



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : **Physique énergétique & énergies renouvelables**

Par :

M^{lle} BOUROUROU Nour El Houda

Sur le thème

Synthèse et caractérisation de nanomousse de carbone pour la fabrication de supercondensateurs

Soutenu publiquement le 30 septembre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BEGHADLI Toufik	M.C.A	U. Tlemcen	Président
Mr CHIALI Anisse	M.C.B	E.S.S.A .Tlemcen	Encadrant
Mr MERAD Laredj	M.C.A	U. Tlemcen	Examineur
Mr CHABANE SARI Nasr Eddine	Professeur	U. Tlemcen	Co-encadrant

Année Universitaire : 2019/2020

Remerciement

Avant tout, Je remercie ALLAH le tout –puissante de m’ avoir donné le courage, la volonté, la santé et la patience qu’il m’a accordé durant toutes ces longues années d’études qui m’ont permis d’arriver là où je suis.

Avant tout propos, je tiens à remercier profondément Mr **A. CHIALI** d’ avoir accepté de m’encadrer et de m’aider durant l’élaboration de mon modeste projet fin d’étude.

Mes sincères gratitudees à Pr. **N.E. CHABANE -SARI** professeur à l’université de Tlemcen, pour sa grande disponibilité et ses précieux conseils.

Mes remerciements vont également à Monsieur **T.BEGHDADLI** maitre de conférences à l’université de Tlemcen avec ma très haute considération pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements vont également à Monsieur **L.MERAD** maitre de conférences à l’université de Tlemcen, qui a bien acceptée examiner mon travail.

Un immense merci à toute ma famille et mes beaux-parents pour leur soutien et leur encouragement durant toutes mes années d’études. Merci de m’ avoir permis de faire ce que j’aime et de m’ avoir aidé à pouvoir le faire encore longtemps.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire :

A mes très chers parents,

A mon cher frère Mehdi,

A mon cher frère Ismail,

A ma chère amie Somia.

A toute personne qui m'a soutenue de près et de loin.

Table des Matières

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I : Les matériaux carbonés poreux

Introduction	3
---------------------------	----------

I. Les matériaux poreux	3
--------------------------------------	----------

I.1 Les propriétés texturales et la chimie de surface des matériaux poreux :	3
I.2 Classification :	4
I.2.1 Les matériaux microporeux :	5
I.2.2 Les matériaux mésoporeux :	7
I.2.3 Les matériaux macroporeux :	8
I.3 Applications	9
I.3.1 Isolation thermique	9
I.3.2 L'adsorption	9
I.3.3 Catalyse.....	10
I.3.4 Domaine médicale.....	10

II. Les matériaux poreux à base de carbone	10
---	-----------

II.1 Le carbone –généralité	10
II.2 Les principales nanoparticules à base de carbone	12
II.2.1 Les fullerènes.....	12
II.2.2 Les nanofeuillets de graphène.....	13
II.2.3 Les nanotubes de carbone	13
II.2.4 Les nanofibres de carbone	14
II.2.5 Le noir de carbone	14
II.2.6 La nanoumousse de carbone	15
II.3 Procédé de synthèse des matériaux poreux	15
II.3.1 Activation	15
II.3.2 Pyrolyse d'un mélange de deux polymères ayant des rendements de carbonisation très différents ...	16
II.3.3 Carbonisation de gels organiques	17
II.3.4 Synthèse de carbones nanoporeux par nanomoulage.....	17

Conclusion.....	18
------------------------	-----------

Chapitre II : Les supercondensateurs dispositifs de stockage de l'énergie

Introduction	19
---------------------------	-----------

I. Dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie.....	19
---	-----------

I.1 Les condensateurs diélectriques	20
I.2 Les supercondensateurs électrochimiques	21
I.3 Les accumulateurs électrochimiques	22

II. Les supercondensateurs.....	23
--	-----------

II.1 Historique.....	23
II.2 Application.....	24
II.3 Différent type de supercondensateur.....	26
II.3.1 Les supercondensateurs à double couche électrochimiques	26
II.3.2 Les supercondensateurs pseudocapacitifs	26
II.3.3 Les supercondensateurs asymétriques et hybrides.....	27
III. Les supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLC)	27
III.1 Composition d'un supercondensateur.....	27
III.1.1 Le collecteur de courant.....	28
III.2.2 L'électrolyte	28
III.2.3 Le séparateur	28
III.2 Fonctionnement des supercondensateurs et grandeurs caractéristiques.....	28
III.2.1 Fonctionnement des supercondensateurs.....	28
III.2.2 Grandeurs caractéristiques des supercondensateurs	29
a) La capacité (C).....	30
b) La densité d'énergie (Em)	30
c) La puissance spécifique.....	30
III.2.3 Les critères d'amélioration.....	31
III.2.4 Matériaux des électrodes	32
Conclusion.....	33

Chapitre III : Synthèse et caractérisation

Introduction	34
I. La synthèse hydrothermale.....	34
I.1 Description de la méthode	34
I.2 Domaine d'application	35
II. Synthèse expérimentale.....	35
II.1.....	Elaboration des nanomousse de carbone
a) Le choix des réactifs.....	35
b) Préparation des nanomousse de carbone	36
III. Analyse et caractérisation.....	38
III.1	Technique d'analyse
III.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	38
III.1.2 La diffraction de rayons X (DRX)	39
III.1.3 Spectroscopie Raman.....	40
III.2 Résultats et discussions.....	42
Conclusion.....	44
Conclusion générale	Error! Bookmark not defined.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1 : Classification de la porosité basée sur le diamètre des pores telle qu'elle a été définie par l'IUPAC. 5

Figure I-2 : Deux zéolithes naturelles : (a)Mazzite à partir de Mont Semiol près de Montbrison, Loire, France. (b) Analcyme à partir de Punta del Aguila, Canary,Islands 6

Figure I-3: Structure des principaux membres de la famille M41S :(a)hexagonale, cubique(b), lamellaire (c) 7

Figure I-4: Particules sphéroïdales d'un échantillon de MSU-1 disposition en forme de "trou de ver" observées par microscopie MEB 8

Figure I-5 : Classification des matériaux carbonés 11

Figure I-6 : Maille élémentaire de la structure diamant **Error! Bookmark not defined.**

Figure I-7 : structures de graphite..... **Error! Bookmark not defined.**

Figure I.8 : Représentation schématique du fullerène C60 13

Figure I.9 : Synthèse d'un carbone poreux par calcination d'un mélange de deux polymères ayant des rendements de carbonisation différents 17

Chapitre II

Figure II- 1 : Diagramme de Ragone représentant la puissance spécifique en fonction de l'énergie spécifique des différents systèmes de stockage de l'énergie..... 20

Figure II.2 : Structure et fonctionnement d'un condensateur diélectrique, 20

Figure II. 3 : Illustration du processus de décharge d'une batterie Lithium-Ion 23

Figure II. 4 : Exemples de véhicules utilisant les supercondensateurs. a) concept Michelin Hy- Light , b) utilisation du système MITRAC sur le tramway à Manheim (Allemagne) , c) utilisation de supercondensateurs sur des bus à Long Beach (USA) 25

Figure II- 5 : Schémas de supercondensateurs présentant (a) sa composition, (b) son assemblage sous forme enroulée et (c) son assemblage sous forme prismatique 27

Figure II.6 : Schéma d'un supercondensateur à l'état décharge (a) et à l'état décharge (b) 29

Figure II.7 : Schémas de la structure de différents carbones de grande surface spécifique utilisés dans les supercondensateurs 33

Chapitre III

Figure III.1 : Photographie de la préparation de naomousse avant et après séchage.....	36
Figure III .2: Organigramme de synthèse par voie hydrothermale de nanomousse de carbone	37
FigureIII.3 : Microscopie Electronique à balayage	39
Figure III.4 : Schéma représentant l'application de la loi de Bragg	40
Figure III.5 : Interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle.....	41
Figure III.6 : des images microscopie hélium-ion (HeIM) de la nanomousse de carbone, Champs de vue : a) 2 mm, b) 75 mm, c) 15 mm	42
Figure III.7 : Spectre Raman dans la gamme de 750cm^{-1} à 2300cm^{-1}	43

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau II.1 : Supercondensateurs actuellement commercialisés.....	24
---	----

Chapitre III

Tableau III.1 : Les réactifs utilisés lors des différentes synthèses.....	35
--	----

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux poreux et parmi eux les carbones poreux sont donc largement utilisés pour des applications telles que la dépollution des gaz ou des liquides, la séparation sélective ou la purification des gaz, comme support de catalyseur ainsi que pour le stockage et la conversion d'énergie[1 ,2]. Par ailleurs, ces matériaux présentent de nombreux autres avantages tels que des procédés de fabrications simples et peu coûteux à mettre en œuvre, une grande diversité de formes macroscopiques (poudre, monolithes, fibres...), des distributions poreuses pouvant aller des micropores aux macropores et une excellente stabilité thermique, chimique et mécanique ainsi qu'une conductivité électrique [3]. A l'heure actuelle, leur utilisation nécessite une maîtrise de leur mise en forme et de leurs propriétés structurales, texturales et chimiques afin d'avoir des performances optimisées pour l'application visée [4,5]. Le contrôle de ces diverses caractéristiques du matériau nécessite d'adapter les méthodes de synthèse traditionnelles ou d'en développer des nouvelles.

En effet, pouvoir stocker l'énergie permet de la distribution de façon équilibrée afin de pallier les contraintes économiques, organisationnelles et environnementales .L'essor de ces énergies passe donc par le développement de solutions de stockage [6].

Aujourd'hui, bien qu'un large panel de solutions existe, les stations de transfert d'énergie par pompage, option des plus efficaces avec un rendement de 85 % [7], ne constitue pas une solution universelle, incapable de répondre à la diversité des usages et besoins. Une autre solution, des plus utilisées mais aussi des plus chères, est le stockage électrochimique de l'énergie .ce mode de stockage est possible aujourd'hui par l'emploi de batteries et de supercondensateurs.

En parallèle, le challenge aujourd'hui, dans le domaine des supercondensateurs, consiste à augmenter leur densité d'énergie. Pour ce faire, il est possible d'augmenter la capacité des électrodes par l'optimisation de leurs matériaux d'électrode.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressées à la synthèse et la caractérisation de nanomousse de carbone produite par traitement hydrothermal. Cette méthode nous permet de produire des NMC de haute qualité en utilisant des produits non toxiques, biodégradables et non coûteux, pour le but de fabrication des supercondensateurs.

Ce manuscrit est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique des matériaux poreux donnant en premier lieu une description des notions de base sur la structure et la morphologie des matériaux poreux, classifications et leurs domaines d'application.

La deuxième partie de ce chapitre est consacré à une présentation générale sur les matériaux carbonés et les nanoparticules à base de carbone, je m'intéresserai plus en détail aux matériaux carbonés poreux et je décrirai tout particulièrement les différents procédés de synthèse des structures poreuse à base de carbone.

Le deuxième chapitre décrit d'une part les dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie et d'autre part, les dispositifs supercapacitifs et leur mécanisme de stockage, la troisième partie s'étale sur les supercondensateurs à double couche (EDLC), leurs compositions, fonctionnements et leurs grandeurs caractéristiques.

Le troisième chapitre présente les travaux expérimentaux pour l'élaboration et la préparation de nanomousse de carbone avec une présentions et une interprétation des résultats obtenus.

Enfin nous terminons notre mémoire par une conclusion générale.

Nous tenons juste à signaler que dans le cadre la pandémie que traverse le monde, nous n'avons pas pu atteindre tous nos objectifs pour consolider nos premiers résultats probants .Les résultats discutés au sien de ce master concernant uniquement un mois d'expérimentations .L'Algérie est entrée en confinement début Mars ,et nous avons commencé notre stage de master début février (1Mois d'expérimentations) .

Chapitre I

Les matériaux carbonés poreux

Introduction

Les matériaux poreux sont bien présents dans notre vie quotidienne, présentant au sein de leur structure des espaces vides (ou « pores ») de dimensions nanométriques ils ont des propriétés particulièrement recherchées, intimement liées à la présence de ces pores.

Les matériaux carbonés dont le composant exclusif est le carbone présentent une grande diversité de structures et de textures ce qui leur confère une large gamme de propriétés. Ses propriétés sont modulables en jouant sur les conditions d'élaboration ce qui permet l'adaptation du matériau aux besoins spécifiques d'un domaine d'applications donné. Le matériau carboné est ainsi utilisé dans pratiquement toutes les industries.

Ce premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique des matériaux poreux, leurs structures et morphologie, classifications et leurs domaines d'application.

La deuxième partie de ce chapitre est consacré à une présentation générale sur les matériaux carbonés et les nanoparticules à basse de carbone.

I. Les matériaux poreux

I.1 Les propriétés texturales et la chimie de surface des matériaux poreux

Comme leur nom l'indique, les matériaux poreux sont des solides qui contiennent des pores dispersés dans leurs charpentes. Les pores peuvent être ouverts se reliant à l'extérieur du matériau ou fermés isolés de l'extérieur. Cette distinction topologique de la porosité constitue un paramètre déterminant, intrinsèquement relié au type d'application visée. Ainsi, dans des domaines intégrant une fonction d'échange de la matière, telles que les supports catalytiques, les filtres, ou les électrodes, l'adsorption ou la séparation un matériau présentant une porosité majoritairement « ouverte » sera privilégié. En revanche, pour des utilisations comme matériau de structure, présentant des propriétés d'isolation acoustique, thermique une porosité « fermée » pourra être favorisée.

➤ Les principales propriétés texturales d'un matériau sont définies comme suit :

· La porosité : La porosité est la propriété d'un matériau qui contient des pores ou cavités de petite taille qui peuvent contenir des fluides (liquide ou gaz). Une structure poreuse peut être

fermée, lorsque les pores ne sont pas reliés entre eux (exemple : le verre cellulaire), ouverte, lorsque les pores sont reliés entre eux (exemples : brique, béton) et forment des canaux très fins.

La porosité est aussi une valeur numérique qui est définie comme le rapport entre le volume des vides et le volume total d'un milieu poreux.

$$\varphi = \frac{V_{pores}}{V_{total}}$$

φ la porosité

V_{pores} volume des pores

V_{total} volume total du matériau, c'est-à-dire la somme du volume de solide et du volume des pores.

- Le volume poreux : volume de pores accessibles à un adsorbat (exprime en cm^3/g généralement),
- La surface spécifique (ou aire spécifique) : surface externe et interne du solide accessible à un adsorbat (exprime en m^2/g le plus souvent),
- La distribution en taille de pores (ou répartition poreuse) : distribution du volume poreux en fonction du diamètre ou du rayon des pores (en $cm^3/g.nm^{-1}$).

I.2 Classification

La plupart des propriétés macroscopiques d'un matériau poreux (résistance mécanique, isolation thermique ou phonique) sont en relation avec la taille et la forme de leurs pores. Le diamètre (\emptyset) de ces derniers permet de faire une première classification en trois catégories des matériaux [1].

selon la classification de l'UPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), (Figure I.1) : i) les micropores ont une taille inférieure à 2 nm (on distingue les supermicropores avec une taille entre 0,7 et 2 nm et les ultramicropores avec une taille inférieure à 0,7 nm), ii) les mésopores ont une taille entre 2 et 50 nm, iii) les macropores ont

une taille supérieure à 50 nm et iv) les nanopores sont toutes les pores avec une taille inférieure à 100 nm.

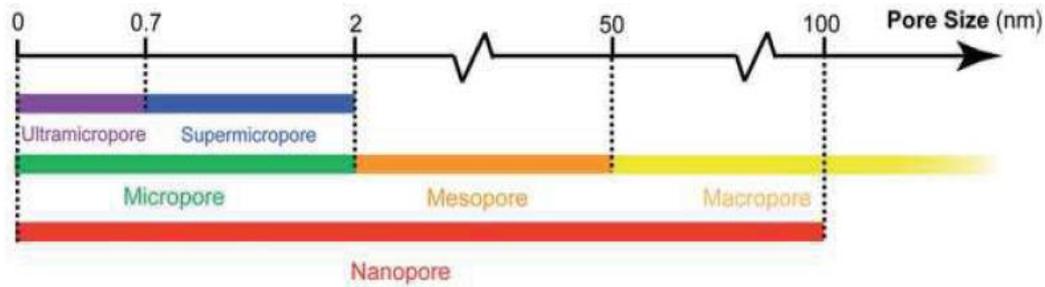


Figure I-1 : Classification de la porosité basée sur le diamètre des pores telle qu'elle a été définie par l'IUPAC [2].

Mais à l'intérieur même de chacune de ces subdivisions, il existe de nombreux autres points permettant de distinguer entre les différents matériaux. Pour n'en citer que quelques-uns :

- La composition inorganique (ex : $AlPO_4$, $GaPO_4$, SiO_2 , ...).
- Le degré d'ordre (les matériaux peuvent être amorphes, semi cristallins, cristallins).
- La structure géométrique lorsque le matériau est ordonné (ex : cubique, hexagonale)
- la forme des pores (ex : sphères, canaux).

I.2.1 Les matériaux microporeux :

Dont le diamètre des pores (\emptyset) est inférieur à 20 Å. Les zéolithes, en font partie, découvertes en 1756 par le minéralogiste suédois A.F. Cronstedt [3] dans des roches basaltiques, et issues d'un processus de synthèse hydrothermale.

Les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés. Leur structure est un arrangement tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 liés entre eux par les atomes d'oxygène.



Figure I-2 : Deux zéolithes naturelles : (a)Mazzite à partir de Mont Semiol près de Montbrison, Loire, France. (b) Analcyme à partir de Punta del Aguila, Canary,Islands [4] .

Les recherches dédiées à la synthèse des zéolithes demeurent extrêmement foisonnantes, telles qu'en témoigne le nombre de zéolithes synthétiques par rapport à celui des zéolithes naturelles, respectivement 130 contre 40 [5]. Ils sont classés selon leur morphologie, structure cristalline, composition chimique, diamètre des pores.

- Les zéolithes et les matériaux apparentés présentent des propriétés physico-chimiques remarquables telles que :
 - une dimension des micropores allant de 3 à 20 Å,
 - une aire spécifique pouvant atteindre 800 m²/g,
 - un volume microporeux pouvant atteindre 0,3 cm³/g,
 - une stabilité thermique pouvant atteindre 750 °C pour les zéolithes aluminosiliciques et 1000 °C pour les zéolithes purement siliciques,
 - une grande capacité d'échange d'ions,
 - une faible toxicité,

Ces propriétés remarquables sont à l'origine de leur vaste gamme d'applications dans les domaines de la catalyse, de l'échange d'ions et de l'adsorption/séparation.

I.2.2 Les matériaux mésoporeux :

Depuis 1992 les chercheurs se sont intéressés aux matériaux mésoporeux organisés à base de SiO_2 . Ils présentent des propriétés texturales intéressantes grâce à leurs importante surface spécifique pouvant atteindre jusqu'à $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ des pores de diamètre élevé compris entre 20 et 500 Å° présentant une distribution en taille de pore étroite et une grande stabilité hydrothermique grâce à des parois épaisses allant jusqu'à 40 Å.

De manière générale, la préparation d'une phase mésoporeuse nécessite une source minérale (silicique ou aluminosilicique) et une source organique dans la composition du mélange réactionnel. Il apparait que la structure et la texture du matériau dépendent, essentiellement de la nature de la molécule organique, mais aussi des autres paramètres tels la composition du mélange, le pH et la durée de synthèse.

➤ Quel que exemples de Phases mésoporeuses :

-M41S :

En 1992, les chercheurs de Mobil Research and Development Corporation [6, 7] parviennent à synthétiser la première famille des matériaux mésoporeux ordonnés de composition SiO_2 avec des diamètres de pores compris entre 1,5 nm et 10 nm [8]. Cette famille comprend :

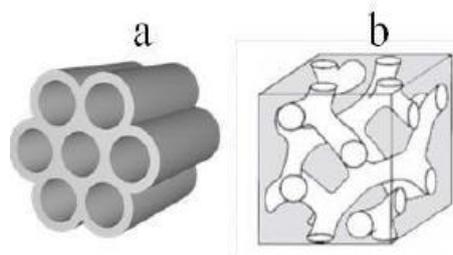


Figure I-3 : Structure des principaux membres de la famille M41S :(a)hexagonale, Cubique (b) [8].

