



Société Francophone d'Etude des Carbones

Colloque Francophone du Carbone

organisé annuellement sous l'égide de la
Société Francophone d'Etude des Carbones

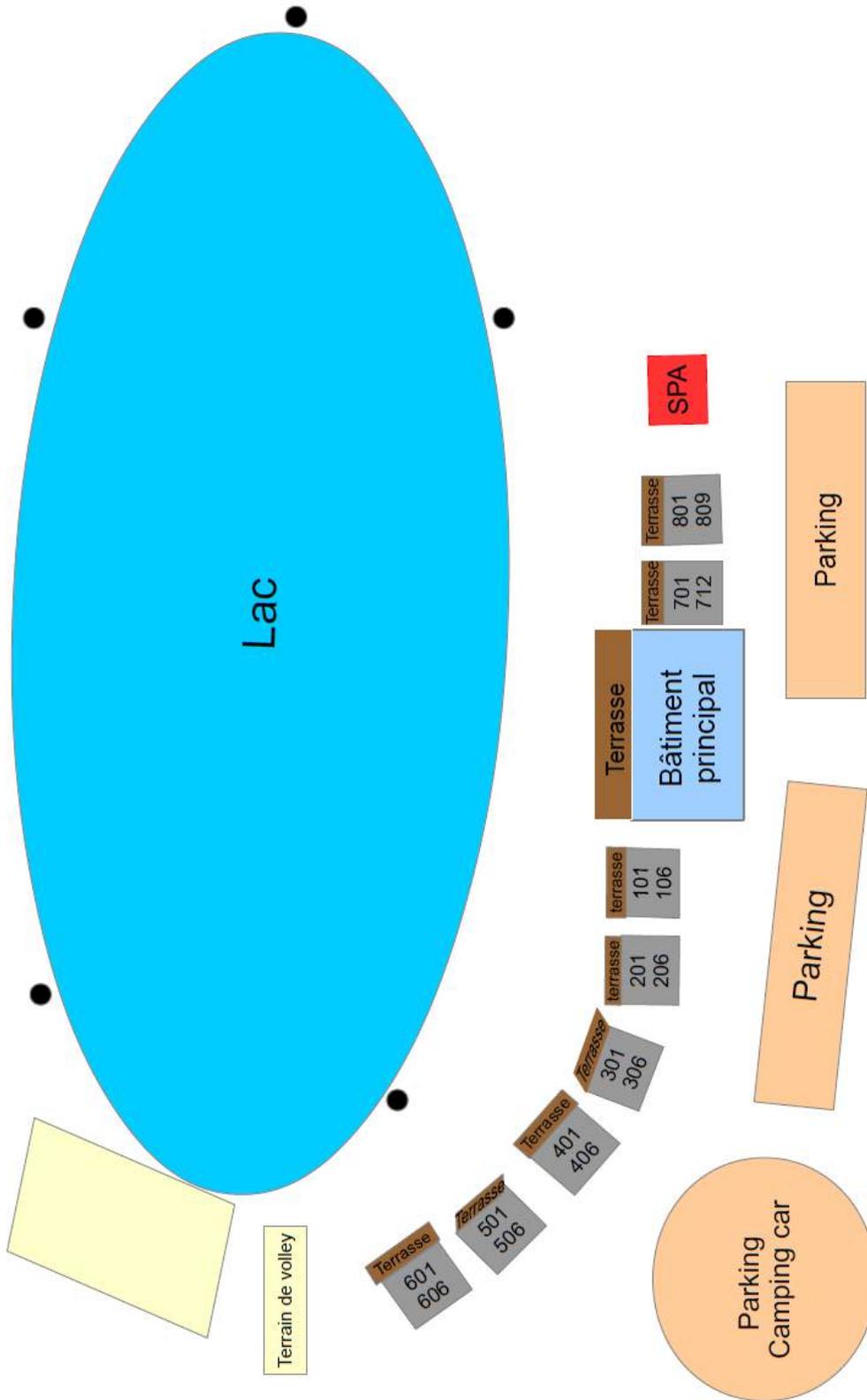
23 au 26 avril 2019

Club Découverte Vacancier « Les Rivages »

SAMATAN – GERS



Plan du site

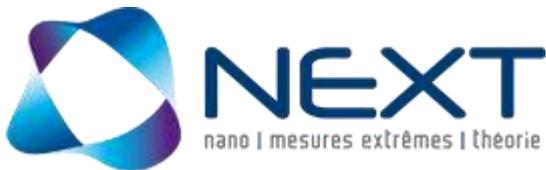


Sponsors

CNRS



NEXT



INSA Toulouse



Micromeritics



The Science and Technology of Small Particles™

Programme du Colloque Francophone du Carbone SFEQ-2019 (Samatan)			
MARDI 23 AVRIL	MERCREDI 24 AVRIL	JEUDI 25 AVRIL	
Toulouse	Session 3 : Santé, Environnement 8h00-8h50 S. Lanone (Invitée) 8h50-9h10 C. Ménard-Moyon 9h10-9h30 F. Olivier et al. (S. Bonnamy) 9h30-9h50 M. Enneaymy et al. 9h50-10h10 Z. El Oufir et al. (N. Mathieu) 10h10-10h40 Pause-café	Session 7 : Carbone et catalyse 8h00-8h50 C. Pham-Huu (Invité) 8h50-9h10 F. Hof et al. 9h10-9h30 V. Diaz-Blancas et al. 9h30-9h50 A. Adnane et al. (C. Ania) 9h50-10h10 C. S. de Matos et al. 10h10-10h40 Pause-café	Session 9 : Electrochimie et Energie 8h00-8h50 Y. C. Wu et al. (P.-L. Taberna) (Invité) 8h50-9h10 B. Chavillon et al. (P. Azais) 9h10-9h30 Y. Wang et S. Berthoin-Fabry 9h30-9h50 F. Deschamps et N. Job 9h50-10h20 Pause-café
Samatan	Session 4 : Nanotubes 10h40-11h00 E. Picheau et al. 11h00-11h20 A. Impellizzeri et al. 11h20-11h40 E. Charon et al. 11h40-12h30 Session Posters 12h30-14h00 Déjeuner à table	Session 8 : Electrochimie, Electrodes 10h40-11h00 E. Amayuela et al. 11h00-11h20 N. Daher et al. 11h20-11h40 M. Falah-Fini et al. 11h40-12h00 A. Celzard et al. 12h00-12h30 Assemblée Générale 12h30-14h00 Déjeuner à table	Session 10 : Modélisation 10h20-10h40 Vukovic et al. (J.-M. Leysale) 10h40-11h00 P. Fossati 11h00-11h20 A. Oblinger 11h20-11h40 J. Gerber 11h40-12h00 G. Couégnat et al. (G. L. Vignoles) 12h00-12h05 Clocture 12h05-12h30 Remise des paniers-repas* puis départ de la navette 12h30-14h00 Déjeuner à table
12h00 Départ Navette Gare Matabiau 12h30 Départ navette Aéroport Toulouse-Bagnac	13h00-14h30 Déjeuner-buffet Session 1 : Graphène 14h30-15h20 L. Henrard (Invité) 15h20-15h40 Y. Huang et al. (W. Bausg) 15h40-16h00 A. Quezada et al. (C. Ruiz) 16h00-16h20 S. Rouzière et al. (P. Launois) 16h20-16h50 P. Landois et al. (trouvé entrant G30) 16h50-17h10 F. Piazza et al. (P. Puech) 17h10-17h40 Pause-café	14h00-19h30 Après-midi détente (Départ des bus à 14h)	
17h40-18h00 P. Poulain 18h00-18h20 M. Föllmer et al. 18h20-18h40 J. Roman et al. 18h40-19h00 U. Forester et al. (M. Mayne-Lhermitte) 19h00-19h30 Temps libre 19h30-20h00 Apéritif d'accueil 20h00-21h00 Dîner 21h00-21h50 S. Bonnamy et J. Thebault (Tributs à A. Oberlin et P. Olry)	Session 5 : Carbones Poreux 14h00-14h50 D. Ferry et J. Berthomieu (Invité) 14h50-15h10 M. C. Fernandez de Cordoba et al. 15h10-15h30 V. F. Lourenço et al. 15h30-15h50 J. Castro-Gutierrez et al. 15h50-16h10 B. Karakashov et al. 16h10-16h30 Z. El Oufir et al. 16h30-17h00 Pause-café Session 6 : Carbonisation, Combustion 17h00-17h30 P. Ozalilau et al. (Prix SFEQ 2019) 17h30-17h50 P.-L. Valdenaire et al. 17h50-18h10 G. Pillet et al. 18h10-18h30 L. Hamza et al. 18h30-18h50 N. Batisse et al. 18h50-20h00 G30 ou Temps libre 20h00-21h00 Dîner 21h00-22h00 suite G30 (si besoin)	19h30-20h00 Temps libre 20h00-20h30 Apéritif - Remise du Prix Micromeritics 20h30-21h30 Dîner-Buffet-Découverte-Dégustation Terroir et Armagnac	

Les noms surlignés sont ceux des orateurs
*A demander l'avant-veille

**Le programme
du Colloque en
un coup d'œil**

Mardi 23 avril

10h00-14h30	ACCUEIL	
13h00-14h30	Déjeuner-buffet	
Session 1 : Graphène		
14h30-15h20	ROLE DES DEFATS, DU DOPAGE ET DE L'ANISOTROPIE DANS LA REPOSE OPTIQUE DES MATERIAUX 2D <i>L. Henrard (Invité)</i>	O1
15h20-15h40	SONDER LE FLUX DE CHALEUR DANS DE GRANDES BULLES DE GRAPHENE <i>Y. Huang, X. Wang, X. Zhang, X. Chen, B. Li, B. Wang, M. Huang, C. Zhu, X. Zhang, F. Ding, R. S. Ruoff, W. S. Bacsa</i>	O2
15h40-16h00	ETUDE DE LA REDUCTION PHOTO ELECTROCHIMIQUE DE L'OXYDE DE GRAPHENE <i>A. Quezada, C. Ruiz, L. F. Chazaro, R. Rangel, C. Ania</i>	O3
16h00-16h20	ÉTUDE PAR DIFFUSION DES RAYONS X DU MÉCANISME D'HYDRATATION DANS UN PAPIER D'OXYDE DE GRAPHÈNE MULTIFEUILLETS. <i>S. Rouzière, P. Launois, A. M. Benito, W. K. Maser, E. Paineau</i>	O4
16h20-16h50	SUBLIMATION DE CARBURE DE SILICIUM : DE LA COUCHE TAMPON A LA MONOCOUCHE DE GRAPHENE <i>P. Landois, J-R. Huntzinger, T. Wang, M. Bayle, B. Jouault, A-A. Zahab, M. Paillet, S. Contreras (nouvel entrant G30)</i>	O5
16h50-17h10	SPECTROSCOPIES OPTIQUES DES DIAMANOÏDES <i>F. Piazza, P. Puech, M. Monthieux, I. Gerber, G. Paredes</i>	O6
17h10-17h40	Pause-café	
Session 2 : Fibres		
17h40-18h00	_UNE FIBRE POUR LE CARBONE <i>P. Poulin</i>	O7
18h00-18h20	FIBRE DE LIGNINE OBTENUE PAR COAGULATION: UN PRÉCURSEUR PROMETTEUR POUR FIBRE DE CARBONE BAS COÛT <i>M. Föllmer, S. Jestin, C. Mercader, P. Poulin</i>	O8
18h20-18h40	TRESSES DE NANOFIBRES DE CARBONE EX-LIGNINE ELECTROFILEE POUR DES APPLICATIONS POTENTIELLES DE MICROELECTRODES <i>J.Roman, W.Neri, A.Derré, P.Poulin</i>	O9
18h40-19h00	PREPARATION DE FIBRES DE NANOTUBES PAR FILAGE DE TAPIS DE NANOTUBES ALIGNES : PROPRIETES ELECTRIQUES DES NANOTUBES INDIVIDUELS ET DES FIBRES <i>U. Forestier-Colleoni, M. Pinault, S. Allard, K. El-Hadj, S. Ammi, C. Poumarede, V. Derycke, M. Mayne-L'Hermite</i>	O10
19h00-19h30	<i>Temps libre</i>	
19h30-20h00	Apéritif d'accueil	
20h00-21h00	Dîner	
21h00-21h50	Tributs à A. Oberlin et P. Olry par S. Bonnamy et J. Thébault	

Mercredi 24 avril

Session 3 : Santé, Environnement		
8h00-8h50	CARBONE ET SANTE <i>S. Lanone (Invitée)</i>	O11
8h50-9h10	MULTI-FONCTIONNALISATION DE NANOMATERIAUX CARBONES POUR LE TRAITEMENT DU CANCER <i>C. Ménard-Moyon</i>	O12
9h10-9h30	DE L'ELABORATION A L'EVALUATION BIOLOGIQUE DE BIOMATERIAUX HYBRIDES : TISSUS FIBRES DE CARBONE/PHOSPHATES DE CALCIUM <i>F. Olivier, S. Delpoux, J. Chancelon, F. Warmont, V. Sarou-Kanian, F. Fayon, N. Rochet, S. Bonnamy</i>	O13
9h30-9h50	DEVELOPPEMENT D'UNE SYNTHESE RESPECTUEUSE DE L'ENVIRONNEMENT DE CARBONES MESOPOREUX CONTENANT DES NANOPARTICULES DE Pd OU DES ALLIAGES Pd-M (M = Co, Fe). APPLICATIONS POUR DES REACTIONS D'HYDROGENATION ET DE FORMATIONS DE LIAISONS C-C DANS DES SOLVANTS VERTS <i>M. ENNEIYMY, C. LE DRIAN, C. GHIMBEU-MATTEI, J.-M. BECHT</i>	O14
9h50-10h10	SIMULATION MOLECULAIRE DE L'ADSORPTION DE PHENOL DANS DES CARBONES LAMELLAIRES: ROLE DE LA CONDUCTIVITE DE SURFACE DU CARBONE <i>Z. El Oufir, H. Ramezani, N. Mathieu, S. Delpoux</i>	O15
10h10-10h40	Pause-café	
Session 4 : Nanotubes		
10h40-11h00	OBTENTION ET ETUDE DE NANOTUBES DE CARBONE APPLATIS <i>E. Picheau, F. Hof, H. Saadaoui, A. Pénicaud</i>	O16
11h00-11h20	MODELISATION DES NANOTUBES DE CARBONE DOGBONES AVEC LES TECHNIQUES AB INITIO <i>A. Impellizzeri, C.P. Ewels, E. Picheau, A. Pénicaud, A.-C. Torres Dias, P. Puech, M. Monthieux</i>	O17
11h20-11h40	CROISSANCE EN UNE SEULE ETAPE DE NANOTUBES DE CARBONE VERTICALEMENT ALIGNES SUR DES FEUILLES D'ALUMINIUM <i>E. Charon, A. Combrisson, F. Nassoy, M. Pinault, C. Reynaud, M. Mayne L'Hermite</i>	O18
11h40-12h30	Session Affiches (voir titres et auteurs ci-après)	
12h30-14h00	Déjeuner à table	
Session 5 : Carbones Poreux		
14h00-14h50	LA REVOLUTION DE LA TOMOGRAPHIE ELECTRONIQUE POUR L'ETUDE DES CARBONES POREUX <i>D. Ferry, J. Berthonneau (invité)</i>	O19
14h50-15h10	SYNTHESE DE CARBONES MESOPOREUX ORDONNES PAR UNE APPROCHE PHOTOASSISTE <i>M. C. Fernández de Córdoba, M. Zaier, L. Balan, C. O. Ania</i>	O20
15h10-15h30	INFLUENCE DU TAUX D'HUMIDITE SUR LA CAPACITE D'ADSORPTION DE GAZ VECTEURS ENERGETIQUES DES CARBONES NANOPOREUX <i>V. F. Lourenço, T. Alava, C. O. Ania</i>	O21
15h30-15h50	MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF MESOPOROUS CARBONS DERIVED FROM TANNIN <i>J. Castro-Gutierrez, A. Sanchez-Sanchez, J. Ghanbaja, N. Díez, M. Sevilla, A. Celzard, V. Fierro</i>	O22
15h50-16h10	CHARACTERISATION AND MODIFICATION OF CARBON FELTS FOR ENHANCED THERMAL ENERGY STORAGE APPLICATIONS <i>B. Karakashov et al. Blagoj Karakashov, Vanessa Fierro, Alain Celzard</i>	O23
16h10-16h30	ADSORPTION DE PHENOL ET DE CAFEINE SUR TISSU ADSORBANT : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET STRUCTURALE <i>Z. El Oufir, N. Mathieu, S. Delpoux-Ouldriane, H. Ramezani</i>	O24
16h30-17h00	Pause-café	

Session 6 : Carbonisation, Combustion		
17h00-17h30	POURQUOI CERTAINS CARBONES GRAPHITENT OU NE GRAPHITENT PAS ? UNE INTERPRÉTATION PHÉNOMÉNOLOGIQUE INSPIRÉE DE LA THERMODYNAMIQUE <i>P. Ouzilleau, A.E. Gheribi, P. Chartrand, G. Soucy, M. Monthioux (Prix SFEC 2019)</i>	O25
17h30-17h50	STABILITE ET MATURETE DES STRUCTURES DE KEROGENE PROVENANT DE PRECURSEURS DE TYPE II : LES ACIDES GRAS <i>P.-L. Valdenaire, R. J.-M. Pellenq, F. J. Ulm, J.-M. Leyssale</i>	O26
17h50-18h10	EVOLUTION STRUCTURELLE DE CARBONE GRAPHITISABLE SOUS HAUTE PRESSION <i>G. Pillet, P. Puech, W. Bacsa, A. Sapelkin</i>	O27
18h10-18h30	EFFET DES OXYDES REFRACTAIRES SUR L'OXYDATION DU CARBONE : ETUDE COMPARATIVE DE ZrO ₂ ET TiO ₂ <i>L. Hamza, L. Delmotte, J. Dentzer, R. Gadiou</i>	O28
18h30-18h50	MICROSTRUCTURES CARBONEES 3D PAR PYROLYSE DE RESINES PHOTO-POLYMERISEES PAR APPROCHE LASER MULTI-PHOTONS <i>N. Batisse, M. Nasr, M. Dubois, K. Araujo-da-Silva, E. Tomasella</i>	O29
18h50-20h00	G30 ou Temps libre	
20h00-21h00	Dîner	
21h00-22h00	suite G30 (si besoin)	

AFFICHES

DE L'INTERCALATION A LA DISSOLUTION : ETUDE THEORIQUE DU GRAPHENIUM A L'AIDE DE LA DFT ET DYNAMIQUE MOLECULAIRE <i>X. Che, F. Hof, R. Dailleau, E. Picheau, C. Ewels, A. Pénicaud</i>	A1
DISPERSIONS DE GRAPHENE PAR DISSOLUTION D'UN COMPOSE D'INTERCALATION ACCEPTEUR DE GRAPHITE <i>R. Dailleau, F. Hof, A. Pénicaud</i>	A2
UN MATERIAU D'AVENIR POUR LES SUPERCONDENSATEURS : LA ZEOLITE-TEMPLATED CARBON (ZTC) <i>S. Amar, A. Derré, A. Pénicaud</i>	A3
DEVELOPPEMENT DU TRAITEMENT LASER CO ₂ AVEC SUIVI IN SITU DE LA GRAPHITISATION PAR SPECTROSCOPIE RAMAN <i>Y. Hbirig, A. Canizares, L. Hennet, E. Raymundo-Piñero, M. Deschamps, P. Simon, M.R. Ammar</i>	A4
ELABORATION DE BILLES DE CARBONE ACTIVE POUR L'ADSORPTION DU FORMALDEHYDE DE L'AIR INTERIEUR <i>F. Guy, L. Duclaux, L. Reinert, M. Ondarts, J. Outin, E. Gonze</i>	A5
DFT MODELLING OF NANOCARBON HYBRIDS <i>C.P. Ewels</i>	A6
BIOCOMPATIBLE POLYMER-ACTIVATED CARBON COMPOSITE FOR THE REMOVAL OF METHYLENE BLUE <i>A. Boucherdoud, B. Bestani, N. Benderdouche, O. Douinat</i>	A7
EFFET DE RAPPORT D'IMPREGNATION SUR LA SURFACE D'UN SUPPORT CARBONE ACTIVE PAR UN AGENT ACIDE <i>Z. Mekibes, M. Benzekri Benallou, N. Douara, .B. Bestani, N. Benderdouche</i>	A8
AMELIORATION DES CAPACITES D'ADSORPTION DES CARBONES ACTIVES POUR L'ELIMINATION DES IONS NITRATES <i>H. Moussounda-Boundzanga, B. Cagnon, C. Vautrin-UI, S. Bonnamy</i>	A9
ADSORPTION DU NICKEL(II) CHARBON ACTIF A BASE DES NOYAUX D'OLIVES MODIFIE PAR L'ACIDE NITRIQUE <i>M. Termoul, N. Benderdouche, B. Bestani</i>	A10
CARACTERISATION MULTI-EHELLE DU NOIR DE CARBONE RECUPERE (RCB) A PARTIR DU TRAITEMENT PAR VAPO-THERMOLYSE DE PNEUMATIQUES EN FIN DE VIE <i>L. Moulin, E. Weiss-Hortala, Y. Soudais, S. Da Silva</i>	A11
ETUDE CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION DU ROUGE ERIONYL RS EN MILIEU AQUEUX SUR UN ADSORBANT NATUREL <i>N. Douara, M. Benzekri Benallou, Z. Mekibes, B. Bestani, N. Benderdouche</i>	A12
POINTES PLASMONIQUES POUR LA SPECTROMETRIE RAMAN AMPLIFIEE <i>M. Kandara, G. Paredes, P. Puech, S. Weber, M. Delmas, M. Monthioux</i>	A13
CHARBON ACTIF GRANULE A BASE DES NOYAUX D'OLIVE POUR L'ADSORPTIN DU VERT DE MALACHITE EN DEUX MODES : CONTINU ET DISCONTINU <i>M. Benzekri Benallou, N. Douara, Z. Mekibes, N. Benderdouche, B. Bestani</i>	A14
OXYANIONS REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY A PHYSICALLY AND CHEMICALLY MODIFIED DESERT PLANT <i>B. Bestani, N. Benderdouche, L. Duclaux</i>	A15
ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA STRUCTURE FONCTIONNELLE DU CHARBON ACTIF (SPECTROSCOPIE FT-IR) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'AGENT D'ACTIVATION SUR LA STRUCTURE FONCTIONNELLE DU CHARBON ACTIF ISSU DE LA TRANSFORMATION DES ALGUES BRUNES <i>N. Moussa, M. Benfriha, M. Belhakem, Z. Mekibes, B. Bestani</i>	A16
RAMAN AMPLIFIE PAR EFFET DE POINTE SUR DES NANOTUBES ALIGNES <i>A. Kundu, M. Monthioux, M. Kandara, S. Weber, S. Tahir, V. Jourdain, P. Puech</i>	A17
ELIMINATION DU COLORANT ROUGE DE NYLOSANE (2N-RBL) PAR ELECTROCOAGULATION : CARACTERISATION DES BOUES FORMEES <i>A. Belayachi-Haddad, N. Benderdouche, B. Bestani, C. Haddad</i>	A18
CINETIQUES D'ADSORPTION DE LA CARBAMAZEPINE SUR GRANULES, TISSU ET POUDRES DE CARBONE ACTIVE, EFFET D'UN TRAITEMENT ULTRASONORE <i>L. Duclaux, M. Ondarts, K. Larbi, L. Reinert, S. Guittonneau, N. Benderdouche</i>	A19

PREPARATION D'ETHANOL ET DE CHARBON ACTIF A BASE DE TIGES D'ARTICHAUT PAR ACTIVATION PHOSPHORIQUE POUR L'ELIMINATION DE COLORANT - APPLICATION DES MODELES NON LINEAIRES DE RADKE-PRAUSNITS ET LANGMUIR <i>M. Benadjemia, N. Benderdouche, B. Bestani, L. Duclaux</i>	A20
ELIMINATION DE POLLUANTS PAR UN SUPPORT ADSORBANT A BASE DE LENTISQUE EN MILIEU AQUEUX <i>A..Zerhouni, S. Attouti, B. Bestani, N. Benderdouche, L. Duclaux</i>	A21
EFFET DE LA MATRICE DE LA MATRICE POLYMERE SUR LA VIBRATION LIBRE D'UN NANOTUBE DE CARBONE PAR LE MODELE NON LOCAL EULER-BERNOULLI <i>T. Bensattalah, T. H. Daouadji, M. Zidour</i>	A22
UN TRANSISTOR A EFFET DE CHAMP A BASE DE NANORUBANS DE GRAPHENE AVEC LES BORDS REMPLIS <i>A. C. Torres-Dias, A. Masseboeuf, B. Lassagne, P. Puech, M. Monthieux</i>	A23

Jeudi 25 avril

Session 7 : Carbone et catalyse		
8h00-8h50	CATALYSEURS A BASE DE CARBONE : QUOI DE NEUF ? <i>C. Pham-Huu (invité)</i>	O30
8h50-9h10	GRAPHITIC INTERCALATION COMPOUNDS: A VERSATILE NANOTEMPLATE FOR THE SYNTHESIS OF MULTI-FUNCTIONAL ELECTROCATALYSTS <i>F. Hof, G. Valenti, M. Liu, E. Picheau, F. Paolucci, A. Pénicaud</i>	O31
9h10-9h30	PHOTOCATALYSEURS Bi_2WO_6 /CHARBONS ACTIF POUR LA DEGRADATION DU METRONIDAZOLE EN MILIEU AQUEUX <i>V. Diaz-Blancas, R. Ocampo-Pérez, C. O. Ania</i>	O32
9h30-9h50	PROCEDES AVANCES POUR LE TRAITEMENT DES EAUX USEES A PARTIR DU COUPLAGE D'ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF ET DE PHOTOCATALYSE <i>A. Adnane, Y. Ballesteros, R. Torio, C. Ania</i>	O33
9h50-10h10	TRANSITION METAL BASED LAYERED DOUBLE HYDROXIDE ON THE DEVELOPMENT OF METAL/CARBON COMPOSITES <i>C. S. de Matos, L. Limousy, J. Brendlé, C. Ghimbeu, V. R. L. Constantino</i>	O34
10h10-10h40	Pause-café	
Session 8 : Electrochimie, Electrodes		
10h40-11h00	SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NANOPOROUS GRAPHENE-OXIDE FRAMEWORKS <i>E. Amayuelas, C. O. Ania</i>	O35
11h00-11h20	SYNTHESE ET CARACTERISATION DE CARBONES DURS COMMERCIALISABLES COMME ELECTRODES NEGATIVES DES BATTERIES SODIUM-ION <i>Nour Daher, Da Huo, Philippe Meunier, Raphaël Janot</i>	O36
11h20-11h40	L'IMPACT DE LA NUANCE DE CARBONE SUR LA FORMATION ET DISSOLUTION DE BOUE À LA SURFACE DE BLOC CATHODIQUE DANS LES CELLULES HALL-HÉROULT <i>M. Fallah-Fini, G. Soucy, M. Désilets, P. Pelletier, D. Lombard, R. Paulus</i>	O37
11h40-12h00	SPHERES CREUSES DE CARBONE POUR L'EVAPORATION SOLAIRE <i>A. Celzard, A. Pasc, S. Schaefer, K. Mandel, T. Ballweg, S. Li, G. Medjahdi, V. Nicolas, V. Fierro</i>	O38
12h00-12h30	Assemblée Générale	
12h30-14h00	Déjeuner à table	
14h00-19h30	Après-midi détente (départ des bus à 14h)	
19h30-20h00	<i>Temps libre</i>	
20h00-20h30	Apéritif - Remise du Prix Micromeritics	
20h30-21h30	Diner-Buffer-Découverte-Dégustation Terroir et Armagnac	

Programme de l'après-midi-détente

Deux bus seront affrétés pour diviser les participants en deux groupes. Les deux groupes visiteront la même chose. Un groupe commencera par la Visite 1 puis se déplacera vers la Visite 2, pendant que l'autre commencera par la Visite 2 puis se déplacera vers la Visite 1.

Visite 1 :

Route vers **L'Isle-Jourdain** pour y visiter ses deux musées phares :

- Le **Musée Européen d'Art Campanaire** : Autour de l'objet-phare du Musée - le "Carillon de la Bastille", monument historique, c'est un millier d'objets qui sont présentés : grandes cloches d'occident et d'orient, grelots, sonnailles, tambours de bronze et de bois, crécelles et simandres, claviers et carillons, bijoux et jouets sonores.
- **La Maison de Claude Augé** (classée monument historique) : Claude Augé est un l'islois illustre pour avoir succédé à Pierre Larousse et créé *Le Petit Larousse Illustré* et de nombreux autres dictionnaires. La visite de sa maison familiale est un voyage vers la fin du XIX^{ème} Siècle, marqué par de très beaux vitraux Art Nouveau dont celui de "La Semeuse", emblème des éditions Larousse. L'escalier d'honneur est éclairé par une magnifique verrière entièrement rénovée en 1999.

De façon à assurer une qualité de visite optimale, le Groupe sera divisé en 2 sous-groupes qui visiteront à leur tour l'un puis l'autre des musées.

Visite 2 :

Route vers **Saint Cricq** pour découvrir Les Ruchers d'Embideau. Cette ruche artisanale est réputée pour la qualité de sa production. La visite avec le maître rucher vous ouvrira les portes du monde des abeilles. Une dégustation viendra clore cette visite bien évidemment. Tout aussi évidemment, les produits testés, et d'autres, seront également proposés à la vente.

Vendredi 26 avril

Session 9 : Electrochimie et Energie		
8h00-8h50	ETUDE DES MÉCANISMES D'ADSORPTION / TRANSFERT IONIQUE DANS DES ÉLECTRODES DE CARBONE NANOPOREUX : APPLICATION AUX SUPERCONDENSATEURS <i>Y.-C. Wu, W.-Y. Tsai, P. Simon, <u>P.-L. Taberna</u> (Invité)</i>	O39
8h50-9h10	SUPERCONDENSATEUR HYBRIDE AU POTASSIUM-ION : UN DISPOSITIF DE STOCKAGE D'ENERGIE INNOVANT ET ECONOMIQUE POUR LES APPLICATIONS DE TRANSPORT. <i>B. Chavillon, A. Le Comte, E. Mayousse, F. Perdu, Y. Reynier, C. Leys, C. Vincens, <u>P. Azais</u></i>	O40
9h10-9h30	AEROGELS A BASE DE CARBONE D'AZOTE ET FER COMME MATERIAUX D'ELECTRODES DE PEMFC <i>Y. Wang, <u>S. Berthon-Fabry</u></i>	O41
9h30-9h50	CARACTERISATION TOPOGRAPHIQUE ET ELECTRIQUE DE COUCHES CATALYTIQUES DE PILES A COMBUSTIBLE PEM <i>F. Deschamps, <u>N. Job</u></i>	O42
9h50-10h20	Pause-café	
Session 10 : Modélisation		
10h20-10h40	ENDOMMAGEMENT DU GRAPHITE PAR IRRADIATION: SIMULATION DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE A DOSE ELEVEE <i>F. Vukovic, N. A. Marks, P. Aurel, <u>J.-M. Leyssale</u></i>	O43
10h40-11h00	DÉGÂTS D'IRRADIATION À L'ÉCHELLE ATOMIQUE DANS LE GRAPHITE NUCLÉAIRE <i>A. Chartier, L. Van Brutzel, J. Pageot, <u>P. C. M. Fossati</u></i>	O43
11h00-11h20	NUMERICAL ASSESSMENT OF ORGANIC SOURCE ROCKS' FLEXIBILITY AT THE ATOMISTIC SCALE AN ITS IMPLICATIONS ON TRANSPORT AT THE NANOSCALE <i>A. Obliger, P.-L. Valdenaire, F.-J. Ulm, R. J.-M. Pellenq, <u>J.-M. Leyssale</u></i>	O45
11h20-11h40	EFFET COOPERATIF ENTRE NANOPARTICULES ET ATOMES UNIQUES DE PALLADIUM SUR SUPPORTS CARBONES LORS DE L'HYDROGENATION D'ALCENES <i>I. Gerber, I. El Rosal, B. Guicheret, R. Castro Contreras, B. F. Machado, C. Rivera-Carcamo, R. Philippe, P. Serp</i>	O48
11h40-12h00	QUESTIONS POSEES LORS DE L'ETUDE MULTI-ECHELLE DU COMPORTEMENT MECANIQUE ET THERMOMECHANIQUE DES COMPOSITES C/C <i>G. Couégnat, J.-M. Leyssale, B. Farbos, A. Gillard, M. Charron, A. Raude, S. Jouannigot, O. Caty, <u>G. L. Vignoles</u></i>	O47
12h00-12h05	Clôture	
12h05-12h30	Remise des paniers-repas (à demander l'avant-veille) puis départ de la navette	
12h30-14h00	Déjeuner à table	

Résumés
des
communications orales

ROLE DES DEFAUTS, DU DOPAGE ET DE L'ANISOTROPIE DANS LA REPOSE OPTIQUE DES MATERIAUX 2D

L. Henrard

Université de Namur, Laboratoire de Physique du Solide. Département de Physique. Namur. Belgique

Les matériaux 2D, dont le graphène, sont intrinsèquement anisotropes. Leur propriétés optiques peuvent être modélisées de deux manières différentes : par une couche intrinsèquement bidimensionnelle à laquelle une susceptibilité de surface est associée ou par un film mince d'épaisseur finie avec une permittivité volumique. Les deux approches ne sont pas toujours réconciliables, menant à des interprétations différentes des mesures optiques et à des prédictions incertaines.

