

## Activation chimique des charbons par les hydroxydes, carbonates et oxydes des métaux alcalins

Denia Lebgaa<sup>1</sup>, Pierre Ehrburger<sup>2</sup>, Eugène Papirer<sup>2</sup>,  
Jean-Baptiste Donnet<sup>1</sup>, H Fritz Stöckli<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire de Chimie-Physique de l'École Nationale Supérieure de Chimie, Mulhouse*

<sup>2</sup> *Centre de Recherche sur la Physico-Chimie des Surfaces Solides, CNRS, Mulhouse, France*

<sup>3</sup> *Laboratoire de Chimie-Physique de l'Université de Neuchâtel, Suisse*

**Summary** – **Chemical activation of coals using alkali metal hydroxides, oxides and carbonates.** The preparation of active carbons is described, starting from two coals originating from Freyming and Oignies. Various hydroxides, oxides and alkali carbonates were used but the originality of this study is the use of cesium derivatives. The interpretation of the CO<sub>2</sub> adsorption isotherms shows clear differences among the various reagents. It is seen that CsOH is more efficient than KOH, and that Cs<sub>2</sub>O is even more active than CsOH. Furthermore, by mixing an inactive hydroxide (NaOH) with KOH, a new, more efficient, activating agent was obtained. Immersion calorimetry studies confirm the gas adsorption results. Finally, scanning electron microscopy and scanning tunnelling microscopy evidence the formation of porosity.

**coal activation / sodium hydroxide / potassium hydroxide / cesium hydroxide / cesium oxide / cesium carbonate / microporosity / electron transmission microscopy / scanning tunnelling microscopy**

### Introduction

Les charbons actifs trouvent de nombreuses utilisations en particulier pour la purification de l'eau et/ou pour la récupération de l'or. Pour toutes ces applications, on tire avantage de la très grande surface spécifique et de l'existence d'une microporosité.

Il existe différentes méthodes de préparation des charbons actifs comme nous le mentionnerons plus loin. L'originalité de cette étude concerne l'activation chimique de deux houilles par les hydroxydes alcalins et leurs mélanges et notamment par les sels de césium non encore utilisés, à ce jour, pour l'activation des charbons. Les sels de césium ne pourront être utilisés dans la fabrication industrielle des charbons actifs puisque le césium est un élément indésirable sur le plan de l'environnement. L'utilisation des sels de césium dans l'activation des charbons ne présente donc qu'un intérêt pour la recherche fondamentale.

L'activation des charbons se fait principalement selon deux procédés. Le procédé physique où l'on utilise essentiellement du dioxyde de carbone ou de la vapeur d'eau ou quelquefois leur combinaison à une température voisine de 1 173 K. Ce procédé présente l'inconvénient d'entraîner des pertes en carbone très élevées. Le procédé chimique est basé sur la mise en œuvre d'agents chimiques mélangés intimement avec le charbon et portés à une température pouvant atteindre 1 073 K.

Les précurseurs carbonés utilisés pour l'obtention de charbons actifs peuvent être minéraux (charbon) ou végétaux tels que la tourbe ou la noix de coco. Les agents chimiques utilisés industriellement sont généralement l'acide phosphorique, l'hydroxyde ou le carbonate de potassium.

Plusieurs auteurs [1, 2] ont étudié la formation de charbons actifs par les hydroxydes et carbonates des trois premiers éléments alcalins. L'originalité de notre étude réside dans l'utilisation de sels de césium non encore employés pour l'activation des charbons, et tout particulièrement les oxydes de césium. Ainsi, le mélange charbon-agent d'activation subit un traitement thermique, sous courant d'argon, à 1 073 K, température finale de traitement.

Les échantillons préparés de cette façon, après avoir été purifiés, ont fait l'objet, premièrement, d'une étude de leur texture microporeuse par adsorption de CO<sub>2</sub>, à 273 K et par calorimétrie d'immersion dans les liquides organiques et deuxièmement, d'une étude de leur morphologie par microscopie électronique à balayage et à effet tunnel.

### Préparation des échantillons

#### *Les produits utilisés*

– Les charbons utilisés proviennent, d'une part, de Freyming (CF), c'est-à-dire d'un charbon de rang moyen de Lorraine

et, d'autre part, d'Oignies (CO). Ce dernier est un semi-anthracite du Pas-de-Calais. Les échantillons en poudre de ces deux charbons ont une granulométrie respectivement inférieure à 300 et 800  $\mu\text{m}$ . Leur composition élémentaire ainsi que les teneurs en matières volatiles (MV) et en cendres sont données dans le tableau I.

**Tableau I.** Composition élémentaire, matières volatiles (MV) et cendres des charbons de Freyming (CF) et d'Oignies (CO).

%	C	O	H	N	S	MV	Cendres
CF	79,1	8,5	5,1	0,9	1,0	36,3	5,3
CO	84,4	3,2	3,2	1,0	0,9	8,1	5,7

Les résultats de l'analyse élémentaire confirment le rang de ces charbons et montrent que le charbon d'Oignies a une teneur en impuretés minérales légèrement supérieure à celle du charbon de Freyming. D'après la composition élémentaire de ces cendres, on peut penser que les impuretés minérales sont des argiles.

– Les agents d'activation utilisés sont les hydroxydes de sodium, potassium et césium, le carbonate et l'oxyde de césium. Ce sont des produits Prolabo Rectapur pour NaOH (97%) et KOH (min 84%), Aldrich Chemie pour CsOH  $\cdot$  H<sub>2</sub>O (99%), Mallet pour CS<sub>2</sub>O (99%) et Merck pour Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99%).

#### Méthode d'activation chimique

Les deux charbons ont été soumis à l'activation sans purification préalable. Les mélanges charbon-agent d'activation sont préparés, par trituration dans un mortier en porcelaine, à différents taux en agents d'activation pour environ 2 à 5 g de charbon pour chaque essai. Le mélange est chauffé dans une nacelle en nickel, placée dans un tube en quartz, sous courant d'argon, jusqu'à 1 073 K, température finale de traitement, maintenue pendant une heure. Après refroidissement en atmosphère inerte, les échantillons ainsi préparés sont lavés à HCl 0,1 N, à ébullition et sous reflux, puis à l'eau distillée jusqu'à élimination des ions chlorures (test au nitrate d'argent négatif). Ensuite ils sont séchés pendant une nuit, dans une étuve à 393 K, puis pesés et conservés dans des flacons hermétiquement fermés, placés sous vide.

#### Perte en masse durant l'activation

Le développement de la porosité par activation entraîne le départ de produits volatils tels que l'eau, le mono et dioxyde de carbone, ce qui induit une perte en masse du charbon. Ces pertes en masse ont été déterminées par la différence entre les masses de charbon initiale  $m_i$  et finale  $m_f$  (après activation) et exprimées en pourcentage de la masse de charbon initiale (équation (1)).

$$\% \text{ PM} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad (1)$$

#### Texture déterminée par adsorption gazeuse

Une étude de la texture microporeuse des échantillons de charbons actifs obtenus a, tout d'abord, été faite par adsorption gazeuse.

Nous avons étudié la texture microporeuse des charbons actifs par adsorption [3-5] de dioxyde de carbone à la température de la glace fondante (273 K), à l'aide d'un appareil construit au laboratoire. Nous avons choisi d'appliquer l'équation de Dubinin-Radushkevich [6, 7] développée

pour le remplissage des micropores (< 2 nm) et issue de la théorie du potentiel de Polanyi [8]. L'équation D-R est donnée par la relation (2) :

$$\frac{W}{W_0} = \exp \left[ -B \left( \frac{T}{\beta} \right)^2 \log^2 \left( \frac{P}{P_0} \right) \right] \quad (2)$$

où  $W$  est le volume de micropores rempli à la pression relative  $P/P_0$  et à la température  $T$ ,  $W_0$  est le volume nécessaire pour remplir les micropores,  $\beta$  est le coefficient d'affinité de l'adsorbant et  $B$  la constante structurale de l'adsorbant, reliée à son énergie caractéristique d'interaction  $E_0$  (kJ/mol) [9] par la relation (3) :

$$E_0 \text{ (kJ/mol)} = \frac{2,303 \cdot 10^{-3} R}{\sqrt{B}} = \frac{0,01915}{\sqrt{B}} \quad (3)$$

Le volume  $W$  (mL/g) de l'adsorbant en phase condensée est relié au volume  $V$  (mL/g) de l'adsorbant gazeux par la relation (4) :

$$W = \frac{VM}{22\,400 \cdot d} = N_a \cdot V_M \quad (4)$$

$M$  étant la masse molaire de l'adsorbant et  $d$  la masse volumique de l'adsorbant en phase condensée, à la température  $T$  (K);  $N_a$  est le nombre de moles et  $V_M$  le volume molaire de l'adsorbant.

La relation entre la surface «équivalente» des micropores  $S$  (CO<sub>2</sub>) (m<sup>2</sup>/g) et leur volume  $W_0$  (mL/g) s'écrit :

$$S \text{ (CO}_2\text{)} = \frac{W_0 \cdot d \cdot N \cdot \sigma}{M} \quad (5)$$

où  $N$  est le nombre d'Avogadro et  $\sigma$  l'aire de la molécule de CO<sub>2</sub>. Les caractéristiques physiques retenues pour le dioxyde de carbone sont [8, 9] : pression de vapeur saturante à 273 K :  $P_0 = 3\,485,3$  MPa; aire de la molécule :  $\sigma = 0,18$  nm<sup>2</sup>;  $d = 1,038$  g/cm<sup>3</sup>;  $\beta = 0,414$ ;  $M = 44$  g. L'équation (2) peut être linéarisée [4] sous la forme :

$$\log W = \log W_0 - B \left( \frac{T}{\beta} \right)^2 \left( \log \frac{P}{P_0} \right)^2 \quad (6)$$

La variation de  $\log W$  en fonction de  $(T/\beta)^2 (\log P/P_0)^2$  donne une droite de pente  $-B$  et d'ordonnée à l'origine  $\log W_0$ , par extrapolation, ce qui permet donc d'obtenir le volume microporeux total  $W_0$  (mL/g).