- MCM-41 : structure hexagonale avec des pores unidimensionnels.
- MCM-48 : structure cubique avec un système de pores tridimensionnel.

- Matériaux HMS (Hexagonal Mesoporous Silica)

Ces matériaux ont des caractéristiques de pore semblables à ceux de la MCM-41. Ils présentent une disposition hexagonale, avec des parois plus épaisses et une stabilité thermique plus grande que celles de la MCM-41 [9]. Leurs structure est cependant, moins ordonnée que celle de la MCM-41.

-Matériaux MSU (Michigan State University)

Ce sont des matériaux mésostructurés tridimensionnels, parfois dits «vermiculaires» décrits par Bagshaw et al. [10]. Des structures mésoporeuses qu'on peut observer par microscopie électronique sous forme de particules sphéroïdales comme le montre les photos de la figure I.4.

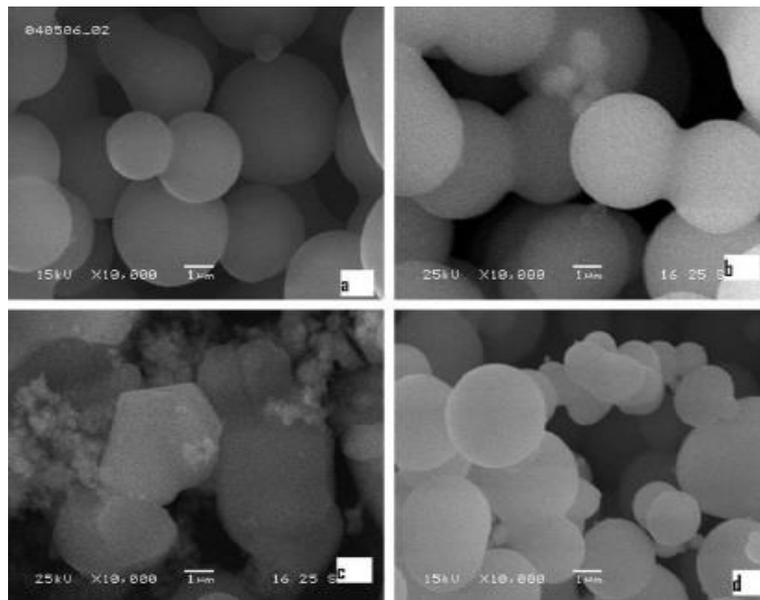


Figure I-4 : Particules sphéroïdales d'un échantillon de MSU-1 disposition en forme de " trou de ver" observées par microscopie MEB [10].

I.2.3 Les matériaux macroporeux

Les solides macroporeux dont les pores se situent au-dessus de 500 \AA comme les verres poreux et certains gels de silice qu'on retrouve dans les applications d'isolation thermique, par exemple.

I.3 Applications

Les matériaux poreux en général, possèdent une très grande surface interne, ce qui leur permet de créer de nombreuses interactions avec des atomes, des ions ou des molécules. Cela laisse présager d'intéressantes applications comme nous le verrons dans la suite. Ces interactions dépendent de la taille des pores, de leur forme, de leur volume.

I.3.1 Isolation thermique

C'est l'une des applications les plus en vue des matériaux poreux en général. Actuellement, l'un des plus performants est la mousse de polyuréthane. Ce produit est synthétisé à partir d'isocyanates coûteux et toxiques. Théoriquement, les aérogels sont encore plus indiqués pour cette application non seulement en raison de leur porosité considérable, plus de 90%, mais surtout pour leur structure poreuse particulière, hautement mésoporeuse et à base d'un réseau de nodules faisant des contacts nanométriques entre eux. Cette structure rend très difficile le transport de chaleur par conduction et convection et favorise donc l'isolation thermique. Si en plus l'aérogel est opaque à l'infrarouge, les propriétés attendues doivent être encore meilleures.

I.3.2 L'adsorption

Les composés organiques volatiles (COVs) proviennent en grande partie des usines de raffinerie, et de l'évaporation de solvants organiques industriels ou domestiques. Une plus faible part a pour origine le durcissement de résines thermodurcissables [11] et les émissions automobiles [12]. Certains de ces COV sont toxiques ou cancérigènes pour l'homme et les animaux à certaines doses [13], et la réduction de ces composés dans l'air est essentielle pour la santé humaine.

Il existe des technologies de contrôle des COV commercialisés comme la combustion, l'absorption, la bio-filtration et l'oxydation catalytique l'adsorption est l'une des méthodes les plus utilisées en exploitation industrielle pratique, en raison de la facilité d'utilisation et du faible coût, avec une récupération efficace de la plupart des COV (Ruhl, 1993).

Les adsorbants poreux tels que le charbon actif (CA) et les zéolithes sont disponibles dans le commerce pour le traitement des COV. Et de nouveaux matériaux tels que la silice

mésoporeuse MCM-41 ont été largement étudiées sur l'adsorption de composés organiques volatils (Zhao et al. 2001).

I.3.3 Catalyse

Les silices mésoporeuses permettent de préparer différents types de catalyseurs acides, basiques ou d'oxydation, en substituant un atome de Si par un métal. L'introduction d'Al conduit à un catalyseur acide, de Ti à un catalyseur d'oxydation [14], et l'Al suivi d'un échange ionique conduit à un catalyseur basique [15].

Les zéolithes sont très utiles en catalyse hétérogène et notamment dans des réactions de chimie organique, pour lesquelles elles ont connu leur essor au début des années 1960 [16]. Les découvertes fondamentales pour l'utilisation de zéolithes en catalyse acide pour la transformation des hydrocarbures, dans les années 1950, par les laboratoires d'Union Carbide, de Mobil Oil Corporations et d'Esso Research and Engineering Company, sont liées aux mises en évidence des propriétés acides remarquables des zéolithes .

I.3.4 Domaine médicale

Utilisant leurs propriétés intrinsèques, les zéolithes sont utiles à de nombreuses applications médicales, [17] comme agents abrasifs dans les pâtes dentifrices fluorées (maintien du fluor sous forme anionique), comme composants de certains médicaments (piégeage des radionucléides), [18] mais aussi comme adjuvants de vaccins, et comme système d'administration de médicaments [19].

II. Les matériaux poreux à base de carbone

II.1 Le carbone –généralité

De tous les éléments constituant l'univers, le carbone revêt une importance particulière car il constitue l'élément primordial dans la composition des organismes vivants et en particulier de l'ADN qui permet de reproduire des cellules. L'importance du carbone réside dans la richesse de sa chimie due à sa capacité de former des liaisons simple, double ou triple conduisant à différentes formes allotropiques de propriétés physiques fondamentalement différentes. A l'état fondamental, le carbone adopte une configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$ ($Z=6$). A l'état excité, le carbone voit sa couche externe composée de $2s^1 2p^2$ ce qui aboutit à trois

hybridations possibles : des structures de type diamant avec des liaisons C-C basées sur des orbitales sp^3 (tri dimensionnelle), les graphite, nanotubes et fullerènes en hybridation sp^2 (plane), et les carbynes en hybridation sp (linéaire). C'est cette richesse qui permet au carbone d'exister sous différentes formes allotropiques avec une structure cristallographique et électronique chaque fois différente. La Figure I.5, donne une classification synoptique de ces différentes formes allotropiques.

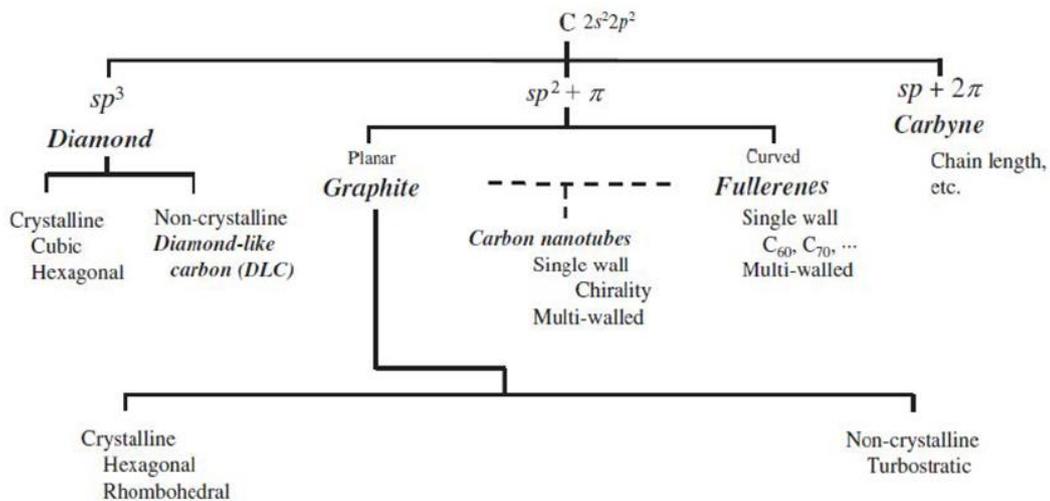


Figure I-5 : Classification des matériaux carbonés (Selon [20]).

A l'état naturel, le carbone est présent sous deux formes cristallines : le diamant et le graphite. Le diamant, possède une structure de carbones sp^3 formant un réseau cubique à faces centrées modifié dit de type blende [21]. Elle correspond à une organisation des atomes de carbone en phase cubique à face centrée où 4 sites tétraédriques (figure I.6) sont occupés la plus petite distance carbone-carbone vaut 1.544 Å. Le diamant est un isolant électronique. Il possède une grande bande interdite de 5.4 eV.

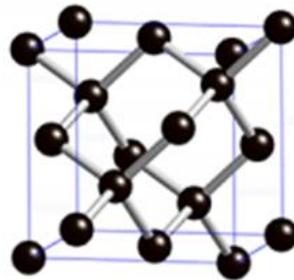


Figure II-6 : Maille élémentaire de la structure diamant [21].

Cette caractéristique peut être utilisée en électronique de forte puissance. En revanche. Le graphite (figure I. 7) est un empilement de feuillets de graphène liés par des liaisons de type Van der Waals. Le graphite est la forme de carbone la plus abondante sur terre et la plus stable thermodynamiquement, dans les conditions normales de température et de pression. A la différence des diamants avec leurs carbones sp^3 , et du graphite avec leurs carbones sp^2 , les carbynes forment des chaînes linéaires de carbones sp . Leur existence a été longtemps sujette à caution mais a finalement été observée dans plusieurs types de roches graphitiques notamment celles récoltées dans le cratère de Ries en Bavière [22]. Aucun cristal de taille significative n'a cependant été trouvé à ce jour [23]. Quelques travaux ont été menés pour fabriquer des cristaux de carbyne soit par voie physique suivant le diagramme de phase thermodynamique soit par voie chimique via la polymérisation de chaînes d'acétylénique²⁴ ou en réduisant des polymères[24].

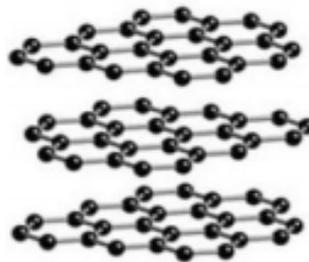


Figure I. 7 : structures de graphite [22].

II.2 Les principales nanoparticules à base de carbone

II.2.1 Les fullerènes

Les fullerènes sont des cages constituées d'atomes de carbone qui sont liés à trois autres atomes en hybridation sp^2 (Figure I.8). La forme la plus étudiée, synthétisée pour la première fois en 1985 par Kroto et coll., est sphérique et contient 60 atomes de carbone, le C₆₀, bien qu'on ait rapporté des structures contenant de 28 à 1500 atomes de carbone et pouvant

atteindre 8,2 nm de diamètre. On a également rapporté la formation de fullerènes multicouches dont les dimensions peuvent s'étendre de 4 à 36 nm [25].

Compte tenu de leurs propriétés intéressantes, il a été suggéré de les utiliser dans le domaine électronique, des piles, des cellules solaires, pour l'entreposage de gaz, ou encore comme additifs dans les plastiques. Leurs propriétés optiques changent elles aussi avec les longueurs d'onde permettant de ce fait des applications en télécommunications. Enfin, étant des structures vides les fullerènes pourraient être remplis de différentes substances et trouver des applications médicales notamment dans le domaine thérapeutique contre le cancer ou le virus du VIH.

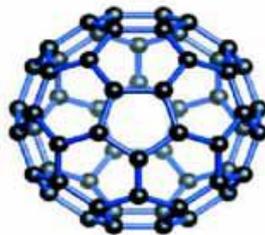


Figure I.8 : Représentation schématique du fullerène C60 [25].

II.2.2 Les nanofeuillets de graphène

Le graphite est composé d'une série de couches superposées d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone dont chaque atome est lié à trois carbones voisins dans un réseau planaire. Séparer ces couches en une monocouche, dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre, permet d'obtenir des feuillets de graphène. Ce dernier laisse apparaître des propriétés électroniques, magnétiques, optiques et mécaniques uniques et des applications sont actuellement envisagées en recouvrement comme dans le domaine des composants électroniques flexibles.

II.2.3 Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NTC) constituent une nouvelle forme cristalline du carbone, enroulés dans un réseau hexagonal d'atomes de carbone constituant une nanfeuille de graphène, ces cylindres creux peuvent avoir des diamètres aussi petits que 0,7 nm et atteindre plusieurs millimètres de longueur [26]. Chaque bout peut être ouvert ou fermé par une demi-

molécule de fullerène. Ces nanotubes peuvent avoir une seule couche (SWCNT pour single walled carbon nanotube) ou plusieurs couches (MWCNT pour multi walled carbon nanotube) de cylindres coaxiaux de diamètres croissants dans un axe commun. Les NTC multicouches peuvent atteindre des diamètres de 100 nm [27]. Endo (1986) semble être le premier à avoir rapporté l'existence de NTC. Les NTC démontrent des propriétés métalliques ou semi-conductrices selon la façon dont le feuillet de carbone est enroulé sur lui-même alors que la substitution d'atomes de carbone permet de modifier et d'ajuster les propriétés électroniques. La densité de courant que peut transporter un nanotube est extrêmement élevée et peut atteindre le milliard d'ampères par mètre carré [28]. Légers, chimiquement très stables et totalement insolubles, la résistance mécanique en tension des NTC est plus de soixante fois supérieure aux meilleurs aciers, même si leur poids est plus de six fois inférieure [27]. Ils démontrent une très grande surface spécifique et révèlent une grande capacité d'absorption moléculaire [29]. Les différents procédés de synthèse, de purification et de traitement post-synthèse vont conduire à des produits démontrant des propriétés très différentes [30]. Les NTC sont classés parmi les matériaux les plus prometteurs et les chercheurs ont décelé chez eux toute une gamme d'applications potentielles en NT : composites polymériques, émetteurs d'électrons, blindage électromagnétique, super condensateurs, entreposage de gaz dont l'hydrogène, batteries, composites structuraux.

II.2.4 Les nanofibres de carbone

Tout comme les NTC, les nanofibres de carbone sont constituées de feuillets de graphène. Mais, contrairement aux nanotubes, ils ne s'enroulent pas en cylindre régulier. Ils forment plutôt une structure en forme de cône ou de tasse. Compte tenu de ces particularités, les propriétés mécaniques et électriques des nanofibres seront différentes de celles des NTC. On envisage leur utilisation comme additifs dans les polymères, comme supports catalytiques et pour l'entreposage des gaz.

II .2.5 Le noir de carbone

Le noir de carbone est constitué de matériel graphitique partiellement amorphe dont une fraction substantielle des particules élémentaires est de dimension nanométrique, généralement de 20 à 70 nm. Ces particules, majoritairement sphériques, sont liées en agrégats qui interagissent fortement entre eux pour former des agglomérats pouvant atteindre 500 nm. Ces derniers sont souvent commercialisés sous forme de pastilles ou de blocs et sont

utilisés en très grands volumes depuis plusieurs décennies, principalement comme pigments et agents de renforcement dans le caoutchouc, notamment pour les pneus. Cette technologie étant bien connue, elle ne sera que très sommairement couverte dans le présent document.

II.2.6 La nanoumousse de carbone

Les nanomousses de carbone constituent un cinquième allotrope connu du carbone, après le graphite, le diamant, les NTC et les fullerènes ont été produits pour la première fois en 2002 par l'ablation laser à haute vitesse d'une cible de carbone de verre dans un Argon atmosphère [31]. Les nanomousses de carbone démontrent des propriétés magnétiques temporaires avec très faible densité et haute résistivité électrique [32]. La nanoumousse de carbone a été considérée en tant que matériau de stockage potentiel d'hydrogène [33] et en tant que cathode matériaux pour batteries métal-air.

II.3 Procédé de synthèse des matériaux poreux

II.3.1 Activation

La voie de synthèse la plus répandue implique la pyrolyse d'un précurseur organique comme le bois, le charbon, les coques de fruit ou de polymères à haute température [34,35] suivie d'une activation physique (gazéification du matériau carboné sous H_2O ou CO_2) ou chimique (agents chimiques : acide de Lewis ($ZnCl_2$ par exemple), acide phosphorique ou hydroxyde de potassium) du résidu carboné. Ce procédé conduit à la préparation de matériaux à surface spécifique élevée. La distribution poreuse peut être ajustée en fonction des conditions d'activation. Par exemple, l'activation catalytique permet l'obtention de carbones mésoporeux. En effet, Marsh et coll. [36] observent la formation de mésopores en activant sous CO_2 un polymère d'alcool furfurylique contenant du fer et du nickel. De plus, il est aussi possible de modifier les propriétés texturales des charbons actifs par des traitements post-synthèse.

Py et coll. [37-38] réalisent cette modification par une oxydation du matériau sous air à $250^\circ C$ pendant 8 heures afin de saturer la surface interne en groupement oxygéné. Cette étape est suivie d'une carbonisation à $900^\circ C$ sous azote pendant 2 heures. Tous les groupes fonctionnels précédemment formés sont éliminés, la surface est ainsi « nettoyée ». La taille des pores dépend du nombre de cycles d'oxydation – carbonisation effectués.

Kawabuchi et coll. [39-40] utilisent le dépôt de benzène en phase vapeur à 725°C sur les carbones poreux pour modifier leur porosité. Les molécules de benzène peuvent être adsorbées uniquement sur les murs des pores où elles carbonisent. Il en résulte une diminution de la taille des pores sans dépôt à la surface du matériau. Le diamètre des pores diminue lorsque la période de dépôt augmente et le dépôt est spontanément stoppé lorsque le diamètre des pores est inférieur à 0,37 nm ce qui correspond à l'épaisseur de la molécule de benzène. Si le dépôt en phase vapeur est effectué à plus haute température, du carbone se dépose en surface et bloque l'entrée des pores. Une large gamme de porosité est alors obtenue.

II.3.2 Pyrolyse d'un mélange de deux polymères ayant des rendements de carbonisation très différents

La pyrolyse d'un mélange de polymère ayant des rendements de carbonisation très différents est une méthode qui se rapproche de celle des carbones mésoporeux obtenus par auto assemblage à partir d'un tensio-actif structurant la porosité (méthode abordée ultérieurement).

Ce procédé, mis en place par Ozaki et coll [41] et illustré sur la Figure I.9, consiste à mélanger intimement ces deux polymères et à les porter à haute température et sous atmosphère inerte.

La décomposition en molécules volatiles pour le polymère à faible taux de carbonisation (agent porogène) va produire la porosité alors que le second va créer la matrice carbonée. Ces auteurs ont ainsi synthétisé un carbone mésoporeux avec des pores de 4 nm de diamètre à partir d'un mélange constitué d'une résine phénolique et de poly (vinyl butyral) [41].

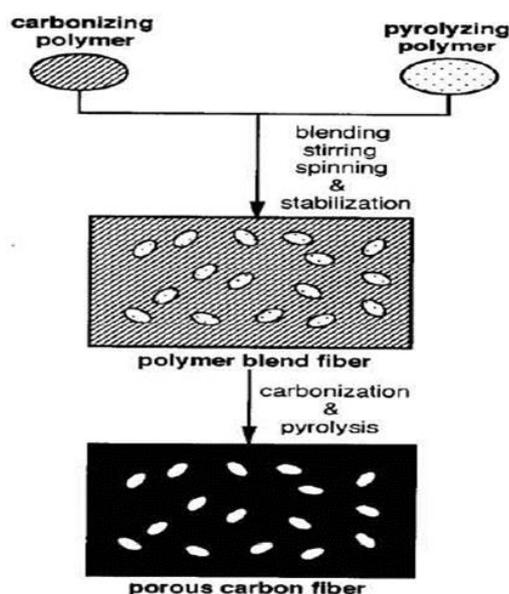


Figure I.9 : Synthèse d'un carbone poreux par calcination d'un mélange de deux polymères ayant des rendements de carbonisation différents (illustration d'Ozaki et coll. [41]).