Dans cet exposé, nous verrons à quelles conditions les deux approches sont cohérentes et nous présenterons une description unifiée de la réponse électromagnétique des matériaux 2D. Celle-ci s'applique aux hétérostructures pour toutes les polarisations et tous les angles d'incidences. En particulier, nous déterminons les classes de matériaux pour lesquels les deux modèles peuvent être utilisés indifféremment et celles pour lesquelles l'épaisseur choisie joue un rôle important.

Nous verrons que la mesure de la conductivité dans le plan du matériaux et donc de la réponse optique peut être obtenue sans contact par une mesure de l'angle de Brewster du système. En particulier, pour le graphène, le nombre de couche peut être déterminé dans ce cadre même si la spectroscopie Raman, couplée au contraste optique reste une méthode de choix.

Dans un deuxième temps, nous analyserons le rôle des défauts structuraux et chimiques sur les propriétés électroniques locales et sur la réponse optique. Ces défauts peuvent être locaux (dopage chimique, lacunes) ou étendus (joints de grains).

References

- [1] Modified Brewster angle on conducting 2D materials. B. Majérus, M. Cormann, N. Reckinger, L. Henrard, M. Paillet, P. Lambin, M. Lobet. 2D Mater. 5 025007 (2018)
- [2] Electrodynamics of two-dimensional materials: Role of anisotropy. B.Majérus, E. Dremetsika, M. Lobet, L. Henrard, and P.Kockaert. Phys. Rev. B 98, 125419 (2018)
- [3] Determining the number of layer in few-layer graphene by combining Raman spectroscopy and optical contrast. Bayle, M., Reckinger, N., Felten, A., Landois, P., Lancry, O., Dutertre, B., Colomer, J. F., Zahab, A. A., Henrard, L., Sauvajol, J. L. & Paillet, M., Journal of Raman Spectroscopy. 49, 36 (2018)
- [4] Restoring self-limited growth of single-layer graphene on copper foil via backside coating. Reckinger, N., Casa, M., Scheerder, J. E., Keijers, W., Paillet, M., Huntzinger, J-R., Haye, E., Felten, A., Vondel, J. V. D., Sarno, M., Henrard, L. & Colomer, J-F.. Nanoscale (In Press) (2019)

corresponding author : luc.henrard@unamur.be

SONDER LE FLUX DE CHALEUR DANS DE GRANDES BULLES DE GRAPHÈNE

Yuan Huang,¹ Xiao Wang,¹ Xu Zhang,¹ Xianjue Chen,¹ Baowen Li,¹ Bin Wang,¹ Ming Huang,^{1,2} Chongyang Zhu,¹ Xuewei Zhang,^{1,4} Feng Ding,^{1,3} Rodney S. Ruoff,^{1,2,3} et Wolfgang S. Bacsas,⁴

¹Center for Multidimensional Carbon Materials (CMCM), Institute for Basic Science (IBS),
Ulsan 44919, Republic of Korea

²Department of Chemistry, Ulsan National Institute of Science and Technology,
Ulsan 44919, Republic of Korea

³School of Materials Science and Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology,
Ulsan 44919, Republic of Korea

⁴CEMES-CNRS and University of Toulouse, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse, France

Les images Raman de grosses bulles de graphène montrent des oscillations d'intensité et de fréquence spectrales, qui proviennent d'ondes stationnaires optiques formées au voisinage de la surface du graphène (1). Avec une puissance laser élevée, le chauffage local crée un grand gradient de température dans la bulle. Sur la base du décalage Raman (après soustraction des décalages spectraux induits par la contrainte), la distribution de température dans la bulle de graphène a été déterminée et comparée aux calculs de flux thermiques théoriques. Cela a permis de déduire la conductivité thermique dans les bulles de graphène, qui s'est avérée comparable aux valeurs déterminées précédemment pour les valeurs déterminées précédemment pour le graphène plat en suspension. On observe que l'effet de chauffage du laser est réduit lorsqu'on se déplace du centre d'une bulle à son bord. La température dérivée de la bulle atteint 1400 K. Une dégradation et un effondrement de la bulle de graphène ont été observés après une exposition plus longue de la bulle au faisceau laser. La réactivité chimique du graphène a été étudiée et il a été constaté que, lorsqu'elles sont exposées à un plasma d'hydrogène, les zones avec des bulles se révèlent plus réactives que le graphène plat. Les résultats obtenus confirment la haute conductivité thermique du graphène précédemment mesurée, démontrent l'excellente adhérence autour du périmètre de la bulle de graphène et offrent de nouvelles perspectives sur la manière de chauffer des bulles de graphène à des emplacements spécifiques.

References

[1] Y Huang, X Wang, X Zhang, X Chen, B Li, B Wang, M Huang, C Zhu, X Zhang, WS Bacsas, F Ding, RS Ruoff, Phys. Rev. Lett. 120 (2018) 186104

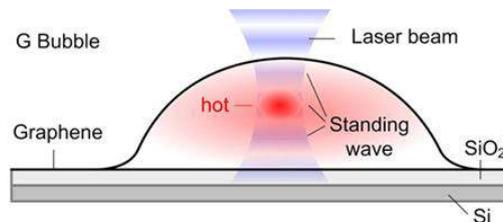


Figure 1 : Schéma de la bulle de graphène sur substrat interférentiel à onde stationnaire optique. Les points rouges indiquent où la bulle est la plus chauffée.

corresponding author : wolfgang.bacsas@cemes.fr

ETUDE DE LA REDUCTION PHOTO ELECTROCHIMIQUE DE L'OXYDE DE GRAPHENE

Alan Quezada^{1,2}, Cristina Ruiz¹, Luis Felipe Chazaro², Rene Rangel², Conchi Ania^{1*}

¹Group, CEMTHI (CNRS UPR 3079) Université d'Orléans, 45071, Orléans, France

²IPICYT, San Luis Potosi, Mexico,

Le graphène est une structure carbonée qui possède des propriétés de conduction électronique remarquables, et donc qui offrent importantes perspectives en bio-détection, catalyse hétérogène, ou électronique à bas coût. Son analogue oxydé est aussi un matériau prometteur dans plusieurs champs d'applications, grâce aux différentes fonctions qui peuvent lui être ajoutées généralement par modification chimique [1]. Notamment, le graphène oxydé (GO) est plus facile à produire en grande quantité, c'est facile à déposer sur diverses surfaces, et après un traitement de réduction, le film peut devenir conducteur. L'oxyde de graphène réduit (rGO) présente des défauts structuraux qui ont un impact sur les propriétés électroniques et la réactivité des matériaux résultants. Il est pourtant nécessaire d'approfondir sur la connaissance des défauts générés pendant oxydation et la réduction de films minces de graphène et graphène oxydé.

Cette étude se centre sur l'utilisation des procédés électrochimiques et photochimiques pour réduire localement la quantité de groupes oxygénés de surface de films minces de graphène oxydé, et la caractérisation des défauts structuraux générés dans les films de rGO résultants. L'oxyde de graphène a été préparé selon une méthode modifiée de Hummers [2,3]. Les couches minces de GO ont été déposées sur substrats de verre/ITO par spin-coating ; la réduction a été réalisée en utilisant plusieurs conditions d'irradiation (UV, rayonnement solaire) et électrolytes (milieux aqueux et organique). La caractérisation de films de rGO obtenus a montré que le pourcentage d'oxygène restant dans les films rGO dépend étroitement de procédé utilisé, la réduction photochimique étant plus efficace que par voie électrochimique pour diminuer la teneur finale en oxygène. De plus, on a pu observer par spectroscopie Raman et spectrométrie photoélectronique XPS que la réduction par voie photochimique est plus efficace et sélective pour l'élimination des groupes hydroxyles et époxydes, étant plus remarquables dans les films rGO obtenus par réduction électrochimique. En tout cas, l'augmentation de la conductivité électronique après l'élimination de groupes oxygénés est notable.

Cette étude a été financée par l'Espace Européen de Recherche (ERC) à travers du Project ERC-Consolidator Grant (PHOROSOL, grant 648161).

Références

- [1] A.K. Geim, K.S. Novoselov, Nature Materials 6 (2007) 183.
- [2] W. S. Hummers, R. E. Offeman, J. Am. Chem. Soc 80 (1958) 1339.
- [3] C. Botas, P. Álvarez, et al. Carbon 52 (2013) 476.

Correspondant(e) : conchi.ania@cnrs-orleans.fr

ÉTUDE PAR DIFFUSION DES RAYONS X DU MÉCANISME D'HYDRATATION DANS UN PAPIER D'OXYDE DE GRAPHÈNE MULTIFEUILLET

Stéphan Rouzière^a, Pascale Launois^a, Ana M. Benito^b, Wolfgang K. Maser^b and Erwan Paineau^a

^aLaboratoire de Physique des Solides, UMR CNRS 8502, Université Paris Saclay, 91405 Orsay, France

^bInstituto de Carboquímica (ICB-CSIC), 50018 Zaragoza, Espagne

L'eau présente des propriétés inhabituelles lorsque qu'elle est confinée à l'échelle nanométrique. L'une de ces propriétés est son transport ultra-rapide, notamment dans les assemblages d'oxyde de graphène (GO) [1]. Ainsi, il est envisagé d'utiliser des membranes autosupportées de GO pour des applications de purification de l'eau, de tri moléculaire ou comme capteurs d'humidité [2, 3]. Or, le mécanisme d'hydratation du GO reste controversé. Lors de l'hydratation, l'adsorption de l'eau entre les feuillets de GO induit une expansion de la distance interfeuille [4]. Pour expliquer les variations de cette distance, notée d , différents mécanismes d'hydratation ont été proposés dans la littérature [5, 6]. La description de l'état d'hydratation peut varier d'une étude à l'autre pour une même valeur de d .

Afin d'élucider le mécanisme en jeu, nous avons étudié l'hydratation d'un papier de GO multifeuille en réalisant des mesures *in situ* de diffusion des rayons X dans une chambre à humidité contrôlée dédiée. L'évolution de d en fonction de l'humidité relative (RH=0-100%) a été suivie sur un même échantillon en fonction du temps pour chaque valeur de RH. Étonnamment, l'évolution temporelle est similaire pour tous les RH. De plus, pour la première fois, deux régimes d'adsorption sont mis en évidence (figure). Le premier régime correspond à une large gamme de RH (6-60%) et consiste en une adsorption de molécules sur des sites spécifiques du GO (groupes fonctionnels, lacunes...), entraînant une expansion limitée de la distance interfeuille à l'équilibre ($\Delta d \sim 1 \text{ \AA}$). Au-delà, un deuxième régime se met en place, avec la formation d'une monocouche d'eau ($\Delta d \sim 3.5 \text{ \AA}$). On s'attend à ce que les molécules au sein de cette monocouche soient moins contraintes et présentent un comportement similaire à l'eau liquide, une condition préalable pour les applications de filtration ultra-rapide.

Références

- [1] R. R. Nair, et al., *Science* **2012**, 335, 442
- [2] R. K. Joshi et al., *Science* **2014**, 343, 752
- [3] J. Abraham et al., *Nat. Nano.* **2017**, 12, 546
- [4] S. Rouzière et al., *J. Appl. Cryst.* **2017**, 50, 876
- [5] S. Cerveny et al., *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 2604
- [6] R. Liu et al., *Sci. Rep.* **2017**, 7, 9761

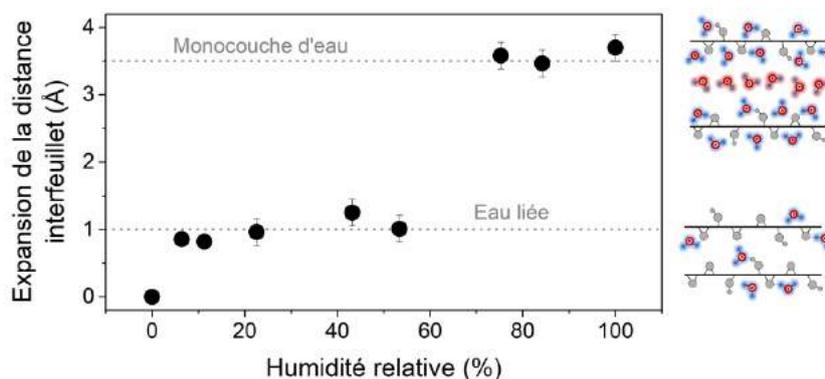


Figure : Expansion de la distance interfeuille à l'équilibre, en fonction de l'humidité relative et représentation schématique du phénomène d'hydratation (les atomes d'oxygène et d'hydrogène des molécules d'eau sont représentés en rouge et en bleu).

Adresse e-mail de la présentatrice : pascale.launois@u-psud.fr

SPECTROSCOPIES OPTIQUES DES DIAMANOÏDES

F. Piazza¹, P. Puech², M. Monthieux², I. Gerber³ and G. Paredes^{1,2}

¹Pontificia Universidad Católica Madre y Maestra, Laboratorio des Nanosciences, Autopista Duarte km 1 ½, 822 Santiago, REPUBLIQUE DOMINICAINE

²CEMES UPR8011 CNRS, Université de Toulouse, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse, FRANCE

³LPCNO, UMR5215 CNRS, INSA, Université de Toulouse, 135 Avenue de Rangueil, 31400 Toulouse, FRANCE.

Depuis 2009 et jusqu'à très récemment [1], les diamanes et leurs structures dérivées constituaient un hypothétique groupe de nanomatériaux de carbone synthétiques, à fort potentiel technologique pour la nanoélectronique, l'informatique quantique et la nano-médecine. Les résultats montrant l'efficacité hydrogénation de quelques couches de graphène par la chimisorption de radicaux d'hydrogène générés par la dissociation de molécules de H₂ dans un réacteur à filament chaud, à basse température (≤ 325 °C) et à basse pression (50 Torr), ont été présentés antérieurement [2]. Ici, nous reportons les résultats de la conversion structurelle des quelques couches de graphène en matériaux cristallins C-sp³, laquelle est induite par l'hydrogénation des plans graphéniques mentionnée précédemment. Cette conversion a été mise en évidence par spectroscopie et cartographie Raman (excitation à 488 et 244 nm). Des domaines cristallins de C-sp³ ont été obtenus sur des surfaces pouvant atteindre ~ 1700 μm^2 (Figures 1 et 2). Des matériaux hybrides ont également été obtenus à partir de la conversion partielle du graphène. Des pics spécifiques générés par des liaisons Csp³-Csp³ dans le diamant et/ou la lonsdaleite et/ou un mélange des deux ont été détectés dans les spectres Raman (visibles et UV) (Figure 1). Ces données seront mises en regard de la littérature [3].

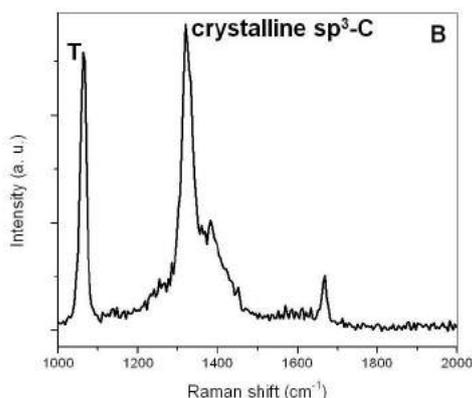


Figure 1 : Spectre Raman de quelques couches de graphène, obtenu après leur exposition au procédé d'hydrogénation par filaments chauds (excitation à 244 nm).

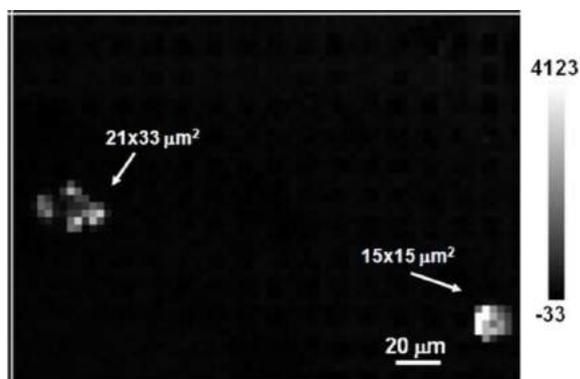


Figure 2 : Cartographie Raman (excitation à 244 nm) de l'intensité du mode d'élongation du diamant/lonsdaleite de quelques couches de graphène exposées au procédé d'hydrogénation par filaments chauds.

References

[1] F. Piazza et al (2019), Carbon 145, 10-22.

[2] F. Piazza et al., Colloque Francophone du Carbone 2018, Obernai, 18 mai 2018.

[3] Bakharev et al. (2019). arXiv preprint arXiv:1901.02131.

corresponding author : fpiazza@pucmm.edu.do

SUBLIMATION DE CARBURE DE SILICIUM : DE LA COUCHE TAMPON A LA MONOCOUCHE DE GRAPHENE

P. Landois¹, J-R. Huntzinger¹, T. Wang¹, M. Bayle², B. Jouault¹, A-A. Zahab¹, M. Paillet¹ and S. Contreras¹

¹Laboratoire Charles Coulomb, Université de Montpellier UMR 5221, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, FRANCE

²Institut des Matériaux Jean Rouxel, 2 rue de la Houssinière, BP32229, 44322 Nantes cedex 3, FRANCE

L'obtention de films de graphène aux caractéristiques contrôlées, comme le nombre de couches ou le dopage, anime toujours une partie de la communauté. La décomposition thermique contrôlée du carbure de silicium (SiC) permet d'envisager la croissance homogène de graphène directement sur des substrats de grande surface. Ce mode de croissance du graphène a initialement été développé à des pressions proches de la pression atmosphérique sous argon et à haute température [1, 2]. Dans l'étude présentée, les croissances par sublimation ont été réalisées à basse pression d'argon (10 mbar). Dans tous les cas, lors de la sublimation du SiC du côté dit « face silicium », il se forme une première couche, dite tampon, qui deviendra, par la suite, la couche de graphène sous laquelle se formera une nouvelle couche tampon. Nous discuterons de la présence et des caractéristiques de cette couche tampon. Nous mettrons notamment en évidence l'inhomogénéité de sa signature Raman, et la nécessité d'une procédure de traitement des données robuste. Puis, nous discuterons, à partir d'une étude complémentaire Raman et AFM (Figure 1), les premiers instants de croissance de la monocouche de graphène, par un mécanisme en bord de marches du SiC [3, 4]. Enfin, des mesures électriques à basse température (1.7 K) et sous champ magnétique (jusqu'à 13 T) compléteront les études menées en confirmant la continuité et la qualité de la monocouche de graphène [4-6].

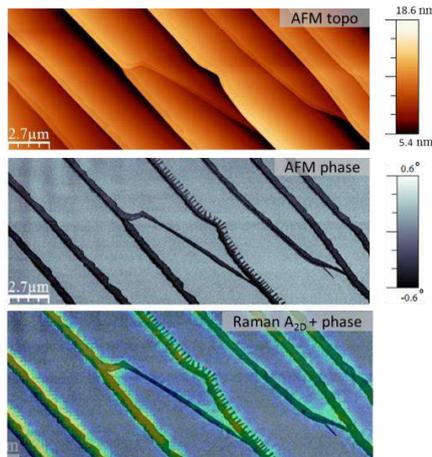


Figure 1 : Images AFM en mode topographie et phase et cartographie Raman de l'intensité intégrée de la bande 2D superposée à l'image AFM en mode phase réalisées sur une même zone d'un échantillon présentant les premiers instants de croissance du graphène en bord de marche.

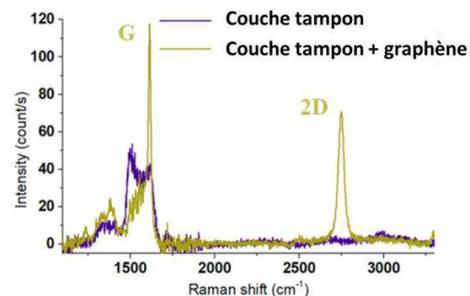


Figure 2 : Exemples de spectre Raman de la couche tampon seule (violet) et de la couche tampon recouverte d'une monocouche de graphène (vert).

References

- [1] C. Virojanadara (2008), PRB 78, 245403.
- [2] K. Emtsev (2009), Nature Materials, 8(3), 203-207.
- [3] W. Norimatsu (2014), PCCP, 16(8), 3501-3511.
- [4] P. Landois (2017), PCCP, 19(24), 15833-15841.
- [5] N. Camara (2009), PRB, 80, 125410.
- [6] B. Jouault (2012), APL, 100, 052102.

corresponding author : perine.landois@umontpellier.fr

UNE FIBRE POUR LE CARBONE

P. Poulin

¹Centre de Recherche Paul Pascal CNRS, Université de Bordeaux, 115 Avenue Schweitzer, 33600 Pessac

Les fibres de carbone figurent parmi les formes les plus emblématiques des matériaux carbonés aujourd'hui utilisés. D'importants progrès techniques dans les années 70 ont permis d'aboutir à des performances remarquables, et à des développements commerciaux significatifs dès les années 80. Les fibres de carbone sont aujourd'hui fréquemment rencontrées dans divers secteurs [1], et dans des matériaux extrêmes comme les composites carbone-carbone dont Pierre Olry fut un pionnier [2].

Après un bref rappel historique sur les fibres de carbone conventionnelles, nous évoquerons dans cet exposé des développements plus récents sur les fibres nano-structurées, réalisées notamment à partir de nanotubes de carbone, ou encore les fibres de carbone réalisées à partir de précurseurs bio-sourcés. Les fibres de nanotubes, dont les études ont débuté dans les années 2000, sont encore des objets de recherche. Elles sont produites par différents procédés, en voie sèche ou voie humide, dans différents laboratoires du monde entier. Leurs propriétés mécaniques ne sont pas encore au niveau des meilleures fibres de carbone conventionnelles, mais elles s'en approchent aujourd'hui. De plus, elles présentent des particularités comme une grande surface spécifique et une souplesse que n'ont pas les fibres classiques. Elles constituent aujourd'hui des matériaux originaux pouvant répondre à de nouvelles demandes, pourvu que leur production puisse être transférée à grande échelle, et à un coût raisonnable. Les questions de coûts sont par ailleurs une forte motivation pour la poursuite de recherches sur les fibres de carbone à partir de précurseurs bio-sourcés comme la cellulose ou la lignine. Obtenir des fibres performantes à partir de ces précurseurs constitue un défi majeur pour les futures générations de fibres de carbone.

References

- [1] Delhaes, P.; Olry, P., Carbon fibers and composite materials. *Actualite Chimique* **2006**, 42-46.
[2] Thebault, J.; Olry, P., Carbon/carbon composite materials. *Actualite Chimique* **2006**, 47-51.

Correspondant(e) : poulin@crpp-bordeaux.cnrs.fr

FIBRE DE LIGNINE OBTENUE PAR COAGULATION: UN PRÉCURSEUR PROMETTEUR POUR FIBRE DE CARBONE BAS COÛT

M. Föllmer¹, S. Jestin¹, C. Mercader¹ et P. Poulin²

¹CANOE, Département Fibres & Carbone, 16 Avenue Pey Berland, 33600 Pessac, FRANCE

²Centre de Recherche Paul Pascal, 115 Avenue Schweitzer, 33600 Pessac, Université de Bordeaux, CNRS, FRANCE

Les fibres de carbone sont actuellement utilisées dans les matériaux composites pour les secteurs à fortes valeurs ajoutées comme l'aérospatiale, l'aéronautique et les sports de compétition. Leur application sur les marchés de grandes distributions est limitée par le coût élevé du précurseur utilisé, le polyacrylonitrile, ainsi que par le procédé de carbonisation et notamment l'étape de stabilisation.

L'objectif est de développer des fibres de carbone économiques afin d'alléger les structures dans les domaines du transport (automobile, ...), de l'énergie (éolien, stockage, ...) ou des sports et loisirs à partir de précurseur ligno-cellulosiques. La lignine est considérée comme un bon candidat: c'est une ressource naturelle très abondante contenant de grandes quantités de carbone.

Jusqu'à présent les fibres de lignine ont principalement été préparées par extrusion en voie fondue et en mélange avec des polymères thermoplastiques pour améliorer leur aptitude au filage et leurs propriétés mécaniques, mais en réduisant leur rendement de carbonisation et en augmentant leur prix. De plus, les fibres de carbone résultantes n'atteignent pas les propriétés mécaniques requises en raison de leur structure amorphe.

Il est ici proposé des fibres précurseur à base de lignine obtenues par un procédé de filage par coagulation en continu. En combinaison avec de petites quantités d'alcool polyvinylique, des fibres hautement flexibles et infusibles sont obtenues. L'orientation des plans de carbone obtenus après carbonisation est améliorée via l'incorporation au moment du filage de cristaux liquides d'oxyde de graphène ou de nanocristaux de cellulose.

Ces nouvelles fibres de lignine avec une structuration améliorée représentent donc une étape importante vers la mise en œuvre industrielle de la lignine en tant que matériau précurseur « vert » pour des fibres de carbone à faible coût et à haute résistance. Ainsi, une ligne pilote de carbonisation en continu vient d'être installée dans les locaux de CANOE à Lacq. Il s'agit d'une ligne polyvalente pouvant produire environ 1 tonne par an de fibres de carbone. Cette ligne en libre accès est destinée à la carbonisation de fibres précurseurs alternatives comme les fibres de lignine ou de cellulose.



Figure 1: De la matière première jusqu'à la fibre de carbone

References

[1] J. F. Kadla et al. (2002), Carbon, 40, 2913-2920.

[2] A. A. Ogale et al. (2016), Journal of Applied Polymer Science, 133, 43794.

corresponding author : follmer@plateforme-canoe.com

TRESSSES DE NANOFIBRES DE CARBONE EX-LIGNINE ELECTROFILEE POUR DES APPLICATIONS POTENTIELLES DE MICROELECTRODES

J. Roman^{1,2}, W. Neri¹, A. Derré¹, and P. Poulin¹

¹Université de Bordeaux, Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), UMR 5031, Avenue du Dr. Albert Schweitzer
33600 Pessac, FRANCE

²Institut de Recherche Technologique mutualisé (IRT) Jules Verne, Chemin du Chaffault, 44340 Bouguenais,
FRANCE

Les fibres de carbone actuelles sont généralement fabriquées à partir de composés pétrochimiques et donc relativement coûteuses. Ainsi le développement de fibres de carbone à faible coût grâce à l'utilisation de précurseurs issus de la biomasse tel que la lignine, habituellement considérée comme un déchet de l'industrie papetière, apparaît comme une alternative attrayante. Outre son abondance élevée et son faible coût, la structure moléculaire de la lignine est majoritairement composée de sous-unités aromatiques assurant un rendement carbone élevé (60%) après traitement thermique. Par ailleurs, l'électrofilage est devenu un moyen prometteur pour la préparation de nouveaux matériaux fibreux à base de lignine [1]. L'électrofilage permet la production de nanofibres polymères dont le diamètre varie généralement de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Cette technique polyvalente permet la production de mats ou de tresses de nanofibres de carbone. De tels matériaux peuvent trouver des applications pour des nouvelles fibres multifonctionnelles et textiles, des microélectrodes ou en tant que fibres de renforcement.

L'électrofilage de la lignine seule étant difficile, notre étude a mis en œuvre l'élaboration d'un nouveau système de formulation pour la préparation de nanofibres de carbone ex-lignine. Ce système de formulation a été défini par l'élaboration d'un diagramme de phase ternaire afin de définir les domaines pour lesquels la formation de nanofibres homogènes et continues est assurée. Les mats de nanofibres polymères résultant ont été carbonisés et graphitisés puis caractérisés par diffraction des rayons X, par spectroscopie Raman et par mesures électrochimiques. Il a été révélé l'influence de la température de traitement thermique sur les propriétés structurales des nanofibres de carbone ex-lignine résultantes. Des tresses de nanofibres de carbone à base de lignine ont été pour la première fois élaborées via torsion des mats précurseurs électrofilés. La structure et les propriétés électrochimiques de ces tresses de nanofibres de carbone ont été caractérisées en fonction du degré de torsion (Figure 1). Il a été démontré que le compactage et la densification des tresses de nanofibres lors de la torsion sont à l'origine de modification des propriétés électrochimiques, mécaniques et de conductivité électrique [2]. L'amélioration de la microstructure par l'ajout de nanocharges tel que l'oxyde de graphène dans les nanofibres précurseurs sera également abordée.

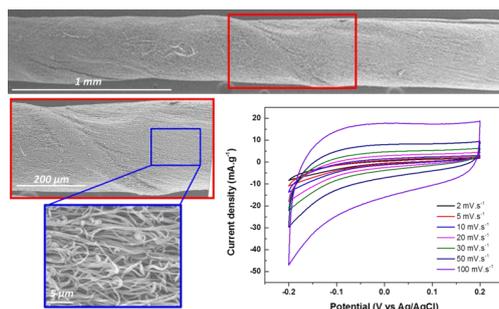


Figure 1 : Images MEB d'une tresse de nanofibres de lignine et ses propriétés électrochimiques résultantes après pyrolyse à 1000°C.

References

- [1] W. Fang (2017), Green Chem. 19, 1794–1827.
- [2] J. Roman (2019), Carbon 145, 556-564.

corresponding author : roman@crpp-bordeaux.cnrs.fr

PREPARATION DE FIBRES DE NANOTUBES PAR FILAGE DE TAPIS DE NANOTUBES ALIGNES : PROPRIETES ELECTRIQUES DES NANOTUBES INDIVIDUELS ET DES FIBRES

U. Forestier-Colleoni¹, M. Pinault¹, S. Allard¹, K. El-Hadj¹, S. Ammi², C. Poumarede²,
V. Derycke¹, M. Mayne-L'Hermite¹

¹ NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif-sur-Yvette France

² RTE – Paris La Défense, France

Les propriétés électriques, chimiques, thermiques et mécaniques des nanotubes de carbone (NTC) suscitent une attention particulière pour une utilisation dans des fibres. L'une des applications de ces fibres concerne la réalisation de câbles conducteurs de l'électricité [1]. Plusieurs études reportent la préparation des fibres de CNT [2] ainsi que l'étude de leurs propriétés électriques et mécaniques. Cependant, il est difficile de faire une comparaison précise entre les différents types de fibres, car elles sont produites selon divers procédés et en utilisant des NTC différents. Notre approche consiste tout d'abord à élaborer des fibres à base de NTC par filage direct de tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés et synthétisés par un procédé de CCVD d'aérosol en une seule étape [3]. Ensuite, nous avons mesuré à la fois la conductivité électrique intrinsèque des NTCs individuels utilisés pour la préparation des fibres et la conductivité électrique des fibres obtenues afin d'évaluer les avantages réels de la qualité des NTCs et de leurs propriétés sur les performances des fibres. En considérant plusieurs sections des mêmes nanotubes (avec une longueur différente) et/ou en comparant les mesures à différents champs, l'impact de la résistance de contact métal/NTC a été déterminé. La conductivité intrinsèque du NTC est dans la gamme $2 \cdot 10^5$ - $6 \cdot 10^5$ S/m en fonction du rapport longueur/diamètre ou de la structure cristalline du NTC, les valeurs maximales étant en concordance avec les meilleures valeurs de l'état de l'art. Les mesures électriques sur fibres indiquent que la conductivité dépend du procédé de filage, notamment des paramètres pour appliquer le mouvement de torsion. La conductivité électrique des fibres est de l'ordre de 3 à $5 \cdot 10^4$ S/m soit 1 à 2 ordres de grandeur plus faible que celle des NTC individuels. Ceci suggère que le procédé de préparation de ces fibres peut encore être amélioré afin de profiter pleinement de la conductivité intrinsèque des NTCs.

References

- [1] Michael F. L. De Volder (2013), Science, vol.339, 535.
- [2] J. Steinmetz, (2005), Carbon; N. Behabtu, (2013), Science
- [3] C. Castro (2013), Carbon, 61, 585-594.

Corresponding author : martine.mayne@cea.fr

CARBONE ET SANTE

S. Lanone¹

¹ Institut Mondor de Recherche Biomédicale (IMRB), 94010 Créteil, FRANCE

Les particules carbonées ultrafines représentent une grande source de pollution atmosphérique. Elles peuvent provenir de différentes sources ; naturelles ou anthropiques, liées à une activité humaine non intentionnelle (secondaire aux émissions diesel par exemple), ou intentionnelle (comme la génération de nanoparticules manufacturées). Ces dernières sont générées dans le cadre des nanotechnologies, aux champs d'application très larges et en plein essor. Face à ce développement exponentiel, et malgré des bénéfices potentiels conséquents dans de nombreux domaines, des inquiétudes sont émises quant à l'éventuelle toxicité humaine et particulièrement respiratoire de ces particules.

Dans cette présentation, un état des lieux des effets connus, sur la santé, d'une exposition aux particules carbonées sera réalisé, avec un focus sur les conséquences respiratoires d'expositions aux nanotubes de carbone.

Corresponding author: Sophie.lanone@inserm.fr

MULTI-FONCTIONNALISATION DE NANOMATERIAUX CARBONES POUR LE TRAITEMENT DU CANCER

C. Ménard-Moyon¹

¹ Université de Strasbourg, CNRS, Immunologie, Immunopathologie et Chimie Thérapeutique, UPR 3572, 67000
Strasbourg, FRANCE

Les applications des nanomatériaux carbonés et plus particulièrement des nanotubes de carbone (NTC) en nanomédecine ont été largement explorées de par leurs propriétés physico-chimiques uniques [1]. Grâce à leur forme tubulaire et leurs propriétés mécaniques, les NTC ont la capacité de franchir facilement les barrières biologiques et d'être internalisés dans les cellules. La fonctionnalisation de leur surface est une étape fondamentale afin d'augmenter leur dispersabilité dans les milieux physiologiques et leur biocompatibilité, et pour conjuguer des molécules bioactives [2].

