

*Journées scientifiques annuelles du GFEC
Houffalize 2012*

Recueil d'abstracts



Merci à...



Comité organisateur:

Dorothee COEVOET (Materia Nova)
Nathalie JOB (ULg)
Eusebiu GRIVEI (Materia Nova)
Alexandre LEONARD (ULg)
Anthony ZUBIAUR (ULg)

Chers collègues, membres du GFEC

Au 31 décembre 2012 se terminera le deuxième mandat du Bureau actuel, qui a pris ses fonctions en janvier 2007, puis qui a été reconduit par le Conseil Scientifique du GFEC (le G30) en 2009. Si le premier mandat a été relativement accaparé par la préparation de la Conférence Mondiale du Carbone (Carbon'09, Biarritz), qui s'est déroulée au mieux et a laissé à tous, français et étrangers, croyons-nous, le souvenir d'une belle conférence qui a fait honneur au GFEC, ces 6 ans furent une période de changements importants pour notre Association, changements rendus nécessaires par l'évolution de la science et des métiers du carbone au niveau national et mondial.

En effet, en quelque vingt ans, les centres d'intérêt de recherche fondamentale et même de R&D autour du carbone se sont déplacés. Alors que le monde entier s'est pris d'intérêt pour les nanocarbones, cet engouement ne s'est pas traduit par une montée en puissance du GFEC. Une grande partie des nouveaux acteurs français du domaine, initialement ignorants du matériau carbone, étaient également ignorants du GFEC, et le sont restés. Situation déroutante au sein même du GFEC, pour la première fois, les carbones d'importance industrielle, qui ont porté le GFEC depuis sa création il y a cinquante ans, ne sont plus les carbones d'importance scientifique, ceux qui génèrent les publications les plus médiatisées dans les journaux aux facteurs d'impact à deux chiffres.

Et pourtant, dans ce monde du carbone désormais en ébullition, il y a nécessité d'une structure souple, pluri-thématique, et pérenne, au sein de laquelle les différentes sensibilités scientifiques et industrielles concernées par tous les matériaux en carbone quels qu'ils soient peuvent communiquer sur leurs résultats, leurs progrès, leurs approches, et leurs besoins, ce qu'a vocation à être notre GFEC.

Il était donc temps que nous menions une réflexion critique sur les moyens d'assurer à notre association plus de visibilité sur ses actions, d'attractivité pour son cadre et son esprit, et de flexibilité vis-à-vis des évolutions thématiques nécessaires, ce qui a conduit aux réformes suivantes :

- Le système de cotisation au GFEC a été modifié pour privilégier **l'adhésion nominative**, davantage à même de générer et cultiver un esprit communautaire
- Le GFEC est devenu un acteur - à sa mesure - de l'évènementiel scientifique autour du carbone en **sponsorisant** des colloques, conférences, et écoles au-delà des seuls évènements qu'il organise
- Le GFEC s'est doté d'un **Prix annuel**, à visibilité internationale puisque décerné à l'occasion de la Conférence Mondiale du Carbone, mais en ne sacrifiant pas sa nature de groupe national puisqu'il a imposé une touche de francophonie dans ses critères d'attribution
- Le GFEC s'est doté d'un **site web** digne de lui, de son sujet, et de ses membres (double refonte complète, en 2008, puis 2012, voir l'Assemblée Générale du 3 octobre)
- Une **Lettre de Diffusion** (la *Carbo-Lettre*) a été créée (fin 2012 ! *In extremis...*) qui se veut un outil de communication entre les membres du GFEC et vers l'extérieur, vecteur dynamique d'informations périssables pour compléter le site web, qui est davantage un vecteur de l'information de long terme.
- Un **rééquilibrage** des sensibilités thématiques au sein du **G30** a été opéré, et est encore en cours
- Des **règles de subventionnement** des membres du GFEC pour leur participation à certains évènements scientifiques choisis par le G30 ont été fixées
- Le principe d'une **modification des statuts** a été adopté, visant à améliorer souplesse de fonctionnement et ouverture thématique et géographique.

Parallèlement, le GFEC, à la faveur de la Présidence de la *European Carbon Association* qui lui a échoué à partir de 2010, a tenté de jouer un rôle moteur dans sa dynamisation et l'interaction avec les deux autres Groupes continentaux (américain – ACS - et asiatique - AACG). Je dis 'tenté' car, au contraire du GFEC, l'ECA est totalement dépourvue de moyens financiers, ce qui limite grandement le nombre de leviers possibles. De plus, la prise de décision au niveau du conseil de l'ECA reste difficile, certains pays membres (je vous laisse deviner lequel en particulier) affectant une méfiance viscérale envers toute éventualité d'atteinte à leur souveraineté nationale. Plusieurs innovations ont cependant pu être impulsées par le GFEC, à son initiative ou, pour le moins, imputables à son soutien actif (pour les deux dernières) :

- Un **prix de l'ECA** a été créé, décerné tous les trois ans à l'occasion de l'édition européenne de la Conférence Mondiale du Carbone
- Un objet (dit "**la Torche**", par référence au symbole olympique, dont elle partage l'esprit) a été créé et intégré dans le protocole des Conférences Mondiales du Carbone. Cet objet, symbolisant l'unité d'objectif des trois Groupes continentaux, et sur lequel sont désormais gravés au fur et à mesure les lieux et pays où se tient la Conférence Mondiale (rétroactivement à l'an 2000), est désormais transféré d'un organisateur de la Conférence Mondiale à l'organisateur suivant.
- Des **principes** régissant l'intégration de nouveaux membres et de nouveaux groupes ont été établis
- L'ECA s'est élargie à **l'Ukraine**, qui a rejoint ainsi la France, l'Espagne, l'Allemagne, le Royaume uni, et la Pologne
- Un groupe de travail et de réflexion a été créé, Le **World Carbon Council** (constitué des Présidents des trois Groupes ACS, AACG, et ECA), qui se rencontre désormais à l'occasion de chaque Conférence Mondiale du Carbone pour discuter des aspects transcontinentaux de l'organisation de la recherche sur le carbone, et préparer les discussions sur ces aspects au niveau des groupes nationaux et continentaux.

Le Bureau sortant pourrait donc quitter la scène avec la satisfaction d'un devoir raisonnablement accompli, et pourtant... Pourtant, nous ne pouvons nous départir d'une certaine déception, car il reste encore tant à faire, vis-à-vis d'actions que nous nous étions promis de mener à bien :

- La modification effective des statuts vers une simplification accompagnée de l'établissement d'un Règlement Intérieur, instaurant notamment l'évolution de notre caractère 'français' vers celui de 'francophone' (ne faisant ainsi qu'officialiser ainsi la participation de longue date de chercheurs de pays proches, Belgique et Suisse, et qui pourrait s'étendre à des pays plus lointains, Afrique du Nord, Canada...), définissant des règles claires d'entrée et de sortie au G30, donnant les règles de subventionnement à la participation des membres gfcieus à certains congrès, etc.
- la modernisation des outils de gestion, en particulier par l'utilisation des possibilités offertes via l'architecture Joomla du site web (gestion des cotisations et de la liste des membres par exemple, pour faciliter la vie de notre Trésorier, chercheur comme nous tous, et qui n'a donc pas que çà à faire)
- La réalisation d'une version en langue anglaise de notre site web
- L'élargissement du nombre d'adhérents de façon à assurer une audience naturelle, spontanée, et récurrente de 100-120 participants à nos Journées Scientifiques Annuelles, chiffre favorable à la qualité et la variété des débats (et à l'équilibre budgétaire de l'évènement...)
- En définitive, faire reconnaître la marque 'GFEC' au niveau français (puis européen, puis...) comme un **label de savoir, de compétences, et de qualité** pour tout ce qui touche à la **science et à la technologie du carbone** (concept du genre "*GFEC Inside*"...).

Au terme de ce petit bilan, je voudrais donc rassurer le nouveau Bureau : il a encore du pain sur la planche. Mais je voudrais aussi saluer notre G30, qui a compris et accepté immédiatement la nécessité d'engager ce lourd chantier de réformes, y compris, parfois, au détriment de ses propres prérogatives ; et je voudrais enfin remercier mes chers collègues, membres du Bureau, **Bénédicte Allard** (Vice-Présidente), **Guy Furdin** (Trésorier), et **Catherine Morlay** (Secrétaire), pour tout le travail qu'ils ont fourni, leurs conseils précieux que j'ai souvent été heureux de suivre, leur disponibilité, et leur soutien sans faille.

En vous souhaitant de belles Journées Scientifiques du GFEC, présentes et à venir,

Votre dévoué

Marc Monthioux
Président du GFEC (2007-2012)

Lundi 1^{er} octobre 2012

10h00		Accueil des participants
13h30		Déjeuner
14h30		Ouverture des journées scientifiques
		Session I : Nanotubes de Carbone
		<i>Présidente de séance : Nathalie Job</i>
14h50	Keynote	Carbon nanotube/polymer nanocomposites : from controlled surface treatment to high performance materials <i>Philippe Dubois</i>
15h20	Oral	Nanotubes de carbone ultracourts: un nouveau type de biomarqueur <i>Romain Faes, Laurent Cognet, Christèle Jaillet-Bartholome, Brahim Lounis, Laura Oudjedi, Philippe Poulin, Hassan Saadaoui</i>
15h40	Oral	Enductions électro-conductrices à base de nanotubes de carbone pour des textiles intelligents <i>Virginie Canart, Filip Govaert, Isabel De Schrijver, Myriam Vanneste, Bernard Paquet</i>
16h00		Pause Café
16h30	Oral	Nanotubes de carbone ramifiés <i>Emeline Remy, Claire Hérold, Alexandre Desforges, Sébastien Cahen, Jean-François Marêché, Fabrice Valsaque, Sébastien Fontana, Jérôme Gleize, Brigitte Vigolo</i>
16h50	Oral	Fonctionnalisation covalente de nanotubes de carbone par les xanthates <i>Florence Pennetreau, Olivier Riant, Sophie Hermans</i>
17h10	Oral	Cheminement des espèces catalytiques lors de la croissance de nanotubes alignés par CVD d'aérosol <i>C Castro, R Fernandez Pacheco, M Pinault, O Stephan, C Reynaud, M. Mayne-L'Hermite</i>
17h30		Réunion du G30
19h30		Dîner

Mardi 2 octobre 2012

Session II : Nanotubes et Nanofibres		
Président de séance : Philippe Poncharal		
8h30	Keynote	Dispersion des nanotubes de carbone dans un polymère: percolation et diffusion induites par photo absorption <i>V. Tishkova, E. Pavlenko, P. Puech, <u>Wolfgang Bacsá</u></i>
9h00	Oral	Interaction du Carbone avec des nanoparticules métalliques: solubilité, mouillage ... et parfois, croissance de nanotubes <i>M. Diarra, A. Zappelli, H. Amara, F. Ducastelle, <u>C. Bichara</u></i>
9h20	Oral	Synthèse à grande échelle de MWNT dans un réacteur continu incliné à lit mobile par procédé CCVD. <i><u>Sigrid Douven</u>, Sophie L. Pirard, Fang-Yue Chan, René Pirard, Georges Heyen, Jean-Paul Pirard</i>
9h40	Oral	Les Nanotubes de Carbone dans les composites, solutions commerciales actuelles et futures <i><u>Julien Amadou</u></i>
10h00	Oral	Stabilité thermique des nanocarbones fluorés <i><u>E. Disa</u>, K. Guérin, M. Dubois, A. Hamwi</i>
10h20	Oral	Effet de la chimie de surface des nanofibres de carbone sur l'adsorption des protéines <i><u>Helena Marques-Knopf</u>, Joseph Dentzer, Roger Gadiou, Cathie Vix-Gurterl</i>
10h40		Pause Café
Session III : Autres nanoformes de carbone et Carbones naturels		
Présidente de séance : Sylvie Bonnamy		
11h10	Keynote	Et si on parlait Gaz de Schistes... Perspectives pour la Science des Carbones Poreux <i><u>Roland J.-M. Pelleng</u></i>
11h40	Oral	Solutions et films de graphène <i><u>Yu Wang</u>, Alain Penicaud</i>
12h00	Oral	Influence d'un additif carboné sur les performances énergétiques d'une nanothermite. <i><u>A. Bach</u>, P. Gibot, D. Spitzer, R. Gadiou</i>
12h30		Déjeuner
Session IV : Charbons actifs, graphites et procédés		
Président de séance : Eusebiu Grivei		
14h00	Keynote	Estimation du temps de percement de filtres à gaz sur base de charbons actifs <i><u>Peter Lodewyckx</u></i>
14h30	Oral	Etude de dépôt de phosphates de calcium sur des tissus de fibres de carbone activées pour des applications biomédicales <i>Q.Picard, J.Chancon, S.Delpeux, F. Fayon, S. Mikhalovski, <u>S. Bonnamy</u></i>
14h50	Oral	Rôle du pyrocarbone déposé sur graphite souple sur la qualité photovoltaïque des plaques de silicium produites par le procédé RST <i><u>C. Bigot</u>, S. Bonnamy, J. Chancon, C. Belouet</i>

15h10	Oral	Etude d'un procédé de décontamination du carbone 14 des graphites nucléaires par carboxy-gazéification <i>Justin Pageot, Lionel Gosmain, Jean-Noël Rouzaud, Laurence Petit, Laurent Petit</i>
15h30	Oral	Modélisation d'un réacteur continu incliné rotatif à lit mobile pour la synthèse de nanotubes de carbone par procédé CCVD: influence des échanges de chaleur et profils de température <i>Sophie L. Pirard, Angélique Delafosse, Jean-Paul Pirard</i>
15h50		Pause café
		Session V : Catalyse hétérogène
		<i>Présidente de séance : Sandrine Berthon-Fabry</i>
16h30	Oral	Préparation de nanoparticules (bi)métalliques supportées sur nanotubes et nanofibres de carbone <i>S. Hermans, D. Vidick, M. Devillers, X. Ke, G. Van Tendeloo</i>
16h50	Oral	Immobilisation d'un catalyseur homogène à base d'Au sur nanotubes de carbone via l'utilisation d'interactions non-covalentes <i>Charles Vriamont, Olivier Riant, Sophie Hermans</i>
17h10	Oral	Propriétés physicochimiques et électrochimiques de catalyseurs Pt/xérogel de carbone synthétisés par la méthode de SEA multiple <i>Anthony Zubiaur, Marian Chatenet, Frédéric Maillard, Stéphanie Lambert, Jean-Paul Pirard, Nathalie Job</i>
17h30	Oral	Fonctionnalisation surfacique de poudre de carbone pour greffer des nanoparticules métalliques par plasma <i>Mathilde Laurent-Brocq, Jean-Jacques Pireaux, Nathalie Job</i>
17h50	Oral	Fonctionnalisation non-covalente de composites carbone/carbone pour l'élaboration de catalyseurs hétérogènes <i>J. Souquet-Grumey, P. Ayrault, J. Barrault, J.M. Tatibouet, S. Valange, H. Plaisantin, J. Thébault, J.L. Leluan</i>
18h10		Assemblée Générale GFEC
19h30		Dîner

Mercredi 3 octobre 2012

Session VI : Caractérisations		
<i>Président de séance : Roland Pellenq</i>		
8h30	Keynote	Apport des spectroscopies d'électrons aux transformations de surface du carbone (diamant, nanotubes, graphène) <i>François Le-Normand</i>
9h00	Oral	Caractérisation structurale de la carbonisation par Microspectrométrie Raman <i>Jean-Noël Rouzaud, Damien Deldicque, Bruce Velde, Emeline Charon</i>
9h20	Oral	Contribution des Sciences du Carbone à la planétologie. Géochimie organique et nanostructures des carbones des achondrites primitives <i>Emeline Charon, Jérôme Aleon, Jean-Noël Rouzaud</i>
9h40	Oral	Evolution du spectre Raman pour les carbones graphéniques à faible nanotexture <i>Philippe Mallet-Ladeira, Pascal Puech, Marc Monthieux</i>
10h00	Oral	Etude de la dilatation thermique des composites C/C basée sur la microtomographie X <i>Olivier Caty, Guillaume Couégnat, Morgan Charron, Thomas Agulhon, Gérard L. Vignoles</i>
10h20		Pause Café
Session VII : Caractérisations et modélisations		
<i>Président de séance : Jean-Noël Rouzaud</i>		
11h00	Oral	Analyse de la nanostructure de charbons actifs par microscopie électronique à transmission haute résolution en relation avec leurs propriétés texturales <i>Pascaline Pré, Guillaume Huchet, Jean-Noël Rouzaud, Dominique Jeulin, Alain Thorel, Mohamed Sennour</i>
11h20	Oral	Trous d'oxydation du graphite par O₂:cinétique, morphologie, dynamique des sites zig-zag et bateau <i>Arnaud Delehouzé, Gérard L. Vignoles, Francis Rebillat, Jean-Marc Leyssale, Patrick Weisbecker, Jean-François Epherre, Christine Labrugère</i>
11h40	Oral	Modèles atomistiques de carbones pyrolytiques obtenus par la méthode IGAR <i>B. Farbos, J.-M. Leyssale, J.-P. Da Costa, P. Weisbecker, C. Germain, G. L. Vignoles</i>
12h00		Déjeuner
13h30		Départ pour Luxembourg
20h00		Banquet

Jeudi 4 octobre 2012

		Session VIII : Nano-peapods, Systèmes énergétiques et Composés d'intercalation
		<i>Présidente de séance : Martine Mayne</i>
8h30	Keynote	Les nano-peapods: un support à l'étude de phénomènes physiques à une dimension sur une large gamme de température <i>C. Bousige, S. Rols, <u>Pascale Launois</u></i>
9h00	Oral	L'or s'intercale dans le graphite <i><u>Mélissa Fauchard</u>, Sébastien Cahen, Philippe Lagrange, Jean-François Maréché, Claire Hérold</i>
9h20	Oral	Etude de l'autodécharge dans les condensateurs électrochimiques carbone/carbone à électrolyte aqueux neutre <i><u>Laurent Demarconnay</u>, Encarnacion Raymundo-Piñero, François Béguin</i>
9h40	Oral	Comparaison des performances électrochimiques dans les piles primaires au lithium des nanofibres de carbone fluorées selon le procédé de fluoration <i><u>Y. Ahmad</u>, M. Dubois, K. Guérin, A. Hamwi</i>
10h00		Pause Café
		Session IX : Composés d'intercalation et Stockage d'énergie
		<i>Président de séance : Philippe Lagrange</i>
10h30	Oral	Xérogels de carbone à base de résorcinol-formaldéhyde en tant que matériaux d'anode pour batterie Li-ion: influence de la porosité sur la capacité et le comportement lors du cyclage <i><u>Marie-Laure Piedboeuf</u>, Alexandre F. Leonard, Volodymyr Khomeiko, Ilona Senyk, Jean-Paul Pirard, Nathalie Job</i>
10h50	Oral	Evaluation de matériaux d'électrode négative de batterie lithium-ion à base de composite Carbone /Silicium <i><u>Sandrine Berthon-Fabry</u>, Bartosz Grzyb, Bernard Simon</i>
11h10	Oral	Nanocomposites [nanoparticules de silicium/nanotubes de carbone] pour application en tant qu'anodes de batteries Li-ion. <i>N. Coppey, <u>L. Noé</u>, J.-C. Dupin, P. Puech, H. Vergne, M. Monthieux, B. Caussat</i>
11h30	Oral	Préparation de couches catalytiques pour PEMFC à partir de xérogels de carbone <i><u>Fabien Deschamps</u>, Jean-Paul Pirard, Nathalie Job</i>
11h50		Mot de clôture des journées scientifiques du GFEC
12h10		Déjeuner
13h30		Départ Navette Liège-Guillemins

<i>Contributions Posters</i>	
	<p>Epitaxie des mailles 2D avec le plan de graphène <i>Philippe Laqrange, Mélissa Fauchard, Sébastien Cahen et Claire Hérold</i></p>
	<p>Conditions de dépôt d'une sous-couche SiO₂ sur fibres de carbone pour la croissance des nanotubes de carbone alignés et caractérisations <i>M-P. Nghiem, S. Patel, P. Boulanger, M. Pinault, D. Porterat, C. Reynaud, M. Mayne-L'Hermitte</i></p>
	<p>Synthèse d'hétéro-nanotubes de carbone monoparois (SWCNTs) par plasma d'arc électrique <i>D. Gourari, M. Razafinimanana, M. Monthioux, L. Noé, F. Valensi</i></p>
	<p>Optimisation des électrodes de piles à combustible par fonctionnalisation du support carboné <i>S. Fontana, A. Desforges, T. - T. N'Guyen, N. Hugot, J. - F. Marêché, C. Hérold</i></p>
	<p>Contrôle de la porosité de xérogels de carbone poreux via l'ajout de tensioactifs non-ioniques <i>Alexandre F. Léonard, Jean-Paul Pirard, Nathalie Job</i></p>
	<p>Adsorption du bleu de méthylène sur des xérogels de carbone activés <i>Carlos A. Páez, María S. Contreras, Angélique Léonard, Claudio G. Olivera-Fuentes, Jean-Paul Pirard, Nathalie Job</i></p>
	<p>Suivi par diffusion des rayons X aux petits angles de la formation de gels de résorcinol/formaldéhyde <i>Cedric J Gommès, Nathalie Job</i></p>
	<p>Synthèse du graphène par implantation ionique dans des substrats métalliques <i>Francois Le Normand, C. S. Lee, J.-L. Maurice, C. S. Cojocar, M. Chatelet, M. Chaigneau, D. Muller, C. Speisser, G. Gutierrez</i></p>

*Journées scientifiques annuelles du GFEC
Houffalize 2012*

Contributions Orales



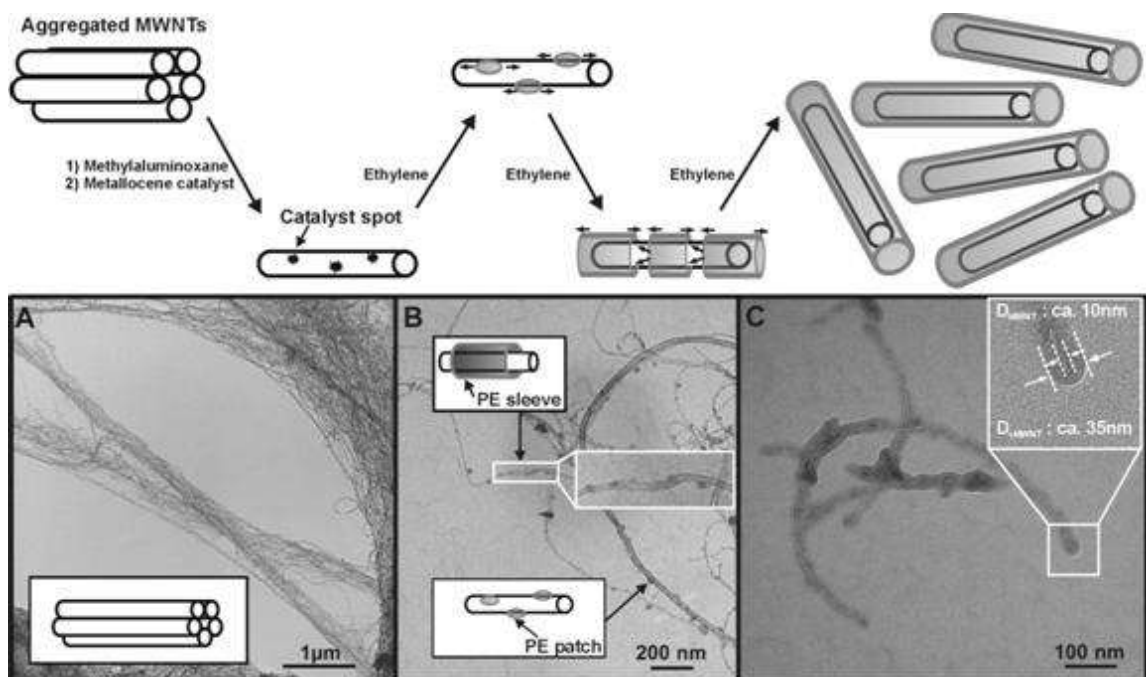
Carbon nanotube/polymer nanocomposites : from controlled surface treatment to high performance materials

Ph. Dubois

Laboratory of Polymeric and Composite Materials, Center of Innovation and Research in
Materials & Polymers, Materia Nova & University of Mons UMONS,
Place du Parc 20, 7000- Mons, Belgium
philippe.dubois@umons.ac.be

Due to their remarkable properties combined with low density, carbon nanotubes (CNT) are more and more considered as reinforcing nanofillers for polymer matrices. However, the key-challenge remains to reach high level of nanoparticle dissociation (i.e., to break down the ropes of aggregated nanotubes) as well as fine dispersion upon melt blending within the selected matrices. Among the various disaggregating strategies studied, we investigate non-covalent (supramolecular) surface treatment of the CNTs allowing for complete deconstruction of the native filler aggregates without any loss of the inherent properties of the electro-conductive nanotubes. Indeed, it is known that more conventional covalent surface treatment of CNTs often reduce their electrical conductivity and other mechanical performances. First we studied the the so-called "polymerization-filling technique" (PFT) for coating the nanotubes with a thin polyolefin layer, which is formed by in situ polymerization process catalyzed directly from the nanofiller surface (see Scheme).

