

# GFEC

## 2014

Colloque du Groupe Français d'Étude des Carbones

**12 au 15 mai 2014**

**Nouan-le-Fuzelier - 41**  
Domaine de Chalès

organisé par le CRMD  
Centre de Recherche sur la Matière Divisée d'Orléans





www.gfec.net

## Bureau du GFEC

Président : Roland Pellenq  
Vice-Président : Eusebiu Grivei  
Secrétaire : Pascale Launois  
Trésorier : Philippe Azais

**Site web du colloque :** [www.eevent.eu/gfec2014/](http://www.eevent.eu/gfec2014/)

Créateurs :  
Jean-Philippe Calbert  
Eusebiu Grivei

## Organisateurs

Sylvie Bonnamy  
Fabienne Warmont

## Comité d'organisation : CRMD - Orléans

Valérie Bertagna  
Sylvie Bonnamy  
Benoit Cagnon  
Jérôme Chancolon  
Olivier Chedeville  
Nathalie Cohaut  
Sandrine Delpeux  
Marie-Pierre Faugère  
Geoffroy Fougeras  
Mickaël Gineys  
Jean-Michel Guet  
Jean-Michel Monfroy  
Patrick Nebout  
Nicole Nourry  
David Pally  
Quentin Picard  
Hamidreza Ramezani  
Isabelle Rannou  
Pierre Rifflet  
Christine Vautrin-UI  
Fabienne Warmont

**Centre de Recherche sur la Matière Divisée – Orléans  
CNRS, Université d'Orléans**

Site web CRMD : <http://www.crmd.cnrs-orleans.fr/>

Tel secrétariat: 02 38 25 53 79



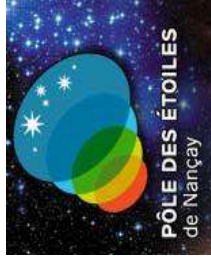
# Partenaires



# Exposant



Lundi 12 mai		Mardi 13 mai		Mercredi 14 mai		Jeudi 15 mai	
11h00		8h05	<b>Session Carbone pour l'Energie</b> Invité : <b>B. Simon (SAFT Bordeaux)</b> A.F. Léonard (LGC Liège) N. Batisse (IC Clermont-Ferrand) F. Bourlet (IS2M Mulhouse) M. Mar (IC Clermont-Ferrand) C. Pardanaud (PIIM Marseille)	8h30	<b>CarboRaman</b> F. Foucher (CBM Orléans)	8h25	<b>Session Graphène et applications des carbonées</b> Invité : <b>O. Chazot (VKI Belgique)</b> A. Gamboa (LCTS Pessac) A. San Miguel (ILL Villeurbanne) K. Huang (CRPP Pessac) N. Elhammoudi (LIMAT Maroc)
12h30	Accueil des participants	10h15 10h45	<b>Pause café - Posters</b>	10h10 10h40	<b>Session Environnement</b> Invitée : <b>C. Vautrin-UI (CRMD Orléans)</b> S. Masson (LCME Chambéry) P. Nebout (CRMD Orléans) D. Pally (CRMD Orléans)	10h15 10h45	<b>Pause café - Posters</b>
14h00	Déjeuner	12h25	<b>Session Nanocarbone</b> C. Spinato (IBMC Strasbourg) A. Pénicaut (CRPP Pessac) E. Charon (CEA Saclay) A. Desforges (IJL Vandoeuvre les Nancy) C. Reynaud (CEA Saclay)	12h10	<b>Session Nanocarbone</b> Invité : <b>C. Bichara (CINAM Marseille)</b> M. Mayne L'Hermitte (CEA Saclay) M. Leyssale (LCTS Pessac) R. Ammar (CEMHTI Orléans)	12h05 12h15	<b>Session Carbonisation - Activation</b> A. Reffas (M'Sila Algérie) J. Pageot (ANDRAVENS/CEA Paris) M.L. Piedboeuf (LGC Liège) B. Cagnon (CRMD Orléans)
14h30	Ouverture du colloque	14h00	<b>Session Fibres et Composites</b> G.L. Vignoles (LCTS Pessac) T. Fourmier (CANOE Pau) A. Gillard (LCTS Bordeaux) C. Martin (PIMM Marseille) E. Pavlenko (CEMES Toulouse) P. Olry - Consultant	13h30	<b>Déjeuner</b>		<b>Clôture</b>
16h00	<b>Session Structure</b> Invité : <b>J.N. Rouzaud (LG-ENS Paris)</b> P. Puech (CEMES Toulouse) M. Fauchard (IJL Vandoeuvre les Nancy) F. Balima (ILM Villeurbanne)	16h00 16h30	<b>Pause café - Posters</b>				<b>Déjeuner</b>
16h30	<b>Session Environnement</b> Invité <b>D. Villessot (DREAM - Orléans Lyonnaise des Eaux Paris)</b> A. Stolz (LCME Chambéry) M. Gineys (CRMD Orléans) Invité : <b>P. Landais (BRGM Orléans)</b>	16h30	<b>Pause café - Posters</b>				
18h20	<b>Poster</b> CA du GFEC (G30)	18h10 18h45	<b>Session Structure et Caractérisation</b> Q. Picard (CRMD Orléans) T. Labbaye (GREMI Orléans) M. Delmas (CEMES Toulouse) D. Deldioque (LG-ENS Paris) H. Debih (M'sila Algérie)				
20h00	<b>Dîner</b> Plancha grilladin P. Launois (LPS Orsay)	20h00	Assemblée Générale Dégustation solognote	20h00			
21h30			<b>Dîner</b>				
22h00							<b>Banquet</b>



Visite de la station de Radioastronomie de Nançay



## Colloque du GFEC 2014

Nouan le Fuzelier - 12-15 mai 2014

Depuis bientôt 50 ans, le Groupe Français d'Étude des Carbones (GFEC) se réunit chaque année afin de faire le point sur les recherches menées en France dans le domaine des carbonés, aussi bien dans les laboratoires académiques que dans les centres de recherche industriels.

Le but de ce colloque du GFEC est de favoriser les interactions et les discussions entre les scientifiques dont les travaux sont focalisés sur des problématiques fondamentales et/ou appliquées ayant trait aux matériaux carbonés. Ce colloque comprend des conférences invitées, des exposés de mise au point, des communications orales et par affiche. Les participants sont invités à présenter leurs travaux en cours, exposés préférentiellement par des jeunes (étudiants en cours de thèse, post-docs, jeunes chercheuses et chercheurs). On peut aussi préciser que le colloque du GFEC se veut également être un forum de rencontre entre industriels et jeunes diplômés à la recherche d'un emploi en R&D.

Cette année le colloque du GFEC est organisé par le Centre de la Recherche sur la Matière Divisée (CRMD) d'Orléans, du 12 mai au 15 mai 2014, au Domaine de Chalès à Nouan-Le-Fuzelier, au cœur de la Sologne.

Le choix des huit conférences invitées a été discuté lors de la réunion du "Groupe des 30", conseil d'administration du GFEC, le 2 décembre 2013 à Paris. Les conférences sont axées sur des domaines aussi variés que le stockage de l'énergie, les capteurs, l'environnement, l'exploration spatiale,... et couvrent un large éventail de matériaux carbonés (le graphène, le graphite, les nanotubes, les carbonés désordonnés, les composites...). Comme dans les éditions précédentes, le comité d'organisation a fait en sorte de satisfaire toutes les demandes de présentations orales formulées par les 91 participants, à savoir 40 communications orales, auxquelles s'ajoutent 13 présentations par affiche qui resteront en place pendant toute la durée du colloque pour optimiser les échanges entre les auteurs et les autres participants.

Le colloque du GFEC 2014 est organisé autour des thématiques suivantes:

- Les carbonés dans le domaine de l'environnement
- Les carbonés dans le domaine de l'énergie
- Les nanocarbone tels que le graphène et les nanotubes
- Les fibres et composites
- La caractérisation des carbonés
- La carbonisation et l'activation des carbonés
- Les applications de divers matériaux carbonés

Le comité d'organisation souhaite à tous les participants un très agréable colloque au magnifique Domaine de Chalès, avec de fructueuses discussions.

## Lundi 12 Mai 2014

---

A partir de 11h *Accueil des participants*

12h30 – 14h00 *Déjeuner - Buffet*

14h00 – 14h30 *Ouverture du colloque*

### Session 1      **Structure – Président de session : Roland Pellenq**

14h30 – 15h00 La structure des carbones : une quête d'ordre dans un monde de désordre ? **Jean-Noël Rouzaud**, Laboratoire de Géologie – ENS Paris **I1**

15h00 – 15h20 Une alternative intéressante à la loi de Tuinstra et Koenig, **Pascal Puech**, CEMES - Toulouse **O1**

15h20 – 15h40 Graphite-potassium-or : un système ternaire riche en structures cristallines, **Mélissa Fauchard**, Institut Jean Lamour - Vandœuvre-lès-Nancy **O2**

15h40 – 16h00 Évolution *in situ* de la porosité du graphite flexible sous pression uniaxiale, **Félix Balima**, Institut Lumière Matière - Villeurbanne **O3**

16h00 – 16h30 *Pause-café – Posters*

### Session 2      **Environnement – Président de session : Marc Monthieux**

16h30 – 17h00 Le pôle de compétitivité DREAM Eau & Milieux, **Daniel Villessot**, DREAM - Orléans **I2**

17h00 – 17h20 R & D dans le groupe Suez Environnement, **Daniel Villessot**, Lyonnaise des Eaux - Paris **I3**

17h20 – 17h40 Eponges composites cellulose/NTC pour la dépollution des hydrocarbures, **Aude Stolz**, LCME - Chambéry **O4**

17h40 – 18h00 Piégeage réversible de micropolluants dans l'eau dans des carbones nanoporeux, **Mickaël Gineys**, CRMD - Orléans **O5**

18h00 – 18h20 BRGM : Présentation générale, **Patrick Landais**, BRGM - Orléans **I4**

18h30 – 20h00 **Session posters**  
*Conseil d'Administration du GFEC (G 30)*

20h00 *Dîner – Plancha Grilladin*

21h30 – 22h00 2014 : Année Internationale de la Cristallographie en France - Les travaux de Rosalind Franklin, **Pascale Launois**, LPS - Orsay

**Session 3 Carbones pour l'énergie – Présidente de session : Cécile Reynaud**

- 8h35 – 8h55** Diminution de la microporosité de xérogels de carbone poreux par modification de surface et évaluation de leurs performances en tant que matériaux d'anodes pour batteries Li-ion, **Alexandre F. Léonard**, Laboratoire de Génie Chimique - Nanomatériaux, Catalyse, Electrochimie - Liège (Belgique) **O6**
- 8h55 – 9h15** Exfoliation thermique et électrochimique de graphite fluoré, **Nicolas Batisse**, Institut de Chimie – Clermont-Ferrand **O7**
- 9h15 – 9h35** Réactivité de graphites imprégnés de nickel, **Frédérique Bourlet**, IS2M - Mulhouse **O8**
- 9h35 – 9h55** Fluoration de graphite exfolié pour pile au lithium, **Maimonatou Mar**, Institut de Chimie - Clermont-Ferrand **O9**
- 9h55 – 10h15** Formation d'ions D- par bombardement de surfaces de carbone pour application au chauffage de plasma de fusion. Apport de la spectroscopie Raman dans l'analyse des surfaces, **Cédric Pardanaud**, PIIM - Marseille **O10**
- 10h15 – 10h45** *Pause-café – Posters*

**Session 4 Nanocarbones – Présidente de session : Martine Mayne-L'Hermitte**

- 10h45 – 11h05** Functionalization of filled CNTs by [2+1] cycloaddition for the targeted delivery of radioactivity, **Cinzia Spinato**, IBMC - Strasbourg **O11**
- 11h05 – 11h25** Applications de la dissolution réductrice des nanotubes de carbone et du graphène, **Alain Penicaud**, CRPP - Pessac **O12**
- 11h25 – 11h45** Croissance de nanotubes de carbone alignés de haute pureté par CCVD assistée par aérosols à fort rendement catalytique, **Emeline Charon**, CEA-Saclay - Gif sur Yvette **O13**
- 11h45 – 12h05** Purification et augmentation de la stabilité de nanotubes de carbone par un traitement chlore/oxygène, **Alexandre Desforges**, Institut Jean Lamour - Vandoeuvre-lès-Nancy **O14**
- 12h05 – 12h25** Large scale vertically aligned carbon nanotubes: synthesis by CCVD and multifunctional materials, **Cécile Reynaud**, CEA-Saclay - Gif sur Yvette **O15**
- 12h30 – 14h00** *Déjeuner*

<b>Session 5      Fibres et composites – Président de session : Patrick David</b>		
<b>14h00 – 14h20</b>	Nanotexture et propriétés mécaniques des pyrocarbones : caractérisations et modélisations, <b>Gérard L. Vignoles</b> , LCTS - Pessac	<b>O16</b>
<b>14h20 – 14h40</b>	Filière de la fibre de carbone bas cout en France, <b>Teddy Fournier</b> , CANOE - Pau	<b>O17</b>
<b>14h40 – 15h00</b>	Mesure quantitative et résolue en espace de l'orientation locale et de l'anisotropie optique de carbones à partir de microscopies en lumière polarisée, <b>Adrien Gillard</b> , LCTS - Pessac	<b>O18</b>
<b>15h00 – 15h20</b>	Interaction plasma-paroi dans les tokamaks : érosion et dépôt de carbone dans Tore Supra, <b>Céline Martin</b> , Laboratoire PIIM - Marseille	<b>O19</b>
<b>15h20 – 15h40</b>	Imagerie Raman appliquée aux nano-composites, <b>Ekaterina Pavlenko</b> , CEMES - Toulouse	<b>O20</b>
<b>15h40 – 16h00</b>	La fibre de carbone de demain, <b>Pierre Olry</b> , Consultant	<b>O21</b>
<b>16h00 – 16h30</b>	<i>Pause-café – Posters</i>	
<b>Session 6      Structure - Caractérisation - Présidente de session : Bénédicte Allard</b>		
<b>16h30 – 16h50</b>	Etude de dépôt de phosphates de calcium sur des tissus de fibres de carbone activées pour des applications biomédicales <b>Quentin Picard</b> , CRMD - Orléans	<b>O22</b>
<b>16h50 – 17h10</b>	Diagnostic <i>in situ</i> de la croissance des Nanotubes de Carbone (NTC) par spectroscopie Raman, <b>Thibault Labbaye</b> , GREMI - Orléans	<b>O23</b>
<b>17h10 – 17h30</b>	Application de nanocônes de carbone à la microscopie en champ proche, <b>Mathieu Delmas</b> , CEMES - Toulouse	<b>O24</b>
<b>17h30 – 17h50</b>	La structure des carbonisats anthropiques : un nouveau paléothermomètre pour l'archéologie, <b>Damien Deldicque</b> , Laboratoire de Géologie - ENS Paris	<b>O25</b>
<b>17h50 – 18h10</b>	Compétitivité et mécanismes d'adsorption de molécules organiques sur charbon actif, <b>Hadi Debih</b> , Université M'sila – Algérie	<b>O26</b>
<b>18h15 – 18h45</b>	Assemblée Générale	
<b>18h45</b>	<i>Dégustation solognote</i>	
<b>20h00</b>	<i>Dîner</i>	



## Mercredi 14 Mai 2014

---

8h30 – 8h40	Présentation de l'école thématique CarboRaman, <b>Frédéric Foucher</b> , CBM - Orléans	
<b>Session 7</b>	<b>Environnement – Président de session : Eusebiu Grivei</b>	
8h40 – 9h10	Capteurs électrochimiques pour la détection des micropolluants prioritaires et émergents dans les milieux aquatiques, <b>Christine Vautrin-UI</b> , CRMD - Orléans	I6
9h10 – 9h30	Etude de l'adsorption de micropolluants sur des tissus de carbone activé, <b>Sylvain Masson</b> , LCME - Le Bourget du Lac	O27
9h30 – 9h50	Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption sur charbons actifs de molécules pharmaceutiques en monosoluté et en mélange, <b>Patrick Nebout</b> , CRMD - Orléans	O28
9h50 – 10h10	Electrode de carbone vitreux fonctionnalisée par 4-aminobenzamide et 4-aminobenzamide oxime pour la détection du Nickel, en milieu aqueux, <b>David Pally</b> , CRMD - Orléans	O29
10h10 – 10h40	<i>Pause-café – Posters</i>	
<b>Session 8</b>	<b>Nanocarbones – Président de session : Roger Gadiou</b>	
10h40 – 11h10	Graphène et nanotubes de carbone : en quoi la théorie sert les applications <b>Christophe Bichara</b> , CINAM - Marseille	I7
11h10 – 11h30	Développement et étude de la croissance de graphène sur substrats de cobalt par CVD à pression atmosphérique <b>Martine Mayne-L'Hermite</b> , CEA-Saclay - Gif sur Yvette	O30
11h30 – 11h50	Les 21 visages des doubles lacunes dans le graphène, <b>Jean-Marc Leyssale</b> , LCTS - Pessac	O31
11h50 – 12h10	Caractérisation du désordre électronique des carbones sp <sup>2</sup> en cours de graphitisation par spectroscopie Raman, <b>Mohamed Ramzi Ammar</b> , CEMHTI - Orléans	O32
12h10 – 13h30	<i>Déjeuner</i>	
13h30 - 18h30	<i>Station de Radioastronomie de Nançay – Expositions, conférence et visite guidée de la station.</i>	
20h00	<i>Banquet avec animation musicale (EXACT)</i>	

<b>Session 9</b>		
<b>Graphène et applications des carbones</b>		
<b>Président de session : Gérard Vignoles</b>		
<b>8h25 – 8h55</b>	Tests de protections thermiques en soufflerie plasma dans les conditions de ré-entrées planétaires, <b>Olivier Chazot</b> , VKI - Belgique	<b>I8</b>
<b>8h55 – 9h15</b>	Fracture of polycrystalline graphene simulated with an accurate interatomic potential, <b>Antonio Gamboa</b> , LCTS - Pessac	<b>O33</b>
<b>9h15 – 9h35</b>	Réponse du graphène bicouche à une contrainte compressive biaxiale, <b>Alfonso San Miguel</b> , Institut Lumière Matière, Villeurbanne	<b>O34</b>
<b>9h35 – 9h55</b>	Nano-sized graphene platelets derived from graphite nanofibers, <b>Kai Huang</b> , CRPP - Pessac	<b>O35</b>
<b>9h55 – 10h15</b>	Elaboration et caractérisation des matériaux carbonés à haute valeur ajoutée à partir de la matière organique des schistes bitumineux du Maroc, <b>Nawal Elhammoudi</b> , LIMAT - Casablanca, Maroc	<b>O36</b>
<b>10h15 – 10h45</b>	<i>Pause-café – Posters</i>	
<b>Session 10</b>		
<b>Carbonisation - Activation – Président de session : Marc Dubois</b>		
<b>10h45 – 11h05</b>	Fabrication et caractérisation de carbones activés issus de coque de noix d'abricot, <b>Abdelbaki Reffas</b> , Département de Chimie - M'sila, Algérie	<b>O37</b>
<b>11h05 – 11h25</b>	Mise en œuvre d'un procédé de décontamination du <sup>14</sup> C des graphites nucléaires par carboxy-gazéification, <b>Justin Pageot</b> , ANDRA/LG-ENS/CEA- Paris	<b>O38</b>
<b>11h25 – 11h45</b>	Influence du broyage mécanique sur la taille et les paramètres texturaux de particules de xérogels de carbone, <b>Marie-Laure Piedboeuf</b> , Laboratoire de Génie Chimique - Nanomatériaux, Catalyse, Electrochimie - Liège (Belgique)	<b>O39</b>
<b>11h45 – 12h05</b>	Etude de la carbonisation et de la combustion de grignons d'olives, <b>Benoit Cagnon</b> , CRMD - Orléans	<b>O40</b>
<b>12h05 – 12h15</b>	<i>Clôture</i>	
<b>12h15 – 13h15</b>	<i>Déjeuner</i>	
<b>13h15</b>	<i>Départ de la navette pour la gare d'Orléans</i>	

### Communications par Affiche

- A1** *Un nouvel appareil commercial pour faire les mesures de sorption dans des conditions extrêmes, M. Mercer, Mercer Instruments - Passy, France.*
- A2** *Revue sur les propriétés thermiques des C/C, Patrick David, CEA Le Ripault - Monts.*
- A3** *Etude de l'élimination de l'ozone par des carbones activés modifiés par des traitements d'oxydation, Laurent Duclaux, LOCIE - Chambéry.*
- A4** *Adsorption du nickel (II) par du charbon actif modifié par l'acide nitrique, Nouredine Benderdouche, SEA2M - Faculté des sciences et de la Technologie, Université de Mostaganem - Algérie.*
- A5** *Elimination de l'orange G par un précurseur végétal, Zohra Bahnes, SEA2M - Faculté des sciences et de la Technologie, Université de Mostaganem - Algérie.*
- A6** *Engineering multi-functionalized carbon nanotubes for selective destruction of autoreactive B cells in autoimmune diseases, Gloria Modugno, Institut de Biologie Moléculaire et Cellulaire, Laboratoire d'Immunopathologie et Chimie Thérapeutique - Strasbourg.*
- A7** *Influence de l'organisation structurale des constituants sur le comportement en milieu oxydant d'un composite C/C obtenu par densification voie liquide/voie gazeuse, Marie-Anne Dourges, LCTS - Pessac.*
- A8** *Elimination de mercure en phase gazeuse par un nouvel adsorbant activé, Mohammed Ammin Chemrak, SEA2M - Faculté des sciences et de la Technologie, Université de Mostaganem - Algérie.*
- A9** *Préparation de charbons actifs à partir de déchets vinicoles et leurs applications pour la fixation de polluants organiques : Etudes cinétique et thermodynamique, Benaouda Bestani, SEA2M - Faculté des sciences et de la Technologie, Université de Mostaganem - Algérie.*
- A10** *Analyse structurale des matériaux carbonés très désordonnés par microspectroscopie Raman : application à l'évaluation du degré de maturité de la matière organique naturelle, Abdeltif Lahfid, BRGM, LAB/MIN - Orléans.*
- A11** *Nouvel électrolyte hydrogel à base d'alcool polyvinylique et de sulfate de sodium pour supercondensateurs carbone/carbone sécurisés à haute tension, Nicolas Batisse, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand - Aubière.*

- A12** *Synthèse de few-layer graphene par voie solvothermale*, Claire Hérold, Institut Jean Lamour - Vandœuvre-lès-Nancy.
- A13** *Evaluation d'aérogels de carbone fluorés comme support de catalyseur de PEMFC*, S. Berthon-Fabry, MINES ParisTech, PERSEE - Sophia Antipolis.
- A14** *Préparation d'une mousse carbonée pour l'élimination des hydrocarbures*, Malika Medjahdi, SEA2M - Faculté des sciences et de la Technologie, Université de Mostaganem – Algérie.

## **Posters illustrant l'Année Internationale de la Cristallographie**

### **Conférences**

2014 L'Année Internationale de la Cristallographie en France

Les travaux de Rosalind Franklin,

Conférences présentées par Pascale Launois, LPS – Orsay

### **Liste des participants**

### **Partenaires**

# **Conférences invitées**

## La structure des carbones : une quête d'ordre dans un monde de désordre ?

Jean-Noël Rouzaud\*

Laboratoire de Géologie de l'Ecole Normale Supérieure, UMR CNRS 8538, Paris  
(\*email: Jean-Noel.Rouzaud@ens.fr)

En sciences des matériaux, le mot structure est le plus souvent pris dans sa stricte définition cristallographique de structure cristalline. Il s'agit alors, souvent sur la base de techniques de diffraction, de définir un réseau cristallin et une maille élémentaire. Si cette approche est extrêmement fructueuse, encore faut-il avoir des objets s'y prêtent. En ce qui concerne la famille nombreuse des carbones, seuls quelques cas extrêmes sont réellement cristallisés (graphite, diamant) et peuvent donc être raisonnablement caractérisés de la sorte. En revanche, cette approche est peu ou même pas adaptée du tout à la quasi-totalité des matériaux carbonés, et en particulier les plus désordonnés d'entre eux qui sont les poids lourds de la Famille. "Structure des carbones" apparaît même être un oxymore. La quête quelque peu désespérée d'un peu d'ordre dans ce mode de désordre devient un Graal de la Science des Carbones. En effet la plupart d'entre eux sont caractérisés par une organisation multi-échelle au premier abord plus anarchique que hiérarchique. Des échelles nanométriques à micrométriques, il peut s'y enchaîner des ordres locaux et/ou statistiques. Cette organisation multi-échelles des carbones est d'une part un révélateur très sensible de leurs conditions de formation (qu'elles soient naturelles ou anthropiques), d'autre part elle permet de comprendre, voire de prévoir, leurs propriétés globales. Leur description, et si possible leur quantification, sont donc des outils extrêmement précieux pour les Sciences des Matériaux comme pour les Sciences de l'Univers. Il est par ailleurs remarquable que les premières peuvent fournir aux secondes les analogues expérimentaux pertinents.