Seules quelques études ont exploité les NTC en tant que vecteurs de radionucléides à des fins d'imagerie et/ou de traitement thérapeutique. Dans cette présentation, je décrirai la fonctionnalisation covalente de NTC remplis de métaux radioactifs, par cycloaddition de nitrènes suivie de la conjugaison d'un anticorps monoclonal ciblant le récepteur du facteur de croissance épidermique surexprimé à la surface de nombreuses cellules cancéreuses (Figure 1) [3]. Les nanotubes multi-fonctionnalisés ont été caractérisés par diverses techniques microscopiques et spectroscopiques, ainsi que par analyse thermogravimétrique. Je présenterai également des expériences *in vitro* avec des cellules cancéreuses et *in vivo* chez des souris porteuses de tumeurs du poumon afin d'évaluer l'effet thérapeutique des conjugués [4]. Ces travaux ont permis de démontrer que l'encapsulation de radio-isotopes dans les NTC suivie de la fonctionnalisation de leur surface avec des ligands de ciblage est une stratégie prometteuse pour la délivrance sélective de radioactivité à des fins thérapeutiques et/ou diagnostiques.

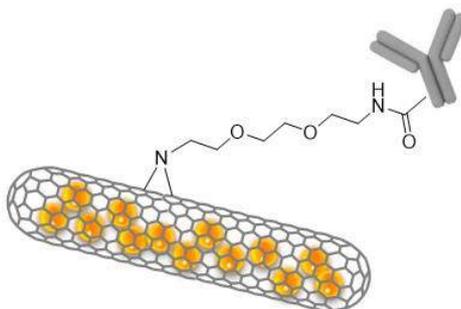


Figure 1 : structure des nanotubes multi-fonctionnalisés.

References

- [1] S. Kumar, R. Rani, N. Dilbaghi, K. Tankeshwar, K. H. Kim (2017), Chem. Soc. Rev., 46(1), 158-196.
- [2] B. Dinesh, A. Bianco, C. Ménard-Moyon (2016), Nanoscale 8(44), 18596-18611.
- [3] C. Spinato, A. Perez Ruiz de Garibay, M. Kierkowicz, E. Pach, M. Martincic, R. Klippstein, M. Bourgoignon, J. T. Wang, C. Ménard-Moyon, K. T. Al-Jamal, B. Ballesteros, G. Tobias, A. Bianco (2016), Nanoscale, 8(25), 12626-12638.
- [4] Articles en préparation.

corresponding author : c.menard@ibmc-cnrs.unistra.fr

DE L'ELABORATION A L'EVALUATION BIOLOGIQUE DE BIOMATERIAUX HYBRIDES : TISSUS FIBRES DE CARBONE/PHOSPHATES DE CALCIUM

F. Olivier¹, S. Delpeux¹, J. Chancolon¹, F. Warmont¹, V. Sarou-Kanian², F. Fayon², N. Rochet³, S. Bonnamy¹

¹CNRS, Université d'Orléans, ICMN, UMR 7374, F-45071 Orléans, France

²CNRS, CEMHTI, UPR 3079, F-45071 Orléans, France

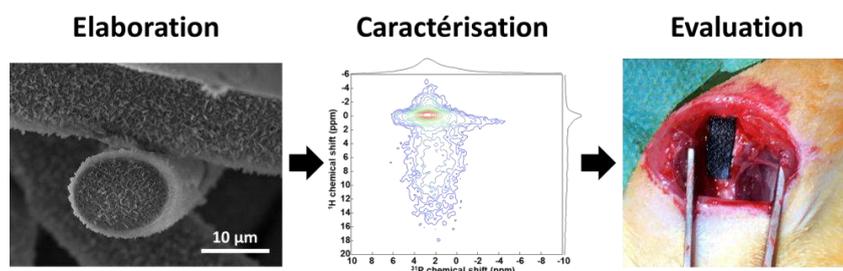
³CNRS, INSERM, Université Côte d'Azur, iBV, F-06107 Nice, France

Constitués d'un revêtement de phosphates de calcium (CaP) déposés par sono-électrodéposition sur un substrat souple de tissu de fibres de carbone (TFC), les biomatériaux hybrides développés lors de cette étude se révèlent très prometteurs pour la régénération osseuse par l'action du dépôt bioactif qui stimule la croissance cellulaire [1].

Un des premiers objectifs a été d'étudier l'influence de paramètres expérimentaux, tels que la densité de courant ou le potentiel appliqué à l'électrode de travail, sur l'homogénéité, la composition chimique, la microtexture et la structure du revêtement [2]. Dans un deuxième temps, le dopage du revêtement de CaP par des cations à visée thérapeutique, tel que le strontium, a été étudié [3], ainsi que le dopage du tissu de fibres de carbone et du revêtement de CaP par des molécules actives comme l'aspirine.

Les caractérisations (IRTF, DRX, MEB, MET, RMN du ¹H et ³¹P en rotation à l'angle magique) ont montré que le procédé de sono-électrodéposition est un procédé très versatile permettant d'obtenir des microtextures et structures d'hydroxyapatite variées. Les revêtements de CaP sont nanocristallins et polyphasés et en fonction des paramètres expérimentaux, ils sont constitués d'une phase de phosphate octocalcique (OCP) et/ou d'une phase d'hydroxyapatite carbonatée déficiente en calcium (CDA) se présentant sous forme de plaquettes et /ou d'aiguilles. Il est montré que ces phases de CaP de structure désordonnée sont hydratées, carbonatées et fortement biomimétiques. Différentes possibilités de dopage (strontium, molécules actives) du revêtement de CaP et du tissu de carbone seront présentées.

Les tests biologiques de culture *in vitro* d'ostéoblastes humains (HOST) ont mis en évidence la biocompatibilité des matériaux hybrides [1]. Elle se traduit par une amélioration de la prolifération cellulaire qui est notable pour les biomatériaux à base de CaP dopés au strontium ou en aspirine. Une étude préliminaire *in vivo* a été réalisée en créant un défaut osseux sur la partie distale du fémur chez le rat. Les premiers résultats montrent, outre une très bonne biocompatibilité des biomatériaux, un effet bénéfique de ces implants sur la vitesse de régénération osseuse.



Biomatériau hybride : revêtement de CaP sur tissu de fibres de carbone (image MEB, à gauche).

Caractérisation du revêtement de CaP par RMN MAS 2D ¹H-³¹P (image au centre). Implantation

du biomatériau hybride sur un fémur de rat (photo à droite).

References

[1] F. Olivier. Doctorat de l'Université d'Orléans. Décembre 2018.

[2] Q. Picard, F. Olivier, S. Delpeux, J. Chancolon, F. Warmont, S. Bonnamy (2018), *J. Carbon Research*, 4 25. doi:10.3390/c4020025.

[3] F. Olivier, Q. Picard, S. Delpeux, F. Fayon, J. Chancolon, F. Warmont, N. Rochet, S. Bonnamy (2017), *Key Eng. Mater.* 758, 199–203. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.758.199.

corresponding author : sylvie.bonnamy@cnrs-orleans.fr

DEVELOPPEMENT D'UNE SYNTHÈSE RESPECTUEUSE DE L'ENVIRONNEMENT DE CARBONES MESOPOREUX CONTENANT DES NANOPARTICULES DE Pd OU DES ALLIAGES Pd-M (M = Co, Fe). APPLICATIONS POUR DES REACTIONS D'HYDROGENATION ET DE FORMATIONS DE LIAISONS C-C DANS DES SOLVANTS VERTS

Mohamed ENNEIYMY, Claude LE DRIAN, Camelia GHIMBEU-MATTEI, Jean-Michel BECHT

*Université de Haute Alsace, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M, UMR CNRS 7361),
15 rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse Cedex, France
Mohamed.Enneiymy@uha.fr, <http://www.is2m.uha.fr>*

Des carbones mésoporeux contenant des nanoparticules de Pd ou des alliages Pd-M (M = Co, Fe) ont été préparés *via* une méthode rapide, efficace et respectueuse de l'environnement à partir de précurseurs de carbone non-toxiques (phloroglucinol, glyoxal), d'un surfactant (Pluronic F127) et d'un sel de palladium. Ces matériaux ont été utilisés avec succès en chimie fine pour des réactions « vertes » de réductions de dérivés nitrés, de Suzuki-Miyaura et de Mizoroki-Heck. Ces catalyseurs ont pu être récupérés quasi-quantitativement et réutilisés plusieurs fois avec succès.

- [1] C. Peter, A. Derible, J.-M. Becht, J. Kiener, C. Le Drian, J. Parmentier, V. Fierro, M. Girleanu and O. Ersen, *J Mater Chem A*, 2015, **3**, 12297–12306.
- [2] C. Matei Ghimbeu, A.Puscasu, A.Martinez de Yuso, C. Zlotea, Y. Oumellal, M. Latroche, C. Vix-Guterl, *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, 79.

Adsorption de phénol et de caféine sur tissu adsorbant :

Caractérisation physico-chimique et structurale.

Z. EL OUFIR¹, N. MATHIEU¹, S. DELPEUX-OULDRIANE¹, H. RAMEZANI²

¹Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures (ICMN), UMR 7374, CNRS, 45071, Orléans, France

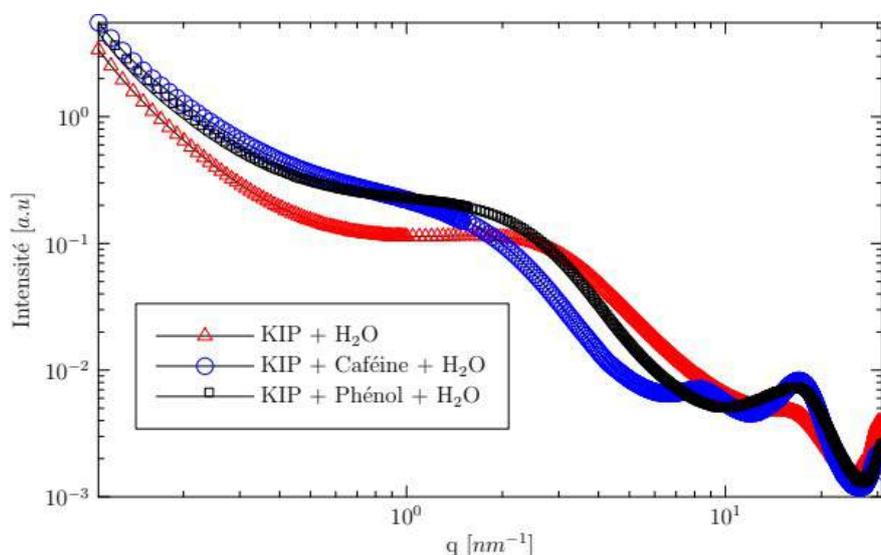
²École Polytechnique de l'Université d'Orléans - Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures (ICMN), UMR 7374, CNRS, 45071, Orléans, France.

L'utilisation des matériaux adsorbants est l'une des techniques les plus performantes pour l'élimination des micropolluants présents dans les milieux aqueux. La diversité des paramètres qui pilote le couplage adsorbant/adsorbat rend l'approche empirique relativement complexe⁽¹⁾. Parallèlement à une approche numérique présentée par ailleurs (2), nous présentons ici les résultats de la caractérisation physico-chimique et structurale d'un tissu adsorbant hydrophobe et nanoporeux (KIP1200) avant et après adsorption à saturation.

Les isothermes d'adsorption et la capacité maximale d'adsorption ont été étudiées pour deux molécules de taille et de géométrie différentes: le phénol et la caféine.

Les quantités maximales adsorbées ont été mesurées par spectroscopie UV et les volumes poreux déterminées par analyse de gaz (adsorption N₂ et CO₂). La présence de molécules d'eau provenant de la solvation des molécules (phénol/ caféine) a été étudiée par analyse élémentaire et par thermodesorption programmée (ATPD) avant et après saturation. Par ailleurs, une structuration éventuelle des molécules dans l'espace nanoporeux a été étudiée par diffusion de rayons X aux petits angles et aux grands angles (SAXS-

WAXS).



(1) M. Gineys, R. Benoit, N. Cohaut, F. Béguin, S. Delpeux-Ouldriane, Behavior of activated carbon cloths used as electrode in electrochemical processes, Chem. Eng. J. 310 (2017) 1-12.

(2) Z. El Oufir, H. Ramezani, N. Mathieu, S. Delpeux-Ouldriane, Simulation moléculaire de l'adsorption de phénol dans des carbones lamellaires : rôle de la conductivité de surface du carbone, Journées SFEC 2019, SAMATAN, France.

OBTENTION ET ETUDE DE NANOTUBES DE CARBONE APPLATIS

E. Picheau, F. Hof, H. Saadaoui and A. Pénicaud

Université de Bordeaux, Centre de recherche Paul Pascal, 33600 Pessac, FRANCE

Depuis la découverte de leurs propriétés exceptionnelles, les nanotubes de carbone et le graphène sont pressentis comme des matériaux d'avenir dans de nombreux domaines, notamment l'électronique. Bien qu'ils possèdent d'excellentes propriétés de transport, certains verrous technologiques restent à lever avant que ces matériaux puissent prétendre surpasser les limites prochainement atteintes du silicium. L'obtention de nanotubes semi-conducteurs calibrés en diamètre, l'ouverture d'un gap par confinement dans le graphène et le dopage actuel de ces structures ne permettent pas encore d'entrevoir une fabrication industrielle de composants électroniques.

Le projet EdgeFiller[1] propose l'utilisation de nanotubes de carbone aplatis « Dogbones » (figures 1 et 2) comme élément de base pour la fabrication de transistors. Il est en effet prédit qu'un nanotube, quelque soit sa chiralité, devient semi-conducteur lorsqu'il est aplati[2,3], à l'instar d'un nano ruban de graphène. De plus les cavités présentes sur les bords de l'objet peuvent encapsuler de petites molécules ou ions permettant de le doper électroniquement.

Les dogbones peuvent être obtenus à partir d'un nanotube multi-paroi, en extrayant les tubes concentriques les uns des autres, laissant les plus larges s'aplatir une fois qu'ils ne sont plus supportés par les tubes internes[4].

Le sujet de la présentation concerne l'obtention et la caractérisation de dogbones obtenues à partir d'échantillons de nanotubes multi parois, ainsi que les possibilités de remplissage des bords.

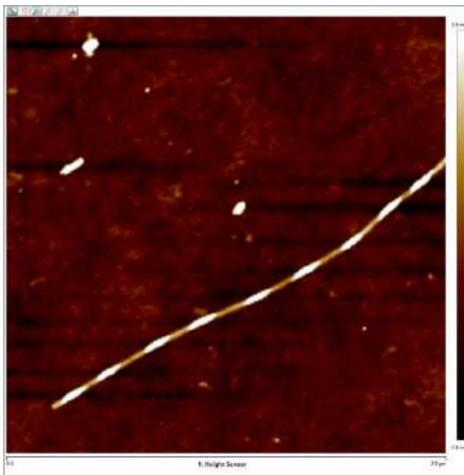


Figure 1 : Image AFM d'un dogbone (hauteur).

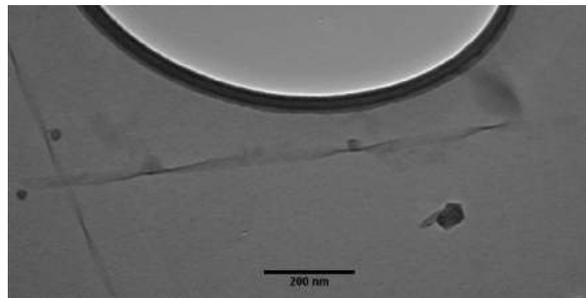


Figure 2 : Image TEM de dogbones

References

1. This work is performed within the framework of the ANR Project ANR-16-CE24-0008-01 « EdgeFiller », in collaboration with IMN Nantes and CEMES Toulouse.
2. Giusca, C.E. et. al. (2008), *Nano Lett.*, **8** (10), 3350–3356.
3. Park, C. et. al. (1999), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **60** (15), 10656–10659.
4. Choi, D.H., et. al. (2013), *Sci. Rep.*, **3** (1), 1617.

corresponding author : picheau@crpp-bordeaux.cnrs.fr

MODELISATION DES NANOTUBES DE CARBONE DOGBONES AVEC LES TECHNIQUES AB INITIO

A. Impellizzeri¹, C.P. Ewels¹, E. Picheau², A. Pénicaud², A.-C. Torres Dias³, P. Puech³, et M. Monthieux³

¹Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), UMR 6502, CNRS, Université de Nantes,
2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes Cedex 3, France

²CNRS, Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), Université de Bordeaux, UMR 5031, F-33600 Pessac, France

³CEMES-CNRS, UPR-8011, Université Fédérale de Toulouse-Midi-Pyrénées, Toulouse, France

Récemment des méthodes innovantes ont été proposées pour la création d'une nouvelle génération de nanorubans de bi-graphène hautement fonctionnels et modulables présentés comme solution alternative supérieure aux nanorubans actuellement pour la fabrication d'une meilleure classe des dispositifs électroniques [1]. Ces nanorubans sont préparés à partir de nanotubes de carbone monoparois (SWCNT) effondrés connus nous dogbones, parce que leur structure c'est composé par deux cavités tubulaires nanométriques (qui sont similaires aux classiques nanotubes cylindriques) reliées par une région centrale de nanoruban de bi-graphène [2]. La section transversale des nanotubes comme la valeur maximale de diamètres pour collapse (et être plus stable des tubes circulaires) dépendent de la méthode computationnelle (théorie fonctionnelle de la densité - DFT), le paramétrage (basis set), la configuration initiale entre les deux couches de graphène et la chiralité de nanotube (armchair et zigzag). La transition structurale de la géométrie cylindrique au cette collapse induit une deuxième transition électronique en conséquence de l'ouverture d'un petit gap énergétique, qui varie avec la dimension du nanotube [3]. Une particularité fondamentale de ce système hybride entre bi-graphène et SWCNT serait la possibilité de remplir les cavités avec diffèrent sels (par exemple KI) et molécules (K ou I₃) pour la modulation de la conductivité avec le dopage (charge plus interactions de Coulomb) et l'introduction de transporteurs de spin à très forte mobilité. Selon la DFT nous pouvons étudier et comprendre les propriétés électroniques de ces tubes déforme, qui peuvent être utilisés pour l'électronique future.

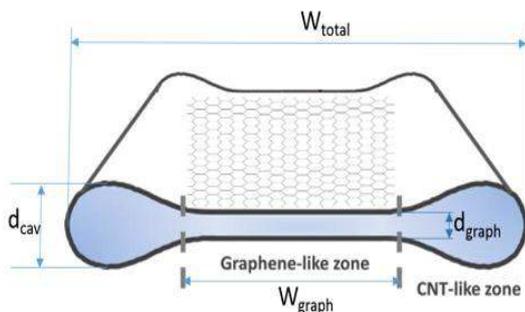


Figure 1: Image schématique de nanotube de carbone aplatis dit dogbone, obtenu par la combinaison de une nanoruban de bi-graphène et deux cavités similaires aux tubes circulaires.

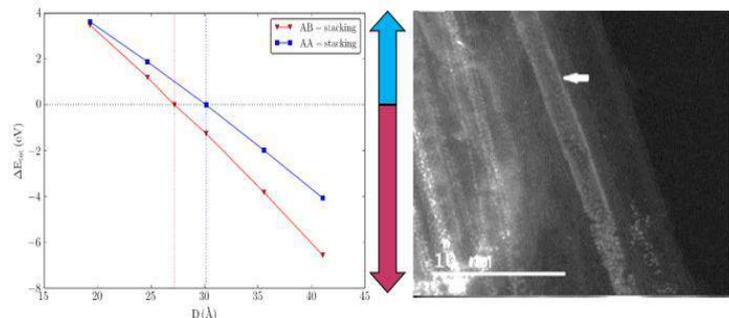


Figure 2 : DFT calcul du diamètre des nanotubes de carbone rempli avec une séquence équidistante de I₃ pour collapse stablement (gauche). ADF image expérimentale d'un nanotube avec dans I collapse (droite) [4].

References

- [1] M. Terrones (2010), *ACS Nano*, **4** (4), 1775-1781.
- [2] N. G. Chopra, L. X. Benedict, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl (1995), *Nature* **377**, 135-138.
- [3] M. Hasegawa, K. Nishidate, N. Yoshimoto (2015), *Phys. Rev. B* **92**, 245429.
- [4] C. Nie, E. Flahaut, M. Monthieux (2016), PhD Thesis.

Correspondant(e) : anthony.impellizzeri@cnsr-immn.fr

CROISSANCE EN UNE SEULE ETAPE DE NANOTUBES DE CARBONE VERTICALEMENT ALIGNES SUR DES FEUILLES D'ALUMINIUM

E. Charon¹, A. Combrisson¹, F. Nassoy^{1,2}, M. Pinault¹, C. Reynaud¹, M. Mayne L'Hermite¹

¹NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif sur Yvette, FRANCE

²NAWATechnologies, 190, Avenue Célestin Coq, 13106 Rousset, FRANCE

Les tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés (VACNT) sont des matériaux aux propriétés structurales, électriques et thermiques très intéressantes pour de nombreuses applications. La méthode de choix pour la synthèse de VACNT de haute qualité est le dépôt chimique en phase vapeur catalytique (CCVD).

Cette étude porte sur la croissance de tapis de VACNT sur des substrats d'intérêt par CCVD d'aérosols à basse température. Cette méthode, développée au sein du laboratoire Edifices Nanométriques (LEDNA) consiste à injecter simultanément dans le réacteur un précurseur catalytique et un précurseur carboné de manière à générer in-situ la formation des particules catalytiques à l'origine de la croissance des VACNT. Cette méthode est un procédé de synthèse en continu, en une seule étape, simple, peu coûteux et transposable à grande échelle. Elle a été jusqu'alors développée surtout à haute température (800 à 850°C) [1–3] et récemment elle a été ajustée à la croissance sur aluminium, pour la fabrication d'électrodes de supercondensateurs, qui imposait des températures plus basses de l'ordre de 600°C [4,5]. En se basant sur des travaux antérieurs, notre procédé a été modifié par l'adjonction d'hydrogène en phase gazeuse pour favoriser la décomposition du précurseur catalytique (ferrocène) à basse température [2], et par le remplacement du précurseur carboné liquide (toluène) par l'acétylène, facile à décomposer à basse température [6]. Les résultats récents mettent en évidence une croissance de nanotubes alignés et denses à ces faibles températures avec des vitesses de croissance qui sont comparables à celles obtenues dans l'état de l'art pour des méthodes en deux étapes et assistées (plasma [7] ou filaments chauds [8]). Toutefois, une diminution de la vitesse de croissance en fonction de la durée de synthèse se traduisant par une limitation de la hauteur des tapis de VACNT a été observée [9,10]. Dans ce contexte, l'objectif principal est d'approfondir notre compréhension de la croissance des VACNT spécifiquement à basse température et d'identifier les mécanismes mis en jeu. L'enjeu étant un meilleur contrôle du procédé de croissance dans ces conditions où les phénomènes physico-chimiques à l'œuvre peuvent être modifiés ou ralentis.

Références

- [1] M. Pinault *et al.* (2005), *Carbon* 43, 2968–76.
- [2] C. Castro *et al.* (2013), *Carbon* 61, 585–94.
- [3] E. Charon *et al.* (submitted).
- [4] F. Nassoy (2018) Thèse de l'université Paris Saclay.
- [5] F. Nassoy *et al.* (submitted).
- [6] M. Arcila-Velez *et al.* (2014), *Nano Energy* 8, 9–16.
- [7] R. Lin *et al.* (2011), *The Journal of Physical Chemistry Letter* 2, 2396–401.
- [8] S. Liatard *et al.* (2015), *Chemical Communications* 51, 7749–52.
- [9] R. Xiang *et al.* (2008), *J. Phys. Chem. C* 112, 4892–6.
- [10] E. Einarsson *et al.* (2008), *Carbon* 46, 923–30.

corresponding author : emeline.charon@cea.fr

LA REVOLUTION DE LA TOMOGRAPHIE ELECTRONIQUE POUR L'ETUDE DES CARBONES POREUX

D. Ferry et J. Berthonneau

Aix-Marseille Université, Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille, 13009 Marseille, FRANCE

La microscopie électronique en transmission (MET) a permis depuis plusieurs décennies d'étudier en détail la structure et la texture des solides carbonés, mettant en évidence une multitude de caractéristiques et propriétés physiques propres aux différents états du carbone et de ses composés [1]. Mais l'étude de la porosité et de la topologie du réseau poreux des solides carbonés – qui requiert l'accès à la troisième dimension de l'espace direct – ne peut être réalisée à partir d'une micrographie MET puisqu'elle n'est autre que la projection du solide dans le plan image du microscope. Cependant la tomographie électronique permet de reconstruire ce dernier en 3 dimensions, avec une résolution spatiale sub-nanométrique, à partir d'un ensemble de ses projections obtenues en MET sous différents angles d'incidence par rapport au faisceau d'électrons. La haute résolution spatiale et la capacité à étudier des objets de taille nanométrique font de la tomographie électronique une technique intéressante pour contraindre les simulations numériques qui sont capables aujourd'hui de considérer des systèmes constitués de plusieurs millions d'atomes.

Nous présenterons et illustrerons par l'exemple les fondements, le principe de la tomographie électronique et les solutions techniques et logicielles permettant sa mise en œuvre. Nous exposerons les conditions requises et les contraintes liées à chacune des étapes d'une expérience visant à étudier le réseau poreux d'un solide carboné, de l'acquisition des micrographies MET jusqu'à la reconstruction 3D (Figure 1). Nous montrerons sur la base de travaux récents réalisés sur la matière organique de roches-mères d'hydrocarbures [2] que la topologie des réseaux poreux peut être étudiée en détail et que des observables telles que la porosité, la connectivité des pores, leur tortuosité, leur distribution de taille, leur volume et leur surface peuvent être quantifiés.

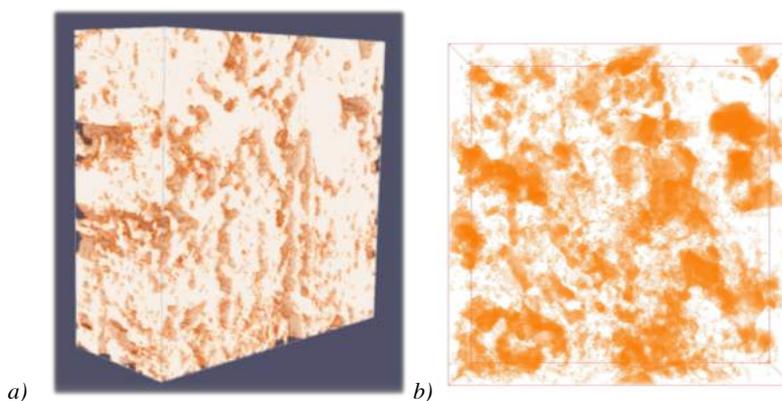


Figure 1 : a) reconstruction 3D d'un volume de $244 \times 244 \times 105 \text{ nm}^3$ d'une matrice carbonée générant des hydrocarbures ; b) visualisation du réseau poreux de la matrice carbonée.

References

- [1] P. Bernier & S. Lefrant (1997), « Le carbone dans tous ses états », ISBN 90-5699-057-8
- [2] J. Berthonneau et al. (2018), PNAS, 115(49), 12365-12370.

Correspondant : daniel.ferry@univ-amu.fr

Synthèse de carbones mésoporeux ordonnés par une approche photoassisté

María C. Fernández de Córdoba^{1,2*}, Mohamed Zaier², Lavinia Balan, Conchi O. Ania¹

¹ POR2E Group, CEMTHI (CNRS UPR 3079) Université d'Orléans, 45071, Orléans, France

² Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), CNRS, 68057 Mulhouse Cedex, France
(* email : maria.fdecordoba@cns-orleans.fr)

Des carbones nanoporeux avec des structures de pores ajustables (allant des structures micro / méso aux mésopores de grande taille) ont été obtenus après photocondensation à température ambiante de différents composés aromatiques polyhydroxylés en tant que précurseurs organiques en présence d'un copolymère tribloc. Tout en pointant le curseur vers de la chimie plus écologique, l'impact de la photonique et des paramètres chimiques sur les propriétés texturales des matériaux à base de carbone préparés a été évalué, explorant l'effet de l'utilisation de catalyseurs acides et de la lumière à différentes longueurs d'onde (UV et solaire).

Cette photo-approche de synthèse introduite dans la conception de la porosité des matériaux carbonés s'est avérée durable en fournissant une grande efficacité en termes de temps et d'énergie, permettant ainsi de faire passer le temps de préparation des matériaux carbonés à très grande porosité de quelques jours (requis par les méthodes classiques de polycondensation de composés aromatiques polyhydroxylés), à quelque dizaine ou centaines de minutes (selon les conditions d'irradiation). Tout en ayant un rendement de pyrolyse du précurseur de carbone relativement élevé. De plus, certains de ces précurseurs aboutissent à une structure mésoporeuse ordonnée interconnectée et des distributions de taille de mésopores relativement étroites. De plus, ils ne nécessitent ni photo-initiateurs ni même catalyseurs acides. Ce levier de contrôle sur la taille et la connectivité des mésopores ouvre d'innombrables possibilités de maîtrise et d'amélioration des propriétés de transfert des fluides dans les milieux poreux dans de nombreux processus différents tels que l'adsorption, la catalyse, l'administration de médicaments, ou les procédés d'oxydation avancés pour la dépollution de l'air et de l'eau.

Remerciements: *Cet étude été financé par l'Espace Européen de Recherche à travers du projet ERC-Consolidator Grant (ERC-CoG 648161, PHOROSOL).*

Influence du taux d'humidité sur la capacité d'adsorption de gaz vecteurs énergétiques des carbones nanoporeux

Vânia F. Lourenço^{1*}, Thomas Alava², Conchi O. Ania¹

¹POR2E Group, CEMHTI (CNRS UPR 3079) Université d'Orléans, 45071 Orléans, France

²CEA, LETI, Minatec Campus, F-38054 Grenoble, France

(* email : vania.lourenco@cnrs-orleans.fr)

La qualité de l'air et le réchauffement climatique font l'objet d'une attention croissante en raison de leurs potentiels effets sur l'environnement, la santé, ainsi que leurs conséquences socio-économiques néfastes^[1, 2]. Pour résoudre ce problème, des matériaux nanoporeux tels que les carbones, les zéolithes et les Metal Organic Frameworks sont utilisés comme adsorbants de polluants de l'air intérieur et comme matériaux de stockage pour les émissions de gaz à effet de serre^[3-5]. Parmi eux, les carbones nanoporeux offrent des capacités d'adsorption et sélectivités comparables à celles d'autres adsorbants ; de plus, leur coût est beaucoup plus avantageux et la régénération devient plus facile, ce qui suscite un intérêt croissant pour leur utilisation.

L'objectif de ce travail est donc d'améliorer les capacités d'adsorption des polluants atmosphériques et de leurs mélanges (CO₂, CO, CH₄, entre autres) dans les carbones nanoporeux en étudiant leurs caractéristiques physico-chimiques pour chaque gaz dans des conditions différentes (température, humidité). Pour cela, des carbones nanoporeux préparés à partir de différents précurseurs ont été sélectionnés ; certains ont été synthétisés et d'autres sont issus de matériaux commerciaux et modifiés *a posteriori* dans le but d'optimiser leur affinité pour les polluants. La caractérisation structurale des matériaux a été analysée au moyen d'isothermes d'adsorption - désorption de N₂ à 77 K et de CO₂ à 273 K. La caractérisation chimique des matériaux a été étudiée avec analyse élémentaire, point de charge zéro et titrage potentiométrique. L'adsorption de gaz polluants dans les carbones nanoporeux a été étudiée à température ambiante (ca. 20-25°C) et pression atmosphérique (1 bar) et dans différentes conditions d'humidité. Des mesures d'équilibre et dynamiques dans un réacteur à lit fixe ont été faites. Malgré la similitude chimique entre les molécules de dioxyde et le monoxyde de carbone, la capacité d'adsorption dans les charbons actifs dépend de paramètres structuraux bien différenciés. L'adsorption de dioxyde de carbone est majoritairement dépendante du volume de pores inférieures à 0.7 nm ; dans le cas de monoxyde de carbone, c'est le volume de pores inférieures à 2 nm qui joue un rôle plus important. De plus, l'effet de l'humidité a également été étudié et il a été constaté que sa présence nuit à la capacité d'adsorption de tous les matériaux.

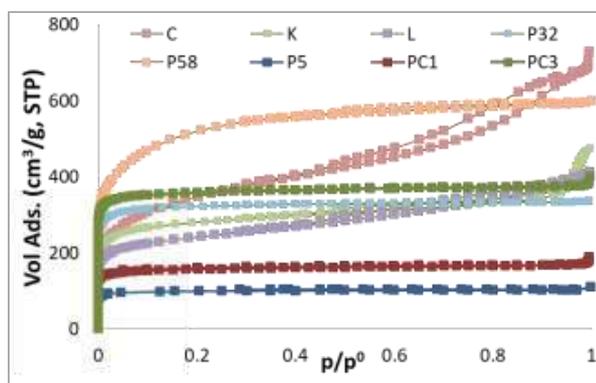


Figure 1 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K des carbones nanoporeux sélectionnés dans cet étude.