La surface spécifique «équivalente» est proportionnelle au volume microporeux total  $W_0$ , comme l'indique la relation (5). Cette surface n'est pas nécessairement égale à la surface «effective» des micropores  $S_{mi}$  pouvant être calculée à partir du volume microporeux  $W_0$  et la largeur moyenne  $L$  (nm) des micropores selon les relations (7) et (8) proposées par Stöckli *et al* [11, 18]. En effet, ces dernières relations ne sont valables que si l'on a plus de deux monocouches dans le pore de largeur  $L$ .

$$S_{mi} \text{ (m}^2\text{/g)} = 2 \cdot 10^3 \cdot \frac{W_0 \text{ (mL/g)}}{L \text{ (nm)}} \quad (7)$$

$$L \text{ (nm)} = \frac{10,8}{E_0 - 11,4} \quad (8)$$

Les échantillons étudiés sont de l'ordre d'une centaine de milligrammes, dégazés à 493 K sous un vide dynamique de 10<sup>-2</sup> Pa, pendant 20 heures. Le temps d'établissement de l'équilibre d'adsorption varie d'une demi-heure à une heure.

#### Texture déterminée par calorimétrie d'immersion

Les expériences de calorimétrie d'immersion ont été réalisées dans le Laboratoire de Chimie-Physique de l'Université de Neuchâtel (Suisse).

Les mesures ont été faites à 293 K sur des échantillons dégazés à 673 K, sous vide de 0,1 Pa pendant 10 h. Les valeurs des chaleurs d'immersion sont déterminées à 3% près.

L'étude de la texture d'un solide par calorimétrie d'immersion [12, 13] est basée sur la mesure de la quantité de chaleur dégagée lors de l'immersion de ce solide dans un liquide. Cette quantité de chaleur mesurée  $(-\Delta Hi)_{exp}$ , donnée par la relation (9), est reliée à la quantité de chaleur théorique  $(-\Delta Hi)_{th}$  donnée par la relation (10) :

$$(-\Delta Hi)_{exp} = (-\Delta Hi)_{th} + hi \cdot S_{ext} \quad (9)$$

$hi$  étant la chaleur d'immersion standard d'une unité de surface externe ( $S_{ext}$ ) de même nature chimique.

$$(-\Delta Hi)_{th} \text{ (J/g)} = \frac{\beta E_0 W_0 \sqrt{\pi} (1 + \alpha T)}{2V_M} \quad (10)$$

où  $E_0$  et  $W_0$  (mL/g) sont respectivement l'énergie caractéristique d'interaction et le volume microporeux du solide. L'adsorbant est caractérisé par son volume molaire  $V_M$ , à la température  $T$ (K), son coefficient d'affinité et son coefficient d'expansion thermique  $\alpha$ .  $(\Delta Hi)$  théorique peut être calculée à partir des grandeurs mesurées par adsorption gazeuse et l'on peut ainsi calculer la surface externe  $S_{ext}$  (relation (9)).

Les constantes physiques des liquides d'immersion [11, 14] sont données dans le tableau II où  $\beta$  est le coefficient d'affinité,  $V_M$  (cm<sup>3</sup>/mol) est le volume molaire,  $\alpha$  (K<sup>-1</sup>) le coefficient d'expansion thermique et  $\varnothing$  (nm) le diamètre moléculaire du liquide. Les liquides d'immersion utilisés (tableau II) sont le dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), le benzène (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), le tétrachlorure de carbone (CCl<sub>4</sub>), l'hexachlorocyclopentadiène (C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>), le *tert*-butylbenzène (*t*-BB); (produits Merck et Fluka de pureté supérieure à 99%).

**Tableau II.** Constantes physiques des liquides d'immersion [5, 14].

Liquide d'immersion	$\beta$	$V_M$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$\alpha \cdot 10^3$ (K <sup>-1</sup> )	$\varnothing$ (nm)
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,66	65,33	1,339	0,33
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1	90,45	1,240	0,41
CCl <sub>4</sub>	1,05	98,15	1,220	0,63
C <sub>5</sub> Cl <sub>6</sub>	1,91	159,3	1,16	0,88
<i>t</i> -BB	1,73	157,07	1,150	0,93

### Etude de la morphologie par microscopies

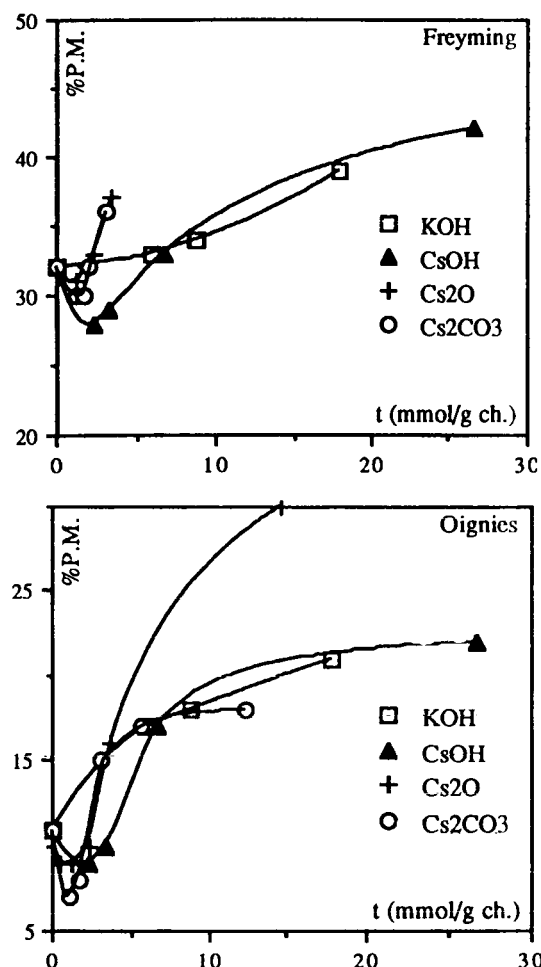
L'étude de la morphologie des charbons actifs par microscopie électronique à balayage garde un caractère qualitatif. Pour améliorer l'observation des surfaces, celles-ci ont été métallisées à l'or. Les clichés des échantillons ont été réalisés à l'aide d'un microscope de type Philips SEM525M. De plus, des études préliminaires ont été réalisées par microscopie à effet tunnel à l'aide d'un Nanoscope II dont la pointe utilisée est une pointe 80Pt/20Ir. Les images sont obtenues à la température ambiante.

## Résultats

### Pertes en masse

Les résultats des mesures des pertes (%) en masse, calculées selon la relation (1), pour les charbons actifs avec des teneurs croissantes en réactifs (KOH, CsOH, Cs<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), sont représentés sur la figure 1.

Nous voyons immédiatement que la perte en masse du charbon d'Oignies est plus faible que celle du charbon de Freyming. Ce résultat s'explique par la teneur élevée en matières volatiles présentes dans le charbon



**Fig 1.** % Perte en masse (% PM) des charbons de Freyming et d'Oignies en fonction de la teneur  $t$  (mmol/g ch) en agents d'activation.

de Freyming. Nous constatons que cette perte en masse commence par diminuer aux faibles concentrations en réactifs, puis elle augmente brusquement pour atteindre un palier, dans le cas des deux charbons et quelque soit le réactif utilisé. Pour l'instant, nous n'avons pas d'explication à cette observation. On peut cependant noter que les sels de césium semblent plus agressifs que n'est l'hydroxyde de potassium.

On notera de plus que la variation relative du  $\% \text{ PM} = f(t)$  est plus importante dans le cas du charbon d'Oignies. Ainsi, lorsque  $t$  augmente de 0 à 20 (mmol/g ch), le  $\% \text{ PM}$  passe de 7 à 20 avec le charbon d'Oignies et de 30 à moins de 40 avec le charbon de Freyming, en présence de KOH ou de CsOH.

### Etude de la texture par adsorption de CO<sub>2</sub> à 273 K

#### • Volume microporeux et surface des micropores

L'étude de l'adsorption du dioxyde de carbone à 273 K sur les échantillons des deux charbons de Freyming et d'Oignies, traités avec différents taux en agents d'activation, nous a permis, à l'aide de l'exploitation des transformées D-R des isothermes d'adsorption, de déterminer la surface spécifique équivalente  $S$  (m<sup>2</sup>/g), le volume microporeux  $W_0$  (mL/g) ainsi que la surface vraie  $S_{mi}$  des micropores pour chaque échantillon. A titre d'exemple, nous donnons, sur la figure 2,

quelques transformées linéaires d'isothermes d'adsorption de  $\text{CO}_2$  à 273 K, obtenues selon l'équation D-R (6). Il s'agit d'un faisceau de droites ayant des pentes variables, donc des ordonnées à l'origine différentes. Les pourcentages pondéraux (fig 2a) représentent approximativement le même nombre de millimoles par gramme de charbon (c'est-à-dire environ 3 mmol/g ch pour  $\text{CsOH}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$  et  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ; 25% KOH correspond à environ 6 mmol/g ch). La figure 2b représente les échantillons traités à l'hydroxyde de sodium seul et mélangé aux autres hydroxydes KOH et CsOH. Cela donne déjà une idée de l'efficacité de chaque système d'activation; ainsi, on constate que le volume microporeux est de plus en plus important en passant par KOH, CsOH,  $\text{Cs}_2\text{O}$  et  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ . Les variations du volume microporeux  $W_0$  (mL/g) et de la surface des micropores  $S_{mi}$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), en fonction de la teneur en agents d'activation, sont illustrées par les figures 3, 4 et 5.