Dans ma présentation, je donnerai un bref aperçu de l'évolution historique des études structurales (*sensu lato*) des carbones qui ont permis de lever progressivement les voiles qui cachaient la nature de cette matière noire. Ce sont tout d'abord les techniques de diffraction qui ont permis dès les années 40 et 50 de quantifier la fraction organisée des carbones en étudiant leur espace réciproque. Elles ont abouti à des modèles pionniers comme ceux de Rosalind Franklin. Dans les années 70, la Microscopie Electronique par Transmission (MET) permet enfin d'accéder à l'espace direct cher aux naturalistes et de visualiser les unités structurales et leurs orientations mutuelles. Il s'agit là d'une véritable rupture épistémologique dans l'histoire des carbones dont le fer de lance est assurément Madame Agnès Oberlin et l'école qu'elle a su initier. Alors que les microscopes actuels permettent la visualisation d'atomes de carbone individuels, ce qui semblait inimaginable, le challenge reste l'identification et la quantification de l'échelle de l'organisation des carbones la mieux à même d'en expliquer les propriétés (réactivité, optiques, par exemple). A cet effet, des analyses d'images de MET Haute Résolution efficaces ont été développées depuis la fin des années 90. Elles sont aujourd'hui encore en plein essor. Ce sont de véritables pierres de Rosette qui donnent aux modélisateurs des carbones désordonnés de nouvelles données expérimentales. Cependant elles rouvrent la boîte de Pandore et relancent des débats sur les paramètres d'ordre et de désordre qui seraient les plus pertinents. Elles nous conduisent même à nous interroger sur la validité "réelle" de concepts considérés comme des dogmes immuables. J'illustrerai ces questionnements en me focalisant sur ces carbones intouchables qui hantent et fascinent mon quotidien, tels que les graphites nucléaires irradiés et les nanoparticules de carbone interstellaires.

## Le pôle de compétitivité DREAM Eau & Milieux

Daniel Villessot\*, *Président*

16 rue Leonard de Vinci, 45074, Orléans Cedex 2, France  
(\*email: Daniel.villessot@poledream.org)

Le pôle de compétitivité DREAM Eau & Milieux a été labellisé en 2010 pour permettre à la Région Centre, les structures de recherche et développement (CNRS, Universités, BRGM, INRA, IRSTEA) et les entreprises du domaine de disposer d'outils permettant l'innovation dans les produits et services du futur par l'accès à des financements européens, nationaux et régionaux.

Depuis lors, après avoir été classé « performant » dès février 2012, le pôle a entretenu une dynamique de rassemblement d'une centaine d'acteurs académiques et économiques. Les produits des premiers projets montés au sein du pôle (PRINCIPASOL, FLOC On BIO, AQUATEAM) arrivent sur le marché.

Aujourd'hui, dans le cadre du nouveau contrat de performance 2013-2018, nous continuons nos actions sur les trois axes stratégiques :

- Diagnostic, surveillance, systèmes d'information environnementale des ressources en eaux et des milieux
- Ingénierie de la gestion des ressources en eau et des milieux
- Traitements alternatifs de l'eau et des sols

La stratégie sera centrée sur la consolidation des résultats acquis et la poursuite de la dynamique des actions et activités inhérentes au pôle de compétitivité sur la période 2013 – 2015. DREAM sera également attentif à développer des actions autour des axes d'amélioration énoncés dans le rapport d'évaluation de 2012 : la formation, l'international et les relations inter-pôles « eau ».

Sur la période 2013 – 2018, DREAM aura 3 objectifs de développement :

- ***structurer la filière « métrologie environnementale » en Région Centre,***
- ***accompagner la mise sur le marché des technologies, procédés, produits, services, d'avenir dans les domaines de la qualité de l'eau et des milieux,***
- ***inscrire le pôle de compétitivité et ses acteurs dans une dimension européenne et internationale.***

Afin d'atteindre ces objectifs, le pôle s'inscrira dans les dynamiques régionales, nationales et européennes de structuration de filières et de développement de cadres de référence tels que la spécialisation intelligente, le Plan Régional d'Internationalisation des PME, le COSEI et le Contrat de filière « eau », Horizon 2020, le Partenariat européen de l'Innovation dans le domaine de l'eau.

Même si la stratégie du pôle est essentiellement tournée vers les entreprises, la R&D et l'innovation sont aussi des éléments importants. Le pôle devra donc continuer ses actions sur l'amont de la chaîne de valeur et poursuivre le dialogue et la collaboration avec le monde académique et de la recherche.

Sur la période 2013 – 2018, la stratégie de développement du pôle devra enfin participer au développement économique des collectivités, à la compétitivité nationale et aux objectifs de la transition écologique et énergétique posés par le gouvernement.

## La recherche et l'innovation chez Suez-Environnement

Daniel Villessot\*, *Directeur Scientifique*

16 Place de l'Iris, 92040, Paris La Défense, France  
(\*email : daniel.villessot@lyonnaise-des-eaux.fr)

La recherche et l'innovation sont depuis toujours placées au cœur de la stratégie de Suez Environnement, un des leaders mondiaux dans les domaines de l'eau et des déchets, qui occupe et développe des positions internationales fortes en Europe (69% du CA) mais aussi en Amérique du Nord et du Sud, en Océanie, Afrique, Moyen-Orient et Asie.

Les programmes sont alignés sur les besoins nés des prises de conscience environnementale et des attentes de nos clients :

- changements globaux : climat, gestion des ressources, croissance et mouvements des populations, urbanisation,
- augmentation des coûts énergétiques,
- nouvelles technologies,
- populations mieux informées,
- santé, nature et bien être.

Ils sont aussi guidés par nos engagements prioritaires pour le développement durable, aux côtés de nos clients, collectivités locales et industries. Dans le domaine de l'eau, il s'agit par exemple de travaux visant à mieux utiliser la **ressource en eau**, améliorer l'**efficacité** des **usages de l'eau** et développer des **solutions** « **smart water** ».

Notre politique de recherche et innovation s'appuie sur différents programmes de recherches menées dans nos centres situés en France (CIRSEE, LYRE) en Espagne (CETAQUA), aux Etats-Unis (United WERCS) et en Chine (SCIP), une politique volontariste d'Open innovation, avec un réseau actuel de 120 partenaires.

Nos principaux programmes de recherche intègrent :

- Les procédés de traitements avancés pour l'eau potable (micropolluants, dessalement)
- L'utilisation des microalgues pour le traitement des eaux usées
- Le biogaz produit par les boues de stations d'épuration, les déchets ou la co-méthanisation
- Le « Smart Water » (comptage, gestion dynamique des réseaux, protocoles de communication, etc.) et la gestion de bâtiments (tertiaires ou d'habitation).



## Capteurs électrochimiques pour la détection des micropolluants prioritaires et émergents dans les milieux aquatiques

Christine Vautrin-UI\*

Valérie Bertagna, Benoit Cagnon, David Pally, Emilie Matthieu

Centre de Recherche sur la Matière Divisée (CRMD), 45071, Orléans, France

(\*email : Christine.Vautrin-UI@cnr-orleans.fr)

Les enjeux environnementaux majeurs liés à la dégradation des milieux aquatiques ont conduit à des directives réglementaires relatives à la qualité des eaux qui ont pour objectif d'atteindre le bon état écologique et chimique des milieux (selon les sites d'ici 2015 ou par dérogation 2021 voire 2026). L'ensemble des contrôles, d'ores et déjà mis en place, nécessite un nombre important de mesures, faisant actuellement appel à des appareillages lourds, mobilisant du personnel qualifié et dont les résultats sont obtenus plusieurs jours après les prélèvements sur site. Pour assurer la surveillance nécessaire à la caractérisation et au suivi fonctionnel des eaux, la chimie environnementale doit forcément évoluer vers la portabilité et le suivi *in situ* en continu d'un nombre croissant de micropolluants. En effet, 45 substances prioritaires sont actuellement considérées dans la DCE (Directive Cadre sur l'Eau) parmi lesquelles se trouvent des familles chimiques très variées : cations métalliques, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), pesticides, phénols.....

Dans ce contexte, il est donc nécessaire de disposer d'outils de mesure rapides et techniquement simples à mettre en œuvre sur place pour assurer l'acquisition de données couvrant un maximum de sites de préférence en continu ou semi-continu. Les capteurs constituent une approche répondant à ce cahier des charges mais bien qu'utilisés couramment pour les mesures quantitatives des eaux (pression, température, débit, DCO...), aucune solution de routine n'est actuellement proposée concernant les mesures qualitatives (identification et concentration des polluants).

Parmi les solutions à l'étude dans la littérature, les capteurs basés sur une détection électrochimique sont particulièrement intéressants, faciles à élaborer, ils ne nécessitent qu'un appareillage simple et portatif et sont donc particulièrement adaptés à des contrôles sur site pilotés à distance. Ils peuvent facilement être miniaturisés et élaborés à faible coût via des techniques permettant le développement de masse comme la sérigraphie ou l'impression jet d'encre.

Parmi les matériaux actuellement à l'étude pour l'élaboration de ces capteurs, les matériaux carbonés présentent des atouts de choix : un domaine d'électro-activité étendu, une bonne résistance chimique, une conductivité électronique intéressante, un faible coût et une facilité de mise en œuvre.

Dans ce cadre, cette présentation portera sur les potentialités des matériaux carbonés pour l'élaboration de capteurs électrochimiques permettant la détection en milieux aqueux de micropolluants. Elle sera illustrée d'exemples concernant différentes formes du carbone: carbone poreux, graphite, nanotubes, graphène, film de diamant dopé au bore...

## Graphene et Nanotubes de Carbone : en quoi la théorie sert les applications

Christophe Bichara\*

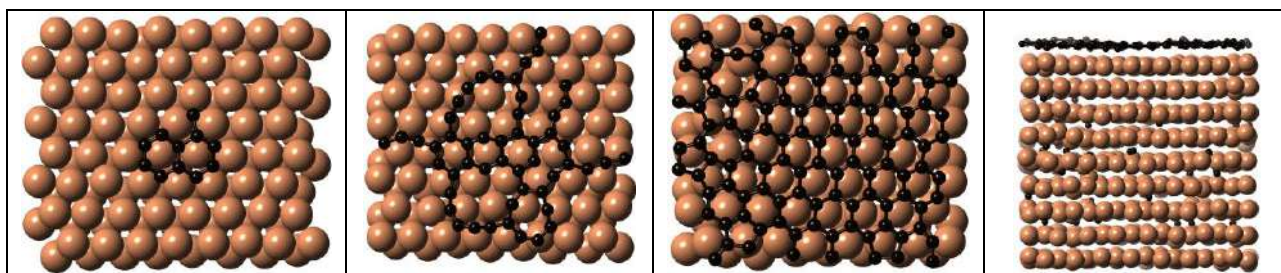
CINaM, CNRS et Aix Marseille Université,  
Campus de Luminy, case 913 – 13288 - Marseille CEDEX  
(\*email : bichara@cinam.univ-mrs.fr)

Les propriétés des nanostructures de carbones mises en évidence au cours des 25 dernières années permettent d'envisager leur utilisation dans de nombreux domaines. La convergence de propriétés mécaniques, optiques, électroniques exceptionnelles au sein d'un même matériau, associées à des rapports d'aspects imbattables (1 D ou 2D) explique l'engouement pour ce domaine de recherche.

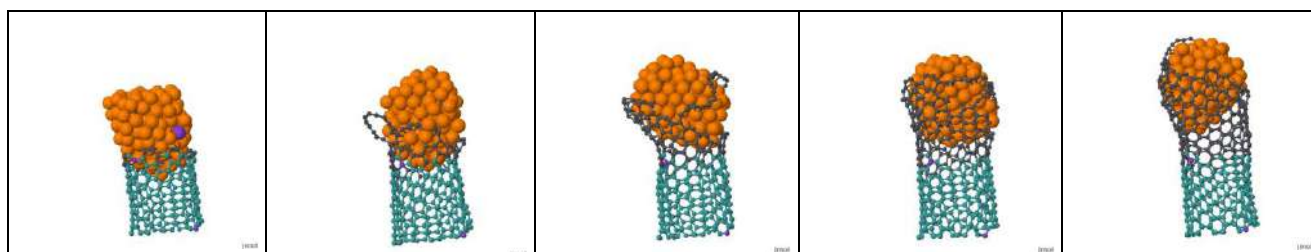
Il faut bien noter que ces propriétés « miraculeuses » ne sont obtenues que pour les matériaux quasi parfaits synthétisés et sélectionnés à l'échelle du laboratoire. Les matériaux réels obtenus lors de synthèses à plus grande échelle sont loin de présenter la qualité requise et il est clair que l'optimisation raisonnée de la sélectivité et du rendement des procédés de fabrication est un enjeu majeur.

Parce qu'elles opèrent à une échelle atomique difficilement accessible aux techniques expérimentales d'investigation (TEM, spectroscopies diverses, *in situ* ou après synthèse), et qu'elles permettent de faire le lien entre ces dernières, les techniques de simulation numériques jouent un rôle important dans la compréhension des mécanismes en jeu.

Après avoir présenté quelques exemples et situé les enjeux actuels de la synthèse des nanotubes, comme le contrôle de leur hélicité, et du graphène, je ferai le point sur l'état actuel de notre compréhension.



Séquence de croissance de graphène sur une feuille de Nickel



Séquence de croissance d'un nanotube sur une nanoparticule de Nickel

Références utiles :

1. M. Batzill, *Surf. Sci. Rep.*, **67**, 83–115, 2012.
2. V. Jourdain et C. Bichara, *Carbon*, **58**, 2–39, 2013.
3. C.-M. Seah, S.-P. Chai, et A. R. Mohamed, *Carbon*, **70**, 1–21, 2014.

## Tests de Protections Thermiques en Soufflerie Plasma dans les conditions de Réentrées planétaires

O. Chazot\*

Von Karman Institute,  
72, Chaussée de Waterloo, 1060, Rhode-St-Genèse, Belgique  
(\*email: chazot@vki.ac.be)

L'exploration spatiale représente de formidables défis technologiques. Elle impose notamment des phases de réentrée planétaires qui donnent lieu à des écoulements à très forte enthalpie et des environnements extrêmement sévères pour les véhicules spatiaux. Les boucliers thermiques de protection sont construits et dimensionnés avec des matériaux, utilisant des fibres de carbonées, conçus selon les trajectoires envisagées. Ces matériaux doivent être testés dans des souffleries permettant de reproduire ces écoulements de réentrées pour caractériser leurs propriétés et leur comportement dans des conditions réelles d'une mission spatiale.

Cette présentation se propose d'exposer la méthodologie de test et de qualification des protections thermiques dans une soufflerie plasma où les conditions de réentrées atmosphériques sont reproduites (Fig. 1). La caractérisation de l'écoulement et des phénomènes d'interactions entre le gaz et la surface seront également discutés pour différents types de matériaux de protections thermiques réutilisables ou ablatives.

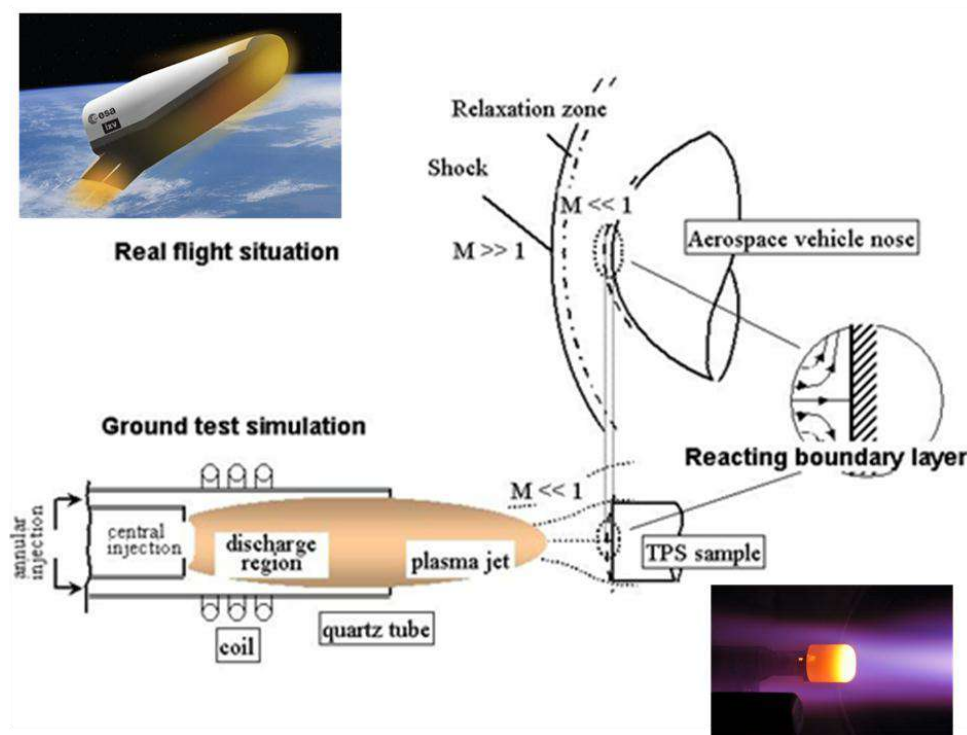


Fig.1 : Méthodologie de test des matériaux de Protections Thermiques en soufflerie plasma.

# **Communications orales**



## Une alternative intéressante à la loi de Tuinstra et Koenig

Philippe Mallet-Ladeira,<sup>1</sup> Pascal Puech,<sup>1\*</sup> Constance Toulouse,<sup>2</sup>  
Maximilien Cazayous,<sup>2</sup> Nicolas Ratel-Ramond,<sup>1</sup> Patrick Weisbecker,<sup>3</sup> Gérard L. Vignoles,<sup>3</sup>  
Marc Monthieux<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CEMES, UPR8011, Université de Toulouse, 29 rue J. Marvig, 31055 Toulouse, France

<sup>2</sup>LMPQ, UMR7162, Université Paris-Diderot, 75205 Paris, France

<sup>3</sup>LCTS, UMR5801, Université Bordeaux 1, 3 Allée de la Boétie, F33600 Pessac, France

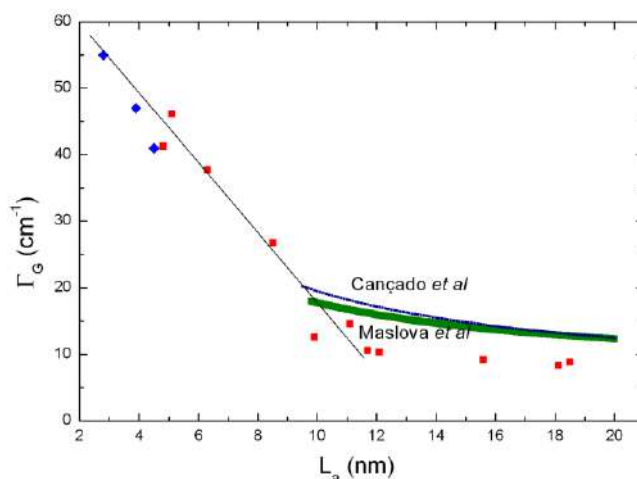
(\*email : pascal.puech@cemes.fr)

Depuis la parution de l'article de Tuinstra et Koenig<sup>1</sup> sur l'utilisation des spectres Raman (bande D de hauteur  $I_D$  et bande G de hauteur  $I_G$ ) pour déterminer la taille de cristallite  $L_a$  dans les matériaux carbonés, un très grand nombre de travaux ont été consacrés à la loi  $I_D/I_G=C/L_a$  et à sa discussion. Il apparaît néanmoins des écarts assez conséquents.

L'explication physique de la bande D dans les années 2000<sup>2</sup>, processus de double résonance, a invalidé toutes les visions précédentes. Avec la compréhension de la totalité du spectre Raman, il n'est plus acceptable d'ajouter des bandes à volonté.

La bande G est bien ajusté avec un profil Fano, qui peut au besoin se rapproche assez bien de la densité d'état des phonons pour les matériaux très désordonnés. La bande D s'ajuste avec une ou deux Lorentziennes localisées à la même position.<sup>3</sup> Si des petites imperfections sont présentes, elles s'expliquent par la structure de bande des phonons associés à la bande D mais ne justifient pas d'ajouter des nouvelles contributions.

Ayant maintenant un moyen simple d'avoir accès à  $I_D$  et  $I_G$ , il est possible de suivre son évolution en fonction du type d'échantillon et de la longueur d'onde du laser d'excitation, ce qui révèle une très grande disparité. Par contre, la largeur de la bande G suit bien la taille des cristallites mesurées par rayon X et semble bien plus précis.



**Figure 1** : Demi-largeur à demi hauteur ( $\Gamma_G$ ) pour la bande G. Les carrés représentent les coques de Brai et les diamants les pyrocarbonés. Les données de Maslova *et al*<sup>4</sup> et Cançado *et al*<sup>5</sup> après corrections ont été ajoutées.

1. F. Tuinstra and J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **53**, 1126, 1970.
2. C. Thomsen and S. Reich, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5214, 2000.
3. P. Mallet-Ladeira, P. Puech, P. Weisbecker, G.L. Vignoles, M. Monthieux, *Appl. Phys. A* **114**, 759-763, 2014.
4. O. A. Maslova, M. R. Ammar, G. Guimbretière, J.-N. Rouzaud, P. Simon, *Phys. Rev. B* **86**, 134205, 2012.
5. L. G. Cançado, A. Jorio, and M. A Pimenta, *Phys. Rev. B* **76**, 064304, 2007.

## Graphite-potassium-or : un système ternaire riche en structures cristallines

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)

Depuis la découverte en 1926<sup>1</sup> des premiers composés d'intercalation du graphite (CIG) contenant des métaux alcalins, de nombreux composés binaires puis ternaires ont été synthétisés par différentes méthodes et notamment par la méthode solide-liquide en milieu alcalin fondu<sup>2,3</sup>. C'est ainsi que certains éléments peu électropositifs ( $\chi > 1,8$ ) comme le mercure<sup>4</sup> ou le thallium<sup>5</sup>, incapables de s'insérer seuls dans le graphite, ont cependant pu former, lorsqu'ils sont associés au potassium, des composés ternaires aux propriétés physiques remarquables. Actuellement, il existe un fort engouement concernant les matériaux à base d'or nanométrique dans un large spectre d'applications. En raison du caractère très particulier de ce métal ( $\chi_{\text{Pauling}} = 2,54$  très élevée), son intercalation dans le graphite a été menée en l'associant au potassium, dans le but d'obtenir dans l'espace inter-feuillets de l'or bidimensionnel. De nombreuses réactions ont été réalisées en faisant varier la composition de l'alliage réactionnel, la température et la durée de réaction. Les échantillons obtenus présentent des épaisseurs et des couleurs variées, ce qui témoigne de la grande richesse chimique et structurale de ce système, associée à une large diversité de composés.

Par immersion pendant 4 jours à 440°C du graphite dans un alliage contenant 5% atomique d'or, c'est le composé  $\text{KC}_8$ <sup>6</sup> qui est obtenu. Avec un alliage bien plus riche en or (34% at. d'or), une réaction d'une durée de 8 jours à 440°C conduit à un composé bleu de premier stade de formule chimique  $\text{K}_{1,3}\text{Au}_{1,5}\text{C}_4$  contenant un insérat de structure pentacouche (K-Au-Au-Au-K) selon l'axe c, et présentant une distance interplanaire très élevée qui atteint 1311 pm<sup>7</sup>. L'étude du mécanisme d'intercalation, réalisée par la multiplication d'expériences de diffraction de rayons X *ex situ*, a mis en évidence une phase intermédiaire de premier stade, de couleur violette et de distance inter-planaire égale à 953 pm. L'analyse quantitative du diffractogramme 00l a permis de calculer son profil de densité électronique unidimensionnel selon l'axe c. Elle conduit à une formule chimique  $\text{K}_{1,6}\text{Au}_{0,70}\text{C}_4$  pour cette nouvelle phase ternaire.

Les recherches sur ce système graphite-K-Au se poursuivent actuellement par l'étude structurale bidimensionnelle du composé d'intercalation pentacouche (par diffraction des électrons et des rayons X, notamment par la méthode du cristal tournant). De plus, des expériences de microsonde nucléaire sont menées parallèlement afin de confirmer sa formule chimique établie à partir des analyses radiocristallographiques.

1. K. Fredehagen, G. Cadenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem*, **158**, 249-263 (1926).
2. P. Lagrange, *Chemical Physics of Intercalation II*, (P. Bernier et al., Plenum Press, New-York), **305**, 303-310 (1993).
3. C. Hérold, A. Hérold, P. Lagrange, *Solid State Science*, **6**, 125-138 (2004).
4. P. Lagrange, M. El Makrini, A. Hérold, *Revue de Chimie Minérale* **20**, 229-246 (1983).
5. B. Outti, J. Clément, C. Hérold and P. Lagrange, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **244**, 281-286 (1994).
6. P. Lagrange, D. Guérard, A. Hérold, *Ann. Chim. Fr.* **3**, 143-159 (1978).
7. M. Fauchard, C. Cahen, P. Lagrange, J.F. Marêché, C. Hérold, *Carbon*, **65**, 236-242 (2013).