Remerciements: Cet étude été financé par l'Espace Européen de Recherche à travers du projet ERC-Consolidator Grant (ERC-CoG 648161, PHOROSOL).

Références

- [1] IARC Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, WHO Publisher, vol. 88, (2006)
- [2] Cline, W. R. "The economics of global warming." Institute for International Economics, Washington, DC (1992).
- [3] T. Salthammer, S. Mentese, R. Marutzky, Chemical Reviews 14, 2536-2572 (2010)
- [4] F. Haghighat, L. De Bellis, Building and Environment, 33, 261-277 (1998)
- [5] D'Alessandro, McDonald, Pure Appl. Chem. 83 57 (2011).

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF MESOPOROUS CARBONS DERIVED FROM TANNIN

J. Castro-Gutiérrez¹, A. Sanchez-Sanchez¹, J. Ghanbaja², N. Díez³, M. Sevilla³, A. Celzard¹ and V. Fierro¹

¹Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS and Université de Lorraine, 88051 Epinal, FRANCE

²Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS and Université de Lorraine, 54011 Nancy, FRANCE

³Instituto Nacional del Carbón (CSIC), P.O. Box 73, Oviedo, 33080, ESPAGNE

An easy and green, one-pot, surfactant-water-assisted mechanochemical mesostructuration (SWAMM) method was developed to synthesise mesoporous carbons through ball-milling of mimosa tannin (T), Pluronic® F127 (P) and water (W) without the use of any crosslinker. The as-produced mesophase was directly submitted to pyrolysis and the effects of key parameters such as milling time, pH of added water, and P:W weight ratio were studied in order to obtain ordered mesoporous carbons.

An optimum milling time of 60 min was found, whereas the water pH was shown to have little effect on the ordering of the mesostructure. The P:W weight ratio had a predominant effect on ordering, and it was thus possible to obtain either ordered or disordered mesoporous carbons (OMCs or DMCs, respectively) only by changing the aforementioned ratio. Analysis of the peaks of the pore size distributions allowed optimising the P:W ratios to produce a perfectly ordered 2D hexagonal carbon material that was further evidenced once synthesised.

In addition, the effect of increasing the pyrolysis temperature from 900 to 1500°C was studied, and a development of textural properties together with the preservation of the mesoporous structure was observed. Even though the material is poorly crystallised at the nanoscale, Raman spectra revealed a significant improvement of the long-range order with the increase of pyrolysis temperature.

Several applications for the synthesised OMCs were explored. The materials exhibited high water contact angles, revealing a hydrophobic nature that might be used in environmental remediation strategies for oil spills. After activation, OMCs exhibited good CO₂ uptakes that might lead to applications in selective adsorption from wet gases. Finally, activated OMCs were also tested as electrodes in supercapacitors, and good electrochemical performances were found in both aqueous and organic electrolytes.

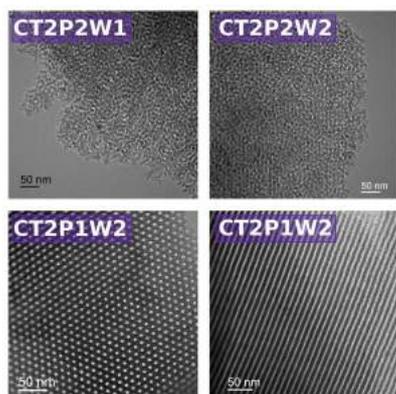


Figure 1. Mesoporous carbons synthesised using different P:W weight ratios.

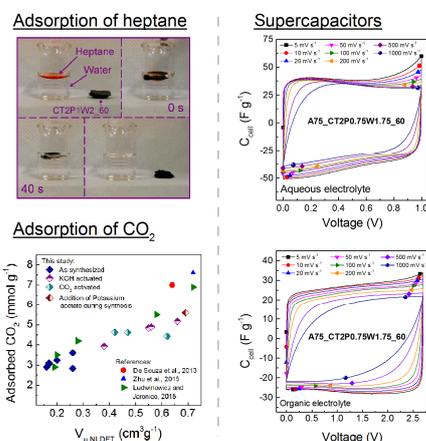


Figure 2. Potential applications of tannin-derived OMCs prepared by the SWAMM method.

References

[1] J. Castro-Gutiérrez et al (2018), Green Chemistry 20, 5123-5132.

corresponding author: jimena.castro-gutierrez@univ-lorraine.fr

CHARACTERISATION AND MODIFICATION OF CARBON FELTS FOR ENHANCED THERMAL ENERGY STORAGE APPLICATIONS

Blagoj Karakashov¹, Vanessa Fierro¹ and Alain Celzard¹

Joseph Dentzer² and Roger Gadiou²

¹ Institut Jean Lamour, UMR CNRS – Université de Lorraine n°7198, ENSTIB, 27 rue Philippe Séguin, BP 21042, 88051 Epinal cedex 9, FRANCE

² Institut de Science des Matériaux de Mulhouse - CNRS UMR7361, 15 rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse cedex, FRANCE

Solar energy recovery through concentrated solar power (CSP) plants is considered as an advantageous energy production way, able to contribute to solve the worldwide energy supply problems, provided that the energy storage potential is high enough. Thermal Energy Storage (TES) systems can efficiently store excess heat to fill the gap between energy production and demand. The long-term CSP performances are in many cases granted by the use of phase-change materials (PCMs). The present study concerns the characterisation and modification of non-woven carbon felts (CFs) for being used as enhancement hosts for a PCM for high-temperature TES. The attractiveness of CFs relies on several advantages: (i) high porosity, lightness and relevant physical properties; (ii) stability to chemical corrosion; (iii) commercial availability, low cost and versatile formats; and (iv) possibility of advanced modification methods. Such CFs characteristics are required for easily preparing CF-PCM hybrid materials with high heat storage capacities, while simultaneously having good phase-change stability and thermal conductivity as well as negligible undesired thermo-chemical degradation reactions.

With the objective of developing new TES materials, the characteristics of various CFs need to be investigated for choosing the more relevant candidates. Studies of carbon felt's structural and textural characteristics and physical properties were then carried out, with a focus on mechanical properties, thermo-chemical stability and possible materials modification. These features are indeed of paramount importance due to their direct and/or indirect influence on the TES performances and stability upon cycling of the final composites involving a PCM.

To determine mechanical properties that were not directly measurable due to the special behaviour of such felts, e.g. elastic modulus, the experimental stress-strain data were fitted with an analytical hyperelasticity model.

The chemical stability of high-porosity (87.5 – 95.7 %) commercial CFs with respect to molten LiOH, LiBr and Li₄(OH)₃Br (the latter being considered as a promising peritectic PCM) has been investigated. The results demonstrate high chemical inertness when fully immersed in molten LiBr and only reduced chemical stability in molten Li₄(OH)₃Br, suggesting that the carbon reactivity in the foreseen application solely corresponds to a chemical activation by molten LiOH (Fig. 1). Our results of materials characterisation and chemical activation underline the different reactivities of CFs in molten inorganic salts or salt mixtures.

Finally, chemical vapour deposition was carried out for depositing laminar pyrolytic carbon on a carbon felt (CF), the resultant morphology and physical properties of which have been compared to the original ones, with the aim of understanding the possible positive effect of such modification on the final CF-PCM hybrid material.

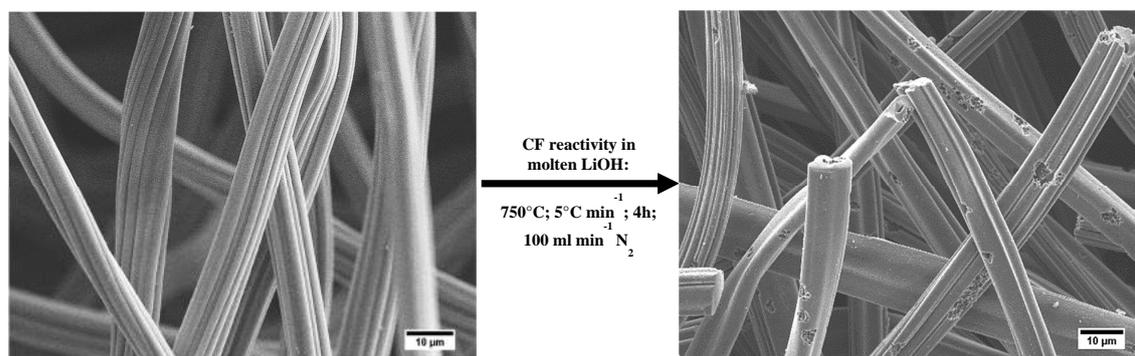


Figure 1 : SEM micrographs of CF fibers; a)-before and b)-after prolonged contact with molten LiOH in the conditions given below the arrow.

corresponding author : alain.celzard@univ-lorraine.fr

Simulation moléculaire de l'adsorption de phénol dans des carbones lamellaires: rôle de la conductivité de surface du carbone

Z. EL OUFIR¹, H. RAMEZANI², N. MATHIEU¹, S. DELPEUX¹

¹ Université d'Orléans, Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures (ICMN), UMR 7374, CNRS, 45071, Orléans, France

² École Polytechnique de l'Université d'Orléans, Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures (ICMN), UMR 7374, CNRS, 45071, Orléans, France.

zineb.el-oufir@cnrs-orleans.fr, hamidreza.ramezani@cnrs-orleans.fr, nathalie.mathieu@univ-orleans.fr,

sandrine.delpeux@cnrs-orleans.fr

L'adsorption dans des carbones poreux est l'une des techniques les plus performantes pour l'élimination des micropolluants. Néanmoins les mécanismes sont mal connus, en particulier le rôle de la charge sur la surface du carbone. Dans la présente contribution, le rôle de la conductivité de surface du carbone sur le phénomène d'adsorption est étudié via des simulations moléculaires. Les simulations moléculaires de l'adsorption de phénol entre les feuillets de graphène ont été réalisées en utilisant notre algorithme GCMC parallèle linéairement scalable par MPI C/C++ [1-2]. La conductivité de surface du carbone est prise en compte lors des simulations GCMC en introduisant une solution analytique de l'énergie de charge ponctuelle entre deux plans conducteurs infinis. En tirant partie des avantages de cette solution, la répartition de la charge à la surface du carbone est déterminée lors de la simulation de l'adsorption. Nous avons constaté que la conductivité affecte la configuration atomique des molécules adsorbées pour deux tailles de pores 1 nm et 0,65 nm. Il en résulte des niveaux d'énergie plus stables, une plus grande chaleur d'adsorption et des distances réduites entre les molécules de phénol et la feuille de graphène. La contribution des différentes interactions entre les molécules adsorbées (phénol-phénol) et entre l'adsorbat et l'adsorbant (phénol-graphène) est étudiée au moyen d'histogrammes PDF parallèles, d'histogrammes d'orientation angulaire de la liaison OC dans la molécule de phénol et du profil de densité dans la direction d'empilement du graphène.

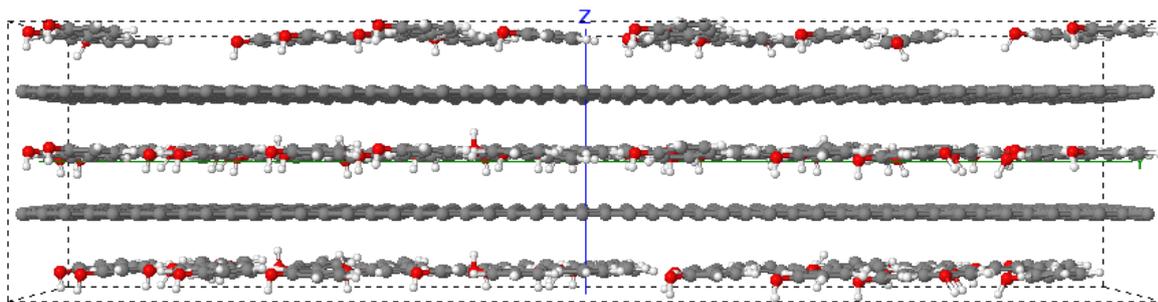


Figure 1 :Snapshot d'adsorption du phénol dans un pore lamellaire de 0.65 nm.

[1] Daniella Nguemalieu Kouetcha, Adsorption dans un milieu carboné lamellaire nanoporeux : simulation Monte Carlo Grand Canonique, synthèse et caractérisation, thèse de doctorat, ICMN Orléans, France, Décembre 2017.

[2] Kouetcha, D. N.; Ramézani, H.; Mathieu-Cohaut, N. & Bhatia, S. K. Carbon dioxide adsorption through carbon adsorbent structures: Effect of the porosity size, chemical potential and temperature Computational Materials Science, 2018, 151, 255 – 272,

POURQUOI CERTAINS CARBONES GRAPHITENT OU NE GRAPHITENT PAS ? UNE INTERPRÉTATION PHÉNOMÉNOLOGIQUE INSPIRÉE DE LA THERMODYNAMIQUE

P. Ouzilleau¹, A.E. Gheribi¹, P. Chartrand¹, G. Soucy² et M. Monthieux³

¹Polytechnique Montréal, Canada

²Université de Sherbrooke, Canada

³Université de Toulouse, France

Tous les carbones ne graphitent pas à mesure égale. Certains peuvent développer, suivant un traitement thermique approprié, une structure s'approchant de celle du graphite parfait (carbones graphitables), tandis que d'autres dévieront fortement de la structure graphitique idéale ; et ce même à la suite d'un traitement thermique extrême. La thermodynamique a déjà démontré sa capacité à modéliser l'évolution de certaines des propriétés d'importance des carbones graphitables en fonction de leur traitement thermique (évolution des impuretés [1], développement de l'ordre graphitique [2], énergie de Gibbs [3]). Il est proposé ici que la thermodynamique peut servir de base théorique pour le développement d'un nouveau modèle phénoménologique pour la prédiction de la graphitabilité de certains carbones par la mesure des propriétés structurales et chimiques de ces derniers suivant la fin de la carbonisation primaire (stade du semicoke, température de traitement thermique de 700-850 K). L'une de ces propriétés est celle de la taille des domaines orientés des semicokes, une propriété importante pour la graphitabilité identifiée pour la première fois par Oberlin [4] au travers du modèle des LMOs (*Local Molecular Orientation*).

En support du présent modèle, un formalisme mathématique inspiré de la thermodynamique hors équilibre des phénomènes irréversibles est proposé pour le calcul de la graphitabilité ultime de certains carbones graphitables et non-graphitables. La graphitabilité ultime est définie comme l'espacement interplanaire moyen (d_{002}) entre les plans d'hexagones d'un carbone graphénique suivant un traitement thermique à ~ 3400 K. Cette propriété peut être estimée en supposant un mécanisme topologique (Figure 1) pour le processus de graphitation, ce dernier opérant entre 1700 K et 3400 K. Deux propriétés fondamentales définissent la graphitabilité ultime : $d_{002}(T_\alpha)$ et $d_{002}(T_\beta)$. T_α et T_β sont deux températures arbitrairement sélectionnées entre 1700 K et 2550 K (cette température étant le seuil thermodynamique de graphitation [3]). Afin de mieux comprendre les paramètres régissant $d_{002}(T_\alpha)$ et $d_{002}(T_\beta)$, deux nouvelles corrélations expérimentales liant le comportement en carbonisation et en graphitation de certains carbones graphitables sont présentées. Les résultats suggèrent que $d_{002}(T_\alpha)$ et $d_{002}(T_\beta)$ dépendent de la composition en oxygène/hydrogène et de la périodicité relative dans l'orientation des cristallites LMOs au stade du semicoke.

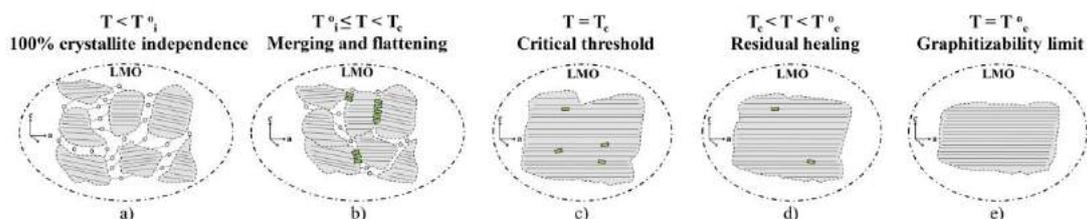


Figure 1 : Mécanisme topologique proposé pour la graphitation des LMOs des carbones graphitables et non-graphitables opérant entre T_i (1700 K) et T_e (3400 K).

References

- [1] P. Ouzilleau et al. (2015), Carbon, 85, 99-118.
- [2] P. Ouzilleau et al. (2016), Carbon, 109, 896-908.
- [3] P. Ouzilleau et al. (2018), Carbon, 132, 556-64.
- [4] A. Oberlin (2018), Carbon, 9(4), 521-41.

Correspondant : philippe.ouuilleau@polymtl.ca

STABILITE ET MATURITE DES STRUCTURES DE KEROGENE PROVENANT DE PRECURSEURS DE TYPE II : LES ACIDES GRAS

P.-L. Valdenaire¹, R. J.-M. Pellenq^{1,2,3}, F. J. Ulm³ and J.-M. Leyssale^{1,4}

¹CNRS MIT Joint lab., MSE², Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139, USA

²Centre Interdisciplinaire des Nanosciences de Marseille, CNRS, Marseille, 13288, France

³Dept. of Civil & Environmental Eng., Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139, USA

⁴Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux/CNRS, Talence, 33405 Talence, France

Lors de son enfouissement dans le sol, la matière organique se décompose en un solide carboné poreux, appelé kérogène, et un fluide composé d'hydrocarbures, d'eau, CO, CO₂, etc. Nous présenterons une méthode de simulation atomistique, couplant de la dynamique moléculaire réactive (ReaxFF) avec un schéma de dynamique moléculaire accélérée (méthode Parallel Replica Molecular Dynamics), qui nous permet de simuler la conversion complète de trois variétés importantes de précurseurs organiques : la cellulose [1] et la lignine, pour la matière organique de type III et un mélange d'acides gras, pour le type II, et cela même si les temps géologiques (millions d'années) sont de 25 à 30 ordres de grandeur plus long que les temps caractéristiques de simulation atomistique (nanoseconde). Nous montrerons que les acides gras, beaucoup plus riche en hydrogène, ont une bien plus grande capacité à produire des huiles ou du gaz. En effet, tous les alcanes jusqu'à l'heptane sont observés pour les acides gras alors que seul le méthane est obtenu avec les précurseurs de type III. De plus, nous confronterons les structures de kérogène de type II à celles de type III et soulignerons l'influence capitale de la température sur la maturité des structures provenant des acides gras.

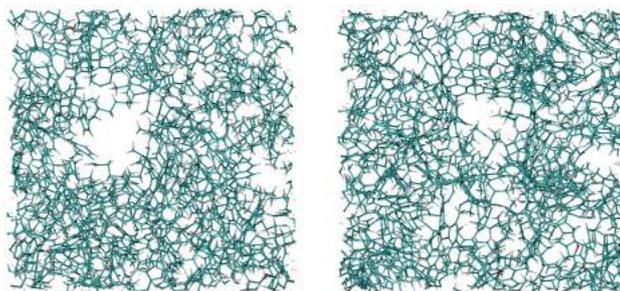


Figure 1 : Kérogène obtenu à 423 K (gauche) et 1272 K (droite). Carbone en bleu, hydrogène en blanc et oxygène en rouge.

La figure 1 montre les structures de type II en fin de décomposition du mélange d'acides gras à différentes températures. Nous obtenons une structure immature (aliphatique) avec un rapport H/C légèrement supérieur à 1 aux plus basses températures mais une structure de plus en plus mature (aromatique) est obtenue aux températures plus élevées. Nous discuterons de cette particularité thermodynamique qui permet de conserver des structures très immatures dans certaines conditions (présence de fluide) pour la matière de type II, comportement opposé aux précurseurs de type III [2, 3] qui évoluent spontanément vers un kérogène mature, même à basse températures.

Références

- [1] Atmani L., Bichara C., Pellenq R. J.-M., Van Damme H., van Duin A. C. T., Raza Z., Truflandier L. A., Obliger A., Kralert P. G., Ulm F. J., Leyssale J.-M., From cellulose to kerogen: molecular simulation of a geological process, *Chem. Sci.*, 8, 8325-8335 (2017)
- [2] Monthioux M., Landais P., Monin J. C., Comparison between natural and artificial maturation series of humic coals from the Mahakam delta, Indonesia, *Org. Geochem.*, 8, 275-292 (1985).
- [3] Béhar F., Vandenbroucke M., Chemical modelling of kerogens, *Org. Geochem.*, 11, 15-24 (1987).

corresponding author : plvalden@mit.edu

Evolution structurale de carbone graphitisable sous haute pression

G. Pillet¹, P. Puech¹, W. Bacsá¹, A. Sapelkin²

¹ CEMES, UPR8011, 29 Rue Jeanne Marvig 31055 Toulouse Cedex 4 ; France

² School of physics Astronomy, Queen Mary University of London, Mile End Rd, London E1 4NS, United Kingdom

L'évolution structurale du carbone au cours du processus de graphitisation peut être suivi à l'aide de la diffraction au rayon X et de la spectroscopie Raman. En spectrométrie Raman, pour des tailles de cristallites inférieures à 6nm, on observe expérimentalement une augmentation de la largeur de la bande G qui s'explique par (1) le confinement des phonons dans la cristallite et (2) la fusion de la bande G et D' présentes pour des grands domaines. Un phénomène d'élargissement est observé lors de l'étude de graphite sous haute pression. La question est de voir s'il existe un lien entre ces élargissements. Nous avons donc regardé l'évolution de la largeur de la bande G en fonction de la pression pour des coques de brai recuit sous vide à différentes températures.

L'analyse des résultats montre que pour tous les échantillons, on observe un élargissement de la bande G à partir de 10 GPa, ce qui est cohérent avec l'évolution de la longueur de liaison a_{C-C} qui conduit aussi à un élargissement dans le cas du graphène [2]

La fusion de la bande G avec D' conduit à un comportement intermédiaire en termes de résonance (I_D/I_G ne varie plus en E_L^4 , ou E_L est l'énergie du laser d'excitation) qui introduit un paramètre non pris en compte dans les modélisations actuelles [3] pour calculer les densités de défauts.

Nous montrons ainsi que la largeur de G est un paramètre d'ordre qui est aussi affecté par la manière dont les carbones entre les domaines sont organisés.

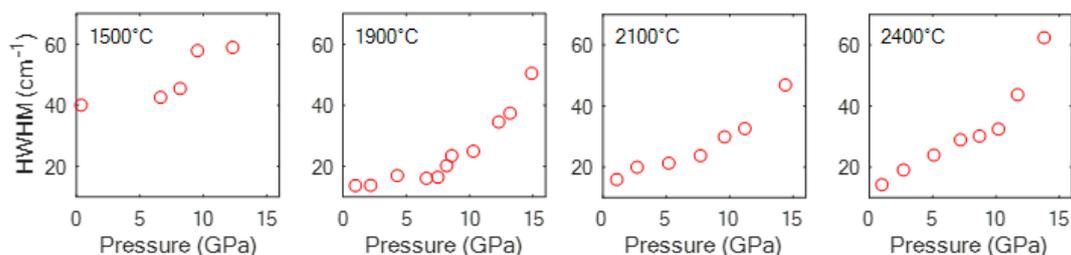


Figure 1 : Evolution de la largeur de la bande G en fonction de la pression pour différentes températures de recuit

Référence :

[1] Rouzaud, J. N., & Oberlin, A. (1989). *Carbon*, 27(4), 517-529.

[2] Shin, Y. et Al., (2016) *Applied Physics Letters*, 108(22), 221907.

[3] Cançado, L. et Al., (2017). *2D Materials*, 4(2), 025039.

EFFET DES OXYDES REFRACTAIRES SUR L'OXYDATION DU CARBONE : ETUDE COMPARATIVE DE ZRO₂ ET TIO₂

L. Hamza, L. Delmotte, J. Dentzer, R. Gadiou,

¹Université de Haute-Alsace, CNRS, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361, 68100 Mulhouse, FRANCE

²Université de Strasbourg, FRANCE

Les matériaux carbonés présentent une sensibilité à l'oxydation dès 400°C [1] et l'impact des impuretés métalliques sur ce phénomène reste encore peu compris. Les oxydes réfractaires sont largement utilisés dans le domaine de la catalyse et particulièrement dans des mécanismes de dégradation de matières organiques. [3,4] L'objectif de cette étude est de mieux comprendre les interactions entre les oxydes de titane et de zirconium et les matériaux carbonés. Les oxydes réfractaires sont souvent présentés comme inertes vis-à-vis de l'oxydation du carbone du fait de leur stabilité redox et de leur grande stabilité thermique. Des recherches conduites par Yamaguchi ont pu montrer que les dioxydes de titane et de zirconium inhibent tous deux la gazéification du graphite et sont, à l'inverse, sans effet vis-à-vis de la combustion de carbone amorphe. Ce comportement est attribué au caractère électro-donneur de TiO₂ et ZrO₂. [2] Des études menées précédemment à l'IS2M ont cependant montré un effet catalytique pour des carbonés imprégnés par de la zircone.

Des matériaux C/ ZrO₂ et C/ TiO₂ ont été élaborés puis caractérisés via microscopie électronique en transmission (MET), analyse thermogravimétrique (ATG), diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie photo électronique X (XPS). La MET a permis de montrer que les oxydes étaient sous forme nanométrique et fortement dispersés sur le carbone. Les cinétiques et les mécanismes d'oxydation de ces matériaux et des matériaux témoins correspondants ont ensuite été étudiés. L'énergie d'activation nécessaire à la combustion du carbone a été calculée à partir des données ATG, en présence et absence d'oxydes métalliques. Un effet catalytique a été observé uniquement en présence de ZrO₂. La présence de TiO₂ n'influence aucunement la réactivité du matériau carboné.

Dans le but de comprendre les différences observées entre ZrO₂ et TiO₂, les matériaux ont par la suite été caractérisés au cours de leur combustion. Des expériences sous atmosphère inerte ont été réalisées afin d'étudier spécifiquement les effets thermiques. Une attention particulière a été portée à l'évolution de leurs propriétés morphologiques et structurales lors de l'oxydation. Des changements morphologiques et chimiques spécifiques ont été constatés en présence d'oxygène. Une croissance ainsi qu'une coalescence des particules de ZrO₂ et TiO₂ ont été observées à mesure que la température augmente. Des piqûres localisées autour des particules d'oxydes apparaissent dès 480°C pour ZrO₂ et 580°C pour TiO₂. Les analyses par spectroscopie XPS montrent une forte interaction métal /carbone, dès 480°C, uniquement pour le matériau C/ ZrO₂, témoignant ainsi de la formation d'un oxycarbure de zirconium à des températures surprenamment basses.

Références

- [1] Westwood ME, Webster JD, Day RJ, Hayes FH, Taylor R. Review: Oxidation protection for carbon fibre composites. *Journal of Materials Science*. 1996;31(6):1389–1397.
- [2] Yamaguchi A, Zhang S, Yu J. Effect of Refractory Oxides on the Oxidation of graphite and amorphous carbon. *Journal of the American Ceramic Society*. 1996;79(9):2509-11.
- [3] Basahel SN, Ali TT, Mokhtar M, Narasimharao K. Influence of crystal structure of nanosized ZrO₂ on photocatalytic degradation of methyl orange. *Nanoscale Research Letters*. déc 2015;10(1).
- [4] Andriantsiferana C, Mohamed EF, Delmas H. Photocatalytic degradation of an azo-dye on TiO₂ /activated carbon composite material. *Environmental Technology*. févr 2014;35(3):355-63.

MICROSTRUCTURES CARBONÉES 3D PAR PYROLYSE DE RESINES PHOTO-POLYMERISEES PAR APPROCHE LASER MULTI-PHOTONS

Nicolas BATISSE¹, Maryline NASR¹, Marc DUBOIS¹, Katia ARAUJO DA SILVA¹, Eric TOMASELLA¹

¹ Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Université Clermont Auvergne, , 63170 Aubière, France

Les microsystèmes sont aujourd'hui largement développés dans des domaines où la miniaturisation est un enjeu de première importance comme pour le stockage de l'énergie (microsupercondensateurs ou microbatteries), ou les biocapteurs. Leurs fabrications sont généralement basées sur des techniques lithographiques faisant intervenir une irradiation UV ou électronique et souvent de nombreuses étapes en termes de procédé.

Depuis une dizaine d'années, la polymérisation multi-photons de résines photosensibles par irradiation laser femtoseconde est devenue une méthode de microfabrication rapide pour la réalisation de microstructures 3D complexes en une seule étape avec une résolution submicrométrique.

En combinant polymérisation multi-photons et des formulations spécifiques de la résine photosensible, des microstructures carbonées ont pu être réalisées. Particulièrement des monomères multi-branchés type pentaerythritol tri/tetra-acrylate ont été associés à des diacrylates de bisphénol A, permettant d'obtenir des microstructures polymériques hautement réticulées et riches en atomes de carbone en vue de leur conversion thermique en matériaux carbonés. Cette conversion thermique (et les formulations de résine associées) a été optimisée dans le but d'obtenir in fine une carbonisation efficace en maintenant les microstructures 3D initialement créées.

La conservation des géométries combinée à une contraction contrôlée des microstructures durant l'étape de carbonisation permet l'obtention de microstructures conductrices avec une résolution intéressante (figure 1) qui peut être mise à profit pour la réalisation de microdispositifs comme des microsupercondensateurs par exemple.

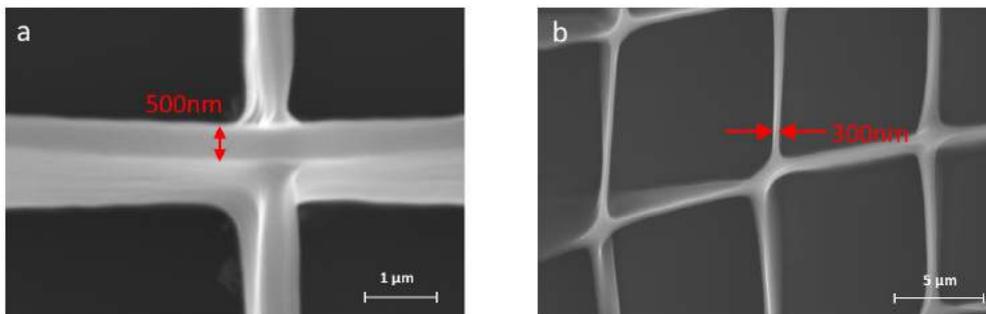


Figure 1 : Images MEB de microstructures réalisées par polymérisation multi-photons avant (a) et après (b) carbonisation

Correspondant : nicolas.batisse@uca.fr

Catalyseurs à base de carbone : quoi de neuf ?

Cuong Pham-Huu

Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (ICPEES, UMR 7515)
CNRS and University of Strasbourg, France

25 rue Becquerel, F-67087 Strasbourg Cedex 02, France

E-mail: cuong.pham-huu@unistra.fr

Les dernières décennies ont vu un développement sans précédent des familles de catalyseurs à base de carbone dans divers procédés allant de la production de l'énergie à celle des précurseurs de polymères en passant par le stockage chimique des énergies renouvelables. Le carbone peut être utilisé soit directement en tant que catalyseur, on parle dans ce cas de catalyse sans-métaux, soit en tant que support non innocent de catalyseurs. L'objectif de cette présentation est de faire un état de l'art des résultats obtenus dans ces domaines et de comparer ainsi les avantages de ces familles de catalyseurs carbonés avec ses homologues métalliques ou oxydes utilisés dans les procédés. Les trois grands axes de recherche seront présentés et discutés lors de cette présentation : (i) les catalyseurs sans-métaux où les matériaux carbonés, pur ou dopé, sont utilisés directement comme catalyseur, (ii) les catalyseurs supportés sur des substrats hôtes à base de carbone, pur ou dopé, et où le substrat carboné participe dans le procédé catalytique soit par l'intermédiaire des défauts structuraux soit par la modification chimique de surface, et (iii) le substrat carboné, essentiellement des matériaux 1D tels que les nanotubes de carbone où l'effet de confinement permet de modifier aussi bien les conditions de synthèse que la morphologie des métaux hôtes. On parlera également des développements récents où le substrat carboné joue non seulement le rôle de support mais aussi celui de régulateur de température pour maintenir une température homogène et constante au sein du lit catalytique. Ce dernier procédé est encore au stade de développement dans les laboratoires mais les résultats obtenus ont confirmé un très fort potentiel de développement par la suite, et plus spécialement dans les procédés catalytiques exothermiques où la régulation de la température au sein du lit catalytique est extrêmement importante, tant pour maintenir une sélectivité globale élevée que pour la sécurité du procédé. Les perspectives de développement seront présentées et discutées à l'aune des résultats obtenus.