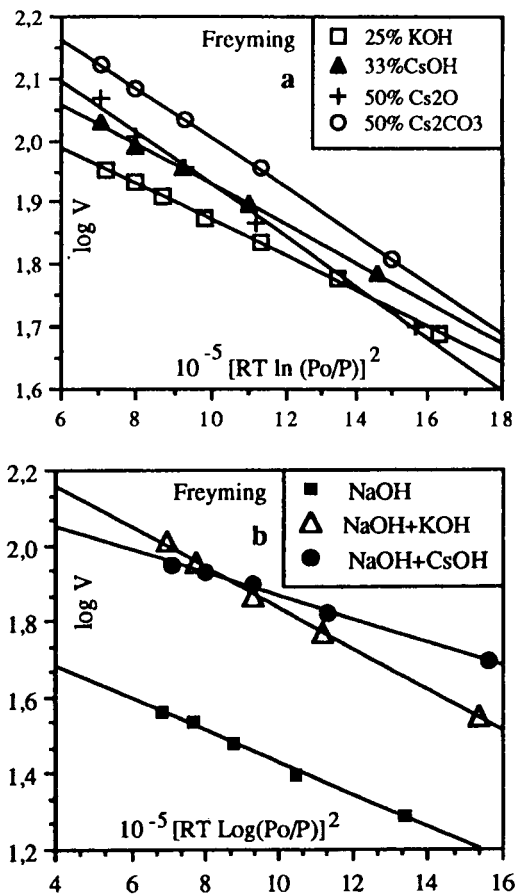


Fig 2. Transformées linéaires des isothermes d'adsorption de dioxyde de carbone à 273 K (cas du charbon de Freyming).

La figure 3 montre l'influence des agents d'activation qui se traduit par un accroissement continu sur le volume microporeux  $W_0$  (donc sur la surface spécifique équivalente puisque ces deux grandeurs sont proportionnelles) en fonction de la teneur en réactifs chimiques par gramme de charbon. Cependant, on note des différences très importantes selon la nature chimique de l'agent d'activation. La figure 4 (charbon de

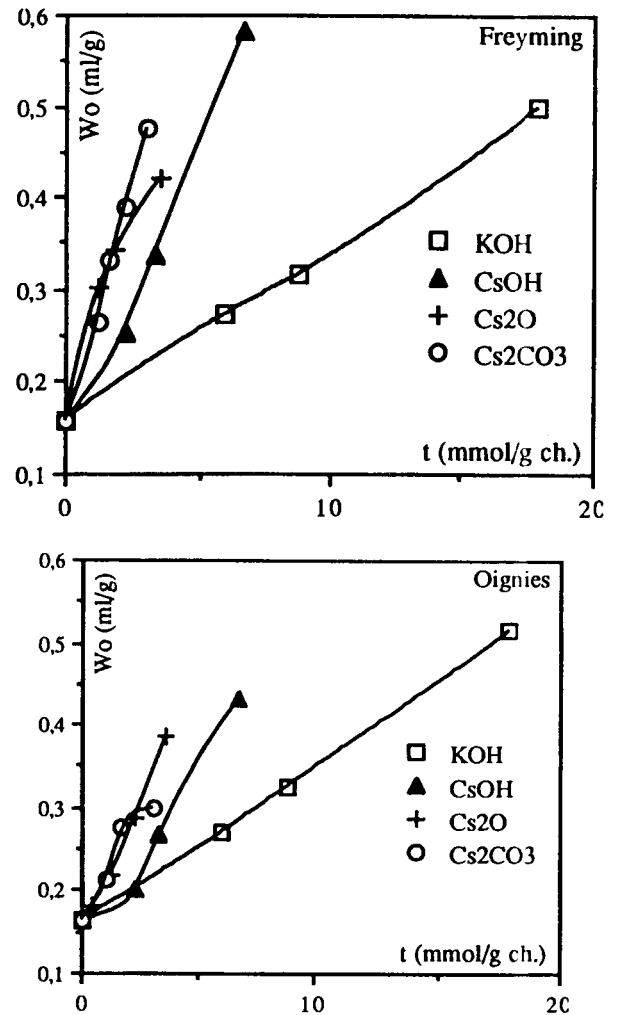


Fig 3. Variation du volume microporeux  $W_0$  (ml./g) ( $\text{CO}_2$  à 273 K) en fonction de la teneur  $t$  (mmol/g ch) en agents d'activation.

Freyming) et la figure 5 (charbon d'Oignies) montrent la différence entre la surface spécifique équivalente  $S_{BET}$  et la surface vraie des micropores  $S_{mi}$  en fonction de la teneur de chaque agent d'activation. La surface  $S_{BET}$  est généralement plus élevée que la surface calculée  $S_{mi}$ , relation (7). Dans le cas des quatre agents chimiques, cette même surface est plus petite initialement, sans doute parce que les pores présentent une largeur limitée, ce qui restreint le nombre de molécules d'adsorbant à les atteindre. Les résultats que nous obtenons avec l'hydroxyde, l'oxyde et le carbonate de césium sont nouveaux et complètent ceux déjà obtenus précédemment au laboratoire lors de l'étude de l'activation de charbons avec l'hydroxyde de potassium [1]. Pour tenter d'expliquer les résultats obtenus, on peut rappeler que les métaux alcalins présentent un diamètre atomique (ou ionique) de plus en plus important en allant du sodium au césium, alors que leur potentiel d'ionisation varie en sens inverse. Selon Yamashita et Ouchi [15], le mécanisme physico-chimique de la «gazéification» du graphite en présence des hydroxydes alcalins, se fait en deux étapes. Dans la première étape, une partie du carbone est transformée en carbonate (réactions (1) et (2)),

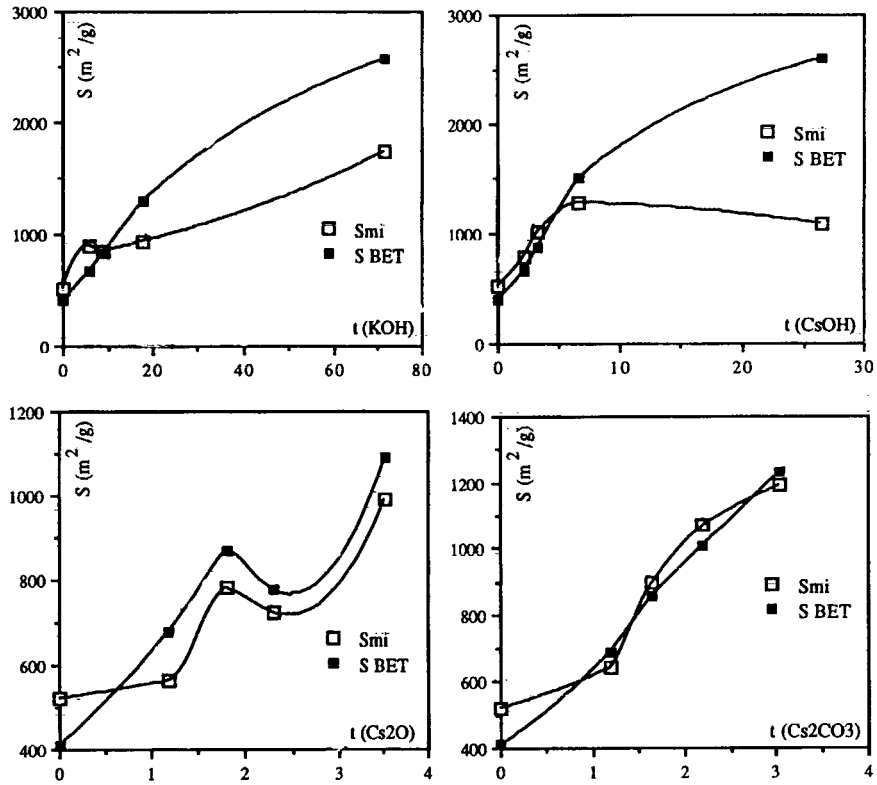


Fig 4. Evolution de la surface des micropores  $S_{mi}$  et de la surface BET ( $m^2/g$ ), du charbon de Freyming en fonction de la teneur  $t$  (mmol/g ch) en agents d'activation.

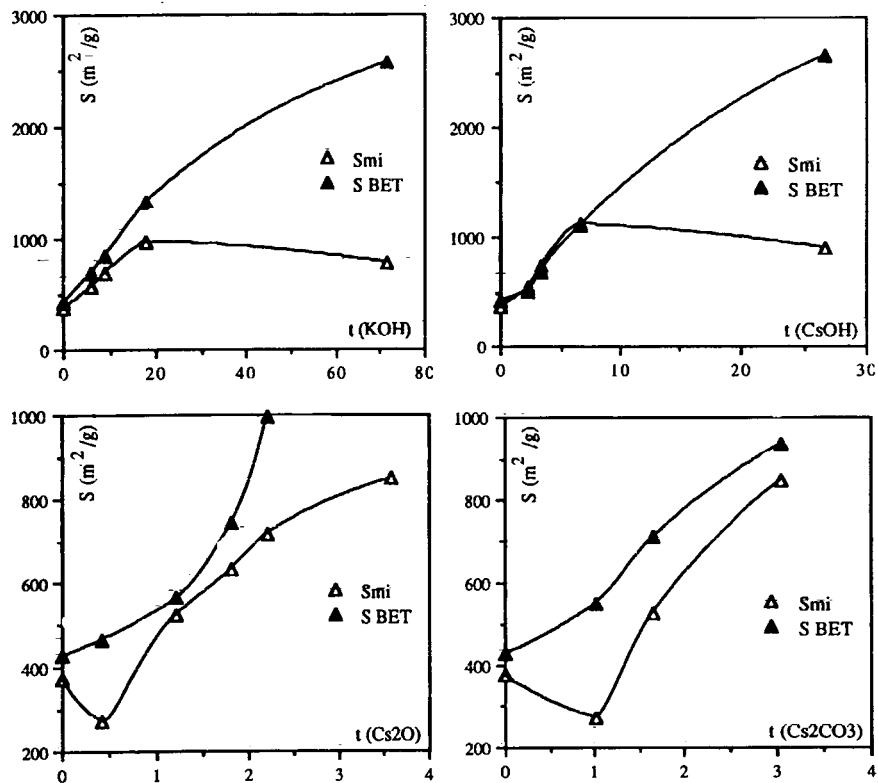
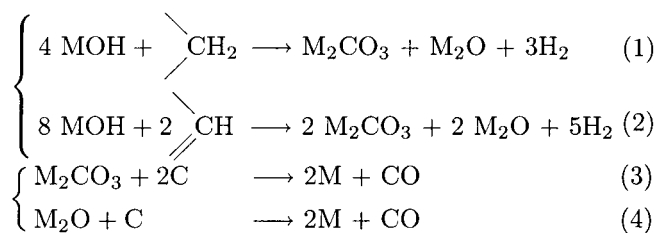
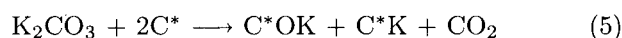