Secondly attention has been drawn on non-covalent functionalization/polymer "grafting" of the nanotube surface via either π - π stacking, cation- π bonding, charge transfer or CH- π interactions. Extent of CNT disaggregation and quality of dispersion in solvents and polymer matrices will be presented as well as some selected applications in fields as versatile as solar cells, electro-conductive bioplastics and anti-biofouling coatings.



Polymerization-filling technique (PFT) for coating the nanotubes with a thin polyethylene layer

Nanotubes de carbone ultracourts : un nouveau type de biomarqueur

Romain Faes^{1*}, Laurent Cognet², Christèle Jaillet-Bartholome¹, Brahim Lounis², Laura Oudjedi², Philippe Poulin¹ et Hassan Saadaoui¹

¹Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS UPR 8641, 115 Avenue Schweitzer, 33600, Pessac, France

²Laboratoire Photonique Numérique et Nanoscience, Université de Bordeaux, 351 Cours de la Libération, 33405, Talence, France
(*email: faes@crpp-bordeaux.cnrs.fr)

Un marqueur optique idéal pour imager les tissus biologiques doit être de taille nanométrique, biocompatible et actif thermiquement ou photosensible, via la photoluminescence ou l'absorption, dans le proche infrarouge. Les nanotubes de carbone ultracourts (NTC) permettraient de combiner toutes ces propriétés et de devenir ainsi un nouveau type de biomarqueur particulièrement efficace.

Nous développons dans ce projet la production et la biofonctionnalisation de NTC ultracourts pour une utilisation comme marqueur proche infrarouge. Notre but est d'obtenir des NTC inférieurs à 10 nm de longueur qui pourraient être visualisés par photothermie [1] ou photoluminescence. Les NTC sont coupés par sonication [2] et utilisation de traitements chimiques [3]. Ensuite, ils sont triés par ultracentrifugation en gradient de densité (DGU) [4]. Différentes fractions sont collectées puis caractérisées par différentes techniques telles que la microscopie à champ de force atomique (AFM), la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie Raman.

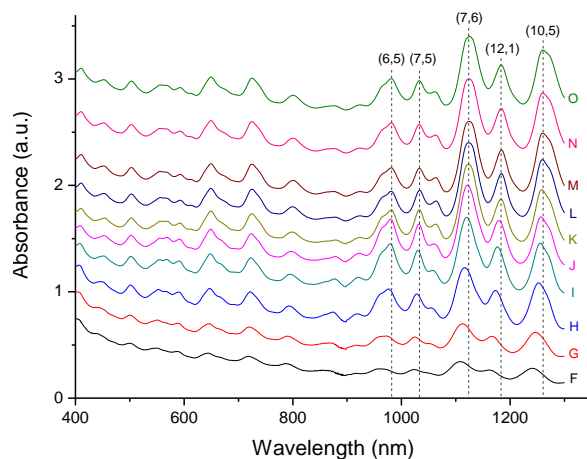


Figure 1. Spectroscopie UV-Visible-IR des différentes fractions de NTC après DGU. La taille des NTC diminue du haut (O) vers le bas (F).

Un déplacement vers les faibles longueurs d'onde des pics d'absorption est observé ce qui montre d'une part un raccourcissement des tubes et d'autre part une sélection efficace. Les clichés AFM indiquent qu'il est possible d'obtenir des NTC dont la longueur est inférieure à 20 nm.

Actuellement, des tests de biofonctionnalisation des NTC sont menés et seront suivis par des analyses photothermiques. Prochainement, des tests biologiques seront réalisés au Laboratoire de la Synapse à Bordeaux pour imager la plasticité synaptique de récepteurs au glutamate.

1. S. Berciaud et al., *Nano Letters*, **7**, 1203 (2007).
2. A. Lucas et al., *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 20599 (2009).
3. B. K. Price et al., *Chemical Materials*, **21**, 3917 (2009).
4. X. Sun et al., *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 6551 (2008).

Enductions électro-conductrices à base de nanotubes de carbone pour des textiles intelligents

Virginie Canart, Filip Govaert, Isabel De Schrijver, Myriam Vanneste, Bernard Paquet

Centexbel, 9052 Zwijnaarde(Gand), Belgique
(*email: vca@centexbel.be)

Les matériaux textiles électro-conducteurs permettent de créer des produits intelligents comme des capteurs, des éléments lumineux, chauffants ou des cellules solaires. Aujourd'hui, la conductivité électrique dans le textile est obtenue soit par intégration de fils métalliques ou de fils métallisés, soit avec des enductions à forte charge déposées directement sur les fils textiles ou en surface du textile. Ces matériaux peuvent créer des problèmes lors de la production, ils sont souvent onéreux et peuvent conduire à une perte des propriétés intéressantes du textile. L'intégration de nanotubes de carbone (NTC) dans des enductions textiles offre des perspectives intéressantes¹ pour obtenir des textiles électro-conducteurs sans perdre les propriétés de base du textile, à savoir légèreté, flexibilité, élasticité, grande surface de contact, confort et facilité d'usage. Les nanotubes de carbone sont légers et offrent des propriétés exceptionnelles en terme de conductivités électrique et thermique, et ceci même à faible concentration.

Ce travail évalue l'usage de nanotubes de carbone dans différents matériaux et pour des applications variées en considérant les NTC comme additifs dans une enduction pour textiles. L'usage de NTC pour des enductions conductrices vise par exemple le remplacement des fils métalliques² dans des produits antistatiques, ils y apportent la légèreté et une meilleure résistance à la corrosion. Une autre application innovante se situe au niveau des textiles intelligents intégrant de l'électronique où les composants électroniques sont directement déposés sur le textile par couches successives, là où l'on intégrait avant des composants électroniques rigides. L'avantage majeur de cette technique de déposition est de conserver les propriétés originelles du textile que sont la flexibilité et l'élasticité, propriétés qui n'étaient que partiellement conservées lors de l'intégration d'éléments rigides à l'intérieur du tissu. Dans cette étude, des enductions textiles ont été réalisées avec différentes quantités de nanotubes de carbone menant à des propriétés de hautes performances. Les formulations de ces enductions ont été préparées avec jusqu'à 20 % de NTC, en se basant sur la masse solide du liant. Une très bonne dispersion des nanotubes a été observée sur toute la surface d'enduction et ceci pour toutes les concentrations de NTC utilisées. Les enductions réalisées ont montré une conductivité électrique qui s'améliorait en fonction de la concentration de NTC. Ce type d'enduction a été utilisé pour développer des prototypes de produits textiles conducteurs d'électricité pour des applications intelligentes. Parmi ces applications, nous citerons des couvertures conductrices, des dispositifs chauffants et des interrupteurs capacitifs. D'autres applications, pour utiliser cette enduction à base de NTC comme électrode conductrice dans des dispositifs électroluminescents, des OLED et des cellules photovoltaïques intégrées au textile, sont à l'étude.

1. Guy Buyle, Isabel De Schrijver, Pieter Heyse, Kristof Stevens, Myriam Vanneste, Luc Ruys, *Newsletter NanoTechItaly*, (2010)

2. Karthik Laxminarayana and Nader Jalili, *Textile Research Journal* 75(9), 670–680 (2005).

Nanotubes de carbone ramifiés

Emeline Remy^{1,*}, Claire Hérold¹, Alexandre Desforges¹, Sébastien Cahen¹, Jean-François Marêché¹, Fabrice Valsaque¹, Sébastien Fontana¹, Jérôme Gleize²,
Brigitte Vigolo¹

¹Institut Jean Lamour, Département CP2S, équipe 205
Faculté des Sciences et Technologies, BP70239
54506 Vandœuvre lès Nancy Cedex, France

²Laboratoire de Chimie Physique - Approche Multi-échelle de Milieux Complexes
(LCP-A2MC), Université de Lorraine, 57078 Metz, France

(*email: Emeline.Remy@ijl.nancy-universite.fr)

Grâce à leurs propriétés exceptionnelles, les nanotubes de carbone (CNTs) sont qualifiés de matériau du futur. Cependant, malgré des recherches intensives ces 20 dernières années, peu de dispositifs ou de nouveaux matériaux à base de CNTs ont pu être commercialisés. La présence d'impuretés, les difficultés de manipulation, de dispersion et de mise en forme de ces nanoparticules sont à surmonter pour pouvoir exploiter leurs propriétés de manière optimale. Pour cela, le développement de traitements chimiques adaptés est très prometteur¹.

Notre travail s'est tout d'abord focalisé sur la purification des échantillons de CNTs. Nous présenterons ainsi la méthode développée pour éliminer sélectivement les impuretés métalliques des échantillons². Elle permet en particulier d'éviter l'endommagement des CNTs.

La deuxième partie de l'étude concerne la mise en forme des CNTs. Un échantillon de CNTs monofeuillets (SWCNTs) se présente sous la forme de faisceaux, enchevêtrés de manière aléatoire, qui peuvent rassembler des centaines de tubes. Une approche originale pour obtenir des dispersions spontanées et stables de SWCNTs consiste à préparer préalablement un composé SWCNTs-métal alcalin en soumettant les CNTs à une vapeur de métal alcalin. Le transfert électronique provoqué par cette réaction de réduction conduit à la dispersion spontanée du sel de CNTs ainsi formé dans un solvant polaire. Le processus observé permet non seulement d'induire une dispersion stable dans le temps mais également un désassemblage partiel des faisceaux de nanotubes³.

Les échantillons ont été caractérisés par microscopie électronique, spectroscopie Raman, analyse thermogravimétrique et volumétrie d'adsorption.

Après élimination du solvant, nous sommes ainsi capables d'obtenir des structures ramifiées originales qui ouvrent des perspectives pour l'élaboration de nouveaux matériaux à base de CNTs. Nous montrerons en particulier que dans ces structures la connectivité entre les nanotubes est fortement favorisée.

1. D. Tasis, N.Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chemical Reviews* **106**, 1105 (2006)
2. G. Mercier, C. Hérold, J.-F. Marêché, S. Cahen, B. Vigolo. European Patent, WO 2012/056184 A2 (2012).
3. B. Vigolo, C. Hérold, J.-F. Marêché, P. Bourson, S. Margueron, J. Ghanbaja, E.McRae. *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 7624 (2009).

Fonctionnalisation covalente de nanotubes de carbone par les xanthates

PENNETREAU Florence*, Riant Olivier, HERMANS Sophie

Université catholique de Louvain (IMCN-MOST) Place L. Pasteur 1 1348
Louvain-la-Neuve, Belgique

(*email: florence.pennetreau@uclouvain.be)

Depuis leur découverte, les nanotubes de carbone fascinent le monde scientifique par leurs propriétés uniques. Cependant, pour pouvoir en tirer pleinement parti, une étape de fonctionnalisation s'impose dans la plupart des cas ^[1,2]. La fonctionnalisation mise en œuvre ici est une fonctionnalisation covalente des parois par voie radicalaire, et ce pour la solidité du lien engendré et l'homogénéité de greffage offerte par cette méthode. La démarche proposée consiste à greffer de façon covalente une fonction xanthate, *via* une réaction déclenchée par un initiateur radicalaire de type peroxyde^[3] (Figure 1).

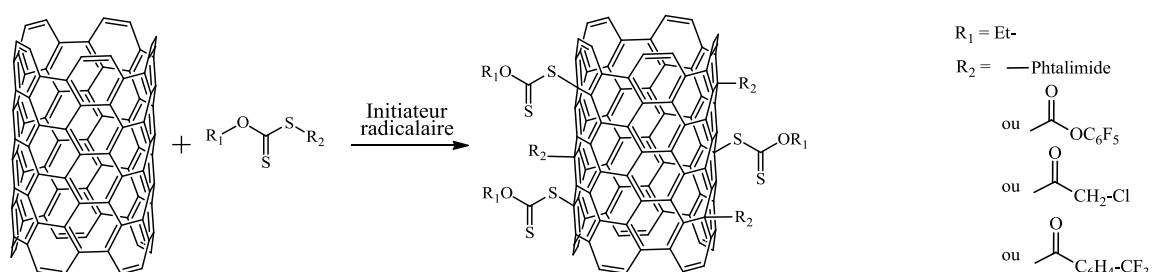


Figure 1 : Réaction générale de greffage d'un xanthate sur nanotubes de carbone

Quatre xanthates présentant des fragments R_2 différents ont été greffés à la surface des nanotubes. La covalence de la liaison a été démontrée par spectroscopie Raman et les taux de greffage évalués par XPS et analyses élémentaires. Dans le meilleur des cas, il a été montré qu'approximativement un atome de carbone de surface sur 11 avait été fonctionnalisé. Après greffage, les fragments soufrés et R_2 ont pu être post-fonctionnalisés: la fonction xanthate a été réduite en thiol pour y fixer des nanoparticules d'or mises en évidence par XPS et TEM et un fragment R_2 de type ester activé a été utilisé pour créer un lien amide avec une amine primaire portant un cluster et ainsi, après thermolyse, obtenir un catalyseur hétérogène bimétallique (Figure 2).

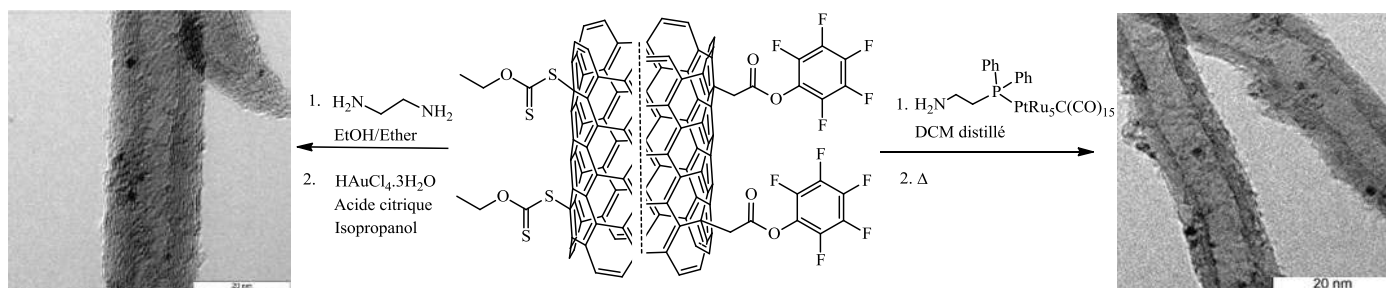


Figure 2 : Post-fonctionnalisation de la partie soufrée (gauche) et du substituant R_2 (droite)

1. P. Singh, S. Campidelli, S. Giordani, D. Bonifazi, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 2214 (2009).
2. S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S. S. Wong, *Adv. Mater.*, **17**, 17 (2005).
3. B. Quiclet-Sire, S. Z. Zard, *Topics in Current Chemistry*, **264**, 201 (2006).

Cheminement des espèces catalytiques lors de la croissance de nanotubes alignés par CVD d'aérosol

C Castro¹, R Fernandez Pacheco², M Pinault¹, O Stephan², C Reynaud¹, M Mayne-L'Hermite^{1*}

1 CEA, IRAMIS, SPAM, Laboratoire Francis Perrin (CNRS URA 2453), 91191 Gif sur Yvette, France.

2 Laboratoire de Physique des Solides (CNRS UMR 8502), Université Paris Sud, 91405 Orsay, France.

(*email: martine.mayne@cea.fr)

La CVD d'aérosol est une variante des méthodes de CVD Catalytique (CCVD ou dépôt chimique en phase vapeur assisté catalytiquement), et consiste à alimenter simultanément le réacteur en source carbonée et précurseur catalytique. Ce procédé permet de synthétiser rapidement des NTC multi-feuillets alignés et exempts de sous-produits [1, 2] qui présentent des potentialités d'applications dans des domaines variés (matériaux composites, membranes, supercondensateurs, capteurs, etc). Contrairement aux méthodes CVD qui mettent en œuvre un pré-dépôt de catalyseur sous forme de couche mince, pour la CVD d'aérosol les particules catalytiques sont générées *in-situ* par germination homogène en phase gazeuse à partir de la décomposition du précurseur métallique (ferrocène) [3]. Nous avons montré que les NTC alignés se formaient via un mécanisme de croissance par la base à partir de ces nanoparticules déposées à la surface du substrat [2, 3], et nous avons mis en évidence une migration des espèces carbonées au travers du tapis de NTC pour alimenter ces particules catalytiques [1]. De plus, la suppression de la source catalytique mène à l'arrêt de la croissance des NTC [1].

Dans le but de contrôler les caractéristiques des NTC, il est extrêmement important de comprendre comment les particules catalytiques agissent lors de la croissance des NTC. Dans ce travail, l'objectif est d'approfondir le cheminement et le comportement des espèces catalytiques à base de fer durant la croissance des NTC alignés par CVD d'aérosol. En particulier, il s'agit de déterminer comment les particules catalytiques formées en permanence en phase gazeuse interagissent au niveau du tapis de NTC pour s'incorporer aux particules catalytiques à la base des NTC de façon à maintenir la croissance des NTC, et d'établir le lien entre ces phénomènes et la formation de nanofils à l'intérieur des NTC [4].

Deux approches combinant des analyses globales et locales des échantillons formés ont été mises en place : une trempe thermique en fin de synthèse de façon à analyser les échantillons au plus proche de leur état pendant la croissance des NTC, et une procédure de synthèse séquencée dans laquelle la nature de la source catalytique a été modifiée lors de chaque séquence (soit ferrocène, soit cobaltocène). Des méthodes d'analyse globale (WDS) et locale (MET et EELS) nous permettent de montrer qu'après leur germination en phase gazeuse, les particules catalytiques cheminent à travers les tapis de NTC pour s'incorporer continuellement aux particules catalytiques responsables de la croissance des NTC et situées à la base des NTC sur le substrat.

1. M. Pinault, V. Pichot, H. Khodja, P. Launois, C. Reynaud, M. Mayne-L'Hermite, *Nano Letters*, **5**, 2394 (2005)
2. M. Pinault, M. Mayne-L'Hermite, C. Reynaud, V. Pichot, P. Launois, D. Ballutaud, *Carbon*, **43**, 2968 (2005)
3. C. Castro, M. Pinault, S. Coste-Leconte, D. Porterat, N. Bendiab, C. Reynaud, M. Mayne-L'Hermite, *Carbon*, **48**, 3807 (2010)
4. V. Heresanu, C. Castro, J. Cambedouzou, M. Pinault, O. Stephan, C. Reynaud, M. Mayne-L'Hermite, P. Launois, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 7371 (2008).

Dispersion des nanotubes de carbone dans un polymère nanocomposite: percolation et diffusion induites par photo absorption

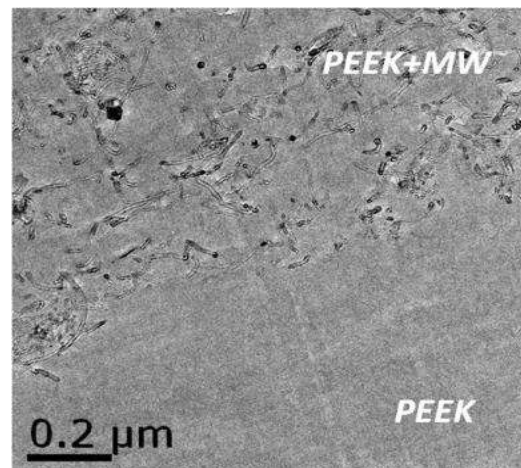
V. Tishkova, E. Pavlenko, P. Puech, W.S. Bacsa*

CEMES, UPR-8011 CNRS, Université de Toulouse III, F-31055 Toulouse, France

(*email: wolfgang.bacsa@cemes.fr)

La conductivité électrique des nanocomposites nanotubes/polymères peut varier de plus de 15 ordres de grandeur selon la concentration en nanotubes dans la matrice de polymère. La maîtrise de la dispersion des nanotubes dans la matrice est, par conséquent, essentielle pour contrôler la conductivité électrique de ces nanocomposites. Il s'ensuit que la charge en nanotubes, que l'on cherche à optimiser pour réduire le coût de production des nanocomposites, a de fortes incidences sur leur comportement physique. Actuellement, la forte tendance des nanotubes à s'agréger limite l'application de ce type de composites. Les agrégats de nanotubes forment des faisceaux, et l'enchevêtrement de ces faisceaux forme des structures complexes. Ces structures dépendent fortement du type de tubes, de leur distribution en tailles (diamètre, longueur), ainsi que de la présence d'éventuelles impuretés. L'introduction contrôlée de nanotubes dans une matrice de polymère reste problématique malgré les nombreux développements méthodologiques réalisés. A ce jour, on contrôle encore très peu la dispersion des nanotubes et leur percolation dans un polymère. Tout en étudiant le mouillage des nanotubes avec un polymère thermoplastique (PEEK), dont les groupes aromatiques sont tout à fait compatible avec la structure de la surface des nanotubes, nous avons étudié la diffusion des nanotubes dans le polymère par microscopie électronique en transmission, spectroscopie Raman [1] et microscopie optique *in situ*. Nous observons que les nanotubes se dispersent spontanément dans le polymère et forment des domaines homogènes dépassant plusieurs dizaines de micromètres. La différence de comportements constatée selon la nature des tubes (mono, bi, ou multiparois) dans le polymère nous a conduits à chercher une explication quant à la formation de ces dispersions homogènes. Une explication plausible pourrait venir des propriétés électriques très différentes des nanotubes et du polymère. Les nanotubes sont en effet des antennes idéales pour le rayonnement infrarouge, suggérant que la forte absorption optique des nanotubes favorise la diffusion des molécules sur la surface des nanotubes. Cette diffusion exaltée à la surface aurait pour conséquence de désagglomérer les nanotubes.