GRAPHITIC INTERCALATION COMPOUNDS: A VERSATILE NANO-TEMPLATE FOR THE SYNTHESIS OF MULTI-FUNCTIONAL ELECTROCATALYSTS

Ferdinand Hof^{1,2}, Giovanni Valenti³, Meng Liu³, Emmanuel Picheau^{1,2}, Francesco Paolucci³ and Alain Pénicaud^{1,2}

¹ CNRS, Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), UPR 8641, F-33600 Pessac, FRANCE

² Université Bordeaux, CRPP, UPR 8641, F-33600 Pessac, FRANCE

³ Dipartimento di Chimica "G. Ciamician", Università di Bologna, 40126 Bologna, ITALY

Bifunctional catalysts, which can perform both oxygen evolution reaction (OER) and oxygen reduction reaction (ORR) at low overpotentials with high turnover efficiency (TON) and frequency (TOF), are highly sought after. Platinum group metals are among the best catalysts for both OER and ORR but their scarcity and high cost calls for alternatives. In this context non-precious transition metal and metal oxide are promising options despite their lower intrinsic catalytic activity and chemical stability.¹ Carbon nano materials are promising materials for electro catalytic application thanks to their high surface areas, electrical conductivity and stability in acidic or basic aqueous solutions.²

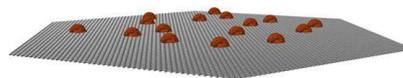
Graphite can be intercalated by potassium forming a graphite intercalation compound (GIC) of defined stages. GICs can be readily exfoliated to monolayer graphene in organic solvents solely by stirring. These graphenide solutions are composed of charged graphene layers and are thermodynamically stable.^{3,4} In analogy to large flake size graphite, graphitic nano carbons with lateral sizes below 50 nm can also be intercalated successfully and can be dissolved in absolute organic solvents. Graphenide solutions have been used in a variety of different applications e.g. to generate transparent conductive films, quantum dots, and surfactant-free graphene in water.⁵

In this talk, the exploitation of the reduction potential of graphenide solutions for earth abundant metal nanoparticle generation will be discussed. The advantages of using graphenides as reduction reagent in nanoparticle synthesis are :

i) graphenide solutions are strong reducing agents and no additional reducing agent is needed, *ii)* the redox reaction takes place in close proximity of the carbon lattice and the decoration of the carbon framework thus proceeds efficiently, *iii)* the amount of reduction agent can be controlled by the concentration of the respective graphenide solution used, *iv)* the by-product of the reaction is only the respective potassium salt, which can be removed easily. Furthermore, the growth of nanoparticle in dependence of the choice of the graphenide solution will be discussed.

The resulting composite materials are interesting and promising earth abundant electrocatalysts, due to their structure, small size, morphology and conductive framework.

These carbon / metal nanoparticle composite materials exhibit high bifunctional electro catalytic activity towards ORR and OER as well as long term stability.^{7,8}



References

1. Xia, W., *et al.*, (2016) *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, (8) 2650-2676.
2. Mazzaro, R., *et al.*, (2015) *ChemistryOpen* 4, (3), 268-273.
3. Pénicaud, A., *et al.*, (2013). *Acc. Chem. Res.* 46, (1), 129-137.
4. Vallés, C., *et al.*. (2008) *J. Am. Chem. Soc.* 130, 15802-15804.
5. Bepete, G., *et al.*, (2016) *Nat. Chem.* 9, 347-352.
6. Hof, F., *et al.*, (2014) *Chem. - A Eur. J.* 20, 16644-16651.
7. Hof, F., *et al.*, (2017) *Chem. - A Eur. J.* 23, 15283-15288.
8. Hof F. and Pénicaud A., (2018) *Chem. - A Eur. J.* 24, 16246-16250.

Correspondant(e) : hof@crpp-bordeaux.cnrs.fr

PHOTOCATALYSEURS $B_{12}WO_6$ /CHARBONS ACTIF POUR LA DEGRADATION DU METRONIDAZOLE EN MILIEU AQUEUX

V. Díaz-Blancas^a, R. Ocampo-Pérez^a, C. O. Ania^b

^aUniversidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP) Facultad de Ciencias Químicas, 78210 San Luis Potosí, SLP, México.

^bPOR2E Group, CEMHTI (CNRS, UPR 3079), Univ. Orléans, 45071 Orléans, Francia.

L'usage excessif de substances médicamenteuses à usage humain ou vétérinaire dans le monde provoque une source de pollution qui devient de plus en plus inquiétante ; le métronidazole, par exemple, est un antibiotique largement utilisé ; il présente un faible taux de biodégradabilité dans les systèmes aquatiques et, par conséquent, se trouve fréquemment en tant que polluant à l'état de trace dans les effluents d'installations de traitement des eaux usées, s'accumulant dans les différents écosystèmes. De plus, des études récentes ont démontré l'activité cancérigène de MNZ [1,2].

La photocatalyse hétérogène est un procédé en plein essor qui ouvre des perspectives très importantes en matière de traitement avancés pour la dégradation de polluants dans l'eau. Une de ces avantages est la possibilité d'oxyder de nombreux contaminants jusqu'à leur minéralisation complète ; d'un point de vue énergétique, l'utilisation d'énergie solaire permettrait de rentabiliser ce procédé pour son intégration comme traitement alternatif de l'eau.

Le tungstate de bismuth est un semiconducteur avec des propriétés photocatalytiques sous irradiation solaire qui a été utilisé pour la minéralisation de molécules organiques [3]. Néanmoins, ce semi-conducteur est sujet à la photocorrosion sous irradiation prolongée, ce qui limite son utilisation. Afin de améliorer la stabilité du tungstate de bismuth et d'utiliser au maximum la lumière solaire, on a étudié l'incorporation de charbon actifs comme additifs dans un photocatalyseur mixte. L'objectif de ce travail est d'étudier la synergie entre le tungstate de bismuth et le charbon actif, afin d'améliorer la dégradation de métronidazole sous irradiation solaire. On a sélectionné deux charbons actifs à propriétés de surfaces différentes, pour évaluer le rôle de la fonctionnalisation de l'additif de charbon. On a observé une amélioration du rendement catalytique du photocatalyseur mixte, attribuée à une augmentation de la durée de vie des paires électron-trou photogénérées après irradiation. La présence de groupes de surface oxygénés dans le charbon actif s'est révélée comme un facteur important pour contrôler l'absorption de lumière du photocatalyseur mixte, et les interactions polluant-catalyseur.

Remerciements: *Cet étude a été financé par l'Espace Européen de Recherche à travers du projet ERC-Consolidator Grant (ERC-CoG 648161, PHOROSOL) et par CONACyT (Mexique) à travers d'une bourse de mobilité (291250).*

References:

- [1] Aarab, Laabd, Bazzouai, Albourine, J. Mater. Environ. Sci. **6**, 1234-1242 (2015).
- [2] Brambilla, Mattioli, Robbiano, Martelli, Mutat. Res. **750**, 1-51 (2012).
- [3] Murcia-López, Hidalgo, Navío, Colón J. Haz. Mater. **185**, 1425-1434 (2011).

Correspondant(e) : vianndb@gmail.com

Procédés avancés pour le traitement des eaux usées à partir du couplage d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse

Asmae Adnane¹, Yolanda Ballesteros², Roberto Torio², Conchi Ania^{1*}

¹POR2E Group, CEMTHI (CNRS UPR 3079) Université d'Orléans, 45071, Orléans, France

²SOCAMEX SAU (Grupo URBASER), Valladolid, Espagne

(* email : conchi.ania@cnrs-orleans.fr)

Récemment, l'utilisation de matériaux carbonés nanoporeux dans des applications photochimiques et photocatalytiques a reporté des résultats très satisfaisants dans le domaine de la décomposition de polluants en phase gazeuse et le traitement des eaux usées [1-3]. Ces études ont montré que la composition des carbones nanoporeux ainsi que la taille des pores constituent les paramètres clés pour optimiser leur performance photocatalytique.

Un couplage des techniques d'adsorption et de destruction des polluants semble une voie intéressante afin obtenir un procédé capable de traiter les effluents, et de régénérer l'adsorbant. Le présent travail se porte sur la mise au point d'un photoreacteur pour le traitement des eaux usées, qui permet le couplage de l'adsorption des polluants sur le des carbones nanoporeux, et la photodégradation sous irradiation artificielle (lampe à UV) et naturelle (rayonnement solaire). Dans une première étape, les polluants sont adsorbés sur le charbon actif, et puis les suspensions catalyseurs/eaux sont exposées sous différentes conditions d'irradiation, pour établir la régénération photocatalytique de l'adsorbant par dégradation et/ou désorption des polluants. Les tests d'adsorption et photodégradation ont été effectués sur des eaux usées procédant d'une usine de traitement des eaux à Almendralejo (Espagne), caractérisées par la présence des herbicides.

Une étude comparative des deux procédés a été effectuée, et on a observé des avantages liés au couplage adsorption/photodégradation. On a déterminé la quantité d'herbicide adsorbée sur le charbon actif lors de la phase d'adsorption dans l'obscurité, ainsi que la quantité désorbée et dégradée lors de l'illumination du catalyseur et enfin l'impact de l'étape de photocatalyse dans les propriétés texturale et physicochimiques du charbon actif.

This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 776816



Références

[1] Gomis-Berenguer A, Velasco LF, Velo-Gala I, Ania CO, J. Colloid Interf. Sci. 490 (2017) 879.

[2] Bandoz TJ, Ania CO, Advanced Science 5 (2018) 1800293.

[3] Gomis-Berenguer A, Ania CO, "Metal-free nanoporous carbons in photocatalysis", in Carbon-Based Metal-Free Catalysts. Design and Applications, 2 vol. (Dai, Edt.), 760 pp. Wiley-VHC, 2018.

TRANSITION METAL BASED LAYERED DOUBLE HYDROXIDE ON THE DEVELOPMENT OF METAL/CARBON COMPOSITES

C. S. de Matos^{1,2,3}, L. Limousy^{2,3}, J. Brendlé^{2,3}, C. Ghimbeu^{2,3} and V. R. L. Constantino¹

¹IQUSP, Universidade de São Paulo, 748 avenue Lineu Prestes, 05508-000 São Paulo, BRAZIL

²IS2M, Université de Haute-Alsace, CNRS UMR 7361, 15 rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse, FRANCE

³Université de Strasbourg, 67000 Strasbourg, FRANCE

Pyrolysis is an increasing exploited synthetic route to obtain carbonaceous structures, since it can lead to materials with high surface area and interesting surface chemistry.(1,2) Regarding this, the use of layered double hydroxides (LDHs) as templates can tune the structure of the obtained carbon, as well as, allows the synthesis of composites containing metal/metal oxides.(3) LDHs are 2D materials (Figure 1) with general chemical formula given by $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot zH_2O$, where $M^{2+/3+}$ are metallic cations and A^{n-} a compensating charge anion. In the present work, composites based on metallic nanoparticles and carbonaceous structures were obtained from the pyrolysis of a Ni^{2+}/Al^{3+} LDH intercalated with carboxymethylcellulose (CMC).

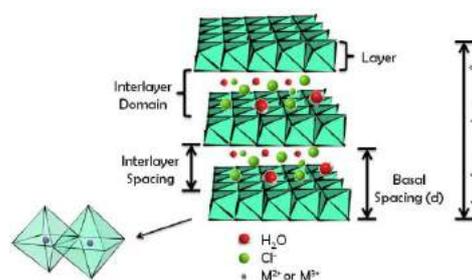


Figure 1. Schematic representation of LDH structure.

The precursor material was obtained by co-precipitation of metallic cations on the CMC solution at a constant pH value equal to 7.5. After washed by dialysis and recovered by freeze drying, the LDH-CMC material was pyrolyzed under N_2 flow at different temperatures ranging between 500 and 1000 °C. Resulting materials were denoted LDH-CMC-X, where X is the corresponding pyrolysis temperature (500, 600, 700, 800 and 1000 °C).

The presence of the corresponding peaks to (003), (006), (012) and (110) reflections at 2θ values equal to 4.6, 11, 35 and 62° in the X-ray diffractogram, respectively, suggests that CMC was intercalated into LDH. Elemental analysis (CHN and metals) allows to propose the $Ni_{2.2}Al(OH)_{6.4}(C_{28}H_{30}O_{27})_{0.38}Na_{0.25} \cdot 2.9 H_2O$ chemical formula. The pyrolysis temperatures were determined based on LDH-CMC thermal analysis, which reveals three main steps of mass loss: 30 – 200 °C (dehydration), 250 – 350 °C (LDH dehydroxylation) and 350 – 500 °C (CMC decomposition). From 500 to 1000 °C, there is a slightly and continuous mass loss that can be associated to oxygen functional groups removal and carbothermal reaction, which leads to the release of CO/CO₂ gases and Ni^{2+} reduction.

LDH-CMC-X XRD patterns show the peaks correspondent to Ni^0 cubic phase. As the temperature increases, the peaks become narrower and more intense, which can be related to the increasing of the crystallite size, as confirmed as well by transmission electron microscopy (TEM) images. In addition, LDH-CMC-1000 diffractogram shows peaks assigned to NiO phase and one small peak at around 26° (2θ value), which can be related to ordered graphitic carbon. Raman spectra show the presence of D (1350 cm^{-1}) and G (1590 cm^{-1}) bands with a slight increase on I_D / I_G ratio, but a decreasing on D-band full width at half maximum. The material obtained at 1000 °C also shows the D + G (2682 cm^{-1}) and 2D (2905 cm^{-1}) bands. TEM micrographs reveals the presence of well dispersed and size homogeneous spherical particles. As higher the temperature, an increasing of graphitic domains surrounding the nanoparticles are identified, possibly attributed to graphitization catalyzed by the metallic particles.

Experimental data suggests that pyrolysis of LDH-CMC under inert atmosphere results in materials containing metallic nanoparticles with homogeneous shape and size distribution entrapped into carbonaceous matrix.

Acknowledgments: Fundação de Apoio à Pesquisa no Estado de São Paulo – FAPESP.

References

- [1] G. Moussa; C. M. Ghimbeu; P. L. Taberna; P. Simon; C. V.-Guterl (2016), Carbon 105, 628-637.
- [2] C. M. Ghimbeu; V. A. Luchnikov (2018), Microporous Mesoporous Materials 263, 42–52.
- [3] M.-Q. Zhao; Q. Zhang; J.-Q. Huang; F. Wei (2012), Advanced Functional Materials 22, 675–694.

corresponding author : matos@iq.usp.br

SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NANOPOROUS GRAPHENE-OXIDE FRAMEWORKS

E. Amayuelas¹ and C. O. Ania¹

¹ POR2E Group, CEMTHI (CNRS UPR 3079) Université d'Orléans, 45071, Orléans, France

Nanoporous carbons have become key materials in the field of electrochemistry as a result of their exceptional characteristics (surface area, biocompatibility and mechanical and chemical stability). Although some forms of carbon typically exhibit high electrical conductivities than (e.g., carbon nanotubes, graphene or graphitic carbons), the performance of most nanoporous carbons is still a drawback. Indeed, conductive additives such as carbon black are commonly used in the manufacture of carbon electrodes to overcome this limitation [3]. Thus designing pre or post-synthetic strategic towards the enhancement of the electronic conductivity of nanoporous carbons are a largely investigated topic. In this context, graphene-oxide frameworks (GOFs) arose as promising materials with these desired properties. GOFs are porous materials consisting of graphene oxide (GO) layers covalently linked by rigid organic molecules [4], thereby providing a 3 D structure to the conventional 2D graphene sheets. As a result, GOFs exhibit controllable pore sizes and tuneable d-spacing of GO sheets which can lead to high surface areas and versatile electronic behaviors depending of the choice of the linker structure and concentration [5-6].

Bearing this in mind and aiming at fabricating nanoporous carbons with high electrical conductivity and a 3 D nanopore structure, the objective of this work was to explore this strategy to obtain new materials with improved features. We have used a hydrothermal approach for the preparation of the GOFs with different organic linkers with special focus on their functional groups. Depending on their molecular structure and concentration, we studied the role of these organic building blocks in the d-spacing between GO layers, the bonding with epoxy and hydroxyl groups and the surface area. Furthermore, we have explore the effect of the defects present on the GO precursor in the porosity of the resulting material, by using various synthetic procedures for the preparation of the GO (i.e., chemical, photochemical and electrochemical oxidation of graphite). A screening of these features allowed us to select GOFs with optimal surface area and electrochemical properties.

Acknowledgments. This work has been funded by the European Research Council through a Consolidator Grant (ERC-CoG 648161, PHOROSOL).

References

- [1] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff (2010), *Chem. Soc. Rev.*, 39, 228.
- [2] E. Frackowiak, F. Béguin (2001), *Carbon*, 39, 937–950.
- [3] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp (2006), *J. Power Sources*, 157, 11–27.
- [4] G.X. Wang, Z.P. Shao, Z.L. Yu (2007), *Nanotechnology*, 18 (20), 205705.
- [5] J. W. Burrell, S. Gadipelli, J. Ford, J. M. Simmons, W. Zhou, T. Yildirim (2010), *Angew. Chem., Int. Ed.*, 49, 8902.
- [6] M. Razmkhah, M.T. H. Mosavian, Fatemeh Moosavi, A. Ahmadvour (2018), *Appl. Surf. Sci.*, 456, 318.
- [7] Y. Chan, J. M. Hill (2011), *Nanotechnology*, 22, 305403.

corresponding author : eder.amayuelas-lopez@cns-orleans.fr

Synthèse et caractérisation de carbones durs commercialisables comme électrodes négatives des batteries sodium-ion

Nour Daher^{1,2}, Da Huo¹, Philippe Meunier² and Raphaël Janot¹

¹ Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), UMR 7314 CNRS Université de Picardie Jules Verne, 33 rue St-Leu, 80039 Amiens, FRANCE

² Mersen France Gennevilliers, 41 rue Jean Jaurès 92231 Gennevilliers Cedex, FRANCE

Les batteries sodium-ion sont aujourd'hui largement étudiées comme alternative aux batteries lithium-ion car contrairement au lithium, le sodium est abondant dans la croûte terrestre et bon marché. Parmi les matériaux utilisables comme électrode négative, certains matériaux carbonés présentent des performances intéressantes. Plus spécifiquement, les carbones durs sont considérés comme les matériaux les plus prometteurs grâce à leur capacité électrochimique élevée, leur faible potentiel d'insertion/réaction et leur faible coût [1-2]. Les carbones durs sont le plus souvent obtenus par pyrolyse de sucre et autres polymères organiques.

L'objectif de ces travaux est de développer un procédé de synthèse de carbone dur simple et efficace afin de le rendre commercialisable. Il est donc nécessaire d'utiliser des précurseurs peu coûteux et d'éviter toutes étapes supplémentaires telles que lavage, purification, activation, etc. Le choix du précurseur et des conditions de pyrolyse sont des étapes clés car ils influencent grandement les propriétés électrochimiques des carbones durs synthétisés. La relation entre les conditions de synthèse et les caractéristiques des carbones durs (cristallinité, morphologie, porosité) sera discutée.

Plusieurs précurseurs tels que du saccharose, du brai et de la lignine ont été testés selon une pyrolyse en deux étapes sous flux d'azote. Les produits ont été caractérisés par diffraction de rayons X, spectroscopie Raman, imagerie MEB et MET, adsorption/désorption de N₂, etc. L'influence de la température de pyrolyse sur les propriétés structurales du carbone dur ainsi que la constitution du précurseur seront discutées. Des électrodes ont été formulées en milieu aqueux et les performances électrochimiques ont été évaluées en assemblant des demi-piles boutons. Nous montrerons qu'un contrôle minutieux de la nano-structure du carbone dur conduit à l'obtention de performances électrochimiques intéressantes. Par exemple, un mélange contrôlé de brai et de lignine conduit à une capacité réversible de 265 mAh/g pour 82% d'efficacité coulombique au premier cycle lors d'un cyclage galvanostatique effectué entre 0 et 2,5 V vs. Na⁺/Na à un régime de charge/décharge de C/20 (figure 1). Nous montrerons également l'importance de la chimie de surface du carbone dur utilisé.

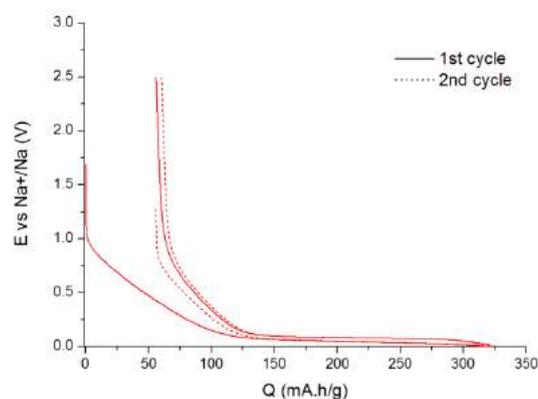


Figure 1: Premiers cycle galvanostatique avec un carbone dur issu d'un mélange de brai et de lignine. Demi-pile bouton vs. Na⁺/Na à un régime de courant de C/20.

Références

- [1] Irisarri, E., Ponrouch, A. & Palacin, M. R. (2015) *J. Electrochem. Soc.* **162**, A2476–A2482.
- [2] Li, Y. *et al.* (2016) *Energy Storage Mater.* **2**, 139–145.

Corresponding author : nour.daher@u-picardie.fr

L'IMPACT DE LA NUANCE DE CARBONE SUR LA FORMATION ET DISSOLUTION DE BOUE À LA SURFACE DE BLOC CATHODIQUE DANS LES CELLULES HALL-HÉROULT

M. Fallah Fini¹, G. Soucy¹, M. Désilets¹, P. Pelletier², D. Lombard³ and R. Paulus⁴

¹Université de Sherbrooke, Département de génie chimique et de génie biotechnologique, J1K2R1 Sherbrooke, CANADA

²Solutions Technologiques Aluminium – CRDA, Rio Tinto, G7S1C5 Jonquière, CANADA

³Solutions Technologiques Aluminium – LRF, Rio Tinto, 73302 Saint Jean de Maurienne, FRANCE

⁴Recherche & Développement, Carbone Savoie, 69200 Vénissieux, FRANCE

La formation de boue dans le procédé Hall-Héroult est un phénomène néfaste qui avait été une des préoccupations des industriels depuis longtemps [1]. En effet, cette dernière non seulement peut augmenter la demande en énergie, mais réduire également l'efficacité de courant [2]. Parmi d'autres facteurs, dont la température (surchauffe du bain), la chimie du bain, l'alimentation d'alumine, l'hydrodynamique et les phénomènes d'interfaces, le bloc cathodique influence la formation de tels dépôts moyennant ses caractéristiques thermoélectriques (c'est-à-dire, la conductivité thermique et électrique) et physicochimiques (c'est-à-dire, la porosité et la perméabilité) ainsi que sa forme géométrique [1]. Toutefois, pendant la durée de vie des cellules, les attributs ci-dessus varient en fonction des interactions complexes entre le bain liquide, la nappe d'aluminium, la boue et le bloc cathodique (Figure 1), ce qui peut favoriser la formation ou la dissolution de boue [1]. En particulier, la formation de carbure d'aluminium et sa dissolution dans la boue, la pénétration du bain dans la cathode et la perte du sodium gazeux à travers de cathode semblent être les facteurs les plus importants concernant le comportement de la boue [3-4].

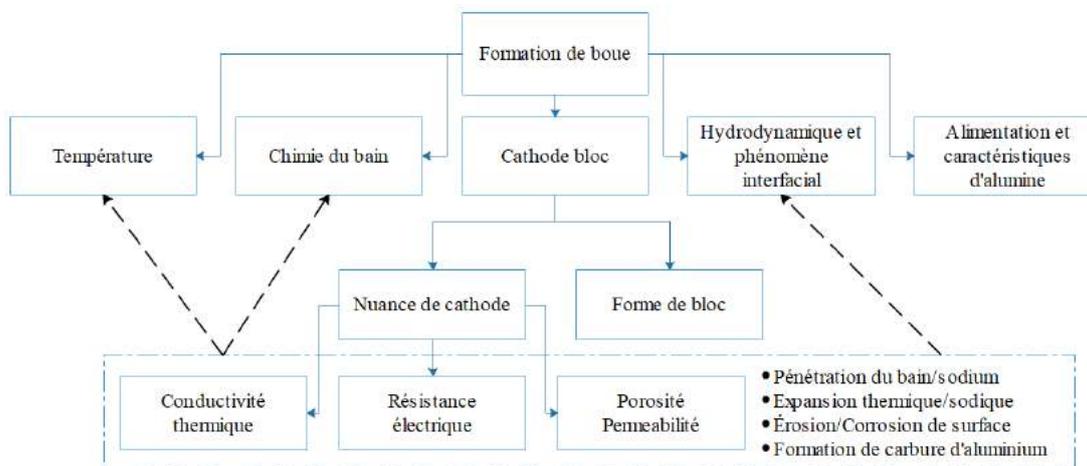


Figure 1 : Les facteurs importants concernant la formation de boue dans le procédé Hall-Héroult

Références

- [1] M. Fallah Fini, et al., (2018) Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: 1-16. DOI: 10.1080/08827508.2018.1536658.
- [2] M. Fallah Fini, et al. (2017). in Proceedings of ICSOBA Conference. Hamburg, Germany: ICSOBA, 987-996.
- [3] J.-R. Landry, et al., (2018) Metallurgical and Materials Transactions B, 50(1): 416-428.
- [4] J.-R. Landry, et al. (2018). in Proceedings of Light Metals. Phoenix, AZ, USA: Springer, 1229-1233.

Corresponding author: Gervais.soucy@usherbrooke.ca

SPHERES CREUSES DE CARBONE POUR L'EVAPORATION SOLAIRE

A. Celzard¹, A. Pasc², S. Schaefer¹, K. Mandel³, T. Ballweg³, S. Li², G. Medjahdi⁴, V. Nicolas¹ and V. Fierro¹

¹ Université de Lorraine, CNRS, IJL, 88000 Epinal, FRANCE

² Université de Lorraine, CNRS, L2CM, 54000 Nancy, FRANCE

³ Fraunhofer Institute for Silicate Research ISC, 97082, Würzburg, ALLEMAGNE

⁴ Université de Lorraine, CNRS, IJL, 54000 Nancy, FRANCE

La collecte efficace de l'énergie solaire pour la production de vapeur d'eau est un facteur clé pour un large éventail d'applications, de la production d'énergie à grande échelle aux refroidisseurs à absorption et aux systèmes de dessalement, en passant par les applications compactes telles que les systèmes de purification de l'eau pour la boisson, d'extraction du sel, de stérilisation et d'hygiène dans des régions isolées où le soleil est la seule source abondante d'énergie. Des procédés d'évaporation solaires efficaces sont donc recherchés.

Le carbone est considéré comme un excellent matériau photothermique à absorbance élevée et à faible émittance. En raison de leur légèreté, des sphères creuses de carbone (hollow carbon spheres : HCS) disposées en monocouche devraient flotter à la surface de l'eau où l'évaporation se produit, et devraient par conséquent minimiser les pertes de chaleur et ainsi améliorer l'évaporation solaire. Nous avons ainsi étudié le potentiel de HCS en tant qu'activateurs de la production solaire de vapeur fonctionnant à pression atmosphérique et température ambiante. En combinant l'inertie chimique du carbone à température modérée et ses propriétés d'absorption de la lumière, les HCS flottantes pourraient en effet absorber l'énergie solaire puis la convertir en énergie thermique, entraînant une augmentation de la température de surface de l'eau et donc de sa vitesse d'évaporation.

Cette étude visait ainsi à observer un tel effet en utilisant des HCS préparées à partir d'alcools de sucre encapsulés dans un polymère photoréticulable par UV, puis soumis à une carbonisation hydrothermale en présence d'un précurseur carboné, avec ou sans sels métalliques, et enfin pyrolysés (Fig. 1). Les matériaux ainsi obtenus ont été caractérisés et les vitesses d'évaporation d'eau salée recouverte d'une monocouche de différents types de HCS et soumises à un simulateur solaire ont été mesurées. L'effet de divers paramètres sur la vitesse d'évaporation tels que diamètre des HCS, nature du précurseur carboné, température de carbonisation, et présence de métal dans la coquille en carbone, a été étudié en détails. Enfin, nous montrons que la modélisation du processus d'évaporation permet de comprendre la raison pour laquelle certaines HCS sont meilleures que d'autres pour cette application, à savoir leur flottabilité, combinaison complexe de densité et de mouillabilité, et non leur conductivité thermique (Fig. 2).

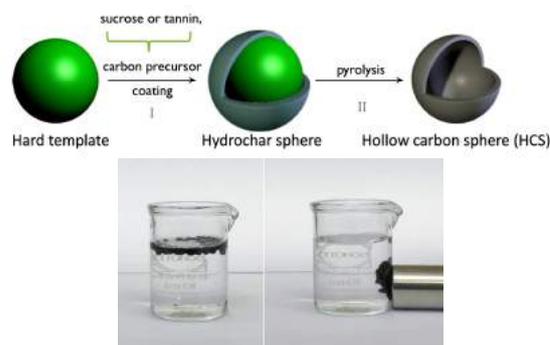


Figure 1 : Principe de la préparation d'une sphère de carbone creuse, et comportement à la surface de l'eau (et récupération magnétique éventuelle).

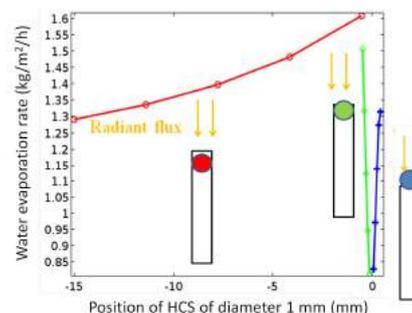


Figure 2 : Vitesse d'évaporation de l'eau de mer couverte d'une monocouche de sphères de carbone creuses de 1 mm de diamètre, calculée sous flux solaire de 1 kW/m^2 en fonction de leur flottabilité.

corresponding author : alain.celzard@univ-lorraine.fr

ETUDE DES MÉCANISMES D'ADSORPTION / TRANSFERT IONIQUE DANS DES ÉLECTRODES DE CARBONE NANOPOREUX : APPLICATION AUX SUPERCONDENSATEURS

Y.-C. Wu¹, W.-Y. Tsai¹, P. Simon¹, P.-L. Taberna¹

¹CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062
Toulouse cedex 9 - France

La recherche sur la conception d'électrolytes de liquides ioniques (LI) pour les applications de supercondensateurs a connu un engouement considérable au cours des dernières années. Contrairement aux batteries Li où la composition de l'électrolyte et la stabilité doivent répondre à plusieurs exigences (formation de SEI, cinétique électrochimique), l'utilisation de liquides ioniques dans les supercondensateurs ouvre des perspectives intéressantes, en particulier grâce à leur importante stabilité électrochimique [1]. Cet exposé présentera d'abord les résultats d'une étude expérimentale réalisée par microbalance à quartz (eQCM), portant sur l'effet du confinement des ions dans des carbones nanoporeux. En particulier, il sera démontré que la compensation de charge peut faire intervenir différents niveaux de désolvatation des contre-ions et que les co-ions peuvent également être mis à contribution, lorsque l'électrode de carbone est polarisée [2,3].

Références :

- [1] P. Simon and Y. Gogotsi, Nature Materials, 7 (2008) 845-854.
- [2] W.-Y. Tsai et al. JACS 8722–8728 (2014)
- [3] J. Griffin et al, Nature Materials, June 22nd 2015 (doi: 10.1038/nmat4318).

correspondant(e) : pierrelouis.taberna@cirimat.fr

Supercondensateur hybride au Potassium-Ion : un dispositif de stockage d'énergie innovant et économique pour les applications de transport.

Benoit Chavillon¹, Annaïg Le Comte¹, Eric Mayousse¹, Fabien Perdu¹, Yvan Reynier¹, Come Leys¹, Christophe Vincens¹ and Philippe Azais¹

¹ Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN-DEHT, F-38000 Grenoble, France

Benoit.chavillon@cea.fr – Philippe.azais@cea.fr

Le développement de sources d'énergie propres et durables induit des besoins croissants en dispositifs de stockage d'énergie [1]. Les supercondensateurs, basés sur des électrodes de carbones activés, sont des dispositifs de puissance très fiables, mais ils souffrent encore d'une faible énergie spécifique et d'un coût élevé (€/kWh). Dans cette étude, nous avons développé de nouveaux supercondensateurs hybrides combinant une cathode de carbones activés et une anode de type batterie Li-ion en graphite. Par rapport à la technologie des Li-ion Capacitor (LICs) [2], notre principale innovation est le remplacement du lithium par le potassium qui, en plus d'être moins cher et plus facilement disponible, forme des composés d'intercalation du graphite (GICs). Ces travaux sont axés sur (i) la compréhension des mécanismes de stockage de charge dans ces nouveaux systèmes et (ii) l'optimisation de l'ensemble du dispositif pour obtenir un rendement électrochimique élevé. Ces supercondensateurs hybrides à ions potassium (KIC) ont été caractérisés électrochimiquement en utilisant plusieurs configurations de cellules. Une cellule à trois électrodes a été conçue en laboratoire pour pouvoir surveiller le potentiel des deux électrodes lors du cycle. Le système a également été mis à l'échelle au niveau des cellules pochettes (surface géométrique de chaque électrode = 10 cm²) pour évaluer la performance électrochimique d'un dispositif complet. D'autres techniques de caractérisation sont utilisées pour comprendre les mécanismes de stockage de charge impliqués et pour identifier les phénomènes de vieillissement et les produits de dégradation potentiels se produisant lors du cycle (Raman, XPS, MEB, ...). De plus, quelques prototypes au format 18650 ont été assemblés afin de positionner la technologie KIC par rapport à l'état de l'art [5]. Nos résultats montrent que la configuration hybride en cellule pochette permet d'augmenter la densité d'énergie par rapport à un supercondensateur classique tout en maintenant une densité de puissance élevée (>1kW kg⁻¹). Des essais à basse température ont également été effectués. Les KIC présentent une excellente cyclabilité (jusqu'à 100 000 cycles) à un régime de charge/décharge élevé (100C) sans aucun problème de sécurité (aucun risque de « plating » de potassium et possibilité de décharger complètement la cellule jusqu'à 0V). Les prototypes 18650 ont été déchargés jusqu'à un régime de 400C avec une perte de capacité limitée (5%) et ont été comparés avec les résultats obtenus pour un régime de 5C. Les résultats permettent d'envisager cette technologie très prometteuse pour les applications de transport.