Fig 5. Evolution de la surface des micropores  $S_{mi}$  calculée et de la surface BET ( $m^2/g$ ), du charbon d'Oignies, en fonction de la teneur  $t$  (mmol/g ch) en agents d'activation.

puis ce dernier conduit au monoxyde de carbone et au métal alcalin,  $M = \text{Li}, \text{Na}$  ou  $\text{K}$ , (réactions (3) et (4)) :



Mais selon Mims et Pabst [16] ainsi que Frérikis *et al* [17], il existe une étape intermédiaire importante qui a lieu avec formation de complexes de surface ( $\text{C}^*\text{OK}$  et  $\text{C}^*\text{K}$ ) et dégagement de  $\text{CO}_2$  selon la réaction (5), dans le cas du carbonate de potassium :



L'importance de l'activation des charbons est liée à la formation, plus ou moins importante, de ces complexes de surface, elle-même dépendant de la dispersion du métal alcalin à la surface du charbon. L'aptitude à la dispersion du métal alcalin dans le charbon et la formation de complexes alcalins de type phénate, est beaucoup plus importante pour le potassium que pour le sodium [16]. Ce sont ensuite ces complexes alcalins qui vont servir de sites de gazéification.

Nous avons utilisé l'hydroxyde de sodium pour l'activation du charbon de Freyming afin de confirmer un résultat déjà obtenu [1], autrement dit, pour montrer que l'hydroxyde de sodium n'a aucun effet notable sur l'activation des charbons. Ainsi, les paramètres microporeux, mesurés sur les échantillons obtenus en utilisant l'hydroxyde de sodium avec le charbon de Freyming (mélange à 50% en poids), traité à 1073 K, ( $S = 348 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  $W_0 = 0,135 \text{ mL/g}$ ) sont du même ordre de grandeur que ceux observés après simple chauffage de ce même charbon ( $S = 410 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  $W_0 = 0,159 \text{ mL/g}$ ).

Connaissant l'influence de l'hydroxyde de sodium sur l'activation des charbons, nous avons examiné l'influence des mélanges d'hydroxydes ( $\text{NaOH} + \text{KOH}$ ) et ( $\text{NaOH} + \text{CsOH}$ ) sur l'activation du charbon de Freyming. Dans le cas du premier mélange, nous savons que les points de fusion des hydroxydes de sodium et de potassium sont respectivement de 593 et 633 K, alors que le mélange présente un eutectique à 460 K. On peut donc penser que l'imprégnation du charbon se fera plus facilement avec un tel mélange qui est liquide à plus basse température.

Les résultats obtenus confirment cette hypothèse et sont regroupés dans le tableau III décrivant l'échantillon 1 traité à  $\text{NaOH}$  seul, les échantillons 2 et 3 traités avec le mélange ( $\text{NaOH} + \text{KOH}$ ) dans des proportions différentes et l'échantillon 4 traité par le mélange ( $\text{NaOH} + \text{CsOH}$ ). L'évolution des paramètres microporeux  $W_0$  ( $\text{mL/g}$ ) et  $S$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) est remarquable alors que  $\text{NaOH}$  seul donne le même résultat qu'un simple traitement thermique sans ajout d'agent d'activation. Lorsque cet hydroxyde est mélangé à l'hydroxyde de potassium, il produit un accroissement important du volume microporeux  $\Delta W_0$  (%), (calculé à partir de la relation (11)), par rapport aux échantillons traités avec 6 et 9 mmoles de  $\text{KOH}$  seul par gramme de charbon. Ces accroissements sont de 70 et 130% respectivement.

L'effet de synergie s'explique vraisemblablement par le fait que l'hydroxyde de sodium sert de réservoir d'oxydant par l'apport en oxygène qui y est contenu et va servir d'agent de gazéification.

$$\Delta W_0 = \frac{W_0 (\text{NaOH} + \text{MOH}) - W_0 (\text{MOH})}{W_0 (\text{MOH})} \quad (M = \text{K ou Cs}) \quad (11)$$

**Tableau III.** Paramètres microporeux du charbon de Freyming activé avec les mélanges d'hydroxydes.

n° échantillon	1	2	3	4
mmol MOH/g ch	0 KOH 25 NaOH	6 KOH 12 NaOH	9 KOH 33 NaOH	2 CsOH 4 NaOH
$W_0$ ( $\text{mL/g}$ )	0,135	0,445	0,789	0,285
$S$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	348	1 150	2 017	736
$\Delta W_0$ (%)	-	70	130	12

Le mélange ( $\text{NaOH} + \text{CsOH}$ ) ne donne cependant pas un accroissement  $\Delta W_0$  très significatif (12%), sans doute en raison des faibles quantités en hydroxydes mises en jeu, même si le rapport  $\text{CsOH}/\text{NaOH}$  est de 1/2 comme dans le cas de l'échantillon 2, et peut-être aussi à cause de la trop grande réactivité du césium par rapport au sodium.

• *Distribution de la largeur moyenne des micropores*  
L'adsorption de  $\text{CO}_2$  à 273 K nous a également permis de déterminer la largeur moyenne  $L$  (nm) des micropores à partir de la relation (8) :

$$L \text{ (nm)} = \frac{10,8}{E_0 - 11,4} \quad (8)$$

reliant la largeur moyenne  $L$  (nm) des micropores, supposés être en forme de fentes, à l'énergie caractéristique d'interaction  $E_0$  (kJ/mol). Cette équation peut être utilisée sur un intervalle de largeurs de pores allant de 0,45 à 2,5 nm avec une incertitude de 10% environ.

La figure 6 représente, pour le charbon de Freyming, la variation de la largeur moyenne  $L$  (nm) des micropores avec la teneur  $t$  (mmol/g ch) en additifs utilisés pour son activation. La figure 6a montre que l'hydroxyde de césium fournit des pores plus larges que ceux obtenus avec l'hydroxyde de potassium, ce qui est en accord avec les résultats concernant les volumes microporeux et la surface des micropores, vus en figures 3, 4 et 5. Les échantillons de charbon d'Oignies (fig 7) traités par les hydroxydes  $\text{KOH}$  et  $\text{CsOH}$  (fig 7a) présentent une évolution de la largeur  $L$  plus lente au départ, liée très probablement au fait que le charbon d'Oignies est un semi-anthracite et contient une plus faible teneur en matières volatiles que le charbon de Freyming. La figure 6b (charbon de Freyming) montre un accroissement continu de la largeur des pores en fonction de l'augmentation de la teneur en hydroxyde de césium, alors que cet accroissement avec la teneur en carbonate et oxyde de césium n'est pas continu, mais présente des maxima et des minima, dans le cas des deux charbons de Freyming et d'Oignies. De plus, l'oxyde et le carbonate de césium donnent des pores plus élargis par rapport à ceux obtenus avec  $\text{CsOH}$ . Ces résultats restent inexpliqués à l'heure actuelle.

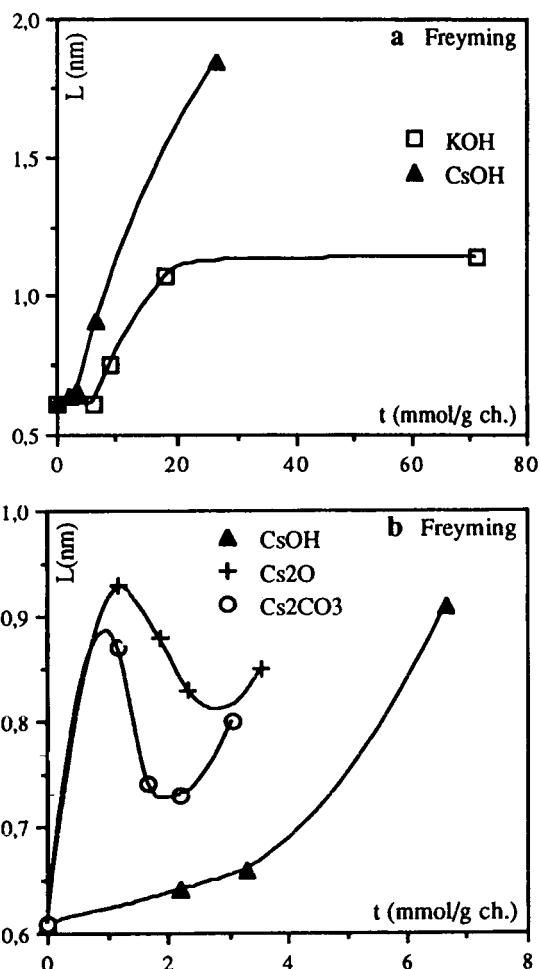


Fig 6. Variation de la largeur moyenne  $L$  (nm) des micropores du charbon de Freyding en fonction de la teneur  $t$  (mmol/g ch) en agents d'activation.

#### Calorimétrie d'immersion

Pour compléter les résultats de l'adsorption de dioxyde de carbone à 273 K, nous avons fait appel à la méthode de calorimétrie d'immersion dans les liquides organiques.