Image en microscopie électronique par transmission à faible grandissement d'un polymère PEEK à l'interface entre une zone contenant des nanotubes (en haut) et une zone n'en contenant pas.



[1] V. Tishkova, G. Bonnet, F. Pont, B. Gautier, P.H. Cadaux, P. Puech, and W. Bacsa, Uniform dispersion of nanotubes in thermoplastic polymers through thermal annealing, *soumis* (2012).

Interaction du Carbone avec des nanoparticules métalliques: solubilité, mouillage ... et parfois, croissance de nanotubes

M. Diarra ^{1,2}, A. Zappelli ¹, H. Amara ², F. Ducastelle ², C. Bichara ¹

(1) Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille – CNRS et Aix Marseille Université – Marseille - France

(2) Laboratoire d'Etude des Microstructures – CNRS et ONERA – Chatillon - France
(*email: adresse email de l'auteur correspondant)

L'étude des mécanismes de croissance des nanotubes de carbone par CCVD amène à aborder des questions fondamentales concernant le comportement de nanoparticules métalliques en présence de carbone dont l'importance dépasse ce sujet. Au vu de la littérature, il est ainsi très difficile de savoir si, dans le cas d'un métal affichant une solubilité limitée de carbone en bulk, comme le Ni, cette solubilité va augmenter ou diminuer lorsque la taille de la nanoparticule diminue à des échelles nanométriques. De même, à conditions extérieures données, la tendance à encapsuler le métal par une couche de C (cokage) augmente-t-elle ou diminue-t-elle, en fonction de la taille ?

Nous répondons à ces questions par la simulation numérique à l'échelle atomique, basée sur un modèle d'interaction Ni-C en liaisons fortes [1, 2]. Par des simulations de Monte Carlo dans le grand ensemble canonique [3], nous calculons les isothermes de sorption de C sur des agrégats de Ni de différentes tailles (jusqu'à 807 atomes, soit près de 3 nm de diamètre) et à différentes températures. Nous montrons par ailleurs que les propriétés de mouillage de ces agrégats de Ni au contact d'un feuillet de carbone sp² (paroi de nanotube ou graphène) varient fortement avec la fraction de carbone dissous. Ceci a des conséquences importantes sur les mécanismes de croissance de nanotubes de carbone et de graphène sur catalyseur métallique [4, 5].

1. H. Amara, J. M. Roussel, C. Bichara, J.-P. Gaspard and F. Ducastelle, *Phys. Rev. B* **79**, 014109 (2009).
2. J. H. Los, C. Bichara and R. Pellenq, *Phys. Rev. B* **84**, 085455 (2011).
3. H. Amara, C. Bichara and F. Ducastelle, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 056105 (2008).
4. M.-F. C. Fiawoo, A.-M. Bonnot, H. Amara, C. Bichara, J. Thibault-Pénisson and A. Loiseau, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 195503 (2012).
5. M. Diarra, A. Zappelli, H. Amara, F. Ducastelle et C. Bichara, soumis à *Phys. Rev. Lett.* (2012).

Synthèse de MWNT dans un réacteur continu incliné rotatif à lit mobile par procédé CCVD

Sigrid Douven^{*a}, Sophie L. Pirard^a, Fang-Yue Chan^{a,b}, René Pirard^a, Georges Heyen^c, Jean-Paul Pirard^a

(a) Département de Chimie appliquée, Université de Liège, B6a, B – 4000 Liège, Belgium

(b) Nanocyl S.A., Rue de l'essor 4, B – 5060 Sambreville, Belgium

(c) Laboratoire d'Analyse et de Synthèse des Systèmes Chimiques, Université de Liège, B6a, B – 4000 Liège, Belgium

(*email: S.Douven@ulg.ac.be)

Dans cette étude, des nanotubes de carbone multi-parois (MWNT) ont été produits dans un réacteur continu incliné rotatif à lit mobile par décomposition catalytique du méthane sur un catalyseur bimétallique Ni-Mo/MgO dont l'activité catalytique reste constante au cours du temps. Un modèle basé sur la méthodologie du génie chimique a été utilisé pour estimer les performances du réacteur (1). Les hypothèses du modèle ont été vérifiées et une étude cinétique a permis d'obtenir l'expression de la vitesse de réaction nécessaire à la modélisation du procédé. Au niveau du procédé, deux objectifs opposés peuvent être atteints selon les propriétés d'usage des nanotubes produits. Le premier objectif est d'atteindre un faible degré de pureté (90%) correspondant à une production horaire élevée et le second objectif est de produire des nanotubes de carbone de grande pureté (97.7%) correspondant à une productivité spécifique élevée. Ces deux objectifs sont opposés car une productivité spécifique élevée est atteinte pour un long temps de séjour tandis qu'un temps de séjour court est favorable à une production horaire en carbone élevée. Dans un premier temps, des équations approximatives ont été utilisées pour déterminer les conditions opératoires permettant d'atteindre ces deux objectifs. Dans un second temps, ces conditions opératoires ont été utilisées dans la modélisation. Les résultats expérimentaux ont été comparés à ceux obtenus par le modèle. Les résultats de la modélisation sont en accord avec les résultats obtenus expérimentalement. Les équations approximatives permettent d'estimer le temps de séjour en fonction de l'objectif poursuivi mais surestiment légèrement la productivité spécifique (2).

1. S.L. Pirard, C. Bossuot, J.-P. Pirard, *AIChE J.*, **55**, 675 (2009).

2. S. Douven, S.L. Pirard, F.-Y. Chan, R. Pirard, G. Heyen, J.-P. Pirard, *Chem. Eng. J.*, **188**, 113 (2012).

Les Nanotubes de Carbone dans les composites, solutions commerciales actuelles et futures

Julien Amadou*

R&D Manager

Nanocyl SA, rue de l'Essor 4, 5060, Sambreville, Belgique

(*email: julien.amadou@nanocyl.com)

Depuis leur « découverte » par Iijima en 1991, les nanotubes de carbone ont été intensément caractérisés et étudiés, leur promettant un intérêt certain dans un grand nombre d'applications clés. Certaines de ces applications ont déjà été abandonnées d'autres ont émergées et dans le même temps les capacités de production et la compétition ont permis une diminution du prix des CNTs d'un facteur 1000. 20 ans après cette découverte, l'utilisation des nanotubes monoparois reste marginale alors que les capacités de production annoncées en nanotubes multiparois dépassent déjà le millier de tonnes par an.

En tant que producteur de nanotubes de carbone et solutions à base de nanotubes de carbone, Nanocyl participe au développement et à l'utilisation des nanotubes dans les applications d'aujourd'hui et de demain. L'objectif de cette communication est de donner quelques réponses à la question qui généralement se pose : « quels sont les domaines d'applications dans lesquels les nanotubes de carbone sont déjà utilisés et sont économiquement viables ? »

Stabilité thermique des nanocarbones fluorés

E. Disa^{a,b}, K. Guérin^{a,b}, M. Dubois^{a,b}, A. Hamwi^{a,b}

^a Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France

^b CNRS, UMR 6296, ICCF, BP 80026, F-63171 Aubière, France

Dans cette étude, deux types de nanocarbones ont été fluorés selon deux modes de fluoration différents. La première voie de fluoration employée fait intervenir un flux gazeux de fluor moléculaire F_2 (fluoruration directe) alors que la seconde méthode s'appuie sur la décomposition thermique d'un agent fluorant solide TbF_4 (fluoruration contrôlée). Ces deux types de fluoration sont effectués à haute température dans le but de former des liaisons C-F covalentes. Deux matrices nanocarbonees sont étudiées : une structure fermée, matérialisée par les nanofibres de carbone (CNFs) et une structure ouverte représentée par les nanodisques/nanocônes de carbone (CNDs). Nous avons démontré que les deux modes de fluoration utilisés ont des effets différents sur chacune de ces matrices. En effet, la fluoruration contrôlée par TbF_4 aboutit à une dispersion homogène des atomes de fluor dans l'ensemble du volume des CNFs, mais également au sein du réseau carboné des CNDs. Toutefois, il est important de souligner que pour cette structure ouverte quelques disques centraux non fluorés sont conservés. Dans le cas d'une fluoruration directe par F_2 , seuls les tubes externes des CNFs sont fluorés, laissant ainsi intact un noyau de tubes carbonés. Pour les nanodisques, la répartition des atomes de fluor selon une fluoruration directe se fait de la même manière que pour une fluoruration par TbF_4 mais avec une répartition moins homogène du fluor à la surface des disques. A l'aide d'analyses thermogravimétriques ATG, nous avons étudié la stabilité thermique des nanocarbones fluorés pour différents taux de fluoration. Le tableau 1 fournit la liste des divers échantillons étudiés mais également leur taux de fluoration, i.e. le rapport atomique F/C, et leur température de décomposition de la liaison C-F, notée T_{C-F} . Il s'agit à travers cette étude d'étudier les différences d'un point de vue thermique entre fluoruration directe (F_2) et contrôlée (TbF_4) appliquées d'une part à une structure ouverte (CNDs) et d'autre part à une structure fermée (CNFs). Pour cela, des caractérisations texturales et structurales telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), et la RMN du solide (^{19}F , ^{13}C) sont utilisées.

Tableau 1 : Echantillons étudiés par ATG avec leur taux de fluoration F/C et leur température de décomposition de la liaison C-F T_{C-F}

Sample NFC (F_2)			Sample NFC (TbF_4)			Sample CND (F_2 -D) (TbF_4 -C)		
F/C	$T_{C-F} (^{\circ}C) \pm 1^{\circ}C$		F/C	$T_{C-F} (^{\circ}C) \pm 1^{\circ}C$		F/C	$T_{C-F} (^{\circ}C) \pm 5^{\circ}C$	
0.06	403	F-380	0.12		T-420	0.70	521	C-500
0.15	403	F-405	0.56	435	T-450	0.95	569	C-550
0.59	464	F-428	0.70	422	T-480	0.78	520	D-480
0.74	470	F-450	0.91	475	T-500	0.96	520	D-500
0.86	480	F-465	0.95	475	T-550			
0.90	464	F-472						

Effet de la chimie de surface des nanofibres de carbone sur l'adsorption des protéines

Helena Marques-Knopf*, Joseph Dentzer, Roger Gadiou, Cathie Vix-Guterl

Institut de Sciences de Matériaux de Mulhouse – LCR-CNRS 7228, 15 Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse, France
(*email: helena.marques@uha.fr)

Parmi les nouveaux matériaux carbonés émergents, les nanofibres de carbone (NFC) sont considérées comme de bons précurseurs potentiels pour la production d'adsorbants à haute performance. Ces matériaux étant constituées d'empilements de cônes de graphène empilés orthogonalement à l'axe de la fibre, type « arête de poisson », ils devraient offrir à l'agent activant une densité superficielle de sites d'adsorption très supérieure à celle des nanotubes [1]. Par ailleurs, ces nanofibres présentent un intérêt académique de par leur structure ordonnée aux différentes échelles concernées par l'adsorption [2]. L'adsorption des protéines sur une surface de carbone joue un rôle important pour la recherche sur les applications dans les domaines médicaux ou de l'énergie [3]. L'objet du présent travail était de développer de nouveaux matériaux adsorbants à base de nanofibres de carbone à texture et chimie de surface contrôlée, d'analyser l'influence de la chimie de surface sur l'adsorption de l'albumine.

Les nanofibres sont élaborées par méthode CVD sur un catalyseur de Ni déposé sur graphite broyé de façon contrôlée. Le traitement CVD est réalisé à 600°C sous flux de C_2H_4/H_2 (4:1) et sous une pression de 400 hPa. Elles sont ensuite soumises à un traitement d'oxydation à 500°C pendant 10 minutes (NFC_O₂) ce qui permet de purifier le matériau et d'augmenter la surface BET de 83 à 131 m²/g. La chimie de surfaces de ces fibres est modifiée par traitement avec H₂O₂(NFC_H₂O₂) and réduction sous H₂ (NFC_H₂). L'observation par TEM permet d'identifier que leur structure est majoritairement de type arête de poisson avec un diamètre de fibre moyen de 200 nm. L'adsorption de protéines (albumine) sur la surface de carbone est mesurée par Désorption Programmée en Température couplé à un spectromètre de masse (TPD-MS), ce qui permet une quantification directe des protéines adsorbée sur un matériau poreux [3,4].

A partir des analyses par TPD-MS on observe que NFC_H₂O₂ présente l'un pic de désorption de CO₂ lié à la décomposition des groupes carboxyliques, alors que NFC_O₂ ne dispose que de fonctions oxygénées de type éthers ou semi-quinones. NFC_H₂ ne possède quasiment pas de groupements oxygénés. NFC_H₂, qui présente un caractère hydrophobe, a une capacité d'adsorption des protéines plus faible que NFC_O₂, comme prévu. L'introduction des groupes carboxyles sur la surface de NFC inhibe l'adsorption des protéines. La meilleure capacité d'adsorption est donc observée pour les nanofibres de carbone soumises à un traitement d'oxydation NFC_O₂.

Références

- [1] Zhu Y., Sui Z., Zhao T., Dai Y., Cheng Z., Yuan W. Modeling of fishbone-type carbon nanofibers: a theoretical study. *Carbon* 2005; 43: 1694-1699.
- [2] Luxembourg D., Py X., Didion A., Gadiou R., Vix-Guterl C., Flamant G. Chemical activations of herringbone-type nanofibers. *Micro.Meso. Mat.* 2007; 98: 123-131.
- [3] Gadiou R., dos Santos E., Vijayaraj M., Anselme K., Dentzer J., Soares G., Vix-Guterl C. Temperature-programmed desorption as a tool for quantification of protein adsorption capacity in micro- and nanoporous materials. *Colloids Surf. B* 2009; 73: 168-174.
- [4] Vijayaraj M., Gadiou R., Anselme K., Ghimbeu C., Vix-Guterl C., Orikasa H., Kyotani K., Ittisanronnachai S. The Influence of Surface Chemistry and Pore Size on the Adsorption of Proteins on Nanostructured. *Carbon Materials, Adv. Funct. Mater.* 2010; 20: 2489-2499.

Et si on parlait Gaz de Schistes...

Perspectives pour la Science des Carbones Poreux

Roland J.-M. Pellenq^{1,2,3}

¹ Department of Civil and Environmental Engineering, Massachusetts Institute of Technology, 77 Massachusetts Ave. Cambridge, MA, USA

² Centre Interdisciplinaire des Nanosciences de Marseille, CNRS and Aix-Marseille Université, Campus de Luminy, 13288 Marseille cedex 09, FRANCE

³ <MSE>², the CNRS-MIT Joint laboratory, MIT Cambridge, USA
(*email: pellenq@mit.edu)

L'abondance des formations géologiques appelées schistes contenant du méthane (et autres alcanes) en Europe (notamment en France, en Pologne...) ou aux Etats-Unis (de la côte Est à la côte ouest) est potentiellement une révolution énergétique qui peut à terme donner à ces pays leur indépendance énergétique vis-à-vis des combustibles fossiles et ce sans les contraintes du nucléaire sur le long terme (vieillesse des centrales et entreposage des déchets) ou des énergies renouvelables comme l'éolien ou le solaire avec leur caractère intermittent et les difficultés inhérentes au stockage de l'énergie. De plus, la combustion du méthane, éthane, propane,... extraits de cette ressource que l'on peut qualifier de « propre », est compatible avec la réduction des émissions de CO₂. Dans ces "schistes", ces molécules sont en fait prisonnières dans le kérogène lui-même enchâssé dans une matrice inorganiques (silice, argiles, carbonates). Les poches de kérogène ne sont pas connectées entre elles (voir Figure 1); le milieu est globalement de très faible perméabilité de l'ordre du nanoDarcy.

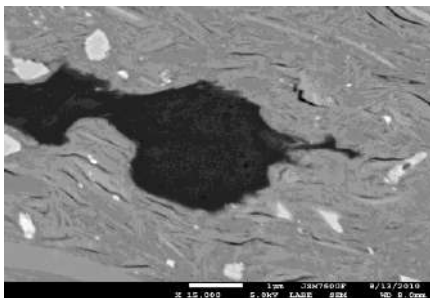


Figure 1 : Une image de microscopie électronique d'un "gas-shale". Les poches noires sont du kérogène ; les zones grises, de l'argile

Le procédé industriel actuel pour accéder à la ressource de ces formations géologiques est basé sur la fracturation du sol à des profondeurs d'environ 3 km et utilise d'importantes quantités d'eau mélangée à du sable (99% de la composition du fluide de fracturation) pour relier les poches de kérogène entre elles. Simple à concevoir, ce procédé n'est ni efficace (rendement de l'ordre de quelques pourcents), ni propre par la quantité d'eau utilisée, par le choix des additifs chimiques, par la qualité du scellement (cimentage) des puits d'exploitation (cf le film « Gasland »).

Définir la « bonne » pratique d'ingénierie nécessite la mise d'une stratégie de recherche en Physico-Chimie/Mécanique dites « bottom-up » dans laquelle on passe les « bons paramètres » calculés/mesurés à l'échelle nanométrique par le physicien ou du chimiste à l'échelle du dessus, celle de la micromécanique, maîtrisée par le mécanicien des sols et/ou des fluides. Dans cet exposé, je donnerai quelques pistes sur comment appréhender la texture du kérogène à différentes échelles et le lien avec la thermodynamique et les propriétés de transport du méthane confiné.

Solutions et films de graphène

Yu WANG, Alain PENICAUD

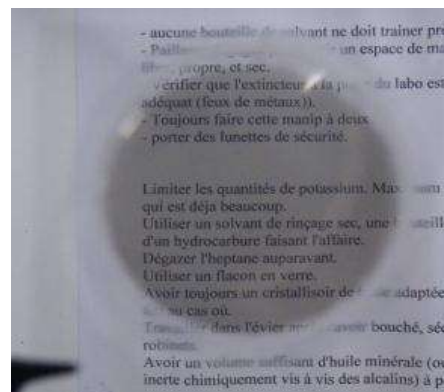
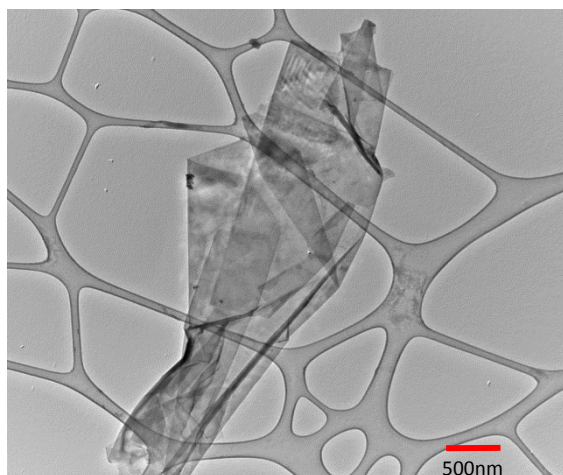
Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS, Université de Bordeaux, 33600 Pessac,
France

(*email: wang@crpp-bordeaux.cnrs.fr)

Il existe à l'heure actuelle un effort conséquent de recherche sur des méthodes de préparation de graphène à grande échelle, capables de remplacer les méthodes d'exfoliation mécanique ou de traitement thermique de carbure de silicium.

Récemment, une méthode pour disperser des graphènes dans un solvant organique sans appliquer d'ultrasons ni utiliser de tensioactifs a été développée au CRPP¹⁻³. Cette recherche est consacrée à l'étude des solutions de graphène chargé négativement à partir de composés d'intercalation du graphite. Des composés d'intercalation du graphite sont obtenus à partir de graphite réduit par un métal alcalin, typiquement du potassium. Ensuite, les composés sont exfoliés dans des solvants organiques pour préparer des solutions de graphène. Du point de vue thermodynamique, ce processus est spontané et conduit à des solutions stables, si protégées de l'air². Différentes techniques de caractérisation ont été employées pour identifier le graphène en solution.

D'autre part, les graphènes ont été déposés sur substrat afin de les caractériser. Enfin des films minces continus de graphène ont été réalisés et les études préliminaires effectuées sur ces films seront présentées.



1. C. Vallés et al., J. Am. Chem. Soc., 130, 15802 (2008).
2. A. Catheline et al., Chemical Communications, 47, 5470(2011).
3. A. Catheline et al., Soft Matter, 8, 7882 (2012).

Influence d'un additif carboné sur les performances énergétiques d'une nanothermite.

A. Bach^{1,2}, P. Gibot¹, D. Spitzer¹, R. Gadiou^{2*}

1. Laboratoire Nanomatériaux pour Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes (NS3E, CNRS/ISL UMR 3208), Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL) 68301, Saint-Louis, France
2. Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M, CNRS/UHA LRC 7228), 68057, Mulhouse, France
(*email: roger.gadiou@uha.fr)

Une thermitte est un mélange énergétique constitué d'un métal réducteur et d'un oxyde dont la réaction d'oxydoréduction fortement exothermique peut atteindre des températures avoisinant 7000 K suivant les systèmes¹. Une nanothermite est le terme désignant une thermitte élaborée exclusivement à partir de nanopoudres de métal et d'oxyde. Une nanothermite est plus réactive et plus énergétique qu'une thermitte classique² : augmentation de la vitesse de combustion, réduction du délai d'allumage et de l'énergie d'activation. Cependant, elle est également plus sensible aux stimuli mécaniques (choc, friction) et électriques (décharges électrostatiques) pouvant amorcer la réaction de combustion. Cette sensibilisation accrue est un frein au développement industriel des nanothermites dans des applications civiles ou militaires telles que : amorces de munitions, micropropulseurs, système générateur de gaz pour airbags... Siegert et al.³ ont réussi à désensibiliser une nanothermite Al/MnO₂ par précipitation de l'oxyde au sein de nanotubes de carbone. Cependant cette approche a conduit à une perte drastique des propriétés pyrotechniques.

