

PREMIER MINISTRE  
COMMISSARIAT A  
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

Dépôt de carbone pyrolytique dans les pores  
de graphites artificiels à partir de méthane.  
Influence de la température

par

René BLANCHARD, Louis BOCHIROL, Claude MOREAU

et Joseph PHILIPPOT

Rapport CEA n° **2019**

CENTRE D'ÉTUDES  
NUCLÉAIRES DE GRENOBLE

CEA 2019 - BLANCHARD René, BOCHIROU Louis, MOREAU Claude, PHILIPPOT Joseph.

**Dépôt de carbone pyrolytique dans les pores de graphites artificiels à partir de méthane. Influence de la température (1961).**

**Sommaire.** — On montre qu'en dessous de 1 000 °C le dépôt de carbone par décomposition de méthane se produit jusqu'à une profondeur de plusieurs dizaines de millimètres dans la porosité de supports graphités, et l'on indique le mécanisme probable de ces réactions.

---

CEA 2019 - BLANCHARD René, BOCHIROU Louis, MOREAU Claude, PHILIPPOT Joseph.

**Deposition of pyrolytic carbon from methane in the pores of artificial graphites. Influence of the temperature (1961).**

**Summary.** — It is shown that below 1 000 °C the carbon formed by the decomposition of methane is deposited at a depth of up to several centimetres in the porosity of graphitic supports; the probable mechanism of these reactions is given.

---

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Dépôt de carbone pyrolytique dans les pores de graphites artificiels à partir de méthane. Influence de la température.*  
Note (\*) de MM. **RENÉ BLANCHARD**, **LOUIS BOCHIROL**, **CLAUDE MOREAU** et **JOSEPH PHILIPPOT**, transmise par M. Louis Néel.

On montre qu'en dessous de 1000°C le dépôt de carbone par décomposition de méthane se produit jusqu'à une profondeur de plusieurs dizaines de millimètres dans la porosité de supports graphités, et l'on indique le mécanisme probable de ces réactions.

On sait que, par décomposition thermique de méthane ou d'autres hydrocarbures au contact de surfaces de graphite portées à haute température (1900-2100°C) on forme une couche superficielle de « pyrographite » dont l'épaisseur peut atteindre plusieurs millimètres (1).

Une étude systématique de ces phénomènes nous a toutefois paru intéressante, les sites « actifs » du graphite pouvant jouer un rôle particulier pour la fixation du carbone, comme il est admis qu'ils le font dans de nombreux cas de chimisorption.

Bien que des essais d'imperméabilisation (2) aient montré qu'à 750-800°C la pyrolyse de vapeurs de benzène diluées par de l'azote peut se poursuivre jusqu'à une profondeur de quelques millimètres dans un support carboné poreux, on admet en général qu'avec le méthane la décomposition thermique en dessous de 1000°C ne conduit guère qu'à des dépôts de suies.

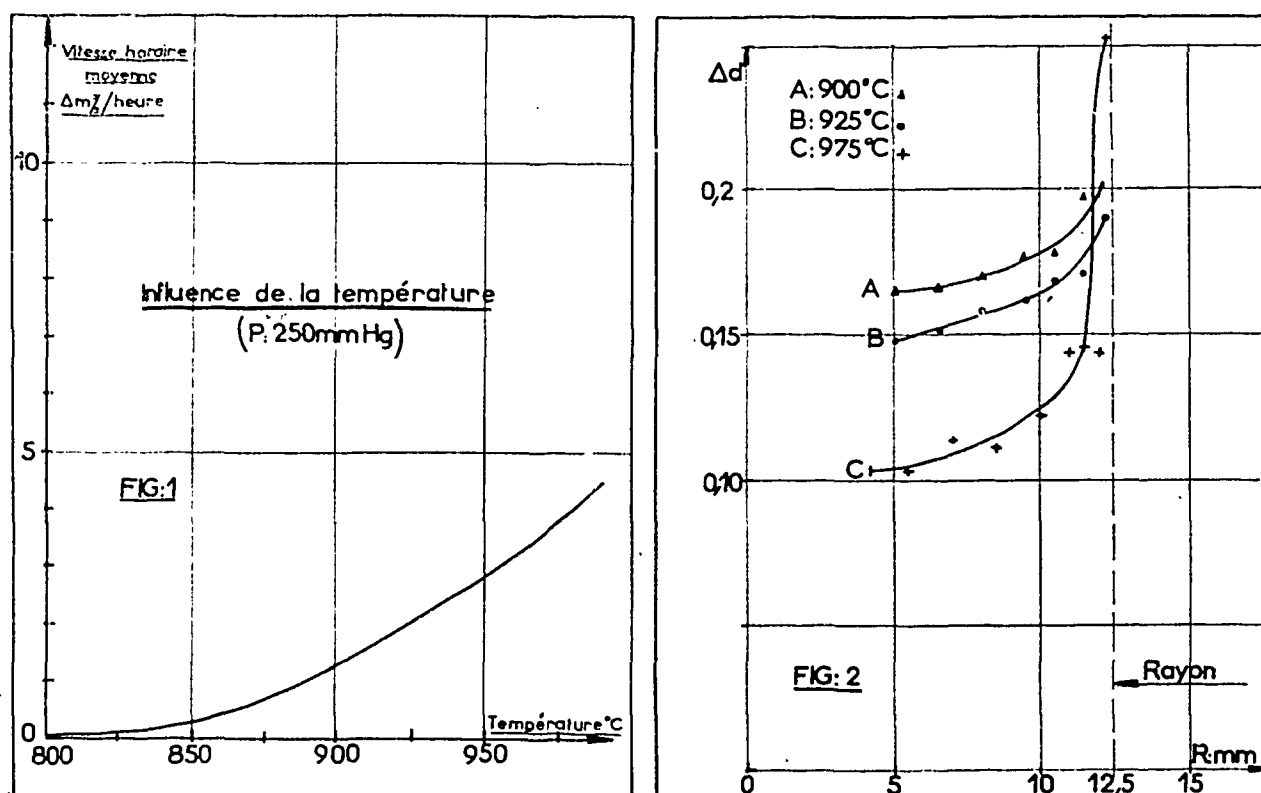
Nous avons pour cela déterminé d'abord par thermogravimétrie, la cinétique du dépôt de carbone sur des plaquettes de graphite artificiel d'épaisseur voisine du millimètre, à partir de méthane pur, entre 800 et 1000°C, pour diverses pressions. Si la vitesse de réaction est négligeable à 800°C, elle est déjà relativement importante à 900°C (*fig. 1*). La quantité de carbone déposé tend vers une limite pour  $p = 1$  atm. C'est à cette pression que nous avons étudié l'effet de la température sur la profondeur de pénétration de la réaction.