Les constantes physiques des échantillons du charbon de Freyding, à savoir la constante structurale  $B$  ( $K^{-2}$ ), l'énergie caractéristique d'interaction  $E_0$  (kJ/mol) et le volume microporeux  $W_0$  (mL/g) sont donnés dans le tableau IV.

Les résultats obtenus dans le cas du charbon de Freyding sont résumés dans le tableau V où  $W/W_0$  (%) représente la fraction de volume rempli par la sonde considérée. Les échantillons étudiés sont le n°5 (charbon ayant subi un traitement thermique sans produits chimiques), le n°6 (charbon traité à 33% KOH ou 8,8 mmol/g de charbon) et le n°7 (charbon traité à 50% CsOH ou 6,7 mmol/g de charbon).

L'étude de la texture microporeuse des charbons actifs, par calorimétrie d'immersion dans les liquides organiques, montre bien qu'il y a eu élargissement des

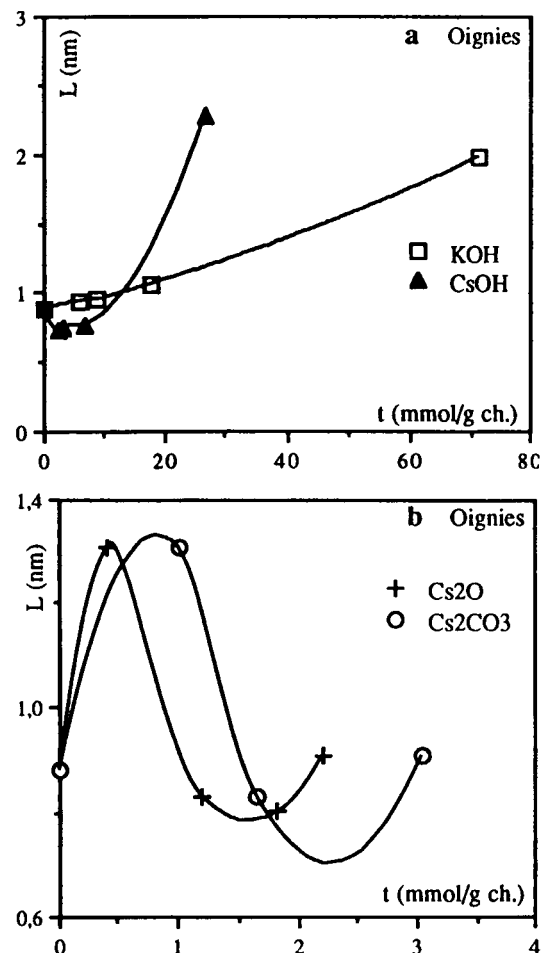


Fig 7. Variation de la largeur moyenne  $L$  (nm) des micropores du charbon d'Oignies en fonction de la teneur  $t$  (mmol/g ch) en agents d'activation.

pores après activation chimique à l'aide des différents produits utilisés.

En effet, dans le cas de l'échantillon 5, seulement 11% du volume microporeux total sont remplis par la molécule la plus petite ( $CH_2Cl_2$ ,  $\varnothing = 0,33$  nm). Il s'agit de l'échantillon ayant uniquement subi un traitement thermique à 1073 K, sans ajout de produits chimiques. Cela traduit un fort effet de tamis moléculaire. L'examen des résultats de l'échantillon 7, fortement activé par 50% en poids d'hydroxyde de césium, montre bien qu'il y a eu élargissement et/ou ouverture de pores fermés puisque 43% du volume microporeux sont remplis par la sonde constituée par la molécule la plus volumineuse, le *tert*-butylbenzène ( $\varnothing = 0,93$  nm). L'effet de tamis moléculaire a pratiquement disparu dans ce cas là.

Notons également la différence dans l'élargissement des pores entre les échantillons 6 et 7. L'échantillon 6, traité par KOH, présente des pores nettement plus petits que les pores de l'échantillon 7, traité par CsOH. En effet le tétrachlorure de carbone, par exemple, pénètre dans 80% du volume poreux de l'échantillon 7 et seulement dans 35% de celui de l'échantillon 6. Cette différence dans l'élargissement des pores, entre un échantillon traité à KOH et un autre traité à CsOH, est

**Tableau IV.** Constantes physiques des échantillons étudiés (cas du charbon de Freyming).

n° échantillon	1	2	3	4	5	6	7
$t$ (mmol MOH/g ch)	0 KOH 25 NaOH	6 KOH 12 NaOH	9 KOH 33 NaOH	2 CsOH 4 NaOH	0	8,8 KOH	6,7 CsOH
$B \cdot 10^6$ (K <sup>-2</sup> )	0,66	0,83	0,46	0,47	0,44	0,57	0,70
$E_0$ (kJ/mol)	23,6	21,0	28,2	27,9	28,9	25,4	22,9
$W_0$ (mL/g)	0,135	0,445	0,789	0,285	0,159	0,317	0,582
$L$ (nm)	0,86	1,09	0,65	0,63	0,61	0,75	0,91
$S_{mi}$ (m <sup>2</sup> /g)	314	816	2 428	905	521	845	1 279
$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	348	1 150	2 017	736	410	820	1 506

**Tableau V.** Fraction du volume microporeux  $W/W_0$  (%) rempli par les liquides d'immersion de divers diamètres moléculaires  $\varnothing$  (nm) (cas du charbon de Freyming;  $W_0$  correspond à CO<sub>2</sub> : (273 K).

n° échantillon	5	6	7	
$t$ mmol MOH/g ch)	0	8,8 KOH	6,7 CsOH	
$W/W_0$ (%)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	11	100	100
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	5	100	100
	CCl <sub>4</sub>	< 5	35	81
	C <sub>5</sub> Cl <sub>6</sub>	< 5	7	< 81
	$t$ -BB	< 5	< 7	43

liée, sans doute, au diamètre ionique des deux métaux alcalins ayant servi à l'activation : celui de K<sup>+</sup> étant égal à 2,76 Å alors que celui de Cs<sup>+</sup> est égal à 3,40 Å.

Le calcul de la surface externe  $S_{ext}$  à partir de la relation (9) a montré que les échantillons moyennement et fortement activés sont essentiellement microporeux puisque la surface externe est pratiquement négligeable (de l'ordre de 60 m<sup>2</sup>/g).

#### Microscopie électronique à balayage et à effet tunnel

L'étude de la morphologie des échantillons de charbons actifs par microscopie électronique à balayage (MEB) et à effet tunnel (MET) donne des résultats très intéressants sur l'aspect et la forme des irrégularités de leur surface.

- La microscopie électronique à balayage, (fig 8), montre les échantillons des deux charbons traités thermiquement à 1073 K, sans agent d'activation (clichés 1 et 2), constitués de particules ayant des formes irrégulières et des dimensions très variées reflétant l'action du broyage, avec une surface apparemment lisse. Les échantillons de Freyming ayant subi une moyenne activation 50% (NaOH + KOH), (clichés 3 et 4), présentent une surface qui n'est plus lisse mais ayant un aspect spongieux caractéristique des charbons actifs. Les clichés 5 et 6, (échantillons de Freyming traités respectivement à 50% (NaOH + CsOH) et 80% CsOH), montrent l'origine végétale du charbon.

- La microscopie électronique à effet tunnel, (fig 9), montre l'aspect des échantillons à plus petite dimension

encore. Le cliché 7 représente un macropore de dimension voisine de 100 nm, correspondant à un échantillon du charbon d'Oignies traité à 50% Cs<sub>2</sub>O. Ce macropore semble entouré d'un ensemble «feuilleté» supposé exister dans les charbons actifs, et plus visible encore sur le cliché 8. Mais il convient de souligner qu'il s'agit là d'une première exploration. Les travaux sont actuellement poursuivis [19] pour confirmer ces premiers clichés de charbons actifs.

#### Conclusions

L'étude de l'activation des charbons de Freyming et d'Oignies, par les sels de métaux alcalins, montre le rôle que ces derniers jouent dans le développement de la texture de ces matériaux et met en évidence les faits suivants :

##### 1) Dans la série des hydroxydes alcalins : NaOH, KOH, CsOH

a) KOH et CsOH donnent des charbons actifs ayant des paramètres microporeux d'autant plus élevés que la quantité en hydroxydes, par gramme de charbon, est importante. De plus, l'hydroxyde de césium est plus actif que l'hydroxyde de potassium puisqu'il fournit des échantillons de charbons actifs ayant des volumes poreux plus importants que ceux obtenus avec l'hydroxyde de potassium.