## Évolution *in situ* de la porosité du graphite flexible sous pression uniaxiale

Félix Balima<sup>1</sup>, Vittoria Pischedda<sup>1</sup>, Sylvie Le Floch<sup>1</sup>, Annie Brûlet<sup>2</sup>, Peter Lindner<sup>3</sup>, Laurent Duclaux<sup>4</sup>, Alfonso San-Miguel<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, Université de Lyon 69622 Villeurbanne cedex, France,

<sup>2</sup> Laboratoire Léon Brillouin, UMR12 CEA-CNRS, CEA-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France,

<sup>3</sup> Institut Max von Laue–Paul Langevin, 38042 Grenoble Cedex, France,

<sup>4</sup> LCME, Université de Savoie, 73376 Le Bourget du Lac Cedex, France.  
(\*email : felix.balima@univ-lyon1.fr)

Le graphite flexible est obtenu par compression du graphite expansé sans addition de liants. Le système résultant conserve une porosité qui peut être élevée, avec une forte anisotropie du fait que les cristallites de graphite qui le constituent acquièrent une orientation préférentielle<sup>1</sup>. La structure poreuse du graphite flexible joue un rôle important dans des propriétés comme la résilience, la compressibilité ou la reprise élastique qui sont essentielles pour les applications dans le domaine du nucléaire, de la pétrochimie, de la pharmacie ou de l'étanchéité. Les contraintes de fabrication ou d'utilisation modifient la structure poreuse du graphite flexible et par conséquent les propriétés du matériau. Comprendre l'évolution de la structure poreuse du graphite flexible sous l'effet de contraintes mécaniques est une étape clé pour améliorer ses propriétés.

Grâce au développement d'une cellule spécifique de génération de pression, nous avons étudié *in situ* l'évolution de la méso et la macro porosité du graphite flexible sous pression uniaxiale par diffusion de neutrons aux petits angles<sup>2</sup>.

Nous avons étudié deux configurations différentes : dans un cas (i) la pression a été appliquée perpendiculairement aux plans basaux de graphite, dans l'autre (ii) parallèlement. L'application du modèle fractal a permis d'extraire la dimension fractale et la surface spécifique interfaciale apparente des échantillons étudiés. L'évolution *in situ* de ces paramètres sous pression uniaxiale, montre que la structure poreuse du graphite expansé comprimé évolue à travers un effondrement irréversible des pores<sup>2</sup> dans le cas (i). Dans le deuxième cas (ii) la réponse du système est dominée par un cisaillement de la matrice<sup>3</sup> a les modèles proposés.

1. Celzard, A., Schneider, S. & Marêché, J. F. Densification of expanded graphite. *Carbon* **40**, 2185–2191 (2002).

2. Balima, F. *et al.* An in situ small angle neutron scattering study of expanded graphite under a uniaxial stress. *Carbon* **57**, 460–69 (2013).

3. Balima, F. *et al.* Shear effects on expanded graphite under uniaxial pressure: an in situ small angle neutron scattering study. *Carbon* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.03.002>.



## Eponges composites cellulose/NTC pour la dépollution des hydrocarbures

Aude Stolz<sup>1,2</sup>, Laurence Reinert<sup>1</sup>, Félix Balima<sup>2</sup>, Sylvie Le Floch<sup>2</sup>, Alfonso San-Miguel<sup>2</sup>, Laurent Duclaux<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Univ. Savoie, LCME, F-73000 Chambéry, FRANCE.

<sup>2</sup> Institut Lumière Matière, Université Claude Bernard Lyon 1, 69100 Villeurbanne, FRANCE.

(\*email : aude.stolz@univ-lyon1.fr)

Pour remédier aux pollutions des cours d'eau ou des océans par des huiles lourdes ou du pétrole, il est nécessaire de combiner plusieurs procédés : utilisation d'absorbants, dispersants chimiques, combustion ou pompage<sup>1</sup>. L'absorption par des matériaux est efficace mais elle nécessite la récupération et le stockage des absorbants en décharge ou leur incinération. Notre objectif est d'élaborer un matériau éponge recouvert de nanotubes de carbone, qui serait capable d'absorber de façon sélective des hydrocarbures dans l'eau grâce à ses caractéristiques hydrophobes. Nous avons cherché à optimiser la fixation de nanotubes de carbone (Graphistrength®C100, Arkema) sur des éponges (à base de cellulose, Azella93® de Spontex) ainsi que la capacité d'absorption des composites produits. Plusieurs méthodes ont été testées pour fixer les nanotubes sur les éponges : des traitements ultrasonores dans des suspensions de nanotubes bruts et fonctionnalisés et/ou des greffages chimiques sur les supports.

Des fonctions acides carboxyliques ont été générées à la surface de nanotubes de carbone multi-parois par traitement acide ( $\text{HNO}_3$  à 6,7-13,4 mol.L<sup>-1</sup>, 3:2  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 16,9 mol.L<sup>-1</sup> /  $\text{HNO}_3$  à 15,7 mol.L<sup>-1</sup>, reflux 2h-5h)<sup>2</sup>. La présence de ce type de fonction chimique à la surface des nanotubes a permis de réaliser une estérification entre les nanotubes et les éponges support.

Des traitements ultrasonores ont été par la suite réalisés sur les nanotubes bruts et fonctionnalisés (6min-36min, 20 kHz). L'impact du traitement acide et des ultrasons sur les nanotubes de carbone a été caractérisé par spectroscopie infra-rouge et Raman.

Les éponges ont subi un traitement ultrasonore (0,19 à 0,35 g d'éponge, 20 mg de CNT, 30min-4h à 40 kHz), dans des suspensions de nanotubes bruts et modifiés par les divers traitements acides. L'utilisation de nanotubes possédant des fonctions acides carboxyliques permet d'obtenir un ancrage plus important et une meilleure pénétration de ces derniers au sein de l'éponge.

Des réactions d'estérification ont été mises en œuvre afin de lier chimiquement les nanotubes au support cellulosique. Deux catalyseurs d'estérification : l'acide sulfurique ( $3,0 \cdot 10^{-2}$  à  $2,9 \cdot 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>) et l'acide para toluène sulfonique (APTS à  $2,9 \cdot 10^{-4}$  à  $1,7 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>) ont été testés. L'ajout d'APTS au cours du traitement a permis une fixation plus efficace que pour un traitement ultrasonore seul, ce qui n'a pas été le cas de l'ajout d'acide sulfurique.

Le greffage d'une fonction imidazole<sup>3</sup> sur les nanotubes pré-fonctionnalisés, pour créer une liaison covalente (ester) entre les nanotubes de carbone et l'éponge cellulosique, a aussi été étudié. La tenue des nanotubes sur l'éponge est alors moins importante que dans le cas d'une estérification, mais leur pénétration au sein même de l'éponge est améliorée.

1. A.A. Al-Majed et al., *Journal of Environmental Management*, **113**, 213-217 (2012).

2. C.-Y. Hong et al, *Polymer*, **47**, 4300-4309, (2006).

3. S. Yun and J. Kim, *Carbon*, **49**, 518-527, (2011); *Sensors and Actuators B* **150**, 308-313, (2010).

## Piégeage réversible de micropolluants dans l'eau dans des carbones nanoporeux

Mickaël Gineys\*, Sandrine Delpeux – Ouldriane, Nathalie Cohaut et François Béguin

CRMD, CNRS-Université, 1B rue de la Férollerie, 45071 Orléans, France  
(\*email : mickael.gineys@cnsr-orleans.fr)

Les carbones activés, utilisés aujourd'hui au sein des usines de traitement de l'eau, apparaissent comme l'adsorbant le plus efficace pour l'élimination des polluants organiques présents à l'état de traces. En effet, grâce à leurs propriétés texturales et la présence d'un réseau développé et accessible de pores, ces adsorbants permettent d'atteindre des taux d'adsorption élevés proches de 100%, sans génération de sous-produits nocifs.

Cependant l'inconvénient majeur de ce matériau reste à l'heure actuelle sa faible durée de vie et l'absence de procédés de régénération efficaces et peu coûteux. En effet, les méthodes traditionnelles de régénération des carbones activés, reposent aujourd'hui sur des procédés thermique ou chimique par utilisation de solvants, à la fois peu efficaces, énergivores et dont la mise en œuvre reste complexe. La régénération de carbones activés chargés en polluants organiques, par polarisation de l'électrode de carbone représente donc une alternative intéressante permettant de répondre aux contraintes énergétiques et environnementales soulevées par les méthodes conventionnelles.

Cette étude se concentre sur des polluants cibles représentant différentes familles de micropolluants (solvant, pesticide, hormone, perturbateur endocrinien, analgésique, anti – inflammatoire, antibiotique, neuroleptique ...). Les propriétés d'adsorption et l'efficacité de régénération ont été étudiés pour des polluants sélectionnés en utilisant des tissus de carbone activés avec des propriétés texturales et physico – chimiques différentes. La désorption électroassistée, qui confère à l'adsorption son caractère réversible, est effectuée par polarisation de l'adsorbant, cathodique ou anodique selon le polluant cible. Différents paramètres électrochimiques et leurs effets sur l'efficacité de régénération sont étudiés comme le courant de polarisation, la concentration en électrolyte ainsi que les potentiels aux électrodes. Le suivi des concentrations en polluants, par des analyses HPLC, permet à la fois de quantifier la régénération de la porosité de l'adsorbant sous polarisation et de déterminer la stabilité des polluants en solution en fonction des courants appliqués. En complément, des mesures par adsorption de gaz des propriétés texturales de l'adsorbant au cours des cycles d'adsorption-régénération permet de déterminer la proportion et la distribution en taille de la porosité ainsi restituée.

### Références

- [1] M. Huerta – Fontela, M.T. Galceran, J. Martin – Alonso, F. Ventura, *Sci. Total Environment* 2008; 397: 31 – 40.
- [2] Report of the Metropolitan Agencies « Pharmaceuticals in the Water Environment » 2010.
- [3] S. Delpeux, "Procédé d'adsorption réversible de la bentazone sur carbones nanoporeux", thèse 2010.
- [4] E. Bayram, N. Hoda, E. Ayranci, *Journal of Hazardous Materials* 2009; 168: 1459 – 1466.
- [5] S. Delpeux – Ouldriane, M. Gineys, N. Cohaut, F. Béguin, Extended abstract of the International Carbon Conference, 2013, Rio de Janeiro.

## Diminution de la microporosité de xérogels de carbone poreux par modification de surface et évaluation de leurs performances en tant que matériaux d'anodes pour batteries Li-ion

Alexandre F. Léonard\*, Marie-Laure Piedboeuf, Nathalie Job

Laboratoire de Génie Chimique – Nanomatériaux, Catalyse, Electrochimie,  
Institut de Chimie (B6a), Université de Liège, B-4000, Liège, Belgique  
(\*email : alexandre.leonard@ulg.ac.be)

En tant qu'anodes pour batteries Li-ion, les xérogels de carbone poreux peuvent montrer une capacité spécifique bien plus élevée que celle du graphite. Leur synthèse mène à des matériaux de haute pureté, dont la texture poreuse peut être régulée par ajustement des conditions de synthèse. Néanmoins, il est nécessaire de contrôler avec précision leur porosité et leur structure, étant donné que ces paramètres peuvent fortement affecter leurs performances en termes de durabilité et capacité lorsqu'ils sont mis en œuvre en tant que matériaux d'anodes.

Les xérogels de carbone sont dotés d'une double porosité, à savoir des nodules microporeux qui délimitent des méso- ou macropores, dont la taille dépend de la composition de la solution de précurseurs (principalement le pH), l'ajout de tensioactifs ou encore la procédure de séchage [1]. L'utilisation de xérogels de carbone en tant que matériaux d'anodes n'est pas directe, étant donné qu'une microporosité trop élevée peut mener à de fortes pertes en termes de capacité irréversible lors des premiers cycles de charge-décharge [2]. Dans cette optique, nous avons envisagé la diminution du volume microporeux par ajout de précurseurs secondaires, par imprégnation ou par CVD, sans modifier la fraction mésoporeuse, gage d'une bonne diffusion d'électrolyte.

Afin de réaliser cet objectif, des xérogels de carbone ont été imprégnés par une solution de sucrose ou de pyrène, suivi d'une étape de polymérisation et de pyrolyse [3, 4]. Les résultats issus des caractérisations texturales ont démontré que dans le cas du sucrose, le volume microporeux peut être réduit de 23%, sans altérer la composante mésoporeuse. Dans le cas du pyrène, le volume microporeux peut sélectivement être diminué de 55%.

La seconde méthode a consisté en une déposition en phase vapeur (CVD) d'éthylène [5]. L'idée de départ dans ce cas s'est basée sur le fait que le contrôle précis des conditions permettrait de remplir de manière sélective la fraction microporeuse du xérogel de carbone de départ. Les matériaux obtenus montrent un gain de masse de 25 à 40% et une légère amélioration de la stabilité thermique a été mise en évidence. Les caractérisations texturales ont démontré de manière univoque la diminution sélective du volume microporeux de 85%, alors que la fraction mésoporeuse du matériau demeure inchangée. De ce fait, l'accessibilité au sein de la structure est toujours présente.

La caractérisation électrochimique a montré un effet bénéfique de la réduction du volume microporeux, via une augmentation de la capacité réversible et une diminution des pertes irréversibles.

1. N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.-N. Rouzaud, F. Béguin, J.-P. Pirard, *Carbon*, **43**, 2481 (2005).
2. T. Tran, B. Yebka, X. Song, G. Nazri, K. Kinoshita and D. Curtis, *J. Power Sources*, **85**, 269 (2000).
3. R. Ryoo, S. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7743 (1999).
4. C.H. Kim, D.K. Lee, T.J. Pinnavaia, *Langmuir*, **20**, 5157 (2004).  
Z. Yang, Y. Xia, R. Mokaya, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 18424 (2006).

## Exfoliation thermique et électrochimique de graphite fluoré

Nicolas Batisse<sup>a,b\*</sup>, Marc Dubois<sup>a,b</sup>, Katia Guérin<sup>a,b</sup>, Yasser Ahmad<sup>a,b</sup>, Wael Hourani<sup>c</sup>, Jean-Luc Bubendorff<sup>c</sup>, Julien Parmentier<sup>c</sup>, Samar Hajjar-Garreau<sup>c</sup> and Laurent Simon<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>b</sup>CNRS, UMR 6296, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, F-63171 Aubière, France

<sup>c</sup>Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse IS2M, UMR 7361-CNRS-UHA, 3bis rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse, France

(\*email : nicolas.batisse@univ-bpclermont.fr)

Si de nombreuses stratégies ont été envisagées ces dernières années pour l'obtention de matériaux à base de graphène de haute pureté, les méthodes de synthèse mettant en jeu l'exfoliation et la réduction de l'oxyde de graphite connaissent un essor important en regard du compromis permis entre les propriétés physico-chimiques des graphènes obtenus et le potentiel de transposition à des échelles de production plus importantes. Néanmoins, d'autres précurseurs sont potentiellement envisageables, particulièrement le fluorure de graphite, dans la perspective de faciliter l'exfoliation tout en exerçant un meilleur contrôle de la chimie de surface du matériau résultant, comparativement à l'oxyde de graphite.

Dans cette étude, deux stratégies différentes d'exfoliation de fluorures de graphite sont envisagées, à savoir par traitement thermique ou par voie électrochimique.

La première voie envisagée repose sur l'exfoliation thermique de différents graphites fluorés qui sont comparés. En premier lieu, un HOPG fluoré à 480°C sous une atmosphère de F<sub>2</sub> pur, et présentant des structures type (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub> et CF<sub>n</sub> corrélées à une hybridation sp<sup>3</sup> des atomes de C, est traité à 500°C pendant 30 minutes. Les analyses par XPS, TPD et STM montrent que ce traitement conduit à une exfoliation du matériau corrélée à de hauts niveaux de défluoration et un retour significatif à une hybridation sp<sup>2</sup> des atomes de C. Dans un second temps, un graphite fluoré synthétisé par un procédé dit de bi-fluoration (traitement par un mélange catalytique F<sub>2</sub>/IF<sub>5</sub>/ HF anhydre à température ambiante conduisant à la formation de domaines fluorés et de domaines où des espèces IF<sub>n</sub> sont intercalées, suivi d'un post-traitement sous F<sub>2</sub> à 400°C) est comparé en regard de la préservation partielle dans ce matériau de domaines C sp<sup>2</sup>. Un traitement par choc thermique à la flamme de ce graphite fluoré engendre son exfoliation rapide induite par la libération d'espèces gazeuses suivies par spectroscopie FTIR en phase gaz (espèces iodées dans les zones intercalées et fluorocarbones volatils des régions covalentes). La présence de graphène est soulignée par MET et spectroscopie Raman.

La seconde approche est basée sur l'exfoliation électrochimique en électrolyte aqueux de graphite fluoré. En appliquant une tension positive élevée à une cellule électrochimique composée d'une contre-électrode en platine et d'une électrode de travail en graphite, il est observé une rapide décomposition de cette dernière en particules de graphène multi-feuillets dispersés dans l'électrolyte. Néanmoins les hauts potentiels atteints à l'électrode de travail peuvent conduire à une oxydation sévère de cette dernière et donc à la présence non maîtrisée d'une pluralité de groupements oxygénés à la surface du graphène résultant. Dans cette optique, la fluoration contrôlée du graphite précurseur a été menée par différentes conditions de traitement sous une atmosphère de F<sub>2</sub> en mode statique : les graphites fluorés présentant des rapports F/C inférieurs à 0,3 apparaissent comme des alternatives intéressantes afin de limiter cette oxydation par saturation de la surface par des atomes de fluor, tout en permettant de conserver une conductivité suffisante de l'électrode nécessaire à cette méthode électrochimique.

## Réactivité de graphites imprégnés de nickel

Frédérique Bourlet\*, Mouhamad Ali Ahmad, Joseph Dentzer, Samar Garreau,  
Cathie Vix-Guterl, Roger Gadiou

Institut de Science des Matériaux de Mulhouse UMR CNRS 7361, BP2488 68057  
Mulhouse, France

(\*email : frederique.bourlet@uha.fr)

Les métaux peuvent être présents dans les matériaux carbonés, soit de manière désirée pour le stockage de l'énergie ou la catalyse, soit comme pollution issue du processus de synthèse ou de leur utilisation. Bien que l'effet catalytique des métaux sur l'oxydation des carbones soit démontré, les relations entre l'activité du métal et la structure du carbone sont mal connues. Des composites C-Ni ont été préparés pour étudier l'interaction entre le carbone et le nickel en fonction de la température et l'influence du métal sur la cinétique d'oxydation de carbones ayant une structure contrôlée. Un graphite Six50 (TIMCAL, Suisse) a été activé par broyages sous différentes atmosphères avant imprégnation d'un précurseur de nickel. La dispersion du nickel est fortement liée à la réactivité des graphites : ses sites actifs agissent comme des sites de nucléation pour le nickel.

Des analyses thermogravimétriques sous air montrent l'influence du nickel sur la réactivité des différents types de sites actifs du carbone. En TPD-MS, les profils de désorption de gaz sont modifiés par la présence des nanoparticules de NiO (Figure 1.) ainsi que par la structure et la réactivité du substrat carboné. Des analyses XPS en fonction de la température ont été effectuées pour étudier les réactions à la surface des composites C-Ni. L'évolution entre 200 et 400°C du pic O 1s, décomposé selon la méthode proposée par Brender et al. [1], peut être corrélée à la désorption de CO et CO<sub>2</sub> observée par TPD-MS. Les liaisons NiO et Ni(OH)<sub>2</sub>, observées à 200°C, disparaissent à 400°C en faveur d'un pic de nickel. Les analyses par TPD-MS et XPS permettent de quantifier les gaz CO et CO<sub>2</sub> formés par la décomposition de la chimie de surface des carbones et par la réduction des nanoparticules de NiO [2].

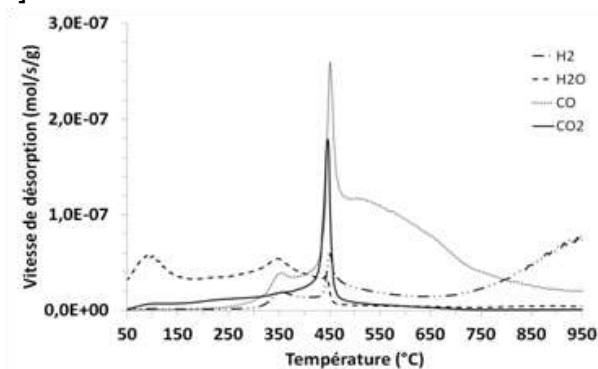


Figure 1: Profil de désorption par TPD-MS d'un composite carbone-nickel

1. P. Brender, R. Gadiou, J.-C. Rietsch, P. Fioux, J. Dentzer, A. Ponche, C. Vix-Guterl, *Analytical Chemistry*, 2012, 84, 2147-2153.
2. S. K. Sharma, F. J. Vastola, P. L. Walker Jr, *Carbon*, 1997, 35, n°4, 535-541.

## Fluoruration de graphite exfolié pour pile au lithium

M. Mar<sup>a</sup>, Y. Ahmad<sup>a</sup>, K. Guérin<sup>a</sup>, M. Dubois<sup>a,\*</sup>, N. Batisse<sup>a</sup>, A. Hamwi<sup>a</sup>, P. Bernard<sup>b</sup>,  
B. Simon<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Institut de Chimie de Clermont-Ferrand - UMR 6296, 63171, Aubière, France

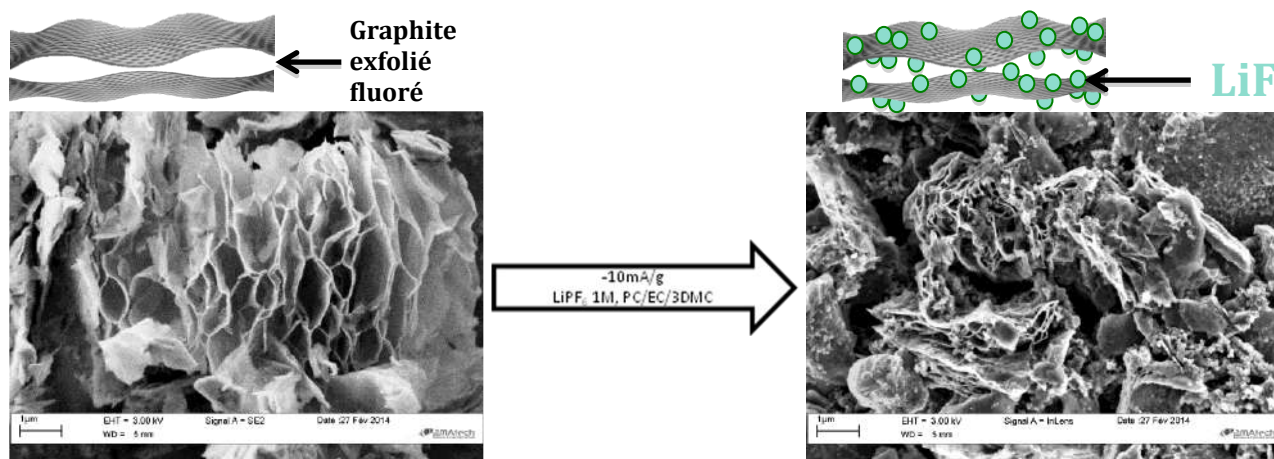
<sup>b</sup>SAFT, 33074, Bordeaux, France

(\*email : marc.dubois@univ-bpclermont.fr)

Les carbones fluorés  $CF_x$  sont utilisés en tant que cathodes dans les piles au lithium selon la réaction :  $CF_x + xLi \rightarrow C + LiF$ . La croissance de LiF, localisée en partie en bords de plan, peut induire une exfoliation partielle et une perte de contact électrique de certaines zones du matériau actif. En d'autres termes, le rendement faradique diminue et la capacité de décharge peut être dispersée. Afin d'éviter cela, une structure poreuse, exfoliée, a été conçue pour accommoder la croissance de LiF. De plus, elle favorise la diffusion des ions  $F^-$  dans la matrice pour former LiF. La synthèse de ces matrices poreuses consiste en une exfoliation par choc thermique d'un graphite fluoré particulier ; ce dernier est obtenu par bifluoruration (fluoruration catalytique suivie d'une post-fluoruration). La présence de résidus catalytiques ( $IF_n$ ,  $n=5, 6$  et  $7$ ) favorise l'exfoliation par un dégagement gazeux important et ce processus s'accompagne d'une défluoruration quasi-totale. Ainsi, les matériaux obtenus présentent une texture en accordéon propice à la croissance de LiF (voir figure). Ils sont ensuite refluorés pour l'application pile au lithium.

La fluoruration directe de ces carbones exfoliés, procédant par flux de fluor moléculaire pur, a été entreprise dans une gamme de température  $T^\circ C$ , comprise entre 25 et  $250^\circ C$ . Les prises de masse ainsi que les caractérisations par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire permettent de quantifier le taux de fluoruration et d'identifier le type de liaison C-F.

Les études en mode galvanostatique montrent deux processus électrochimiques dont un se produit à haut potentiel ( $\approx 3,25V$ ) comparé aux graphites fluorés conventionnels ( $CF_x$ ). Ce potentiel est corrélé à la présence de liaisons C-F à caractère covalent affaibli en plus de la liaison C-F covalente, en accord avec la spectroscopie Infrarouge et la RMN. Par ailleurs, le concept de container pour LiF, en mettant à profit la porosité, a été validé par MEB sur des électrodes déchargées, en montrant une répartition uniforme du LiF dans les cavités avec conservation de la texture. Par comparaison avec les  $CF_x$  classiques, les graphites exfoliés fluorés ouvrent des perspectives intéressantes en termes de performances électrochimiques avec un rendement faradique amélioré et un bon compromis entre densités d'énergie et de puissance.