L'étude qui sera présentée concerne la thermitte Al/WO₃ auquel un additif carboné a été ajouté en vue de désensibiliser ce mélange énergétique tout en lui assurant un maintien des propriétés pyrotechniques. L'idée est de mettre à profit les propriétés de lubrification et de conductivité électrique du graphite. Il s'agit ici de nanoparticules de noir de carbone V3G graphitisées à 2300°C ayant une structure de type cœur-coquille (cœur carboné et coquille graphitique). Les premières expériences mettent en évidence une désensibilisation (à la friction notamment) de la thermitte Al/WO₃ tout en améliorant ses propriétés pyrotechniques; réduction du délai d'allumage et maintien de la vitesse de combustion.

1. S.H. Fischer, M.C. Grubelisch, *32nd Joint Propulsion Conference*, **1**, 1 (1996).
2. M.L. Pantoya, J.J. Granier, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **30**, 53 (2005).
3. B. Siegert, M. Comet, O. Muller, *Journal of Physical Chemistry*, **114**, 19562 (2010).

Estimation du temps de percement de filtres à gaz sur base de charbons actifs

Peter Lodewyckx*

Dept. de Chimie, Ecole Royale Militaire, 30 Av. de la Renaissance, B-1000 Bruxelles,
Belgique

(*email: Peter.Lodewyckx@rma.ac.be)

Des filtres à gaz à base de charbons actifs sont utilisés dans plusieurs applications, notamment dans la protection de l'environnement (industrie) et la protection respiratoire collective et individuelle (industrie, milieu militaire, protection civile). L'importance de savoir estimer le temps de vie de ces filtres est évident : remplacer les filtres après chaque usage n'est guère intéressant d'un point de vue économique tandis qu'un usage (trop) prolongé pose des risques pour l'environnement ou l'utilisateur. Le vrai défi étant de savoir estimer le temps possible d'utilisation, c.-à-d. le temps jusqu'au percement, dans des conditions réelles d'utilisation. Ceci implique une bonne compréhension de l'influence de paramètres environnementaux tels que le débit respiratoire, la température et l'humidité de l'air ambiant, la présence d'autres gaz, etc....

La base du modèle est l'équation de Wheeler-Jonas :

$$t_b = \frac{M \cdot W_e}{Q \cdot C_{in}} - \frac{W_e \cdot \rho_b}{k_v \cdot C_{in}} \ln \left[\frac{C_{in} - C_{out}}{C_{out}} \right]$$

Les différents paramètres environnementaux induisent une variation de certaines « constantes » de cette équation comme la capacité W_e , le coefficient de transfert massique k_v , le débit Q et la concentration d'entrée C_{in} .

Afin de pouvoir estimer l'influence de l'humidité, le modèle nécessite l'isotherme de la vapeur d'eau sur le charbon actif. Cette dernière n'étant pas toujours disponible, nous avons étudié l'adsorption de la vapeur d'eau. Ceci résulte en un nombre d'équations prédictives pour estimer l'isotherme d'eau à partir de paramètres du charbon actif déterminables indépendamment.

L'ensemble des équations prédictives de l'isotherme de l'eau, combiné avec les estimations de l'influence des paramètres environnementaux sur les différentes variables de l'équation de Wheeler-Jonas, devraient permettre une bonne estimation du temps de percement de filtres en toutes circonstances.

Etude de dépôt de phosphates de calcium sur des tissus de fibres de carbone activées pour des applications biomédicales

Q.Picard¹, J.Chancolon¹, S.Delpeux¹, F. Fayon², S. Mikhalovski³, S. Bonnamy^{1*}

¹CRMD, CNRS / Université d'Orléans, 1B rue de la Férellerie, 45071 Orléans Cedex 2

²CEMHTI, CNRS, 1D Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2

³School of Pharmacy and Biomolecular Sciences, University of Brighton, Brighton,,UK

(*email: sylvie.bonnamy@cnrs-orleans.fr)

L'os est une structure dynamique qui possède la propriété de se renouveler et de se reconstruire. Les capacités de régénération sont cependant limitées et il arrive dans certaines circonstances qu'un comblement osseux soit nécessaire pour obtenir une reconstruction complète de la zone altérée.

Les tissus de fibres de carbone activées sont bio-inertes, souples et possèdent une architecture poreuse multi-échelles. Les caractéristiques du tissu combinées à un revêtement phosphocalcique bioactif vont permettre une ostéointégration de ce pansement qui va améliorer la régénération osseuse. L'hydroxyapatite (HAP) est une céramique du type phosphate de calcium dont la composition chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ est proche de celle de la phase minérale de l'os. De plus, la capacité de substitution des ions phosphates et hydroxyles, notamment des ions hydrogénophosphates et carbonates est connue pour augmenter la bioactivité du matériau. L'objectif du présent travail est de déposer un phosphate de calcium par synthèse in situ sur des tissus de fibres de carbone activées et d'étudier les caractéristiques du dépôt et ces interactions avec le tissu.

Trois méthodes de dépôts ont été mises en œuvre : sol-gel, sono-électrochimique et co-précipitation. La voie sol-gel consiste en un processus de polymérisation inorganique dans une solution éthylque de précurseurs calciques et phosphates issus respectivement du nitrate de calcium tétrahydraté ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et d'acide phosphorique (H_3PO_4). Après imprégnation du tissu de carbone dans cette solution, un traitement thermique est réalisé sous une atmosphère inerte d'azote afin de densifier la céramique. La méthode de sono-électrodéposition permet la précipitation des ions calcium et phosphates issus respectivement du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et du dihydrogénophosphate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Cette précipitation, réalisée à la surface d'une électrode de travail sur laquelle est fixé le tissu de carbone, est initiée par les ions hydroxyles obtenus par hydrolyse de l'eau sous l'action d'un courant cathodique. Les ultrasons permettent d'améliorer l'homogénéité d'épaisseur du dépôt. La méthode de co-précipitation utilise les mêmes précurseurs que pour la voie électrochimique, mais dans ce cas la précipitation est initiée par l'ajout d'ammoniaque. Le tissu imbibé est ensuite fritté sous azote pour densifier la céramique.

Les dépôts sont caractérisés par IRTF, MEB et MET associées à la microanalyse X (EDX), ainsi que par RMN en rotation à l'angle magique (RMN). Des dépôts plus homogènes sont obtenus par sono-électrodéposition. Dans ce cas les dépôts sont polyphasés avec la présence d'une phase majoritaire d'HAP carbonatée ainsi que d'une phase de phosphate tricalcique β (β -TCP) de formule $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ identifiées par IRTF et RMN. Ces données seront corrélées à des mesures d'absorption réalisées sur les tissus avant et après dépôt et seront complétées par des tests biologiques de biocompatibilité et de bioactivité cellulaire.

1. Q. Picard, J. Chancolon, S. Delpeux, S. Mikhalovski, S. Bonnamy. *Calcium phosphate coatings on activated carbon fiber cloth for their use as biomedical material*. Carbon 2012, Cracovie, Pologne.

Rôle du pyrocarbone déposé sur graphite souple sur la qualité photovoltaïque des plaques de silicium produites par le procédé RST

C. Bigot, S. Bonnamy, J. Chancolon, C. Belouet

Solarforce, 1, rue du Dauphin, 38300 Bourgoin-Jallieu, France
CRMD-CNRS, 1B rue de la Férollerie, 45071 Orléans-cedex 2
(*email: carole.bigot@solarforce.fr, sylvie.bonnamy@cnsr-orleans.fr)

Le procédé RST (Ribbon on Sacrificial Template) est parmi les technologies de production du silicium cristallin une des voies capables de réduire le coût de la plaque de silicium d'un facteur 3 par rapport à la voie classique de production par lingot. Ce procédé consiste à utiliser comme substrat un ruban de graphite souple constitué de paillettes de graphite expansées et laminées. Ce ruban préalablement revêtu de pyrocarbone est tiré verticalement à travers une fente dans un creuset de silicium liquide. Par capillarité, le silicium forme un ménisque sur le ruban composite et une fine couche de silicium cristallise (entre 60 et 150 μm d'épaisseur) de part et d'autre des deux faces. Après brulage du carbone, les deux plaques de silicium sont récupérées pour la fabrication des cellules photovoltaïques.

Afin d'éviter toute réaction entre le silicium et le graphite, un pyrocarbone de type laminaire rugueux est déposé sur la surface du ruban par CVD à haute température et sous pression réduite. Cette étude présente les caractéristiques de cette couche et l'impact de la morphologie du ruban de graphite souple sur sa texture.

Différents types de réactivité résiduelle du ruban de carbone avec le silicium liquide sont observés [1] ; ils donnent naissance à des grains de SiC macroscopiques (diamètre de l'ordre de 100 μm) résultant de l'infiltration du silicium dans le graphite souple, des nodules de SiC microscopiques (diamètre compris entre 500 nm et 1 μm) résultant de l'attaque du pyrocarbone à la jonction entre « grains » et un film de SiC (d'environ 500 nm d'épaisseur) à l'interface pyrocarbone-silicium .

L'origine de ces différentes réactions ainsi que leur impact dans la pollution du bain et des couches de silicium est discutée. Les voies d'amélioration possibles sont présentées.

1. M. Monville, S. Bonnamy, M. Schowalter, C. Belouet, Carbon'09 Conference on Carbon, Biarritz, June14-19, 2009.

Etude d'un procédé de décontamination du carbone 14 des graphites nucléaires par carboxy-gazéification

Justin PAGEOT^{1,2,3}, Lionel GOSMAIN¹, Jean-Noël ROUZAUD²,
Laurence PETIT³, Laurent PETIT⁴

¹CEA Saclay, DEN/DANS/DMN/SEMI/LPCMI, 91191 GIF SUR YVETTE Cedex France

²Laboratoire de Géologie de l'Ecole Normale Supérieure (UMR CNRS 8538)
24, rue Lhomond 75231 PARIS Cedex 5 France

³Andra, 1-7 rue Jean Monnet, 92298 CHATENAY MALABRY Cedex France

⁴EDF R&D, Site des Renardières, 77818 MORET-SUR-LOING Cedex France

(*email: justin.pageot@cea.fr)

Le graphite est une forme bien connue du carbone qui a été utilisée entre 1956 et 1994 comme modérateur de neutrons dans les réacteurs nucléaires français de type uranium naturel graphite gaz (UNGG). En effet, le graphite possède de bonnes propriétés mécaniques et thermiques et absorbe peu les neutrons. Mais, avec la possibilité d'enrichir l'uranium et d'exploiter la technologie des réacteurs à eau pressurisée (REP), les réacteurs UNGG ont progressivement été arrêtés en France. Aujourd'hui, tous ces réacteurs UNGG sont à l'arrêt et en cours de démantèlement, ce qui a généré d'importantes quantités de déchets radioactifs, dont 23 000 tonnes de graphite irradié. Ces déchets de graphite sont classés comme des déchets de faible activité et à vie longue (FAVL) et contiennent en particulier deux radionucléides à vie longue importants pour leurs gestions à long terme : le carbone 14 et le chlore 36, qui rendent difficile la gestion de ces déchets nucléaires. A l'heure actuelle, plusieurs scénarios de gestion à long terme des déchets de graphite sont étudiés dont le traitement préalable au stockage.

Lors du congrès Carbon 2011, à Shanghai, Jean-Noël Rouzaud et son équipe du Laboratoire de Géologie de l'ENS ont proposé une solution de traitement consistant à gazéifier du graphite nucléaire à l'aide de dioxyde de carbone afin d'en extraire sélectivement le carbone 14 [1]. Ce traitement est basé sur l'équilibre de Boudouard ($C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2 CO_{(g)}$) qui présente l'avantage, par rapport à d'autres procédés thermiques, de ne produire que du monoxyde de carbone gazeux. La sélectivité du procédé repose sur le fait que le carbone 14 pourrait être concentré dans les zones les plus irradiées, dégradées et donc les plus réactives à la carboxy-gazéification [1]. Ainsi le carbone 14 pourrait être éliminé sélectivement sans brûler la totalité du matériau. Le carbone 14 contribuant de manière significative à l'activité des graphites nucléaires, ce traitement par carboxy-gazéification pourrait permettre d'envisager de nouvelles options de stockage pour le graphite partiellement décontaminé. Le monoxyde de carbone chargé en carbone 14 devrait quant à lui être traité et conditionné de manière adaptée en attendant une solution de gestion durable.

Afin d'étudier la carboxy-gazéification des déchets de graphite, le présent travail de thèse utilisera des graphites irradiés provenant de deux réacteurs français, G2 du CEA Marcoule et SLA2 de EDF de Saint Laurent des eaux. Les objectifs de ce travail sont (1) de mieux comprendre les effets de l'irradiation sur la structure et la nanostructure des graphites, (2) de vérifier que la formation du carbone 14 a lieu préférentiellement dans les zones les plus dégradées du matériau, et (3) de réaliser des expériences de carboxy-gazéification pour tester le procédé de décontamination.

Lors des journées du GFEC, des résultats préliminaires obtenus en Raman et en MET sur des graphites irradiés seront présentés, ainsi que des premiers résultats de carboxy-réactivité (expériences en cours).

[1]. Rouzaud JN, Ammar MR, Gosmain L et al., A new way to decontaminate nuclear graphite wastes. Carbon 2011, Shangai, July 24-29, 2011.

Modélisation d'un réacteur continu incliné rotatif à lit mobile pour la synthèse de nanotubes de carbone par procédé CCVD: influence des échanges de chaleur et profils de température

Sophie L. Pirard*^a, Angélique Delafosse^b, Jean-Paul Pirard^a

(a) Institut de Chimie, Laboratoire de Génie Chimique, B6a, Université de Liège, B-4000 Liège, Belgium

(b) Nanocyl S.A., Rue de l'Essor 4, B-5060 Sambreville, Belgium

(*email : Sophie.Pirard@ulg.ac.be)

L'influence de la température a été prise en compte pour la modélisation d'un réacteur incliné rotatif à lit mobile pour la synthèse de nanotubes de carbone par décomposition catalytique de l'éthylène. La réaction de décomposition de l'éthylène en hydrogène et en nanotubes de carbone est une réaction exothermique ($\Delta H = - 40 \text{ kJ mol}^{-1}$). Pour un réacteur de petite taille, la quantité de chaleur dégagée par la réaction est relativement faible et les échanges de chaleur entre le lit de nanotubes en croissance et l'atmosphère du système de chauffe à travers la paroi du réacteur sont suffisamment rapides pour maintenir la température constante le long du réacteur. Cependant, pour un réacteur de plus grande taille, la chaleur dégagée par la réaction influence la température dans le réacteur car les échanges de chaleur entre le lit de nanotubes en croissance et l'atmosphère du système de chauffe à travers la paroi du réacteur ne sont pas suffisamment rapides pour évacuer la chaleur dégagée par la réaction. Les échanges de chaleur et l'exothermicité de la réaction doivent donc être pris en compte pour modéliser le profil de température. Le modèle a été validé à partir de données expérimentales obtenues sur deux réacteurs industriels équipés d'un système de chauffe contenant quatre zones de chauffe distinctes de même longueur de manière à maintenir la température aussi proche que possible de 700°C qui est la température optimale pour la synthèse de nanotubes de carbone à partir d'éthylène comme source de carbone. Une température initiale égale à 650°C est nécessaire pour ne pas dépasser la température de 700°C dans le réacteur en raison de la grande quantité de chaleur dégagée au début de la réaction.

Préparation de nanoparticules (bi)métalliques supportées sur nanotubes et nanofibres de carbone

S. Hermans,^{1,*} D. Vidick,¹ M. Devillers,¹ X. Ke,² G. Van Tendeloo²

¹ Université catholique de Louvain, 1348, Louvain-la-Neuve, Belgique

² EMAT, 2020, Anvers, Belgique

(*email: Sophie.Hermans@uclouvain.be)

Les nanotubes (CNT) and nanofibres (CNF) de carbone nécessitent souvent des stratégies de fonctionnalisation pour leurs applications. De plus, leur décoration par des nanoparticules métalliques mène à des propriétés désirables en catalyse, comme électrode de pile à combustible ou senseur. Nous avons donc appliqué une méthode de fonctionnalisation de carbone [1,2] pour y introduire des points d'ancrage de complexes pouvant servir de précurseurs de nanoparticules à base de métaux nobles.

Les échantillons de CNF (Applied Science) et CNT (Nanocyl) ont tout d'abord été oxydés afin d'augmenter le nombre de groupements oxygénés à leur surface. Ceux-ci ont été utilisés de manière directe comme point d'ancrage pour des complexes de Pd comportant des ligands carboxylates. Le complexe $[\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2\text{bpy}]$ a permis de démontrer que le greffage se fait par échange de ligands. Les fragments greffés ont été convertis en nanoparticules supportées (Figure 1 (a)). Un effet 'template' du diamètre du tube a été observé sur la taille de particules obtenues [3].

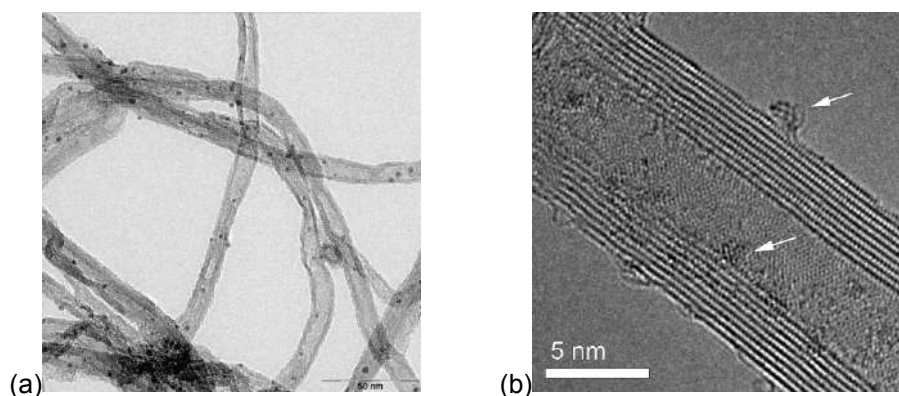


Figure 1. (a) image TEM de Pd/MWNT obtenu par greffage direct aux fonctions oxygénées, (b) image HR-TEM de l'échantillon Ru-Pt/MWNT dérivé de $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$.

Les fonctions oxygénées ont ensuite été dérivées en phosphines chélatantes ou groupements ammonium chargés. Des clusters bimétalliques à base de Fe-Co ou Ru-Pt ont été introduits à la surface par substitution de ligand dans le premier cas, et interactions électrostatiques dans le second. Des nanoparticules hétérométalliques de très petites tailles ont été obtenues par thermolyse contrôlée (Figure 1 (b)). La nature bimétallique des nanoparticules a été confirmée par HR-TEM et STEM-EDX.

1. C. Willocq, S. Hermans, M. Devillers, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 5533 (2008).
2. C. Willocq, D. Vidick, B. Tinant, A. Delcorte, P. Bertrand, M. Devillers, S. Hermans, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 4721 (2011).
3. S. Hermans, V. Bruyr, M. Devillers, *J. Mater. Chem.*, **22**, 14479 (2012).

Immobilisation d'un catalyseur homogène à base d'Au sur nanotubes de carbone via l'utilisation d'interactions non-covalentes

Vriamont Charles, Riant Olivier, Hermans Sophie*

Université catholique de Louvain (IMCN-MOST), 1348, Louvain-la-Neuve, Belgique
(*email: sophie.hermans@uclouvain.be)

Le développement d'un système catalytique permettant de combiner les avantages de la catalyse homogène et hétérogène est d'un intérêt grandissant. Afin d'y parvenir, l'usage de la catalyse homogène supportée s'est naturellement imposée. Nous avons choisi les nanotubes de carbone (MWNT) en tant que support vu le potentiel qu'ils détiennent pour interagir de manière non-covalente avec des systèmes polyaromatiques tels que les pyrènes via la mise en place d'interactions π - π entre le support et ces systèmes [1]. Le support peut de plus être récupéré facilement une fois que le catalyseur a perdu toute activité catalytique par un simple changement de solvant. En catalyse homogène, la chimie de l'Au est en plein essor depuis une dizaine d'années et est particulièrement utilisée pour des réactions de cyclisations d'enyne afin d'obtenir des motifs structuraux d'un grand intérêt [2,3]. Notre but est d'investiguer ce type de réaction avec des catalyseurs d'Au supportés sur MWNTs.

Le complexe d'Au **4** fut synthétisé en suivant le schéma réactionnel représenté à la Figure 1 puis incorporé sur MWNTs dans l'acétone ou le dichlorométhane afin d'obtenir le catalyseur homogène supporté **5** (Figure 2). Celui-ci a été caractérisé par XPS, ATG et ICP. Il a été testé avec succès dans diverses réactions de cyclisations d'enyne telle que la transformation quantitative de l'enyne **6** en **7** et **8** (ratio 86/14) (Figure 2). Le catalyseur homogène supporté **5** est recyclable (Figure 3). Ces résultats indiquent que le recyclage est effectif et quantitatif lors des quatre premiers runs avant d'observer une perte d'activité catalytique lors des cinquièmes et sixièmes tests de recyclages.

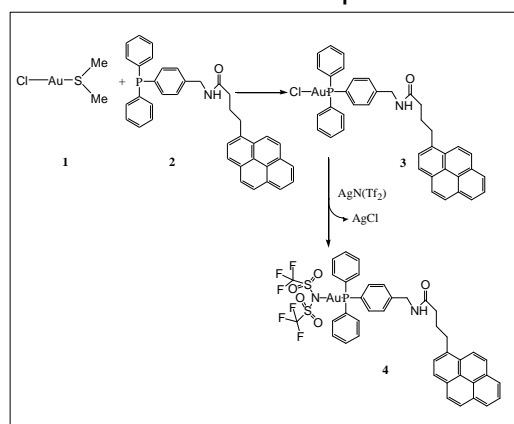


Figure 1. Schéma réactionnel menant au complexe d'Au **4**

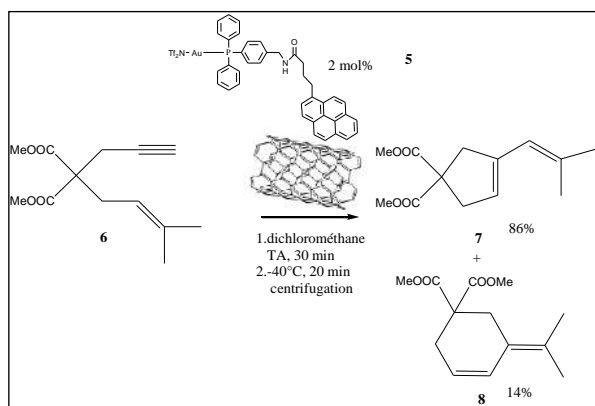


Figure 2. Cyclisation de l'enyne **6** en **7** + **8** (ratio 86/14) via le catalyseur homogène supporté **5**

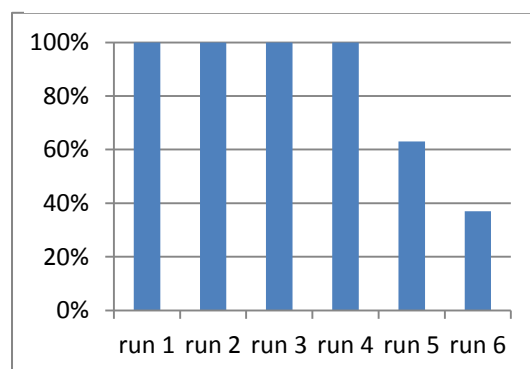


Figure 3. Recyclage du catalyseur homogène supporté. Y : conversion de l'enyne **6** en **7**+**8**, X : nombre de recyclages

1. G. Liu, B. Wu, J. Zhang, X. Wang, M. Shao and J. Wang, *Inorg Chem*, **48**, 2383 (2009).
2. L. Lesseure, P. Y. Toullec, J. P. Genêt and V. Michelet, *Org. Lett.*, **9**, 4049 (2007).
3. N. Mézailles, L. Ricard and F. Gagosz, *Org. Lett.*, **7**, 4133 (2005).