II.3.3 Carbonisation de gels organiques

Les matériaux carbonés nanoporeux ayant une structure non organisée peuvent être obtenus par carbonisation d'un gel sec de précurseur de carbone [42]. La première étape consiste à former un gel organique (précurseur polymérique de carbone). Typiquement, on utilise une résine phénolique obtenue par polycondensation du résorcinol en présence de formaldéhyde. Après élimination du solvant, le gel sec poreux est carbonisé et un matériau carboné est obtenu avec une porosité dont la taille varie selon la méthode de séchage (classique, supercritique ou sublimation) et d'autres paramètres tel que le ratio résorcinol / formaldéhyde [43].

II.3.4 Synthèse de carbones nanoporeux par nanomoulage

Les synthèses par nanomoulage (ou par formation d'une réplique) utilisent un matériau hôte pouvant être vu comme un moule. Sa porosité, organisée ou non, est remplie avec un précurseur de carbone (sucrose, alcool furfurylique, propylène...). L'ensemble est carbonisé et le moule est dissous par traitement chimique. Le matériau carboné obtenu (la réplique) possède une structure poreuse négative du moule. Si le moule utilisé présente une

organisation de la porosité et que la réplique est de bonne qualité, la taille des pores est relativement uniforme et va dépendre du moule inorganique utilisé (argiles, silices mésoporeuses à porosité organisée, zéolithes...) et en particulier de l'épaisseur de ses murs.

Les carbones microporeux et mésoporeux sont réalisés respectivement à partir de moules zéolitiques et de silices mésoporeuses organisées (ex : réplique CMK-3 à partir de silice SBA-15).

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté brièvement les matériaux carbonés poreux, leurs propriétés, classifications et applications.

Nous avons aussi montré une présentation générale sur les matériaux carbonés et les nanoparticules à basse de carbone, et leurs différents procédés de synthèse des structures poreuse à base de carbone.

Chapitre II

Les supercondensateurs dispositifs de stockage de l'énergie

Introduction

Les besoins en énergie électrique ont donc entraîné ces 10 dernières années une augmentation rapide des recherches sur les systèmes de stockage de l'énergie, en particulier sur les batteries et sur les supercondensateurs. Ces deux systèmes sont, en effet, complémentaires. Actuellement, parmi les différents types de supercondensateurs, ceux dont les électrodes sont à base de charbons actifs, appelés supercondensateurs carbone/carbone, sont les systèmes les plus aboutis ; ils sont produits en grand nombre et utilisés dans diverses applications nécessitant des pics de puissance [44].

Comme pour le chapitre 1, ce chapitre est également constitué de trois parties bien distinctes. La première partie est consacrée aux dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie.

La deuxième partie concerne les dispositifs supercapacitifs et leur mécanisme de stockage. La troisième partie s'étale sur les supercondensateurs à double couche (EDLC).

I. Dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie

Il existe plusieurs types de dispositifs de stockage de l'énergie, dont les performances peuvent être comparées sur un diagramme appelé diagramme de Ragone (Fig II.1) sur lequel les axes représentent la densité de puissance et la densité d'énergie normalisée par unité de masse. Nous pouvons voir les trois familles de dispositifs : les batteries, possédant une densité de puissance faible mais une grande densité d'énergie, les condensateurs diélectriques, à l'inverse ont une grande densité de puissance pour une faible densité d'énergie, et les supercondensateurs, démontrant des performances intermédiaires. Sur ce graphique ont été ajoutés les temps de décharge des dispositifs où nous voyons que plus le composant aura une densité de puissance élevée, plus les temps de charge/décharge seront faibles.

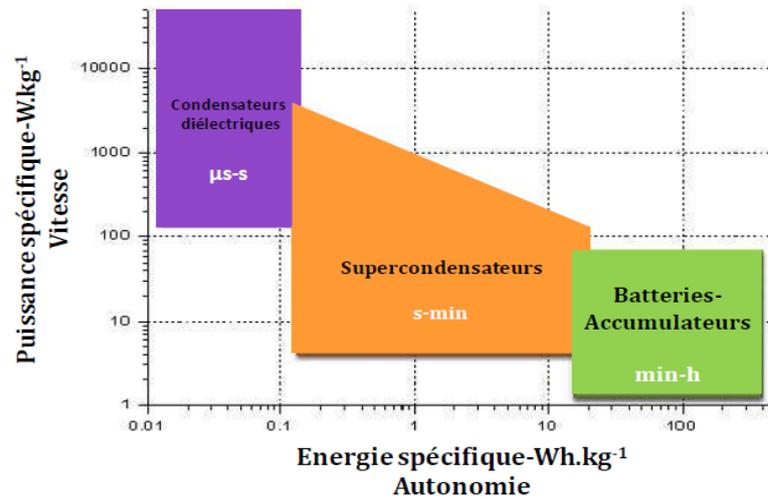


Figure II.1 : Diagramme de Ragone [45] représentant la puissance spécifique en fonction de l'énergie spécifique des différents systèmes de stockage de l'énergie.

I.1 Les condensateurs diélectriques

Les condensateurs diélectriques sont des dispositifs composés de deux électrodes séparées par un diélectrique. Le stockage de l'énergie dans ce type de dispositif est dit électrostatique car l'application d'une différence de potentiel sur les électrodes permet l'accumulation de charges à l'interface électrode/diélectrique et n'implique pas de réactions chimiques (Fig II.2a). Durant la décharge, les charges vont se déplacer vers l'électrode opposée (Fig II.2b) jusqu'à obtenir un équilibre à la décharge totale du condensateur diélectrique (Fig II.2c) [46].

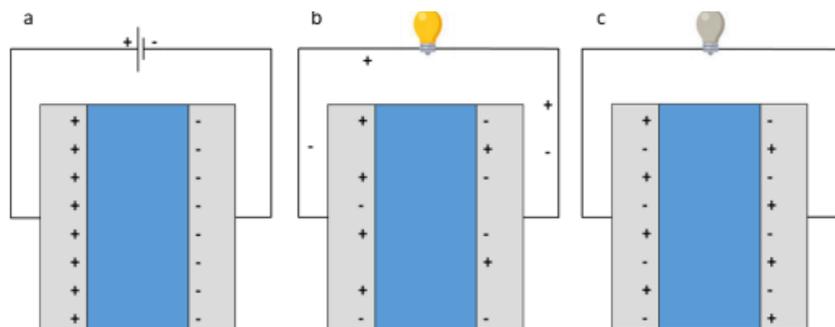


Figure II.2 : Structure et fonctionnement d'un condensateur diélectrique,

- (a) condensateur diélectrique complètement chargé,
- (b) condensateur se déchargeant,
- (c) condensateur complètement déchargé [46].

La quantité de charges électriques Q pouvant être stockée dans ce type de dispositif est en fonction de la capacité C (en Farad) et de la différence de potentiel E (en Volt) appliquée aux électrodes suivant l'équation suivante :

$$Q = C \cdot E \quad (1)$$

La capacité quant à elle peut être déterminée par les constantes diélectriques relatives (ϵ_r) et absolue (ϵ_0), l'épaisseur de diélectrique (d) séparant les deux électrodes ainsi que l'interface électrode/diélectrique (S) :

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot S}{d} \quad (2)$$

- C = capacité du condensateur diélectrique, en F
- ϵ_0 = constante diélectrique absolue = $8.854 \cdot 10^{-12}$ F/m
- ϵ_r = permittivité relative du diélectrique, sans unité
- S = surface électrode/diélectrique, en m^2
- d = distance entre les deux électrodes, en m

Les matériaux les plus utilisés dans la composition des condensateurs diélectriques sont le tantale et l'aluminium comme électrode ainsi que les oxydes de tantale (Ta_2O_5) ou d'aluminium (Al_2O_3) comme diélectrique (permittivité relative ϵ_0 de 9 et 25 respectivement). Le stockage de charge étant électrostatique, les phases de charges et décharges sont très rapides (< 1 ms) et réversibles, générant une grande densité de puissance ($< 10^5$ W.kg⁻¹) au détriment d'une faible densité d'énergie ($> 10^{-1}$ Wh.kg⁻¹) sur un très grand nombre de cycles. Les condensateurs diélectriques sont utilisés pour des applications de puissance, comme capacité de découplage, comme élément de filtrage ou dans le cadre de résonateurs [47].

I.2 Les supercondensateurs électrochimiques

Les supercondensateurs sont des dispositifs intermédiaires aux batteries et condensateurs diélectriques. Tout comme les batteries secondaires, les supercondensateurs sont formés de

deux électrodes séparées par un électrolyte liquide. La deuxième partie de ce sera entièrement dédié à l'étude de ces systèmes.

I.3 Les accumulateurs électrochimiques

Un accumulateur électrochimique (batterie secondaire) est composé de deux électrodes et d'un électrolyte liquide, le plus souvent organique, qui sépare les électrodes. Cet électrolyte a pour but de permettre la conduction des ions de l'électrolyte qui circuleront entre les électrodes. Contrairement aux condensateurs diélectriques, le stockage de charge dans une batterie ne n'est pas électrostatique mais électrochimique. Le transfert de charges s'effectue par réactions d'oxydoréduction simultanées entre les ions contenus dans l'électrolyte et les deux électrodes. Lors de la décharge, l'oxydation de l'anode va libérer des électrons alors que la cathode va subir une réaction de réduction. Pour la charge, les phénomènes sont inversés.

L'exemple le plus connu de ce type de système sont les batteries lithium-ion, largement utilisées dans de nombreuses applications (automobiles, smartphones, ordinateurs portables, ...) dont les réactions d'oxydoréduction à la décharge sont décrites en figure II.3. Le plus souvent, ce type de batterie est composée d'oxyde de métal de transition (ex : LiCoO_2) comme cathode et de graphite (C) à l'anode.

De plus, les réactions électrochimiques mises en jeu n'ont généralement pas un rendement de 100 % à cause des réactions parasites pouvant se produire (décomposition du solvant, perte du contact électronique avec le collecteur de courant du a un changement de phase...) [46].

En résumé, les accumulateurs possèdent une grande densité d'énergie, avec une faible densité de puissance et une durée de vie limitée. La quantité d'énergie stockée dépend de la quantité de matière sur les électrodes.

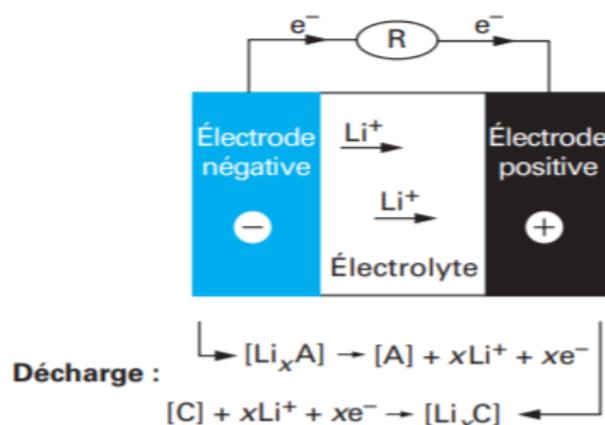


Figure II. 3 : Illustration du processus de décharge d'une batterie Lithium-Ion [46].

II. Les supercondensateurs

II.1 Historique

C'est en 1957 que Becker, de la société General Electric, pose le premier brevet pour un supercondensateur composé d'électrodes à base de carbone poreux et d'un électrolyte aqueux. En 1969 la société Sohio Corporation propose un nouveau dispositif avec un électrolyte organique permettant une tension de fonctionnement plus grande. Ce brevet est cédé à NEC en 1971 qui commercialisera avec succès les premiers supercondensateurs sous le nom de "supercapacitor".

Les "supercapacitors" étaient des dispositifs de petite dimension (capacités de quelques farads, énergie spécifique modeste, de l'ordre de $0,5 \text{ Wh.kg}^{-1}$), destinés à des applications de faible puissance, telle que la sauvegarde mémoire. A la fin des années 70 et au cours des années 80, plusieurs entreprises se lancent dans la production de supercondensateurs : Panasonic (Matsushita Electric Industrial Company) développe en 1978 la série "Gold Capacitor", également dédiée à la sauvegarde mémoire, Elna, en 1987, sort une série baptisée "Dynacap", pour des applications de faible puissance. Les supercondensateurs de puissance apparaissent dans les années 90. Aujourd'hui, les supercondensateurs ont des densités d'énergie comprises entre 1 et 10 Wh.kg^{-1} . et des densités de puissance pouvant aller jusqu'à 20 kW.kg^{-1} . Le tableau II.1 montre des exemples de l'état actuel de l'art : quelles sociétés commercialisent des supercondensateurs et quelles en sont les performances [44].

Tableau II. 1 : Supercondensateurs actuellement commercialisés [48].

Fabricant	Tension (V)	Capacité (F)	Résistance série (mΩ)	Energie spécifique (Wh.kg ⁻¹)	Puissance spécifique (kW.kg ⁻¹)	Masse (kg)	
Batscap	2,7	2600	0,3	5,3	20	0,5	
LS Cable	2,8	3000	0,3	5,2	10,4	0,63	
Maxwell Technologies	2,7	3000	0,29	5,5	11,4	0,55	
NessCap	2,7	3500	0,28	5,2	9,7	0,67	
Nippon Chemicon	2,5	2400	0,7	4	4,3	0,52	

Devant les problèmes liés au coût du pétrole et à l'augmentation de la production de gaz à effet de serre, le développement des véhicules électriques est devenu un enjeu important. Par conséquent, on constate une augmentation des recherches sur les différents systèmes de stockage de l'énergie : batteries, condensateurs. Les supercondensateurs occupent une place de choix dans ces recherches de par leur possibilité de fournir de grandes puissances et de stocker de l'énergie. On constate, en effet, que le nombre de publications ou de brevets concernant les supercondensateurs sont en constante augmentation.

II.2 Application

Les supercondensateurs sont des systèmes de puissance, ils sont donc utilisés lorsqu'il est nécessaire de fournir un pic de puissance sur une période courte, typiquement quelques secondes.

Les supercondensateurs peuvent stocker et délivrer l'énergie avec une grande puissance et peuvent supporter d'effectuer un grand nombre de cycles charge/décharge par rapport aux batteries. Ils peuvent donc être utilisés pour stocker l'énergie récupérée lors du freinage dans les véhicules et les équipements industriels et la fournir de façon efficace en fonction des besoins. Ils sont également utilisés en tant que tampon de puissance : ils délivrent de la puissance lorsque le générateur fournit une puissance plus basse que la moyenne et la stockent lorsque ce dernier fournit une puissance plus haute que la moyenne (téléphonie mobile).

Une batterie peut stocker jusqu'à 30 fois plus d'énergie qu'un supercondensateur.

Cependant, le stockage des charges dans un supercondensateur est un phénomène électrostatique réversible ne mettant pas en jeu, contrairement aux batteries, de réactions redox. Les supercondensateurs peuvent donc stocker et délivrer l'énergie avec une grande puissance et peuvent supporter d'effectuer un grand nombre de cycles charge/décharge par rapport aux batteries.

Dans les domaines militaire ou spatial, les supercondensateurs sont utilisés pour le contrôle des niveaux d'eau dans les ballasts des sous-marins, pour le démarrage de véhicules (tank, camion...) dans des régions aux climats ou très froids ou très chauds, dans des détonateurs, des lasers pulsés... Les supercondensateurs sont également utilisés dans les systèmes d'ouverture d'urgence des portes.

Dans le domaine du transport, les supercondensateurs permettent de fournir la puissance nécessaire lors du démarrage et de récupérer l'énergie fournie lors du freinage. L'objectif étant, pour un véhicule à arrêts fréquents (bus, tramway, métro, camion-benne...), d'être autonome et de fonctionner par "sauts de puce" : l'énergie récupérée lors d'un arrêt permet au véhicule d'aller jusqu'au prochain arrêt. Ceci présente plusieurs avantages : tout d'abord la réduction de la consommation d'énergie et la diminution des coûts de fonctionnement et de la pollution.

A Nüremberg et dans le New-Jersey, des bus hybrides circulent, ils possèdent 228 supercondensateurs, ce qui permet de diminuer de 20 % leur consommation de carburant. La figure II.4 montre des exemples de véhicules utilisant des supercondensateurs.

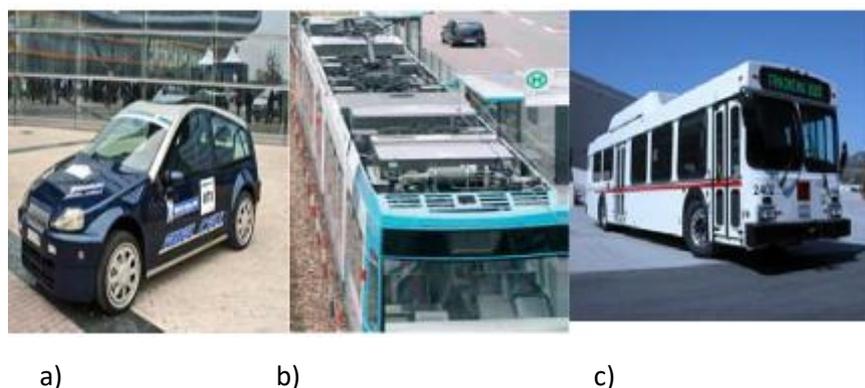


Figure II. 4 : Exemples de véhicules utilisant les supercondensateurs. a) concept Michelin Hy- Light [49], b) utilisation du système MITRAC sur le tramway à Manheim (Allemagne) [50], c) utilisation de supercondensateurs sur des bus à Long Beach (USA) [51].

II.3 Différent type de supercondensateur

Il existe trois types de supercondensateurs différenciés par leur mode de fonctionnement qui est reliée à la matière active utilisée : les supercondensateurs à double couche électrochimique, les supercondensateurs pseudo-capacitifs et les supercondensateurs hybrides.

II.3.1 Les supercondensateurs à double couche électrochimiques

Leur mode de charge/décharge est l'adsorption réversible des ions à l'interface matière active/électrolyte. Les supercondensateurs carbone/carbone sont des supercondensateurs à double couche électrochimique. Ils sont étudiés en détail dans la suite de ce chapitre.

II.3.2 Les supercondensateurs pseudocapacitifs

Ce type de supercondensateurs met en jeu des réactions faradiques de surface. Il existe ainsi deux types principaux de supercondensateurs pseudocapacitifs : les supercondensateurs à base d'oxydes métalliques et ceux à base de polymères conducteurs. La capacité est générée suite aux réactions redox réversibles ayant lieu à la surface du matériau lorsqu'une tension est appliquée. Les matériaux utilisés doivent être insolubles dans l'électrolyte utilisé, posséder une grande conductivité électronique et une surface spécifique élevée. Ils doivent également avoir la possibilité de produire des réactions redox rapides mettant en jeu un nombre maximal de degrés d'oxydation dans une fenêtre de potentiels compatibles avec la stabilité électrochimique de l'électrolyte utilisé [52].

Dans les supercondensateurs dits pseudo-capacitifs, la capacité et leur densité d'énergie sont donc augmentées mais leur vieillissement pendant le cyclage est plus rapide que pour les supercondensateurs à double couche électrochimique. Ce type de supercondensateur est donc adapté pour des applications ne nécessitant pas un grand nombre de cycles mais une importante densité d'énergie.

La capacité stockée est dépendante de la quantité de charges transférées (elle-même dépendante de la tension appliquée). Ainsi, plus les réactions redox à la surface de la matière active mettent en jeu un nombre maximal de degrés d'oxydation dans la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte utilisé, plus la capacité stockée sera importante. La capacité (C) est donnée par la formule suivante :

$$C = \frac{dQ}{dU} \quad (3)$$

avec :

- C la capacité (F)
- Q la charge électrique (C)
- U la tension de cellule (V)

II.3.3 Les supercondensateurs asymétriques et hybrides

Les supercondensateurs hybrides sont composés de deux électrodes dissymétriques : une électrode purement capacitif et autre pseudocapacitif ou de type batterie ($Ni(OH_2)$, $PbO_2, Li_4Ti_5O_2$, etc...). Les chercheurs essayent de tirer profit de chaque type de fonctionnement. L'électrode pseudocapacitive permet d'obtenir une grande densité d'énergie, l'électrode capacitive permet, quant à elle, d'obtenir une grande densité de puissance [53].