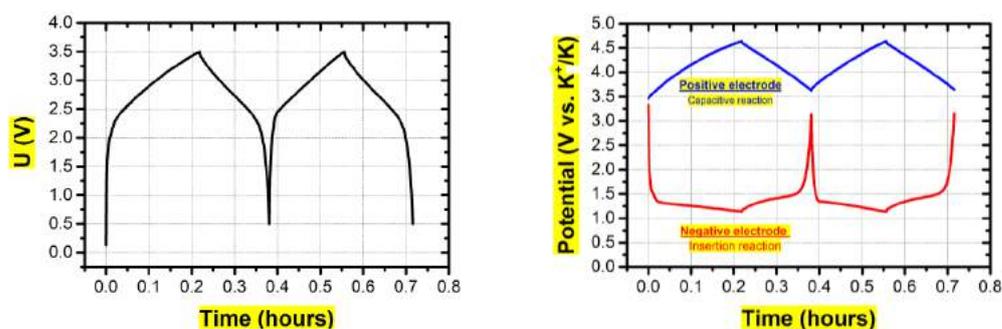


Figure 1: Profil de charge/décharge galvanostatique du supercondensateur hybride dans une configuration de cellules à trois électrodes. La tension de la cellule est imposée (noir) tandis qu'une électrode de référence permet de suivre le potentiel des électrodes positive (bleu) et négative (rouge).

References

- [1] Poizot, P. et al. (2011). Energy Environ. Sci. 4, 2003–19
- [2] Yoshino, A., et al. (2004). J. Electrochem. Soc. 151, A2180-82
- [3] Jian, Z., et al. (2015) J. Am. Chem. Soc. 137, 11566–11569
- [4] Luo, W., et al. (2015) Nano Lett. 15, 7671–77.
- [5] Le Comte, A. et al., (2017) J. of Power Sources, 363, 34-43

Aérogels à base de carbone d'azote et fer comme matériaux d'électrodes de PEMFC

Youling Wang¹, Sandrine Berthon-Fabry*¹

1) MINES ParisTech, PSL University, Centre procédés, énergies renouvelables et systèmes énergétiques (PERSEE), CS 10207 rue Claude Daunesse 06904 Sophia Antipolis Cedex, France

*Contact : sandrine.berthon-fabry@mines-paristech.fr

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) est un dispositif de conversion d'énergie propre déjà utilisé pour des applications portables ou de transport. Néanmoins, certains inconvénients tels liés à la durabilité et au coût doivent être surmontés avant un large déploiement de cette technologie. La réduction du prix peut être obtenue par la réduction de la quantité de platine utilisée comme catalyseur dans les couches catalytiques et particulièrement à la cathode. Différentes stratégies ont été mises en œuvre pour limiter cette quantité de platine tout en maintenant l'activité massique. Parmi celles-ci, et pour l'éliminer totalement, des recherches ont été menées sur les catalyseurs à base de métaux non précieux tels que les nitrures, carbures, chalcogénures de métaux de transition. Une dernière famille concerne des carbones dopés avec de l'azote (du bore, ou du soufre) associés avec des métaux de transitions (Fe, Co, Mn)[1]. Par exemple, des recherches ont été menées sur des catalyseurs à base d'azote et de métal de transition déposés à la surface d'un carbone suivi par divers traitements thermiques. L'activité de ces catalyseurs a été montrée et dépend de la texture (micro et meso pores) et du type de liaisons entre l'azote et le carbone et l'azote et le métal. Néanmoins de nombreux problèmes de diffusion sont observés particulièrement en assemblage membrane électrodes. Dans ce contexte, notre étude porte sur la réalisation d'une nouvelle classe de catalyseurs nanotexturés, tridimensionnels à base de carbone, d'azote et de fer. Des aérogels de carbone ont été synthétisés à partir de résorcinol, de formaldéhyde et de mélamine en présence de sel de fer. Ces matériaux ont été caractérisés physico-chimiquement (MEB, sorption d'azote, EDX, XPS, DRX) et électrochimiquement en électrode tournante (RDE). En modifiant les conditions de synthèse nous avons obtenu une large gamme de matériaux ayant des propriétés variées et ainsi nous avons relié les caractéristiques texturales et chimiques aux performances électrochimiques.

[1] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, and R. Chenitz, "Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 6, pp. 3594–3657, 2016

Remerciements : Ce travail a bénéficié d'une aide au titre du programme EU H2020-JTI-FCH-2017 (projet PEGASUS).

CARACTERISATION TOPOGRAPHIQUE ET ELECTRIQUE DE COUCHES CATALYTIQUES DE PILES A COMBUSTIBLE PEM

F. Deschamps¹ and N. Job¹

¹Université de Liège, Département de Chemical Engineering – Nanomatériaux, Catalyse, Electrochimie, 4000 Liège, BELGIQUE

Les couches catalytiques de piles à combustible PEM sont habituellement composées d'un catalyseur Pt/C et de Nafion[®], dont le rôle est à la fois d'assurer la cohésion de la couche et la conductivité ionique. Afin d'améliorer les propriétés de cette couche, de nombreux carbones ont été utilisés pour remplacer les noirs de carbone généralement employés [1]. Cependant, changer la nature du support mène à de nombreuses modifications de propriétés : texture poreuse, morphologie, dispersion et accessibilité du Pt, contact avec le Nafion[®], conductivité ionique et électrique, etc. sont autant de paramètres qui dépendent du carbone choisi. Il est donc important de pouvoir les déterminer.

La topographie de couches catalytiques préparées à partir de (i) noir de carbone et (ii) xérogels de carbone a été étudiée. A cette fin, deux encres, composées de Nafion[®] et de noir de carbone ou xérogel de carbone de texture poreuse contrôlée, ont été déposées sur une feuille de Kapton[®] par film-casting et par spray-coating. La topographie de la surface a été caractérisée par profilométrie par contact et microscopie laser 3D (Figure 1). Les données obtenues ont été traitées pour obtenir des représentations 3D précises des surfaces des couches. La profilométrie par contact permet de réaliser des mesures sur toute la surface de l'échantillon (5 cm x 5 cm). Dans le cas de la microscopie laser 3D, seule une petite partie de la couche a été analysée (0.25 cm²) avec une haute définition. La comparaison des deux techniques a été réalisée *via* une simulation du mouvement de la pointe du profilomètre sur le profil de microscopie, ce qui a permis de déterminer l'erreur obtenue en profilométrie.

En général, la résistance ionique est le phénomène résistif prépondérant lorsque les noirs de carbone sont utilisés et la résistance électrique est négligée [1]. Cependant, cette dernière peut être plus élevée pour de nouveaux types de supports possédant d'autres atouts. Des mesures quatre points *ex situ* de résistivité ionique et électrique par chronopotentiométrie ont été mises au point. Les dispositifs ont tout d'abord été validés sur des couches à base de noir de carbone et de Nafion[®]. Les régimes transitoires ont été modélisés par une ligne de transmission (Figure 2) représentant deux lignes de conduction distinctes (ionique et électrique) séparées par des capacités. Les régimes transitoires des mesures de résistivité ionique et électrique sont en accord avec les modélisations. La méthode a ensuite été appliquée à des couches à base de xérogel de carbone et de Nafion[®]. Dans ce cas, et à l'inverse de ce qui est généralement attendu, la résistance électrique n'est pas du tout négligeable par rapport à la résistance ionique.

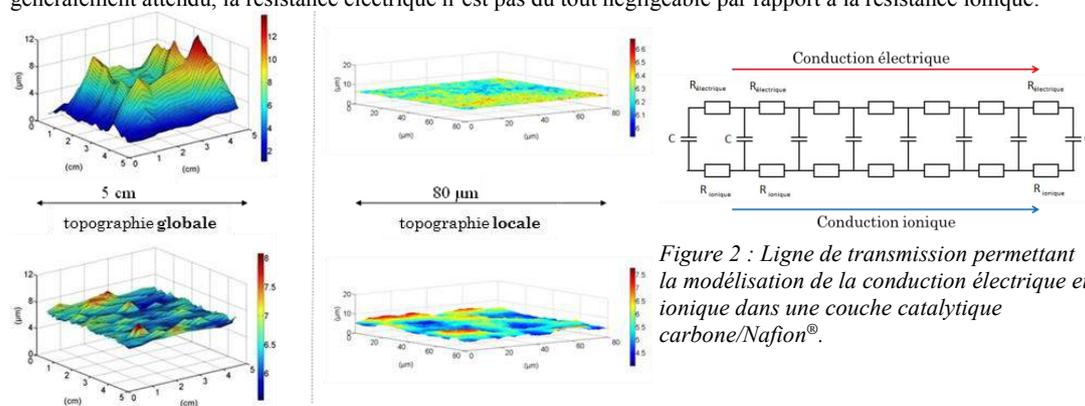


Figure 1 : Topographie de couches préparées par film-casting (haut) et spray-coating (bas) par profilométrie (gauche) et microscopie 3D (droite).

Figure 2 : Ligne de transmission permettant la modélisation de la conduction électrique et ionique dans une couche catalytique carbone/Nafion[®].

References

[1] F. Maillard et al. (2013) *In*: New and Future Developments in Catalysis. Batteries, Hydrogen Storage and Fuel Cells; S. Suib (Ed.), 1st edition, Elsevier, pp. 407-428.

corresponding author : nathalie.job@uliege.be

ENDOMMAGEMENT DU GRAPHITE PAR IRRADIATION: SIMULATION DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE A DOSE ELEVEE

F. Vukovic^{1,2}, N. A. Marks², P. Aurel¹ and J.-M. Leyssale¹

¹Institut des Sciences Moléculaires, Univ. Bordeaux - CNRS, 33400 Talence, FRANCE

²Department of Physics and Astronomy, Curtin University, Perth, Western Australia 6845, AUSTRALIA

De part leur importance dans de nombreux domaines industriels ou technologiques, les phénomènes d'endommagement de matériaux graphitiques ou graphéniques sous irradiation - par les ions, électrons ou neutrons - sont l'objet de nombreuses études, à la fois expérimentales et théoriques, les simulations de dynamique moléculaire étant particulièrement bien adaptées à cette problématique. Cependant, dans la plupart des cas, ces expériences ou simulations s'effectuent sur des matériaux cristallins, et jusqu'à de très faibles doses, généralement une très faible fraction de dpa (déplacement par atome), alors que dans certaines applications (comme les coeurs de réacteurs de fission en graphite) les doses reçues peuvent être de plusieurs dizaines de dpa. Nous présenterons ici les résultats de simulations d'irradiation effectuées sur un modèle de matériau graphitique évoluant du cristal jusqu'à l'amorphe (voir Fig. 1). Comme le montre la figure 2, la probabilité de déplacement (création de défaut) en fonction de l'énergie cinétique transférée est très dépendante de la structure du matériau. L'énergie seuil de déplacement, grandeur fondamentale pour l'estimation du taux d'endommagement, d'environ 24 eV pour le graphite, est réduite d'environ un facteur 2 à une dose de 1 dpa et d'un facteur 5 lorsque le matériau est amorphisé. Ces résultats laissent à penser que les estimations usuelles de doses, effectuées à partir d'une énergie seuil supérieure (60 eV) et considérée constante, sont fortement erronées. D'autre part, la forte dépendance du seuil d'endommagement à la structure peut certainement jouer un rôle important dans les inhomogénéités de structure observées sur les graphites irradiés.

References

- [1] B. Farbos, H. Freeman, T. Hardcastle, J.-P. Da Costa, R. Brydson, A. J. Scott, C. Germain, G. L. Vignoles, J.-M. Leyssale, *Carbon* 120 (2017), 111-120.
[2] F. Vukovic, J.-M. Leyssale, P. Aurel and N. A. Marks, *Phys. Rev. Appl.*, 10 (2018), 064040.

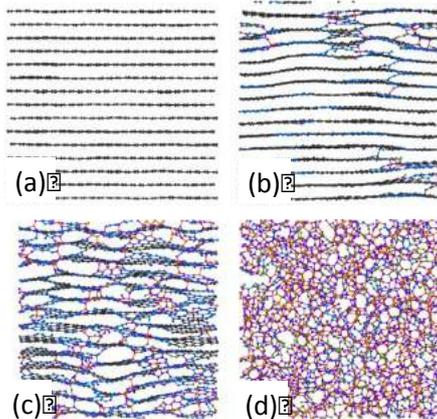


Figure 1: Modèles atomistiques de graphite (a) vierge, irradié à (b) 0.2 dpa, (c) 1 dpa et (d) amorphisé. (b) et (c) sont tirés de [1].

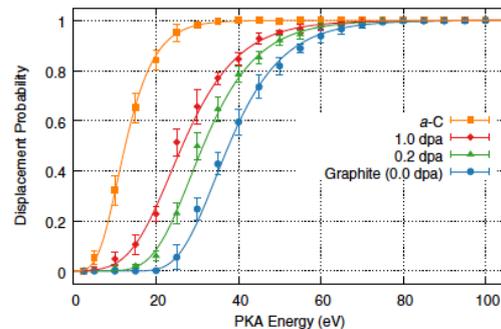


Figure 2 : Nombre de résumés soumis en fonction du temps. En noir les valeurs théoriques et en rouge les valeurs expérimentales [2].

corresponding author : jean-marc.leyssale@u-bordeaux.fr

DÉGÂTS D'IRRADIATION À L'ÉCHELLE ATOMIQUE DANS LE GRAPHITE NUCLÉAIRE

A. Chartier^{1*}, L. Van Brutzel¹, J. Pageot² and P. C. M. Fossati¹

¹DEN-SCCME, CEA, Université Paris Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, FRANCE

²DEN-SEMI, CEA, Université Paris Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, FRANCE

L'évolution de la microstructure du graphite nucléaire sous irradiation a été étudiée en combinant des approches numérique, par Dynamique Moléculaire (DM), et expérimentales, principalement par Microscopie Électronique en Transmission (MET) à haute résolution et Diffraction des Rayons X (DRX).

L'irradiation de monocristaux de graphite simulée en DM par un processus d'accumulation de paires de Frenkel montre une amorphisation en trois étapes: 1) une augmentation de la concentration de défauts ponctuels; 2) des ondulations importantes des couches de graphène épinglées par de petites zones amorphes; 3) une amorphisation quasi complète du matériau consécutive à la percolation des zones amorphes [1]. Chaque étape est caractérisée par une élongation selon l'axe *c* de la structure cristalline et une contraction dans le plan basal. La déformation résultant du repli des couches graphènes est particulièrement importante. Une microstructure plus réaliste de graphite non-irradié a aussi été simulée, représentée par un assemblage de cristallites séparées par des fissures de Mrozowski.

Des images MET et des spectres DRX ont été générés à partir des résultats de DM, et ont été comparés à des équivalents expérimentaux [2]. Plusieurs caractéristiques des images MET expérimentales, comme des fissures de Mrozowski et des couches graphène pliées, apparaissent sur les images obtenues à partir des simulations. Cependant, d'autres éléments des images MET expérimentales ne peuvent pas être reliés à un élément de structure unique, ce qui rend leur interprétation délicate.

Ces observations confirment que la correspondance entre certaines caractéristiques des images MET et les mécanismes structuraux sous-jacents est loin d'être immédiate, et nécessite une étude poussée de la structure du matériau à l'échelle atomique. La DM est une technique idéale pour cela, et permet une meilleure compréhension du comportement du matériau en permettant de relier caractéristiques structurales et images expérimentales.

References

[1] A. Chartier, L. Van Brutzel, B. Pannier, and Ph. Baranek, *Carbon* 91 (2015) 395.

[2] A. Chartier, L. Van Brutzel, and J. Pageot, *Carbon* 133 (2018) 224.

corresponding author : alain.chartier@cea.fr

NUMERICAL ASSESSMENT OF ORGANIC SOURCE ROCKS' FLEXIBILITY AT THE ATOMISTIC SCALE AN ITS IMPLICATIONS ON TRANSPORT AT THE NANOSCALE

A. Obliger^{*1}, P.-L. Valdenaire¹, F.-J. Ulm^{1,2}, R. J.-M. Pellenq^{1,2}, J.-M. Leyssale^{1,3}

¹ MultiScale Material Science for Energy and Environment, UMI CNRS/MIT/Univ. Aix-Marseille, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge 02139 Massachusetts, USA

² Department of Civil and Environmental Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge 02139 Massachusetts, USA

³ Institut des Sciences Moléculaires, Univ. Bordeaux, CNRS UMR 5255, 351 cours de la libération, 33405 Talence, France

Shale-gas recovery from unconventional reservoirs is a very slow process that exhibits anomalous behaviour at large scales such as non-Fickian productivity decline. Recent studies, focusing on the subnanoporosity of the organic matter called kerogen (where the hydrocarbons are produced and trapped during maturation), has been carried out to elucidate these features [1,2,3,4]. Unfortunately, the molecular force field used in these studies is not adapted to capture flexibility effects such as swelling upon fluid adsorption. Those findings are thus restricted to the case of very mature matrices wher flexibility effects are negligible. In this work [5] we present a re-parameterization of the non-bonded part of the AIREBO C/H potential, achieved to reproduce experimental equations of state for alkane chains, and use it to study the mechanical properties of two - raw and fluid-filled - porous amorphous carbon matrices obtained from quench molecular dynamics simulations, serving as proxys for mature and immature kerogens. While, as expected, the mature matrix is somehow insensitive to pressure and temperature effects, we observe a huge dependence of the density (and thus porosity) of the immature matrix on applied pressure, temperature and fluid loading. Especially, while some open porosity might be observed at atmospheric pressure, the raw immature matrix significantly shrinks in volume at geological pressures (25-100 MPa) where only traces of closed porosity remains. However, the presence of trapped/adsorbed hydrocarbons can significantly open the porosity.

As a consequence, the adsorption isotherms for the immature matrix does not plateau at large fluid pressure and simply increases linearly and the diffusion coefficient increases with the quantity of adsorbed fluid instead of decreasing as in the rigid case. We upscale these results with a Continuous Time Random Walk method on lattices built on 3d tomograms obtained by Transmission Electron Microscopy [6] with a subnanometric resolution to account for the impact of the mesopores ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$) which are scarcely distributed among the microporous carbon matrix. We show that the transport properties are not qualitatively impacted by the presence of the mesopores. An analytical model is derived for the upscaled diffusion coefficient that accounts for sorption between the two porous phases.

References

- [1] K. Falk *et al.*, Nature Communications, 6:6949, 2015.
- [2] J. Collell *et al.*, Journal of Physical Chemistry C, 119(39):22587–95, 2015.
- [3] A. Obliger *et al.*, Journal of Physical Chemistry Letters, pp. 3712–3717, 2016.
- [4] A. Obliger *et al.*, Nano Letters, 18(2):832–7, 2018.
- [5] A. Obliger *et al.*, Langmuir, 34(45):13766–80,2018.
- [6] J. Berthonneau *et al.*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA, 2018.

corresponding author : amael.obliger@gmail.com

MODÉLISATION D'UN KÉROGÈNE À POROSITÉ MULTI-ÉCHELLE, PROPRIÉTÉS D'ADSORPTION ET DE TRANSPORT

Yann Magnin^{1*}, J.M Leyssale², N. Chanut¹, F. Ulm¹ et R. Pellenc¹

¹MultiScale Materials Science for Energy and Environment, MIT, Cambridge, USA

²Institut des Sciences Moleculaires, CNRS, Bordeaux, FRANCE

Les schistes organiques sont des matériaux hétérogènes multi-échelles constitués de roches sédimentaires composées d'inclusions de matières organiques appelées kérogènes qui sont un élément clé dans la production d'hydrocarbures. Les molécules formées lors de la décomposition du kérogène sont alors piégées dans un réseau de pores s'étalant du sous-nanomètre au micromètre. Les propriétés physiques et chimiques des mélanges d'hydrocarbures dans un kérogène sont étudiées. On construit une structure atomistique de kérogène à l'échelle nanométrique à partir d'un modèle de bord généré par une méthode électronique d'un type Monte Carlo inverse. Nous mettons en évidence la dépendance de la porosité, fonction de la longueur des chaînes, du diamètre des pores. L'adsorption de longues chaînes est favorisée dans des pores de grande taille. Les interactions entre le fluide et la paroi sont importants pour la diffusion des hydrocarbures. A faible taille de pore, la diffusion est pilotée par l'adsorption fluide/paroi à l'origine d'une déviation de la loi de Darcy. Selon les conditions thermodynamiques, la diffusion du fluide suit les propriétés thermodynamiques de l'adsorption. Dans ce travail, nous relierons ainsi les comportements thermodynamiques aux comportements de diffusion et nous montrons l'interaction complexe entre la texture du kérogène, la nature chimique du fluide et la thermodynamique dans un environnement fortement confiné.

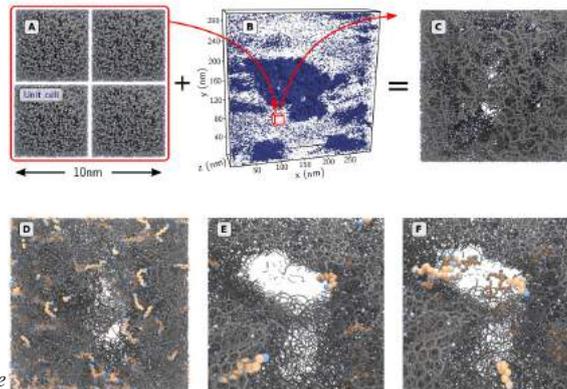


Figure 1 : A) Kérogène inverse. B) Tomographie de la porosité d'un kérogène. C) Structure de kérogène contenant un réseau nano-généré par Monte Carlo. D) Adsorption de molécules de dodécane dans la structure. E) A faible T et P, l'adsorption a lieu dans la nanoporosité de la structure. Ce comportement correspond à une adsorption sélective du fluide dans les petits pores. F) A haute T et faible P, les molécules désorbent et occupent les mésopores de la structure.

References

- [1] S. Ample, *Proc. MEMS 2008*, pp. 100-103. [2] A. B. Stract and S. Ample, *Tech. Digest IEDM 2009*, pp. 200-205. [3] S. Mart and S. O. Lution, *J. Journal* ., 23 (2006), pp. 300-315.

corresponding author : magnin@mit.edu

Effet coopératif entre nanoparticules et atomes uniques de palladium sur supports carbonés lors de l'hydrogénation d'alcènes

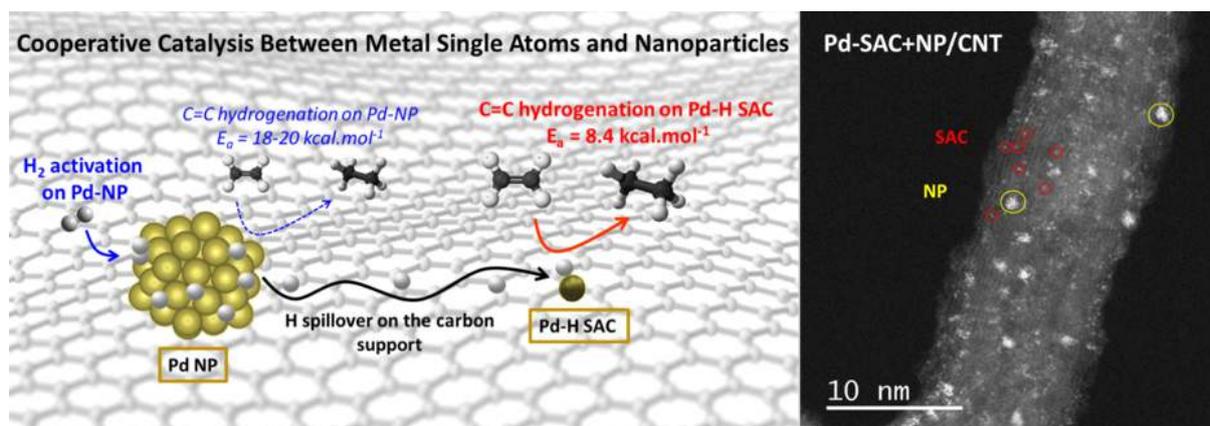
I. Gerber,¹ I. el Rosal,¹ B. Guicheret,² R. Castro Contreras,² B. F. Machado,³ C. Rivera-Cárcamo,⁴ R. Philippe² and Ph Serp⁴
igerber@insa-toulouse.fr

¹LPCNO, Université de Toulouse, CNRS, INSA, UPS, 135 avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse, France

²Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques, Université de Lyon, UMR 5285 CNRS – CPE, 69916 Lyon – UCBL, France

³LSRE-LCM, Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal

⁴LCC-CNRS, Université de Toulouse, UPR 8241 CNRS, INPT, 31030 Toulouse, France



L'hydrogénation des alcènes fait partie des réactions chimiques de grande importance technologique, notamment dans les industries chimique, agrochimique et pharmaceutique. Elle est souvent réalisée en catalyse par des métaux supportées par différents substrats. Ainsi le palladium sur support carboné est un catalyseur très courant et efficace pour ce type de réaction. Compte tenu du coût du palladium, il s'agit d'optimiser sa dispersion sur le support. Idéalement, la dispersion maximale pouvant être obtenue implique l'utilisation de catalyseurs à un seul atome (SAC). [1,2] Cependant sur ces Pd-SACs, la dissociation de H₂ se trouve être l'étape limitante, car les atomes métalliques sont alors électro-déficents. Mettre en place une stratégie d'ingénierie catalytique innovante qui d'une part activerait H₂ et en même temps serait très actif en hydrogénation s'avère crucial.

Nous montrerons ici, à travers une étude expérimentale et théorique combinée, qu'il existe un effet coopératif en catalyse entre Pd-SAC et Pd-nanoparticules (NP) déposées sur du carbone pour diverses réactions d'hydrogénation de terpènes. Le chemin réactionnel sera présenté dans le détail avec l'appui de calculs DFT. Premièrement, les Pd-NPs dissocient facilement H₂ et le phénomène de spillover alimente en H les Pd-SACs. Ces Pd-H-SAC ainsi formés sont alors beaucoup plus actifs que Pd-H-NP pour l'hydrogénation de doubles liaisons C = C (voir la figure). Nous montrerons également que le réglage du rapport SAC / NP dans de tels catalyseurs permet d'atteindre une activité catalytique extrêmement élevée.

Références

- [1] Wang, A., Li, J., and Zhang, T. Nat. Rev. Chem. 2, 65 (2018).
- [2] Rivera-Cárcamo, C., and Serp, P. ChemCatChem 10, 5058 (2018).

Questions posées lors de l'étude multi-échelle du comportement mécanique et thermomécanique des composites C/C

G. Couégnat, J.-M. Leyssale, B. Farbos, A. Gillard, M. Charron, A. Raude, S. Jouannigot, O. Caty, Gerard L. Vignoles

Le comportement mécanique et thermomécanique des composites C/C, quoique bien connu depuis des décennies, pose un certain nombre de questions fondamentales qui restent encore essentiellement ouvertes. Nous proposons dans cet exposé d'aborder les points suivants :

- Pourquoi le module élastique des pyrocarbones, des carbones denses, est-il proche de seulement 10% de la valeur du graphène? Nous proposons des pistes de réponse sur la base de calculs de dynamique moléculaire et de distributions d'orientations des axes d'anisotropie dans un graphite polycristallin.
- Quel est le rôle des interfaces dans le comportement mécanique non-linéaire des composites C/C ? Nous présentons une approche de modélisation s'appuyant sur des mesures expérimentales de push-out pour répondre à cette question.
- Comment mesurer la dilatation thermique des carbones pyrolytiques ? Nous proposons un montage et un protocole expérimentaux, ainsi que quelques résultats.
- Quels paramètres matériaux influent le plus fortement sur la réponse thermomécanique des composites C/C ? Nous montrons que cette question est intimement liée à celles du comportement mécanique non-linéaire.

Résumés
des
communications par affiches

DE L'INTERCALATION A LA DISSOLUTION : ETUDE THEORIQUE DU GRAPHENIUM A L'AIDE DE LA DFT ET DYNAMIQUE MOLECULAIRE

Xiaoyang CHE^{1,2}, Ferdinand Hof¹, Romain Dailleau¹, Emmanuel Picheau¹, Chris Ewels², Alain Pénicaud¹

¹ Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), Université de Bordeaux, CNRS UMR 5031, F-33600 Pessac, France

² Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, UMR 6502, F-44322, Nantes

Pendant ces dernières décennies, diverses études ont dévoilé les propriétés uniques et polyvalentes du carbone notamment du fait de son hybridation sp^2 . Cela a également stimulé l'industrie à y investir et développer diverses technologies innovantes.

L'intercalation du graphite permet de produire des composés d'intercalation du graphite (GICs) contenant des couches de graphène chargées. Les GICs montrent d'excellentes propriétés en terme de transport de charge[1]. A partir de GICs, des solutions de graphénures (graphène chargé négativement) ont été obtenues[2]. Des composites graphène/nanoparticules métalliques ont d'autre part été préparés qui montrent d'excellentes performances en électrocatalyse[3].

Dans le cas des GICs de type accepteur, nous proposons ici une étude théorique, en premier lieu, à base de la DFT (Density Functional Theory) pour rationaliser les propriétés électroniques fondamentales du graphite et du graphénium (couches de graphène chargées positivement). Différentes approches allant de simples clusters de carbones aux surfaces de graphène seront étudiées. La dispersion, la densité d'état ainsi que la fonction d'onde seront calculées afin de connaître les propriétés électroniques. Nous déterminerons la configuration géométrique des intercalants en comparant les énergies. Les états électroniques de ces systèmes seront également mis en question pour déterminer le transfert de charge entre les intercalants et la surface de graphène. En deuxième lieu, nous nous intéresserons à la possible procédure de dissolution avec la méthode MD (Molecular Dynamics).

Ces études théoriques seront comparées avec les observations expérimentales pour dévoiler le comportement physico-chimique des couches de graphène chargées dans les solvants organiques. Elles pourront également contribuer à la compréhension des propriétés de surface et de transport du graphénium.

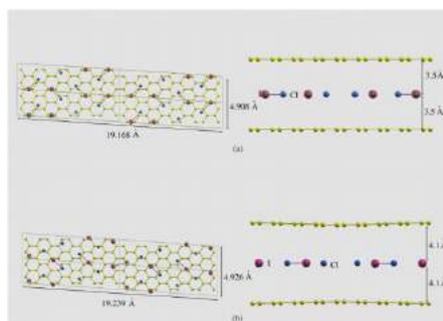


Figure 1 Représentation schématique de l'intercalation de la molécule ICl entre les couches de graphène

References

- [1] Noel, M. & Santhanam, R. *J. Power Sources* **72**, 53–65 (1998).
- [2] Vallés, C. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15802–15804 (2008).
- [3] Hof, F. & Pénicaud, A. *Chem. - A Eur. J.* **24**, 16246–16250 (2018).

corresponding author: xiaoyang.che@u-bordeaux.fr

DISPERSIONS DE GRAPHENE PAR DISSOLUTION D'UN COMPOSE D'INTERCALATION ACCEPTEUR DE GRAPHITE

R. Dailleau, F. Hof and A. Pénicaud

Université de Bordeaux, CNRS, Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), UMR5031
33600 Pessac, FRANCE

Depuis sa première synthèse en 2004¹, le graphène suscite beaucoup d'intérêt notamment pour ses propriétés mécaniques, sa conduction électronique et sa surface spécifique. Différentes méthodes sont étudiées pour synthétiser ce matériau dont l'exfoliation mécanique du graphite¹ et le dépôt à partir de SiC monocristallin². Ces deux techniques sont limitées par leur faible rendement produit. C'est pourquoi, d'autres recherches sont menées afin de produire du graphène à plus grande échelle. Cela consiste, par exemple, en la synthèse d'un graphite intercalé (GIC)³, pour ensuite exfolier les feuillets en solution par agitation dans un solvant organique. Cette technique de synthèse a été développée au CRPP pour obtenir des solutions de graphénures⁴. L'étude présentée ici vise à préparer des solutions à partir de composés d'intercalation du graphite de type « accepteur ».

Ce projet a deux objectifs principaux, tout d'abord la compréhension du phénomène d'intercalation du trichlorure de fer dans un réseau de graphite. Enfin, la stabilisation du graphène en solution à partir du GIC.

Cette présentation aura pour objets l'obtention et la caractérisation des GICs et des solutions. Les composés d'intercalation du graphite de type « accepteur » n'ayant pas été étudiés auparavant pour synthétiser du graphène, ces travaux permettront de discuter des perspectives de développement de cette nouvelle façon de faire du graphène.

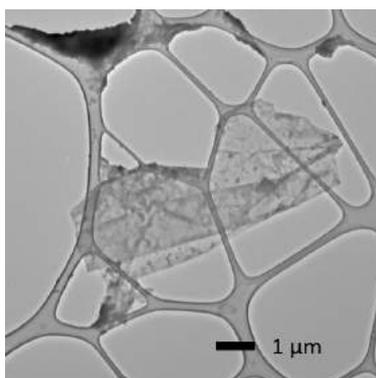


Figure 1 : Image MET d'un feuillet de graphène issue d'un GIC de $FeCl_3$ agité pendant 6 jours dans du toluène.