Propriétés physicochimiques et électrochimiques de catalyseurs Pt/xérogel de carbone synthétisés par la méthode de SEA multiple

Anthony Zubiaur¹, Marian Chatenet², Frédéric Maillard², Stéphanie Lambert¹, Jean-Paul Pirard¹, Nathalie Job¹

¹ Laboratoire de Génie chimique, Université de Liège (B6a), B-4000 Liège, Belgique

² LEPMI, UMR 5279 CNRS/Grenoble INP/U. de Savoie/UJF, Grenoble, France

(*email: A.Zubiaur@ulg.ac.be)

Les catalyseurs utilisés dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEM) sont généralement des particules de platine supportées sur du noir de carbone. Cependant, les propriétés des noirs de carbone ne sont pas optimales pour l'électrocatalyse : ils peuvent contenir de grandes quantités d'impuretés, sont essentiellement microporeux, ce qui peut causer des problèmes de diffusion puisque les fluides doivent circuler à travers la porosité du support, et la structure finale des électrodes est difficilement contrôlable [1]. Une solution possible à ces problèmes est l'utilisation de matériaux synthétiques nanostructurés ayant une texture contrôlable et reproductible et une composition chimique pure, connue et constante. Un des matériaux possédant ces propriétés est le xérogel de carbone [2].

Des particules de platine nanodispersées sur du xérogel de carbone peuvent être synthétisés par la méthode de « Strong Electrostatic Adsorption » (SEA) [3,4]. Cette méthode consiste à imprégner le support par une solution de précurseur métallique en fixant le pH au pH optimal qui a été préalablement mesuré. Si les conditions de synthèse sont bien contrôlées, les interactions coulombiennes entre le support et le précurseur métallique sont maximisées. Après filtration et séchage du support, les ions métalliques sont réduits sous un flux d'hydrogène afin de former des nanoparticules métalliques.

Lors de cette étude, le support et le précurseur métallique utilisés sont du xérogel de carbone et de l'acide hexachloroplatinique (H_2PtCl_6) respectivement. La taille des particules de platine synthétisées par la méthode SEA est d'environ 2-3 nm et la teneur en platine atteinte est de 8 %_{mass.}. Afin d'augmenter cette teneur, les catalyseurs Pt/xérogel de carbone ont été synthétisés en utilisant un à cinq cycles imprégnation-réduction et ont ensuite été caractérisés au moyen de méthodes physiques (DRX, ICP-AES et MET) et de méthodes électrochimiques (voltammétrie cyclique, CO stripping et mesure de l'activité spécifique pour la réaction de réduction de l'oxygène). Les méthodes physiques indiquent que la teneur en platine atteinte après le cinquième dépôt est de 25%_{mass.} et qu'à partir de la troisième imprégnation, la quantité de platine déposée lors de chaque cycle diminue. Les méthodes électrochimiques montrent que les catalyseurs ont la même activité pour la réaction de réduction de l'oxygène et que la surface spécifique du platine est d'environ 100 m²g_{Pt}⁻¹.

[1] F. Rofriguez-Reinoso, *Carbon as a catalyst support in Porosity in carbons*, J.W. Patrick, Ed.(Wiley, UK, 1995), p.253.

[2] N. Job, A. Théry, R. Pirard, *et al.*, *Carbon*, **43**, p. 2481 (2005).

[3] J.R. Regalbuto in *Surface and nanomolecular catalysis*, R. Richards, Ed. (CRC Press, 2006), p.161

[4] N. Job, S. Lambert, M. Chatenet, *et al.*, *Catalysis Today*, **150**, p. 119 (2010).

Fonctionnalisation surfacique de poudre de carbone pour greffer des nanoparticules métalliques par plasma

Mathilde LAURENT-BROCQ ^{*,1}, Jean-Jacques PIREAUX ¹, Nathalie JOB ²

¹ Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique, FUNDP, 5000, Namur, Belgique

² Laboratoire de Génie Chimique - Génie Catalytique, Université de Liège, 4000, Liège, Belgique

(*email: mathilde.brocq@fundp.ac.be)

Les piles à combustible, en particulier à électrolyte polymère solide (PEM), sont des moyens de conversion d'énergie prometteurs [1]. Un des principaux défis pour leur commercialisation est la réduction de leur coût, par exemple en diminuant la quantité de platine utilisée dans le catalyseur tout en conservant les mêmes propriétés catalytiques. Pour cela, la dispersion de particules de Pt doit être nanométrique, dense et homogène [2].

Une nouvelle méthode de traitement par plasma utilisant un précurseur organo-métallique a récemment été développée pour greffer des nanoparticules métalliques sur divers supports pulvérulents [3]. Cette méthode a l'avantage d'être simple, rapide et de ne nécessiter aucun pré ou post traitement. Dans le cadre du présent travail, elle a été appliquée pour synthétiser le catalyseur des piles PEM, c'est-à-dire pour déposer des nanoparticules de platine sur du noir de carbone.

Dans un premier temps, le noir de carbone seul a été traité par un plasma d'oxygène. Ensuite le précurseur organo-métallique a été ajouté. Plusieurs méthodes de mélange des réactifs, différents gaz (O₂ ou Ar) et puissances pour le plasma ont été testés. Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X et microscopie électronique à transmission avec analyse d'images. Les résultats montrent que, pour former une dispersion fine, dense et homogène de nanoparticules de Pt, il est nécessaire de fonctionnaliser la surface du noir de carbone et décomposer l'organo-métallique. Les variables de synthèse testées influencent ces deux aspects.

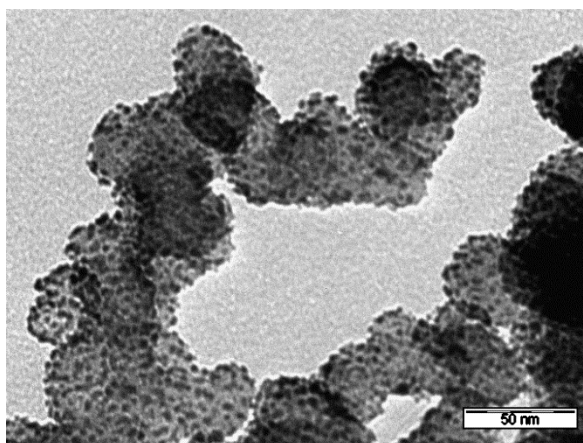


Figure : Nanoparticules de platine déposées sur du noir de carbone par le traitement plasma (O₂, 100 W) d'un précurseur organo-métallique

1. G.W. Crabtree, MS Dresselhaus, *MRS Bulletin*, **33**, 421 (2008).
2. H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, *Appl. Catal. B*, **56**, 9 (2005).
3. J.-J Pireaux, F. Reniers, J. Guillot, M. Gulas, N. Claessens, A. Batan, A. Mansour. *Method for depositing nanoparticles on substrates*. WO/2012/028695 (2010).

Fonctionnalisation non-covalente de composites carbone/carbone pour l'élaboration de catalyseurs hétérogènes

J. Souquet-Grumey¹, P. Ayrault¹, J. Barrault¹, J.M. Tatibouet¹, S. Valange^{1*}, H. Plaisantin², J. Thébault², J.L. Leluan²

⁽¹⁾ Université de Poitiers, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), Equipe "Catalyse et Carbone Renouvelable", ENSIP, 86022 Poitiers, France

⁽²⁾ Snecma Propulsion Solide, Groupe SAFRAN, 33187, Le Haillan, France
(*email: sabine.valange@univ-poitiers.fr)

L'objectif de cette étude concerne la valorisation en catalyse hétérogène d'une nouvelle génération de composites carbone/carbone élaborés par la société Snecma Propulsion Solide (groupe SAFRAN). Ces substrats carbonés bi ou tridimensionnels sont constitués de préformes en fibre de carbone revêtues ou non de nanofibres. En combinant les propriétés intrinsèques des nanofibres de carbone à celles des structures macroscopiques, ces composites offrent ainsi la possibilité de générer, après une étape de fonctionnalisation, des catalyseurs prêts à l'emploi.

Le concept utilisé a consisté à privilégier les interactions non covalentes entre des noyaux aromatiques contenant le groupement catalytique fonctionnel et la surface graphitique des composites C/C, via π - π stacking. Les composites C/C, ainsi que des nanotubes de carbone (servant de référence), ont ainsi montré une excellente affinité pour l'acide pyrène-sulfonique utilisé pour leur fonctionnalisation.

Ces nouveaux catalyseurs à matrice carbonée (NTC et composites) présentent une activité très élevée dans de nombreuses réactions de chimie de spécialités, résultats tout à fait supérieurs à ceux obtenus avec d'autres systèmes catalytiques à base de charbon actif ou de silice, fonctionnalisés de la même manière. Outre leur activité élevée, les composites C/C fonctionnalisés à caractère acide témoignent d'une stabilité remarquable au cours de 8 cycles catalytiques successifs, démontrant ainsi leur recyclabilité en phase liquide. Au cours de cette étude, nous avons clairement établi que la nature des solvants utilisés, en particulier pour l'extraction des produits, la température de réaction et la présence éventuelle d'impuretés (résidu de catalyseur de croissance) au sein des substrats carbonés, sont des paramètres clés à prendre en considération pour la stabilité des catalyseurs résultants.

Cette méthode douce de fonctionnalisation, aisée à mettre en œuvre, a ainsi conduit à l'élaboration de matériaux catalytiques prêts à l'emploi, performants et stables en solution¹, tout en évitant la dégradation de surface des nanotubes de carbone et composites C/C, consécutive aux traitements d'oxydations classiques.

1. J. Souquet-Grumey, H. Plaisantin, S. Valange, J.M. Tatibouet, J. Thébault, J. Barrault, brevet français SPS-CNRS 1153370 (2011).

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet NACOMAT (Nano Composite Materials) soutenu par le FUI et le pôle de compétitivité AESE de Aerospace Valley (Région Aquitaine et Midi-Pyrénées)

Apport des spectroscopies d'électrons à l'étude des transformations de surface du carbone (diamant, nanotubes, graphène)

François LE NORMAND

CNRS-InESS, 23 rue du Loess, 67037 STRASBOURG Cedex FRANCE
(*email:francois.le-normand@unistra.fr)

Dans ce séminaire nous mettrons en lumière de façon synthétique l'expérience de notre laboratoire ainsi que des résultats de la littérature concernant les transformations de phase en surface du carbone et la croissance de nouveaux matériaux carbonés. Ces dernières décennies ont vu le développement spectaculaire de nouvelles phases carbonées telles que le diamant CVD, la famille des fullerènes, des nanotubes de carbone, les films de Diamond-Like Carbon (DLC), de nitrure de carbone, et encore plus récemment le graphène. Ces matériaux sont le plus souvent préparés sous forme de films obtenus par des techniques de dépôt telles que la CVD activée (par filaments chauds, par plasma microondes, plasma radiofréquence, ...). La synthèse de ces nouveaux matériaux carbonés, incluant la nucléation et de la croissance, implique des réactions de surface ou des transitions de phase aisément détectables par des analyses de surface par spectroscopie d'électrons : spectroscopies de photoémission (XPS), des électrons Auger (AES), d'absorption X (XAS), de pertes électroniques (ELS), et toutes les techniques dérivées.

On illustrera de telles études à partir d'exemples tirés de notre laboratoire ou de la littérature. Elles impliquent souvent des études in situ. Ainsi nous montrerons que la nucléation du diamant CVD obéit à des processus réactifs très différents suivant les substrats et nous l'illustrerons avec le cas du cuivre et du silicium. On montrera à cette occasion l'intérêt de la spectroscopie Auger à haute résolution du niveau C KVV pour discriminer les différents types de carbone. On montrera également que ces études souvent combinées permettent de déterminer sans ambiguïté entre différents types de films ou d'agrégats de carbone, de suivre leurs transformations, de mesurer leur épaisseur (en dessous de 5 nm), et parfois, de mettre en évidence leur interaction avec le substrat, en combinaison avec des analyses Raman, ou de la microscopies électroniques.

Finalement, nous terminerons par des résultats récents obtenus dans la préparation de films de graphène sur différents substrats.

Caractérisation structurale de la carbonisation par Microspectrométrie Raman

Jean-Noël ROUZAUD, Damien DELDICQUE, Bruce VELDE, Emeline CHARON

Laboratoire de Géologie de l'Ecole Normale Supérieure
UMR CNRS 8538
24, rue Lhomond 75231-PARIS Cedex 5 FRANCE
(*email: rouzaud@geologie.ens.fr)

La microspectrométrie Raman est de plus en plus utilisée pour étudier les carbones qu'ils soient naturels, synthétiques ou industriels. C'est un outil efficace pour caractériser quantitativement les changements structuraux se produisant au cours de la graphitisation. Par exemple, la graphitisation des carbones graphitisables peut être suivie par la disparition de la bande D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), tandis que la bande G (1581 cm^{-1}) reste seule présente dans le spectre du graphite [1]. Un degré de graphitisation peut être déterminé quantitativement en reportant le rapport (d'intensité ou surfacique) D/G en fonction de la température de traitement. La microscopie Electronique par Transmission (MET) confirme que cette évolution est due à une croissance cristalline pendant la graphitisation [1].

En revanche, l'évolution des spectres Raman des carbones synthétisés à "basse température" ($< 1000^\circ\text{C}$ - 1500°C) reste mal comprise. Ces carbones désordonnés (coques, suies, charbons, kérogènes, ...) donnent des spectres Raman caractérisés par des bandes D et G très larges, et surtout une croissance du rapport d'intensité I_D/I_G avec la température de formation. La MET montre l'absence de croissance cristalline. Elle détecte seulement des unités structurales polyaromatiques, turbostratiques, de dimension nanométrique, dont la taille n'augmente que très faiblement avec la température. Les transformations sont alors principalement d'ordre chimique et correspondent à l'élimination des hétéroatomes (H, O, N, S), ce qui correspond à un phénomène de carbonisation, et non de graphitisation. Une telle évolution des spectres Raman est aussi observée dans le cas de carbones naturels (charbons, matière organique des météorites, ...) résultant d'une carbonisation sous l'effet d'un métamorphisme thermique croissant [2].

L'objectif de ce travail est de mieux comprendre l'évolution des spectres Raman dans le domaine de la carbonisation, et notamment d'établir des relations pertinentes avec la température de carbonisation. Pour cela, nous avons choisi d'étudier deux séries de référence classiques (coques de saccharose et d'anthracène chauffés jusqu'à 2900°C), déjà bien caractérisées par MET [1]. Pour des températures de carbonisation croissantes, les rapports d'intensité I_D/I_G augmentent (jusqu'à 1,3) tandis que la largeur de D décroît linéairement entre 400 et 1500°C (de 250 to 50 cm^{-1}) et ce, quel que soit la nature du précurseur. La largeur de D (FWHM-D) peut donc être utilisée comme un paléothermomètre utilisable dans tout le domaine de la carbonisation [3]. Sur la base de l'évolution des paramètres Raman, nous sommes donc capables de distinguer clairement les domaines de carbonisation et de graphitisation, trop fréquemment confondus.

De nombreuses applications sont actuellement mises en œuvre au Laboratoire de Géologie de l'ENS. Le couplage de paramètres Raman judicieusement choisis permet de caractériser, de façon fiable, rapide et simple, le degré d'évolution thermique des carbones naturels terrestres et extra-terrestres. Par ailleurs, nous testons la pertinence des paramètres Raman sur les particules carbonées présentes dans des objets archéologiques tels que des poteries : des informations précieuses peuvent être obtenues comme l'évaluation des paléotempératures de fabrication de ces poteries.

[1] C. Bény, J.N. Rouzaud. In : Scanning Electron Microscopy, SEM Inc., p. 119 (1985).

[2] E. Quirico, J.-N. Rouzaud et al Earth and Planetary Science Letters **287** 185 (2009).

[3] J.N. Rouzaud, D. Deldicque and B. Velde. Ext Abstracts Carbon 2012, Cracovie, juin 2012.

Contribution des Sciences du Carbone à la planétologie. Géochimie organique et nanostructures des carbones des achondrites primitives

Emeline CHARON^{1,2,3*}, Jérôme ALEON², Jean-Noël ROUZAUD³

1 Laboratoire Francis Perrin,

CEA-Saclay, bat. 522 91191 Gif sur Yvette Cedex, France

2 Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de masse

Université Paris Sud, Bat. 104, 91405 Orsay Campus France

3 Laboratoire de Géologie de l'Ecole Normale Supérieure, UMR CNRS 8538

24, rue Lhomond 75231-PARIS Cedex 5 France

(*email: emeline.charon@cea.fr)

Les carbones sont un constituant abondant des météorites. Leur nature (matière organique désordonnée, graphite, diamant ...) ainsi que leur composition isotopique ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, notamment) sont des "fossiles géochimiques" originaux. Ils permettent en effet de remonter à l'origine des précurseurs et de retracer l'histoire thermique des corps-parents d'où sont issus les météorites. Les progrès techniques très récents (cartographie Raman, coupes "FIB" pour la MET, microanalyses SIMS) et leur couplage encore inédit ont donné une place primordiale aux Sciences des Carbones en cosmochimie et en planétologie. C'est ce que nous illustrerons à ce GFEC par une étude couplant études de l'organisation multi-échelles et de la composition isotopique de C et N des carbones de météorites différenciées (acapulcoïtes – lodranites), pour mieux comprendre l'histoire de leur corps-parent. Ce travail a fait l'objet de la thèse d'Emeline Charon (soutenue à l'Ens le 9 juillet 2012) et co-encadrée par J. Aléon et J.N. Rouzaud.

Dans toutes les acapulcoïtes – lodranites étudiées, les carbones antérieurement décrits comme graphite sont systématiquement inclus dans les phases métalliques (FeNi). Ceci suggère fortement que ces carbones peuvent être formés par des interactions entre du métal et de la matière organique. Pour préciser ce mode de graphitisation, nous avons systématiquement combiné observations des carbones de ces météorites avec ceux d'analogues expérimentaux; ces derniers ont été obtenus par pyrolyse, entre 600 et 1600°C, de coques de saccharose avec du fer. Nous avons développé une méthodologie originale couplant l'étude de l'organisation des échelles micrométriques à nanométriques (par Microscopie Electronique par Transmission et Microspectrométrie Raman) et l'analyse de la composition isotopique des carbones (par SIMS) sur rigoureusement les mêmes plages de dimensions micrométriques.

La MET a montré que si la météorite d'Acapulco contient du "vrai" graphite, celle de Lodran, pourtant plus chauffée lors du métamorphisme sur le corps-parent, ne contient pas de graphite mais seulement un carbone mésoporeux et turbostratique, systématiquement présent au sein de veines. La comparaison avec les mélanges expérimentaux indique que le graphite d'Acapulco s'est formé par un mode de graphitisation "catalytique" résultant d'interactions entre le fer et le carbone désordonné. L'absence de graphite dans Lodran dans un environnement riche en fer et chaud est apparemment paradoxale. Ceci ne peut s'expliquer que par une arrivée tardive d'une matière organique (MO) qu'après l'épisode de différenciation partielle, ce qui ne permet plus qu'une carbonisation et exclut toute graphitisation, même "catalytique". Toutes nos observations peuvent être réconciliées si nous considérons une collision du corps-parent des A-L par un corps chondritique apportant MOI et chaleur d'impact.

Ce scénario est conforté par les analyses isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) qui indiquent une formation des carbones des A-L par carbonisation d'un précurseur chondritique et une migration d'effluents carbonés au sein du corps-parent.

Evolution du spectre Raman pour les carbones graphéniques à faible nanotexture

Philippe Mallet-Ladeira, Pascal Puech*, Marc Monthieux

CEMES, UPR-8011 CNRS, Université de Toulouse III, F-31055 Toulouse, France

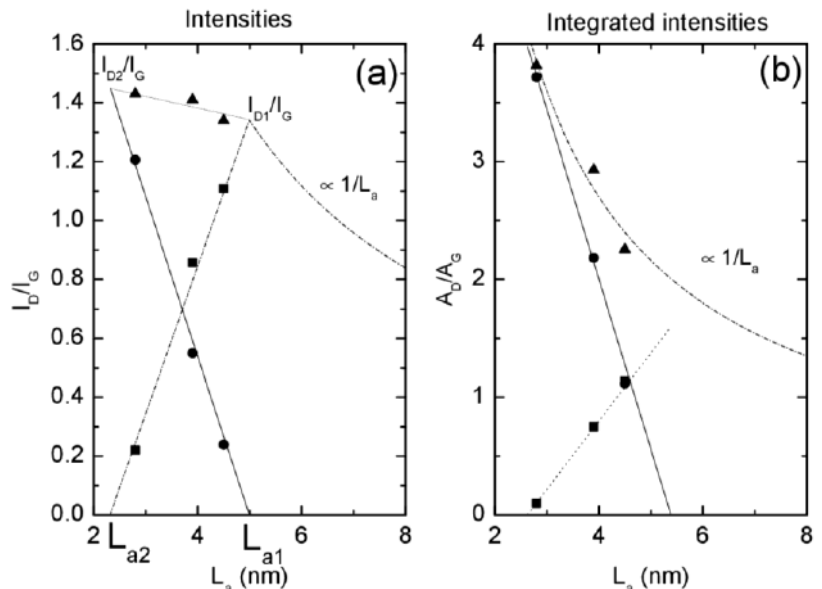
(*email: pascal.puech@cemes.fr)

Les trois types de pyrocarbones anisotropes étudiés ici (Laminaire Lisse, Laminaire Rugueux, et Laminaire Régénéré, fournis par le LCTS, Bordeaux) sont un exemple de carbones graphéniques à structure turbostratique et à faible degré d'ordre nanotextural puisque la dimension moyenne L_a des cristallites varie de 2 à 5 nm. Ce domaine de taille de L_a se trouve entre deux comportements Raman différents, l'un correspondant à une large bande D ($L_a < 2$ nm) et l'autre correspondant à une fine bande D ($L_a > 5$ nm).