De plus, cette combinaison d'électrode permet d'augmenter la tension de cellule et donc obtenir une plus grande densité d'énergie par rapport aux supercondensateurs symétriques.

III. Les supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLC)

III.1 Composition d'un supercondensateur

Un supercondensateur est constitué de deux collecteurs de courant, en contact avec deux électrodes séparées par l'électrolyte.

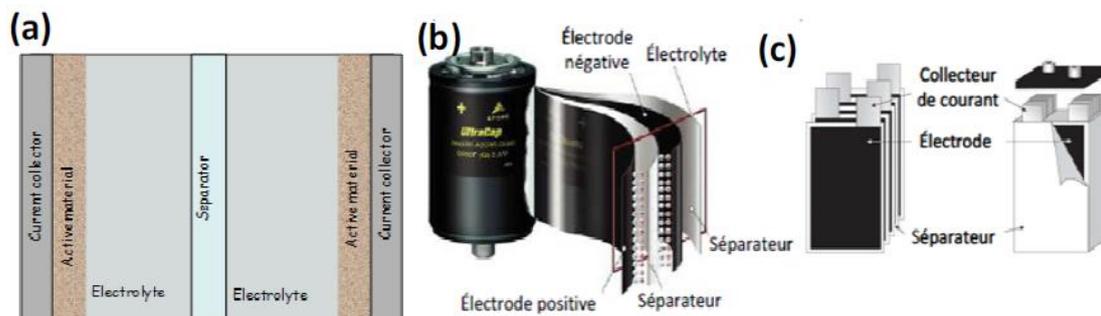


Figure II- 5 : Schémas de supercondensateurs présentant (a) sa composition, (b) son assemblage sous forme enroulée et (c) son assemblage sous forme prismatique [53].

III.1.1 Le collecteur de courant

Le but du collecteur de courant est de permettre la circulation des électrons vers un circuit extérieur pour l'alimenter ou pour se recharger. Pour cela, le collecteur de courant est composé d'un matériau très conducteur et permettant un bon contact avec l'électrode pour minimiser la résistance totale du supercondensateur. De plus, le collecteur de courant doit être stable chimiquement pour ne pas réagir avec l'électrolyte et stable électrochimiquement dans la fenêtre de potentiel utilisée pour la charge et la décharge du dispositif. L'aluminium est souvent utilisé comme collecteur de courant dans les supercondensateurs utilisant des électrolytes organiques car il répond à l'ensemble de ces critères. Cependant, dans le cas de supercondensateurs opérant avec des électrolytes aqueux, l'aluminium n'est pas utilisé principalement à cause de soucis de stabilité (corrosion, passivation ou dissolution). Dans ce cas, d'autres matériaux peuvent être utilisés, comme le platine, titane, ...

III.2.2 L'électrolyte

L'électrolyte est un matériau, en général un sel dissout dans un solvant, constitué d'ions mobiles et possédant une conductivité ionique élevée pour une conductivité électrique faible. Dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie, les électrolytes sont un élément essentiel car ils permettent le transfert de charges entre l'anode et la cathode. L'électrolyte utilisé dans un dispositif de stockage de l'énergie doit être sélectionné selon plus critère comme sa composition ionique, sa conductivité ionique, sa viscosité, ...

III.2.3 Le séparateur

Constitué d'un matériau poreux imbibé d'électrolyte et isolant électrique, le séparateur permet d'éviter que l'anode et la cathode entre en contact, créant un court-circuit, tout en permettant la diffusion des ions. Le séparateur ajoute une résistance dans le système, qui sera plus ou moins élevée en fonction de la porosité et tortuosité du séparateur. Ils sont généralement composés de cellulose, polypropylène (PP), ou de polyfluorure de vinylidène (PVdF) et d'une épaisseur allant jusqu'à 50 μm .

III.2 Fonctionnement des supercondensateurs et grandeurs caractéristiques

III.2.1 Fonctionnement des supercondensateurs

Comme les condensateurs diélectriques, les supercondensateurs à double couche électrochimique stockent l'énergie de manière purement électrostatique. Les armatures

métalliques du condensateur sont remplacées par des électrodes en carbone poreux de grande surface spécifique et le diélectrique par l'électrolyte. Dans les supercondensateurs, les ions de l'électrolyte sont adsorbés (charge) et désorbés (décharge) à la surface de la matière active (généralement du carbone) lorsqu'un champ électrique est appliqué entre les deux électrodes. La Figure II-6 ci-dessous présente schématiquement la structure du supercondensateur à double couche électrochimique à l'état décharge (Figure II- 6a), c'est-à-dire lorsque aucune différence de potentiel n'est appliquée entre les deux électrodes et à l'état charge (Figure II- 6b) lorsque les électrodes sont polarisées [54].

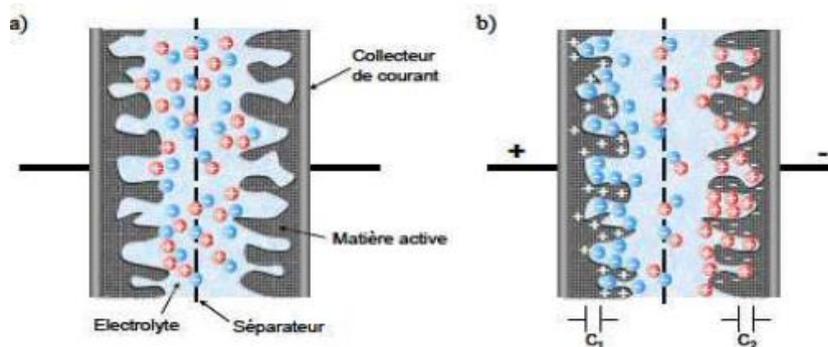


Figure II.6 : Schéma d'un supercondensateur à l'état décharge (a) et à l'état de charge (b) [53].

Lors de la charge du système, les anions de l'électrolyte sont adsorbés dans les pores de la matière active à la surface de l'électrode chargée positivement et à l'inverse les cations sont adsorbés à la surface de l'électrode chargée négativement. Lors de ce processus, il y a formation d'une double couche électrochimique [55] à l'interface matière active/électrolyte.

Leur domaine d'application a été très largement élargi, notamment dans le domaine des transports (les véhicules électriques ou hybrides et les transports en commun urbains).

L'enjeu des prochaines années est de doubler la densité d'énergie de ces systèmes pour continuer à étendre leur domaine d'application.

III.2.2 Grandeurs caractéristiques des supercondensateurs

La tension maximale (U_{max}), la capacité (C), l'énergie (E_m) et la puissance (P_m) spécifique sont les caractéristiques principales d'un supercondensateur [56].

a) La capacité (C)

A l'état charge, le supercondensateur est équivalent à deux électrodes de capacité C_1 et C_2 en série. La capacité totale (C) du système s'écrit alors selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (4)$$

C la capacité totale du système (F)

C_1 et C_2 les capacités de chaque électrode

La capacité de la double couche dépend de l'adsorption des ions à la surface du matériau d'électrode. La structure du matériau d'électrode, en particulier son état de surface, sa surface spécifique et sa distribution de taille de pore, a donc une grande importance sur ses performances en termes de capacité.

b) La densité d'énergie (E_m)

La densité d'énergie (E_m), en Wh.kg^{-1} , correspond au nombre de charges stockées par unité de masse. Elle est calculée à partir de l'équation suivante :

$$E_{max} = \frac{C_{SC} \cdot U_{max}^2}{2 \cdot m} \quad (5)$$

- U_{max} est la tension maximale aux bornes de la cellule (V)

- C_{SC} est la capacité de la cellule (F)

-m est la masse du supercondensateur (kg)

Comme l'indique la Formule I-5, l'énergie est proportionnelle à la capacité, qui elle-même dépend des caractéristiques de la matière active (surface spécifique et distribution de taille de pores) de l'électrode. Elle dépend aussi de la tension maximale de fonctionnement du système reliée à la fenêtre de stabilité de l'électrolyte (gamme de potentiels dans laquelle aucune réaction électrochimique ne se produit) : plus celle-ci est large, plus la tension appliquée au système sera haute et plus l'énergie stockée sera importante [57,58].

c) La puissance spécifique

La puissance, en W.kg^{-1} , est donnée par l'équation suivante :

$$P_{max} = \frac{U_{max}^2}{4 \cdot ERS \cdot m} \quad (6)$$

- U_{max} est la tension maximale aux bornes de la cellule (V)
- ESR est la résistance équivalente série (\square)
- m est la masse du supercondensateur (kg)

L'ESR représente la résistance totale du dispositif. Elle regroupe la résistance du matériau d'électrode, du collecteur de courant ainsi que les résistances d'interfaces. Afin d'obtenir la plus grande densité de puissance et puissance maximale, l'ESR doit être le plus faible possible.

III.2.3 Les critères d'amélioration

La formule 5 et la Formule 6 souligne les paramètres influents sur les performances d'un supercondensateur [54].

-La tension aux bornes du supercondensateur influence la densité d'énergie et de puissance. Elles sont proportionnelles à son carré. La tension est principalement déterminée par la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte utilisé (gamme de potentiel dans laquelle aucune réaction n'a lieu). L'utilisation d'électrolytes possédant une large fenêtre de stabilité électrochimique permet donc d'augmenter la densité d'énergie et de puissance.

-L'énergie spécifique est aussi proportionnelle à la capacité, elle-même proportionnelle à la surface développée. Il faut donc utiliser des électrodes avec de grandes surfaces développées.

Le choix des matériaux d'électrode et de l'électrolyte est donc primordial pour obtenir des performances élevées.

Les matériaux constituant l'électrode doivent être insolubles dans l'électrolyte, stables en son contact et lors du cyclage, avoir une grande surface développée et une faible résistance interne (grande conductivité électronique).

Les électrolytes doivent être inerte vis-à-vis de l'électrode, peu inflammable, avoir une bonne mouillabilité vis-à-vis de l'électrode, bonne conductivité ionique, une faible viscosité et une large fenêtre de stabilité. Souvent, un compromis doit être trouvé entre ces différentes caractéristiques pour atteindre les meilleures performances.

III.2.4 Matériaux des électrodes

Les électrodes peuvent être fabriquées avec différentes matières actives (Carbone, oxydes métalliques, polymères conducteurs électroniques, ...).

Le carbone est la matière active la plus utilisée dans les supercondensateurs à double couche électrochimique [55]. En effet, c'est un matériau bas cout, avec une grande conductivité (jusqu'à 50 S.cm⁻¹) stable en température et résistant à la corrosion. Il peut se présenter sous de nombreuses formes structurales et morphologiques [53] et peut être issu de matériaux naturels organiques (noix de coco, déchets de tabac,...) ou de synthèse. Toutefois, le carbone active reste le plus utilise dans les supercondensateurs commerciaux grâce à son excellent rapport cout/performance. Sous formes dispersées, les carbones nécessitent la formation d'un film avec un liant⁸⁰, généralement du poly (fluorure de vinylidene) (PVDF), du poly (tetrafluoroethylene) (PTFE) ou de la carboxymethylcellulose (CMC). La surface spécifique du carbone, sa porosité (texture, distribution de taille de pore), sa purete, sa conductivité électronique et sa mouillabilite sont les parametres influencant les performances du supercondensateur.

La capacité augmente linéairement avec la surface développée aux électrodes. La texture de la porosité joue aussi un rôle important sur les performances du système car elle influence la conductivité ionique liée à la mobilité des ions dans les pores [59]. Il existe une large variété de carbones ayant une bonne conductivité et une grande surface spécifique qui peuvent être utilisés dans les supercondensateurs : oignons de carbone, nanotubes de carbone (NTC), graphène, carbones actives, carbones dérivés de carbure carbones issus de Template. La structure de ces différents types de carbone est illustrée Figure II- 7.

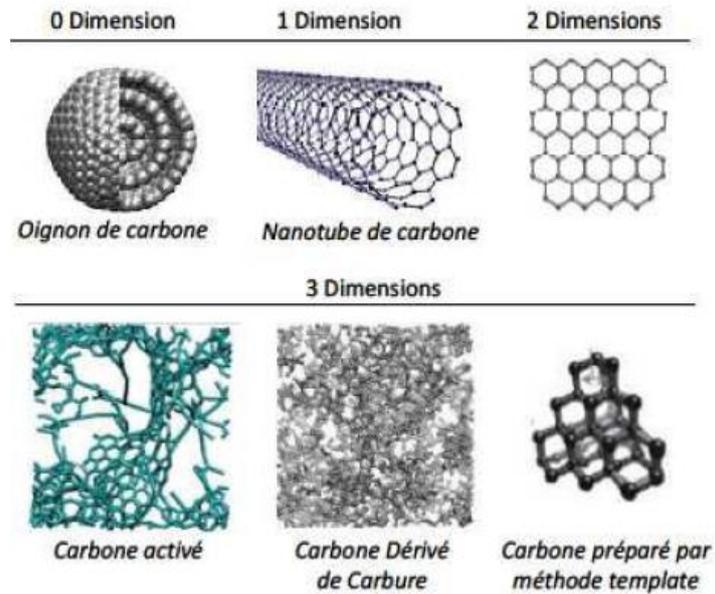


Figure II.7 : Schémas de la structure de différents carbones de grande surface spécifique utilisés dans les supercondensateurs [53].

Conclusion

Dans ce deuxième chapitre, nous avons présenté les différents dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie.

Je m'intéresserai plus en détail aux supercondensateurs et je décrirai tout particulièrement les ultracondensateurs à double couche (EDLC) et leurs grandeurs caractéristiques.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation

Introduction

La carbonisation hydrothermale à basse température du saccharose est une méthode de formation prometteuse pour des NMC de haute qualité afin de produire des nanomatériaux de carbone avancés, il est nécessaire de développer davantage cette méthode peu coûteuse, douce, verte, facile à réaliser et qui permet de synthétiser de grande quantité de NMC pour des applications à large spectre (traitement des eaux usées, détection des métaux lourds, stockage d'énergie).

Nous rapportons des études expérimentales de nanomousse de carbone produite à l'aide d'un réacteur hydrothermal autoclave avec une solution de sucrose et une petite quantité supplémentaire de naphthalène. Microscopie électronique à balayage (MEB), La diffraction de rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman ont servi à caractériser les échantillons de mousse.

I. La synthèse hydrothermale

I.1 Description de la méthode

La synthèse hydrothermale est un processus de cristallisation des substances en solution aqueuse à haute température et pression élevée, cette méthode peut être considérée comme une méthode de synthèse des monocristaux, la croissance des cristaux est réalisée dans un appareil constitué d'un récipient sous pression en acier appelé un autoclave, généralement un cylindre en acier à paroi épaisse avec un joint hermétique qui doit résister à des températures et des pressions élevées pendant de longues périodes de temps.

Les avantages du procédé hydrothermique par rapport aux autres types de croissance cristalline comprennent la capacité à créer des phases cristallines qui ne sont pas stables à la température de fusion [60]. La méthode hydrothermale utilise l'eau sous pression et température au-dessus de son point d'ébullition normal pour le but d'accélérer la réaction entre les solides, l'eau liquide ou vapeur sert comme un milieu de transmission de pression [61]. L'utilisation d'eau comme solvant et les basses températures, la synthèse hydrothermale est une méthode de choix pour l'obtention de produits purs et bien cristallisés.

I.2 Domaine d'application

Un grand nombre de composés appartenant à pratiquement toutes les classes ont été synthétisés dans des conditions hydrothermiques: éléments simples et complexes des oxydes, tungstates, molybdates, carbonates, silicates, germanates etc. La synthèse hydrothermique est habituellement utilisée pour cultiver synthétiquement du quartz, des pierres précieuses et d'autres monocristaux avec une valeur commerciale. Certains des cristaux qui ont été efficacement cultivés sont émeraude, rubis, quartz, alexandrite et d'autres. La méthode est révélée extrêmement efficace à la fois dans la recherche de nouveaux composés ayant des propriétés physiques spécifiques et dans l'enquête physicochimique systématique des systèmes complexes à composants multiples températures et pressions élevées. Les techniques hydrothermales ne se limitent pas seulement à la synthèse et à la croissance de matériaux conventionnels et avancés, mais prennent également une forme très large, couvrant plusieurs branches interdisciplinaires de la science et largement appliquées dans les domaines du traitement des déchets, imitant les processus géothermiques et biohydrothermiques.

II. Synthèse expérimentale

II.1 Elaboration des nanomousse de carbone

a) Le choix des réactifs

Les réactifs utilisés lors de la synthèse hydrothermale sont cités dans le tableau (III.1).

Tableau III.1 : Les réactifs utilisés lors des différentes synthèses

Nom Commercial	Formule chimique	Masse molaire	Etat physique
Saccharose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342,3 g/mol	Solide
Naphtalène	$C_{10}H_8$	128,171 g/mol	Solide

b) Préparation des nanomousse de carbone

Dans un bécher, on mélange 171 g de saccharose avec 100 ml d'eau dés ionisée. Le mélange est chauffé à feu doux voire moyen en le surveillant, et ce, jusqu'à ce qu'il atteigne la couleur désirée. 3 mg de poudre du naphthalène a été ajoutées sous agitation pendant 15 minutes. La température a été maintenue à 155 °C pendant 5 h à l'aide d'un cylindre de croissance. La poudre est récupérée après une purification avec l'eau dés ionisée, et un séchage aussi bien possible à un long duré.

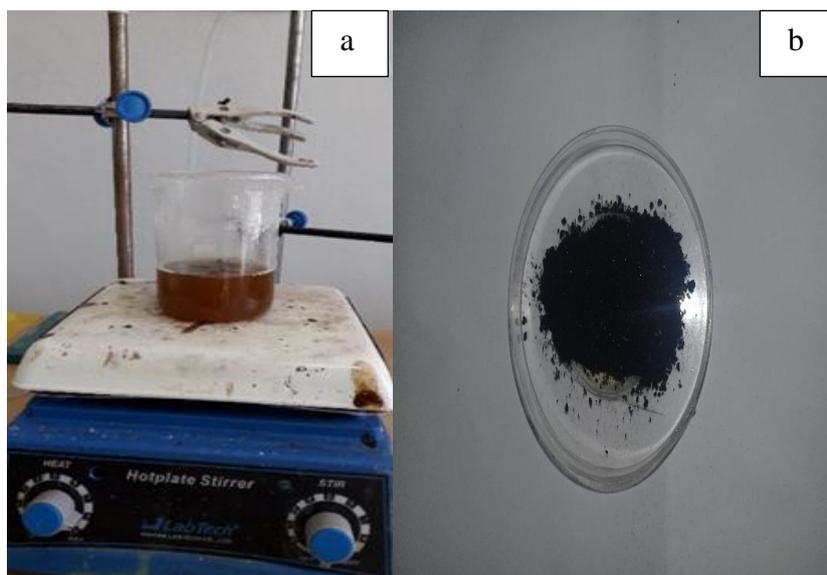


Figure III.1 : Photographie de la préparation de nanomousse avant et après séchage

Le mode opératoire suivi pour élaborer la nanomousse de carbone est résumé dans l'organigramme représenté par la figure (III.2).