## Formation d'ions D<sup>-</sup> par bombardement de surfaces de carbone pour application au chauffage de plasma de fusion. Apport de la spectroscopie Raman dans l'analyse des surfaces.

C.Pardanaud<sup>1\*</sup>, K. Achkasov<sup>1,2</sup>, A. Gicquel<sup>2</sup>, A. Simonin<sup>3</sup>, G. Cartry<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Lab. PIIM, Aix-Marseille université/CNRS, 13397 Marseille, France

<sup>2</sup>LSPM, CNRS- UPR3407, Univ. Paris 13, 99 Av. J. B. Clément, 93430, Villetaneuse, France

<sup>3</sup>IRFM, CEA, 13108, Saint-Paul-lez-Durance, France

(\*email : cedric.pardanaud@univ-amu.fr, gilles.cartry@univ-amu.fr)

Dans les tokamaks (dispositifs de fusion) un plasma chaud composé de noyaux de deutérium et de tritium est confiné magnétiquement pour permettre la fusion. Le chauffage du plasma est assuré par l'injection de faisceaux de particules de deutérium neutres (D) à hautes énergies provenant de la neutralisation de faisceaux intenses d'ions négatifs D<sup>-</sup>. Les ions négatifs D<sup>-</sup> sont créés dans une source plasma basse pression dont ils sont extraits avant d'être accélérés. La solution la plus efficace, à ce jour, pour produire ces faisceaux intenses est d'injecter du césium sous forme vapeur dans la source d'ions négatifs. Le dépôt du césium sur les parois augmente notablement la production d'ions en surface. Cependant, les intensités de faisceaux requises pour les projets ITER et DEMO poussent cette technologie césium vers ses limites. Les défauts du césium deviennent maintenant de réels verrous scientifiques et technologiques et des solutions alternatives, si possible sans césium, sont souhaitées.

Récemment, nous avons étudié la possibilité de former des ions négatifs sur des surfaces de carbone (graphite, diamant dopé au bore, diamant, carbone amorphe hydrogéné,...) exposées à des plasmas d'hydrogène. Le rôle de l'énergie cinétique des ions incidents (majoritairement H<sub>3</sub><sup>+</sup> D<sub>3</sub><sup>+</sup>), la température à laquelle le bombardement a lieu ainsi que le type de surface ont été étudiés de façon à optimiser la quantité d'ions négatifs formés<sup>1, 2</sup>. La figure 1-a montre par exemple la quantité d'ions négatifs formés sur trois surfaces carbonées différentes en fonction de la température. Le maximum d'ion négatif formé est trouvé à 400°C pour le diamant dopé au bore (BDD). La caractérisation de la surface par spectroscopie Raman (figure 1-b) révèle la présence de liaisons impliquant des carbones sp<sup>2</sup> qui seraient impliquées dans l'amélioration de la quantité d'ions négatifs produits. De façon contradictoire le graphite (HOPG), de même qu'un carbone amorphe majoritairement composé de carbone sp<sup>2</sup> (DLC\_B), donnent une quantité d'ions négatifs plus faibles, avec un comportement différent du diamant en fonction de la température. L'origine de ces comportements sera discutée dans la présentation.

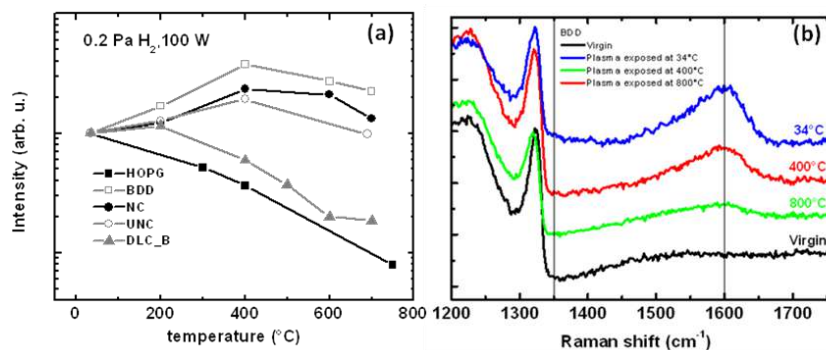


Figure 1-a. Taux de production d'ions négatifs en fonction de la température pour différents échantillons carbonés. Figure 1-b. Spectroscopie Raman du diamant dopé au bore.

1. P. Kumar et al, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **44**, 372002 (2011).
2. A. Ahmad et al, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **47**, 085201 (2014).

## Functionalization of filled CNTs by [2+1] cycloaddition for the targeted delivery of radioactivity

Cinzia Spinato<sup>\*,a</sup>, Cécilia Ménard-Moyon<sup>a</sup>, Belén Ballesteros<sup>b</sup>, Gerard Tobias<sup>c</sup>,  
Khuloud Al-Jamal<sup>d</sup>, Alberto Bianco<sup>a</sup>

<sup>a</sup>CNRS UPR 3572, Institut de Biologie Moléculaire et Cellulaire, Laboratoire d'Immunopathologie et Chimie Thérapeutique, Strasbourg,

<sup>b</sup> Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, Spain

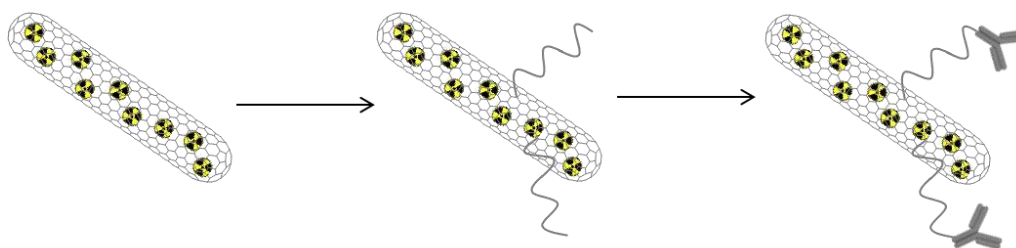
<sup>c</sup> Centre d'Investigació en Nanociència i Nanotecnologia (ICN-CSIC), Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, Spain

<sup>d</sup> Institute of Pharmaceutical Science, King's College London, London, United Kingdom  
(\*email: c.spinato@ibmc-cnrs.unistra.fr)

This research work is embedded within the ITN program RADDEL dealing with the targeted delivery of radioactivity. The general purpose is the development of sealed carbon nanocapsules filled with radioactive material in their interior, and externally decorated with targeting biomolecules.

To this purpose carbon nanotubes (CNTs) are highly suitable because they can host small molecules (e.g. SmCl<sub>3</sub>, NaI) inside their hollow interior, and be externally functionalized with biologically active molecules in order to convey specific targeting properties and enhance their biocompatibility.<sup>1</sup>

Within this framework we have investigated the reactivity of close-ended carbon nanotubes (CNTs) filled with radioactivable material toward different types of [2+1] cycloaddition reactions, with the aim to preserve their closed end, in order to avoid leakage of the internal radionuclide. We have developed an optimized synthetic approach for the covalent functionalization of filled CNTs by nitrene reaction<sup>2</sup> and their further conjugation with antibodies targeting specific cancer cells.



**Scheme 1** Representation of a close-ended CNT filled with radioactive material and externally functionalized with organic molecules (firstly) and a targeting antibody (secondarily).

In this contribution, we will present the design and synthesis of this novel antibody-CNT conjugate for targeted delivery of radiotherapy, obtained by exploiting nitrene cycloaddition reaction of close-ended filled CNTs.

1. S. You Hong, G. Tobias, K. T. Al-Jamal, B. Ballesteros, H. Ali-Boucetta, S. Lozano-Perez, P. D. Nellist, R. B. Sim, C. Finucane, S. J. Mather, M. L. H. Green, K. Kostarelos B. G. Davis, *Nature Materials*, **9**, 485-90 (2010).
2. C. Gao, H. He, L. Zhou, X. Zheng, Y. Zhang, *Chem. Mater.*, **21**, 360-370 (2009).



## Applications de la dissolution réductrice des nanotubes de carbone et du graphène

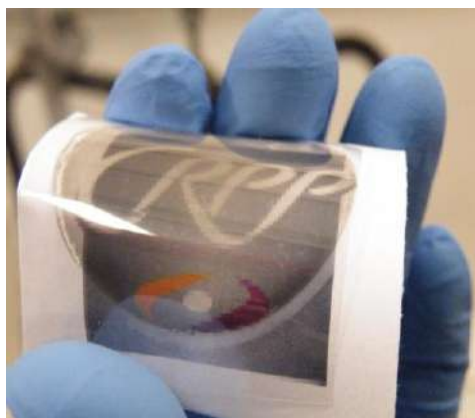
Alain Penicaud\*

Centre de Recherche Paul Pascal - CNRS et Université de Bordeaux  
(\*email : penicaud@crpp-bordeaux.cnrs.fr)

A partir de sels de nanotubes [1], nous avons montré que ceux-ci étaient solubles dans les solvants organiques polaires [2] conduisant à des solutions de nanotubes individualisés.[3] Un nanotube réduit peut être considéré comme une macromolécule chargée (électriquement) et le mécanisme de dissolution est analogue à celui de polyélectrolytes classiques et fait intervenir l'entropie des contre-ions libérés dans la solution.[4]

Par analogie, la dissolution réductrice a été appliquée aux composés d'intercalation du graphite et a conduit à des solutions de graphène.[5-8]

Des films transparents conducteurs préparés à partir de solutions de nanotubes individualisés permettent d'obtenir des films performants en terme de transparence et conductivité. De même, les solutions de graphènure (graphène chargé négativement) permettent d'obtenir, par voie liquide, de bonnes électrodes transparentes.



Film transparent conducteur à base de solution de graphènure. (Film & photo: Yu Wang, CRPP)

1. Tuning and monitoring the electronic structure of carbon nanotubes; Petit, P., Mathis, C., Journet, C. & Bernier, P. *Chem. Phys. Lett.* **305**, 370–374 (1999).
2. Spontaneous Dissolution of a Single Wall Carbon Nanotube Salt, A. Pénicaud, P. Poulin, A. Derré, E. Anglaret, P. Petit, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**,8-9 (2005)
3. Concentrated Solutions of Individualized Single Walled Carbon Nanotubes, A. Pénicaud, F. Dragin, G. Pécastaings, M. He, E. Anglaret, *Carbon* **67**, 360-367 (2014),
4. Portrait of Carbon Nanotube Salts as Soluble Polyelectrolytes, D. Voiry, C. Drummond, A. Pénicaud, *Soft Matter*, **7**, 7998 (2011).
5. Solutions of Negatively Charged Graphene Sheets and Ribbons, C. Vallés, C. Drummond, H. Saadaoui, C. A. Furtado, M. He, O. Roubeau, L. Ortolani, M. Monthieux, A. Pénicaud, *J. Am. Chem. Soc.*,**130**, 15802–15804 (2008).
6. Graphene solutions, A. Catheline, C. Vallés, C. Drummond, L. Ortolani, V. Morandi, M. Marcaccio, M. Iurlo, F. Paolucci, A. Pénicaud, *Chem. Commun.*, **47**, 5470 - 5472 (2011).
7. Solutions of Fully Exfoliated Individual Graphene Flakes in Low Boiling Point Solvents, A. Catheline, L. Ortolani, V. Morandi, M. Melle Franco, C. Drummond, C. Zakri, A. Pénicaud, *Soft Matter*, **8**, 7882 - 7887 (2012).
8. Deconstructing Graphite: Graphenide Solutions, A. Pénicaud & C. Drummond, *Accounts of Chemical Research*, **46**, 129-137 (2013).

## Croissance de nanotubes de carbone alignés de haute pureté par CCVD assistée par aérosols à fort rendement catalytique

Emeline Charon\*, Mathieu Pinault, Pascal Boulanger, Cécile Reynaud, Martine Mayne-L'Hermite

CEA-Saclay, DSM/IRAMIS/NIMBE, Laboratoire Edifice Nanométrie, Bat. 522, 91 191 Gif sur Yvette Cedex

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

Dans cette étude, les nanotubes de carbone alignés sont synthétisés par CVD catalytique utilisant un mélange d'aérosol contenant à la fois les précurseurs carbonés et métalliques, permettant la nucléation des nanoparticules de catalyseur directement dans la phase gazeuse [1]. La composition chimique de cette phase gazeuse influence fortement la nucléation et la croissance de ces particules. Ainsi l'ajout de H<sub>2</sub> permet de diminuer leur taille moyenne et ainsi le diamètre moyen des nanotubes d'environ 40 à 20 nm, et semble aussi favoriser une meilleure qualité structurale [2].

Afin d'optimiser la croissance de ces NTC alignés en présence de H<sub>2</sub> en termes de rendement, de vitesse de croissance, de pureté et de qualité structurale, nous avons étudié l'influence de certains paramètres de synthèse sur les caractéristiques de la croissance et des NTC. Ainsi, la diminution de la concentration en ferrocène a été testée et un protocole spécifique de simple ou de double injection a été mis en œuvre. L'approche est de combiner une analyse globale des caractéristiques de la synthèse (les rendements, le taux de croissance ...) et des échantillons (la longueur, le diamètre et la structure des NTC) à l'aide d'analyses par Microscopies électroniques à balayage et en transmission, et par Spectroscopie Raman.

En changeant la composition de la phase gazeuse dans une large gamme, le rendement catalytique et la vitesse de croissance ont été significativement augmentés et optimisés, permettant la diminution considérable de la proportion de résidus catalytiques au sein des NTC. Cela a permis d'obtenir des NTC très propres, sans particules de fer à l'extérieur des nanotubes et très peu à l'intérieur (pureté  $\geq 99.5\%$ ), de diamètre autour de 20 nm et peu défectueux, en considérant la spectroscopie Raman ( $I_D/I_G \leq 0.3$ ). Un brevet a été déposé sur la base de ces résultats.

[1] C. Castro, M. Pinault, S. Coste-Leconte, D. Porterat, N. Bendiab, C. Reynaud, M. Mayne-L'Hermite, *Carbon* **48** (2010) 3807-3816.

[2] C. Castro, M. Pinault, D. Porterat, C. Reynaud, M. Mayne-L'Hermite, *Carbon* **61** (2013) 585-594.

## Purification et augmentation de la stabilité de nanotubes de carbone par un traitement chlore/oxygène

Desforges Alexandre<sup>a,\*</sup>, Mercier Guillaume<sup>a</sup>, Hérold Claire<sup>a</sup>, Gleize Jérôme<sup>b</sup>, Le Normand François<sup>c</sup>, Vigolo Brigitte<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Université de Lorraine, Institut Jean Lamour (UMR 7198) - Département CP2S - E205  
Faculté des Sciences et Technologies - B.P. 70239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

<sup>b</sup>Laboratoire de Chimie Physique-Approche Multi-échelle de Milieux Complexes-Université  
de Lorraine, 1 Bd Arago, 57078 Metz, France

<sup>c</sup>ICube - Laboratoire des sciences de l'ingénieur, de l'informatique et de l'imagerie (ICube),  
Equipe MaCEPV, Université de Strasbourg-CNRS, Bat 28,23 rue du Loess,  
67037 Strasbourg Cedex, France

(\*email : alexandre.desforges@univ-lorraine.fr)

La purification des nanotubes de carbone mono-feuillets (SWNTs), même si elle n'est pas aussi populaire que les applications, est un aspect crucial pour se rapprocher des propriétés théoriques affichées pour les SWNTs, qui tardent à se concrétiser. Les nanotubes commerciaux bruts contiennent jusqu'à 40% d'impuretés métalliques. La méthode classique, qui consiste à oxyder les SWNTs avec une solution d'acide concentrée, cause une forte dégradation de la structure des nanotubes<sup>1</sup>, ce qui induit inévitablement une diminution de leurs propriétés et de leur stabilité. Plus récemment, un traitement en phase gazeuse a été proposé, permettant une élimination sélective des impuretés métalliques sans dégradation des SWNTs<sup>2</sup>. Ce traitement implique l'utilisation d'un gaz dihalogène, le dichlore.

Dans ce travail, le traitement proposé porte sur l'utilisation d'un traitement à 950°C sous un mélange d'O<sub>2</sub> et de Cl<sub>2</sub>. Cette méthode permet non seulement d'éliminer efficacement les impuretés métalliques, mais également d'augmenter significativement la stabilité des SWNTs. Il est intéressant de remarquer que ce traitement qui a lieu à presque 1000°C sous une atmosphère très oxydante n'induit pas la dégradation des nanotubes. La température de combustion des échantillons est ainsi augmentée de plus de 100°C. Les résultats obtenus par XPS montrent que les SWNTs sont seulement faiblement fonctionnalisés. Nous montrons que les fonctions chlorées à leur surface permettent d'augmenter la résistance à la combustion.<sup>3</sup> Nous discuterons en particulier de cet effet de protection.

1. Vigolo B, Hérold C, Marêché JF, Ghanbaja J, Gulas M, Le Normand F et al.. A comprehensive scenario for commonly used purification procedures of arc-discharge as-produced single-walled carbon nanotubes. *Carbon*; **48**, 949-63 (2010).
2. Mercier G, Hérold C, Marêché J-F, Cahen S, Gleize J, Ghanbaja J, Lamura G, Bellouard C, Vigolo B., Selective removal of metal impurities from single walled carbon nanotube samples. *New J.Chem*, **37**, 790-5A (2013).
3. Desforges A., Mercier G., Hérold C., Gleize J., Le Normand F., Vigolo B., Improvement of carbon nanotube stability by high temperature oxygen/chlorine gas treatment. *Soumis*

## Large scale vertically aligned carbon nanotubes: synthesis by CCVD and multifunctional materials

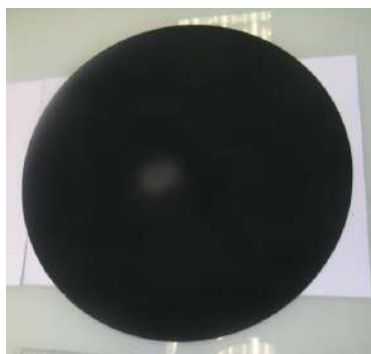
J. Descarpentries, T. Gabard, G. Bourdeau, M. P. Nghiem, D. Porterat,  
M. Pinault, M. Mayne-L'Hermite, C. Reynaud\*

CEA, IRAMIS, NIMBE, LFP (CNRS URA 2453), 91191 Gif/Yvette

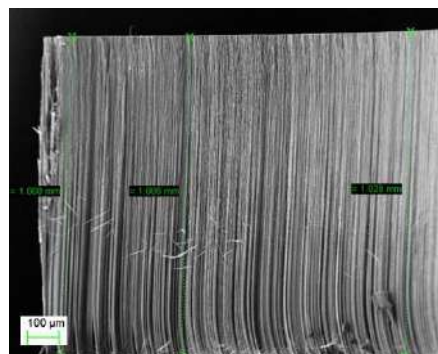
P. Boulanger, NAWATEchnologies Centre de Micro-Electronique de Provence, 13120 Gardanne  
(\*email : cecile.reynaud@cea.fr)

Vertically Aligned Carbon Nanotube (VACNT) carpets are potential candidates for a large range of applications in nanotechnology, particularly as building blocks for the design of multifunctional composite materials containing anisotropic nanomaterials [1]. The industrial production of VACNT is then required but is still at its first stages. The main challenge is the control of CNT characteristics in terms of length, density, cleanness, diameter and structure, through a low cost process applicable to large surfaces. In this context, amongst the different methods reported for the aligned CNT growth [2], Catalytic Chemical Vapour Deposition (CCVD) appears as a versatile process with great potential.

In this paper we focus on the Aerosol-Assisted CCVD process we developed [3, 4], that offers a rapid and continuous growth of aligned multiwalled CNTs by injecting simultaneously carbon (liquid hydrocarbons) and catalyst (ferrocene) precursors. We demonstrated in small furnace configurations that by adjusting operating conditions, nanotube characteristics can be controlled in a large range [5] and that carpets can be grown directly on various substrates (silicon, quartz, metals; carbon fibers [6, 7]). By designing a new furnace [8], we were able to up-scale the process over large surfaces with good homogeneity and similar versatility. This pilot is seen as a new step towards safer large scale and low cost on-line VACNT production by aerosol-assisted CCVD.



30cm wafer entirely covered with VACNT



SEM image of a carpet 1mm height

Finally, we will present how to get macroscopic 1D composite sample exhibiting controllable thickness [9]. The properties of such nanomaterials are under evaluation, and a large variety of applications, such as aerospace materials [7] or nanocomposites for electrochemical storage [10], are envisaged.

1. B. L. Wardle *et al.*, *Adv. Mater.* 20, 2707–2714 (2008)
2. M. Kumar & Y. Ando, *J. Nanoscience and Nanotechnology* 10, 3739-3758 (2010)
3. M. Mayne *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* 338, 101-107 (2001)
4. M. Pinault *et al.*, *Nano Lett.* 5, 2394 (2005)
5. C. Castro *et al.*, *Carbon* 48, 3807-3816 (2010) and *Carbon* 61, 585-594 (2013)
6. M. Delmas, *et al.*, *Nanotechnology* 23, 105604 (2012)
7. S. Patel *et al.*, *Journal of Physics: Conference Series* 429 012053 (2013)
8. P. Boulanger *et al.*, *Journal of Physics: Conference Series* 429, 012050 (2013)
9. M. Huard *et al.*, *J. Appl. Polym. Science* 131, 1 (2014)
10. S. Lagoutte *et al.* *Electrochimica Acta*, accepted

## Nanotexture et propriétés mécaniques des pyrocarbones : caractérisations et modélisations

G. L. Vignoles<sup>1\*</sup>, J.-M. Leyssale<sup>2</sup>, J.-P. Da Costa<sup>3</sup>, P. Weisbecker<sup>2</sup>, S. Jouannigot<sup>2</sup>,  
B. Farbos<sup>1,3</sup>, M. Lalanne<sup>1</sup>, A. Gamboa<sup>1</sup>, G. Chollon<sup>2</sup>

<sup>1</sup>LCTS, Université de Bordeaux, 33600 Pessac, France,

<sup>2</sup>LCTS, CNRS, 33600 Pessac, France,

<sup>3</sup>IMS, Université de Bordeaux, 33405 Talence Cedex, France,

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

Les pyrocarbones laminaires sont des matériaux de choix pour la fabrication de composites thermostructuraux, soit comme interphases soit comme matrices. Leurs performances sont très dépendantes de leur nanotexture, qui est très variable et dépendante des paramètres opératoires du procédé de fabrication : le dépôt chimique à partir de la phase vapeur (CVD). Nous rapportons ici quelques résultats récents sur la caractérisation et la modélisation moléculaire de ces matériaux.

Trois types de pyrocarbones laminaires (lisse, rugueux et régénéré) ont été produits, et soumis à divers traitements thermiques.

Une étude HRTEM LF a été complétée par une procédure originale d'analyse d'images, basée sur la corrélation spatiale des orientations de texture. Un angle limite de désorientation et une carte polaire de distance caractéristique de désorientation sont obtenus ; on discute la relation entre ces quantités et les informations obtenues par DRX comme les longueurs de cohérence  $L_a$  et  $L_c$ . On montre sans ambiguïté qu'il existe une corrélation.

Les modélisations atomistiques des pyrocarbones laminaires hautement texturés (rugueux et régénéré) ont été améliorées et de nouveaux modèles contenant jusqu'à plus de 200 000 atomes ont été produits et exploités en termes de densité de défauts structuraux, dont on montre qu'elle augmente lorsque le degré de texturation diminue.

Des tests mécaniques virtuels ont été effectués sur ces matériaux, et les résultats sont comparés à de vrais tests de nano-indentation. Il en ressort que le module apparent en indentation est très corrélé au module de compression suivant l'axe c des matériaux, et que sa valeur augmente lorsque la quantité de défauts augmente et que le degré de texture diminue.

## Filière de la fibre de carbone bas coût en France

Fournier Teddy\*, Mercader Célia, Salinier Axel

CANOE, 64000, Pau, France

(\*email : [fournier@plateforme-canoe.com](mailto:fournier@plateforme-canoe.com))

La filière de la fibre de carbone bas coût est une industrie à fort potentiel de développement. La France, tout comme l'Europe, ne possède pas encore de filière structurée dans ce domaine et pour cause les solutions industrielles à des prix compétitifs ne sont encore qu'en voie de développement. De ce fait, la plateforme CANOE en collaboration avec différentes structures et industriels Européennes, explore via le projet FP7 « CARBOPREC » la piste des matières ligno-cellulosiques<sup>1-2</sup> en tant que précurseurs de fibres de carbone bas coût pour le secteur de l'automobile<sup>3</sup> et de l'éolien. D'autres types de matières sont aussi envisagés comme des précurseurs polyoléfinés<sup>4</sup>, polyesters<sup>5</sup>, polyamides d'origine recyclés ou renouvelables renforcés nanotubes<sup>6</sup> de carbone ou encore graphènes.

Concernant les précurseurs ligno-cellulosiques, deux voies de fabrication sont adoptées : le filage du précurseur cellulosique par coagulation après mise en solution dans  $H_3PO_4$  et filage du précurseur lignine par voie fondue.