Pour pleinement comprendre la nature du signal Raman, nous avons suivi son comportement en fonction de la longueur d'onde excitatrice en allant de l'ultra-violet au proche infrarouge. Nous avons démontré que le spectre Raman est bien ajusté en utilisant simplement une ou deux lorentziennes centrées à la position de la bande D et un profil de Breit-Wigner-Fano pour la bande G.

Chaque contribution à l'intensité de la bande D est quasiment constante pour une longueur d'onde excitatrice allant de 0.532 à 0.638 μm . Au contraire, le rapport des intensités intégrées D/G suit la loi bien connue en L_a^{-1} [1]. Les largeurs des deux sous-bandes de D sont attribuées au nombre de diffusions par les bords, associé à la durée de vie de l'électron impliqué dans un processus de double résonance. Le libre parcours moyen de l'électron excité est de 4.8 ± 0.2 nm.

Rapport I_D/I_G . (a) La décomposition de la bande D en une sous-bande 1 avec une demi-largeur à mi-hauteur (HWHM) étroite très proche de celle de la bande G avec une taille limite de cristallite L_{a1} (carrés) et une sous-bande 2 avec une HWHM large et une taille limite de cristallite L_{a2} (ronds). La somme des deux contributions est représentée par des triangles. Le régime de I_D/I_G où $L_a > 5$ nm est aussi indiqué.



(b) Comme précédemment, mais avec l'intensité intégrée A.

[1] F. Tuinstra, .L.Koenig J, *J. Chem. Phys.* **53**, 1126 (1970).

Etude de la dilatation thermique des composites C/C basée sur la microtomographie X

Olivier Caty, Guillaume Couégnat, Morgan Charron, Thomas Agulhon, Gérard L. Vignoles*

Université Bordeaux, Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS) –
CNRS/CEA/Snecma Propulsion Solide/Université Bordeaux 1 – 3 allée de la Boétie,
33600 Pessac, France

(*email: vinhola@lcts.u-bordeaux1.fr)

Une des propriétés dimensionnantes les plus importantes dans les composites C/C destinés à intégrer les cols de tuyère et les freins aéronautiques est leur dilatation thermique. Cette quantité est difficile à estimer par une approche de « matériau virtuel » dans le cas d'architectures fibreuses complexes, avec des empilements de tissus ou non-tissés et des aiguilletages. Nous présentons ici une technique basée sur le traitement de micro-tomographies X de moyenne résolution de composites « 2,5D ». L'orientation locale des fils est détectée dans tout l'échantillon ; ensuite, les propriétés locales (tenseurs des souplesses et de dilatation thermique) sont affectées voxel par voxel, en tenant compte de l'orientation locale. Une résolution numérique par éléments finis du problème de thermoélasticité est effectuée dans l'image suivant une approche « voxel-element ». Des résultats préliminaires et des validations sont présentés et discutés.

Analyse de la nanostructure de charbons actifs par microscopie électronique à transmission haute résolution en relation avec leurs propriétés texturales

Pascaline Pré^{*1}, Guillaume Huchet¹, Jean-Noël Rouzaud², Dominique Jeulin³, Alain Thorel⁴, Mohamed Sennour⁴

¹GEPEA UMR CNRS 6144 - Ecole des Mines de Nantes, 44307 Nantes, France

²Laboratoire de Géologie, Ecole Normale Supérieure, 75231 Paris, France

³Centre de Morphologie Mathématique, Mines ParisTech, 77205 Fontainebleau, France

⁴Centre des Matériaux, Mines ParisTech, 91003 Evry, France

(*email:Pascaline.Pre@mines-nantes.fr)

Le développement d'outils de traitement d'images obtenues par microscopie électronique à transmission haute résolution en mode franges de réseau appliqué à la caractérisation structurale de carbones a fait l'objet d'un certain nombre de travaux durant ces dix dernières années [1]. Les informations usuellement recueillies permettent d'évaluer des grandeurs géométriques moyennées relatives aux franges (longueur, tortuosité), aux distances inter-franges et aux unités structurales de base (nombre de franges parallèles formant des empilements). Dans ce travail, nous avons développé une procédure d'analyse d'images basée sur la modélisation morphologique. Cette approche permet une analyse fine des formes des objets extraits à partir d'une image d'origine, en générant des sous-ensembles de caractéristiques communes, auxquels sont associées de nouvelles images. Dans le cas des carbones activés, les sous-ensembles considérés correspondent aux « franges », « empilements » et « domaines continus ». Tel que nous le définissons, le concept de « domaine continu » diffère sensiblement de celui de « Local Molecular Orientation » introduit par Oberlin *et al.* [2], car les domaines continus constitués d'empilements de franges connectés entre eux et orientés suivant une direction commune, peuvent se révéler contenir des franges courbées ou des cavités résultant de défauts d'empilements. La géométrie et l'arrangement spatial des franges sont ainsi caractérisés au moyen d'un ensemble d'images reliées à la mesure de nouveaux paramètres, décrits par des courbes de densité de probabilité. En particulier sont analysés dans chaque sous-ensemble, les espacements effectifs inter-franges prenant en compte l'épaisseur des feuillets de graphène. Dans la gamme de taille (0.35-2nm) correspondant à celle des micropores mesurés par adsorption d'azote à 77K, nous avons ainsi pu comparer pour une série de charbons actifs différents, les courbes de distribution des espacements effectifs avec celles délivrées à partir de la modélisation des isothermes d'adsorption de N₂ suivant la théorie d'Horvath et Kawazoe [3] et celle de la densité fonctionnelle non locale [4]. On montre qu'en fonction du caractère plus ou moins désordonné de la structure du matériau, tel que mis en évidence au moyen de l'outil de traitement d'images, on trouve un bon accord entre la distribution de taille de micropores déterminée par le modèle d'Horvath-Kawazoe et celle mesurée pour les espacements effectifs dans l'un ou l'autre sous-ensembles : « franges », « empilements » ou « domaines continus ». Ces résultats sont interprétés en considérant l'effet des discontinuités de la structure sur l'ouverture du réseau microporeux.

1. JN Rouzaud, C. Clinard, *Fuel Proc. Technol.* **77**, 229 (2002).
2. A. Oberlin, *Chem. Phys. Carbon*, **22**, 1 (1989).
3. G. Horvath, K. Kawazoe, *J Chem Eng Japan*, **16**,470 (1983).
4. J. Jagiello J, JP. Olivier, *J Phys Chem*, **113**, 19382 (2009).

Trous d'oxydation du graphite par O₂:cinétique, morphologie, dynamique des sites zig-zag et bateau

Arnaud Delehouzé^a, Gérard L. Vignoles^{a,*}, Francis Rebillat^a, Jean-Marc Leyssale^b, Patrick Weisbecker^b, Jean-François Epherre^c, Christine. Labrugère^d

^a Université Bordeaux, Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS) – CNRS/CEA/Snecma Propulsion Solide/Université Bordeaux 1 – 3 allée de la Boétie, 33600 Pessac, France

^b CNRS, Lab. des Composites ThermoStructuraux.

^c CEA, Lab. des Composites ThermoStructuraux.

^d Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés (CeCaMA - ICMCB), Université Bordeaux 1-CNRS - 87, Avenue du Docteur Schweitzer, Pessac F33600, France

(*email: vinhola@lcts.u-bordeaux1.fr)

L'oxydation du graphite par O₂ a fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques, dont les résultats sont parfois contradictoires, en particulier en ce qui concerne la morphologie des trous d'attaque : hexagonaux ? circulaires ? Quel est le lien entre la cinétique d'attaque des sites élémentaires (zig-zag, bateau) et la cinétique effectivement observée ?

Pour répondre à toutes ces questions, une campagne d'observations expérimentales a été menée, comportant (i) une étude sous MEB environnemental sur des surfaces vierges (1,2) ou pré-trouées de HOPG, (ii) une étude AFM du profil des trous (1,2), (iii) une caractérisation par HRTEM des trous vus de profil grâce à une préparation par FIB, et (iv) une étude par ATG de la perte de masse des échantillons. Il en ressort que (i) les trous sont hexagonaux à basse température et deviennent circulaires à plus haute température (au-delà de 1050 K environ), avec réversibilité de la transition, (ii) la morphologie transversale passe d'un fond plat avec des bords à angle constant à basse température vers un fond « cupulaire » à haute température (iii) la vitesse linéique de recul est constante, (iv) les trous hexagonaux ont des bords purement zig-zag.

Une étude numérique a été effectuée sur la base d'un code Kinetic Monte-Carlo (KMC) (1,2), prenant en entrée trois paramètres : les trois fréquences (TOF : Turn-Over Frequencies) des sites Zig-Zag, Bateau, et « pit » (attaque du plan inférieur à celui du trou courant). En variant ces paramètres, on reproduit correctement les morphologies obtenues ; leur identification peut être faite pour chaque température, ce qui permet d'obtenir les énergies d'activation pour chacun d'entre eux. On montre en particulier que l'énergie d'activation de la vitesse linéique d'oxydation est – au moins à haute température – la moyenne arithmétique des vitesses d'oxydation des sites zig-zag et bateau.

1. A. Delehouzé, F. Rebillat, P. Weisbecker, J.-M. Leyssale, J.-F. Epherre, C. Labrugère, G. L. Vignoles, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 044102. (2011).
2. A. Delehouzé, F. Rebillat, P. Weisbecker, J.-M. Leyssale, J.-F. Epherre, C. Labrugère, G. L. Vignoles, Journées nationales du GFEC 2011.

Modèles atomistiques de carbones pyrolytiques obtenus par la méthode IGAR

B. Farbos^{1,2,3}, J.-M. Leyssale¹, J.-P. Da Costa², P. Weisbecker¹, C. Germain², G. L. Vignoles^{3*}

1 : CNRS, Laboratoire des Composites Thermostructuraux, UMR 5801 CNRS-HERAKLES-CEA-UB1, 3 allée de la Boétie, 33600 Pessac, France

2 : Univ. Bordeaux, IMS, UMR 5218, F-33400 Talence, France
CNRS, IMS, UMR 5218, F-33400 Talence, France

3 : Univ. Bordeaux, Laboratoire des Composites ThermoStructuraux, UMR 5801CNRS-Héraklès-CEA-Université Bordeaux 1, 33600 Pessac, France
(email: vinhola@lcts.u-bordeaux1.fr)

La méthode de Reconstruction Atomistique Guidée-Image (IGAR) permet la construction de modèles atomistiques réalistes de carbones denses cousins du graphite à partir de leurs images de franges de réseaux obtenues par Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (HRTEM)^[1,2]. Nous montrerons des modèles à la fois volumineux et réalistes de pyrocarbones laminaires rugueux et laminaires régénérés obtenus après avoir optimisé et parallélisé notre code IGAR. Nous comparerons la nature des défauts dans ces matériaux, en termes de carbones hybridés sp et sp³, de cycles non-hexagonaux et de dislocations vis, aussi bien que la quantité et la localisation des atomes d'hydrogène. Ces modèles seront aussi validés par les images HRTEM et les fonctions de distribution de paires expérimentales obtenues à partir de la diffraction de neutrons et montrant un accord excellent.

1. J.-M. Leyssale, J.-P Da Costa, C. Germain, P. Weisbecker and G. L. Vignoles, An image guided atomistic reconstruction of pyrolytic carbons, *App. Phys. Lett.* **95** (231912), 2009.

2. J.-M. Leyssale, J.-P Da Costa, C. Germain, P. Weisbecker and G. L. Vignoles, Structural features of pyrocarbon atomistic models constructed from transmission electron microscopy images, *submitted for publication*.

Les nano-peapods : un support à l'étude de phénomènes physiques à une dimension sur une large gamme de température

C. Bousige^{1,2}, S. Rols² et P. Launois^{1,*}

¹ Laboratoire de Physique des Solides, UMR 8502, Université Paris Sud, Orsay, France

² Institut Laue Langevin, Grenoble, France

* pascale.launois@u-psud.fr

Les systèmes unidimensionnels (1D) présentent le double intérêt d'être des systèmes modèles simples et de montrer des effets originaux. La découverte des peapods¹, nanotubes contenant des chaînes 1D de fullerènes C₆₀, a été à l'origine d'une activité théorique importante². En effet, ces nouveaux systèmes 1D sont stables sur une gamme exceptionnellement grande de température (jusque ~1100K) : ce seraient des liquides gaussiens à température ambiante^{2(c)} et des liquides de sphères dures à haute température^{2(b),3}, les chaînes de fullerènes pouvant aussi se fragmenter quand la température augmente^{2(b)} ou les fullerènes s'organiser à trois dimensions à suffisamment basse température quand les nanotubes sont assemblés en fagots^{2(a)}.

Nous présentons une étude des propriétés structurales et dynamiques des peapods entre 2K et 1070K, par diffraction des rayons X et des neutrons et par diffusion inélastique des neutrons⁴. Trois domaines en température sont identifiés, correspondant chacun à un comportement spécifique des systèmes 1D. Nous décrivons et discuterons ces comportements spécifiques, les mettant en regard des prédictions théoriques.

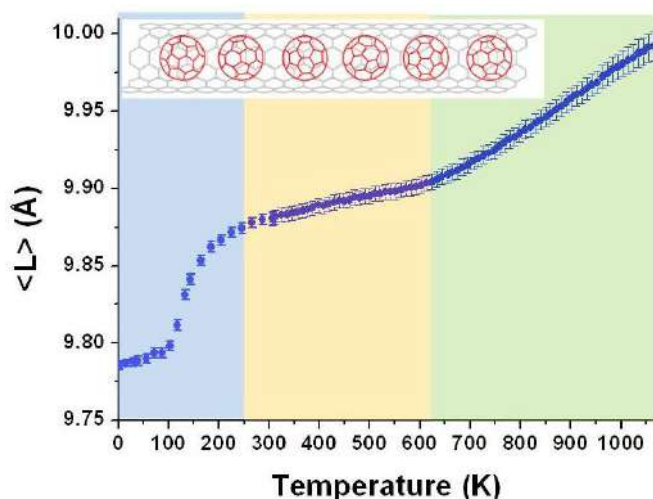


Figure : évolution de la distance moyenne inter-fullerènes en fonction de la température, mettant en évidence trois domaines correspondant à des évolutions différentes (représentés en bleu, orange et vert). En inset : représentation schématique d'un peapod.

1. B. Smith, M. Monthieux, D. Luzzi, *Nature* **396**, 323 (1998).
2. (a) C. Carraro, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 115702 (2002); (b) M. Hodak and L.A. Girifalco, *Phys. Rev. B* **68**, 085405 (2003); (c) K.H. Michel et al., *Phys. Rev. Lett.* **95**, 185506 (2005).
3. B. Verberck, J. Cambedouzou, G. Vliegthart, G. Gomper, P. Launois, *Carbon* **49**, 2007 (2011).
4. C. Bousige, S. Rols, E. Paineau, S. Rouzière, C. Mocuta, B. Verberck, J. P. Wright, H. Kataura, P. Launois, *Phys. Rev. B* **86**, 045446 (2012) et article en préparation.

L'or s'intercale dans le graphite

Mélissa Fauchard*, Sébastien Cahen, Philippe Lagrange, Jean-François Marêché, Claire Hérold

Institut Jean Lamour, UMR 7198, CNRS-Université de Lorraine, B.P. 70239
54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, France

(*email : melissa.fauchard@ijl.nancy-universite.fr)

La méthode solide-liquide en milieu alliage fondu à base de lithium, développée il y a une dizaine d'années au laboratoire, a permis de synthétiser des composés d'intercalation du graphite (CIG) binaires insérés à cœur tels que CaC_6 ^[1] ou EuC_6 ^[2] ainsi que des composés ternaires originaux comme $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$ ^[3] ou $\text{Li}_{0.25}\text{Eu}_{1.95}\text{C}_6$ ^[4] aux propriétés magnétiques ou supraconductrices largement étudiées.

Cette méthode montre actuellement quelques limites quant à la formation de nouveaux composés. Afin de contourner cet écueil et en vue de préparer de nouveaux CIG, des études exploratoires ont été menées en changeant de fondant alcalin : des résultats prometteurs ont ainsi été observés dans le système graphite-potassium-or.

De nombreuses réactions en milieu potassium fondu ont été effectuées en faisant varier la composition de l'alliage réactionnel, la température et la durée de réaction. Tous les échantillons obtenus après réaction ont été analysés par diffraction des rayons X à l'aide d'un montage goniométrique spécifique. Dans tous les cas, les diffractogrammes enregistrés révèlent l'apparition de composés d'intercalation du graphite, témoignant de la forte activité des alliages réactionnels vis-à-vis du graphite.

Pour des alliages pauvres en or (5% atomique), le produit de réaction est le composé KC_8 bien connu^[5]. Mais en augmentant la quantité d'or de l'alliage réactionnel, les échantillons subissent de fortes dilatations dans la direction *c*, présentent des couleurs variées et une prise de masse très importante, autant d'indices témoignant d'un phénomène d'intercalation qui ne peut être associé au seul potassium.

De ces premières expériences, un composé ternaire graphite-potassium-or, de couleur bleue, intercalé à cœur a d'ores et déjà été isolé. L'enregistrement des réflexions *00l* fines et bien individualisées a permis de déterminer une distance interplanaire égale à 1311pm pour un composé de premier stade. Cette phase est obtenue dans une importante gamme de températures et de compositions révélant une bonne stabilité thermodynamique.

L'analyse du diffractogramme *00l* a permis d'établir un profil de densité électronique le long de l'axe *c* par transformée de Fourier des facteurs de structures des réflexions observées. Ce profil s'accorde avec un modèle d'insérat pentacouche K-Au-Au-Au-K entre feuillets de graphène. La stœchiométrie de la couche insérée a par ailleurs été confirmée par analyse EDXS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).

1. N. Emery, S. Pruvost, C. Hérold, *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids* **67** 1137 (2006).
2. H. Rida, S. Cahen, C. Hérold, *et al.*, *Carbon* **48** 3190 (2010).
3. N. Emery, C. Hérold, P. Lagrange, *Prog. in Sol. State Chem.* **36(3)** 213 (2008).
4. N. Emery, C. Hérold, C. Bellouard, *et al.*, *J. Sol. State Chem.* **181(11)** 2924 (2008).
5. K. Fredenhagen, G. Cadenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **158** 249 (1926).

Etude de l'autodécharge dans les condensateurs électrochimiques carbone/carbone à électrolyte aqueux neutre

Laurent Demarconnay, Encarnacion Raymundo-Piñero, François Béguin*

CRMD CNRS-Université d'Orléans FRE 3520 1b rue de la Férollerie, 45071 Orléans
Cedex 2, France

(*email: beguin@cnr-orleans.fr)

Les condensateurs électrochimiques carbone/carbone à électrolyte aqueux neutre sont des systèmes prometteurs puisqu'ils permettent d'atteindre des tensions de fonctionnement élevées [1], supérieures à celles obtenues en milieu acide ou alcalin [2]. Cela est rendu possible grâce à la large fenêtre de potentiel (2 V) observée sur des carbones activés en milieu neutre et est lié à la forte surtension d'hydrogène, de l'ordre de 0,6 V, qui a été mise en évidence par voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel en milieu neutre. Des cycles galvanostatiques de charge/décharge ont confirmé qu'en configuration symétrique, la tension maximale de fonctionnement est de 1,6 V, alors qu'elle atteint 1,9 V en configuration asymétrique. Ainsi la densité d'énergie stockée sera élevée ($E = 0,5 \cdot C \cdot U^2$). aussi, il s'est avéré intéressant d'utiliser un électrolyte aqueux peu corrosif et dont les performances peuvent être comparées à celles obtenues dans un électrolyte organique, plus onéreux et peu respectueux de l'environnement.

L'autodécharge correspond à la variation de tension observée pour un système chargé lorsqu'il est laissé au repos. Ce phénomène a été peu étudié dans le cas des supercondensateurs à électrolyte aqueux [3]. L'objectif de ce travail a été de comprendre le phénomène d'autodécharge dans les superdensateurs fonctionnant en milieu neutre et d'évaluer l'effet de différents paramètres (température, concentration de l'électrolyte...) sur ce phénomène.

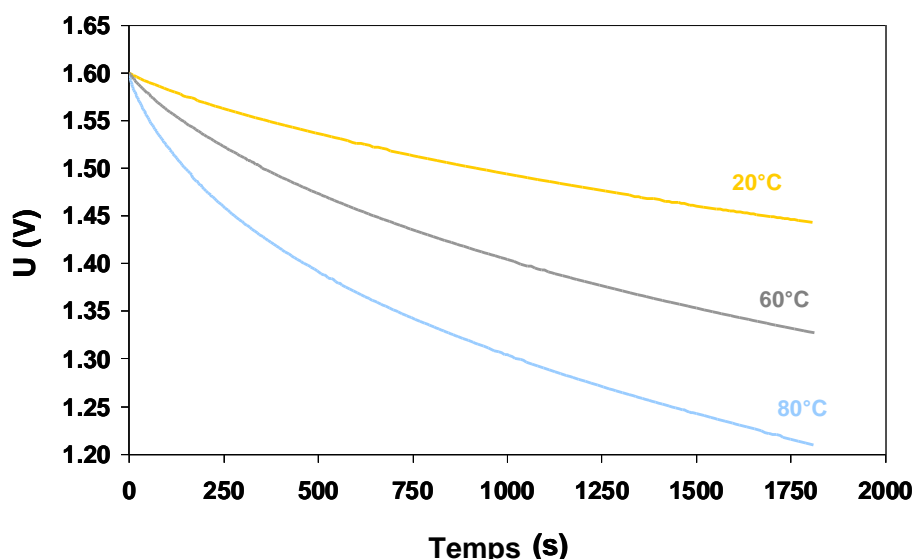


Figure 1. Effet de la température sur l'autodécharge dans un condensateur électrochimique opérant dans Na_2SO_4 .

1. L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, *Electrochemistry Communications*, **12**, 1275 (2010).
2. V. Ruiz, R. Santamaria, M. Granda, C. Blanco, *Electrochimica Acta*, **54**, 4481 (2009).
3. J. Black, H. A. Andreas, *Electrochimica Acta*, **54**, 2574 (2009).