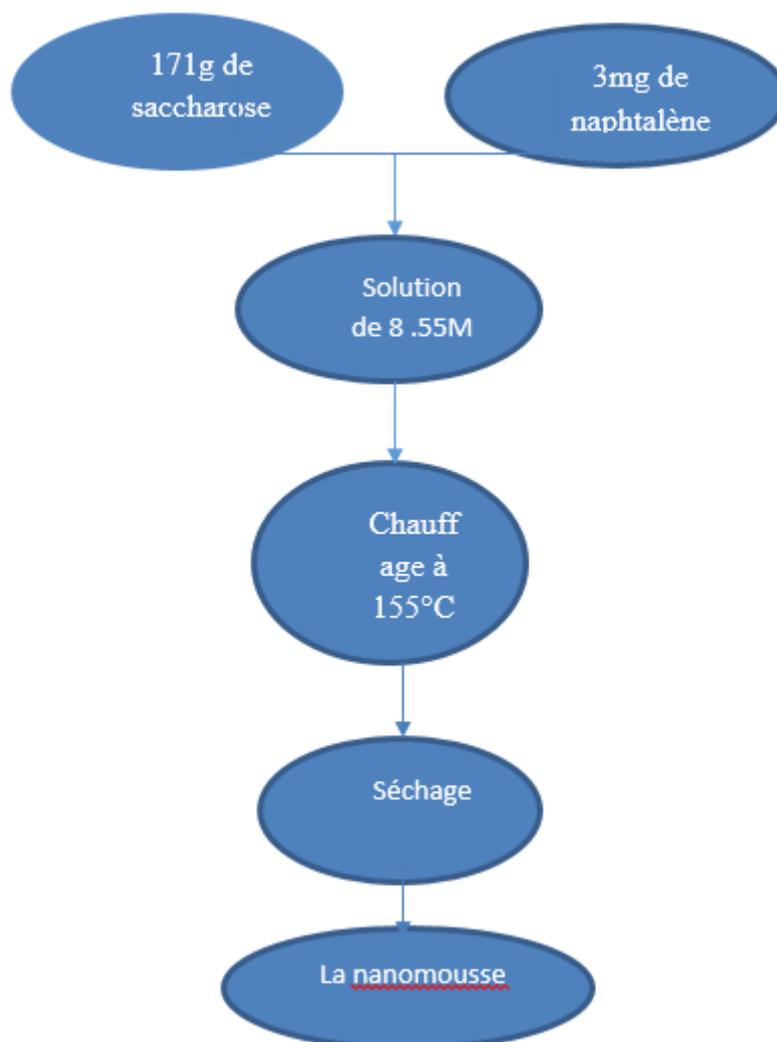


Figure III .2: Organigramme de synthèse par voie hydrothermale de nanomousse de carbone.

III. Analyse et caractérisation

III.1 Technique d'analyse

III.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage utilise un faisceau électronique, au lieu du rayonnement lumineux comme les microscopes optiques, et permet d'obtenir des images d'un objet de quelques dizaines de nanomètres. Ceci est impossible sous une lumière blanche, car l'objet observé doit au moins être deux fois plus grand que la longueur d'onde du rayonnement. Cette limite théorique est imposée par le critère de Rayleigh, et découle directement des relations d'incertitude de Heisenberg. Le microscope électronique à balayage consiste en l'analyse des électrons secondaires et rétrodiffusés issus du bombardement de l'échantillon par un canon à électrons. Ceux-ci sont soumis à une tension accélératrice de 10 à 20 kV.

Les électrons secondaires et rétrodiffusés viennent de la couche superficielle de l'échantillon. Ils sont de faible énergie et nécessitent donc d'être amplifiés avant de pouvoir être visualisés. Le phénomène de visualisation tridimensionnelle observé sur un cliché s'explique par l'accroissement du nombre d'électrons secondaires lorsque l'angle d'incidence des électrons sur la surface de l'échantillon diminue. C'est-à-dire que le nombre d'électrons réfléchis augmente sur les reliefs en arêtes et en pointes.

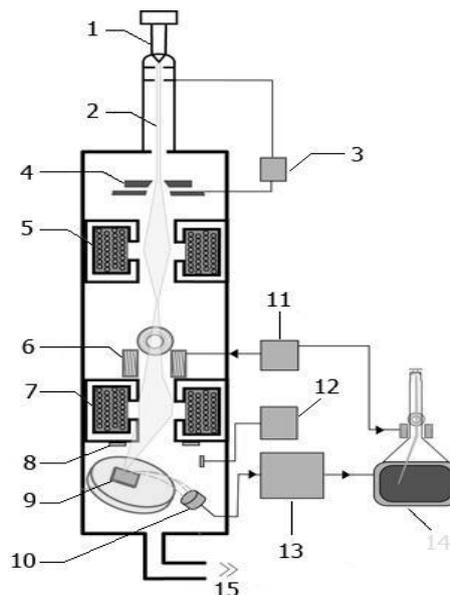


Figure III.3 : Microscopie Electronique à balayage [62].

- 1) Canon à électrons, 2) Faisceaux d'électrons, 3) Générateur de haute tension.
- 4) Diaphragme, 5) Lentille électromagnétique, 6) Bobine de déflexion,
- 7) Lentille électromagnétique, 8) Détecteur d'électrons rétrodiffusé, 9) Echantillon,
- 10) Capteur d'électrons secondaire, 11) Générateur de balayage, 12) Spectromètre X,
- 13) Amplificateur, 14) écran cathodique.

III.1.2 La diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallisés, elle permet également de confirmer l'état amorphe des matériaux non cristallins. Pour les matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent, les atomes s'organisent en plans réticulaires qui sont désignés par les indices (h, k, l) appelés indices de Miller [63].

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons électromagnétiques X de longueur d'onde (λ) connue sur un échantillon. Le faisceau est diffracté par les plans cristallographiques, on obtient une figure de diffraction constituée de pics caractéristiques des plans réticulaires diffractant. La position de chaque pic, c'est à dire l'angle de diffraction θ , dépend de l'orientation et de la distance réticulaire de la famille de plans diffractant. Cet angle vérifie la relation de Bragg :

$$2 d_{h,k,l} \sin \theta = n \lambda \dots\dots\dots (1)$$

d: Distance inter-réticulaire entre deux plans successifs

λ : Longueur d'onde des rayons X

θ : L'angle de diffraction

n: L'ordre de la diffraction

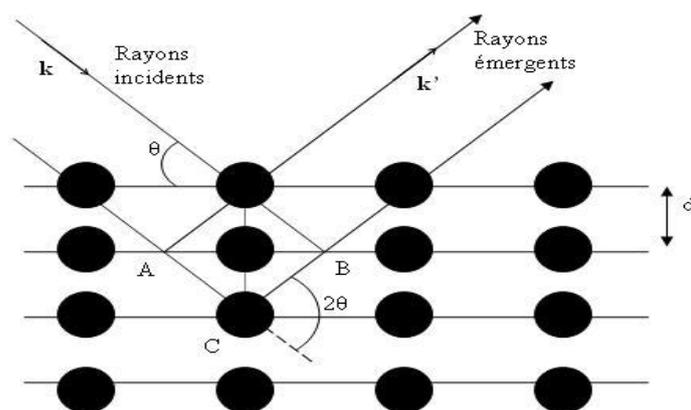


Figure III.4 : Schéma représentant l'application de la loi de Bragg [63].

III.1.3 Spectroscopie Raman

Principe

La spectroscopie de diffusion Raman est une technique d'analyse des modes de vibrations des liaisons. Elle est fondée sur le principe d'une diffusion inélastique de photons par les phonons du matériau. Les états vibrationnels sont reliés à la configuration des liaisons chimiques aussi bien dans un milieu cristallisé que dans un milieu amorphe.

Lors de l'interaction entre une onde électromagnétique et un solide, quatre phénomènes sont généralement considérés : la réflexion, l'absorption, la transmission et la diffusion. Le rayonnement global diffusé ne correspond qu'à une très faible fraction du signal incident ($I_{\text{diff}}/I_{\text{inc}} = 10^{-3}$). La majeure partie est diffusée de façon élastique, c'est-à-dire sans changement de fréquence et est appelée « diffusion Rayleigh ». Une infime proportion du rayonnement diffusé l'est de façon inélastique : c'est la diffusion Raman de l'ordre de 10^{-7} par rapport au faisceau incident (Figure III-5).

De manière très schématique, l'édifice atomique transite par un état d'énergie non défini élevé et redescend sur un niveau réel lorsqu'elle est excitée par un photon d'énergie $h \nu$. Seules les transitions vers les niveaux $\nu-1$, et $\nu+1$ sont possibles, ce qui amène à une diffusion de photons $h \nu$ (Rayleigh), $h (\nu - 1)$ (Raman Stokes) et $h (\nu + 1)$ (Raman anti-Stokes) avec une

probabilité beaucoup plus grande pour la diffusion Rayleigh. À basse température, les transitions anti-Stokes sont moins probables car elles nécessitent un peuplement des états excités. C'est pourquoi, les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes dans les conditions normales de température.

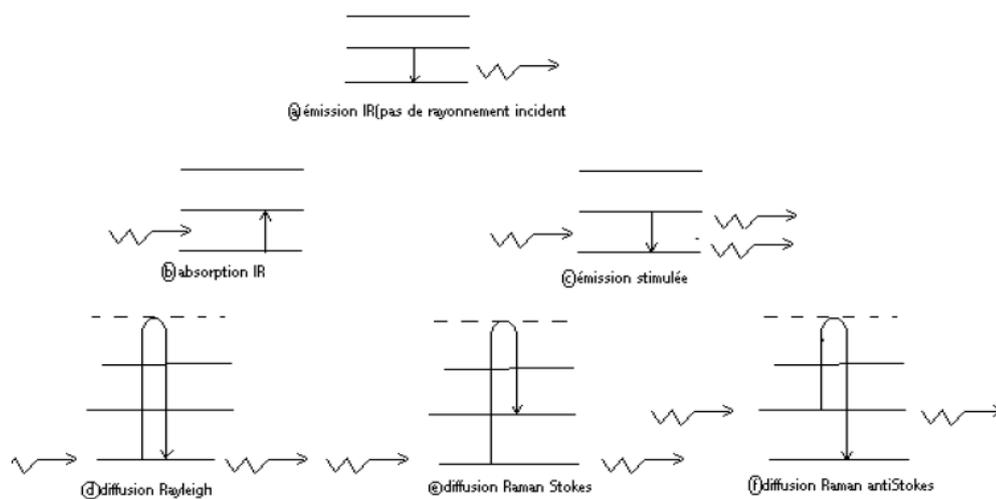


Figure III.5 : Interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle [64].

Le spectre Raman contient diverses informations qu'il est souhaitable de présenter de la manière la plus commode pour l'utilisateur. Chaque raie ou bande peut être caractérisée par :

- Sa position dans le spectre, que l'on peut relier à la fréquence propre d'un mode de vibration ;

- Son intensité, liée au nombre de molécules diffusantes ainsi qu'à la section efficace du mode de vibration considéré ;
- Son état de polarisation, qui renseigne sur la symétrie du mode correspondant ;
- Son profil, qui permet de comprendre ou de suivre les distributions d'interaction interatomiques possibles et la qualité de cristallinité [64].

III.2 Résultats et discussions

Malheureusement ce travail n'est pas complet. Il nous manque la caractérisation des échantillons.

Nous avons été contraints de stopper les expérimentations début mars pour partir en confinement à cause de la pandémie COVID19. Nous n'avons pas pu atteindre tous nos objectifs pour consolider nos premiers résultats probants.

Nous prenons un exemple des résultats obtenus par un travail qui a été réalisée par un groupe scientifique de l'université Bielefeld Allemagne.

5M de solution de saccharose et 3 mg de naphthalène ont été ajoutés, avec une température de recuit 155 °C et un durée de recuite de 5 h.

La figure au-dessous présente des images microscopie hélium-ion (HeIM) de la nanomousse de carbone, Champs de vue : a) 2 nm, b) 75 micron, c) 15 micron

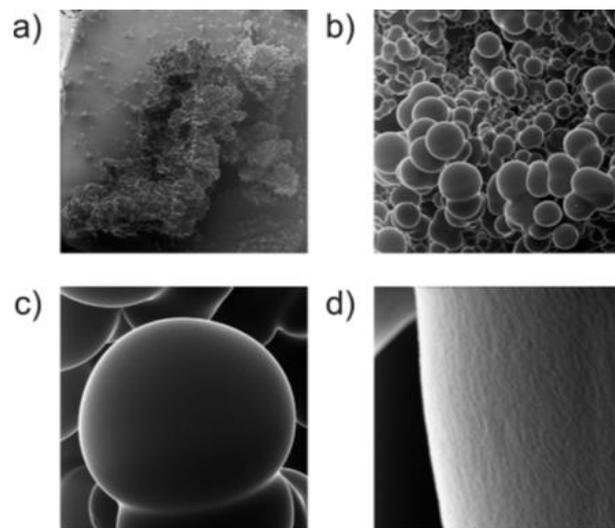


Figure III.6 : des images microscopie hélium-ion (HeIM) de la nanomousse de carbone, Champs de vue : a) 2 mm, b) 75 μm , c) 15 μm [65].

La figure 1a montre une image au microscope He-ion d'un échantillon de mousse avec un champ de vision de 2mm. On peut voir que la structure du matériau est assez uniforme, à ce niveau de grossissement.

La figure 1b montre une image de l'échantillon avec un champ de vision de 75 microns. À ce niveau de grossissement, l'échantillon est constitué de particules d'un diamètre compris entre ~3 et 15 microns. Les particules ont tendance à être sphérique, avec une excentricité proche de zéro, mais sont souvent regroupés formant des espèces plus grandes. .

Dans la figure 1c, l'un des micros perles est affiché agrandi, avec un champ de vision de 15 microns. Elle est parfaitement sphérique forme avec un bord pointu. Sur cette échelle de longueur enregistrée, la surface de la perle présente une apparence parfaitement lisse.

Cependant, avec un nouvel agrandissement et un nouveau ciblage du faisceau d'ions He (fig. 1d, avec un champ de vision de 1 micron), on peut observer une structure supplémentaire avec des caractéristiques aussi petites que ~25 nm de diamètre. Ceci peut être le diamètre des cavités dans la structure cellulaire de la mousse.

À cet égard, nous notons que la taille des pores pour les carbones nanopores se situe généralement entre 0,5 nm et 2 nm [66].

Le spectre Raman est donné par la figure au-dessous

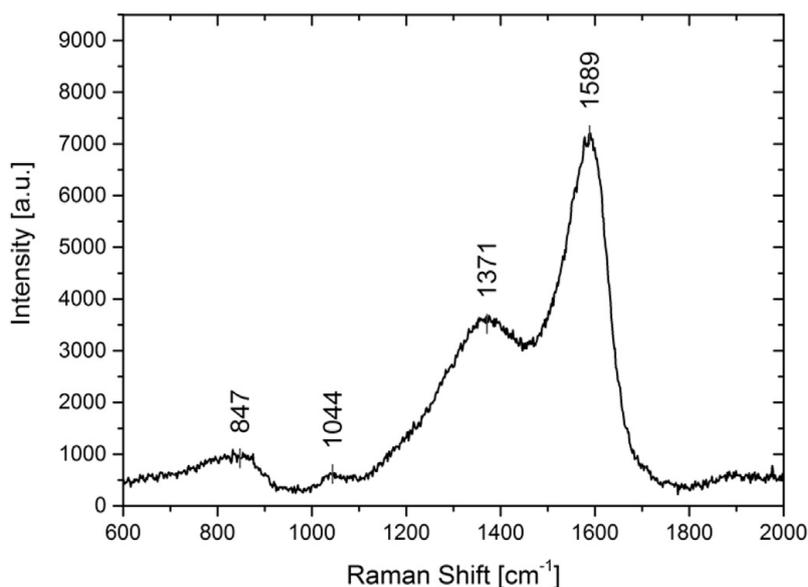


Figure III.7 : Spectre Raman dans la gamme de 750cm^{-1} à 2300cm^{-1} [66].

La figure 2 montre le spectre Raman de notre échantillon de mousse. Nous identifions les deux pics caractéristiques, la bande G à 1589 cm^{-1} et la bande D à 1371 cm^{-1} . La bande G apparaît avec une intensité beaucoup plus élevée que la bande D. Cette bande G intense indique la présence significative d'une structure de paroi graphique, probablement avec une épaisseur de couche simple ou de couche inférieure. Le nombre d'onde de la bande G observée (1589 cm^{-1}) est légèrement déplacé vers une valeur plus élevée que celle de celle de la bande G de graphite (1580 cm^{-1}), qui peut résulter de la courbure élevée d'une structure murale de graphène. L'intensité relativement faible de la bande D indique que les échantillons de nanomousse contiennent peu de carbones dans des hybridations autres que le sp^2 . Nous notons également que la tonalité de la bande D, la bande 2D, est habituellement située à environ 2700 cm^{-1} [67]. Dans notre échantillon, la bande 2D n'est pas présente dans le spectre étendu.

Conclusion

Le travail suggéré au départ dans le cadre de ce master est totalement expérimental, cependant avec la situation sanitaire et le départ en confinement après seulement un mois d'expérimentations, nous nous sommes trouvés obligés d'adapter nos travaux pour finaliser ce rapport.

Dans ce travail, nous avons élaboré la nanomousse de carbone par la méthode hydrothermale, qui est une méthode non-couteuse et facile à mettre en œuvre. De plus, la technique conduit directement à la nanomousse de carbone sans aucun traitement supplémentaire nécessaire. Ceci est important, car les matériaux nanocarbonés doivent souvent être purifiés après la synthèse. Par exemple, des méthodes de production telles que la décharge à l'arc et l'ablation au laser peuvent conduire à des sous-produits de suie de carbone, et une purification supplémentaire est nécessaire. La nano-mousse de nos études à une morphologie uniformément homogène et aucun post-traitement n'est nécessaire pour obtenir un produit de bonne qualité.

Conclusion générale

Les matériaux carbonés poreux sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles très variées tels que la catalyse, le stockage de l'énergie, la dépollution de l'eau et de l'air... C'est leurs propriétés physico-chimiques (forte capacité d'adsorption, faible densité, bonnes conductivités électriques et thermiques...) ainsi que la facilité de les préparer à un faible coût qui leur confèrent ce si grand attrait. Toutefois, certaines applications nécessitent non seulement un contrôle de leurs propriétés texturales, mais aussi de leur chimie de surface. Ainsi, de très nombreux procédés ont été développés pour produire des carbones avec des porosités et une chimie de surface « sur mesure » pour une application visée.

Dans ce mémoire, nous avons présenté quelques généralités sur les matériaux poreux donnant en premier lieu une description des notions de base sur la structure et la morphologie des matériaux poreux, classifications et leurs domaines d'application.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à une présentation générale sur les matériaux carbonés et les nanoparticules à base de carbone, nous avons exposé les différents procédés de synthèse des structures poreuse à base de carbone.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie et d'autre part, les dispositifs supercapacitifs et leur mécanisme de stockage, nous avons terminé ce chapitre avec la description des supercondensateurs à double couche (EDLC), leurs compositions, fonctionnements et leurs grandeurs caractéristiques.

Notre travail a consisté à l'élaboration de nanomousse de carbone produite à l'aide d'un réacteur hydrothermal autoclave avec une solution de sucrose et une petite quantité supplémentaire de naphthalène. Microscopie électronique à balayage (MEB), La diffraction de rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman ont servi à caractériser les échantillons de mousse.

Pour conclure, nous avons été contraints de stopper les expérimentations début mars pour partir en confinement à cause de la pandémie COVID19. Nous n'avons pas pu atteindre tous nos objectifs.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] IUPAC. Manual of Symbols and Terminology Appendix 2, Pt. 1. Colloid and Surface. Pure and Applied Chemistry, 31, 1972, 578.
- [2] Union, I., Pure, O. F. & Chemistry, A. Carta_de_Postdoc.pdf. 57, 603–619 (1985).
- [3] Cronstedt A.F., Kongl. Vetenskaps, Acad. Handl. Stockh., 17, 120 (1756).
- [4] members.aol.com/vbetz/Zeolites.html.
- [5] Gauthier WINÉ thèse de doctorat de L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG (Synthèse de zéolithe BETA sur du α -SiC et dans des nanotubes de carbone. Application à la réaction d'acylation de Friedel-Crafts) 2004.
- [6] Kresge C.T.; Leonowicz M.E.; Roth W.J.; Vartuli J.C. Beck J.S., Nature 1992, 359, 710- 712.
- [7] Beck J.S.; Vartuli J.C.; Roth W.J.; Leonowicz M.E.; Kresge C.T.; Schmitt K.D.; Chu C.T -W.; Olson D.H.; Sheppard E.W.; McCullen S.B. ; Higgins J.B. ; Schlenker J.L., J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 10834-10843.
- [8] N.Coustel, F. Di Renzo, F. Fajula ; Chem Commun., 967 (1994).
- [9] K.Teixeira da Silva de la salle, Approche thermodynamique et cinétique de l'extraction à deux phases aqueuses à l'aide d tensioactifs non ioniques, Thèse de doctorat, (2004).
- [10] A.S.Bagshaw, E.Prouzet, T.J.Pinnavaia. Science, 269, 1995,1242-1244.
- [11] Raquez JM, Deléglise M, Lacrampe MF, Krawczak P. Thermosetting (bio) materials derived from renewable resources: A critical review. Progress in Polymer Science, 35, 2010, 487.
- [12] Theloke J, Friedrich R. Compilation of a database on the composition of anthropogenic VOC emissions for atmospheric modeling in Europe Atmospheric Environment, 41, 2007, 4148-4160.
- [13] Ashford NA, Miller CS. Low-level chemical exposures: a challenge for science and policy. Environmental Science and Technology, 32, 1998, 508A-509A.
- [14] S. Bagshaw, F. Di Renzo, F. Fajula, Chem. Commun. 1996, 2209-2210.
- [15] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, Microporous Mesoporous Mater. 2004, 73, 3-14.

