comme gaz sonde en réalisant aussi une étude par DFT avec le méthane comme gaz sonde. Le méthane donne lieu, par exemple, à des phénomènes d'adsorption plus caractérisés que l'azote (marche plus verticale...). En réalisant une étude par calorimétrie d'immersion, nous pourrions aussi en déduire la distribution de taille des pores. La corrélation des résultats issus de ces deux techniques pourrait alors mettre en évidence les caractéristiques de la connectivité des pores. En effet, une bonne concordance des résultats montrerait qu'il n'y a pas d'effet de tamis. Le degré de connectivité des pores pourrait aussi être obtenu en réalisant une pré-adsorption d'une molécule de grande dimension, qui bloquerait l'accès aux plus petits pores, suivie d'une isotherme d'adsorption de méthane ou d'azote à 77 K. La différence de capacité d'adsorption donnerait alors le volume des pores accessibles par ces plus petits pores.

Dans le cadre de la problématique de rétention d'hydrogène, les résultats issus de l'étude de morphologie et des distributions de taille des pores peuvent être les entrées de code modélisant la diffusion et la rétention dans des matériaux carbonés des parois de tokamaks [3]. Des données réalistes de porosité sont en effet importantes : les macropores vont être des canaux de diffusion pour l'hydrogène alors que les micropores, tout comme les sites actifs, vont être les lieux privilégiés de la rétention. Une des problématiques cruciales est celle du rôle que peut jouer le matériau carboné

d'origine (CFC, Carbon Fiber Composite) lui-même vis-à-vis de la rétention et de la diffusion d'hydrogène : une étude multi échelle analogue de ce composant est en cours. Cependant, contrairement aux dépôts, la porosité du CFC est faible et ce matériau est uniquement composé de macropores : pour ces raisons une adaptation des méthodes utilisées est à faire.

Dans le cadre de l'analyse structurale et microtexturale des dépôts, une perspective serait de réaliser une étude statistique élaborée des distances inter-plan, des longueurs de cohérence dans le plan et perpendiculairement aux plans, notamment en utilisant la méthode de C. Clinard et J-N. Rouzard. Afin d'estimer la distribution de taille des nanoparticules, une étude statistique pourrait aussi être réalisée.

Enfin, dans le cadre de l'approfondissement de la description des processus de croissance, il paraît primordial de poursuivre leur analyse par l'étude des paramètres pertinents de la physique des plasmas de bord des tokamaks, pouvant expliquer la formation des nanoparticules : température électronique, énergie des ions, concentration en carbone et en impuretés, charge des particules, flux d'électrons et d'ions..... Associés à des données de chimie des plasmas, on peut imaginer réaliser des simulations de transport et de croissance de nanoparticules et décrire les dépôts observés sur les surfaces des neutraliseurs.

Bibliographie

- [1] Rockne KJ, Taghon GL et Kosson DS.
Pore structure of soot deposits from several combustion sources.
Chemosphere **41**(8), 1125-1135 (2000)
- [2] Popovitcheva OB, Persiantseva NM, Trukhin ME, Rulev GB, et al.
Experimental characterization of aircraft combustor soot: Microstructure, surface area, porosity and water adsorption.
Phys. Chem. Chem. Phys. **2**(19), 4421-4426 (2000)
- [3] Rai A, Shneider R, Roubin P, Martin C, et al.
Dynamic Monte-Carlo modelling of hydrogen retention and re-emission from Tore-Supra deposits. (2007)

Résumé :

Les tokamaks sont les machines d'étude en vue de produire de l'énergie par fusion contrôlée de deux noyaux isotopes de l'hydrogène dans un plasma chaud confiné magnétiquement. Un des problèmes est celui de l'interaction plasma-paroi. L'élément principal composant les parois soumises aux plus forts flux est le carbone qui donne lieu à des phénomènes complexes d'érosion. Ceci provoque la formation de dépôts ou de poussières qui sont potentiellement réactives en cas d'ouverture accidentelle de la machine. Un autre inconvénient est que ces dépôts contiennent du deutérium et potentiellement du tritium pour ITER. Cette rétention du combustible extrapolée à ITER est critique.

Dans le but d'éclaircir le rôle des dépôts dans la rétention, nous avons caractérisé par différentes méthodes complémentaires les échantillons prélevés à des endroits similaires (neutraliseurs) de deux tokamaks : Tore Supra (France) et TEXTOR (Allemagne). Les volumes poreux accessibles et la distribution de taille des pores de ces dépôts sont déterminés par l'analyse d'isothermes d'adsorption de méthane et d'azote par les méthodes BET, Dubinin-Radushkevich, α_s et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Afin de tenter de comprendre les mécanismes de croissance, nous avons également étudié la structure globale des dépôts. Nous montrons par Microscopie Electronique à Transmission (MET) et microspectrométrie Raman qu'ils sont non amorphes mais néanmoins très désordonnés. Nous avons également montré la présence de nanoparticules (4 à 70 nm de diamètre). Nous montrons que les nanoparticules sont comparables aux noirs de carbone : les nanoparticules sont donc sans doute formées en phase homogène dans le plasma de bord. Nous mettons alors en évidence un double processus de croissance : homogène et hétérogène.

Abstract :

Tokamaks are devices aimed at studying magnetic fusion. They operate with high temperature plasmas containing hydrogen, deuterium or tritium. One of the major issue is to control the plasma-wall interaction. The plasma facing components are most often in carbon. The major drawback of carbon is the existence of carbon deposits and dust, due to erosion. Dust is potentially reactive in case of an accidental opening of the device. These deposits also contain H, D or T and induce major safety problems when tritium is used, wich will be the case in ITER. Therefore, the understanding of the deposit formation and structure has become a main issue for fusion researches.

To clarify the role of the deposits in the retention phenomom, we have done different complementary characterizations for deposits collected on similar places (neutralizers) in tokamaks Tore Supra (France) and TEXTOR (Germany). Accessible microporous volume and pore size distribution of deposits has been determined with the analysis of nitrogen and methane adsorption isotherms using the BET, Dubinin-Radushkevich and α_s methods and the Density Functionnal Theory (DFT). To understand growth mechanisms, we have studied the deposit structure and morphology. We have shown using Transmission Electron Microscopy (TEM) and Raman microspectrometry that these deposits are non amorphous and disordered. We have also shown the presence of nanoparticles (diameter between 4 and 70 nm) which are similar to carbon blacks : nanoparticle growth occurs in homogeneous phase in the edge plasma. We have emphasised a dual growth process: a homogenous and a heterogeneous one.