Des échantillons ont été traités dans le méthane à 900, 925 et 975°C pendant des temps calculés d'après la figure 1, pour leur donner une augmentation de masse identique qui a été vérifiée à quelques dixièmes de pour-cent près. L'accroissement local de masse spécifique, déterminé par une méthode classique d'enlèvement de couches successives (3) est reporté sur la figure 2.

On remarque l'importance de la profondeur de pénétration du dépôt de carbone; celui-ci a lieu jusqu'au cœur d'un échantillon de diamètre 25 mm. Dans une autre expérience, à 925°C, nous avons mesuré un accroissement de densité atteignant encore 0,12 g/ml à une profondeur de 30 mm.

L'augmentation de masse spécifique est plus importante, et plus uniforme, à 900 et 925°C. L'accroissement superficiel de densité, plus élevé à 975°C, obture au moins partiellement la porosité ouverte périphérique, et réduit la densification en profondeur.

La réaction comporte un double mouvement de fluides dans la porosité : méthane venant de l'extérieur, hydrogène devant s'échapper vers celui-ci. Dans un cas semblable [oxydation : Walker et coll. (3)] des calculs de diffusion précisant le rôle des transports de masse dans les pores ont été faits. Ils ne sont rigoureux que pour des solides ayant un spectre de pores étroit (4), ce qui n'est pas le cas des échantillons que nous avons étudiés.



Nous avons par contre vérifié l'importance de la concentration en hydrogène pour la bonne marche de la réaction : en effet la présence d'une proportion trop élevée de celui-ci modifie profondément le caractère du dépôt. C'est ainsi que la densification est complètement inhibée si la pression partielle d'hydrogène dépasse 20 % : il n'y a plus alors que dépôt de suie. La chimisorption d'hydrogène par le graphite, proche d'un maximum à ces températures (5), apparaît comme un facteur fondamental. C'est précisément en assurant en permanence une concentration suffisante en méthane que nous avons obtenu un dépôt de qualité satisfaisante.

Celui-ci est d'une grande dureté, présente l'éclat métallique, et un degré d'organisation déjà élevé pour un carbone déposé à température relativement basse, comme on l'a mis en évidence aux rayons X et par diffraction électronique sur un fragment de couche superficielle formée à 975°C. Le paramètre  $c$  est supérieur de 3 % à celui du graphite.

(\*) Séance du 12 juin 1961.

(1) A. R. G. BROWN et W. WATT, *Industrial Carbon and Graphite Conf.*, S. C. I., London, 1958, p. 86.

(2) W. WATT, R. L. BICKERDIKE, A. R. G. BROWN, W. JOHNSON et G. HUGUES, *Nucl. Power*, février 1959, p. 86.

(3) P. L. WALKER JR, RUSINKO JR et L. G. AUSTIN, *Advances in Catalysis*, 11, 1959, p. 184.

(4) A. WHEELER, *Advances in Catalysis*, 3, 1951, p. 250.

(5) J. P. REDMOND et P. L. WALKER JR, *J. Phys. Chem.*, 64, n° 9, 1960, p. 1093.

(Centre d'Études nucléaires de Grenoble).

**FIN**