- [16] M. E. Davis, *Micropor. Mesopor. Mater.* 21 (1998) 173-182.
- [17] « Zeolites and Mesoporous Materials at the dawn of the 21st century », Eds A. Galarneau, F. Fajula, F. Di Renzo, J. Védrine, *Studies in Surface Science and Catalysis, Proceedings of the 13th International Zeolite Conference*, Elsevier Science 135 (2001).
- [18] P. Rocher, « Mémento roches et minéraux industriels : zéolithes naturelles », rapport BRGM (1995).
- [19] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, « Handbook of Zeolite Science and Technology », Ed M. Dekker, New York / Basel (2003).
- [25] Sano N, Wang H, Alexandrou I, Chhowalla M, Teo KBK, Amaratunga GAJ, Iimura K, 2002. Properties of carbon onions produced by an arc discharge in water. *Journal of Applied Physics*, 92 (5) : 2783-2788.
- [26] Hett A, 2004a. *Nanotechnology: Small matters, many unknowns*, Swiss Reinsurance Company, 57 p.
- [27] Aitken RJ, Creely KS, Tran CL, 2004. *Nanoparticles: An Occupational Hygiene Review*, Institute of Occupational Medicine, Health and Safety Executive (HSE), UK, Research Report 274, 113 p.
- [28] Pautrat JL, 2003. *Demain le nanomonde, Voyage au coeur du minuscule*. Paris, Fayard, 250 p.
- [29] Maynard AD, 2004. Nanotechnology – a new occupational health challenge for a new generation . *ICOH, Newsletter*, 2 (3) : 4-6.
- [30] Helland A, Wick P, Koehler A, Schmid K, Som C, 2007. Reviewing the Environmental and Human Health Knowledge Base of Carbon Nanotubes. *Environmental Health Perspectives*, 115 (8) : 1125-1131.
- [31] Health and Safety Executive (HSE), 2004b. Health effects of particles produced for nanotechnologies. HSE Hazard assessment document EH75/6, UK, Décembre 2004, 37 p.
- [32] A.V. Rode, et al., Electronic and magnetic properties of carbon nanofoam produced by high-repetition-rate laser ablation, *Appl. Surf. Sci.* 197 (2002) 644e649.

- [14] R. Blinc, et al., Carbon nanofoam as a potential hydrogen storage material, *Phys. Status Solidi B Basic Solid State Phys.* 244 (11) (2007) 4308e4310.
- [34] Gaffney, T. R., *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 1996, 1 (1), 69.
- [35] Yang, R. T., *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. Wiley-Interscience, New York: 2003.
- [36] Marsh, H.; Rand, B., *Carbon* 1971, 9 (1), 63.
- [37] Py, X.; Goetz, V.; Plantard, G., *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 2008, 47 (3), 308.
- [38] Py, X.; Guillot, A.; Cagnon, B., *Carbon* 2004, 42 (8-9), 1743.
- [39] Kawabuchi, Y.; Kawano, S.; Mochida, I., *Carbon* 1996, 34 (6), 711.
- [40] Kawabuchi, Y.; Oka, H.; Kawano, S.; Mochida, I.; Yoshizawa, N., *Carbon* 1998, 36 (4), 377.
- [41] Ozaki, J. et al. *Carbon N. Y.* 35, 1031–1033 (1997).
- [42] Al-Muhtaseb, S. A. & Ritter, J. A. *Adv. Mater.* 15, 101–114 (2003).
- [43] Job, N. et al. *Carbon N. Y.* 43, 2481–2494 (2005).
- [44] C. LARGEOT, Thèse de Doctorat , Université Toulouse III - Paul Sabatier. (2009).
- [45] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nature Material*, 7 (2008) 845.
- [46] K. Robert , Thèse de Doctorat , Université de lille (2018).
- [47] Miller, J. M. & Sartorelli, G. Battery and ultracapacitor combinations - Where should the converter go 2010 IEEE Veh. Power Propuls. Conf. VPPC 2010 (2010), doi:10.1109/VPPC.2010.5729216.
- [48] Energy, Basic Resarch Needs for Electrical Energy Storage - Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Electrical Energy Storage (April 2007).
- [49] <http://www.leblogauto.com/2007/12/les-concepts-michelin-en-video.html>. Consulté le 21 aout 2020.
- [50] http://www.bombardier.com/files/fr/supporting_docs/Mitrac_ES_en.pdf. Consulté le 21 aout 2020.
- [51] <http://www.autobloggreen.com/tag/hybrid%20bus/>. Consulté le 21 aout 2020.
- [52] C. Largeot, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France (2009).
- [53] J. Segalini, Thèse, CIRIMAT, (2012).
- [54] F.Thissandier, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France (2013).
- [55] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors , Scientific Fundamentals and*

- Technological Applications (1999).
- [56] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, *Journal of Power Sources*, 157 (2006) 11.
- [57] R. Kotz, M. Carlen, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2483.
- [58] P. Simon, Y. Gogotsi, *Carbon Nanotubes*, 46 (2013) 5.
- [59] E. Frackowiak, F. Beguin, *Carbon*, 39 (2001) 937.
- [60] K.Ariga, *Manipulation of Nanoscale Materials*, The Royal Society Chemistry 2012.
- [61] A.R.West,*Solid State Chemistry and Its Applications*, John Wiley Sons Ltd 1984.
- [62] CHALAL Nabila, « Utilisation des matériaux siliciques mésoporeux : Elimination et piégeage des contaminants ».Thèse de doctorat .Université d’Oran.Soutnue Juin 2015.
- [63] A.Khan, R.Younas, R. Chong “ A chemical reduction approach to the synthesis of copper Nanoparticles” *Int Nano Lett* .2016. 6.21–26.
- [64] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelincourt et F. Fillaux « Spectrométrie Raman », *Techniques de l’ingénieur*, P 2865.
- [65] Shelby Taylor Mitchell , Natalie Frese , Armin Golzhauser , Amanda Bowers , Klaus Sattler , « Ultralight carbon nanofoam from naphtalene-mediated hydrothermal sucrose carbonization », *carbon*,vol.95 ,p .434-441,déc.2015.
- [66] M.J. Bleda-Martinez, et al., Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials, *Carbon* 44 (13) (2006) 2642e2651.
- [67] M. Sarno, et al., A study of the key parameters, including the crucial role of H-2 for uniform graphene growth on Ni foil, *J. Mol. Catal. A Chem* 366 (2013) 303e314.

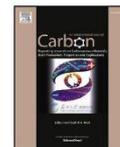
Résumé : Nous rapportons des études expérimentales de nanomousse de carbone produite à l'aide d'un réacteur hydrothermal autoclave avec une solution de sucrose et une petite quantité supplémentaire de naphthalène. La microscopie électronique à balayage (MEB) la spectroscopie Raman et la diffraction des rayons (DRX) ont servi à caractériser les échantillons de mousse. Elles montrent une bonne cohérence dans la micro/nanostructure ainsi que dans la constitution élémentaire. Les études au niveau du noyau des vibrations et des électrons suggèrent une structure cellulaire. Nous concluons que le traitement hydrothermique assisté par le naphthalène du saccharose est une méthode utile pour produire des nanomousse de carbone de haute qualité.

Mot clé : Nanomousse, carbone , hydrothermal

Abstract: We report experimental studies of carbon nanofoam produced using a hydrothermal autoclave reactor with a sucrose solution and a small added amount of naphthalene. Scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy and x ray diffraction (DRX) were used to characterize the foam samples. These show good consistency in the micro/nanostructure as well as in the elemental constitution. Vibrational and electron core-level studies suggest an open cellular structure. We conclude that naphthalene-assisted hydrothermal processing of sucrose is a useful method to produce high quality carbon nanofoams.

Keywords: Nanofoam, carbon, hydrothermal

Annex



Ultralight carbon nanofoam from naphthalene-mediated hydrothermal sucrose carbonization



Shelby Taylor Mitchell^a, Natalie Frese^b, Armin Götzhäuser^b, Amanda Bowers^a, Klaus Sattler^{a,*}

^a Department of Physics and Astronomy, University of Hawaii, 2505 Correa Road, Honolulu, HI 96822, USA

^b Faculty of Physics, University of Bielefeld, D-33501 Bielefeld, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 May 2015
Received in revised form
27 July 2015
Accepted 2 August 2015
Available online 7 August 2015

ABSTRACT

We report experimental studies of carbon nanofoam produced using a hydrothermal autoclave reactor with a sucrose solution and a small added amount of naphthalene. The foam has an average density of 85 mg/cc and is uniform in its appearance. He-ion microscopy (HeIM), Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to characterize the foam samples. These show good consistency in the micro/nanostructure as well as in the elemental constitution. The vibrational and electron core-level studies suggest an open cellular structure with curved graphene walls and basal-plane oxide groups. We conclude that naphthalene-assisted hydrothermal processing of sucrose is a useful method to produce high-quality carbon nanofoams.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Nanofoams from various materials have been synthesized in recent years. Among these are nanofoams from chemical elements such as copper [1], silicon [2], nickel [3], gold [4], and silica [5]. Also, various types of polymeric nanofoams have been produced since their first synthesis in 1994 [6]. In addition, nanocomposite foams have been investigated [7] which are interesting due to their superior mechanical and thermal properties. Cu-nanofoams were studied with respect to their possible use in energy applications [1].

There is an intense interest in nanocarbon for a variety of engineering applications. Nanocarbon materials are thermodynamically stable in different polymorphs which can adopt a wide range of crystalline and non-crystalline structures with very interesting properties. This is because of carbon's ability to form sp^1 - (polymeric-type), sp^2 - (graphite-like), and sp^3 - (diamond-like) hybridized bonds. Noncrystalline carbons usually are intermediate between diamond and graphite since they contain variable amounts of sp^3 - and sp^2 -type atoms. Hybrid graphite-diamond structures have been theoretically developed [8], in particular for the understanding of glassy carbons, carbon blacks, and diamond-like carbon films [9]. The properties of these materials depend very

strongly on the sp^3/sp^2 ratio [10]. Mass densities typically range from $\sim 3.5 \text{ g cm}^{-3}$ for diamond to about 1 g cm^{-3} for noncrystalline carbon films.

Carbon nanofoam (CNFM) was first produced in 2002 by high-repetition-rate laser ablation of a glassy carbon target in an Argon atmosphere [11]. The foams were found to have very low densities and high electrical resistivity. Carbon nanofoam has been considered as a potential hydrogen storage material [12] and as cathode materials for metal-air batteries [13]. It was found that this material contains both sp^2 and sp^3 bonded carbon atoms. It was suggested that the foams consist of graphite-like sheets with hyperbolic curvature, similar to the structure of "schwarzite". Surprisingly, ferromagnetism was found for some of the foams up to 90 K, with a narrow hysteresis curve and a high saturation magnetization [14]. Also, catalytic applications have been reported using carbon nanofoams [15]. Atomistic simulations of carbon nanofoams reveal a low-density nanoporous material [16]. A nanofoam-related structure has also been suggested for carbon nanotube aerogels [17]. Such carbon structures with complex topology related to the coexistence of both sp^2 and sp^3 hybridized atoms, have attracted considerable interest in recent years [18].

Porous carbon materials are usually produced by chemical [19,20] or physical [21] routes. Among these, the mesoporous and nanoporous carbons are attractive materials for a number of different applications, such as methane gas storage [22], hydrogen storage [23], as electrodes in supercapacitors [24,25], and as

* Corresponding author.
E-mail address: sattler@hawaii.edu (K. Sattler).

matrixes incorporating metal particles for highly efficient catalysts [26,27]. Porous carbon frameworks are also considered for capacitive deionization [28], as sensors for metal ions [29] or as hosts for the confinement of molecules [30].

In this work we report on the study of carbon nanofoams produced by hydrothermal processing of sucrose. Hydrothermal carbonization (HTC), most often applied to biomass processing [31], is an aqueous-phase route to produce carbon materials. High temperature/high pressure (HTHP) synthesis has been shown to lead to the production of a variety of carbon nanomaterials [32]. Separation of carbon species in structural and chemical pure form is usually required but is often difficult to achieve. Our method of hydrothermal processing reveals samples with uniform microstructure as recorded by helium ion microscopy (HeIM). Raman spectra show the typical carbon G and D peaks, no structure in the 2D and 2G overtone range, but two peaks in the 700–1200 cm^{-1} range. The deconvoluted XPS spectra show three C1s peaks which we assign to sp^2/sp^3 hybrid, C–OH, and C=O positioned carbon atoms. In the O1s energy range, we identify three spectral features, corresponding to oxygen bonded to aromatic (sp^2), aliphatic (sp^3), and to carbon atoms in C=O bonds, with the latter presumably from oxygen attached to carbons to the graphene-type basal-plane of the cellular walls.

2. Instruments and methods

2.1. Hydrothermal synthesis

A 130 ml stainless steel autoclave was filled with a 5-molar sucrose solution, and 3 mg of naphthalene was added. The autoclave then was tightly sealed and connected to the heating supply. Subsequently the autoclave was kept at 155 °C for 5 h. After cooling and opening, we extracted the foam which had formed in the container. Then we separated the foam from the remaining sucrose solution by rinsing the samples in hot water. After drying the samples, their mass density was determined using a high-precision balance and a pre-defined volume container. The density was determined for several samples from the same experimental run. The determined value gives an average of three measurements with a standard deviation of 0.8%.

2.2. Helium ion microscopy

Helium ion microscopy images were obtained using the ORION PLUS (Carl Zeiss) with an acceleration voltage of 34.9 eV and a beam current of 0.6 pA. Secondary electrons were detected and an electron flood gun was used to compensate charging of the uncoated samples. The foam was attached to the HeIM sample holder using conductive carbon pads.

The helium ion microscope is a powerful instrument for structure research [33]. It produces a high-brightness, low-energy-spread, subnanometer-size beam for imaging. A beam of He ions with a diameter of typically less than one atom is focused onto the substrate under investigation and the image is provided either by ionoluminescence [34], Rutherford backscattering of the ions, or secondary electron emission [35]. The high resolution is possible due to the small subsurface ion beam spread [36]. Due to its very high brightness it is particularly suitable for the imaging of low-mass elements such as carbon. Besides imaging, elemental analysis can be achieved with the He-ion microscope [37]. In this work we use the secondary electron emission setup for imaging of our samples.

2.3. Raman spectroscopy

Raman spectra were recorded using a micro Raman spectrometer (LabRAM ARAMIS) operated in the backscattering mode. Measurements were performed with a blue diode laser at 473 nm, a 10× microscope objective and a thermoelectrically cooled CCD detector. The foam was mounted on conductive carbon tape.

In Raman spectroscopy, vibrational modes are studied by measuring the energy of photons scattered from a sample which is exposed to laser light. Raman spectra of bulk carbon materials typically consist of a graphitic or G-band, and disorder from defects and from the surface results in the D-band. By determining the ratio between these two bands ($I_D:I_G$), a quantitative measure of defect density can be obtained. In addition, this intensity ratio can be used to determine the degree of graphitization of a sample.

2.4. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

X-ray photoelectron spectroscopy was performed in a multi-chamber UHV system (Multiprobe, Omicron) at a chamber pressure below 10^{-9} mbar. Monochromatic Al K α irradiation, an electron analyzer (Sphera) with a resolution of 0.9 eV, and an emission angle of 20° were used. The foam was attached to the XPS sample holder by conductive carbon tape. For deconvolution of XP peaks a Shirley background and symmetric Voigt functions were employed.

XPS measures surface composition by determining the binding energy of photoelectrons ejected when a material is irradiated by X-rays. The surface sensitivity of XPS is derived from the small (<10 nm) inelastic mean free path of the ejected photoelectrons. This allows the elemental composition of the near surface region to be quantified.

In addition to compositional analysis, XPS can also provide information on the chemical environment of atoms based on the peak-fitting of the spectral envelopes. This capability stems from the fact that, although a photoelectron's binding energy is largely determined by the element from which it originates, binding energies are also influenced by the local chemical environment (e.g., for carbon atom: C–C, C=C, C–O, C=O).

XPS has been used for a large variety of carbon materials, such as nanostructured carbon films [38], carbon nanowall films [39], diamond-like carbon films [40], amorphous carbon [41], tetrahedral amorphous carbon films [42], nanoporous carbon [43], carbon black [44], activated carbon [45], or carbon nanotubes [46]. The XPS is an excellent instrument for chemical structure analysis [47], in particular for the study of the chemical states with emphasis on the sp^2/sp^3 hybridization ratio [41].

3. Results

3.1. Density

The density of the foam was obtained from averaging the data using various foam samples of the same batch. This resulted in an average density of 0.085 g cm^{-3} . This value is distinctively below the densities of diamond (3.515 g cm^{-3}), graphite (2.267 g cm^{-3}), amorphous carbon (1.8–2.1 g cm^{-3}), or carbon nanotubes (1.6 g cm^{-3}) [48].

Various types of 'ultralight carbons' have been fabricated with densities typically between 100 and 300 mg cm^{-3} . Among these are carbon aerogels [49–51], nanoporous carbons [52], amorphous carbon nanoparticles [53,54], carbon nanotube scaffolds [55], and carbon foams [56,57]. The densities of these carbon materials are significantly different from 'heavy carbons' such as pristine graphite (2.26 g cm^{-3}), DVD grown carbon films (2.14 g cm^{-3}) [58], or carbon nanotube forests (1.6–0.38 g cm^{-3}) [59]. Some

techniques allow the production of carbons in a wide density range ($0.20\text{--}1.4\text{ g cm}^{-3}$ [60]).

3.2. Microscopy

Fig. 1a shows a He-ion microscopy image of a foam sample with a 2 mm field of view. It can be seen that the structure of the material is quite uniform, at this level of magnification. Fig. 1b shows an image of the sample with a 75 micron-sized field of view. At this level of magnification, the sample consists of particles with diameters between ~ 3 and 15 microns. The particles tend to be spherical, with an eccentricity close to zero, but are often coalesced forming larger species. In Fig. 1c, one of the micropearls is shown enlarged, with a 15 micron field of view. It has a perfectly spherical shape with a sharp edge. On this recorded length scale, the surface of the pearl shows perfectly smooth appearance. However, with further magnification and refocusing of the He ion beam (Fig. 1d, with 1 micron field of view), additional structure can be observed with features as small as $\sim 25\text{ nm}$ in diameter. This may be the diameter of the cavities in the cellular structure of the foam. However, HeIM does not seem to resolve fully the individual pores of the foam. In this respect we note that pore sizes for nanoporous carbons are typically between 0.5 nm and 2 nm [61].

3.3. Raman spectroscopy

Raman spectroscopy is a powerful technique for the characterization of carbon nanomaterials and can be used to distinguish between ordered and disordered atomic structure. The typical features for carbon in Raman spectra are the G band at wavenumbers around 1580 cm^{-1} and the D band at around 1350 cm^{-1} . The G band is usually assigned to E_{2g} phonons of $C\text{ sp}^2$ atoms, and the D band is due to the breathing mode of k-point phonons of A_{1g} symmetry [62]. The G band may also contain signatures from polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), often the precursors in the growth of graphitic particles [63]. Carbon stretch vibrations in benzene result in a peak at 1588 cm^{-1} [64], and PAH signatures are at similar wavenumbers.

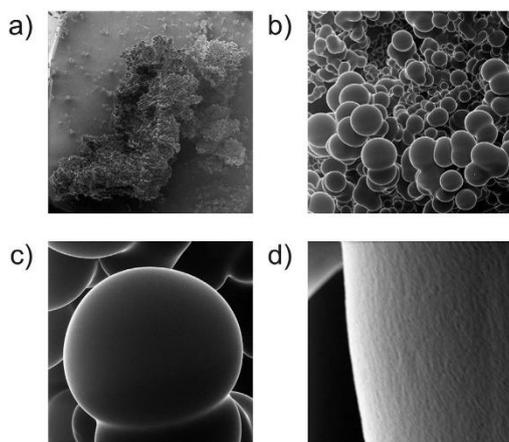


Fig. 1. Helium-ion microscopy (HeIM) images of carbon nanofoam. Fields of view: (a) 2 mm, (b) 75 μm , (c) 15 μm , showing a single micropearl, and (d) 1 μm , showing a micropearl with internal structure.