Comparaison des performances électrochimiques dans les piles primaires au lithium des nanofibres de carbone fluorées selon le procédé de fluoration

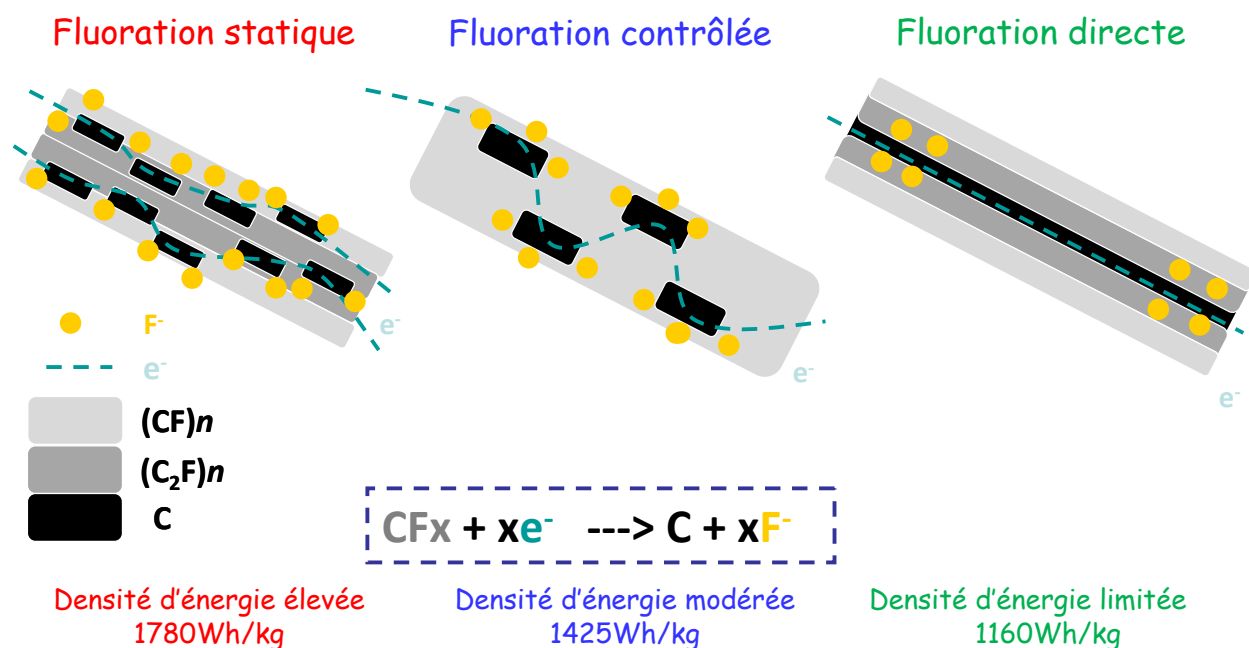
Y. Ahmad^{a,b}, M. Dubois^{a,b}, K. Guérin^{a,b}, A. Hamwi^{a,b}

^a Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France

^b CNRS, UMR 6296, ICCF, BP 80026, F-63171 Aubière, France

Les propriétés électrochimiques des nanofibres de carbone fluorées (CNF) ont été étudiées par décharges galvanostatiques. Plusieurs méthodes de fluoration ont été utilisées, (i) un procédé direct utilisant un flux de fluor moléculaire pur F_2 (processus dynamique), (ii) la fluoration contrôlée en utilisant une décomposition thermique d'un agent de fluoration solide (TbF_4), et (iii) la fluoration statique (remplissage d'un réacteur fermé avec du fluor non dilué). L'évolution de certains paramètres physico-chimiques tels que la nature de la liaison C-F et la structure de la matrice fluorocarbonée, a été déterminée par diffraction des rayons X, RMN du solide et microscopie électronique à transmission. Les zones fluorées et non-fluorées sont réparties de façons différentes selon le procédé de fluoration utilisé. Les zones carbonées permettent l'acheminement dans cette matrice globalement isolante des électrons nécessaires à la rupture électrochimique des liaisons C-F avec libération d'ions F^- . Ces ions doivent ensuite migrer vers la surface de la nanofibre pour s'associer aux ions Li^+ de l'électrolyte pour former LiF. La répartition des parties carbonées résiduelles et des zones fluorées induites par la méthode de fluoration s'avère donc un facteur clé des performances électrochimiques des carbones fluorés utilisés comme matériau d'électrode dans les piles au lithium.

La méthode statique s'impose comme une méthode de choix pour obtenir à la fois des capacités et des potentiels de décharge plus élevés ; la densité d'énergie s'en trouve améliorée; en particulier, le potentiel des nanofibres de carbone fluorées par cette méthode est mesuré à 2,49V vs Li^+/Li , valeur à comparer au potentiel de 2,27V obtenu pour les nanofibres de carbone fluorées par la voie directe.



Xérogels de carbone à base de résorcinol-formaldéhyde en tant que matériaux d'anode pour batterie Li-ion : influence de la porosité sur la capacité et le comportement lors des cycles d'insertion-désinsertion

Marie-Laure Piedboeuf ^{*1}, Alexandre F. Leonard¹, Volodymyr Khomenko², Ilona Senyk², Jean-Paul Pirard¹, Nathalie Job¹

1 Université de Liège, Laboratoire de Génie Chimique (B6a), B-4000 Liège, Belgium

2 Kiev National University of Technologies and Design, 2, Nemirovich-Danchenko str., Kiev 01011, Ukraine

(*email: marie-laure.piedboeuf@ulg.ac.be)

Les batteries rechargeables au lithium-ion présentent de nombreux avantages par rapport aux accumulateurs traditionnels, comme une durée de vie plus longue, une énergie spécifique élevée et l'absence d'effet mémoire. Cependant, l'amélioration des performances de ces batteries requiert l'optimisation des différents matériaux la composant (anode, cathode, électrolyte). Actuellement, les anodes des batteries Li-ion sont constituées de graphite. Malgré ses performances indéniables, sa capacité reste toutefois limitée car sa structure ne permet d'insérer qu'un seul Li⁺ pour six atomes de carbone (LiC₆), ce qui correspond à une capacité théorique de 372 mA.h/g [1-3].

Récemment, les « hard carbons » et plus particulièrement certains carbones poreux se sont avérés d'excellents candidats en tant que matériaux d'anodes. En effet, leur utilisation permet d'accroître d'un facteur deux à trois la capacité de la batterie par rapport aux mêmes systèmes utilisant le graphite et leur faible variation de volume lors des cycles de charge-décharge devrait conduire à une durée de vie plus élevée. Cependant, ces matériaux possèdent une capacité irréversible élevée lors du premier cycle d'insertion-désinsertion en raison de leur microporosité intrinsèque et de la faible diffusion du Li⁺ au sein la structure en comparaison avec le graphite [4]. Afin de réduire ces désavantages, la structure et la texture de ces matériaux doit être prudemment contrôlée.

Dans ce travail, des caractérisations électrochimiques préliminaires de xérogels de carbone poreux sont décrites. Préparés par procédure de séchage sous vide, ces matériaux sont composés de nodules microporeux délimitant des vides méso- ou macroporeux dont la taille peut être ajustée en fonction du pH de la solution de synthèse [5]. Afin d'étudier l'influence des paramètres texturaux, des matériaux possédant des surfaces spécifiques variables et une taille de pores homogène allant de quelques nanomètres à plusieurs microns ont été sélectionnés. Les performances électrochimiques de ces matériaux en tant qu'anode ont été évaluées par courbes de charge-décharge dans des assemblages en demi-pile Li/électrolyte-séparateur/C, dans les conditions qui sont celles couramment utilisées pour le graphite.

Les premiers résultats indiquent que tous les matériaux obtenus ont une capacité irréversible élevée lors du premier cycle de charge-décharge, la valeur la plus faible étant obtenue pour les xérogels dont la surface spécifique est la plus faible. La capacité réversible semble quant à elle augmenter avec la taille de pores. Au vu de ces caractérisations, les xérogels de carbone sont des candidats très prometteurs en tant que matériau d'anode pour batteries Li-ion, à la condition que les paramètres texturaux soient contrôlés et adaptés.

1. J.B. Goodenough, Y. Kim, *J. Power Sources*, **196**, 6688 (2011).
2. P.G. Bruce, *Solid State Ionics*, **179**, 752 (2008).
3. A.J. Cairns, P. Albertus, *Ann. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, **1**, 299 (2010).
4. T. Tran, B. Yebka, X. Song, G. Nazri, K. Kinoshita, D. Curtis, *J. Power Sources*, **85**, 269,(2000).
5. N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.-N. Rouzaud, F. Béguin, J.-P. Pirard, *Carbon*, **43**, 2481 (2005).

Evaluation de matériaux d'électrode négative de batterie lithium-ion à base de composite Carbone /Silicium

Sandrine Berthon-Fabry^{1*}, Bartosz Grzyb¹, Bernard Simon²

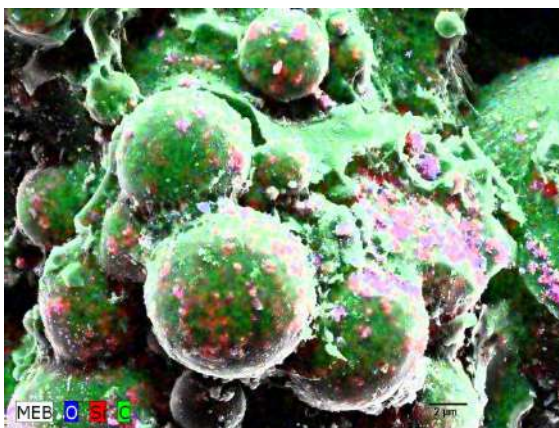
¹MINES ParisTech, Centre énergétique et procédés, BP 207, 06904 Sophia-Antipolis

²SAFT, 11-113 boulevard Alfred Daney, 33 074 Bordeaux cedex, France

(*email: sandrine.berthon-fabry@mines-paristech.fr)

Les systèmes de stockage d'énergie ont une part prépondérante à jouer dans la problématique de la gestion efficace de l'énergie via la réduction de la consommation de combustibles fossiles et des émissions de CO₂. Parmi les systèmes électrochimiques stockant l'énergie et la restituant à la demande, la batterie lithium-ion est très prometteuse. Elle emploie généralement une électrode négative graphitique qui limite la capacité spécifique à 372 mAh/g et qui se dégrade par les dilatations imposées par l'insertion/désinsertion du lithium (problèmes de cyclabilité et de dangerosité). Pour satisfaire des besoins en énergie toujours plus importants, des matériaux d'électrode négative innovants sont donc nécessaires à la fois en termes de performances (amélioration de capacité de stockage de l'électrode négative), de coût (amélioration des performances permettant également de réduire les coûts au Wh si le nouveau matériau est peu coûteux) et aussi de sécurité..

Dans cette étude nous proposons d'étudier un matériau d'électrode négative composite qui a pour but d'accroître à la fois la tenue mécanique, les capacités de stockage et la cyclabilité. Pour cela, nous réalisons et évaluons des électrodes négatives composites à base d'un carbone amorphe enrobant des nanoparticules de silicium. Ce matériau composite a pour ambition de maintenir l'intégrité de l'électrode (résistant aux phénomènes de dilatation liés à l'insertion-désinsertion du lithium) tout en associant les propriétés du carbone (bonne tenue au cyclage) à celle du silicium (grande capacité de stockage). Diverses conditions de synthèse ont été utilisées et ces matériaux composites résultants ont été caractérisés au niveau physicochimique (RX, EDX, FTIR, ATG, BET) et électrochimique (mesure de la capacité réversible et irréversible).



Nanocomposites [nanoparticules de silicium/nanotubes de carbone] pour application en tant qu'anodes de batteries Li-ion.

N. Coppey¹, L. Noé², J.-C. Dupin³, P. Puech², H. Vergne¹, M. Monthieux^{2*}, B. Causat¹

¹Laboratoire de Génie Chimique, UMR-5503 CNRS, Université de Toulouse, ENSIACET, INP Toulouse, 31432 Toulouse, France

²CEMES UPR-8011 CNRS, Université de Toulouse, 31055 Toulouse, France

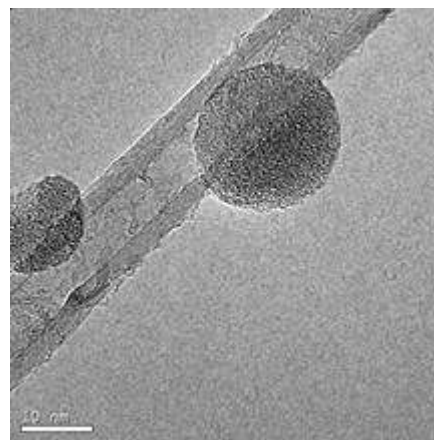
³IPREM, UMR-5254 CNRS, Université de Pau et Pays de l'Adour, 64053 Pau, France

(*email: marc.monthieux@cemes.fr)

Dans le contexte de forte demande d'énergie pour l'électronique portable, de nombreuses études traitent de la technologie des cellules lithium-ion. En raison de sa grande capacité d'absorption de Li, le silicium a été proposé pour être utilisé (combiné avec un matériau conducteur) à la place du graphite, qui constitue de nos jours le matériau d'anode le plus fréquemment utilisé puisque combinant une bonne conductivité électrique et la capacité d'héberger le Li en intercalant les ions entre les graphènes. Cependant, les cycles de charge/décharge induisent des dommages de structure sur le Si massif, conséquences des dilatations/contractions successifs du réseau du Si. Une solution envisagée et étudiée ici est de réaliser des nanocomposites combinant la résistance mécanique et la conductivité des nanotubes de carbone (NTCs) et la grande capacité de charge du Si sous forme de nanoparticules (NPs). Des pelotes (diamètre moyen ~450 µm) de NTCs multi-parois (Graphistrength® d'ARKEMA), ont été utilisées comme substrat pour le dépôt chimique en phase vapeur en lit fluidisé de Si provenant du silane (SiH₄).

Les analyses par microscopie électronique (MEB, MEB), et spectroscopies Raman, X-EDS, et XPS ont montré que le Si est déposé sous forme de NPs uniformément distribuées sur les NTCs à l'intérieur des pelotes. Les NPs sont la plupart individualisées, suggérant que la réactivité des gaz précurseurs est lente concernant la nucléation, qui s'est produite uniformément mais avec une préférence pour les défauts de surface des NTCs.

Images MET d'un nanotube de carbone multi-parois décoré de nanoparticules de silicium



La structure des NPs de Si est amorphe avec une composition de type Si(C_x)O_yH_z (avec x, y, and z << 1), avec l'oxygène venant d'une oxydation partielle avec enrichissement superficiel (quelques nm) au contact de l'air ambiant, et la présence probable de liaisons chimiques C-Si, sans qu'il puisse être décidé si elles révèlent une liaisons fortes entre NTCs et NPs de Si.

Les NPs de Si ont démontré leur capacité à être chargée avec du lithium, montrant d'une part que l'oxydation n'est pas passivante, et d'autre part que la structure amorphe des NPs et leur composition chimique particulière ne s'opposent pas à la diffusion et à l'absorption du Li. Les tests en tant qu'électrodes de batteries sont prometteurs, révélant des capacités d'adsorption initiale du Li et donc des capacités de décharge (~3200 mAh/g de Si) proche des valeurs maximales théoriques. Le comportement au cyclage n'est cependant pas encore satisfaisant, ce dont les raisons sont analysées.

Préparation de couches catalytiques pour PEMFC à partir de xérogels de carbone

Fabien Deschamps* ¹, Karl Traina ², Jean-Paul Pirard ¹, Nathalie Job ¹

¹ Université de Liège, Laboratoire de Génie Chimique (B6a), B-4000 Liège, Belgium

² APTIS, www.aptis.be, Université de Liège, B6a, B-4000 Liège, Belgium

(*email: fabien.deschamps@ulg.ac.be)

La pile à combustible de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) est le type de pile à combustible le plus largement développé et dont le marché est en très forte expansion [1]. Une des principales voies d'évolution des PEMFC réside dans l'amélioration du transport de matière dans les couches catalytiques, qui sont généralement composées de Nafion[®] et de nanoparticules de platine supportées sur du noir de carbone. L'utilisation de nouveaux supports carbonés de texture et de granulométrie contrôlable comme les xérogels de carbone est une voie prometteuse pour améliorer le transport des gaz et la gestion de l'eau dans les couches catalytiques [2-4].

Les xérogels de carbone sont synthétisés par séchage puis pyrolyse d'un gel organique. Leur broyage est indispensable, car ils sont d'abord obtenus sous forme de monolithe. Un broyage en deux étapes a été réalisé. Une première étape a consisté à broyer sommairement le xérogel et à le tamiser entre 100 et 250 μm . Une deuxième étape avait pour but d'obtenir des particules de quelques μm ; pour ce faire, un broyeur planétaire a été utilisé. Les premières caractérisations par granulométrie à diffraction laser montrent que la taille des particules ne diminue pas linéairement au cours du broyage. Des particules entre 0,4 et 4 μm semblent se former préférentiellement et directement à partir des particules de départ.

La seconde partie du travail a consisté à déposer par bar coater et à caractériser des couches catalytiques pour PEMFC. Les couches ont été réalisées par l'intermédiaire d'une encre composée d'isopropanol, eau, Nafion[®] et carbone. Cette encre est déposée sur une surface plane ; ensuite, un couteau horizontal de hauteur réglable étale l'encre sur le support en formant une couche d'épaisseur contrôlée. Cette technique a permis d'obtenir des dépôts homogènes de 7 à 15 μm d'épaisseur avec des encres de viscosités différentes.

Les dépôts ont ensuite été caractérisés par profilométrie. De manière à pouvoir corriger le signal, déformé par la non-planéité du support, une méthode de correction de la mesure a été mise au point. Cette méthode consiste à enlever une partie du dépôt à intervalles réguliers d'un millimètre. Lors du passage de la pointe du profilomètre, les parties où le dépôt a été enlevé sont des points de référence et permettent de retracer la forme du substrat, puis de déduire l'épaisseur de la couche. Ces travaux permettront de maîtriser la reproductibilité des assemblages de PEMFC à base de xérogels de carbone.

1. Etude intertech PIRA. « Developements in PEM fuel cells », Simon Ford, Pira international Ltd, mars 2010.
2. N. Job, J. Marie, S. Lambert, et al. *Energ. Convers. Manage.*, **49**, 2461 (2008).
3. J. Marie, R. Chenitz, M. Chatenet, S. Berthon-Fabry, et al. *J. Power Sources*, **190**, 423 (2009).
4. N. Job, S. Berthon-Fabry, M. Chatenet, J. Marie, et al. *Top. Catal*, **52**, 2117, (2009).

*Journées scientifiques annuelles du GFEC
Houffalize 2012*

Contributions Poster



Epitaxie des mailles 2D avec le plan de graphène

Philippe Lagrange*, Mélissa Fauchard, Sébastien Cahen et Claire Hérold
Institut Jean Lamour, UMR 7198, CNRS-Université de Lorraine
B.P. 70239 - 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, France
(*email : philippe.lagrange@eeigm.inpl-nancy.fr)

L'intercalation d'espèces chimiques dans le graphite peut conduire à des feuillets insérés commensurables avec les plans de graphène adjacents ou, au contraire, incommensurables. La première situation apparaît lorsque l'espèce intercalée présente une faible cohésion interne ; les plans de graphène imposent alors leur géométrie et leur symétrie à l'insérat. Au contraire, la seconde situation se manifeste dès lors que l'espèce insérée possède une cohésion interne marquée, et n'accepte que difficilement les contraintes qu'imposent les plans de graphène.

Lorsqu'il y a commensurabilité, les mailles 2D des espèces intercalées doivent donc nécessairement prendre en compte les symétries caractéristiques du plan de graphène. C'est ainsi qu'elles ne sont compatibles avec la maille 2D du graphène que si elles sont hexagonales, rectangulaires ou obliques.

Le premier élément qui caractérise une maille 2D commensurable est le nombre d'atomes de carbone qu'elle contient. Celui-ci est nécessairement pair.

Les deux paramètres a et b de la maille doivent s'écrire de la manière suivante afin de traduire la commensurabilité (a_G représente le paramètre de la maille du plan de graphène) :

$$a = a_G (u^2 + v^2 - uv)^{1/2} = a_G A^{1/2} \quad b = a_G (w^2 + z^2 - wz)^{1/2} = a_G B^{1/2}$$

où u , v , w et z sont des nombres entiers relatifs, de sorte que A et B appartiennent à une liste de nombres entiers positifs, liste établie une fois pour toutes.

On pourra repérer chaque maille, déjà prédéterminée par N , à l'aide des nombres A et B qui la génèrent sous la forme (A,B) . L'angle γ que font entre eux les deux vecteurs et qui détermine la symétrie bidimensionnelle de la maille est tel que :

$$16 AB \sin^2 \gamma = 3 N^2 \quad [1]$$

On montre que le produit AB appartient, comme A et B , à la liste précédemment citée. Pour chaque valeur de N , il existe plusieurs mailles 2D commensurables, de géométrie et de forme différentes. Grâce à la relation [1], on se trouve en mesure de répertorier, pour chaque valeur de N , l'ensemble de toutes les mailles 2D commensurables avec le plan de graphène.

Dans le cas le plus général, on observe des mailles obliques, dont on montre que l'angle γ est nécessairement compris entre 90° et 120° , selon les normes qu'imposent les règles de la cristallographie.

Lorsque N est un multiple de 4, on peut observer une ou plusieurs mailles rectangulaires, pour lesquelles $\gamma = 90^\circ$, de sorte que $4 (AB/3)^{1/2} = N$. Il existe en effet toujours un ou plusieurs couples (A,B) , tels que le rapport $AB/3$ soit un carré parfait.

Enfin, lorsque $\gamma = 120^\circ$, on peut obtenir une maille hexagonale, à condition qu'en plus les nombres A et B soient identiques. Dans ces conditions, on aboutit à la relation suivante : $N/2 = (AB)^{1/2}$ ou $N = 2 A = 2 B$. Il en résulte que toute valeur de A (ou de B) conduit systématiquement à une maille hexagonale. On montre de plus qu'une valeur de N ne peut conduire qu'à une seule maille hexagonale notée (A, A) ou si l'on préfère $(N/2, N/2)$.

Conditions de dépôt d'une sous-couche SiO₂ sur fibres de carbone pour la croissance des nanotubes de carbone alignés et caractérisations

M-P. Nghiem, S. Patel, P. Boulanger, M. Pinault, D. Porterat, C. Reynaud, M. Mayne-L'Hermite

CEA, IRAMIS, SPAM, Laboratoire Francis Perrin, 91191 Gif sur Yvette, France
(*email: mai-phuong.nghiem@cea.fr)

Les nanotubes de carbone (NTC) verticalement alignés sont des candidats potentiels pour améliorer les propriétés mécaniques des matériaux composites fibreux. L'objectif de notre travail est la synthèse de NTCs multi-parois alignés de bonne qualité sur un tissu de fibres de carbone. Les précédents travaux dans notre laboratoire ont porté sur la croissance de NTCs alignés sur des fibres de carbone grâce à la présence d'une sous-couche SiO₂ [1]. Le processus CVD d'aérosols développé se déroule en deux étapes :

1) Le prétraitement des fibres de carbone par un dépôt d'une sous-couche SiO₂ sur les fibres à partir du précurseur tétraéthyl orthosilicate (TEOS).