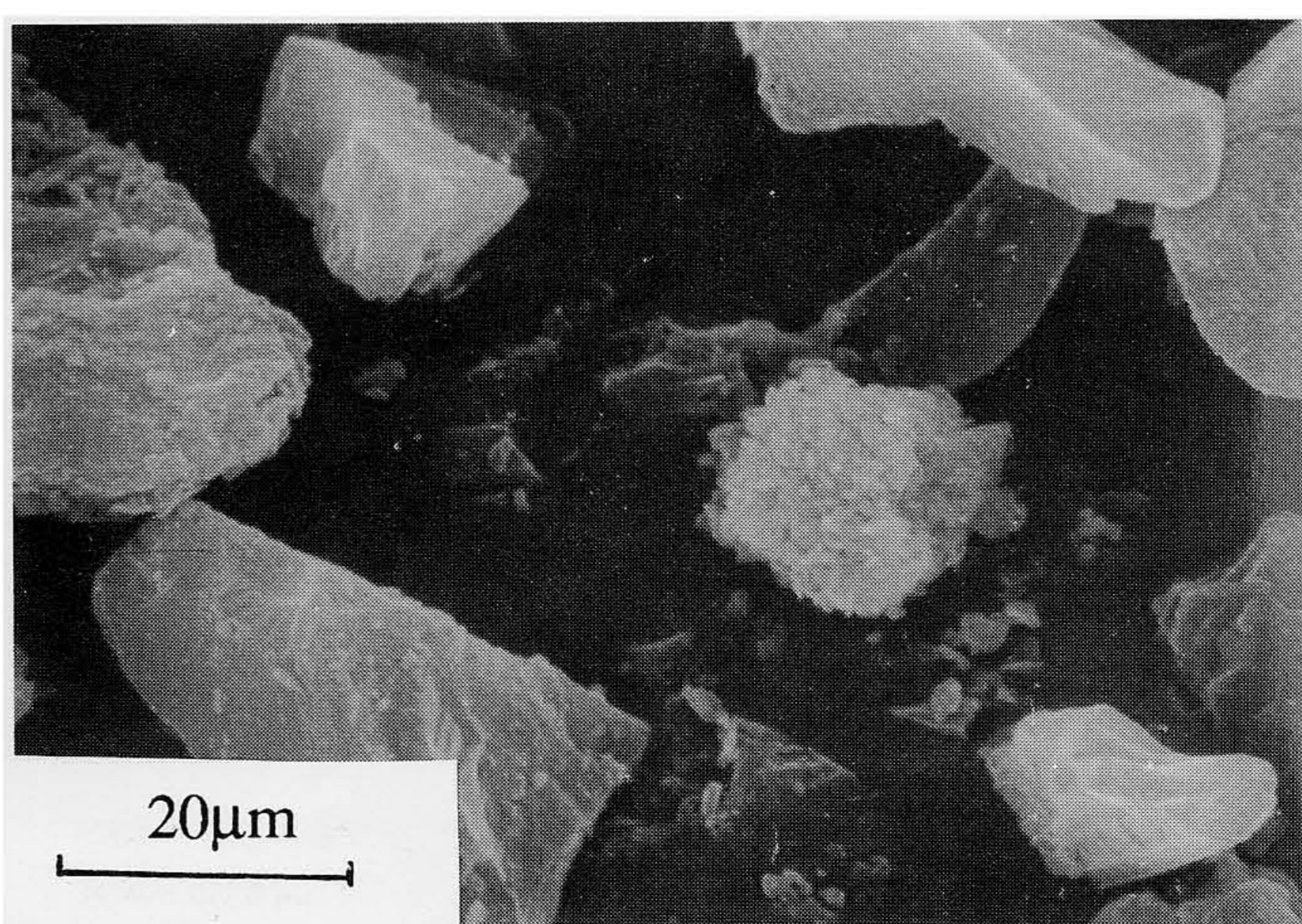
b) Nous confirmons le fait que NaOH est inefficace dans l'activation des charbons, mais que, par contre, il résulte un effet de «synergie» lorsque NaOH est mélangé à KOH ou à CsOH. Ce résultat nouveau n'est pas encore entièrement expliqué.

##### 2) Dans la série des composés du césium : CsOH, Cs<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

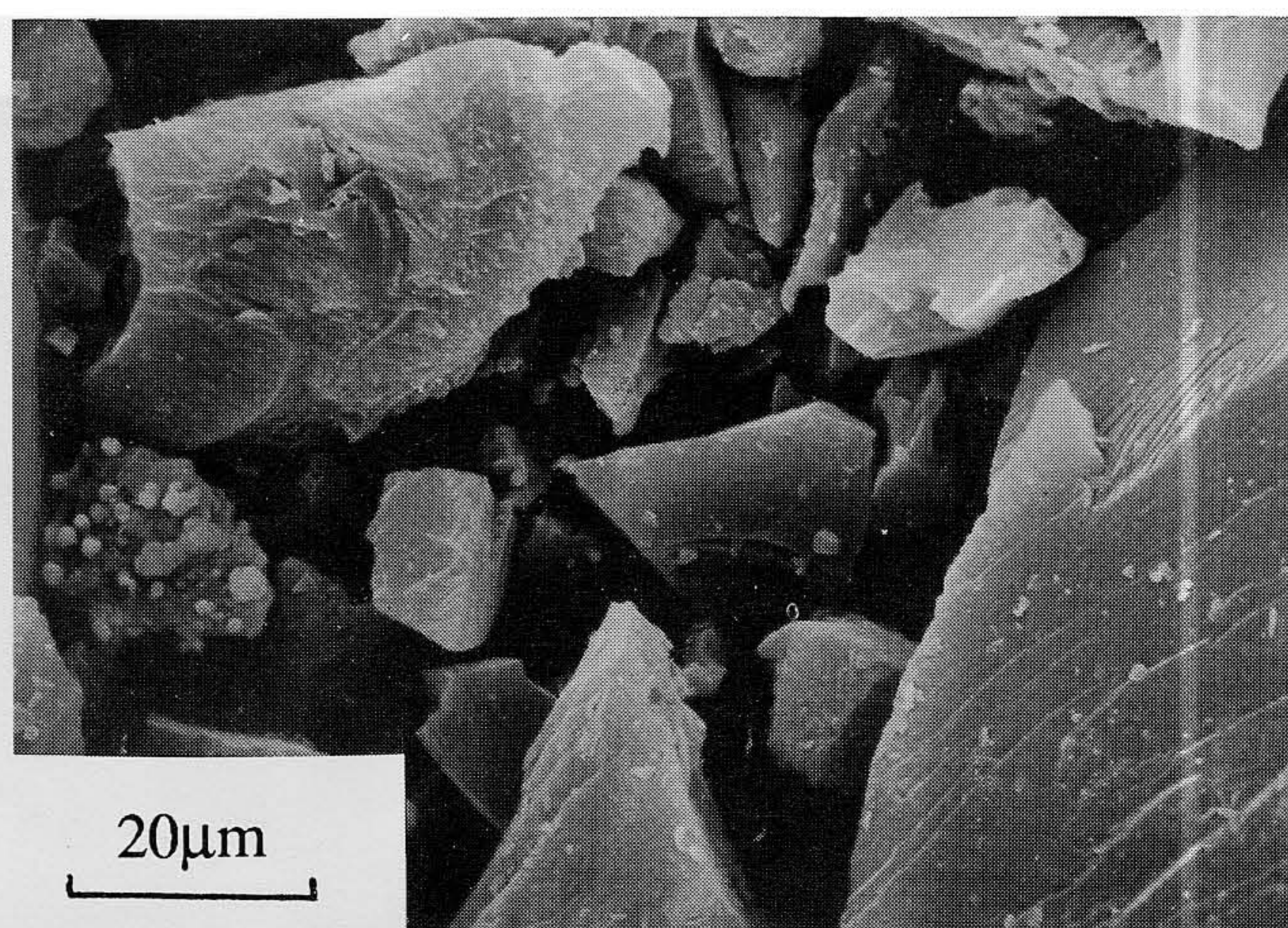
Ces trois composés du césium présentent des réactivités différentes dans l'activation des charbons.

a) L'oxyde et le carbonate de césium donnent des paramètres microporeux assez proches entre eux, mais nettement plus importants que ceux obtenus avec l'hydroxyde de césium.