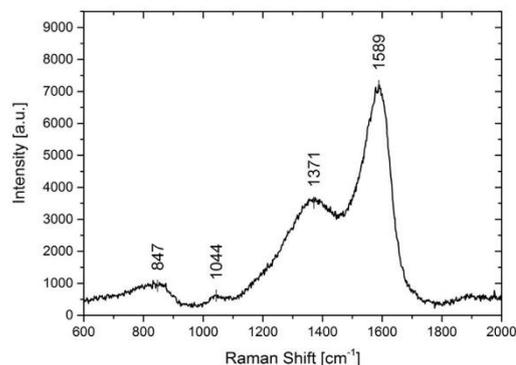


Fig. 2. Raman spectrum in the wavenumber range 750 cm^{-1} to 2300 cm^{-1} .

Fig. 2 shows the Raman spectrum of our foam sample. We identify the two characteristic peaks, the G band at 1589 cm^{-1} and the D band at 1371 cm^{-1} . The G band appears with much higher intensity than the D band. Such intense G band indicates the significant presence of a graphitic wall structure, presumably with single- or few-layer thickness. The wavenumber of the observed G band (1589 cm^{-1}) is slightly shifted to a higher value compared to that of the graphite G band (1580 cm^{-1}), which may result from high curvature of a graphene wall structure. The relatively low D-band intensity indicates that the nanofoam samples contain few carbons in hybridizations other than sp^2 . We further note that the overtone of the D band, the 2D band, is usually located at about 2700 cm^{-1} [65]. In our sample, the 2D band is not present in the extended spectrum.

3.4. XPS

XPS is a powerful method to investigate the character of the near-surface region of carbonaceous materials. It is a surface sensitive method in which the core level chemical shifts are measured. This is valuable for understanding the local environment of an atom, for example in finding whether a carbon allotrope is sp^3 or sp^2 bonded. Apart from the chemical shift, the XPS investigation can provide useful information such as elemental composition, degree of disorder, compound formation, and surface functional groups.

Using XPS, the identity and concentration of oxygen-containing functional groups can, in principle, be obtained from spectral deconvolution of the C1s and O1s XPS regions. Unambiguous spectral deconvolution is, however, often complicated by the presence of different species (e.g., C–H, C–O, C=O, COOH) with similar binding energies. The C1s and the O1s spectral envelopes are typically broad and featureless due to both the proximity of the binding energies associated with different oxygen-containing functional groups and the limited resolution of typical energy analyzers.

In Fig. 3a and b, narrow-scan XPS spectra are provided for the C1s and O1s peak distributions, respectively. The two energy ranges cover the typical features present in the analysis of nanocarbon materials.

For the distribution in Fig. 3a we used three-curve fitting. We label the three peaks as C1, C2 and C3, and find the maxima and % areas at 285.0 eV (57.0%), 286.2 eV (32.0%), and 288.6 eV (11.0%), respectively. We assign the C1 peak to C–C bonds in a mixed sp^2 /

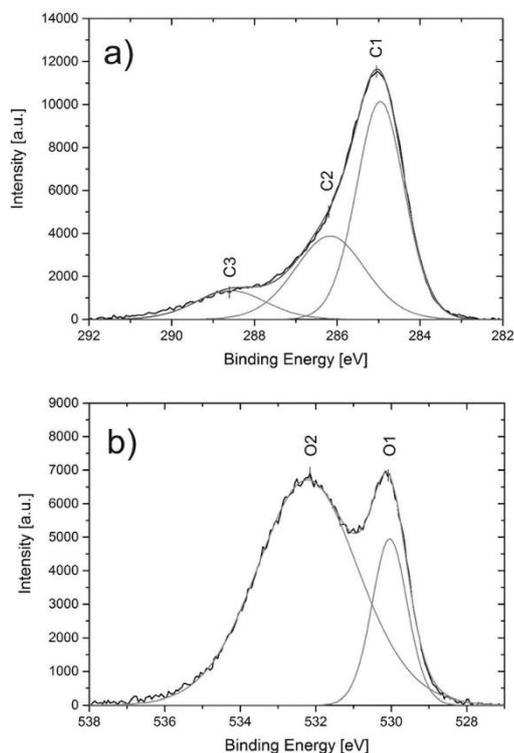


Fig. 3. XPS spectra showing the spectral regions of (a) C1s atomic carbon orbitals, and (b) O1s atomic oxygen orbitals.

sp^3 hybridization state since this peak is located between the graphite-type peak at about 284.3 eV and the diamond peak at about 285.5 eV. The C1 peak, with 57.0% area, gives the dominant contribution to the C1s region. The C2 and C3 peaks are assigned to carbon atoms in C–O and C=O bond configurations, respectively. The C–O peak has about half the area of the C–C peak, and the C=O peak a much smaller fraction.

The spectrum in Fig. 3b gives the distribution of the O1s core level energy with the oxygen atom in different bond environments. Application of two fitting curves gives the best results. Two peaks are identified, at 530.0 eV (O1) and at 532.2 eV (O2) with areas of 20.6% and 79.4%, respectively. We assign the broad peak, at 532.2 eV, to carbons in C–O bonds at sp^2 and sp^3 hybridized carbons, i.e. with the carbon atoms located in a diamond-graphite hybrid environment. The fact, that both, sp^2 - and sp^3 -related peaks are not separated in the O1s distribution suggests that there is no phase separation between sp^2 and sp^3 regions in the sample, a result which we also had obtain considering the location of the C1s C–C peak at 285.0 eV.

It has been reported that oxygen atoms in carbon materials with adsorbed water yield a peak in the 536–537 eV range (536 eV [96], 537.1 eV [66]). Since no such peak is found in our XPS spectrum, we conclude that the water from the sucrose/naphthalene solution has been completely extracted in drying the samples.

4. Discussion

We first discuss the Raman results. We find for our foam sample that the D and G bands are distinctively separated, different from the broad distribution of one unresolved peak observed for amorphous carbon [67]. This reveals that the foams have an ordered atomic structure.

In a survey, values for the G-band position between $\sim 1554\text{ cm}^{-1}$ and $\sim 1595\text{ cm}^{-1}$ have been given for a range of graphene-, nano-tube-, and fullerene-type carbon allotropes [68]. The G peak is positioned at 1581 cm^{-1} [68] in pristine graphite. However, it is usually shifted to higher values for the various nanocarbon materials. It was, for example, detected at 1593 cm^{-1} for carbon nanopearls [69], at 1591 cm^{-1} for carbon nanospheres [70] and 1595 cm^{-1} for graphene nanosheets [71]. The upshift of the Raman band has been attributed to highly-curved structures and small sizes of carbon species [68]. In our study of the carbon nanofoams we find the G band at 1589 cm^{-1} , which suggests that the nanofoam has a wall structure composed of curved graphene walls.

Numerous studies have shown that the D-band lies at $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ and is quite insensitive to the type of nanocarbons considered. It has been located at this value for porous carbon scaffolds (1350 cm^{-1} , [72]), disordered nanocarbons (1350 cm^{-1} , [73]), nanopearls (1350 cm^{-1} , [69]), carbon nanotubes (1349 cm^{-1} , [74]), and others. It was found at slightly higher values (1358 cm^{-1} , [75]) for cluster-assembled carbons, and at a lower value (1337 cm^{-1} , [70]) for carbon nanospheres. For the nanofoam sample in this study we find a value of 1371 cm^{-1} for the D band position which is consistent with the nanoporous structure of the foam having a curved and strained wall structure.

The characteristic Raman band has been observed at $\sim 1332\text{ cm}^{-1}$ for diamond films [76] and for nanocrystalline diamond [77]. In the case of phase separation, separate diamond and graphite areas would be present in the foam. However, no corresponding feature is found in the foam spectrum. We conclude that no indication for a phase separation of sp^2 and sp^3 regions is found.

We note that our foam samples show some structure in the Raman spectrum for wave numbers $\sim 1850\text{--}2140\text{ cm}^{-1}$, the range where features due to carbon chains are usually observed [73]. In this wavenumber range one expects a band originating from vibrations of carbon triple bonds, associated with the presence of conjugated polyacetylenic bonds with a distribution of chain lengths. The slightly enhanced intensity for wavenumbers $\sim 1850\text{--}2140\text{ cm}^{-1}$, displayed in Fig. 2, indicates that carbon triple bonds are included in the cell structure of the foam.

We don't have any indication for a 2D peak in our sample; if present, its intensity is below the noise level. The 2D band, located near 2700 cm^{-1} , gives a very strong peak for pristine graphene. However it is substantially reduced in finite graphene nanosheets [78]. Also, its intensity is sensitive to the degree of order in the sample. When exposed to Ar^+ -ion bombardment, this band significantly decreases, as shown in a study where the distance between ion impact-produced point defects was changed from 24 nm to 2 nm [79]. This reveals, that increasing degree of disorder leads to a suppression of the 2D band. Therefore, this band is usually not present in defective carbons such as graphene oxide and graphene aerogels [80]. Another property influencing the occurrence and height of the 2D peak is the curvature of the graphene network. It has been shown that the 2D peak becomes significantly lower when the diameter of a nanotube is reduced from 20 nm to 3 nm [81]. These results indicate that the nanofoams in our study have a strongly-curved defective graphene-type wall structure.

The nanofoam samples show features in the Raman spectrum in the wavenumber range of $800\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, as seen in Fig. 2 at

847.5 cm^{-1} and 1043.9 cm^{-1} . Two peaks in this range, at 860 cm^{-1} and 1100 cm^{-1} , have previously been observed for carbon onions [82]. A 1150 cm^{-1} mode has also been found for nanocrystalline diamond [83]. A peak at 1190 cm^{-1} was observed for amorphous hydrogenated carbon films produced by plasma deposition [84]. We conclude that our observed band at 847.5 cm^{-1} may originate from structures similar to carbon onions. The 1043.9 cm^{-1} band is well below the band for nanocrystalline diamond. Therefore there is no indication for a diamond-graphite phase separation in our samples.

Five bands characterize the Raman spectrum of naphthalene (C_{10}H_8); at 513.8 cm^{-1} , 763.8 cm^{-1} , 1021.6 cm^{-1} , 1382.2 cm^{-1} , and 1464.5 cm^{-1} [85]. The Raman spectrum of our foam sample does not show any sharp peaks at these wave numbers which points to complete carbonization of the naphthalene in the hydrothermal process of the sucrose/naphthalene solution.

Next we discuss the XPS results. Deconvolution of the C1s envelope for the nanofoams yields three peaks, labeled as C1, C2, and C3 in Fig. 3a. We attribute the C1 component to C–C bonds, the C2 and C3 peaks to C–O and C=O bonds, respectively.

We consider the location of the C1 core line. There is a general agreement (within ± 0.2 eV) about the binding energy of 284.3 eV for the 1s electron of a carbon atom in pristine graphite [86]. This binding energy is also found for a variety of C-based materials such as graphite oxide [87], multiwall carbon nanotubes [88], amorphous carbon films [89], carbon blacks [66], thin films of C_{60} [90], graphene [91], graphene oxide [92], and others. The location of this peak has been shown to be quite insensitive to strong changes in the carbon material's crystalline order. It was found, that with intense Ar^+ ion radiation of highly-oriented pyrolytic graphite (HOPG), the position of the C1 peak remained almost unchanged while the width (FWHM) changed significantly, from 0.6 eV to 1.5 eV [93]. Yet, small shifts to higher binding energies of 284.6 eV [94], 284.7 eV [95], and 284.8 eV [96] have been observed for various graphene oxide materials. In our studies of carbon nanofoams we also find an upward shift of the binding energy and observe the C–C peak at 284.96 eV. This indicates that the cellular walls of the foam in this study have structures related to graphene oxide.

This shift in binding energy may be explained by the presence of highly-curved and strained graphene walls in the foam structure. In fact, a value of 284.92 eV has been observed for strongly-curved single-wall carbon nanotubes [88]. The observed peak position is slightly below the sp^3 -originated C1s peak, which was found in the range of 285.2 eV–285.8 eV for diamond [97], hydrogenated amorphous carbon films [89], CVD diamond [89], and other diamond-like structures [98]. Therefore we suggest that the foam sample is characterized by a hybrid sp^2 - sp^3 structure of cavities with curved graphene sidewalls and with sp^3 bonds providing the links for the 3-dimensional graphene-like network. Hybrid graphene-diamond structures have been previously suggested by several research groups, with respect to their structural [99,100] and electronic [8] properties, and to their phase stability [101].

Another area of discussion is the width of the observed XPS peaks. For highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) the crystals have close-to perfect atomic structures and the C1s peak is narrow, with a FWHM of 0.45 eV [93]. In defect-free graphite the electronic environment is the same for all carbon atoms. Consequently, the XPS spectrum of HOPG shows a narrow peak. The width of the peak is related to the heterogeneity of the electronic environment of the carbon atoms. Differences in the nearest-neighbor configuration will slightly shift the binding energy and cause a broadening of the observed peak. For the foam sample we determine a full-width at half maximum (FWHM) of 1.4 eV. We explain this by the

heterogeneity of the hybrid structure containing sp^2 - and sp^3 -type carbon atoms without a major phase separation.

The C2 peak in the C1s distribution, at 286.2 eV, has an area of 32.0%. It has been assigned to C–OH bonds in a number of studies of graphene oxide with reported values of 286.4 eV [102] and 286.2 eV [96]. It is typically found in the range of 285.5 eV–287.5 eV with carbon samples prepared under various conditions [103]. The peak receives its relatively large width from the coexistence of carbons in sp^2 and sp^3 configurations.

The C3 peak, at 288.6 eV, has a relative area of 11.0% and can be associated with C=O and carboxyl (COOH) groups [98,99]. These two functional groups usually are strong features in graphene oxide [104]. The C3 peak in our sample is well below the peaks at 290.6 eV and 291.6 eV usually assigned to shake-up satellite ($\pi \rightarrow \pi^*$) and plasmon excitations, respectively [105]. In shake-up events the emission process is accompanied by the promotion of an electron in one of the highest occupied orbitals into one of the lowest unoccupied orbitals. This leads to a photoelectron emitted from the solid with lower kinetic energy and the appearance of a higher binding energy for the C1s state. The lack of a plasmon excitation feature shows the insulating character of the foam sample. Both excitations, characteristic for HOPG, do not appear to be present in our foam sample or are too weak to give a measurable signal in the XPS spectrum. In fact, these features, related to the perfect crystal structure of HOPG, disappear when HOPG is exposed to Ar^+ ion radiation, i.e. with increasing degree of disorder [86].

One of the main objectives in the synthesis of new carbon materials is to find allotropes composed of carbon atoms in combined hybridized states, such as sp - sp^3 , sp^2 - sp^3 , or sp - sp^2 - sp^3 . Also, carbon atoms may exist in intermediate states sp^n , where n is a fractional number, with $1 < n < 2$ for cyclo(N)carbons and $2 < n < 3$ for closed-frame structures [106]. On the other hand, two phases may coexist side by side in different areas of a sample. For example, self-formed C_{60} inclusions were found in hydrogenated carbon films [107]. In this respect, it is interesting to ask if there is phase separation between different hybridizations in the foam sample. For example, clusters of sp^3 -bonded carbons could be incorporated in a graphitic framework. If nanodiamond-type clusters were constituents of the sample, one should observe a narrow C1s peak according to these species. The 1s core level peak of pristine nanodiamonds was observed at 289.07 eV [108], which is about 3 eV above the sp^3 peak in bulk diamond. Since no such peak is seen in our XPS spectra, we can exclude that nanodiamond areas are part of the foam structure. The spectra rather indicate that the foam scaffold is made of mixed sp^2/sp^3 bonding in a graphite-diamond hybrid network.

Information provided by analysis of the O1s spectra can complement the information from the analysis of C1s spectra. We note that, because the O1s photoelectron kinetic energies are lower than those of the C1s, the O1s sampling depth is smaller, and therefore the O1s spectra are slightly more surface specific.

In Fig. 3b we display the O1s binding energy distribution in the 525 eV–545 eV region. The spectrum shows two main features; a broad peak with relative peak area of 79.4% centered at 532.2 eV and a narrow peak centered at 530.0 eV with 20.6 area%. The observed maxima are very close to those found for oxygen-treated carbon materials [109]. A peak at ~ 533 eV is usually assigned to oxygen atoms bonded to carbon through aromatic sp^2 orbitals. A peak at ~ 531 eV is usually attributed to oxygen bonded to carbon through aliphatic sp^3 orbitals. The assumption of the coexistence of two different oxygen functionalities in our sample is supported by the very broad O1s peak at 532.2 eV, with a FWHM of about 3 eV.

The O1 peak, at 530.0 eV, is narrow and rarely seen in carbon nanomaterials. However, it was observed in the studies of a single layer graphene on Cu foil [110] with oxygen atoms adsorbed to the

surface of the layer. In another study, this peak was found at 530.6 eV for graphene oxide and was assigned to oxygen atoms in C=O bonds [111]. It is commonly observed, that the basal plane of graphene in graphene oxide is functionalized mostly with epoxide and hydroxyl groups, and the edges with carbonyl and carboxyl groups. Therefore, for the foam samples in this study, we ascribe the peak at 530.0 eV to oxygen atoms bonded to the basal plane of graphene oxide walls forming the cavities of the nanoporous foam structure.

We note that the type of oxygen functionalities present at the carbon surface affects the electrochemical response of the carbon material. It has been found that microporous carbon materials cannot be fully wetted in aqueous solutions because of their hydrophobic character [112]. Higher oxygen content affects the electric field in the surface by changing local polarity, which leads to an increase of the interaction with water molecules [61]. The prospects of future applications of carbon nanofoams may depend on the type of oxygen functionalization in the foams, and basal-plane-attached oxygen atoms may play a significant role in determining the electrochemical properties.

It is not possible to directly determine if the micropores seen in the images of Fig. 1b are hollow with a thin graphite skin or if they are solid with a cellular structure of cavities on the nanometer scale. Both topologies could describe the ultralow density of the foam. However, since we don't observe any water or sucrose signatures in Raman and XPS spectra, the cellular structure with open channels to the periphery of the foam seems to better describe the foam morphology. These structures presumably have on the nanoscale the topology of "negative-curvature" carbons (NCCs) with graphene-thin walls, similar to 'schwartzites', with sp^2 and sp^3 carbons forming an aperiodic space structure. N-gons larger than hexagons may also contribute to the curved graphitic structure [113]. Basal-plane hydrogenation and oxidation of the graphene wall leads to out-of-plane corrugation and strain, as found in materials such as graphene oxide and graphane [114]. Similar structures seem to describe the walls of the nanofoams in this study.

5. Conclusion

We have shown with our investigations that a small amount of naphthalene added to an aqueous sucrose solution, processed in a hydrothermal reactor, leads to the formation of carbon nanofoam. No traces of sucrose and naphthalene are detected in the foam and we conclude that the sucrose/naphthalene solution has completely been carbonized. The obtained foam has a continuous structure and has ultralow mass density. He-ion microscopy studies show an assembly of micron-sized carbon pearls as the structure of the foam on the micrometer length scale. With further magnification, features on as small as ~25 nm are observed. A porous structure on the nanometer length scale is required in order to explain the ultralow density of the foam. Raman and XPS studies of the foam sample reveal the characteristic spectroscopic features of nanocarbons. In addition, detailed analysis shows that signatures from aromatic and aliphatic bonds are not separated but lead to combined peaks. This observation helps to better understand the topologically complex carbon foam structure. It indicates that there is no phase separation between graphite- and diamond-like regions and that the foams are structured as a network of carbons in a hybrid sp^2/sp^3 orbital configuration. Further, the Raman and XPS results suggest that on the nanometer scale the foams appear to be composed of a curved graphene scaffold with oxygen functional groups at the basal-plane of graphene. Neither water, sucrose, or naphthalene signatures are seen in the spectra which suggests that the foam morphology does not contain closed cavities but has channels open to the periphery of the sample. Such an open cellular structure might be useful for

future applications of the material as a hydrogen gas or biomedical liquid storage medium.