References

- [1] Novoselov, K. S. et al. (2004), Science, 306(5696), 666-669
- [2] Berger, C. et al. (2004), J. Phys. Chem. B, 108(52), 19912–19916
- [3] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G. (1981), Adv. Phys., 30(2), 139–326
- [4] Vallés, C. et al. (2008), J. Am. Chem. Soc. 130(47), 15802–15804

corresponding author : romain.dailleau@etu.u-bordeaux.fr

UN MATERIAU D'AVENIR POUR LES SUPERCONDENSATEURS : LA ZEOLITE-TEMPLATED CARBON (ZTC)

S.Amar, A. Derré, A. Pénicaud

Université de Bordeaux, Centre de recherche Paul Pascal UMR 5031 CNRS, 33600 Pessac, FRANCE

L'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) d'un hydrocarbure dans un tamis moléculaire est une technique de synthèse utilisée dans le but de générer une structure cristalline du carbone à ce jour purement théorique : la Schwarzite [1-2]. Cette structure est en effet pressentie comme un matériau d'avenir pour les électrodes de supercondensateurs, mais de nombreux défis technologiques restent encore à relever pour démocratiser cette méthode de synthèse [1].

Le tamis moléculaire utilisé est la zéolite, qui a été choisie pour ses remarquables propriétés d'adsorption. La zéolite sert ici de moule (« *template* ») : on cherche à en infiltrer les pores avec des atomes de carbone afin de générer un « négatif » de sa structure [3]. L'idée est d'obtenir, après dissolution de la zéolite à l'acide fluorhydrique (voir figure 1), un matériau uniquement composé de carbone de porosité tridimensionnelle, avec une taille des pores nanométrique et une grande surface spécifique.

Après observation au MEB des matériaux ainsi synthétisés, on constate qu'ils présentent une structure en grains micrométriques très similaire à celle de la zéolite de départ (voir figure 2), ce qui augure favorablement de la réussite du moulage.

La présentation concernera donc la synthèse et la caractérisation de ces échantillons.

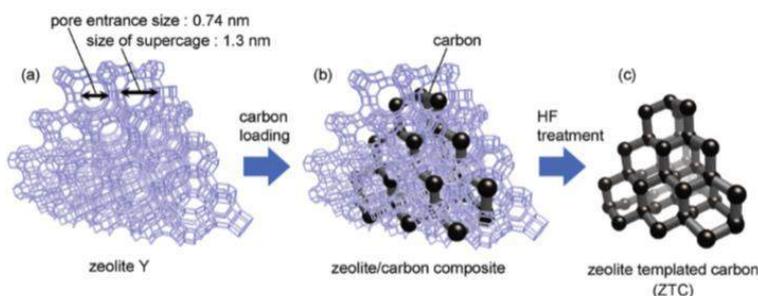


Figure 1 : Schéma de la méthode de fabrication de la zeolite-templated carbon (ZTC) [3]

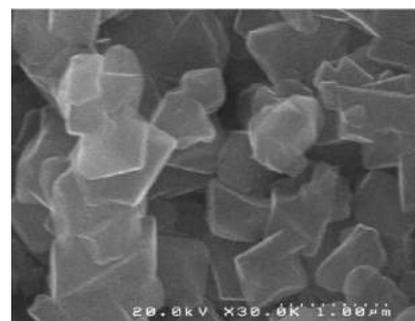


Figure 2 : Image obtenue au MEB après dissolution de la zéolite à l'acide fluorhydrique

References

- [1] : E. Braun, Y. Leeb, S. M. Moosavib, S. Barthelb, R. Mercadod, I. A. Baburine, D. M. Proserpiof,g, and B. Smit, *Generating carbon schwarzites via zeolite-templating*, *E8116–E8124 | PNAS | vol. 115 | no. 35*
- [2] : M. Tagami, Y. Liang, H. Naito, Y. Kawazoe, M. Kotani, *Negatively curved cubic carbon crystals with octahedral symmetry*, *Carbon 76 (2014) 266-27*
- [3] : H. Nishihara and T. Kyotani, *Zeolite-templated carbons – three-dimensional microporous graphene frameworks*, *Chem. Commun.*, 2018, 54, 5648

Contact: sara.amar@etu.u-bordeaux.fr

Développement du traitement laser CO₂ avec suivi in situ de la graphitisation par spectroscopie Raman

Y. Hbiriq, A. Canizares, L. Hennet, E. Raymundo-Piñero, M. Deschamps, P. Simon, M.R. Ammar

CNRS CEMHTI UPR3079, Université d'Orléans, F-45071 Orléans, France

Les lasers ont été largement utilisés tant pour la synthèse des matériaux à haute température que pour la caractérisation, comme pour la spectroscopie de diffusion Raman. Récemment une étude a permis de montrer que les lasers CO₂ pouvaient être utilisés pour la production de carbones durs nanostructurés traités à haute température pour une utilisation dans les électrodes négatives de batteries Na-ion.¹ Un chauffage de seulement 1-2 minutes permet d'avoir un matériau ayant un bon rendement de charge et décharge. De plus, la rapidité avec laquelle l'échantillon peut être chauffé ou refroidi évite les rampes de montée/descente de température dans les fours conventionnels, qui atteignent difficilement des températures élevées nécessaires pour la graphitisation des précurseurs carbonés.

Le suivi *in situ* au cours du chauffage permettrait de gagner un temps considérable pour mieux comprendre et maîtriser les processus de transformations des matériaux carbonés en fonction de la température, du temps et les précurseurs carbonés.

Ce travail vise à mettre en place un système optique Raman sur un banc expérimental permettant le chauffage et la mise au point des conditions expérimentales permettant d'apporter les performances souhaitées.

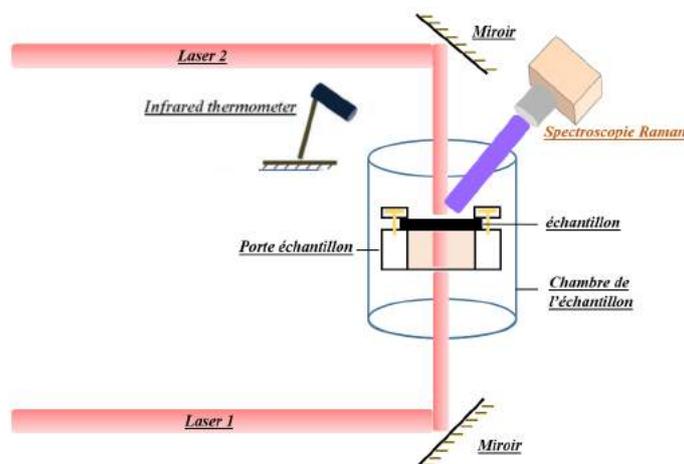


Figure 1 : Système de chauffage avec suivi in situ par spectroscopie Raman

Référence :

[1] Zhang et al (2017), *Advanced Materials Technologies* 1600227

Email : yassine.hbiriq@cnrs-orleans.fr

Elaboration de billes de carbone activé pour l'adsorption du formaldéhyde de l'air intérieur

F. Guy^{a,b}, L. Duclaux^a, L. Reinert^a, M. Ondarts^b, J. Outin^b, E. Gonze^b

a Université Savoie Mont-Blanc, LCME, F-73000 Chambéry
b Université Savoie Mont-Blanc, CNRS, LOCIE, F-73000 Chambéry

Le formaldéhyde classé cancérigène, « hautement prioritaire » depuis 2004 [1], est l'un des principaux polluants de l'air intérieur, notamment du fait de sa présence ubiquiste liée aux nombreuses sources d'émission (mobilier, revêtement de sols et murs...). Il est difficile à éliminer par adsorption du fait de sa faible affinité avec la majorité des adsorbants commerciaux et de la compétitivité avec la vapeur d'eau [2]. La physisorption du formaldéhyde à faible concentration est favorisée par la présence de micropores et la chimisorption par la présence d'azote au sein d'adsorbants carbonés [3,4].

Afin de traiter efficacement ce composé par adsorption, nos travaux de recherche se sont orientés vers l'élaboration de billes de carbones activés si possibles riches en groupes azotés :

Une solution de chitosane (masse moléculaire moyenne 175 kDa et degré de désacétylation de 89 %) à 3,5% massique est préparée dans l'acide formique (0,5 mol.L⁻¹). Après agitation pendant 10h, la solution est introduite goutte à goutte dans un bain de KOH pour former des billes d'hydrogel. La durée de gélification est de deux heures, les billes sont ensuite filtrées. Différents rapports massiques d'imprégnation de ($m_{\text{KOH}}/m_{\text{Chitosane}}$) ont été mis en œuvre en faisant varier la concentration du bain de KOH de 2,5 à 15%. Les hydrogels sont ensuite activés thermiquement à 700°C pendant une heure (rampe de 5°C.min⁻¹) sous un flux d'azote (100 mL.min⁻¹) afin d'obtenir un carbone activé préservant la forme de l'hydrogel. Des hydrogels ont été aussi préparés en ajoutant à la solution acide de chitosane un sel métallique à 5% en masse par rapport au chitosane introduit, le but étant d'augmenter la tenue mécanique du carbone activé obtenu.

Les carbones activés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), analyse thermogravimétrique adsorption-désorption de N₂ à 77 K et de CO₂ à 273 K. Les capacités d'adsorption du formaldéhyde seront ensuite quantifiées afin de déterminer l'adsorbant ayant les meilleures propriétés d'adsorption.

Le rapport d'imprégnation en KOH influe sur la surface spécifique de Langmuir et la tenue mécanique des matériaux préparés. Des billes de carbone, de diamètre de 2 mm, essentiellement microporeuses (\varnothing pores < 2 nm), ayant un volume microporeux de 0,5 cm³.g⁻¹ et une surface spécifique de Langmuir d'environ 1100 m².g⁻¹ sont obtenues pour un ratio d'imprégnation ($m_{\text{KOH}}/m_{\text{Chitosane}}$) de 65%. Les images de MEB de ces billes montrent une macroporosité à plusieurs échelles. L'analyse élémentaire EDX indique la présence de carbone, d'oxygène et d'éléments métalliques au sein du carbone. La DRX confirme la présence d'oxydes métalliques.

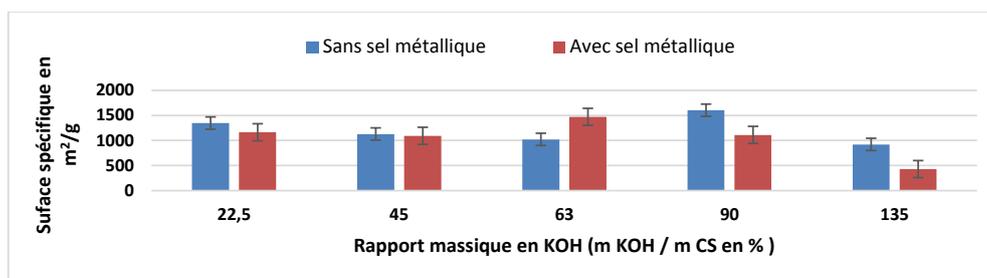


Figure 1 : Surface spécifique de Langmuir des carbones activés préparés en fonction de $m_{\text{KOH}}/m_{\text{Chitosane}}$.

Références :

- [1] Rapport AFSSET. Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel. Juillet 2017 (<https://www.anses.fr/fr/system/files/VLEP2007sa0420.pdf>)
- [2] Lee *et al.*, Carbon 48 (2010) 4248-4255
- [3] Song *et al.*, Journal of Applied Polymer Science 106 (2007) 2151-2157
- [4] Ma *et al.*, Carbon 49 (2011) 2869-2877

Guy Fabrice: fabrice.guy@univ-smb.fr

DFT MODELLING OF NANOCARBON HYBRIDS

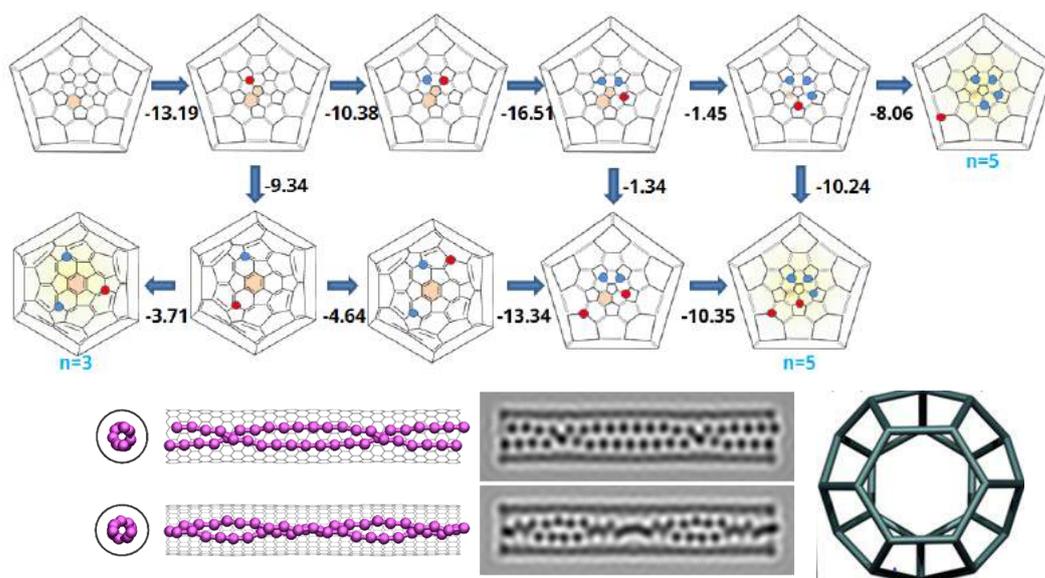
C.P. Ewels¹

¹Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), UMR 6502, CNRS, Université de Nantes,
2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes Cedex 3, France chris.ewels@cnrns-immn.fr

Using computational quantum mechanical methods (DFT, DFTB+) and molecular dynamics we explore carbon nanomaterials, their atomistic, vibrational and electronic structure and structural modification, defects and chemical functionalisation.

- Characterise and understand as-grown and modified nanocarbons with experimental colleagues
- Identify and explain commonalities in behaviour between different nanocarbons, explore and explain their differences.
- Predict new nanocarbons and nanocarbon hybrids
- Design new carbon-based nanomaterials *in-silico*, to guide experimental colleagues

Notably we use the AIMPRO code developed by colleagues at Newcastle University, an ultra-fast Gaussian orbital based DFT code capable of routinely optimising low-symmetry systems containing hundreds to thousands of atoms (aimpro.ncl.ac.uk). This poster shows some areas we are currently working in.



(top): Sequential addition of CF_3 groups to surface of $Gd@C_{60}$, simulations successfully predict stable “magic number” systems with 3 and 5 CF_3 groups.

(bottom left) Simulated Iodine filling of carbon nanotubes via automated structure prediction,

(bottom right) C_{24} , a metastable fullerene, calculating IR spectrum to compare with planetary nebula data.

References

1. All publications available for download via www.ewels.info

Correspondant(e) : chris.ewels@cnrns-immn.fr

BIOCOMPATIBLE POLYMER-ACTIVATED CARBON COMPOSITE FOR THE REMOVAL OF METHYLENE BLUE

A. Boucherdoud^{1,2}, B. Bestani¹, N. Benderdouche¹ and O. Douinat¹

¹ Laboratory of Structure, Development and Application of Molecular Materials, SEA2M, Faculty of Science and Technology. Abdelhamid Ibn Badis University -Mostaganem, Algeria.

² Institute of Exact Sciences and Sciences of Nature and Life, Ahmed Zabana University Center, Relizane, Algeria

The different adsorbent materials have their own advantages and disadvantages. Composite materials marry different types of adsorbent so as to compensate for the limitations of using one type of material with the advantages of another. We have prepared a bio-polymer / activated carbon composite material which combines the functional groups properties of a bio-polymer with the large specific surface area of the activated carbon.

The main objectives of the present study are the development of an innovative and original composite material allowing the efficient removal of organic pollutants from effluents by adsorption in a fixed bed column. The biopolymer and activated carbon composite was prepared by ionic gelatinization method. The composite adsorbent was characterized by infrared spectroscopy (IRTF) and scanning electron microscopy (SEM). Various experiments were carried out to study the effect of the different parameters on the adsorption including initial concentration and bed height. The results show that the bed service time increases with bed height and decreases with initial concentration. The adsorption dynamics of Methylene blue was found to follow the model of Thomas with a determination coefficient $R^2 = 0.99$. The latter shows an increase of the absorbed capacity q_e as a function of initial concentration and bed height.

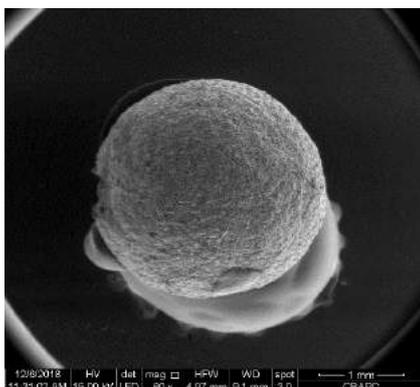


Figure 1 :SEM image of composite bead

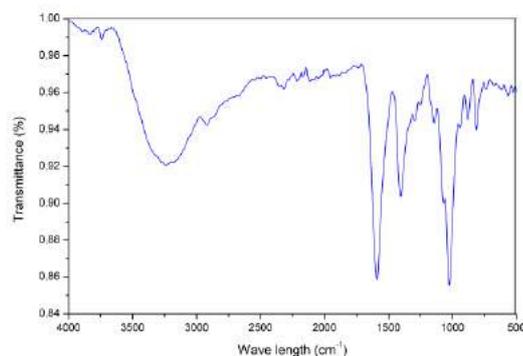


Figure 2: FTIR spectrum of composite bead.

corresponding author: ahmed.boucherdoud@univ-mosta.dz

EFFET DE RAPPORT D'IMPREGNATION SUR LA SURFACE D'UN SUPPORT CARBONE ACTIVE PAR UN AGENT ACIDE

Z.Mekibes¹, M.Benzekri Benallou², N.Douara³, Pr .B.Bestani⁴, Pr.N.Benderdouche⁵

¹Université de Mostaganem, Laboratoire SEA2M, Site 1 Mostaganem, Algérie

²Université de Mostaganem, Laboratoire SEA2M, Site 1 Mostaganem, Algérie

³Université de Mostaganem, Laboratoire SEA2M, Site 1 Mostaganem, Algérie

⁴Université de Mostaganem, Laboratoire SEA2M, Site 1 Mostaganem, Algérie

⁵Université de Mostaganem, Laboratoire SEA2M, Site 1 Mostaganem, Algérie

La présence de composés polluants dans les eaux est devenue une préoccupation environnementale d'intérêt mondial. Plusieurs produits polluants ont été détectés dans les eaux industrielles et les eaux souterraines. Ces composés sont pour la plupart utilisés comme agents colorants, pesticides, produits pharmaceutiques ou désinfectants. Pour éviter l'accumulation de ces produits dans le milieu aquatique, la recherche n'a cessé d'améliorer les techniques d'élimination. Parmi les procédés utilisés, l'adsorption sur des matériaux poreux, comme les charbons actifs, qui offrent des avantages en termes d'efficacité, de facilité de mise en œuvre et de coût. Les espèces indésirables sont adsorbées sélectivement à la surface des ces matériaux

Notre travail porte en la préparation d'un charbon actif avec plusieurs rapports d'imprégnation par un agent chimique acide (rapport massique 1 /1,1 /2,1 /3) et de comparer les paramètres caractéristiques (telle que l'indice d'iode, l'indice de bleu de méthylène et BET) des précurseurs préparés. L'étude a ressortie que le rapport 1/3 a donné meilleur résultat.

References

- [1] M. Sassi, B. Bestani, A. Hadj Said, B. Benderdouche, E. Guibal, *Desalination* 262 (2010) 243–250.
- [2] S. Attouti, B. Bestani, N. Benderdouche, L. Duclaux, *Water Res.*, 17 (2013) 3375-3388.
- [3] M. Benadjemia, L. Millière, L. Reinert, N. Benderdouche, L. Duclaux, *Fuel Processing Technology*, 92(2011) 1203-1212.
- [4] Mohammed Amin Chemrak, Noureddine Benderdouche, Benaouda Bestani, Mokhtar Benzekri Benallou1, Benoît Cagnon, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96 (2018) 241-249.
- [5] Karima Larbia,b, Noureddine Benderdouchea, Laurence Reinertb, Jean Marc Lévêqueb, Sandrine Delpoux Ouldrianec, Mohamed Benadjemiaa, Benaouda Bestania, Laurent Duclaux, *Desalination and Water Treatment*, 120 (2018) 217–227.

corresponding author : zohra.mekibes@univ-mosta.dz

AMELIORATION DES CAPACITES D'ADSORPTION DES CARBONES ACTIVES POUR L'ELIMINATION DES IONS NITRATES

Henriette Moussounda-Boundzanga, Benoît Cagnon, Christine Vautrin-UI, Sylvie Bonnamy
Henriette.moussounda@cnrs-orleans.fr

CNRS/Université d'Orléans, ICMN, UMR 7374, CS 40059, 45071 Orléans cedex 2, FRANCE

Le développement d'adsorbants efficaces et spécifiques, tels que les carbones activés (CA) issus des résidus de la biomasse agricole, doit être optimisé dans les procédés d'élimination des nitrates pour des applications dans l'assainissement de l'environnement.

Des études récentes ont montré que la capacité d'adsorption des carbones activés pour les ions nitrates est favorisée par la présence de groupements fonctionnels de surface acides et/ou basiques, en plus de leurs caractéristiques texturales [1]. De plus, il a été observé que la présence des ions chlorures et sulfates dans les milieux aqueux à traiter peut diminuer la capacité d'adsorption des carbones activés du fait d'une compétition entre les anions [2]. Ainsi, afin d'améliorer la capacité d'adsorption des carbones activés, le mécanisme d'adsorption des ions nitrates doit être maîtrisé et mieux compris.

Dans cette étude, l'adsorption des ions nitrates a été effectuée en solution aqueuse sur des carbones activés commerciaux présentant des caractéristiques texturales et de chimie de surface variées : groupements fonctionnels de surface acides et/ou basiques et différents types de porosité (microporosités/mésoporosités).

Les expériences ont été réalisées dans un réacteur fermé sous agitation. L'influence de plusieurs paramètres expérimentaux, tels que le pH et la température de la solution, la concentration initiale en nitrates, la quantité d'adsorbant et la présence de différents ions tels que les ions sulfates, phosphores et chlorures, sur la cinétique d'adsorption des ions nitrates a été étudiée en fonction des caractéristiques poreuses et de la chimie de surface des carbones activés. La méthode analytique utilisée est la chimiluminescence (COTmètre, Shimadzu).

Les modèles cinétiques Ho et Mc Kay et le modèle de Langmuir pour les isothermes d'adsorption utilisés pour modéliser l'adsorption des ions nitrates seront présentés et discutés.

References

- [1] M. Mazarji, B. Aminzadeh, M. Baghdadi, A. Bhatnagar (2017), Journal Molecular Liquids 233, 139-148.
- [2] K. Ota, Y. Amano, M. Aikawa, M. Machida (2013), Appl. Surf. Sci. 276, 838-847.

Adsorption du nickel(II) charbon actif à base des noyaux d'olives modifié par l'acide nitrique

Termoul Mourad, Benderdouche Nouredine, Bestani Benaouda.

*Laboratoire SEAMM, Faculté des Sciences et de la technologie, université de Mostaganem, B.P. 227,
Mostaganem 27000, Algérie*

Résumé

Dans cette étude, l'adsorption d'un métal toxique tel que le nickel par deux charbons actifs à base des noyaux d'olive [1] et commerciale (Merck) et améliorer leurs pouvoir d'adsorption par la modification avec l'acide nitrique (4N). La caractérisation par quelques paramètres physico-chimiques tels que l'indice d'iode, l'indice de bleu de méthylène, le MEB et l'infrarouge. Le charbon actif des noyaux modifié a donné un indice d'iode de 1016 mg/g qui est plus élevé, cela est du à la création de sites supplémentaires. Pour le charbon actif de Merck modifié a donné 495 mg/g par rapport au non modifié de 828 mg/g ce qui montre que la structure poreuse du charbon de Merck modifié est moins importante que celle du charbon non modifié. On peut dire que la modification a significativement changé la morphologie du charbon et réduit le nombre de pores, cela est du au traitement par l'acide nitrique qui a obstruer ces pores. La modification des deux charbons actifs augmente les groupements fonctionnels acides (carboxyliques, lactonique et phénoliques), cette augmentation a changé le pH_{zpc} du charbon actif des noyaux d'olive de 5.6 à 2.3 et a permis l'augmentation de la capacité d'adsorption du nickel. L'élimination du nickel(II) dépend de quelques paramètres tels que le temps de contact, la dose de l'adsorbant, le pH, la cinétique d'adsorption et la capacité maximal d'adsorption par l'utilisation de technique adsorption en batch. La dose de l'adsorbant (2–24 g/L), le temps de contact (30–480 min) et pH (3, 5.5, 6, et 7.12) avec la concentration initiale de 100 mg/L. Les résultats expérimentaux indiquent que la dose du charbon actif des noyaux d'olives traité et non traité respectivement 4 g/L et 8 g/L. L'adsorption du nickel (II) atteint l'équilibre à 120 min pour le charbon actif des noyaux d'olive traité et 180 min pour le charbon actif non traité. Le meilleur taux d'adsorption a lieu à un pH de 6.5 pour le charbon des noyaux d'olive non modifié et 5.5 pour le charbon modifié. L'adsorption maximale sur charbon actif des noyaux d'olive non traité est de 25,05 mg/g à celui traité qui est 79,83 mg/g. La cinétique d'adsorption décrit bien le modèle cinétique de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire.

mots-clé: *noyaux d'olive, charbon actif; modification de la surface; élimination du Nickel(II).*

Référence :

[1] Mourad Termoul, Benaouda Bestani, Nouredine Benderdouche, Mostefa Belhakem, Emmanuel Naffrechoux, "Removal of Phenol and 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions by Olive Stone-based Activated Carbon". Adsorption Science & Technology, 2006 Volume 24 Number 5.

Caractérisation multi-échelle du noir de carbone récupéré (rCB) à partir du traitement par vapo-thermolyse de pneumatiques en fin de vie

Ludovic MOULIN^{a,b}, Elsa WEISS-HORTALA^b, Yannick SOUDAIS^b, Serge DA SILVA^a

^aAlpha Recyclage, 4, rue Jules Védrières, 31400 Toulouse, France

^bUniversité de Toulouse, IMT Mines Albi-Carmaux, CNRS, Centre RAPSODEE, 81013 Albi, France

Selon l'European Tyre Recycling Association (ETRA), près de 300 millions de pneumatiques en fin de vie sont à traiter en Europe chaque année [1]. La vapo-thermolyse actuellement industrialisée par Alpha Recyclage Franche Comté (ARFC), une variante innovante de la pyrolyse, utilise la vapeur d'eau surchauffée à pression atmosphérique et fournit une solution viable à la valorisation de pneus usagés. La charge carbonée récupérée en sortie du procédé, aussi appelée *recovered Carbon Black* (rCB), a pour objectif de se substituer aux noirs de carbone conventionnels dans l'industrie caoutchoutière en tant que charge de renfort alternative.

ARFC collabore avec le centre RAPSODEE de l'IMT Mines Albi dans le cadre du laboratoire commun MARVAPOL pour développer le procédé de vapo-thermolyse. Les essais sont réalisés à l'aide d'un réacteur pilote semi-continu de type cuve non agitée qui a été développé à travers de précédents travaux sur le traitement de composites à fibre de carbone [2,3] et de pneumatiques [4]. Les échantillons traités durant cette étude se composent de caoutchoucs modèles représentatifs de pneumatiques de véhicule léger et chargés de noir de carbone N330.

Cette étude vise à évaluer, à partir d'une méthodologie de caractérisation multi-échelle (globale et locale), les propriétés physico-chimiques des charges de N330 récupérées. La caractérisation de plusieurs échantillons de rCB, à travers l'utilisation de techniques avancées (RAMAN, DRX, XPS, MET-HR, etc.), a permis de mettre en évidence la conservation du caractère turbostratique de la matrice carbonée tout en révélant des évolutions plus ou moins significatives de la chimie de surface des particules primaires composant le noir de carbone. En plus d'un phénomène d'oxydation identifié, la formation en extrême surface de résidus carbonés pyrolytiques liée au dépôt d'une couche composée d'hydrocarbures issus de la décomposition d'élastomères est suspecté d'être à l'origine de certains changements observés.

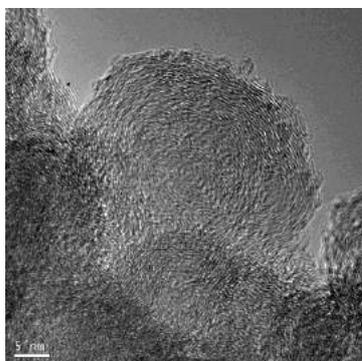


Figure 1 - Cliché MET-HR du rCB de vapo-thermolyse (CEMES, Toulouse)

Pic	Énergie de liaison (eV)	Composantes	Pic	Énergie de liaison (eV)	Composantes
C1	284,2 - 284,6	C-C/C-H	C4	286,7 - 287,5	C=O
C2	284,8 - 285,4	C-C/C-H	C5	288,3 - 288,9	COO
C3	285,9 - 286,6	C-O	C6	290 - 292	$\pi-\pi^*$

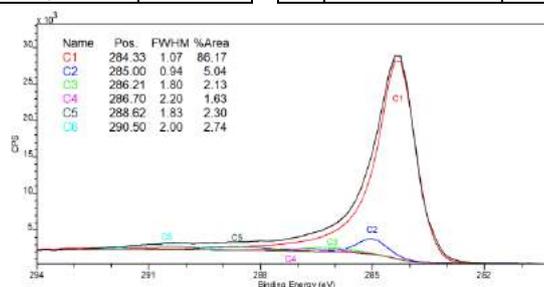


Figure 2 - Déconvolution du pic de coeur C1s avec identification des domaines associés à chaque région pour le rCB de vapo-thermolyse

Références

1. Shulman, V.L., European Tyre Recycling Association Conference, Introduction to tyre recycling, March 2016
2. Oliveira Nunes, A.: Composites renforcés à fibres de carbone : récupération des fibres par vapo-thermolyse, optimisation du procédé. Thèse de doctorat - École des Mines d'Albi-Carmaux, (2015)
3. Sheng, Y.Y., Bounaceur, A., Soudais, Y., Barna, R.: Parameter optimization of the steam thermolysis: A process to recover carbon fibers from polymer-matrix composites. Waste and Biomass Valor. 4(1), 73-86 (2013)
4. Moulin L., Da Silva S., Bounaceur A., Herblot M., Soudais Y.: Assessment of Recovered Carbon Black Obtained by Waste Tires Steam Water Thermolysis: An Industrial Application. In: Waste and Biomass Valorization 8.8, p. 2757-2770 (2017)

corresponding author : elsa.weiss@mines-albi.fr

ETUDE CINÉTIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION DU ROUGE ERIONYL RS EN MILIEU AQUEUX SUR UN ADSORBANT NATUREL

N. Douara*, M. Benzekri Benallou, Z. Mekibes, B. Bestani, N. Benderdouche

Laboratoire Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires, Université de Mostaganem, Algeria

Résumé — L'objectif de cette étude est de valoriser un déchet végétal existant sur le territoire national en vue de l'élimination des polluants organiques tel que le rouge erionyl RS. Une étude systématique de divers paramètres (quantité du support, temps de contact, concentration en substrat, température et pH), a été réalisée. Les résultats obtenus montrent que le rouge erionyl RS s'adsorbent assez rapidement pendant les premières minutes pour atteindre un rendement de décoloration supérieur à 97 % au bout de 30 min de contact adsorbant-adsorbé. La modélisation cinétique d'adsorption du RS montre un meilleur ajustement au modèle pseudo second ordre. L'identification de mécanisme de rétention, a été effectuée par différents modèles d'isothermes d'adsorption. Les isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbé étudiés sont décrites de manière satisfaisante par le modèle mathématique de Langmuir. Le pH de la solution a peu d'influence sur le rendement de décoloration. D'autre part, l'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption est spontanée et exothermique.

Mots clés — Rouge Erionyl, Adsorption, biosorbant, valorisation.

corresponding author : nadia.douara@yahoo.fr

POINTES PLASMONIQUES POUR LA SPECTROMETRIE RAMAN AMPLIFIEE

Mariem Kandara¹, Germercy Paredes¹, Pascal Puech¹, Sebastien Weber¹, Mathieu Delmas¹, Marc Monthieux¹

¹ CEMES/ UPR8011, Université de Toulouse, 29 rue Jeanne Marvig, 30155 Toulouse

La spectrométrie Raman amplifiée par effet de pointe (TERS) requiert une parfaite maîtrise des caractéristiques des sondes utilisées. Les pointes commerciales sont soit effilées par électroérosion (fig 1a), soit préparées par croissance résultant en une surface rugueuse (fig 1b). Nous avons choisi une nouvelle voie avec un dépôt de métal noble sur des pointes carbone parfaitement coniques avec un angle de cône faible (fig 1c) montées par FIB sur des poutres en silicium dopé (cantilevers d'AFM).

Les pointes carbonées, obtenues par dépôt CVD de carbone pyrolytique sur des nanotubes de carbone individuels [1], ont l'avantage d'être un support nouveau qui laisse espérer de parvenir à des amplifications locales après métallisation. Ces supports permettent de pouvoir tester plusieurs épaisseurs facilement, de pouvoir jouer sur la cristallinité du dépôt par recuit, et de comparer les pointes après dépôt (état amorphe) ou après traitement thermique (état cristallisé).

La grande diversité des possibilités ouvre un champ de recherche autant fondamental qu'applicatif. Des pointes plus fines permettent d'envisager d'observer des objets à la topographie plus accidentée et d'espérer gagner en résolution sans trop perdre en signal.