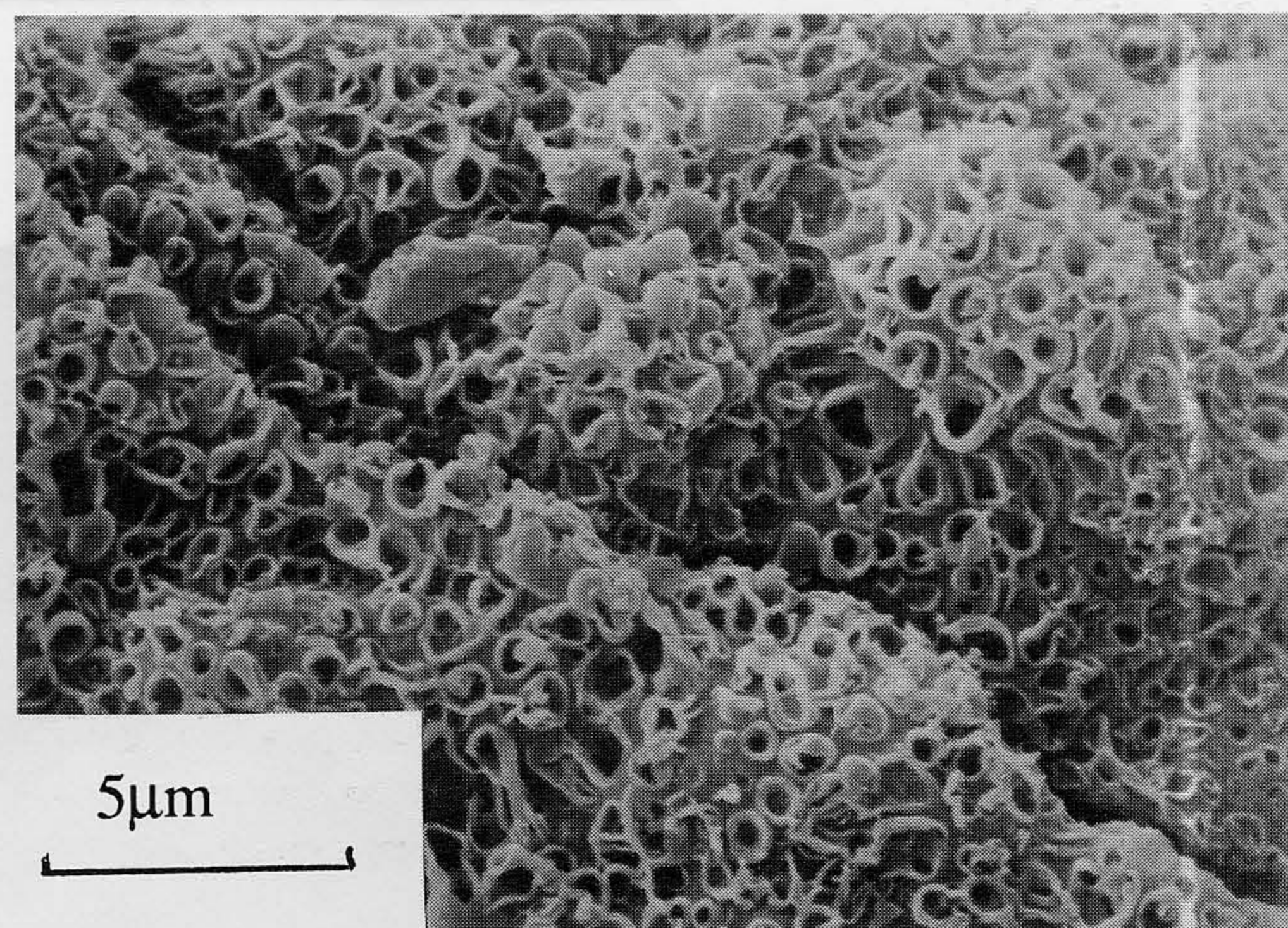
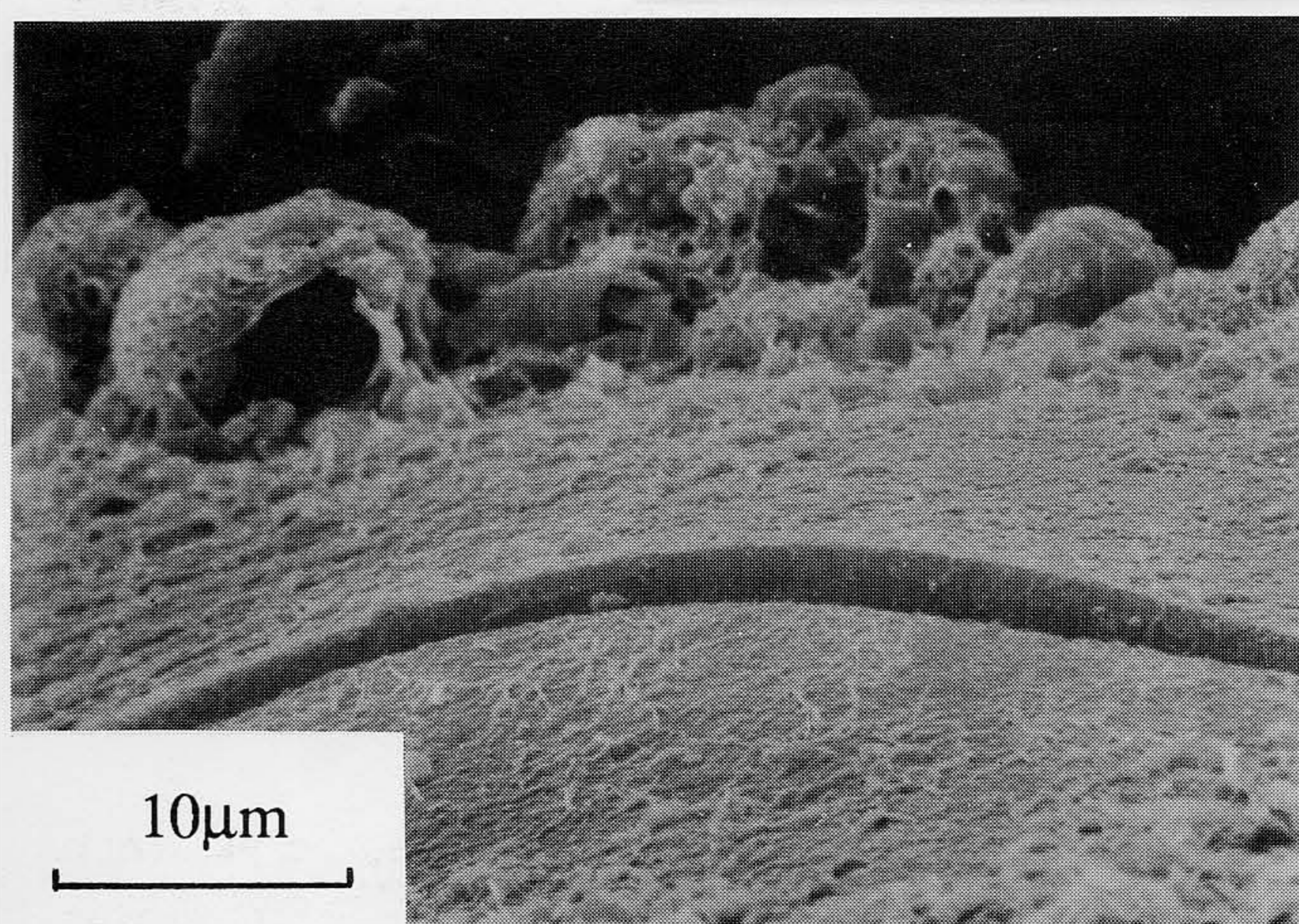
b) L'importance de l'élargissement des micropores des échantillons traités avec ces trois produits se fait dans le sens : Cs<sub>2</sub>O > Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> > CsOH.



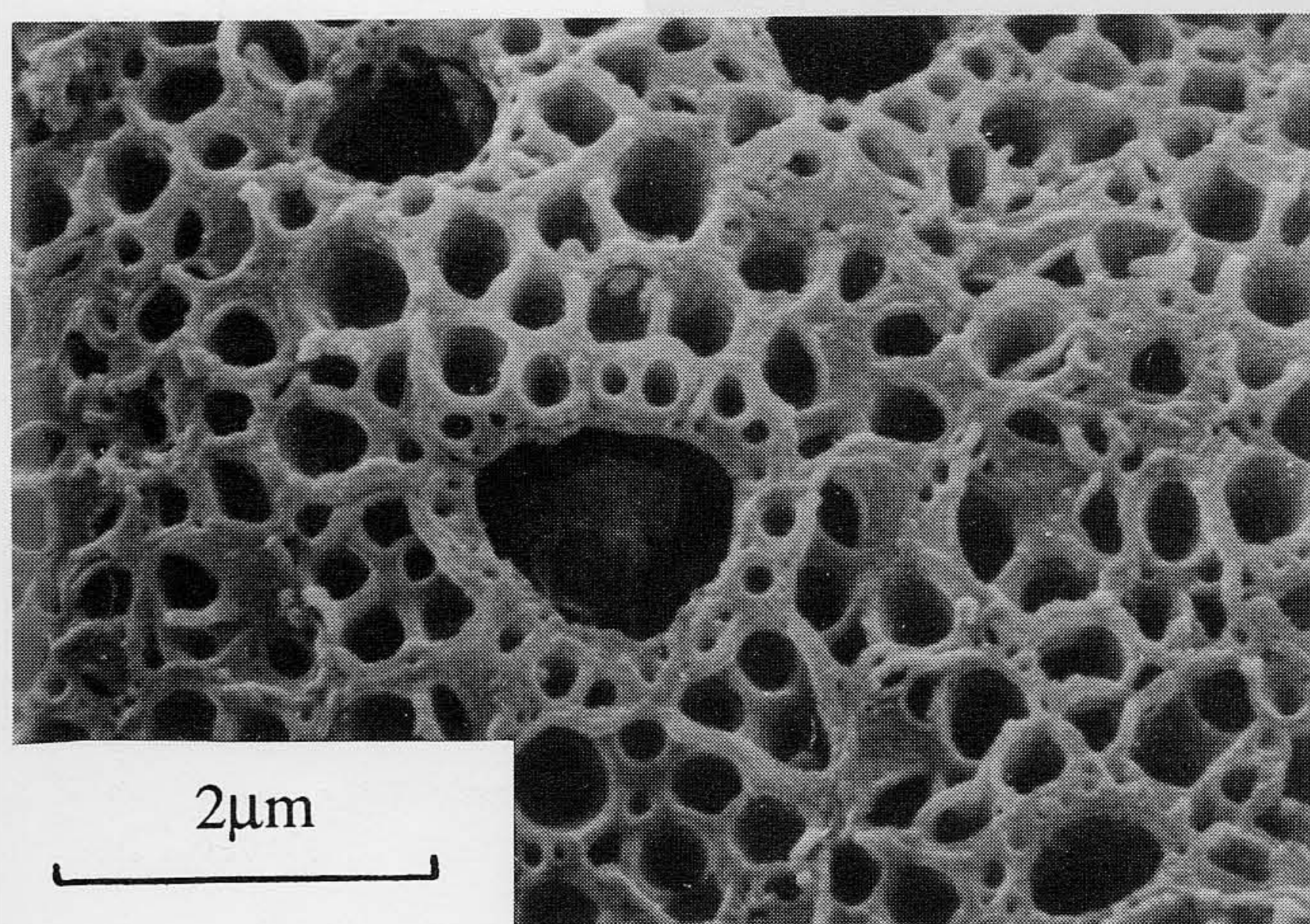
Cliché 1 : Charbon de Freyming sans additifs, 1 073 K