Acknowledgement

The authors thank Christof Neumann for technical help with the Raman spectrometer.

References

- [1] H. Jo, et al., Novel method of powder-based processing of copper nanofoams for their potential use in energy applications, *Mater. Chem. Phys.* 145 (1–2) (2014) 6–11.
- [2] M. Castro, et al., Pattern-wavelength coarsening from topological dynamics in silicon nanofoams, *Phys. Rev. Lett.* 112 (9) (2014).
- [3] Y.J. Fu, et al., Template-free synthesized Ni nanofoams as nanostructured current collectors for high-performance electrodes in lithium ion batteries, *J. Mater. Chem. A* 1 (34) (2013) 10002–10007.
- [4] M. Caro, et al., Radiation induced effects on mechanical properties of nanoporous gold foams, *Appl. Phys. Lett.* 104 (23) (2014).
- [5] A. Kurek, et al., Silica Nanofoam (NF) supported single- and dual-site catalysts for ethylene polymerization with morphology control and tailored bimodal molar mass distributions, *Macromolecules* 46 (23) (2013) 9197–9201.
- [6] S. Jayaraman, et al., High T(G) polyimide nanofoams derived from pyromellitic dianhydride and 1,1-bis(4-aminophenyl)-1-phenyl-2,2,2-trifluoromethane, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* 207 (1994), p. 20-POLY.
- [7] S. Tabandeh, F.A. Taromi, H. Nazockdast, Flexible polyurethane nano-composite foam: synthesis and properties, *Polym. Sci. Ser. B* 56 (5) (2014) 681–685.
- [8] F.J. Ribeiro, et al., Structural and electronic properties of carbon in hybrid diamond-graphite structures, *Phys. Rev. B* 72 (21) (2005).
- [9] C.Z. Wang, K.M. Ho, Structure, dynamics, and electronic-properties of diamond-like amorphous-carbon, *Phys. Rev. Lett.* 71 (8) (1993) 1184–1187.
- [10] O.S. Panwar, et al., XPS and XAES studies of as grown and nitrogen incorporated tetrahedral amorphous carbon films deposited by pulsed unfiltered cathodic vacuum arc process, *Appl. Surf. Sci.* 221 (1–4) (2004) 392–401.
- [11] A.V. Rode, et al., Electronic and magnetic properties of carbon nanofoam produced by high-repetition-rate laser ablation, *Appl. Surf. Sci.* 197 (2002) 644–649.
- [12] R. Blinc, et al., Carbon nanofoam as a potential hydrogen storage material, *Phys. Status Solidi B Basic Solid State Phys.* 244 (11) (2007) 4308–4310.
- [13] C.N. Chervin, et al., Carbon nanofoam-based cathodes for Li-O₂ batteries: correlation of pore solid architecture and electrochemical performance, *J. Electrochem. Soc.* 160 (9) (2013) A1510–A1516.
- [14] A.V. Rode, et al., Unconventional magnetism in all-carbon nanofoam, *Phys. Rev. B* 70 (5) (2004).
- [15] J. Garcia-Martinez, T.M. Lancaster, J.Y. Ying, Synthesis and catalytic applications of self-assembled carbon nanofoams, *Adv. Mater.* 20 (2) (2008) 288–292.
- [16] C. Mathioudakis, P.C. Kelires, Atomistic simulations of low-density nanoporous materials: carbon nanofoams, *Phys. Rev. B* 87 (19) (2013).
- [17] S. Charnvanichborikarn, et al., Nanoporous Cu-C composites based on carbon-nanotube aerogels, *J. Mater. Chem. A* 2 (4) (2014) 962–967.
- [18] Z. Zhu, et al., Topologically protected conduction state at carbon foam surfaces: an Ab initio Study, *Phys. Rev. Lett.* 112 (2) (2014).
- [19] B.B. Chang, et al., Synthesis of sulfonated porous carbon nanospheres solid acid by a facile chemical activation route, *J. Solid State Chem.* 221 (2015) 384–390.
- [20] L.Q. Duan, et al., Fabrication and electrochemical performance of nanoporous carbon derived from silicon oxycarbide, *Microporous Mesoporous Mater.* 202 (2015) 97–105.
- [21] S.I. Kim, et al., Making porous conductive carbon films with unbalanced magnetron sputtering, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54 (1) (2015).
- [22] X.Y. Zhu, Y.P. Zhao, Atomic mechanisms and equation of state of methane adsorption in carbon nanopores, *J. Phys. Chem. C* 118 (31) (2014) 17737–17744.
- [23] S. Leyva-Garcia, et al., New insights on electrochemical hydrogen storage in nanoporous carbons by in situ Raman spectroscopy, *Carbon* 69 (2014) 401–408.
- [24] R.S. Kalubarme, C.J. Park, P.M. Shirage, Two-dimensional mesoporous carbon electrode for high energy density electrochemical supercapacitors, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15 (2) (2015) 1253–1260.
- [25] J. Yin, et al., Meso- and micro-porous composite carbons derived from humic acid for supercapacitors, *Electrochim Acta* 136 (2014) 504–512.
- [26] L. Zhong, et al., Pd nanoparticles embedded in mesoporous carbon: a highly efficient catalyst for Suzuki-Miyaura reaction, *Catal. Today* 243 (2015) 195–198.
- [27] Y.B. Wang, H.Y. Zhao, G.H. Zhao, Iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbon as effective and stable heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of organic contaminants, *Appl. Catal. B Environ* 164 (2015) 396–406.

- [28] Y. Liu, et al., Porous carbon spheres via microwave-assisted synthesis for capacitive deionization, *Electrochim Acta* 151 (2015) 489–496.
- [29] D.L. Xiao, et al., Porous carbon quantum dots: one step green synthesis via L-cysteine and applications in metal ion detection, *RSC Adv.* 5 (3) (2015) 2039–2046.
- [30] F. Barroso-Bujans, et al., Intercalation and confinement of poly(ethylene oxide) in porous carbon nanoparticles with controlled morphologies, *Macromolecules* 47 (24) (2014) 8729–8737.
- [31] K. Tekin, S. Karagoz, S. Bektas, A review of hydrothermal biomass processing, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 40 (2014) 673–687.
- [32] A. Bazargan, et al., A review: synthesis of carbon-based nano and micro materials by high temperature and high pressure, *Ind Eng. Chem. Res.* 52 (36) (2013) 12689–12702.
- [33] N.P. Economou, J.A. Notte, W.B. Thompson, The history and development of the helium ion microscope, *Scanning* 34 (2) (2012) 83–89.
- [34] S.A. Boden, et al., Ionoluminescence in the helium ion microscope, *Microsc. Microanal.* 18 (6) (2012) 1253–1262.
- [35] K. Ohya, T. Yamanaka, Modeling secondary electron emission from nanostructured materials in helium ion microscope, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater.* Atoms 315 (2013) 295–299.
- [36] S. Sijbrandij, et al., Analysis of subsurface beam spread and its impact on the image resolution of the helium ion microscope, *J. Vac. Sci. Technol. B* 28 (6) (2010), C6F6–C6F9.
- [37] S. Sijbrandij, et al., Elemental analysis with the helium ion microscope, *J. Vac. Sci. Technol. B* 26 (6) (2008) 2103–2106.
- [38] P. Kerber, et al., Study of surface cleaning methods and pyrolysis temperatures on nanostructured carbon films using X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A* 30 (6) (2012).
- [39] A. Achour, et al., Electrochemical anodic oxidation of nitrogen doped carbon nanowall films: X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy study, *Appl. Surf. Sci.* 273 (2013) 49–57.
- [40] M. Tagawaa, et al., Synchrotron radiation photoelectron spectroscopy and near-edge X-ray absorption fine structure study on oxidative etching of diamond-like carbon films by hyperthermal atomic oxygen, *Appl. Surf. Sci.* 256 (24) (2010) 7678–7683.
- [41] R. Haerle, et al., sp(2)/sp(3) hybridization ratio in amorphous carbon from C 1s core-level shifts: X-ray photoelectron spectroscopy and first-principles calculation, *Phys. Rev. B* 65 (4) (2002).
- [42] B.K. Tay, et al., Investigation of tetrahedral amorphous carbon films using X-ray photoelectron and Raman spectroscopy, *Surf. Interface Anal* 28 (1) (1999) 231–234.
- [43] S.K. Gordeev, et al., Study of bonding in nanoporous carbon by X-ray photoelectron spectroscopy, *Mol. Mater.* 13 (1–4) (2000) 355–360.
- [44] M. Manickam, M. Takata, Electrochemical and X-ray photoelectron spectroscopy studies of carbon black as an additive in Li batteries, *J. Power Sources* 112 (1) (2002) 116–120.
- [45] K.V.V. Rao, et al., X-Ray Photoelectron spectroscopy studies on activated carbon prepared from rind of citrus nobilis, *Asian J. Chem.* 22 (6) (2010) 4377–4381.
- [46] S. Oida, F.R. McFeely, A.A. Bol, X-ray photoelectron spectroscopy study on Fe and Co catalysts during the first stages of ethanol chemical vapor deposition for single-walled carbon nanotube growth, *J. Appl. Phys.* 109 (6) (2011).
- [47] S. Takabayashi, et al., Chemical structural analysis of diamondlike carbon films with different electrical resistivities by X-ray photoelectron spectroscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (5) (2008) 3376–3379.
- [48] D.R. Lide, in: D.R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 86 ed, CRC Press, Boca Raton (FL), 2005.
- [49] J.Z. Feng, J. Feng, C.R. Zhang, Thermal conductivity of low density carbon aerogels, *J. Porous Mater.* 19 (5) (2012) 551–556.
- [50] J. Marie, et al., Highly porous PEM fuel cell cathodes based on low density carbon aerogels as Pt-support: Experimental study of the mass-transport losses, *J. Power Sources* 190 (2) (2009) 423–434.
- [51] B. Zhou, et al., Preparation of low density and high mesoporosity carbon aerogels by an organic/inorganic hybrid method, *New Carbon Mater.* 26 (2) (2011) 117–122.
- [52] L.J. Peng, J.R. Morris, Structure and hydrogen adsorption properties of low density nanoporous carbons from simulations, *Carbon* 50 (3) (2012) 1394–1406.
- [53] R.B. dos Santos, F.D. Mota, R. Rivelino, A theoretical evaluation of the effect of water on the electronic properties of low density amorphous carbon nanoparticles, *Carbon* 50 (8) (2012) 2788–2795.
- [54] Y.N. Feng, et al., Pore size controllable preparation for low density porous nano-carbon, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13 (10) (2013) 7012–7015.
- [55] S.J. Shin, et al., Robust nanoporous alumina monoliths by atomic layer deposition on low-density carbon-nanotube scaffolds, *Carbon* 73 (2014) 443–447.
- [56] S. Chaurasia, et al., Laser interaction with low-density carbon foam, *Pramana Journal Phys.* 75 (6) (2010) 1191–1196.
- [57] A. Zani, et al., Ultra-low density carbon foams produced by pulsed laser deposition, *Carbon* 56 (2013) 358–365.
- [58] T. Urakawa, et al., Mass density control of carbon films deposited by H-assisted plasma CVD method, *Surf. Coatings Technol.* 228 (2013) 515–518.
- [59] H. Sugime, et al., Growth kinetics and growth mechanism of ultrahigh mass density carbon nanotube forests on conductive Ti/Cu supports, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (17) (2014) 15440–15447.
- [60] R. Brandt, J. Fricke, Acetic-acid-catalyzed and subcritically dried carbon aerogels with a nanometer-sized structure and a wide density range, *J. Non-Cryst. Solids* 350 (2004) 131–135.
- [61] M.J. Bleda-Martinez, et al., Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials, *Carbon* 44 (13) (2006) 2642–2651.
- [62] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B* 61 (20) (2000) 14095–14107.
- [63] H. Hepp, K. Siegmann, K. Sattler, New aspects of growth mechanisms for polycyclic aromatic-hydrocarbons in-diffusion flames, *Chem. Phys. Lett.* 233 (1–2) (1995) 16–22.
- [64] J. Schwan, et al., Tetrahedral amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering and dc ion plating, *J. Appl. Phys.* 79 (3) (1996) 1416–1422.
- [65] M. Sarno, et al., A study of the key parameters, including the crucial role of H-2 for uniform graphene growth on Ni foil, *J. Mol. Catal. A Chem* 366 (2013) 303–314.
- [66] D. Pantea, et al., Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology, *Appl. Surf. Sci.* 217 (1–4) (2003) 181–193.
- [67] M. Chhowalla, et al., Evolution of sp(2) bonding with deposition temperature in tetrahedral amorphous carbon studied by Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 76 (11) (2000) 1419–1421.
- [68] S. Gupta, A. Saxena, Nanocarbon materials: probing the curvature and topology effects using phonon spectra, *J. Raman Spectrosc.* 40 (9) (2009) 1127–1137.
- [69] C.N. Hunter, et al., Tribological properties of carbon nanoparls synthesized by nickel-catalyzed chemical vapor deposition, *Tribol. Lett.* 30 (3) (2008) 169–176.
- [70] D. Yuan, et al., Preparation of monodisperse carbon nanospheres for electrochemical capacitors, *Electrochem. Commun.* 10 (7) (2008) 1067–1070.
- [71] G. Wang, et al., Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets, *J. Phys. Chem. C* 112 (22) (2008) 8192–8195.
- [72] M.T. Johnson, K.T. Faber, Catalytic graphitization of three-dimensional wood-derived porous scaffolds, *J. Mater. Res.* 26 (1) (2011) 18–25.
- [73] M.A. Pimenta, et al., Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (11) (2007) 1276–1291.
- [74] L. Ci, R. Vajtai, P.M. Ajayan, Vertically aligned large-diameter double-walled carbon nanotube arrays having ultralow density, *J. Phys. Chem. C* 111 (26) (2007) 9077–9080.
- [75] D. Bolgiaghi, et al., Pulsed laser deposition of glass-like cluster assembled carbon films, *Carbon* 43 (10) (2005) 2122–2127.
- [76] A.A. Zakhidov, et al., Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths, *Science* 282 (5390) (1998) 897–901.
- [77] J. Birrell, et al., Interpretation of the Raman spectra of ultranano-crystalline diamond, *Diam. Relat. Mater.* 14 (1) (2005) 86–92.
- [78] G.X. Wang, et al., Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets, *J. Phys. Chem. C* 112 (22) (2008) 8192–8195.
- [79] L.G. Cancado, et al., Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies, *Nano Lett.* 11 (8) (2011) 3190–3196.
- [80] M.A. Worsley, et al., High surface area, sp(2)-cross-linked three-dimensional graphene monoliths, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (8) (2011) 921–925.
- [81] E.F. Antunes, et al., Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes, *Carbon* 45 (5) (2007) 913–921.
- [82] D. Roy, et al., Characterisation of carbon nano-onions using Raman spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 373 (1–2) (2003) 52–56.
- [83] A.C. Ferrari, J. Robertson, Origin of the 1150-cm⁻¹ Raman mode in nano-crystalline diamond, *Phys. Rev. B* 63 (12) (2001).
- [84] J. Schwan, et al., Raman spectroscopy on amorphous carbon films, *J. Appl. Phys.* 80 (1) (1996) 440–447.
- [85] S. Fukura, et al., Factors determining the stability, resolution, and precision of a conventional Raman spectrometer, *Appl. Spectrosc.* 60 (8) (2006) 946–950.
- [86] G. Speranza, N. Laidani, Measurement of the relative abundance of sp(2) and sp(3) hybridised atoms in carbon based materials by XPS: a critical approach. Part I, *Diam. Relat. Mater.* 13 (3) (2004) 445–450.
- [87] S. Stankovich, et al., Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate), *J. Mater. Chem.* 16 (2) (2006) 155–158.
- [88] T.I.T. Okpalugo, et al., High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs, *Carbon* 43 (1) (2005) 153–161.
- [89] J. Filik, et al., XPS and laser Raman analysis of hydrogenated amorphous carbon films, *Diam. Relat. Mater.* 12 (3–7) (2003) 974–978.
- [90] N. Swami, H. He, B.E. Koel, Polymerization and decomposition of C-60 on Pt(111) surfaces, *Phys. Rev. B* 59 (12) (1999) 8283–8291.
- [91] S. Park, et al., Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets, *Chem. Mater.* 20 (21) (2008) 6592–6594.
- [92] C. Mattevi, et al., Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films, *Adv. Funct. Mater.* 19 (16) (2009) 2577–2583.
- [93] G. Speranza, N. Laidani, Measurement of the relative abundance of sp(2) and sp(3) hybridised atoms in carbon based materials by XPS: a critical approach. Part II, *Diam. Relat. Mater.* 13 (3) (2004) 451–458.
- [94] S.F. Pei, H.M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon* 50 (9) (2012) 3210–3228.
- [95] Y.P. Zhang, C.X. Pan, TiO₂/graphene composite from thermal reaction of graphene oxide and its photocatalytic activity in visible light, *J. Mater. Sci.* 46 (8) (2011) 2622–2626.

- [96] H.A. Becerril, et al., Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors, *ACS Nano* 2 (3) (2008) 463–470.
- [97] Y. Kawabata, J. Taniguchi, I. Miyamoto, XPS studies on damage evaluation of single-crystal diamond chips processed with ion beam etching and reactive ion beam assisted chemical etching, *Diam. Relat. Mater.* 13 (1) (2004) 93–98.
- [98] R. Sharma, et al., Effect of substrate bias on SE, XPS and XAES studies of diamond-like carbon films deposited by saddle field fast atom beam source, *Appl. Surf. Sci.* 220 (1–4) (2003) 313–320.
- [99] H.R. Karfunkel, T. Dressler, New hypothetical carbon allotropes of remarkable stability estimated by modified neglect of diatomic overlap solid-state self-consistent field computations, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (7) (1992) 2285–2288.
- [100] A.T. Balaban, D.J. Klein, C.A. Folden, Diamond graphite hybrids, *Chem. Phys. Lett.* 217 (3) (1994) 266–270.
- [101] K. Umamoto, et al., Carbon foam: spanning the phase space between graphite and diamond, *Phys. Rev. B* 64 (19) (2001).
- [102] K. Haubner, et al., The route to functional graphene oxide, *Chemphyschem* 11 (10) (2010) 2131–2139.
- [103] F.C. Tai, et al., Correlation between I-D/I-G ratio from visible Raman spectra and sp²/sp³ ratio from XPS spectra of annealed hydrogenated DLC film, *Mater. Trans.* 47 (7) (2006) 1847–1852.
- [104] A. Kaniyoor, et al., Wrinkled graphenes: a study on the effects of synthesis parameters on exfoliation-reduction of graphite oxide, *J. Phys. Chem. C* 115 (36) (2011) 17660–17669.
- [105] C. Moreno-Castilla, M.V. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marin, Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon* 38 (14) (2000) 1995–2001.
- [106] E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov, Classification schemes for carbon phases and nanostructures, *New Carbon Mater.* 28 (4) (2013) 273–283.
- [107] J.G. Buijnsters, et al., Direct spectroscopic evidence of self-formed C(60) inclusions in fullerene-like hydrogenated carbon films, *Appl. Phys. Lett.* 92 (14) (2008).
- [108] S. Talapatra, et al., Irradiation-induced magnetism in carbon nanostructures, *Phys. Rev. Lett.* 95 (9) (2005).
- [109] J.L. Hueso, et al., XPS investigation of the reaction of carbon with NO, O-2, N-2 and H₂O plasmas, *Carbon* 45 (1) (2007) 89–96.
- [110] A. Siokou, et al., Surface refinement and electronic properties of graphene layers grown on copper substrate: an XPS, UPS and EELS study, *Appl. Surf. Sci.* 257 (23) (2011) 9785–9790.
- [111] D. Yang, et al., Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy, *Carbon* 47 (1) (2009) 145–152.
- [112] S. Biniak, A. Swiatkowski, M. Pakula, Electrochemical studies of phenomena at active carbon-electrolyte solution interfaces, in: L.R. Radovic (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 27, 2001, pp. 125–225.
- [113] H. Terrones, M. Terrones, Curved nanostructured materials, *New J. Phys.* 5 (2003).
- [114] K. Xue, Z.P. Xu, Strain effects on basal-plane hydrogenation of graphene: a first-principles study, *Appl. Phys. Lett.* 96 (6) (2010).