Dans notre cas, les dépôts d'une épaisseur de quelques nanomètres sont réalisés par diverses méthodes, en voie sèche (sputtering) et en voie liquide (electro-plating). Les résultats sont comparés au microscope électronique à balayage permettant d'observer la tenue des pointes, l'uniformité des couches déposées et la présence éventuelle des particules sur le bout de la pointe.

Nous avons séparé nos poutres en silicium en 2 lots. Un des lots a été recouvert d'un dépôt nanométrique préalable de carbone amorphe afin de tester le comportement d'un dépôt d'or sur une surface de carbone. Les 2 lots ont ensuite été recouverts d'une couche d'or de l'ordre de 50 nm en faisant varier les paramètres. Après cette optimisation, le dépôt à proprement parler sur les pointes carbonées a été effectué. Dans ce travail, nous présenterons les effets d'amplification sur un substrat type et comparerons nos valeurs aux valeurs obtenues avec des pointes commerciales en or et en argent.

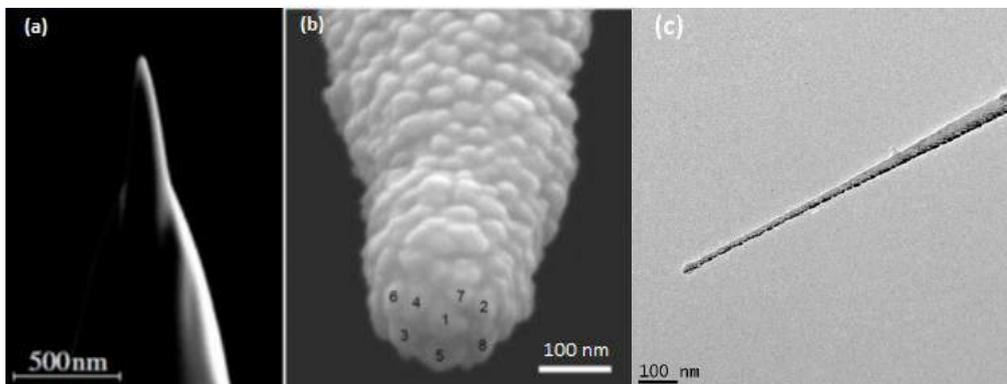


Figure 1 : (a) Image SEM d'une pointe TERS en argent [2] (b) Image SEM d'une pointe TERS recouverte d'or [3] (c) Image TEM d'une pointe nanocône de carbone recouverte d'or.

Références

- [1] H. Allouche et al (2003), Carbon 41 :2897–2912.
- [2] A. Hartschuh et al (2003), Physical Review Letters, 90(9), 095503.
- [3] W. Su et al (2018), Nature communications, 9(1), 2891.

Correspondant(e) : mariem.kandara@cemes.fr

CHARBON ACTIF GRANULE A BASE DES NOYAUX D'OLIVE POUR L'ADSORPTIN DU VERT DE MALACHITE EN DEUX MODES : CONTINU ET DISCONTINU

M. Benzekri Benallou, N. Douara, Z. Mekibes, N. Benderdouche, B. Bestani

Laboratoire Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires, Université de Mostaganem, Algeria

RESUME

Les noyaux d'olive, en tant que déchet solide lignocellulosique, a été valorisée et utilisée comme un adsorbant pour éliminer le vert du Malachite (VM) en mode discontinu et continu. La préparation d'un charbon actif à partir des noyaux d'olive par la méthode d'activation chimique en présence d'acide phosphorique à 50%, puis thermique à température 750°C sous vapeur d'eau. Le charbon actif granulé à base des noyaux d'olive est sélectionnée comme l'adsorbant qui présente une capacité élevée pour l'adsorption de polluant organique utilisé. Le modèle de Langmuir a décrit l'isotherme de l'adsorption du Vert de Malachite sur CAG étudié et la capacité d'adsorption a atteint de 108 mg/g. Les paramètres influençant sur la capacité d'adsorption tels que le temps de contact, le dosage de l'adsorbant, le pH et la concentration initiale ont été étudiés. L'amélioration de la performance de la colonne d'adsorption sur lit fixe exige de pouvoir prédire les courbes de percée en fonction des divers paramètres de fonctionnement (la hauteur de lit, la vitesse d'écoulement et la concentration du Vert de Malachite). Notre travail est clôturé par des modélisations les données expérimentales avec différents modèles mathématiques tels que Bohart - Adams, Thomson, et Yoon - Nelson. On conclue que le charbon actif préparé à partir des noyaux d'olive présente des propriétés adsorbants très significatives, peut être utilisé en tant qu'adsorbant moins coûteux pour le traitement d'un rejet de l'industriel du textile, remplaçant ainsi le charbon actif commercial très coûteux.

Mots-clés : Lit fixe, Colonne d'adsorption, Modélisation, Vert de Malachite, CAG Noyaux d'olive.

corresponding author : benzekrimokhtar@yahoo.fr

OXYANIONS REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY A PHYSICALLY AND CHEMICALLY MODIFIED DESERT PLANT

B. Bestani¹, N. Benderdouche¹ and L. Duclaux²

¹Université Abdelhamid Ibn Badis, Laboratoire SEAAM, 27000 -Mostaganem, ALGERIE

²LCME, Université de Savoie Mont Blanc, 73376 Le Bourget du Lac Cedex, FRANCE

Abstract

Molybdenum is a trace element required by both plants and animals. Metallurgical and other industrial companies discharge considerable amount of molybdenum which can readily taken up by plants and can accumulate to levels detrimental to grazing ruminants. Although frequently less toxic than many other heavy metals, it is resented by the public on the ground that is an indicator of pollution at higher concentrations. Among other separation methods, adsorption by activated carbon, which is perhaps the most widely used for the removal of many contaminants that are biologically resistant, appears to have considerable potential removal for industrial effluents, but remains expensive. The removal capacity of molybdenum onto several low-cost adsorbents is still being studied. The suitability of these materials to remove toxic elements, the reaction involved and the factors governing the sorption are not clearly understood. The present investigation aims at identifying the feasibility and effectiveness of a local desert plant to adsorb molybdenum occurring as oxyanions (e.g., MoO_4^{2-} and $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) from aqueous solutions onto the pyrolyzed, heat and chemically treated desert plant by phosphoric acid solution was conducted in order to establish the adsorption isotherm at 25°C. The calculated uptake of molybdenum by the natural plant was 6.03 mg/g. Enhancement of the adsorption capacity by pyrolysis and steam treatment resulted in molybdenum uptake of 11.56 mg/g and 27.42 mg/g respectively. While, the uptake was enhanced to 30.12 mg/g for the phosphoric acid treatment comparatively, the standard Merck activated carbon capacity was 28.72 mg/g. The specific surface determined by BET method gave encouraging values of 511.89 m²/g, 1196 m²/g and 1031.05 m²/g for the pyrolyzed desert plant, chemically treated and the Merck activated carbon taken as a reference respectively. This cost effective local plant may be very useful for the removal of large organic molecules as well as potential inorganic contaminants in industrial effluents.



Figure 1 : *Salsola-vermiculata* leaves.

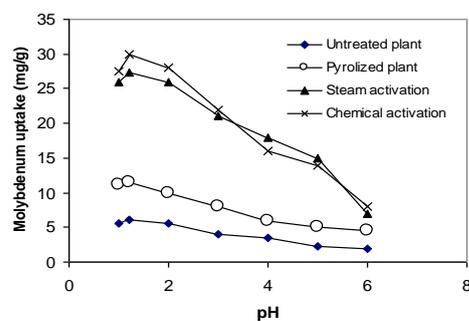


Figure 2 : pH effect on Mo uptake.

References

- [1] B. Bestani (2008), Bioresour. Technol. 99, 8441–8444.
- [2] B. Bestani (2018), J. Mater. Env. Sci. 9, 272-284.

Corresponding author: bestanib@yahoo.fr

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA STRUCTURE FONCTIONNELLE DU CHARBON ACTIF (SPECTROSCOPIE FT-IR) Influence De La Concentration De L'agent D'activation Sur La Structure Fonctionnelle Du Charbon Actif Issu De La Transformation Des Algues Brunes

N.MOUSSA¹, M.BENFRIHA² and Pr. M.BELHAKEM³

¹Université Abdelhamid Ibn Badis, Laboratoire SEA2M, Mostaganem, ALGERIE

²Université Abdelhamid Ibn Badis, Laboratoire SEA2M, Mostaganem, ALGERIE

³Université Abdelhamid Ibn Badis, Laboratoire SEA2M, Mostaganem, ALGERIE

Le charbon actif est un produit adsorbant possède une structure extrêmement poreuse avec une grande surface spécifique incrusté de plusieurs fonctions chimiques. Afin de comprendre les mécanismes d'adsorption mis en jeu, il est nécessaire d'étudier la structure fonctionnelle de cette surface active et l'influence des différents paramètres. Ce travail a été consacré à l'étude du développement de cette structure par une technique spectrale : spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier FT-IR qui s'intéresse aux transitions vibrationnelles et à la détermination des groupements fonctionnels dans les molécules.

Au laboratoire SEA2M, nous développons des charbons à partir de la biomasse végétale comme les algues brunes (Biomasse marine) existantes sur la côte de Mostaganem qui a donnée une bonne capacité d'adsorption pour les polluants organiques et inorganiques.

L'étude de l'évolution de la structure fonctionnelle de ces algues après leur traitement par l'agent d'activation H₃PO₄ à différentes concentrations a montrée une différenciation remarquable dans la structure et les groupements fonctionnels ainsi que leurs concentrations, cette déformation dans la nature et la concentration des groupements fonctionnels a une relation forte avec la concentration de cet agent d'activation.

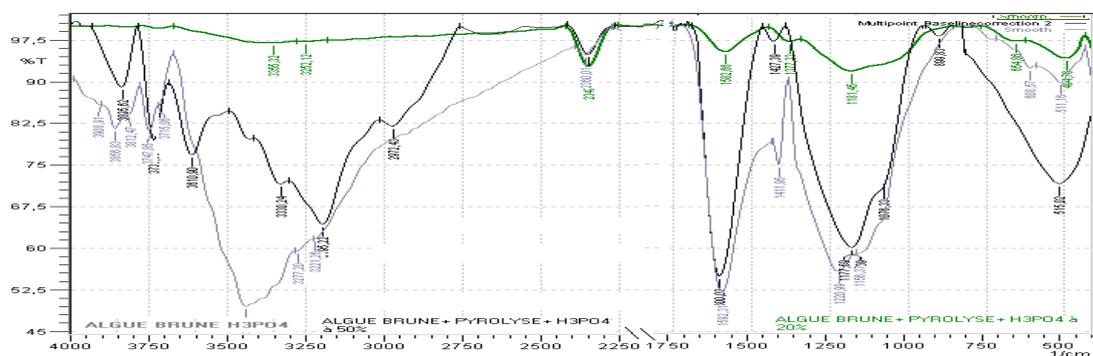


Figure 1 : Spectre FTIR des charbons issus de l'algue brune activés par l'agent d'activation H₃PO₄ à différentes concentrations (70% , 50% et 20% respectivement).

References

- [1] E. Soltes and T. Elder. CRC press, Boca Raton, FL(1981), Pyrolysis in Organic Chemicals from Biomass.
- [2] L. Glasser, J. Chem, Fourier Transforms for Chemists. Part I. Introduction to the Fourier Transform, A228-A233.
- [3] C. Solberg, E.Saugen, L. P.Swenson, L.Bruun, T.Isaksson, Determination of fat in live farmed Atlantic salmon using non-invasive NIR techniques, N-8049 Bodo, Norway ; Journal of the Science of Food and Agriculture.

MOUSSA Nawel : nawel.moussa@univ-mosta.dz

RAMAN AMPLIFIE PAR EFFET DE POINTE SUR DES NANOTUBES ALIGNES

A. Kundu,^{1,2} M. Monthieux,¹ M. Kandara,¹ S. Weber,¹ S. Tahir,³ V. Jourdain,³ P. Puech¹

¹ CEMES/ UPR8011, Université de Toulouse, 29 rue Jeanne Marvig, 30155 Toulouse, France

² Institute of Nano Science and Technology, Sector-64, Phase- X, Mohali, Punjab - 160062, India

³ Laboratoire Charles Coulomb, UMR 5221 CNRS-Université Montpellier, Place Eugène Bataillon - CC026 F-34095 Montpellier Cedex 5 – France

La spectrométrie Raman amplifiée par effet de pointe (ou TERS pour Tip Enhanced Raman Spectroscopy) est délicate à maîtriser. Afin d'avoir un point de référence pour des études futures, nous avons utilisé des pointes commerciales en argent de Jobin-Yvon-Horiba sur un Labram EVO équipé d'une plateforme TRIOS. Sur un monocristal de quartz, la croissance par CVD des nanotubes de carbone conduit à des tubes alignés comme représenté sur la figure 1. Généralement, les spectres acquis sont composés d'une bande G et d'une bande D modélisables par des lorentziennes comme reporté sur la figure 2. Dans des cas très particuliers, un couplage entre la pointe et le nanotube a lieu, conduisant à des spectres très différents, comme reporté sur la figure 3. Il est alors notable que le signal de la partie G⁻ et la zone de la bande D sont amplifiés. A partir de l'écart entre G⁺ et G⁻ (qui donne accès au diamètre)[1], des conditions de croissance et des conditions de résonance [2], 2 types de tube peuvent être en résonance (famille (13,0) pour les semiconducteurs et (16,1) pour les métalliques). La fenêtre de résonance est de l'ordre de 0.1 eV. Nous discuterons des mécanismes [3] qui peuvent être à l'origine de l'amplification reportée sur la figure 3 et concluons quant à la nature probable du nanotube observé.

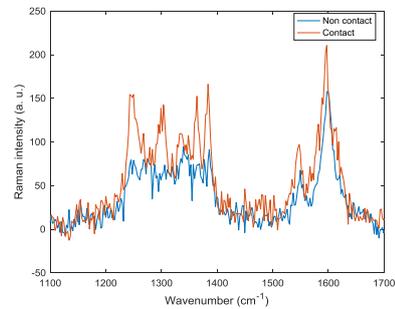
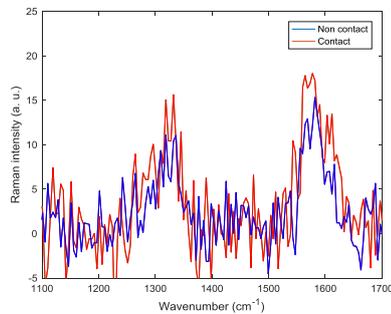
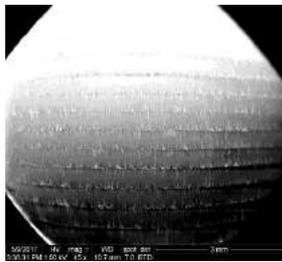


Figure 1 : Image SEM des nanotubes de carbone alignés

Figure 2 : spectre Raman typique

Figure 3 : spectre Raman singulier fortement dépendant de la position de la pointe Ag.

References

- [1] Jorio et al (2002). Phys. Rev. B, 65(15), 155412.
- [2] Maultzsch et al (2005). Phys. Rev. B, 72(20), 205438.
- [3] Kürti et al (2002). Phys. Rev. B, 65(16), 165433.

Correspondant(e) : pascal.puech@univ-tlse3.fr

Élimination du colorant Rouge de Nylosane (2N-RBL) par électrocoagulation : caractérisation des boues formées.

Amel BELAYACHI-HADDAD^{*}, Nouredine BENDERDOUCHE^a, Benaouda BESTANI^a,
Chérif HADDAD^b

^a *Laboratoire de :structure, élaboration et application de matériaux moléculaires, SEA2M,
Abdelhamid Ibn Badis University, B.P. 227, Mostaganem, 27000, Algeria*

^b *LHC DESIGN, R&D dept. , Mekla, 15340, Tizi-Ouzou, Algeria*

*Corresponding author, belamel@live.com, Tel:+213(0)790484975, Fax: +213(0)45416831

Nouredine BENDERDOUCHE, benderdouchen@yahoo.fr

Benaouda BESTANI, bestanib@yahoo.fr

Chérif HADDAD, phoenixofbida@gmail.com

L'eau est un élément essentiel dans l'activité agricole, qu'elle soit industrielle ou traditionnelle. Sa qualité est un facteur capital pour la survie animale et végétale. Les zones industrielles étant limitrophes des zones agricoles, essentiellement en régions montagneuses, représentent une menace environnementale importante par leurs rejets directs ou pas suffisamment traités. C'est le cas de l'usine SOITEX, spécialisée en textile, dans la zone industrielle de Chetouane, Tlemcen, Algérie, qui utilise les colorants chimiques dans le procédé de fabrication des textiles.

Nous avons procédé dans notre étude au traitement d'un des colorants les plus utilisés dans cette usine, le Rouge de Nylosane (2N-RBL). Ce colorant étant très dangereux pour la santé humaine et animale, nous avons procédé à son élimination un par procédé électrochimique simple, avec des résultats avoisinant 98% de taux d'élimination en moins de 10 min avec un coût minime de 0.113 USD/m³.

Mot clés : Solution aqueuse, Rouge de Nylosane, Electrochimie, Electrode d'aluminium.

CINETIQUES D'ADSORPTION DE LA CARBAMAZEPINE SUR GRANULES, TISSU ET POUDRES DE CARBONE ACTIVE, EFFET D'UN TRAITEMENT ULTRASONORE

L. Duclaux¹, M. Ondarts², K. Larbi³, L. Reinert¹, S. Guittonneau¹, N. Benderdouche³

¹LCME, Université Savoie Mont Blanc, 73000, Chambéry, FRANCE

²LOCIE, Université Savoie Mont Blanc, 73000, Chambéry, FRANCE

³SEAMM, Université Ibn-Badis, 27000, Mostaganem, ALGERIE

L'adsorption sur des carbones activés est une méthode efficace de traitement des micropolluants organiques par adsorption. Les cinétiques d'adsorption sont très rapides sur des poudres mais contrôlées par la diffusion sur des matériaux présentant une porosité multi-échelle (microscopique et mésoscopique). Par exemple, les cinétiques d'adsorption sur les tissus ou les granulés de carbone activés sont lentes sous agitation mécanique car limitées par la diffusion dans le réseau poreux ce qui se traduit par une durée de plusieurs jours pour atteindre l'équilibre [1]. Notre étude porte d'une part sur la comparaison et la simulation des cinétiques d'adsorption de la carbamazépine réalisées sous agitation orbitale sur des carbones activés de différentes textures et d'autre part sur l'effet de l'irradiation ultrasonore sur l'accélération des cinétiques d'adsorption.

Trois carbones activés de différentes textures ont été testés comme adsorbants: un charbon actif en poudre préparé par activation phosphorique de noyaux d'abricot (particules < 71 µm), un charbon actif extrudé en grains cylindriques (longueur 3 mm, diamètre 0,9 mm) formés de particules agglomérées (environ 1 à 25 µm de diamètre), et un tissu de carbone activé (KIP1200, distribué par Dacarb, France) formé de tresses (diamètre : 750 µm) composées de trois fils (diamètre : 295 µm), eux-mêmes constitués de faisceaux de fibres microporeuses (diamètre : 12,6 µm). Les tissus et granulés ont été réduits en poudre par broyage afin d'étudier précisément l'effet de la texture sur la vitesse d'adsorption.

Ces carbones activés ont été caractérisés par adsorption-désorption de N₂ à 77 K, adsorption de CO₂ à 273 K, par des mesures de densité par pycnométrie et par microscopie électronique à balayage. Le tissu ($V_{\text{poreux total}} : 178 \text{ cm}^3/\text{g}$) et les granulés ($V_{\text{poreux total}} : 0,59 \text{ cm}^3/\text{g}$) sont microporeux mais ils présentent une macroporosité importante (volumes macroporeux respectivement de 1,24 cm³/g et de 0,2 cm³/g pour le tissu et le carbone activé en grain) tandis que la poudre ($V_{\text{poreux total}} : 0,83 \text{ cm}^3/\text{g}$) est à la fois microporeuse et mésoporeuse avec une macroporosité négligeable.

Les cinétiques d'élimination de la carbamazépine ont été étudiées pendant 400 mn à une concentration initiale de 20 ppm à 25 °C dans une solution de tampon phosphate par adsorption sous agitation orbitale (20 mg d'adsorbant dans 1 L, agité à 250 tpm pendant 6h) ou bien par adsorption couplée avec un traitement dans un bac ultrasonore (Eumax, UD80SH-1.3L) à 40 kHz et 12 W de puissance acoustique. En utilisant les isothermes d'adsorption, les cinétiques d'adsorption ont été simulées par des modèles de diffusion volumique visant à déterminer les coefficients de transfert de masse externe et de diffusion en volume et à les comparer aux coefficients de diffusion moléculaire calculés dans les milieux poreux considérés.

Le tissu ou les granulés de carbones activés sont faiblement endommagés après 400 mn de traitement dans le bac ultrasonore (génération de moins de 14 % massique de poudre issu des granulés). L'élimination de la carbamazépine par couplage du traitement ultrasonore et de l'adsorption montre la superposition des phénomènes d'adsorption de dégradation par les radicaux OH^o générés par l'irradiation ultrasonore.

L'adsorption est rapide sur les poudres, et l'équilibre est atteint en moins de 100 mn sous agitation orbitale tandis qu'il n'est pas observé après 400 mn sur le tissu ou le carbone activé en grains. La vitesse d'adsorption sur la poudre de carbone activé est identique sous ultrasons et sous agitation orbitale.

L'irradiation dans le bac à ultrasons du tissu ou du carbone activé en grains provoque une accélération importante des cinétiques d'adsorption ($C/C_0=0,78$ à $t=6$ h) par rapport à celles obtenues sous agitation orbitale ($C/C_0=0,9$ à $t=6$ h). De fait, les ondes ultrasonores entraînent une vitesse de transport globale plus grande de la molécule de carbamazépine au sein du réseau macroporeux que nous avons modélisée de manière simple par le biais de coefficients de diffusion apparents déterminés par des simulations.

References

[1] M. Ondarts *et al.* (2016) Chemical Engineering Journal 343, 163-172.

corresponding author : laurent.duclaux@uni-smb.fr

PREPARATION D'ETHANOL ET DE CHARBON ACTIF A BASE DE TIGES D'ARTICHAUT PAR ACTIVATION PHOSPHORIQUE POUR L'ELIMINATION DE COLORANT - APPLICATION DES MODELES NON LINEAIRES DE RADKE-PRAUSNITS ET LANGMUIR

¹M. Benadjemia, ¹N. Benderdouche, ¹B. Bestani, ²L. Duclaux

¹SEA2M, Laboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires, Université de Mostaganem, Mostaganem, Algérie & Centre Universitaire de Relizane, Relizane, Algérie

²LCME, Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université Savoie Mont Blanc, France

Dans ce travail, les tiges d'artichaut sont traitées pour produire du bioéthanol et du charbon actif. La production de bioéthanol a été effectuée en exprimant le jus riche en sucre des tiges qui ont ensuite été mises en contact avec une levure (*Saccharomyces cerevisiae*). Les conditions de procédé, comme le pH, la température et le temps de contact, ont été modifiées pour obtenir une production maximale de bioéthanol. Les conditions optimales du procédé donnant une production maximale d'éthanol (13,2 %) étaient le pH de 4,5, une température de 30 °C et un temps de contact de cinq jours. En revanche, le résidu des tiges a été lavé à répétition et séché pendant la nuit à 110 °C avant d'être imprégné d'acide phosphorique à 20 % pendant 2 heures à 170 °C. Le résidu a ensuite été activé à 600 °C pendant 90 minutes dans une atmosphère d'azote inerte. Le charbon actif ainsi obtenu présente une surface de 1168 m²/g B.E.T., un nombre d'iode de 896 mg/g et une bonne capacité d'élimination du bleu de méthylène. La capacité d'adsorption du Rouge de Nylosane sur le charbon actif ainsi préparé en appliquant le modèle de Langmuir a atteint 214 mg/g en comparaison avec le charbon commercial d'Aldrich avec 242 mg/g. La modélisation non linéaire des données a permis de révéler que le modèle de Radke-Prausnitz décrit correctement l'isotherme d'adsorption.

Mots clé : tiges d'artichaut, rouge de Nylosane, acide phosphorique, Radke-Prausnitz

Références

- [1] M Benadjemia, L Millière, L Reinert, N Benderdouche, L Duclaux (2011), Fuel Processing Technology 92(6), 12023-1212
- [2] A Seghier, M Hadjel, N Benderdouche (2017) Trends Green Chem (2017) 3(1)

corresponding author : c.carbon@univ-tlse.fr

ELIMINATION DE POLLUANTS PAR UN SUPPORT ADSORBANT A BASE DE LENTISQUE EN MILIEU AQUEUX

Anissa.Zerhouni, Salima Attouti, Benaouda Bestani, Nouredine
Benderdouche, Laurent Duclaux.

Département de Génie des procédés, Faculté des sciences et de la technologie
Université de Mostaganem
Laboratoire SEA2M
E-mail : mel_anissa@yahoo.fr

Résumé :

Le développement des industries utilisant les colorants fait que la recherche sur la dépollution est accentuée.

La présente étude nous a permis de confirmer le potentiel biosorbant des feuilles du Pistachier Lentisque – arbuste très répandu dans le pourtour méditerranéen – dans l'élimination, de deux colorants organiques en solution simulée en l'occurrence la Rhodamine B et le Bleu de méthylène. La caractérisation du biosorbant par la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), FTIR, le pH de point de charge nulle et l'indice de bleu de méthylène ainsi montre que ce matériau possède une porosité intéressante pour l'application envisagée.

L'effet de certains paramètres opératoires sur la capacité d'adsorption des deux polluants tels que le temps de contact, la concentration initiale, la masse du biosorbant, le pH de la solution et sa température ont été aussi étudiés et optimisés. Les deux colorants présentent un profil d'isotherme de type L selon l'IUPAC. Le modèle de Langmuir de remplissage en monocouche semble décrire leurs biosorption. Leurs cinétiques obéissent au modèle du pseudo-second ordre et les réactions sont thermodynamiquement spontanées avec une affinité avérée entre l'adsorbant et l'adsorbant.

Mots clés : adsorption, pollution, colorants

EFFET DE LA MATRICE DE LA MATRICE POLYMERE SUR LA VIBRATION LIBRE D'UN NANOTUBE DE CARBONE PAR LE MODELE NON LOCAL EULER-BERNOULLI

TayebBensattalah¹, Tahar Hassaine Daouadji¹, Mohamed Zidour¹

¹Laboratoire de Géomatique et Développement Durable, Université de Tiaret, Algérie

Résume:

Actuellement les nanotubes de carbone font partie des nanomatériaux. Ces nano objets possèdent d'excellents propriétés mécanique, thermiques et électroniques. Ses propriétés, lui rend un matériau de choix sur la base de la théorie thermo élastique nonlocal on a développé le modèle élastique nonlocal de la poutre Euler-Bernoulli pour étudier l'effet de la matrice polymère sur la vibration libre d'un nanotube de carbone monocouche type zigzag (SWCNT) par l'utilisation du modèle Pasternak. Les résultats obtenus indiquent clairement la dépendance de la fréquence de la vibration avec la variation de la matrice du polymère et le paramètre (e_0a) du modèle nonlocal Euler Bernoulli.

Mots-clés : Modèle Pasternak, Zigzag, Polymères, Vibration, Nonlocal

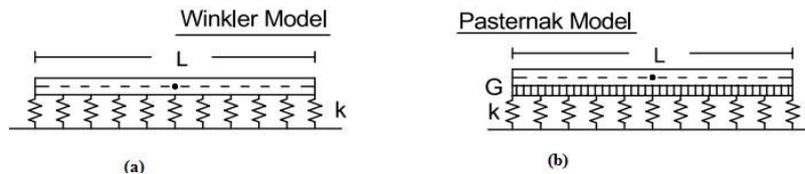
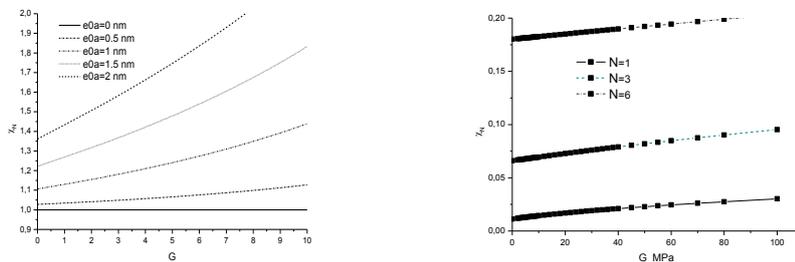


Fig.1 les modèle du milieu élastique : (a) modèle Winkler, (b) Modèle Pasternak



(a) variation du paramètre (e_0a) (b) variation du mode de vibration

Fig.2. Relation entre le rapport des fréquences (χ_N), module de cisaillement G de la matrice du polymère et ($K_{win} = 0.1, L/d = 40$)

Références

[1] P.Houdyp, C.Brechignac, M.Lahmani, Les nanosciences, Nanomatériaux et nanochimie: La collection Échelles, Éditions Belin, (2006), p.687.
 [2] A.B. Dalton, S. Collins, E. Muñoz, J.M. Razal, V.H. Ebron, J.P. Ferraris, J.N. Coleman, B.G. Kim, R.H. Baughman, Super-toughcarbon-nanotube fibres, Nature, 423 (2003) 703.
 [3] S. Timoshenko. Théorie des vibrations. Librairie polytechnique Ch. Béranger, (1939).
 [4] Y.C. Zhang, X. Wang. Thermal effects on interfacial stress transfer characteristics of carbon nanotubes/polymer composites, International Journal of Solids and Structures 42; 5399–5412 (2005).

Corresponding Author : daouadjitahar@mail.com

UN TRANSISTOR A EFFET DE CHAMP A BASE DE NANORUBANS DE GRAPHENE AVEC LES BORDS REMPLIS

A. C. Torres-Dias¹, A. Masseboeuf¹, B. Lassagne², P. Puech¹ et M. Monthieux¹

¹Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES), UPR 8011 CNRS, Université de Toulouse, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse, FRANCE.

²Laboratoire de Physico-Chimie des Nano-Objets (LPCNO), INSA-CNRS-UPS, Université de Toulouse, 135 Av. de Rangueil, 31077 Toulouse, FRANCE.

L'intégration de nanotubes de carbone (CNTs) dans des transistors à effet de champ (FETs) a été démontrée avec succès dans des prototypes complexes tels que des microprocesseurs [1] et des transistors dont les caractéristiques sont supérieures à leurs équivalents classiques en silicium [2]. Les nanotubes de carbone peuvent être utilisés vides ou remplis, le remplissage avec des molécules choisies permettant de moduler leurs propriétés [3]. Le projet ANR *EdgeFiller* vise à développer des nanorubans de bi-graphènes à partir de nanotubes de carbone de diamètre assez large pour s'aplatir de façon à ménager deux cavités latérales que l'on peut remplir de différentes molécules (Figure 1). Il est escompté que dans une configuration de remplissage symétrique par des molécules donneuses, ces nanorubans présenteront des propriétés de transport améliorées, et dans le cas d'un remplissage asymétrique par des molécules d'électronégativité différente (ou anions et cations) les nanorubans seront dotés d'un champ électrique interne transversal permanent, qui permettra de moduler le comportement du composant. Le projet développe donc en parallèle un prototype de FET original intégrant de tels nanorubans uniques, pour mesurer et étudier leurs propriétés électroniques. L'originalité du dispositif tient en ce qu'il devrait aussi fonctionner comme une micro-cellule électrochimique pour effectuer le remplissage asymétrique (Figure 2). Il tient aussi au fait que le substrat supportant les contacts n'est pas un *wafer* standard (Si/SiO₂ massif, comme représenté en Figure 2) mais une membrane en Si₃N₄ transparente aux électrons, afin de pouvoir étudier la nature chimique et structurale des phases et molécules de remplissage, leur comportement dynamique *in operando* (grâce à un porte-objet contacté), ainsi que la séquence d'empilement et l'orientation des graphènes du nanoruban.

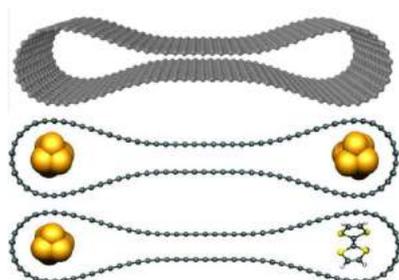


Figure 1 : nanorubans de bi-graphènes, préparés à partir de nanotubes de carbone mono-parois de diamètre large. La figure montre les nanorubans avec les bords vides, remplis symétriquement et remplis asymétriquement.

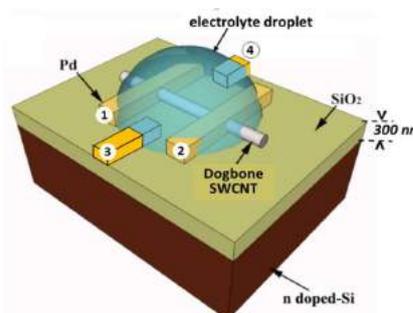


Figure 2 : Concept du transistor (CNTFET). Source (1), drain (2) et deux grilles latérales (3) et (4). Les grilles latérales fonctionnent aussi comme électrodes pour effectuer le remplissage asymétrique.

References

- [1] Max M. Shulaker et. al., Nature 501, 526-530 (2013).
- [2] Chenguang Qiu et. al., Science 355, 271-276 (2017).
- [3] Dominik Eder, Chem. Rev. 110, 1348-1385 (2010).

corresponding author: abraao-cefas.torres-dias@cemes.fr.