Dans chacun des cas, des matériaux nano-carbonés sont ajoutés afin de favoriser la cristallisation du précurseur et d'augmenter les propriétés mécaniques de la fibre<sup>7</sup>. Le module visé de la fibre carbonisée bas coût sera de 170 GPa et la contrainte maximum à rupture de 1.7 GPa. On vise un couple coût/performance intermédiaire entre la fibre de verre et la fibre de carbone tout en ayant la densité de cette dernière.

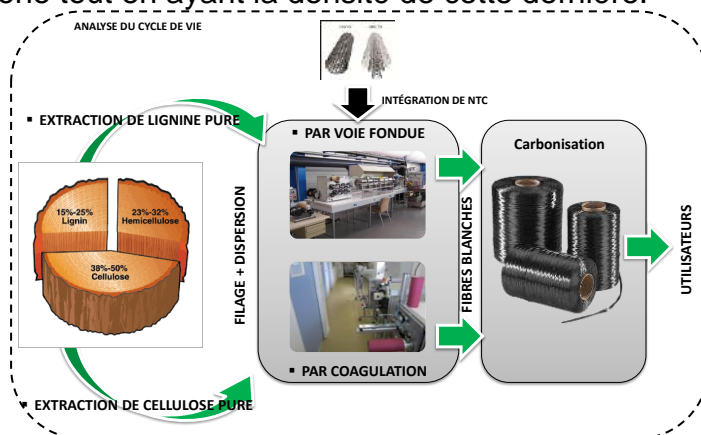


Figure 2: Schéma de réalisation de fibre ligno-cellulosique bas coût dans le cadre du projet CARBOPREC

- 1- Ida Norberg, "Carbon Fibres from Kraft Lignin" (KTH, 2012)
- 2- Ylva Nordström, "Development of Softwood Kraft Lignin Based Carbon Fibers"
- 3- "Development of Low-Cost Carbon Fibre for Automotive Applications - Advanced Composite Materials for Automotive Applications - Wheatley - Wiley Online Library," accessed December 4, 2013
- 4- Marcus A. Hunt et al., "Patterned Functional Carbon Fibers from Polyethylene," *Advanced Materials* 24, no. 18 (May 8, 2012)
- 5- S. Kubo and J. F. Kadla, "Lignin-Based Carbon Fibers: Effect of Synthetic Polymer Blending on Fiber Properties," *Journal of Polymers and the Environment* 13, no. 2 (April 2005)
- 6- J.K.W Sandler et al., "A Comparative Study of Melt Spun Polyamide-12 Fibres Reinforced with Carbon Nanotubes and Nanofibres," *Polymer* 45, no. 6 (March 2004)
- 7- Technologies protégées par des brevets Arkema partenaire du projet CARBOPREC (FR2916364, WO09/030868, WO2010/109119, FR2937323, WO2011/036411, WO2011/131890)

## Mesure quantitative et résolue en espace de l'orientation locale et de l'anisotropie optique de carbones à partir de microscopies en lumière polarisée

A. Gillard<sup>1,2\*</sup>, G. L. Vignoles<sup>1</sup>, P. Weisbecker<sup>3</sup>, G. Couégnat<sup>3</sup>, C. François<sup>4</sup>

<sup>1</sup>LCTS, Université de Bordeaux, 33600 Pessac, France ;

<sup>2</sup>LCTS, CEA, 33600 Pessac, France ;

<sup>3</sup>LCTS, CNRS, 33600 Pessac, France ;

<sup>4</sup>Herakles, Les Cinq Chemins, 33185 Le Haillan, France

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

La microscopie optique en lumière polarisée a été une des premières techniques utilisées pour la caractérisation des carbones anisotropes, qui sont biréfringents. Une technique très populaire est la détermination des angles d'extinction entre polariseur et analyseur croisés, qui a été assez récemment rendue quantitative [1].

Nous proposons une méthode d'analyse qui permet d'obtenir une mesure de l'anisotropie optique (par exemple, l'angle d'extinction « classique », *i.e.* lorsque les plans basaux du carbone sont à 45° de l'axe du polariseur) résolue en espace, c'est-à-dire obtenue en *chaque point* de la zone micrographiée. Cette méthode repose sur la détermination préliminaire de l'orientation locale des plans basaux, également résolue en espace. Ces déterminations sont possibles à partir d'un ensemble de clichés de la même zone, obtenus d'abord sans analyseur pour plusieurs orientations du polariseur, puis avec un polariseur fixe et pour plusieurs orientations de l'analyseur. Les images sont repositionnées les unes sur les autres par une procédure automatisée ; ensuite, l'orientation locale des plans graphitiques est obtenue en chaque pixel par ajustement du modèle décrivant l'intensité du faisceau polarisé puis réfléchi. Pour finir, l'angle d'extinction « classique » est déterminé également en chaque pixel par ajustement du modèle décrivant l'intensité du faisceau polarisé, réfléchi et analysé.

Il est donc possible de créer des « cartes d'orientation » et des cartes de degré d'anisotropie en superposition à une simple micrographie de matériau carboné. La figure 1 illustre les possibilités de la procédure sur un composite C/C contenant une matrice en deux couches (Laminaire Lisse-MT et Laminaire Rugueux-HT). Nous avons pu en particulier mettre en évidence l'importance d'effectuer un polissage ionique plutôt que mécanique.

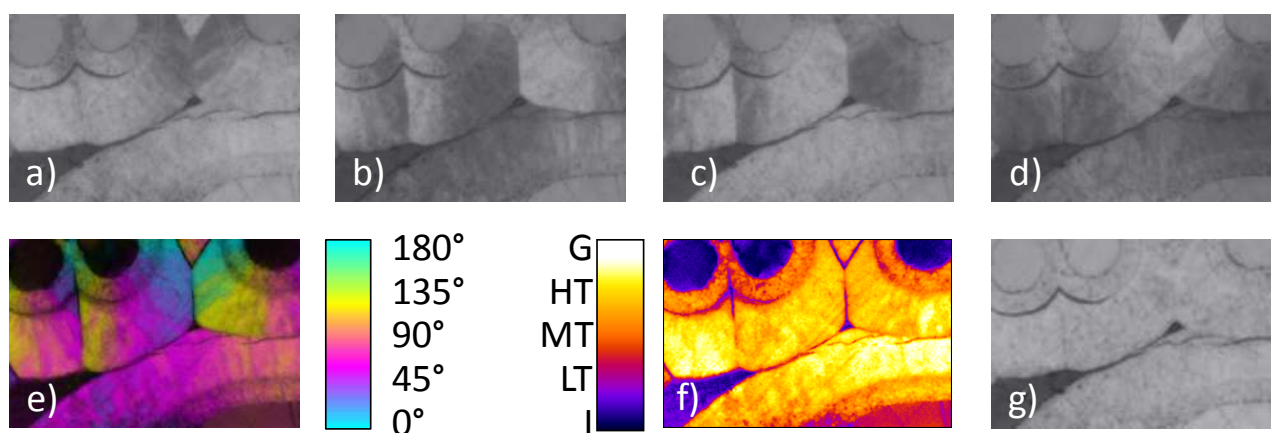


Figure 1 – a,b,c,d) Quatre clichés pris sans analyseur, le polariseur étant à 0° (vertical), 45°, 90° et 135° ; e) – Cartographie d'orientation déduite de a-d) ; f) cartographie de taux d'anisotropie obtenue en utilisant l'analyseur ; g) image naturelle.

## Interaction plasma-paroi dans les tokamaks: érosion et dépôt de carbone dans Tore Supra

C. Martin\*, N. Mellet, B. Pégourié, G. Grégory, C. Pardanaud

Laboratoire PIIM, Aix-Marseille université, CNRS, UMR 7345, 13397, Marseille, France  
(\*email : celine.martin@univ-amu.fr)

Les tokamaks visent à réaliser la fusion contrôlée de noyaux de deutérium et de tritium par le confinement magnétique d'un plasma chaud. L'interaction entre le plasma et les parois a été étudiée en détail pour le tokamak Tore Supra. Au cours des décharges, le plasma interagit fortement avec le limiteur, formé de milliers de tuiles en composite carbone/carbone. L'érosion de ces tuiles par les flux de particules du plasma mène à la formation de co-dépôts de carbone et de deutérium qu'il est essentiel de limiter.

Nous avons effectué une étude multi-échelle, principalement avec les différents outils de la microscopie électronique, sur des tuiles provenant du limiteur de Tore Supra. Une analyse des co-dépôts a permis de mettre en évidence leur topographie en forme de pointes, orientées dans une même direction quelle que soit la position de la tuile sur le limiteur [1]. L'étude de la surface de tuiles appartenant à des zones majoritairement érodées a révélé la présence d'une striation périodique de surface [2]. Ces deux phénomènes ont été mis en relation avec la direction des flux et l'effet de la gaine faiblement magnétisée de Tore Supra a été mis en évidence. L'analyse des dépôts présents dans les interstices entre les tuiles a révélé une physique propre à ces interstices permettant la formation de dépôts en profondeur. Des nanoparticules graphitiques sphériques ont été observées, signe d'une croissance homogène locale en phase plasma [3]. Nous avons développé des méthodes de mesure des volumes de dépôt et des volumes érodés, menant à l'établissement d'un bilan carbone et à l'évaluation de la masse de deutérium piégé, en bon accord avec les mesures in situ réalisées dans Tore Supra [4].

Nous présenterons plus particulièrement les résultats concernant la rugosité des surfaces de composite carbone/carbone érodées. La striation observée présente une orientation oblique par rapport au champ magnétique, sa longueur caractéristique est de l'ordre de grandeur de la taille des fibres. Grâce à des expériences en laboratoire et à des simulations nous montrerons comment les paramètres du plasma de bord mais aussi les caractéristiques des composites jouent un rôle déterminant sur la formation de ces striations.

1. M. Richou, C. Martin, P. Delhaes, et al., *Carbon*, **45(14)**, 2723-2731 (2007)
2. Martin, C.; Pegourie, B.; Ruffe, R.; et al., *Physica Scripta*, **T145**, 014024 (2011)
3. P. Roubin, B. Pégourié, R. Smirnov, C. Martin, et al, *Journal of Nuclear Materials*, **390-391**, 49 – 52 (2009)
4. C. Martin et al., *Journal of Nuclear Materials*, **438**, S771–S774 (2013)



## Imagerie Raman appliquée aux nano-composites

Ekaterina Pavlenko, Pascal Puech, Wolfgang Bacsá

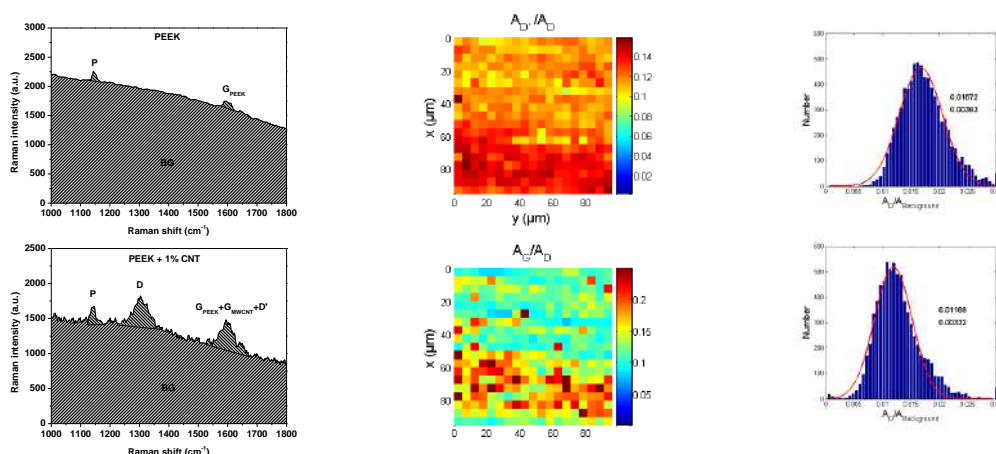
CEMES, UPR8011, Université de Toulouse, 29 rue J. Marvig, 31055 Toulouse, France  
(\*email : ekaterina.pavlenko@cemes.fr)

La spectrométrie Raman est une technique d'investigation particulièrement performante pour les nanotubes de carbone. Néanmoins, elle est parfaitement inutile dans le domaine de matériaux massifs comme le poly-ether-ther-ketone (PEEK) ou le cuivre du fait du manque de signal. Incorporer dans ces matériaux des nanotubes de carbone pour en modifier les propriétés électriques et mécaniques ou tribologiques est actuellement en plein développement.

La fabrication de nano-composite à base de nanotubes de carbone est dominée par la connaissance de l'état de dispersion. Une bonne dispersion assurant les meilleures performances. Toutes les techniques permettant d'apporter des informations sont recherchées. Il y a les grands instruments avec les rayons X aux petits angles ou les neutrons dont l'interprétation est parfois délicate. Pourtant, en poussant la technique Raman dans ses retranchements, il est relativement simple d'obtenir des informations qui se corrélient parfaitement aux propriétés macroscopiques.

Nous prendrons plusieurs systèmes modèles d'étude, avec des matrices cuivre<sup>1</sup> ou des matrices PEEK.<sup>2</sup> Dans un premier temps, des spectres bruts seront analysés pour voir ce qu'il est possible d'exploiter et comment faire les ajustements. En effet, cette partie est essentielle avant de lancer automatiquement la réalisation de cartes issues de milliers de spectres. De ces cartes de paramètres (paramètres liés aux différents constituants par exemple, ou à des rapports de paramètres), il est possible de réaliser des histogrammes et finalement d'obtenir 2 informations : la valeur moyenne et l'écart type.

Nous comparerons ces 2 données aux données macroscopiques pour montrer qu'en définitive, tous les résultats combinés entre eux permettent de converger vers une compréhension satisfaisante du nano-matériau.



**Figure 1** : Exemple de 2 spectres Raman pour 2 teneurs en nanotubes de carbone, de 2 images qui permettent d'obtenir 2 histogrammes avec une valeur moyenne et un écart-type.

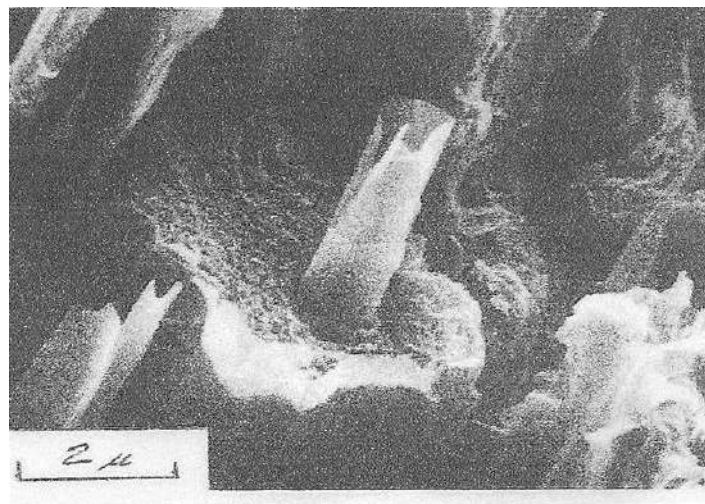
1. C. Guiderdoni, E. Pavlenko, V. Turq, A. Weibel, P. Puech, C. Estournès, A. Peigney, W. Bacsá, C. Laurent, *Carbon* **58**, 185-197, 2013.
2. E. Pavlenko, F. Boyer, P. Puech, P. Olivier, A. Sapelkin, S. King, R. Heenan, F. Pons, B. Gauthier, PH. Cadaux, W. Bacsá, soumis à *Composites Science and Technology*.

## La fibre de carbone de demain

Pierre Olry

Ingénieur ICC –Consultant  
Fibres et architectures fibreuses pour composites

L'examen des technologies et des précurseurs utilisés durant les cinquante dernières années dans le domaine des fibres de carbone met en évidence une double cohérence. D'une part entre la structure et les propriétés des fibres de carbone, d'autre part entre la structure et son évolution durant la carbonisation des précurseurs eux-mêmes. La formation de l'architecture carbonée sp<sup>2</sup> plus ou moins mélangée de sp<sup>3</sup> procède de mécanismes différents mais tous bien identifiés. Aussi la lignine ou les polyoléifines étudiées par Oak Ridge National Laboratory semblent être de biens mauvais précurseurs si l'on vise au moins 2500 MPa de résistance et 250 GPa de module. Par conte l'examen au M.E.B. de la fracture d'un composé carbone-carbone particulier à renfort fibres ex rayonne révèle au sein des fibres de carbone une âme semblable à un whisker. La fibre de rayonne a été traitée in fine à 2800°C sous 200% d'allongement. Le composite a été densifié par du brai à 650°C sous 700 bar, puis porté à 2700°C pendant un temps très long. L'ensemble de ces paramètres de fabrication a probablement conduit au développement d'un whisker dû à la formation d'une phase plastique à haute température au sein d'une fibre de carbone peu structurée. La réalisation industrielle d'une telle fibre de carbone à âme de whisker n'est sans doute pas pour avant après-demain.



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

Quentin Picard<sup>1\*</sup>, Sandrine Delpeux<sup>1</sup>, Jérôme Chancolon<sup>1</sup>, Nathalie Rochet<sup>2</sup>, Franck Fayon<sup>3</sup>, Fabienne Warmont<sup>1</sup>, Sylvie Bonnamy<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CRMD, CNRS / Université d'Orléans, 1B rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 2, France,

<sup>2</sup> Institut de biologie Valrose INSERM/BIPOA, 6107 Nice Cedex 2, France,

<sup>3</sup> CEMHTI, CNRS, 1D Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2, France,

(\*email : quentin.picard@cnrs-orleans.fr)

L'os a la faculté de se renouveler et de se reconstruire. Les capacités de régénération sont cependant limitées et il s'avère que dans certaines circonstances un comblement osseux soit nécessaire pour obtenir une reconstruction complète du tissu osseux endommagé<sup>1</sup>.

Les tissus de fibres de carbone activées sont bio-inertes, souples, conducteurs électriques 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 par sono-électrodéposition un revêtement de phosphates de calcium sur un tissu de fibres de carbone et d'étudier l'influence de paramètres expérimentaux tels que la densité de courant et la durée de polarisation sur la composition chimique, la texture, la structure et l'homogénéité du revêtement phosphocalcique.

La sono-électrodéposition est en effet une technique de choix simple à mettre en œuvre et qui permet d'obtenir des dépôts contrôlés sur des substrats rugueux en solution aqueuse. Le procédé utilisé est une cellule à trois électrodes constituée d'un tissu de carbone, d'une contre-électrode et d'une électrode de référence plongées dans une solution aqueuse d'ions précurseurs  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ . L'application d'un courant cathodique provoque l'électrolyse de l'eau et une augmentation locale du pH au niveau de l'électrode de travail. Les ions  $\text{OH}^-$  ainsi produits vont se combiner aux ions de l'électrolyte en un processus de co-précipitation à la surface des fibres de carbone. Les dépôts ainsi que leurs interfaces sont caractérisés par IRTF, MEB, MET (diffraction électronique et EDX) ainsi que par RMN du  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  en rotation à l'angle magique. La biocompatibilité du matériau hybride est évaluée par culture *in vitro* d'ostéoblastes humains (HOST).

Les dépôts sont polyphasés avec la présence d'une phase majoritaire d'aiguilles d'HAP carbonatée les fortes densités de courant ou de plaquettes de phosphate octocalcique (OCP)  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6,5\text{H}_2\text{O}$  pour les faibles densités de courant. Les tests préliminaires de culture *in vitro* d'HOST mettent en évidence la biocompatibilité des matériaux hybrides élaborés. La réponse biologique sera évaluée *in vivo* sur des rats.

## Diagnostic *in situ* de la croissance des Nanotubes de Carbone (NTC) par spectroscopie Raman

Thibault Labbaye<sup>(1)</sup>, Mireille Gaillard<sup>(1)</sup>, Eva Kovacevic<sup>(1)</sup>, Thomas Lecas<sup>(1)</sup>, Nadjib Semmar<sup>(1)</sup>, Chantal Boulmer-Leborgne<sup>(1)</sup>, Mohamed-Ramzi Ammar<sup>(2)</sup>, Nicole Raimboux<sup>(2)</sup>, Julien Simonneau<sup>(1)</sup>, Patrick Simon<sup>(2)</sup>, Guillaume Guimbretiere<sup>(2)</sup>, Aurélien Canizarès<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> GREMI, Université d'Orléans-CNRS, BP6744, 45067 Orléans cedex 2, France

<sup>(2)</sup> CNRS, CEMHTI UPR 3079, 45071 Orléans Cedex 2, France

(\*email : thibault.labbaye@univ-orleans.fr)

Les nanotubes de carbone (NTC), par leurs propriétés mécaniques et de conduction thermique et électrique exceptionnelles, ont le potentiel d'améliorer les interconnexions entre le circuit intégré et la reprise de contact au niveau du packaging en microélectronique.

Le but est d'étudier la croissance par PECCVD (Plasma Enhanced Catalytic Chemical Vapor Deposition) des nanotubes de carbone en temps réel par un dispositif utilisant la spectroscopie Raman, original du fait de sa portabilité, et de sa grande distance de travail. Le procédé d'élaboration des NTC consiste en 3 étapes *in-situ*. La première étape est le dépôt d'une fine couche de catalyseur par PLD (Pulsed Laser Deposition) (9 à 15 nm) sous vide secondaire sur différents substrats (Si,TiN/SiO<sub>2</sub>/Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si), suivi d'un recuit sous un flux d'hydrogène pour la formation de nanoparticules. Enfin, la croissance des NTC est réalisée avec un plasma RF en mélange C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> durant laquelle le diagnostic Raman, rapide et facile à mettre en place, permet de suivre la croissance en temps réel des NTC.

L'influence de la température du procédé (entre 550°C et 650°C) ainsi que l'effet du catalyseur sur la structure des NTC ont été étudiés, le but étant de diminuer la température d'élaboration. Les résultats obtenus ont ensuite été couplés à des caractérisations *ex-situ* SEM (Scanning Electron Microscopy), TEM (Transmission Electron Microscopy), NEXAFS (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy).

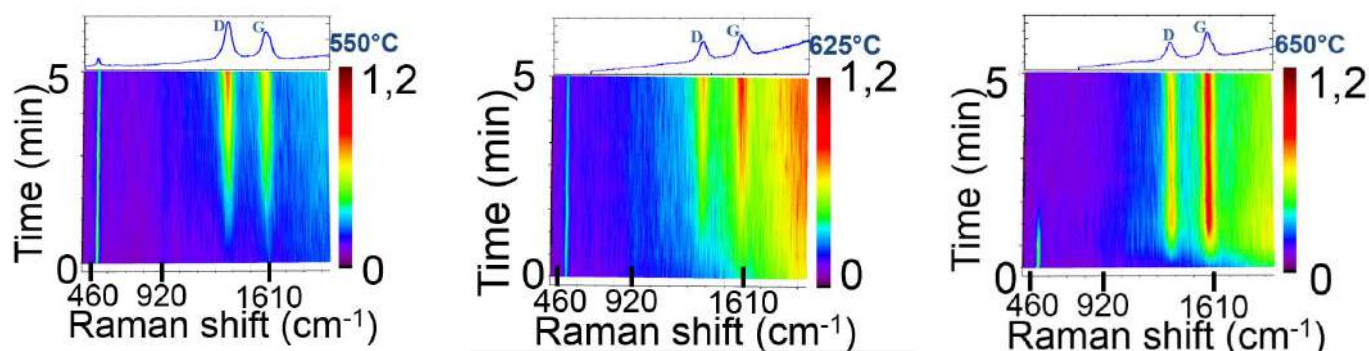


Figure 1 : Evolution du signal RAMAN en fonction du temps de PECVD pour 3 températures

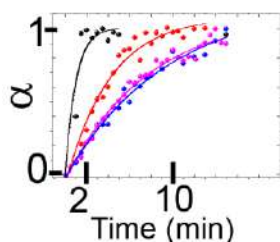


Figure 2 :

Figure 2 : Taux de croissance ( $\alpha$ ) pour différentes températures de procédé en fonction du temps de PECVD (déterminé avec le RAMAN *in-situ*)

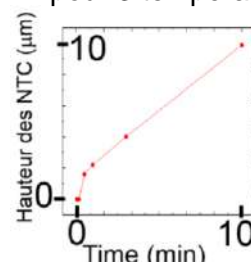


Figure 3 :

Figure 3 : Hauteurs des NTC pour différent temps de PECVD (déterminées au SEM)

## Application de nanocônes de carbone à la microscopie en champ proche

Mathieu Delmas, Thierry Ondarçuhu, Marc Monthieux\*

CEMES-CNRS, 29, rue Jeanne Marvig, 31055, Toulouse, France  
(\*email: marc.monthieux@cemes.fr)

Le CEMES fabrique des pointes AFM coniques à base de carbone pyrolytique. Les propriétés géométriques et physiques des cônes, décrites ailleurs [1, 2] permettent leur application à l'imagerie AFM haute résolution. En effet, la morphologie conique et l'angle au sommet de quelques degrés seulement limitent, voire suppriment, les possibilités d'artefacts. De plus, les nanocônes présentent une grande déformabilité pour une limite élastique importante et un module en flexion élevé. Ces caractéristiques permettent de s'affranchir des inconvénients des sondes à base de nanotubes de carbone (NTCs) (trop grande souplesse latérale), tout en conservant leurs avantages (résolution latérale élevée, inertie chimique, durabilité). Enfin, ces pointes ont d'excellentes propriétés thermiques et électriques, et peuvent servir de base à des sondes haute résolution spécifiques.