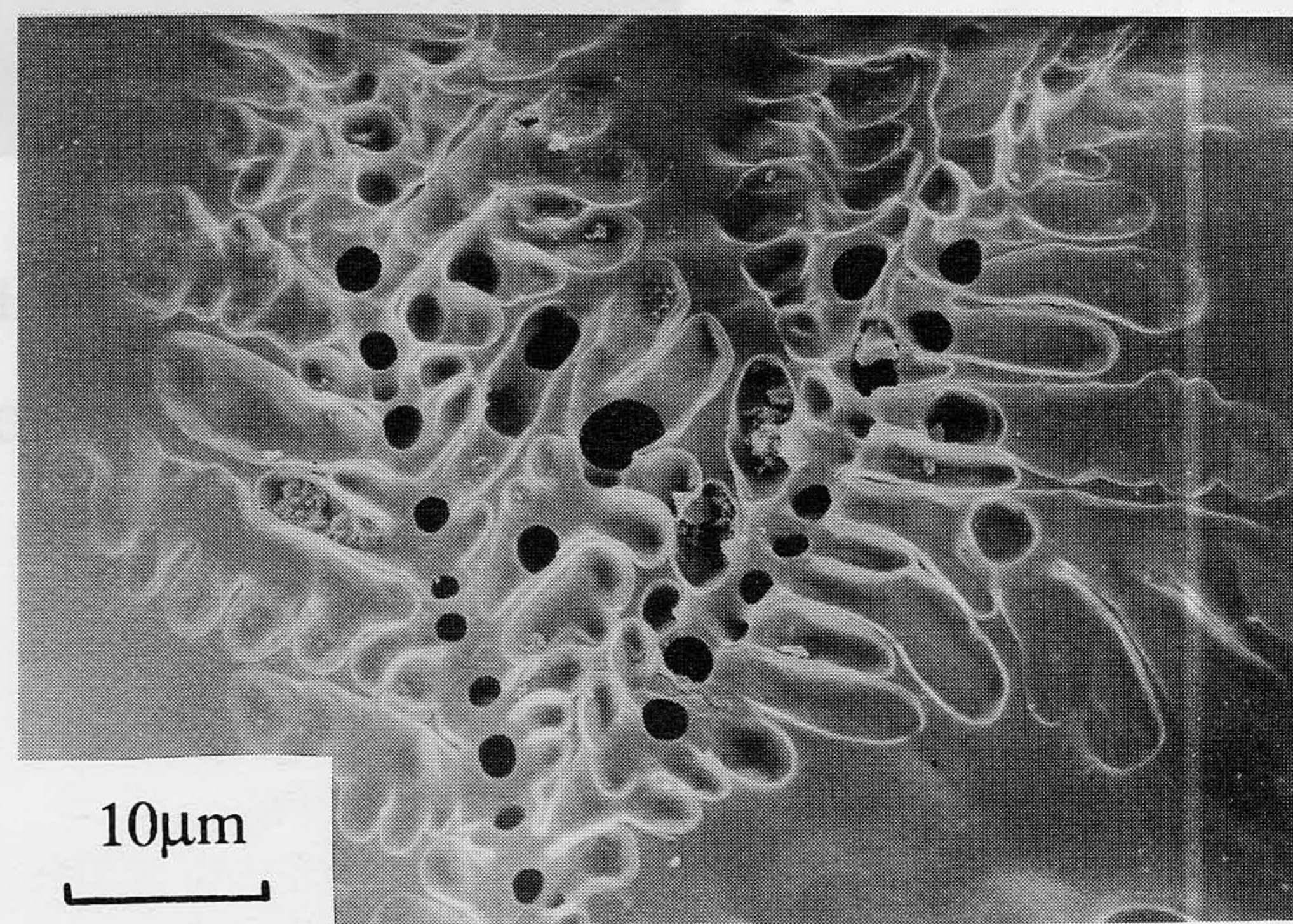
Cliché 2 : Charbon d'Oignies sans additifs, 1 073 K



Cliché 3 et 4 : Charbon de Freyming, 50% (NaOH + KOH), 1 073 K

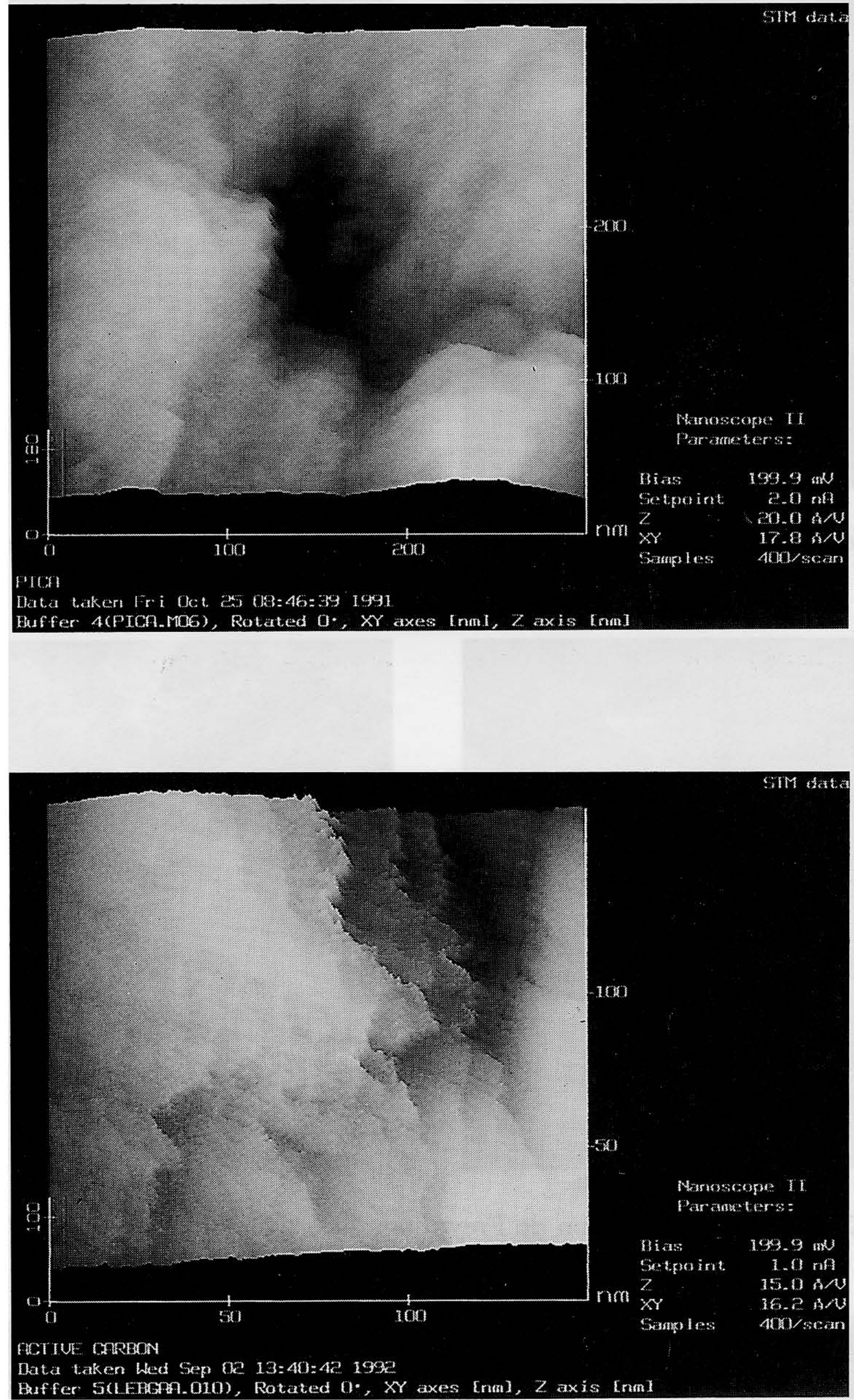


Cliché 5 : Charbon de Freyming,  
50% (NaOH + CsOH), 1 073 K



Cliché 6 : Charbon de Freyming,  
80% CsOH, 1 073 K

Fig 8. Charbons de Freyming et d'Oignies étudiés par MEB



Cliché 7 et 8 : Charbon d'Oignies, 50% Cs<sub>2</sub>O, 1 073 K

Fig 9. Charbon d'Oignies étudié par MET.

de l'Institut de Physique  
(OH), 1 073 K

3) L'effet de tamis moléculaire est marqué dans les échantillons à faible ou moyenne activation, mais disparaît dans les échantillons à forte activation.

## Références

- 1 Ehrburger P, Addoun A, Addoun F, Donnet JB,  
a) *Fuel* (1986) 65, 1447  
b) 17th Biennial Conference of Carbon (1985) 139
- 2 Marsh H, Yan DS, O'Grady TM, Wennerberg A, *Carbon* (1984) 22, 603
- 3 Finger G, Bülow M, *Carbon* (1979) 17, 87
- 4 Dubinin MM, Stöckli HF, *J Colloid Interface Sci* (1980) 75, 34
- 5 Stöckli HF, *Carbon* (1990) 28, 1
- 6 Radushkevich LV, *Zh Fiz Khim* (1947) 21, 1351
- 7 Dubinin MM, Zaverina ED, *Zh Fiz Khim* (1949) 23, 1129
- 8 Polanyi M, *Z Elektrochemie* (1920) 26, 370
- 9 Stöckli HF, Krähenbühl F,  
a) *Carbon* (1981) 19, 353  
b) *Carbon* (1984) 22, 297  
c) Conférence Internationale sur les Carbones, Bordeaux (1984) 14
- 10 Garrido J, Linares-Solano A, Martin-Martinez JM, Molina-Sabio M, Rodriguez-Reinoso F, Torregrosa R, *Langmuir* (1987) 3, 76
- 11 Stöckli HF, Rebstein P, Ballerini L, *Carbon* (1990) 28, 907
- 12 Stöckli HF, 4ème Conférence Internationale sur les Carbones, Baden-Baden (1986) 271
- 13 Stöckli HF, Fragnière M, Huguenin S, Depraz M, Ballerini L, *Carbon* (1988) 26, 915
- 14 Bansal RC, Donnet JB, Stöckli HF, *Active Carbon*, Dekker, New York, Basel, 1988
- 15 Yamashita Y, Ouchi K,  
a) *Carbon* (1982) 20, 41  
b) *Carbon* (1982) 20, 47  
c) *Carbon* (1982) 20, 55
- 16 Mims Ca, Pabst JK,  
a) *Am Chem Soc Div Fuel Chem* (1980) 25, 258  
b) *Fuel* (1983) 62, 176
- 17 Frérikis ILC, Van Wechem HMH, Stuver JMC, Bouwman R, *Fuel* (1981) 60, 463
- 18 Stöckli HF, Ballerini L, De Bernardini S, *Carbon* (1989) 27, 501
- 19 Donnet JB, Papirer E, Wang W, Stöckli HF, *Carbon* (1994) 32, 183