2) La croissance de NTCs multiparois alignés sur les fibres prétraitées par SiO₂ à partir du mélange de ferrocène/toluène

La croissance des nanotubes est influencée par la sous-couche de SiO₂ (épaisseur, composition chimique et morphologie). Jusqu'à présent cette sous-couche était déposée à température relativement élevée (850 °C) et à pression réduite (100 mbar) [1]. L'objectif de la présente étude est d'étendre les conditions de dépôt de la sous-couche pour répondre à un enjeu de souplesse et de cout de procédé. Nous avons ainsi initié une étude sur l'extension des conditions de dépôt de la sous-couche en abaissant la température et en augmentant la pression. Les résultats qui seront présentés concernent le dépôt de SiO₂ sur fibres de carbone et carbone vitreux dans une large gamme de pression (100 mbar – 500 mbar) et de température (850 °C – 500 °C) ainsi que la validation d'une croissance de NTCs alignés de bonne qualité sur un tissu de fibres de carbone 2D.

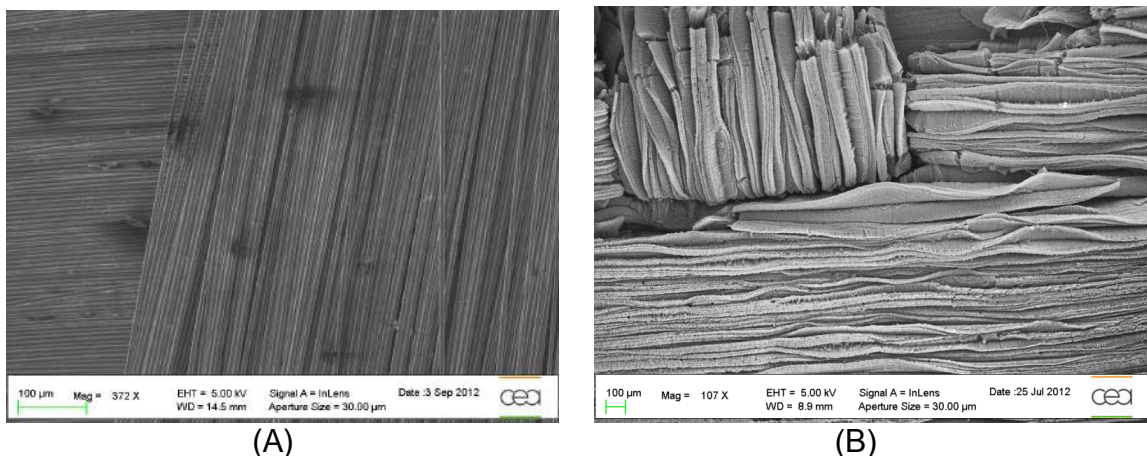


Figure 1 : Cliché MEB d'un tissu des fibres de carbone (A) de NTCs alignés sur ce tissu (B)

1. M. Delmas, M. Pinault, S. Patel, D. Porterat, C. Reynaud and M. Mayne-L'Hermite, *Nanotechnology*, 23, 105602 (2012).

Synthèse d'hétéro-nanotubes de carbone monoparois (SWCNTs) par plasma d'arc électrique

D. Gourari^{1,2}, M. Razafinimanana^{1*}, M. Monthieux^{2*}, L. Noé², F. Valensi¹

¹*Université de Toulouse; UPS, INPT; LAPLACE (Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie), F-31062 Toulouse Cedex 9, France*

²*CEMES, UPR 8011 CNRS, Université de Toulouse, F-31055 Toulouse Cedex 4, France*
(*email: razafinimanana@laplace.univ-tlse.fr; monthiou@cemes.fr)

Les travaux que nous menons dans cette étude portent sur l'élaboration d'une nouvelle génération de nanotubes de carbone (NTCs), les hétéro-NTCs, qui apparaissent très prometteurs pour de nombreuses applications. Les hétéro-NTCs consistent en une substitution partielle ou complète des atomes de carbone des graphènes par des hétéro-atomes, typiquement N ou B mais d'autres possibilités existent (S, P, ...), entraînant des modifications de la structure électronique et donc de nouveaux comportements. A titre d'exemple, une substitution partielle par des atomes de B sur un nanotube monoparois (B*SWCNT) lui confère un comportement métallique quelle que soit l'hélicité. De plus, les B*NTCs ont des propriétés d'émission électronique et un comportement magnétique accru, une plus grande dureté, une réactivité chimique significativement modifiée,...

Le recours à de tels nano-objets permet donc d'envisager l'accès à des propriétés impossibles pour les nanotubes (NTCs) génériques, ou de pallier certains problèmes récurrents de procédés, comme le manque de sélectivité des méthodes actuelles de synthèse en ce qui concerne le type de comportement électronique (métallique vs semi-conducteur) des NTCs mono-parois formés au sein du même batch.

La technique par plasma d'arc présente l'intérêt de permettre relativement aisément la substitution partielle in situ du C des SWCNTs par différents atomes lors de la synthèse, tout en maintenant des rendements raisonnables, ce qui est encore un verrou technologique important pour d'autres méthodes (C-CVD). Ce travail vise à étudier les processus physiques et chimiques qui gouvernent le comportement du milieu plasma quand on ajoute du bore au milieu, et également à établir une corrélation entre les propriétés du plasma (champs de température, de concentration des espèces...), celles de la zone de croissance des SWCNTs (située au proche voisinage de l'arc), et la structure, composition chimique, et morphologie des nanophases carbonées obtenues, en vue de contrôler leur synthèse. A terme, cette étude devrait permettre de disposer d'informations permettant de cerner et d'identifier les conditions favorables à l'obtention d'une morphologie à structure et taux de substitution contrôlés, et d'éclairer les mécanismes de nucléation, de croissance, et de substitution.

Le dispositif utilisé est constitué d'un réacteur cylindrique de 25 l, rempli d'hélium à une pression de 60 kPa avec des électrodes placées en configuration verticale. L'anode hétérogène, remplie de poudres d'une granulométrie de 1 µm est dopée avec 0,6%at. de nickel, 0,6%at. d'yttrium et un pourcentage variable de bore. Les expériences ont été réalisées avec une distance inter-électrode de 1mm et des courants allant de 50 à 80 A. Afin de limiter l'influence de la montée en pression due à l'élévation de la température dans le réacteur, la durée de chaque expérience a été fixée à environ 1 minute. Dans chaque cas les performances du procédé sont évaluées à partir de l'analyse par microscopie électronique à transmission (MET) des dépôts recueillis après extinction de l'arc. Les rendements, dimensions, et quantité relative des nanotubes par rapport aux autres phases carbonées sont estimées à partir d'une analyse statistique des images obtenues. Ces résultats sont interprétés en corrélation avec les mesures effectuées durant la synthèse, de la température du gaz (thermocouples) et des paramètres du plasma (profils de température et de concentration des différentes espèces par spectroscopie optique d'émission).

Optimisation des électrodes de piles à combustible par fonctionnalisation du support carboné

S. Fontana, A. Desforges, T. - T. N'Guyen, N. Hugot, J. - F. Marêché, C. Hérold

Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS – Université de Lorraine, Département CP2S
Equipe 205, Faculté des Sciences et Technologies, Campus Victor Grignard, B.P. 70239,
54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France
(*email: sebastien.fontana@ijl.nancy-universite.fr)

Les piles à combustible basse température (PEMFC) sont une technologie potentiellement apte à remplacer les énergies fossiles, offrant un rendement élevé et une pollution limitée. Cependant les propositions de remplacement du platine se sont révélées peu concluantes, et la préparation d'alliages de platine n'apporte pas un gain suffisant. Le problème de base se situe au niveau de l'électrode où une utilisation optimale du platine n'est pas faite.

La partie active des électrodes des piles est constituée le plus souvent de nanoparticules de platine supportées par un carbone poreux, de façon à maximiser la surface de contact avec les réactifs. Cette couche catalytique doit conduire à la fois les électrons et les protons. Si la conduction électronique, assurée par le support carboné, n'est pas un facteur primordial, il est nécessaire d'ajouter un liant conducteur de protons (un ionomère de Nafion[®] en général) dans la formulation de l'électrode. Ce liant apporte un certain nombre de problèmes, en cela qu'il peut limiter les performances électrocatalytiques en bloquant les sites réactifs, restreignant la perméabilité aux gaz de la couche active. La quantité de Nafion[®] ne peut donc pas être trop importante.

Récemment, une alternative a été proposée grâce à la fonctionnalisation du support par des groupements conducteurs de protons. Xu et al. [1] ont ainsi greffé des fonctions sulfonates en utilisant l'acide 2-aminométhane sulfonique. Malgré des résultats prometteurs, il convient de noter qu'on ne dispose pas d'information sur la reproductibilité des données ainsi que sur la durabilité des cellules.

Dans ce travail, nous avons comparé différentes techniques de greffage du support carboné (Vulcan). La première méthode consiste à greffer des chaînes de poly(styrène sulfonate) par polymérisation radicalaire in-situ ; la deuxième méthode nécessite l'utilisation de sels de diazonium. Les matériaux ont été caractérisés par MET, DRX et analyse élémentaire. L'activité électrochimique a été testée sur un système à 3 électrodes par voltammétrie cyclique. Les premiers résultats sont très prometteurs car ils mettent en évidence une augmentation des performances électrochimiques aussi bien du côté cathodique que du côté anodique.

1. Z. Xu, Z. Qi, A. Kaufman, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, A171(2003).

Contrôle de la porosité de xérogels de carbone poreux via l'ajout de tensioactifs non-ioniques

Alexandre F. Léonard*, Jean-Paul Pirard, Nathalie Job

Université de Liège, Laboratoire de Génie Chimique (B6a), B-4000 Liège, Belgium
(*alexandre.leonard@ulg.ac.be)

Les xérogels de carbone sont des candidats prometteurs en tant que matériaux d'anodes pour des batteries Li-ion de haute performance. En effet, leur capacité spécifique dépasse largement celle du carbone graphitique, couramment utilisé pour de telles applications. Cependant, l'emploi de tels matériaux nécessite au préalable de diminuer la capacité irréversible élevée observée lors du premier cycle d'insertion-désinsertion. Pour ce faire, et afin d'améliorer les performances en termes de durabilité, il est important de contrôler à la fois les paramètres structuraux et texturaux de ces matériaux. La polymérisation et la pyrolyse de gels aqueux Résorcinol-Formaldéhyde mène typiquement à des matériaux carbonés bimodaux, constitués de nodules microporeux délimitant des vides méso-voire macroporeux.[1] La taille de ces derniers dépend à la fois de la composition de la solution de précurseurs (pH, principalement) et du procédé de séchage. Dans les matériaux d'insertion employés en tant qu'électrodes de batteries secondaires, la diffusion des ions Li^+ est souvent une étape limitante de vitesse, et une diffusion optimale nécessite l'ajustement de la taille des méso- ou macropores.[2-3] Cette étude illustre le contrôle des paramètres texturaux de xérogels RF méso-microporeux préparés par séchage sous vide via l'ajout de surfactants non-ioniques (Brij S10 / Brij S20) et copolymères blocs (Pluronic F127) à la solution de précurseurs préparée avec différents ratios molaires Résorcinol/Carbonate (R/C).

La structure des matériaux finaux pyrolysés n'est pas affectée. De même, au le volume microporeux, déterminé par adsorption-désorption d'azote, reste dans une gamme constante de $0,30 \text{ cm}^3/\text{g}$, valeur similaire à celle obtenue pour les xérogels de carbone préparés par séchage évaporatif. Toutefois, dans le cas des mésopores, l'ajout de tensioactifs non-ioniques provoque une augmentation de la taille des pores (de ~ 35 à ~ 50 nm pour R/C = 1000 et de ~ 10 à ~ 14 nm pour R/C = 500). Le volume de pores $>7,5$ nm, déterminé par porosimétrie d'intrusion mercurique, est accru également avec des valeurs avoisinant $1,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $0,75 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour les carbones préparés respectivement avec des rapports R/C de 1000 et 500. La densité apparente, déterminée par pycnométrie au mercure, est dès lors diminuée par comparaison aux xérogels préparés sans tensioactif. Mentionnons que ces caractéristiques sont par ailleurs maintenues lorsque les synthèses sont menées à plus grand échelle, c'est-à-dire 20 g de matériau final en un seul batch.

L'explication possible de cette augmentation de la taille des pores en présence d'un tensioactif réside dans le fait que ce dernier limite probablement le retrait du squelette polymérique qui a lieu lors de l'étape de séchage sous vide. Cette observation est importante dans la mesure où il sera possible, via cette voie de synthèse, d'adapter la plus finement taille des mésopores pour une diffusion optimale d'ions Li^+ lorsque ces carbones seront employés en tant que matériaux d'anodes pour batteries Li-ion. En outre, ce gain d'accessibilité pourra être mis à profit pour étendre le spectre d'applications de tels matériaux, notamment en tant que supports de catalyseurs.

1. N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.-N. Rouzard, F. Béguin, J.-P. Pirard, *Carbon* **43**, 2481 (2005).
2. M.D. Levi et al. *J. Phys. Chem. B* **101**, 4641 (1997).
3. F. Cheng et al. *Chem. Mater.* **20**, 667 (2008).

Adsorption du bleu de méthylène sur des xérogels de carbone activés

Carlos A. Páez^a, María S. Contreras^{a,b}, Angélique Léonard^a, Claudio G. Olivera-Fuentes^b, Jean-Paul Pirard^a, Nathalie Job^{a*}

^a Université de Liège, Laboratoire de Génie chimique, B6a, Sart-Tilman, B-4000, Liège, Belgique

^b TADiP Group, Department of Thermodynamics and Transport Phenomena, Simón Bolívar University, Caracas 1080, Vénézuéla
(*Nathalie.Job@ulg.ac.be)

Les charbons actifs issus de sources naturelles sont souvent microporeux, avec des volumes méso- ou macroporeux relativement faibles, ce qui peut conduire à des limitations dues au transport de matière lors de procédés dynamiques. Augmenter le volume des grands pores tout en conservant de grandes surfaces spécifiques devrait minimiser les limitations diffusionnelles à l'intérieur des carbonés sans endommager leur capacité d'adsorption. Dans ce contexte, des matériaux carbonés poreux de haute surface spécifique et possédant de grands volumes de méso/macropores de taille contrôlée présentent un grand intérêt, et les recherches se tournent vers des matériaux nano- ou mésostructurés de texture poreuse contrôlée.

Les xérogels de carbone sont des matériaux préparés par polycondensation du résorcinol avec le formaldéhyde dans un solvant (l'eau, en général). Ces carbonés sont composés de nodules sphériques microporeux interconnectés dont la taille est maîtrisée via les variables de synthèse (pH) [1]. Après séchage et pyrolyse, la taille des vides entre ces nodules, et donc la méso/macroporosité, peut être réglée. Pour des applications spécifiques, et malgré leur coût plus élevé, les xérogels de carbone sont intéressants pour divers procédés: une régulation précise de leur texture poreuse a conduit par exemple à l'augmentation significative des performances de catalyseurs [2] et d'électrocatalyseurs [3], et ces matériaux pourraient être utilisés pour des procédés d'adsorption dynamique.

Des xérogels de carbone de textures méso/macroporeuses variées (taille de pores : 20 nm – 5 µm) ont été préparés, puis activés au CO₂ sous différentes conditions, ce qui a conduit à des matériaux carbonés possédant un volume microporeux de 0.28 à 0.98 cm³/g. Une série de mesures cinétiques en cuve agitée a été réalisée pour examiner l'effet de la texture poreuse sur la vitesse d'adsorption du bleu de méthylène (BM), et a mis en évidence l'effet de la taille moyenne des méso/macropores sur la cinétique d'adsorption. L'effet du développement de la microporosité sur la capacité d'adsorption du BM a également été étudié : les isothermes d'adsorption montrent que l'augmentation du volume microporeux conduit (i) à une amélioration significative de la capacité d'adsorption du BM (recouvrement monocouche) et (ii) à une augmentation de l'énergie de liaison liée à la constante de l'isotherme de Langmuir, k_L , jusqu'à 45 fois la valeur observée pour les charbons actifs commerciaux utilisés comme référence.

1. Al-Muhtaseb, S.A., Ritter, J.A., *Adv. Mater.*, **15**, 101 (2003).
2. Job, N., Heinrichs, B., Lambert, S., Pirard, J.-P., Colomer, J.-F., Vertruyen, B., Marien, J., *AIChE J.*, **52**, 2663 (2006).
3. Job, N., Lambert, S., Chatenet, M., Gomme, C.J., Maillard, F., Berthon-Farby, S., Regalbuto, J.R., Pirard, J.-P., *Catal. Today*, **150**, 119 (2010).

Suivi par diffusion des rayons X aux petits angles de la formation de gels de résorcinol/formaldéhyde

Cedric J Gommès*, Nathalie Job

Département de Chimie Appliquée, Université de Liège B6A, B-4000 Liège, Belgique
(*email: cedric.gommès@ulg.ac.be)

Nous avons utilisé la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) pour étudier de manière résolue en temps la formation de la structure de gels de résorcinol-formaldéhyde. Les données sont analysées de quantitative en modélisant la structure des gels à l'aide d'un champ aléatoire Gaussien [1], ce qui permet de reconstituer une structure tridimensionnelle compatible avec les données SAXS.

Deux types de modèles ont été envisagés : un premier modèle correspondant à la formation de la structure des gels par un mécanisme d'agrégation de particules colloïdales, et un second modèle correspondant à une micro-synérèse, c'est-à-dire à l'expulsion progressive et hétérogène d'un solvant par une phase spongieuse à l'échelle nanométrique. Les données structurales SAXS ne permettent pas de discriminer ces deux mécanismes physicochimiques.

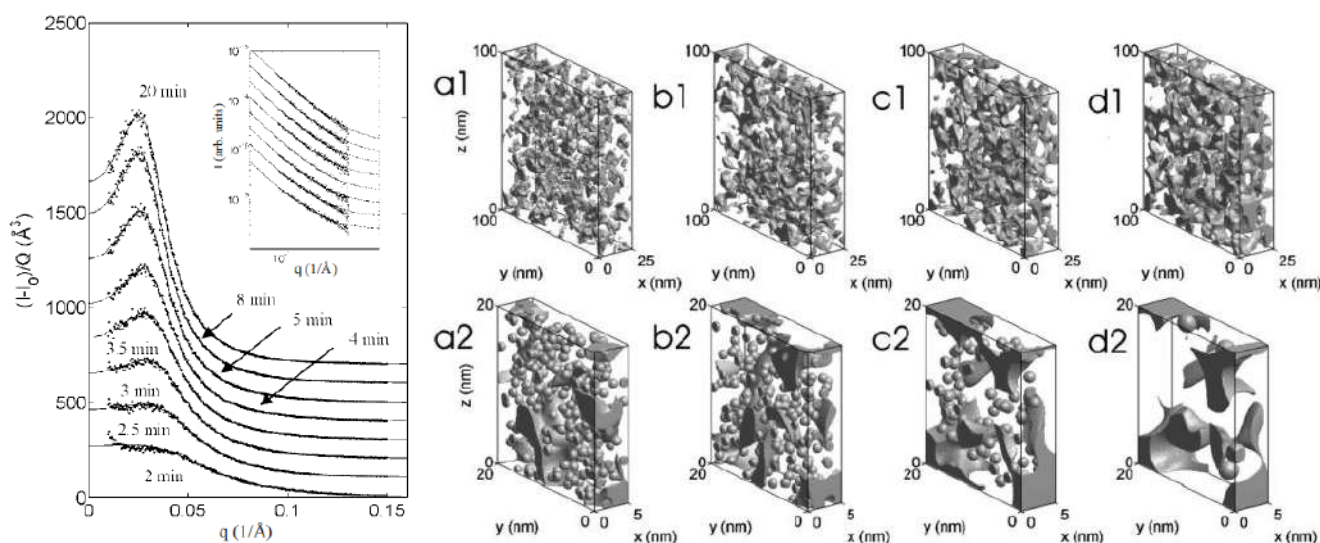


Figure 1. Gauche : Courbes SAXS résolues en temps mesurées in situ pendant la formation d'un gel de résorcinol/formaldéhyde (R/C = 150); Droite : Reconstruction de la nanostructure des gels à l'aide d'un modèle de champ aléatoire Gaussien. Les reconstructions correspondent de gauche à droite à des temps $t = 2.5$ min, 3.5 min, 5 min, et 20 min après le début de la réaction.

C.J. Gommès, A.P. Roberts, Physical Review E, 77, 041409 (2008).

Synthèse du graphène par implantation ionique dans des substrats métalliques

Francois LE NORMAND*, C. S. LEE**, J.-L. MAURICE**, C. S. COJOCARU**, M. CHATELET**, M. CHAIGNEAU**, D. MULLER*, C. SPEISSER*, G. GUTIEREZ

* : InESS (Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes), UMR 7163 Université de Strasbourg-CNRS, 23, rue du Loess, BP 20 CR, 67037 STRASBOURG Cedex 2, France

** : LPICM (Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces), UMR 7647 Polytechnique-CNRS, 91128 Palaiseau cedex, France
(*email : francois.le-normand@unistra.fr)

Le graphène est un réseau 2D hexagonal d'atomes de carbone dont les propriétés de transport électronique sont potentiellement très intéressantes [1]. Ses propriétés sont fortement dépendantes de la méthode de synthèse et de la technique de transfert utilisée pour pouvoir l'observer ou l'insérer dans un dispositif. Nous travaillons sur une voie d'élaboration originale utilisant la ségrégation du carbone introduit par implantation ionique dans des matrices métalliques diffusantes (Ni, Cu). La diffusion du carbone implanté est ensuite activée par traitements thermiques et/ou par irradiation. Cette nouvelle méthode de préparation du graphène possède de nombreux avantages sur la méthode classique de ségrégation de surface après CVD, par exemple un contrôle précis et uniforme de la dose de carbone implanté et pas de nécessité de décomposition gazeuse des précurseurs.

Dans ce travail, notre objectif a été de déterminer l'effet synergétique de la température et de l'irradiation par des ions sur la diffusion du carbone et la structuration des couches graphène. Afin de contrôler la concentration en carbone après chaque étape de la synthèse, des analyses NRA (Nuclear Reaction Analysis) utilisant la réaction $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$, induite par un faisceau de deutons de 900keV, ont été réalisées. Les couches graphène sont caractérisées par la spectroscopie Raman, le nombre de couches empilés étant extrêmement sensible aux modes de vibration, respectivement de la bande G du premier ordre et de la bande 2D du second ordre [2]. De plus, des analyses par AFM ont été menées afin de visualiser les fragments de graphène et de pouvoir mesurer le nombre de ces plans.