Dans le but d'évaluer les performances de ces sondes AFM élaborées au CEMES, nous les avons soumises à divers tests, en même temps que des pointes «classiques» et qu'un panel de pointes haute résolution commerciales à base de carbone.

Parmi les quelques dizaines de pointes AFM haute résolution disponibles sur le marché, on en compte environ 5 à base de carbone. Il s'agit pour l'essentiel de NTC (parfois gainé de polymère), de Diamond-Like Carbon (DLC) ou d'Electron Beam Deposited (EBD) Carbon. Ces sondes ont des aspects et des propriétés mécaniques très divers.

Les tests se sont concentrés sur les artefacts induits par les sondes elles-mêmes (élargissement des objets imagés, images doubles, ...), l'acuité des mesures de relief, la résolution, la fragilité, et la durabilité des pointes.

Les tests montrent des performances des nanocônes de carbone similaires aux pointes à base de carbone commerciales les plus efficaces en termes de résolution. Les artefacts induits sont très faibles. En outre, les nanocônes de carbone n'interagissent que peu avec les ménisques d'eau formés par condensation à la périphérie de certains objets hygroscopiques. Par rapport aux pointes à base de NTC (NanoScience et CDI), les nanocônes de carbone induisent moins de parasites dus à l'adhésion de la pointe sur les surfaces verticales, conséquences de la souplesse excessive des NTC et produisant des images parasitées.

Les pointes produites au CEMES à base de nanocônes de carbone possèdent donc à la fois une résolution comparable aux meilleures pointes à base de carbone commercialisées - bien meilleure que les pointes AFM usuelle, une excellente aptitude à imager des parois verticales de façon très précise, sans artefacts et une grande durabilité. Elles sont de plus faciles et rapides à monter/fabriquer ce qui, dans la perspective d'une exploitation commerciale, laisse envisager un prix de marché très compétitif.

1. R. Jacobsen, M. Monthieux, *Nature*, **385**, p.211-212 (1998).
2. H. Allouche, M. Monthieux, *Carbon*, **43**, p.1265-1278 (2005).

## La structure des carbonisats anthropiques : un nouveau paléothermomètre pour l'archéologie

Damien Deldicque, Jean-Noël Rouzaud\*

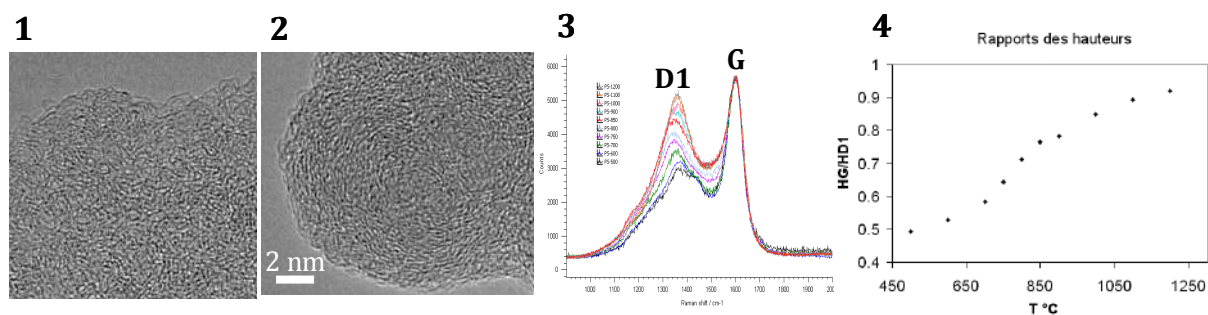
Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure de Paris, UMR CNRS 8538  
(\*email: Jean-Noel.Rouzaud@ens.fr)

Des traces de feu (charbons de bois, dépôts de suies, pigments des œuvres pariétales) sont fréquentes dans les grottes préhistoriques. Mieux connaître ces carbonisats qui sont de véritables fossiles préhistoriques est un des enjeux du programme de recherche interdisciplinaire IThEM sur la caractérisation et la modélisation de feux expérimentaux. Notre contribution porte sur la caractérisation des produits carbonés issus des feux expérimentaux effectués dans la grotte de Lugasson en juillet 2013 et d'analogues modernes d'objets préhistoriques. Nous avons eu principalement recours aux techniques de microscopie Electronique par Transmission Haute Résolution (HRTEM) et de microspectrométrie Raman que notre équipe développe ces dernières années pour caractériser les carbonisats naturels ou anthropiques.

La METHR permet de distinguer sans ambiguïté charbons de bois (Figure 1) et nanoparticules de suie (Figure 2). Comme pour tous les carbones désordonnés, l'étendue des feuilletts polyaromatiques est gouvernée par la température maximale de traitement.

Les spectres Raman de ces carbones désordonnés comportent 2 bandes D et G, très larges, vers  $1350$  et  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Au cours de la carbonisation, l'intensité de D croît avec la température (Figure 3). Les spectres Raman des carbonisats peuvent donc être utilisés comme des paléothermomètres<sup>1</sup>. Pour ce faire, nous avons constitué dans un four de laboratoire une gamme de référence. Nous avons carbonisé du pin sylvestre, espèce utilisée pour les feux aurignaciens de la grotte Chauvet. Les carbonisations sont effectuées dans un four préalablement porté à des températures de  $400$  à  $1200^\circ\text{C}$ , sous balayage d'argon, avec un palier d'une heure à la température maximale désirée. Le paléothermomètre est obtenu en reportant en fonction de la température le rapport  $H_G/H_{D1}$  des hauteurs brutes (sans déconvolution) des bandes G et  $D_1$  (Figure 4). Appliqué aux feux de Lugasson, ce paléothermomètre original indique que les charbons de bois ont subi une température de  $800^\circ\text{C}$ , en bon accord avec les indications des thermocouples.

Ces informations constituent des données expérimentales solides permettant d'étayer des modélisations de feux, afin, notamment, de les appliquer au cas de la grotte Chauvet.



Figures 1 et 2 : images de (METHR) d'un charbon de bois obtenu à  $750^\circ\text{C}$  et d'une suie d'un dépôt de Lugasson. Figure 3: spectres Raman des bois de pin carbonisés. Figure 4 : évolution du rapport des hauteurs  $H_{D1}/H_G$  servant de paléothermomètre.

1. J.N. Rouzaud, D. Deldicque, B. Velde. Conférence mondiale Carbon 2012, Cracovie.

## Compétitivité et mécanismes d'adsorption de molécules organiques sur charbon actif

H. Debih\*

University of M'sila, Laboratory of materials valorization and structural mechanic, Faculty of Sciences, 28000 Algérie  
(\*email : debimah@yahoo.fr)

L'industrie utilise le benzène comme solvant et matière de base pour la synthèse organique, de même le phénol susceptible de se rencontrer dans les eaux d'origine industrielle, qui s'oxyde difficilement et s'adsorbe peu et filtre faiblement. L'autre molécule choisie est le cyclohexanol qui est amphotère. L'étude cinétique d'adsorption en phase liquide a été menée en utilisant des courbes quantités adsorbées-racine carrée du temps de contact pour élucider la diffusion de ces molécules à travers le film liquide vers les sites superficiels de la surface du solide ce qui nous a permis de comprendre l'importance et l'influence de quelques propriétés physico-chimiques et la nature des molécules sur le phénomène d'élimination des polluants. Nous avons pu avoir accès aux tensions superficielles par la méthode de l'arrachement de l'anneau. Le charbon actif utilisé est du type Allemand, a été caractérisé par différentes méthodes. Les résultats obtenus illustrent une compétitivité d'adsorption des molécules en fonction de leur taille, groupements, affinité et la porosité de la surface du solide.

**Mots clés** : Charbon actif, adsorption, porosité, affinité, diffusion.

### Références

1. H. Jankowska, A. Swiatowski, J. Choma, Active Carbon, Ellis Horwood, New York(1991).
2. F. Rodríguez Reinoso, in: F. Schütz, K.S.W. Sing, J. Weitkamp, Handbook of Porous Solids, vol. 3, Wiley, New York, chap. 4.8,(2002)
3. M.W. Jung, K.H. Ahn, Y. Lee, K.P. Kim, J.S. Rhee, J.T. Park, K.J.Paeng, Microchem. J. 70, 123(2001).
- 4.R. Bansal, J.B. Donet, F. Stoeckli, Active Carbon, Dekker, New York(1988).
5. F. Rodríguez Reinoso, M. Molina Sabio, J.C. González, Carbon 39,771, (2001).

## Etude de l'adsorption de micropolluants sur des tissus de carbone activé

Sylvain Masson\*, Laurence Reinert, Sylvie Guittonneau, Laurent Duclaux

*LCME, Université de Savoie 73376 Le Bourget du Lac Cédex  
(\*email : Sylvain.Masson@univ-savoie.fr)*

Un nombre important de publications montrent que des molécules organiques comme certains médicaments, solvants, pesticides, etc. communément appelés micropolluants sont trouvés dans l'eau à des concentrations de l'ordre du  $\mu\text{g/L}$  et ce, même après traitement en sortie de station d'épuration. Un moyen de réduire ces concentrations est l'adsorption sur carbones activés. Le but de ce travail est de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption de certains micropolluants sur des tissus et feutres de carbones activés.

Neuf molécules ont été étudiées dont des médicaments : la carbamazépine (CBZ), le diclofénac (DFN), l'ibuprofène (IBP) et l'ofloxacine (OFX), un produit anticorrosion : le benzotriazole (BZT), un perturbateur endocrinien : le bisphénol-A (BPA), deux herbicides : le mecoprop (MCP) et le pentachlorophénol (PCP) et une molécule utilisée comme indicateur de pollution des eaux usées : la caféine (CAF). Les adsorbants ultramicroporeux (tissu KIP1200 et feutre CSV4 fournis par Dacarb, France) sont caractérisés par adsorption d'azote à 77K, titrages acido-basiques (méthode de Boehm), mesure du  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  (point isoélectrique). Les cinétiques et isothermes d'adsorption sont étudiées à 25°C à  $\text{pH}=7,4$  dans un tampon phosphate  $\text{NaHPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  (à 0,04M). La concentration résiduelle est analysée par UV-Visible et HPLC.

Les cinétiques d'adsorption sont étudiées pour les 9 molécules à concentration initiale de 100ppm. Le temps pour atteindre l'équilibre dépend du type de molécule avec, par ordre croissant de durée :  $\text{BZT} < \text{CAF} < \text{IBP} < \text{BPA} < \text{MCP} < \text{CBZ} < \text{PCP} < \text{DFN} < \text{OFX}$ . Une explication avancée est la dépendance entre diffusion dans les pores et volume des molécules. Cependant il semble que l'affinité des molécules régit également le mécanisme de diffusion. Des couples de molécules ont alors été sélectionnés pour réaliser des cinétiques bicomposées et ainsi mieux comprendre ces mécanismes. Les tendances restent les mêmes que pour l'adsorption monocomposée avec une compétition pour les sites d'adsorption facilement accessibles.

Les isothermes d'adsorption sont réalisées à 3 températures différentes et modélisées par des équations de Langmuir-Freundlich pour tous les micropolluants. Des paramètres thermodynamiques (enthalpie d'adsorption et enthalpie libre) sont alors calculés et corrélés aux propriétés physico-chimiques des molécules. Une corrélation est mise en évidence entre l'enthalpie libre et la polarisabilité des molécules mettant en évidence l'importance des forces non polaires dans le phénomène d'adsorption.

En parallèle, le logiciel COSMO-RS a été utilisé pour analyser les isothermes d'adsorptions et les différentes interactions mises en jeu. Il apparaît que les forces de Van der Waals (principalement non polaires) sont les forces majoritaires dans les interactions carbone/molécules.

Enfin des mesures de BET et DFT  $\text{N}_2$  et  $\text{CO}_2$  ainsi que des mesures d'analyses thermogravimétriques ont été réalisés sur des échantillons chargés en micropolluants dans le but d'étudier les sites d'adsorption.



## **Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption sur charbons actifs de molécules pharmaceutiques en monosoluté et en mélange**

Patrick Nebout, Olivier Chedeville, Alain Pineau, Sandrine Delpoux, Benoît Cagnon\*

CRMD - CNRS/Université d'Orléans, 1b Rue de la Férollerie, 45100, Orléans, France  
(\*email : benoit.cagnon@univ-orleans.fr)

Les carbones activés (CA) sont généralement utilisés comme adsorbants pour l'élimination de composés organiques toxiques dans l'eau [1]. Ces dernières années, la présence de composés pharmaceutiques dans l'environnement aquatique a augmenté et peu d'articles ont été consacrés à leur étude par l'adsorption sur des CA [1,2]. En outre, le mécanisme d'adsorption de composés pharmaceutiques est toujours mal maîtrisé et il est important de comprendre les interactions CA/molécules adsorbées afin d'optimiser le procédé d'adsorption en phase liquide. Pour un nombre important de procédés de décontamination utilisant l'adsorption sur des CA, il est important de relier la capacité d'adsorption de ces adsorbants à leurs propriétés poreuses (la taille moyenne micropore, le volume microporeux spécifique et la surface microporeuse spécifique) mais aussi à la chimie superficielle de surface, qui est caractérisée par des groupements oxygénés de surface.

Trois CA (L27, CA5000 et CA2000) fabriqués par PICA JACOBI (France) ont été utilisés dans cette étude. Leur porosité a été caractérisée par isothermes d'adsorption à l'azote à 77 K par un appareillage Micromeritics ASAP 2020. Les propriétés chimiques de ces matériaux adsorbants ont également été déterminées. Plusieurs molécules (metoprolol, ketoprofène, carbamazépine, terbutaline, fluoxétine et sulfaméthoxazole) de différentes familles pharmaceutiques (analgésique, anti-inflammatoire, antiépileptiques, bronchodilatateur, antidépresseurs and  $\beta$ -bloquant) ont été choisies pour cette étude car ils représentent des polluants généralement rencontrés dans l'eau [2]. La cinétique d'adsorption de chaque molécule en monosoluté à 20°C, à pH = 7 a été réalisée. Deux modèles cinétiques (le pseudo-deuxième ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire) ont été utilisés pour déterminer l'ordre de réaction, la capacité d'adsorption à l'équilibre et la constante de vitesse pour chaque système. Pour créer des interactions CA/molécules adsorbées et des interactions molécule/molécule, les isothermes d'adsorption ont été réalisées pour des systèmes en monosoluté et en mélanges.

1. Liu G, Ma J, Li X, Qin Q. J. Hazard. Mater. ; 164 : 1275-1280 (2009).
2. Nabais J.M.V, Mouquinho A, Galacho C, Carrott, P.J.M, Carrott M.M.L. Fuel Proc Tech.; 89: 549-555 (2008).

## Electrode de carbone vitreux fonctionnalisée par 4-aminobenzamide et 4-aminobenzamide oxime pour la détection du Nickel, en milieu aqueux.

David Pally, Roland Benoit, Valérie Bertagna, Benoît Cagnon, Christine Vautrin-UI\*

CRMD - CNRS/Université d'Orléans, 1b Rue de la Férollerie, 45100, Orléans, France  
(\*email : Christine.Vautrin-UI@cnsr-orleans.fr)

Inhérentes au développement des activités humaines, les sources potentielles de pollution des eaux souterraines se sont multipliées au cours du dernier siècle. Les métaux lourds, plus particulièrement le Plomb [1], le Zinc, le Cadmium, et le Nickel, font partie des cas de pollution représentant un problème environnemental majeur. Ils peuvent migrer dans les eaux souterraines, s'accumuler dans la chaîne alimentaire et présenter des risques pour la santé humaine. C'est la raison pour laquelle une Directive Cadre sur l'Eau (DCE 2000/60/CE) a été mise en place. Régulièrement mise à jour, elle fixe les limites de concentration maximale en termes de polluants à  $20 \mu\text{g.l}^{-1}$ , dans le cas du nickel. La détection de ces polluants nécessite le plus souvent des techniques de caractérisation lourdes et coûteuses telles que l'ICPMS (Inductive Coupled Mass Spectroscopy), ou l'AAS (Atomic Absorption Spectroscopy). La mise au point de capteurs permettant une détection plus simple à mettre en œuvre, modulable sur site, et pouvant identifier et quantifier rapidement de faibles concentrations devient à l'heure actuelle indispensable pour la surveillance des milieux aquatiques.

C'est dans ce contexte que nous avons étudié la possibilité de détecter par voie électrochimique des ions  $\text{Ni}^{2+}$  à l'état de traces en milieu aqueux, grâce à des électrodes de carbone vitreux fonctionnalisées par des groupements benzamide et benzamide oxime, sélectifs de Ni(II). Le greffage est effectué par réduction de sels de diazonium, méthode à l'étude depuis plusieurs années, pour la modification de la réactivité des surfaces [2].

Notre étude porte sur la possibilité de greffer sur électrode de carbone vitreux des fonctions benzamide (4AB) et benzamide oxime (4ABO) et sur leur capacité à détecter les ions nickel présents en milieu aqueux, à faible concentration. Le greffage électrochimique des deux fonctions est réalisé par voltampérométrie ou chronoampérométrie. La caractérisation de la couche greffée est effectuée par électrochimie, par XPS, et montre la présence en surface du carbone vitreux des groupements benzamide ( $-\text{CONH}_2$ ) et benzamide oxime ( $-\text{CNOHNH}_2$ ).

Le protocole de détection est réalisé en trois temps : adsorption de Ni(II) à pH 9,2 sur les électrodes greffées puis réduction cathodique. La voltampérométrie à vague carrée, la plus souvent utilisée pour la détection de traces, permet dans la troisième étape, de détecter par oxydation anodique la présence du nickel réduit dans l'étape précédente. Nous avons de plus étudié l'influence du potentiel de réduction de Ni(II), ainsi que l'effet de sa concentration en Ni(II), l'influence de la présence de plusieurs contaminants et nous avons comparé le 4AB et le 4ABO en termes de détection électrochimique.

1. S. Bouden, A. Chaussé, S. Dorbes, O. El Tall, N. Bellakhal, M. Dachraoui, C. Vautrin-UI  
*Talanta*, 106, 414-425, 2013
2. M.C. Bernard, A. Chaussé, E. Cabet-Deliry, M. Chehimi, J. Pinson\*, F. Podvorica, C. Vautrin-UI,  
*Chem. Mater.*, 15, 3450, 2003.

## Développement et étude de la croissance de graphène sur substrats de cobalt par CVD à pression atmosphérique

Olivier Duigou<sup>1</sup>, Mathieu Pinault<sup>1</sup>, Nedjma Bendiab<sup>2</sup>, Vitto Zheng Han<sup>2</sup>, Eric Mossang<sup>2</sup>, Philippe David<sup>2</sup>, Olivier Sublemontier<sup>1</sup>, Johann Coraux<sup>2</sup>, Martine Mayne-L'Hermitte<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> CEA, IRAMIS, NIMBE, LFP (CNRS URA 2453), 91191 Gif/Yvette, France

<sup>2</sup> Institut Néel, CNRS/UJF UPR2940, 38042 Grenoble Cedex 9, France

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

A ce jour, la maîtrise des propriétés du graphène représente un enjeu fort qui est au cœur de la problématique d'intégration du graphène pour diverses applications. Il est donc crucial d'aboutir à un meilleur contrôle des méthodes de synthèse tout en conservant un coût raisonnable. Les méthodes CVD (Chemical Vapor Deposition) sont des méthodes de synthèse de choix pour la préparation de graphène [1-3]; elles impliquent l'utilisation d'un métal qui permet la formation du graphène par décomposition de la source carbonée sur la surface métallique suivie d'une croissance épitaxiale.

Notre travail s'inscrit dans ce contexte et vise, dans un premier temps, à ajuster les paramètres de synthèse du graphène, notamment « basse » température et pression atmosphérique, pour permettre une croissance de graphène de bonne qualité à bas coût et facilement transférable à grande échelle. Dans un second temps, il s'agit de réaliser des analyses *in-situ* pendant la synthèse du graphène dans des conditions les plus représentatives de sa formation afin de comprendre les mécanismes de croissance. Pour cela, nous avons choisi le cobalt comme substrat métallique car il rend possible la synthèse du graphène à plus basse température que le cuivre (solubilité élevée du carbone dans le cobalt), il présente un faible désaccord de réseau avec le graphène et il est ferromagnétique ce qui ouvre la voie à des études physiques intéressantes. Toutefois, les études utilisant des substrats de cobalt sont peu nombreuses. Du graphène monocouche est obtenu sur des films minces de cobalt à 1000°C [4, 5], tandis que du graphène multi-couches est obtenu sur feuille de cobalt à 975°C [6].

L'approche expérimentale mise en œuvre dans notre étude consiste à travailler à pression atmosphérique sur deux types de substrat de cobalt (feuilles de Co commerciales et films minces déposés sur saphir par pulvérisation) et à étudier l'effet des paramètres de synthèse (composition du mélange de précurseurs, température de synthèse et vitesse de refroidissement) sur la morphologie, le nombre et la structure des couches de graphène. Les échantillons obtenus sur Co ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage. Des procédés de transfert des couches de graphène sur silicium et saphir ont été développés afin de mener des analyses par transmission optique et par spectroscopie Raman.

Nous avons tout d'abord travaillé sur substrat de Co commercial sur lequel nous montrerons qu'il est possible de synthétiser du graphène à pression atmosphérique jusqu'à des températures pouvant atteindre 600°C, et nous mettrons en évidence l'importance de la vitesse de refroidissement. Nous exposerons également l'effet de la composition du mélange de précurseurs (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>) et de la température de synthèse sur l'homogénéité de recouvrement du Co par le graphène, sur sa structure et sur le nombre de couches. Dans une deuxième étape, nous expliciterons les résultats obtenus sur films minces de Co pour lesquels le graphène formé apparaît plus homogène en terme de nombre de couches et avec une meilleure qualité structurale. Enfin, nous exposerons le dispositif dédié aux analyses *in-situ* pendant la croissance du graphène qui est en cours de construction.

1 Li et al, Science, 324, 2009

2 Coraux et al, New J. of Physics, 11,2009

3 Reina et al, Nano Letters, vol.9, 2009

4 Ramon et al, ACSNANO, vol.5 n°9, 2011

5 Ago et al, ACSNANO, vol.4 n°12, 2010

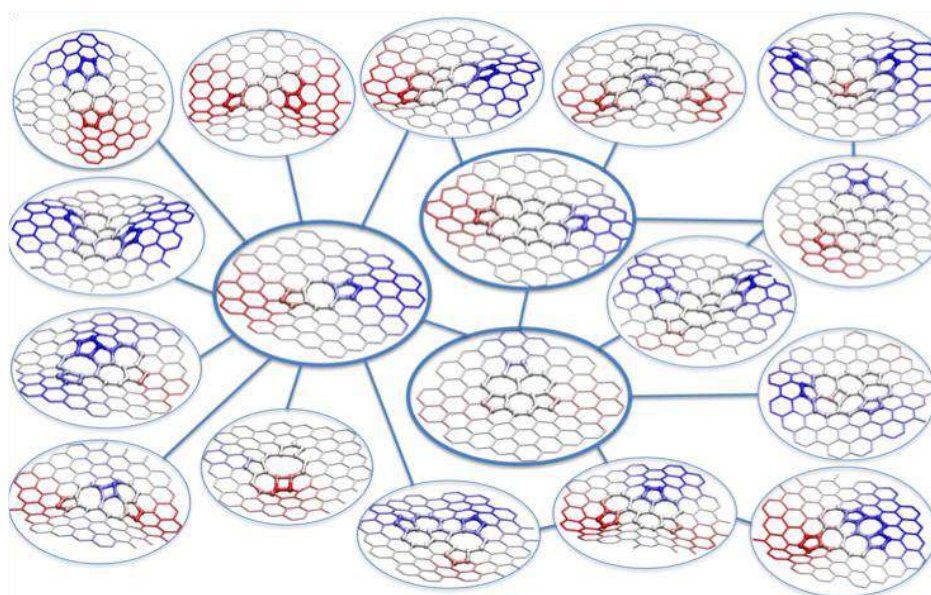
6 Yao et al, J. Phys. Chem. C, 115, 2011

## Les 21 visages des doubles lacunes dans le graphène

Jean-Marc Leyssale,\* Gérard Vignoles

Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS), 33600, Pessac, France  
(\*email: leyssale@lcts.u-bordeaux1.fr)

Nous présentons les résultats d'environ 1.5  $\mu$ s de trajectoires de dynamique moléculaire, effectuées à haute température, sur une feuille de graphène comportant une double lacune (DL). En accord avec de récentes observations de microscopie électronique en transmission avec correction d'aberration (ac-TEM) [1] le défaut diffuse au sein du feuillet grâce à une succession de rotations de type Stone-Wales, impliquant essentiellement trois reconstructions de la DL: 5-8-5, 555-777 et 5555-6-7777 (les chiffres indiquent les cycles carbonés impliqués dans les défauts).



**Figure 3: 18 reconstructions de double lacunes connectées entre elles par des rotations de Stone-Wales.**

Cependant, bien que largement minoritaires, 18 reconstructions supplémentaires ont été observées dans nos simulations [2]. La plupart d'entre elles (15) ont des énergies de formation relativement basses et peuvent être obtenues à partir d'au moins une autre par des rotations de SW comme indiqué Figure 1. De plus, nos travaux indiquent que les énergies d'activation de ces rotations sont sensiblement inférieures à celles d'une vraie rotation de SW, transformant quatre hexagones en deux paires pentagone/heptagone, dans le graphène, rendant d'autant plus probable l'observation de ces nouvelles structures dans un futur proche. *Nous montrons également que les rotations de SW ne sont pas les seuls mécanismes possibles pour la migration.*

1. F. Banhart, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, *ACS Nano*, **5**, 26-41 (2011).
2. J.M. Leyssale, G. L. Vignoles, *J. Phys. Chem. C*, **Just Accepted manuscript**, available online at <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp501028n> (2014).

## Caractérisation du désordre électronique des carbones $sp^2$ en cours de graphitisation par spectroscopie Raman

M.R. Ammar<sup>1\*</sup>, D. De Sousa Meneses<sup>1</sup>, O.A. Maslova<sup>1</sup>, R. Michel<sup>1</sup>,  
J.-N. Rouzaud<sup>2</sup>, G. Guimbretière<sup>1</sup>, A. Canizarès<sup>1</sup>, P. Simon<sup>1</sup>

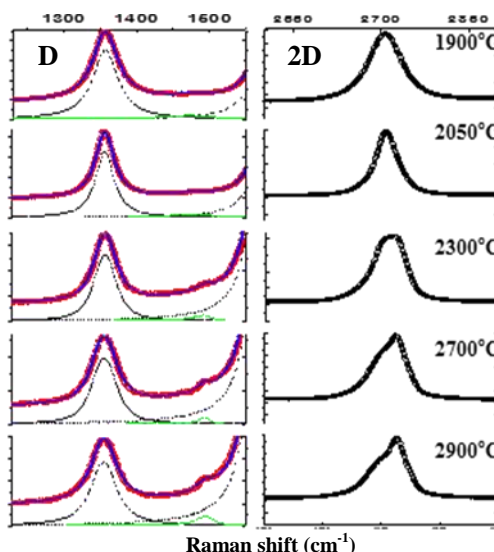
<sup>1</sup>CNRS UPR 3079 CEMHTI, Université d'Orléans, Orléans Cedex 2- France.

<sup>2</sup>Laboratoire de Géologie de l'ENS, UMR CNRS-ENS 8538, Paris - France.

(\*email : mohamed-ramzi.ammar@cnrs-orleans.fr)

La spectroscopie Raman est devenue de nos jours la technique de choix pour caractériser les matériaux carbonés. Elle peut donner des informations sur la taille des cristallites, l'introduction d'impuretés chimiques, le gap optique, le dopage, les défauts, le nombre de couches de graphène, le diamètre des nanotubes... Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la forme tri-périodique du carbone  $sp^2$ , c'est-à-dire du graphite. En effet, qu'il soit d'origine naturelle (comme par exemple Ceylan) ou industriel (HOPG), le graphite ne présente qu'une seule bande vibrationnelle (appelée bande G) située à environ  $1581\text{ cm}^{-1}$  et qui correspond au processus de diffusion Raman de premier ordre ( $q\sim 0$ ), décrite simplement par un modèle de Lorentz. Cependant, d'autres bandes additionnelles apparaissent en présence de désordre structural, brisant ainsi la symétrie de translation, (e.g impuretés, bordures de feuillets, taille réduite des cristallites, lacunes...). Ces bandes au premier ordre sont appelées "bandes de défauts": D ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ) et D' ( $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ ).

Des études structurales ont été réalisées sur une série de carbones à base de coke d'anthracène chauffés à différentes températures jusqu'à  $2900^\circ\text{C}$  et constituant ainsi une gamme de carbones  $sp^2$  de degré de graphitisation croissant. Alors que la dynamique du réseau carboné  $sp^2$  montre un ordonnancement structural avec l'augmentation de la température de pyrolyse, la structure électronique du réseau est quant à elle responsable d'un élargissement inhomogène de la bande de défauts D. Dans cette présentation, nous allons définir et discuter les différentes caractéristiques de la bande de défauts D (intensité, largeur et forme de raies) dans le processus de graphitisation. Ceci nous permettra de préciser la notion de désordre électronique, au regard de la croissance de l'ordre structural au cours de la graphitisation.



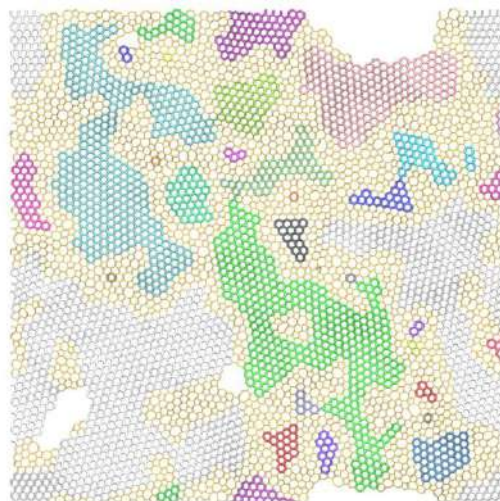
Spectres Raman au premier et au deuxième ordre du coke d'anthracène dans la gamme de graphitisation

## Fracture of polycrystalline graphene simulated with an accurate interatomic potential

Antonio Gamboa,\* Baptiste Farbos, Gérard Vignoles, Jean-Marc Leysale

Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS), 33600, Pessac, France  
(\*email: gamboa@lcts.u-bordeaux1.fr)

While graphene is expected to be the material of choice in many electronic devices, the only technique able to provide this material in industrial quantities and at low cost, the chemical vapor deposition (CVD) technique, is known for producing highly polycrystalline graphene (PCG). Understanding the properties of these materials, including their mechanical failure, is thus a fundamental issue and atomistic simulations can help in that goal [1]. A requirement for these simulations to be accurate is the ability of the interatomic potential to reproduce correctly the experimentally known brittle fracture of graphene-based carbons [2].



**Figure 4: Model of a PCG obtained by liquid quench MD simulation (a different color is used for each grain; grain boundaries are shown in orange).**

In this work, we have implemented the SED-REBO potential, which was recently developed for this purpose by Perriot *et al.* [3], in a house made molecular dynamics (MD) code. We will first present the particularities of this potential, compared to older ones. Then, results of tensile test MD simulations of previously obtained PCG models (see Figure 1) will be discussed.

1. J. Kotakoski, J. C. Meyer, *Phys. Rev. B*, **85**, 195447 (2012).
2. M. A. L. Marques, H. E. Troiani, M. Miki-Yoshida, M. Jose-Yacaman, A. Rubio, *Nano Lett.* **4**, 811 (2004).
3. R. Perriot, X. Gu, Y. Lin, V. V. Zhakhovsky, I. I. Oleynik, *Phys. Rev. B* **88**, 064101 (2013).

## Réponse du graphène bicouche à une contrainte compressive biaxiale

Félix Balima<sup>1</sup>, Gardenia S. Pinheiro<sup>1</sup>, Abraao Torres-Dias<sup>1</sup>, Jimmy Nicolle<sup>1</sup>, Denis Machon<sup>1</sup>, Philippe Poncharal<sup>1</sup>, Martin Kalbac<sup>2</sup>, Alfonso San-Miguel<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, Université de Lyon 69622 Villeurbanne cedex, France,

<sup>2</sup>J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, v.v.i. Academy Sciences of the Czech Republic, Dolejskova 3, Prague 18223 8, Czech Republic  
(\*email : alfonso.san-miguel@univ-lyon1.fr)

L'effet de la pression sur du graphène bicouche a été étudié jusqu'à des valeurs de 10 GPa par spectroscopie Raman. Des échantillons soit de graphène exfolié ou de graphène élaboré par CVD ont été déposés sur des supports de silice. En particulier nous avons aussi étudié du graphène bicouche isotopiquement séparés. Les échantillons de graphène bicouche supportés ont été placés dans une cellule à enclumes de diamant avec laquelle nous avons utilisés différents milieux transmetteurs de pression qui présentent différents domaines d'hydrostaticité: argon, azote, huile de paraffine ou un mélange 4:1methanol:ethanol. Les échantillons de graphène se trouvaient ainsi pris en étau entre le milieu transmetteur de pression (fluide ou solide en fonction du milieu lui-même et des conditions thermodynamiques) et le substrat. Les deux milieux environnant l'échantillon de graphene réduisent leur volume sous l'effet de la pression, générant une contrainte biaxiale compressive sur les deux faces du graphène bicouche. L'évolution avec la pression des bandes Raman G et 2D ont été utilisées pour étudier la réponse a cette contrainte mécanique du système bicouche ou, dans le cas du graphène bicouche isotopiquement différencié, nous avons pu suivre séparément les contraintes sur des deux couches de graphène. Nous montrons que le graphene peut être utilisé afin de sonder les propriétés compressives de son environnement. L'ensemble de nos résultats permettent de dresser un regard critique sur les interprétations faites dans les études précédentes du graphene sous pression [1-3].

1. J.E. Proctor, E. Gregoryanz, K.S. Novoselov, M. Lotya, J. N. Coleman & M.P. Halsall, Phys. Rev. B 80, 073408 (2009)
2. J. Nicolle, D. Machon, P. Poncharal, O. Pierre-Louis & A. San-Miguel, Nano Letters, 11, 3564 (2011)
3. K. Filintoglou, N. Papadopoulos, J. Arvanitidis, D. Christofilos, O. Frank, M. Kalbac, J. Parthenios, G. Kalosakas, C. Galiotis & K. Papagelis, Phys. Rev. B 88, 045418 (2013)

## Nano-sized graphene platelets derived from graphite nanofibers

Kai Huang\*, Carlos Drummond, Alain Pénicaud

Université de Bordeaux, Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP)-CNRS, UPR 8641,  
33600 Pessac, France

(\*email: [huang@crpp-bordeaux.cnrs.fr](mailto:huang@crpp-bordeaux.cnrs.fr))

The development of various methods for producing graphene received dramatic attentions since the first graphene samples were reported in 2004.<sup>1</sup> Graphene has been made by chemical vapour deposition (CVD), micromechanical exfoliation of graphite, and thermal deposition of SiC.<sup>2</sup> However, very low yields are the main problem in these methods. To overcome this limitation, in the past years, many works have been done using liquid phase route. Our group has shown a sonication-free, mild dissolution of graphite in organic solvents, by using graphite intercalation compounds (GICs), providing single layer graphene on surfaces.<sup>3,4</sup>

We now report the use of graphite nanofibers (GNFs) as starting materials, to prepare potassium GICs (KC8), dissolve KC8 in organic solvents, and deposit the KC8 solutions on surfaces. Due to its regular size and form, we foresee that the deposited mono- or multi- layer graphene on surface could have homogeneous electronic properties. The possibility of exfoliation of nano-sized graphene platelets from graphite nanofibers was demonstrated by studying UV-Vis spectroscopy of KC8 solutions. Homogenous nanographene islands can be deposited on surfaces as shown by AFM microscopy. Raman mapping study shows that the graphene deposits are not damaged by the exfoliation process.

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **306**, 666-669 (2004).
2. C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, *Carbon* **48**, 2127-2150 (2010).
3. C. Valles, C. Drummond, H. Saadaoui, C. A. Furtado, M. He, O. Roubeau, L. Ortolani, M. Monthieux, A. Penicaud, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15802-15804 (2008).
4. A. Penicaud, C. Drummond, *Acc. Chem. Res.* **46**, 129-137 (2013).



## **Elaboration et caractérisation des matériaux carbonés à haute valeur ajoutée à partir de la matière organique des schistes bitumineux du Maroc**

Nawal Elhammoudi<sup>1,\*</sup>, Mina Oumam<sup>1</sup>, Abdelkrim Abourriche<sup>2</sup>, Marc Birot<sup>3</sup>, Jean-Luc Bruneel<sup>3</sup>, Fabien Mançois<sup>3</sup>, Hassan Hannache<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>LIMAT - Equipe des Matériaux Thermo-structuraux et Polymères. FSBM, Université Hassan II Mohammedia. BP. 7955 Casablanca, Maroc

<sup>2</sup>LMPEQ, ENSA-Safi, Université Cady Ayyad Marrakech. BP. 63,46000 Safi, Maroc

<sup>3</sup>Institut des Sciences Moléculaires. CNRS-UMR 5255- IPB - CNRS. Université de Bordeaux I, Bât. A12, 351 cours de la Libération 33405 TALENCE Cedex  
(\*email : nawal.elhammoudi@gmail.com)

Les besoins en matériaux carbonés ne cessent d'augmenter et le coût de leur élaboration reste tout de même très élevé, à cause du coût élevé de la matière première. Un grand nombre de précurseurs potentiels ont été largement étudiés sans pouvoir égaler globalement les performances et les coûts de production des fibres de carbone à partir des trois précurseurs conventionnels.

L'objectif de ce travail est d'étudier les potentialités d'un nouveau précurseur « la matière organique des schistes bitumineux » et développer un procédé permettant sa transformation en brais anisotrope puis en matériaux carbonés haute performance. En effet, le Maroc dispose d'importantes réserves de schistes bitumineux dont les réserves sont estimées à 50 milliards de barils, ce qui lui permet d'être classé dans le 6<sup>ème</sup> rang à l'échelle internationale après les états unis, la Russie, le Brésil, la République du Congo et l'Italie. Ces schistes bitumineux sont des roches mères du pétrole et renferme une quantité de matière organique « kérogène » non négligeable.

Différentes techniques d'extraction des huiles de schiste ont été étudiées, notamment les extractions sur lits fluidisés et l'extraction par solvant qui permettent d'atteindre des rendements compris entre 150 et 200% de l'essai Fischer (test conventionnel pour déterminer la teneur en huile). L'huile de schiste est un mélange très complexe constitué de fractions légères « maltènes » et de fractions lourdes « asphaltènes » qui représentent plus de 50 % de l'huile de schistes bitumineux marocaine. Selon les spécialistes de l'énergie, cette huile est très lourde et son raffinage est très coûteux, à cause de sa teneur élevée en asphaltène.

Le présent travail se concentre sur la valorisation des asphaltènes, obtenus par extraction de la matière organique des schistes bitumineux. Leur transformation en matériaux carbonés à haute valeur ajoutée, telles que les fibres et les mousses de carbone, a été réalisée en utilisant la technique d'extraction supercritique par différents solvants. Les résultats obtenus montrent que la nature et la proportion des solvants utilisés ont un effet significatif sur le rendement d'extraction, sur la composition de l'huile extraite et sur la qualité du brai. Les brais de schistes bitumineux préparés ont été soumis à une analyse par spectrométrie RAMAN; cette technique nous a permis de mettre en évidence le caractère graphitique des mousses de carbone obtenues à partir d'une température de 1600°C. Ces spectres Raman montrent aussi que l'intensité de la bande G caractéristique du carbone organisé augmente avec la température de traitement au détriment de la bande D qui se voit disparaître à des températures de graphitisation plus élevées.

## **Fabrication et caractérisation (texturale et chimique) de carbones activés issus de coque de noix d'abricot, et comparaison de leurs propriétés d'adsorption d'un colorant avec celles d'un charbon actif commercial**

A. Reffas<sup>2,\*</sup> ; N. Ladjel<sup>2</sup> ; D. Ouali<sup>2</sup> ; L. Duclaux<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> Univ. Savoie, LCME, F-73000 Chambéry, France

<sup>2</sup> Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de M'sila (28000), Algérie  
(\*email: abdelbakireffas@gmail.com)

Des charbons actifs ont été préparés par l'activation thermochimique à 450 °C de coque de noyau d'abricot pour différents rapports d'imprégnation d'acide phosphorique : 30, 60, 90, 120, 150 et 180 % en masse. Ces charbons actifs ont été caractérisés, pour leur chimie de surface, par spectroscopie infrarouge (IRTF), neutralisation sélective ("titrage de Boehm"), mesure du point de charge nulle  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , et pour leur structure poreuse, par adsorption de l'azote à 77 K, par adsorption de bleu de méthylène et par des tests d'indice d'iode. Les charbons actifs préparés dont la surface s'est révélée légèrement acides ( $\text{pH}_{\text{PZC}} \sim 6$ ) ont été comparés à un charbon actif commercial (Sigma Aldrich) de surface basique ( $\text{pH}_{\text{PZC}} \sim 9,4$  et  $\text{SBET} \sim 732 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) pour leurs propriétés d'adsorption du bleu de méthylène, de l'iode et d'un colorant anionique (« Rouge Nylosan N-2RBL »).

Un rapport d'imprégnation faible ( $X_p \leq 30$  % en masse) conduit à des charbons actifs majoritairement microporeux et de faible surface spécifique ( $\text{SBET} \sim 880 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) tandis qu'un rapport élevé ( $X_p > 30$  % en masse) produit des carbones activés essentiellement mésoporeux avec une aire spécifique atteignant  $\sim 1975 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour  $X_p = 80\%$  (volume poreux  $1,37 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ), correspondant à une perte de masse par activation d'environ 67%.

Les isothermes d'adsorption du colorant « Rouge Nylosan N-2RBL » ont été étudiées à une température 20 °C. Le modèle de Langmuir, typique d'une adsorption monocouche, est celui qui reproduit le mieux les isothermes d'adsorption expérimentales.

Les différentes capacités d'adsorption des charbons actifs suivent l'ordre suivant :  $\text{CAP150} > \text{CAP180} > \text{CAP120} > \text{CAC} > \text{CAP90} > \text{CAP60} > \text{CAP30}$  ce qui indique que le colorant azoïque « Rouge Nylosan N-2RBL » s'adsorbe préférentiellement dans les mésopores qui sont accessibles à cette molécule.

## Mise en œuvre d'un procédé de décontamination du $^{14}\text{C}$ des graphites nucléaires par carboxy-gazéification

Justin Pageot<sup>1,2,3</sup>, Jean-Noël Rouzaud<sup>2</sup>, Damien Deldicque<sup>2</sup>,  
Lionel Gosmain<sup>3</sup>, Mouhamad Ali Ahmad<sup>4</sup>, Anne Duhart-Barone<sup>5</sup>, Jérôme Comte<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Andra, 92 298, Châtenay-Malabry, France

<sup>2</sup>Laboratoire de Géologie de l'ENS (UMR 8538), 75 231, Paris, France

<sup>3</sup>CEA Saclay, 91 191, Gif-sur-Yvette, France

<sup>4</sup>Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (UMR 7361), 68 057 Mulhouse, France

<sup>5</sup>CEA Cadarache, 13 115, Saint-Paul-lès-Durance, France

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

Le graphite a été utilisé entre 1956 et 1994 comme modérateur de neutrons dans les réacteurs nucléaires français Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG). En effet, ce matériau possède sous irradiation de bonnes propriétés mécaniques et thermiques et absorbe peu les neutrons. Cependant, avec la possibilité d'enrichir l'uranium et d'exploiter la technologie des réacteurs à eau pressurisée (REP), les réacteurs UNGG ont progressivement été tous arrêtés en France. Aujourd'hui, ils sont en cours de démantèlement, ce qui générera 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 qui rendent difficile la gestion à long terme : le carbone 14 et le chlore 36. À 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, Jean-Noël Rouzaud et son équipe ont proposé une solution de traitement consistant à gazéifier partiellement du graphite nucléaire à l'aide de dioxyde de carbone afin d'en extraire sélectivement le  $^{14}\text{C}$ . Ce traitement est basé sur la réaction de Boudouard qui présente l'avantage de ne produire que du monoxyde de carbone gazeux. La sélectivité du procédé repose en partie sur le fait que le  $^{14}\text{C}$  est probablement concentré dans les zones les plus irradiées. Ces zones sont également les plus dégradées et donc les plus réactives. Ainsi le  $^{14}\text{C}$  pourrait être éliminé sélectivement sans gazéifier la totalité du matériau. Le  $^{14}\text{C}$  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  $^{14}\text{C}$  devrait quant à lui être traité et conditionné de manière adaptée en attendant une solution de gestion durable.

Dans un premier temps, la compréhension de l'irradiation neutronique des graphites a été approfondie. Ensuite, des tests ont été réalisés sur des matériaux analogues non radioactifs (graphites spécifiquement broyés à l'IS2M) pour sélectionner une gamme de température le mieux à même d'éliminer sélectivement les zones les plus dégradées. Enfin, ce procédé a été mis en œuvre à l'aide d'une thermo-balance du CEA Cadarache sur de véritables déchets de graphite nucléaire irradié. Les premiers résultats sont très prometteurs puisqu'une perte sélective du  $^{14}\text{C}$  a été mise en évidence. En effet, jusqu'à 25% du  $^{14}\text{C}$  a été extrait pour seulement quelques pourcents de perte de masse. Une nouvelle série de tests, actuellement en cours d'interprétation, montrent qu'il serait possible d'extraire près de 70% du  $^{14}\text{C}$  initialement contenu dans nos échantillons.

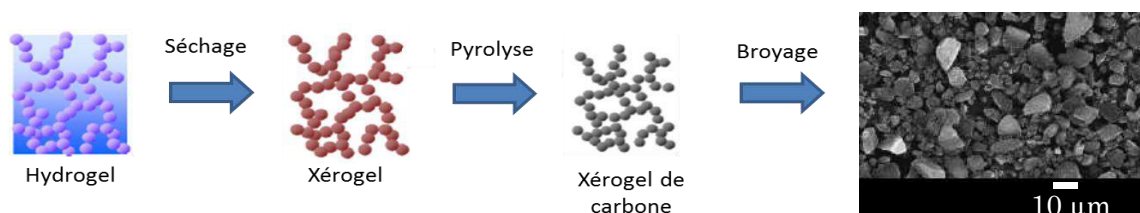
## Influence du broyage mécanique sur la taille et les paramètres texturaux de particules de xérogels de carbone

Marie-Laure Piedboeuf<sup>1</sup> \*, Alexandre F. Leonard<sup>1</sup>, Karl Traina<sup>2</sup>, Nathalie Job<sup>1</sup>

Université de Liège, 1 - Département de Chimie appliquée - Nanomatériaux, Catalyse, Electrochimie NCE (B6a), 2 - Faculté des Sciences – Advanced Powder Technologies and Innovative Solutions APTIS (B6c), B-4000 Liège, Belgique  
(\*email: marie-laure.piedboeuf@ulg.ac.be)

Les xérogels de carbone sont des candidats prometteurs pour une utilisation dans de nombreux domaines tels que le stockage de l'énergie électrochimique (anodes pour batteries Li-ion ou supercondensateurs), l'adsorption ou en tant que supports de catalyseurs (dont les électrocatalyseurs de pile à combustible PEM, par exemple) [1]. En plus de leur grande pureté, un des avantages principaux des xérogels de carbone est de pouvoir contrôler leur texture poreuse notamment via les conditions de synthèse [2, 3]. Ce sont les étapes de séchage et de pyrolyse qui permettent de moduler la texture finale des matériaux obtenus. Après vieillissement, les mélanges aqueux résorcinol-formaldéhyde mènent à des gels polymères susceptibles d'être convertis en polymères secs après séchage sous vide et, in fine, en xérogels de carbone après pyrolyse sous atmosphère inerte. Au cours de ces étapes, les produits obtenus restent cependant sous forme monolithique. Dans le cadre des applications pré-citées (catalyse, stockage électrochimique ou adsorption), il est néanmoins nécessaire de réduire les pièces monolithiques en particules de dimensions appropriées pour l'application cible. Dans ce cas, une étape clé est de pouvoir contrôler leur taille finale.

Le comportement à l'attrition de matériaux présentant différentes textures poreuses a été étudié en détail. Les broyages ont été effectués dans un broyeur planétaire en conditions sèche ou humide sur des gels polymères secs ainsi que sur des xérogels de carbone obtenus après pyrolyse à 800°C. La granulométrie laser à diffraction lumineuse ainsi que la microscopie électronique à balayage ont été utilisées afin d'évaluer la distribution des tailles particulières de la poudre broyée.



Les résultats indiquent que la texture poreuse des matériaux, leur nature (polymère ou carbone) et leur dureté sont des facteurs significatifs qui influencent fortement les mécanismes de comminution/fragmentation lors du broyage, en particulier si l'on considère les xérogels de carbone. En effet, il apparaît que le broyage par voie sèche de polymères secs (avant pyrolyse) semble être la manière la plus efficace pour obtenir une distribution de taille de particules homogène pour toutes les textures poreuses étudiées. Dans les conditions de broyage employées, il est possible d'obtenir des particules carbonées présentant une distribution de taille de particules centrée sur 10 μm, avec rétention de la texture mésoporeuse. Les résultats de cette recherche montrent également la possibilité d'utiliser la porosimétrie à intrusion de mercure en tant qu'outil pour évaluer simultanément la taille des mésopores ainsi que la taille des particules de matériaux broyés.

1. X. Yuan, Y.J. Chao, Z.F. Ma and X. Deng, *Electrochemistry Communications*, **9**(10), 2591-2595 (2007)
2. Job, N., R. Pirard, J. Marien and J.-P. Pirard, *Carbon*, **42**(3): p. 619-628 (2004).
3. Scherdel, C., R. Gayer and G. Reichenauer, *J Porous Mater*, **19**(3): p. 351-360 (2012).

## Etude de la carbonisation et de la combustion de grignons d'olives

Benoît Cagnon<sup>1\*</sup>, Nadia Mrad<sup>2</sup>, Stéphane Bostyn<sup>2</sup>, Alain Pineau<sup>1</sup>, Agnès Chartier<sup>3</sup>,  
Sylvie Bonnamy<sup>1</sup>, Brahim Sarh<sup>2</sup>

<sup>1</sup>CRMD - Centre de Recherche sur la Matière Divisée, 1b Rue de la Férollerie,  
45100, Orléans, France.

<sup>2</sup>ICARE – Institut de Combustion Aérothermique Réactivité et Environnement,  
1C avenue de la Recherche Scientifique 45071 Orléans cedex 2, France.

<sup>3</sup>ICOA – Institut de Chimie Organique et Analytique, Pôle de Chimie rue de Chartres  
45100 Orléans, France.

(\*email : benoit.cagnon@univ-orleans.fr)

L'industrie oléicole au Maroc produit plus de 250 000 tonnes de grignons d'olives par an et la production de la Région de Meknès -Tafilalet représente 25 à 30% de ce tonnage. Les grignons d'olives sont des résidus solides du procédé d'extraction d'huile et sont composés des peaux, de la pulpe d'olives et des fragments de noyaux. Bien qu'une partie de ces résidus soit valorisée dans certaines unités industrielles de production d'huile, pour produire de la vapeur d'eau, le reste (non négligeable) n'est pas utilisé. Cette matière organique peut être valorisée notamment pour la génération de la chaleur et voire de l'électricité par des ressources locales pour diverses applications, notamment dans les zones éloignées des grands centres de production d'énergie. Le but de ce travail est d'étudier les possibilités de valoriser ces résidus agricoles et agro-alimentaires en vue de leur utilisation en tant que combustible dans des chaudières. Il est nécessaire de concevoir des systèmes de combustion (du type brûleur ou à lits fluidisés) qui permettent une combustion efficace et propre avec peu de rejets.

Les résidus étudiés sont des grignons bruts et des grignons pressés ayant subi un séchage par énergie solaire thermique à différentes températures (40°C, 60°C et 80°C). L'étude de la pyrolyse et de la combustion de ces résidus agricoles et agro-alimentaires lignocellulosiques nécessite l'optimisation de différents paramètres expérimentaux mais également la connaissance de la matière brute (composition chimique, taille des particules,...). Toutefois l'étude des paramètres expérimentaux n'est pas suffisante pour contrôler les gaz de pyrolyse et de combustion ainsi que la matière solide finale obtenue après le traitement thermique. En effet, il est également très important de comprendre les cinétiques d'évolution des différents constituants des précurseurs lignocellulosiques (hémicellulose, cellulose et lignine) lors des traitements thermiques [1]. Actuellement, ces réactions sont encore mal maîtrisées, du fait de leur complexité et du grand nombre de mécanismes élémentaires mis en jeu. Dans un premier temps, les analyses élémentaires, les spectres IRTF et la quantification de l'huile résiduelle des échantillons ont été réalisés. Dans un second temps, la composition en hémicellulose (H.), cellulose (C.) et lignine (L.) a été déterminée pour chaque échantillon. Les ATG-ATD ont été réalisées sur l'ensemble des grignons et sur les trois composés purs (H., C., L.) séparément afin d'estimer leur contribution respective à la masse finale de la phase solide et par la suite à la composition de la phase gazeuse pour une optimisation des protocoles de la combustion et de la pyrolyse.

1. B. Cagnon and X. Py "Carbonization kinetics of various lignocellulosic precursors" in Lignin: Properties and Applications in Biotechnology and Bioenergy Series "Biotechnology in Agriculture, Industry and Medicine Biochemistry Research Trends", ed. Ryan J. Paterson, ISBN: 978-1-61122-907-3, 2012 Nova publishers, Inc. (2012).

# **Communications par affiche**



## Un nouvel appareil commercial pour faire les mesures de sorption dans des conditions extrêmes

M. Mercer <sup>\*,2</sup>, D. P. Broom<sup>1</sup>, R. T. Murden<sup>1</sup>, M. G. Roper<sup>1</sup> et M. J. Benham<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Hiden Isochema Ltd., WA5 7TS, Warrington, U.K.;

<sup>2</sup> Mercer Instruments, 74190, Passy, France

(\*email : info@hidenisochema.com)

Nous présentons des exemples de l'utilisation de la microbalance XEMIS de Hiden Isochema pour les mesures précises de sorption-désorption à haute pression ou avec les gaz corrosifs.

Mesures de la sorption de l'hydrogène sur un échantillon de 50 mg d'une zéolithe commerciale sont présentés à 150 bar et montrent une bonne réversibilité et l'absence d'hystérèse. Isothermes d'adsorption-désorption du SO<sub>2</sub> mesurées sur un matériau de type MOF pour une série de températures démontrent la compatibilité avec les espèces corrosives. Des mesures sont également présentées pour un échantillon d'un schiste présentant un faible taux d'absorption de CH<sub>4</sub> à 100 bar.

Les courbes de sorption isotherme présentées montrent quelques possibilités d'analyse disponibles avec l'instrument XEMIS.

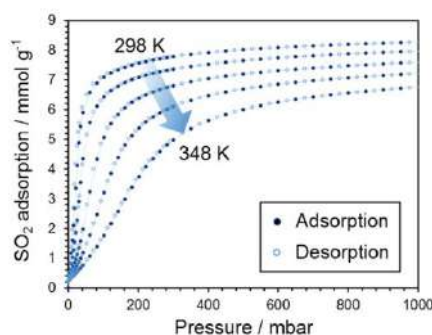


Figure 1: Mesures d'adsorption du SO<sub>2</sub> sur un MOF

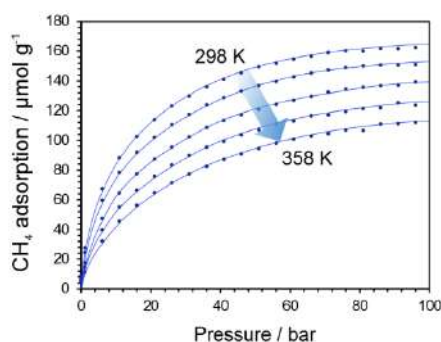


Figure 2: Adsorption-désorption du méthane dans un schiste.



## Revue sur les propriétés thermiques des C/C

Patrick David

CEA Le Ripault, BP 16 - 37260 Monts  
(email : patrick.david@cea.fr)

Les propriétés thermiques des C/C (conductivité thermique, coefficient de dilatation, résistance aux chocs thermiques, ..) sont cruciales pour de nombreuses applications telles que les boucliers thermiques, les échangeurs de chaleurs, les parois de réacteur de fusion ou les freins d'avions. Nous avons effectué une revue [1] des données disponibles dans la littérature (celles-ci sont particulièrement nombreuses pour les applications fusion et freins), en essayant d'expliquer les corrélations entre propriétés, structures et mise en œuvre. Une gamme très étendue de propriétés peut être obtenue, avec, par exemple, pour la conductivité thermique, des valeurs pouvant aller de quelques W/m.K à plus de 800 W/m.K. Cela peut s'expliquer par la possibilité d'obtenir des carbones soit très fortement conducteurs (lorsque la structure est proche du graphite, avec des mesures suivant les plans graphitiques) soit relativement isolants (structure mal organisée, ou graphitique avec des mesures perpendiculairement aux plans graphitiques). Les caractéristiques des différents constituants (fibres, matrices, interface), et l'agencement géométrique du carbone et des vides (porosités, fissures), régissent les propriétés thermiques des C/C. A titre d'exemple, la conductivité thermique est fortement liée au taux de fibres. En effet celles-ci sont en général de bons conducteurs thermique et leur présence limite l'existence de fissures, ou de porosités, génératrices de résistances thermiques. Les propriétés thermiques peuvent également être ajustées, dans une certaine mesure, par des traitements thermiques, grâce à l'organisation croissante de la microstructure (arrangement des plans graphitiques). La conductivité thermique d'un C/C stabilisé (traité à plus haute T) baisse avec la température, et ce d'autant plus que la conductivité initiale est élevée. En ce qui concerne le coefficient de dilatation thermique, il est très faible dans la direction parallèle aux plans graphitiques (voire négatif pour le graphite), et plus élevé dans la direction perpendiculaire. Il peut varier assez fortement d'un matériau à l'autre mais est relativement stable en température. Les propriétés thermiques des C/C peuvent donc être ajustées, dans une certaine mesure, par le choix des constituants et de leur architecture.

1. H. Hatta, P. David and R. Weiss, Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology/ Ch.5 : Carbon/Carbon and their industrial applications, Wiley, Hoboken, NJ, publication prévue fin 2013.

## Etude de l'élimination de l'ozone par des carbones activés modifiés par des traitements d'oxydation

Michel Ondarts<sup>1</sup>, Jonathan Outin<sup>1</sup>, Laurence Reinert<sup>2</sup>, Evelyne Gonze<sup>1</sup>, Laurent Duclaux<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Univ. Savoie, LOCIE, F-73000 Chambéry, FRANCE.

<sup>2</sup> Univ. Savoie, LCME, F-73000 Chambéry, FRANCE.

(\*email : laurent.duclaux@univ-savoie.fr)

L'élimination de l'ozone peut s'effectuer par «adsorption» sur du carbone activé. En effet, il est connu que O<sub>3</sub> se chimisorbe sur le charbon actif et les groupes de surface ainsi créés se réarrangent pour générer du CO<sub>2</sub> (ou CO). Une autre réaction plus lente de décomposition catalytique a lieu en parallèle et produit du dioxygène. L'objectif de notre étude est de mieux comprendre le rôle de la chimie de surface dans les réactions entre l'ozone dans l'air et le carbone activé.

Nous avons étudié l'élimination de l'ozone sur des carbones activés microporeux sous formes de tissus (KIP1200, Dacarb, France) ou de granulés extrudés (origine Chine) bruts ou préalablement modifiés par des traitements d'oxydation à l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>, 5 mol/L) ou à l'eau de Javel (NaOCl, 0,13 mol/L). Des échantillons de tissus (0,7 g) et de carbone extrudé (3 g) bruts et oxydés ont été exposés à un flux d'ozone de 2,1 mg O<sub>3</sub>/min (concentration de 10 ppm, gaz vecteur : air filtré d'hygrométrie contrôlée 50 % HR à 20°C) pendant des durées variables jusqu'à l'obtention d'un régime pseudo permanent (<10 h). Les courbes de percée et les cinétiques d'élimination de l'ozone ont été déterminées.

Les matériaux bruts et modifiés ont été caractérisés avant et après exposition à O<sub>3</sub> du point de vue de leur chimie de surface (dosage des groupes fonctionnels de surface par la méthode de Boehm, mesure des pH de point de charge nulle, caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge) et de leur texture (adsorption-désorption d'azote à 77K).

L'exposition à l'ozone des carbones étudiés induit une augmentation de la quantité de groupes de surface oxygénés acides de type carboxylique, lactonique et carbonyle et une diminution de la quantité de groupes phénoliques, observées par les titrages de Boehm et par spectroscopie Infra-Rouge. L'effet de l'ozonation du tissu brut sur sa texture dépend de la durée d'exposition. La surface spécifique du tissu augmente après 2h d'exposition à l'ozone (de 1560 m<sup>2</sup>/g à 1800 m<sup>2</sup>/g) traduisant un élargissement des micropores, puis chute pour des durées d'exposition supérieures à 4h (1500 m<sup>2</sup>/g) du fait de la coalescence des pores élargis ou du bouchage de la porosité. Dans le cas des charbons actifs extrudés, la surface spécifique diminue après 2h d'exposition.

La réactivité des tissus de carbone activés vis-à-vis de l'ozone mesurée sur 2h est beaucoup plus rapide (d'un facteur 10) pour les tissus que pour les carbones activés en grains ce qui suggère que la texture «tissée» facilite la diffusion de l'ozone. Les capacités d'élimination après 2h de réaction sont environ six fois plus grandes sur les tissus (87-132 mg/g) que sur les charbons actifs en grains (16-20 mg/g).

Nous avons montré qu'un traitement à l'eau de Javel favorise l'élimination de l'ozone par chimisorption. Par ce traitement et comparativement à celui à l'acide nitrique, les fonctions carboxyliques et carbonyles sont formées en moindre quantité tandis que le développement de groupes de surface lactoniques et phénoliques est favorisé. Les plus fortes réactivités et capacités d'élimination de O<sub>3</sub> des carbones activés traités par l'eau de Javel montre l'importance du rôle joué par certains groupes de surface dans les réactions entre l'ozone et le carbone.

## Adsorption du nickel (II) par du charbon actif modifié par l'acide nitrique

N. Benderdouche\*, B. Bestani, M. Benadjemia, M. Belhakem

Laboratoire SEA2M, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem,  
27000, Mostaganem, Algérie

(\*email : benderdouchen@yahoo.fr)

Le charbon actif à base de noyaux d'olive [1] a été traité par l'acide nitrique (4N) afin de pouvoir améliorer sa capacité de fixation du nickel qui demeure un métal passablement adsorbable [2]. La chimie des surfaces a été caractérisée par spectroscopie infrarouge, microscopie à balayage,  $pH_{pzc}$ . La capacité de fixation du nickel à partir de ses solutions aqueuses a été étudiée en fonction du temps de contact, de la dose d'adsorbant, du pH. La modification par l'acide nitrique a entraîné une diminution de la surface BET du charbon actif tel que activé par l'acide phosphorique [3] de 1257 à 1025  $m^2/g$ . L'indice d'iode est passé de 1016 à 1000 mg/g. Les résultats expérimentaux montrent que l'équilibre est atteint au bout de 120 minutes pour le charbon actif traité tandis que 180 minutes sont nécessaires pour le charbon actif non modifié. La capacité d'adsorption pour le charbon traité à pH 5,5 est de 85,44 mg/g, largement supérieure à celle du charbon non modifié d'une valeur de 25,44 mg/g. La cinétique d'adsorption obéit au modèle du pseudo-second ordre pour les deux matériaux.

Cette étude montre que la surface du charbon actif peut être modifiée économiquement pour augmenter davantage la capacité de fixation de métaux lourds.

**Mots clés:** Charbon actif issu des noyaux d'olive, modification, propriétés de surface, fixation de nickel (II).

1. M. Termoul, B. Benaouda, N. Benderdouche, M. Belhakem, *Adsorption Science and Technology*, **24**, 375-387 (2006)
2. N. Benderdouche, B. Bestani, B. Benstaali, Z. Derriche, *Adsorption Science and Technology*, **21**, 739-750 (2003)
3. M. Benadjemia, L. Millière, L. Reinert, N. Benderdouche, L. Duclaux, *Fuel processing Technology*, **92**, 1203-1212 (2011)

## Elimination de l'orange G par un précurseur végétal

Z. Bahnes\*, N. Benderdouche, B. Bestani, K. Larbi

Laboratoire SEA2M, Université Abdelhamid Ibn Badis, 27000, Mostaganem, Algerie  
(\*email : zohrabahnes@yahoo.fr)

L'utilisation intensive des colorants dans la vie courante a engendré des problèmes aussi bien dans l'environnement que dans l'alimentation. Il est donc nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils ne soient déversés soit dans la nature soit dans les réseaux d'assainissement. Dans cette étude nous avons choisi de valoriser un déchet végétal local, en l'occurrence, les noyaux de jujube en vue de l'élimination de colorant Orange G.

L'étude paramétrique de l'adsorption du l'orange G par les noyaux de jujube, en état brut, nous a permis de mettre en évidence la dépendance de l'efficacité de ce nouvel adsorbant à divers paramètres sur la capacité d'adsorption : le temps de contact, le pH, la concentration initiale de la solution aqueuse et la température.

L'isotherme d'adsorption simulée est parfaitement en accord avec le modèle de Freundlich avec les constantes  $K_L = 0,52$  et  $n = 1,14$ , ce qui indique une adsorption favorable.

Les paramètres thermodynamiques montrent que le processus d'adsorption est de nature physique, endothermique ( $\Delta H = 13,03$  kJ/mol). L'adsorption de l'orange G par ce déchet végétal obéit la cinétique de deuxième ordre avec un coefficient de corrélation  $R = 1$ .

Les résultats préliminaires montrent l'intérêt à valoriser ces déchets qui peuvent représenter ainsi un précurseur potentiel de matériaux carbonés plus performants.

## Engineering multi-functionalized carbon nanotubes for selective destruction of autoreactive B cells in autoimmune diseases

Gloria Modugno\*, Cécilia Ménard-Moyon, Cécile Seifert, Hélène Dumortier, Alberto Bianco

CNRS UPR 3572, Institut de Biologie Moléculaire et Cellulaire, Laboratoire d'Immunopathologie et Chimie Thérapeutique, Strasbourg  
(\*email : g.modugno@ibmc-cnrs.unistra.fr)

Systemic lupus erythematosus (SLE) is one of the most common autoimmune diseases. SLE is characterized by the recognition of self-components by the immune system as if they were foreign, thus inducing the production of autoantibodies that are directed against normal cells and tissues. Current treatments for lupus show weak efficiency and induce severe side effects due to their low specificity.

This work aims at developing multi-functionalized carbon nanotubes (*f*-CNTs) for the selective destruction of harmful autoreactive B lymphocytes, involved in the disease.

Carbon nanotubes (CNTs) have emerged as a promising tool due to their unique properties, high specific surface area, and capacity to cross biological barriers. These properties offer a variety of opportunities for applications in nanomedicine, such as diagnosis, disease treatment, imaging, and tissue engineering.<sup>1,2</sup>

In particular, *f*-CNTs can be used as vectors for several biologically active molecules, by the functionalization of their surface with: (a) a targeting moiety, (b) a therapeutic cytotoxic entity and (c) a fluorescent probe to allow the tracking of the conjugates. To this aim, peptides have been selected to play the targeting and therapeutic roles. Two therapeutic peptides have been selected as they exhibit apoptogenic properties by inducing mitochondrial membrane permeabilization.

Different synthetic strategies have been developed to optimize the covalent grafting of the peptides onto the CNTs. In particular, the methodologies developed for the CNT multi-functionalization are based on a complementary functionalization approach by: (a) generation of carboxylic functions by oxidation, mainly at the nanotube tips, followed by amidation and (b) 1,3-dipolar cycloaddition of azomethine ylides to introduce pyrrolidine rings on the nanotube surface. Alternatively, direct addition of diazonium derivatives has been explored. In this way, CNTs can be functionalized with different functional groups bearing protected primary amine functions that can be selectively deprotected in specific conditions to allow selective derivatization. The peptide-CNT conjugates have been characterized by different techniques, including thermogravimetric analysis and transmission electron microscopy.

The CNT-based conjugates will be then tested *in vitro* to determine their biological activity (*i.e.* targeting and proapoptotic activity), their cell internalization mechanisms and their intracellular routing.

1. G. Lamanna, A. Battigelli, C. Ménard-Moyon, A. Bianco *Nanotechnol Rev*, **1**, 17-29 (2012).
2. C. Gaillard, G. Cello, S. Li, F. M. Toma, H. Dumortier, G. Spalluto, B. Cacciari, M. Prato, L. Ballerini, A. Bianco *Adv Mater*, **21**, 2903-2908 (2009).

## Influence de l'organisation structurale des constituants sur le comportement en milieu oxydant d'un composite C/C obtenu par densification voie liquide/voie gazeuse

Xavier Bertran, Marie-Anne Dourges\*, Patrick Weisbecker, Francis Rebillat

LCTS, UMR 5801 CNRS–SAFRAN–CEA–Univ.de Bordeaux, 33600, Pessac, France  
(\*email : dourges@lcts.u-bordeaux1.fr)

L'utilisation de composites carbone/carbone (C/C), pour la fabrication de pièces de structures travaillant entre 150°C et 400°C dans les moteurs d'avions civils, est envisagée dans le but d'alléger les structures. Le programme collaboratif national COMPTINN vise, entre autre, à évaluer le comportement de tels matériaux dans des environnements représentatifs des conditions d'utilisations. Ce travail concerne le suivi du comportement en milieu oxydant d'un composite C/C [1]. Ce composite a été élaboré par un procédé alliant la densification de préforme par imprégnation/pyrolyse d'un précurseur de carbone et la densification par voie gazeuse. La matrice est constituée de carbone ex-précurseur organique et de pyrocarbone (Figure1).

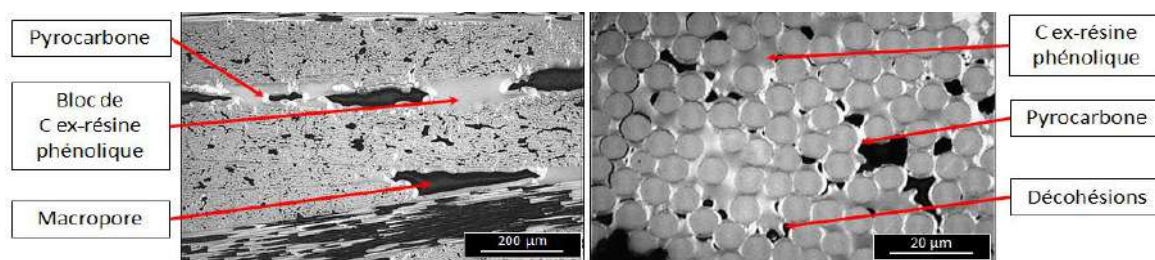


Figure 1 : Constituants du composite C/C

La cinétique d'oxydation du composite et l'observation de sa dégradation au cours du temps pour une température et un environnement donné montre bien que les points faibles de tenue à l'oxydation sont associés à la réactivité du carbone issu du précurseur organique (C ex-résine) (figure 2).

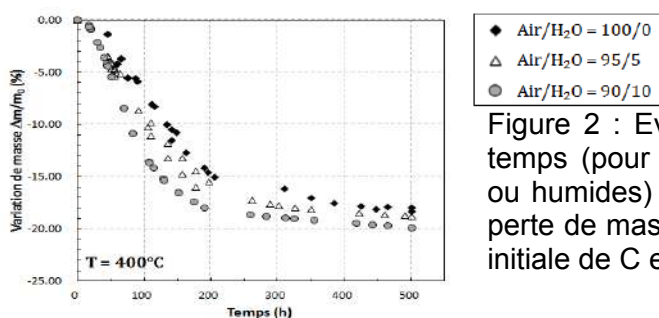


Figure 2 : Evolution de la perte de masse au cours du temps (pour différentes atmosphères oxydantes sèche ou humides) montrant une diminution de la cinétique de perte de masse au-delà de 16% (16%=fraction massique initiale de C ex-résine)

Une amélioration du comportement du composite en milieu oxydant est obtenue après traitement thermique. Ce résultat est lié à l'augmentation du degré d'organisation structurale et la diminution de la réactivité du C ex-résine. Ceci a été confirmé par le suivi du comportement en oxydation et par l'évaluation de la densité de sites actifs du carbone issu de précurseur organique traité à différentes températures (tableau1).

C ex-résine (brut)	1.56 m <sup>2</sup> /g
C ex-résine (HTT 1600°C)	0.05 m <sup>2</sup> /g

Tableau1 : Mesures de la teneur en sites actifs (ASA) réalisées à l'IS2M en collaboration avec J.Dentzer et R.Gadiou

## Elimination de mercure en phase gazeuse par un nouvel adsorbant activé

M. A. Chemrak\*, N. Benderdouche, B. M. Benzekri

Laboratoire SEA2M, Faculté des sciences et de la Technologie, Université de Mostaganem, Rue Bachir Ibrahimi Zemmora, Relizane, Algérie,  
(\*email : chemrak@gmail.com)

Cette étude a été consacrée à la valorisation d'un déchet végétal (noyau d'olive) existant sur le territoire national en vue de l'élimination du mercure présent dans le gaz naturel.

L'adsorbant est préparé par pyrolyse, activation chimique par l'acide phosphorique, et l'activation physique sous vapeur d'eau. Ensuite il est imprégné par le soufre et traité par l'acide nitrique, puis il sera caractérisé en déterminant l'indice d'iode, l'indice de bleu de méthylène, la surface spécifique par B.E.T et les groupements fonctionnels par analyse spectrométrie infrarouge.

Une étude expérimentale concernant l'adsorption du mercure à l'état vapeur par le charbon actif granulé à base des noyaux d'olive (vierge, soufré) et la comparaison avec le charbon actif granulé commercial a été effectuée. Cette comparaison établie en analysant l'adsorption en mode continu (lit fixe), en variant le rapport soufre/charbon et la masse du lit fixe, a montré que la proportion du soufre est très importante pour l'élimination du mercure.

Les résultats obtenus montrent que le charbon actif granulé à base des noyaux d'olive peut être utilisé efficacement pour éliminer le mercure (avec 2100 µg/g) en raison de sa disponibilité localement et son coût, plus bas que son concurrent importé.

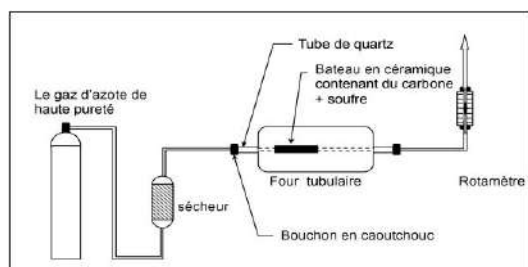


Figure 1. Système expérimental utilisé pour la méthode d'imprégnation

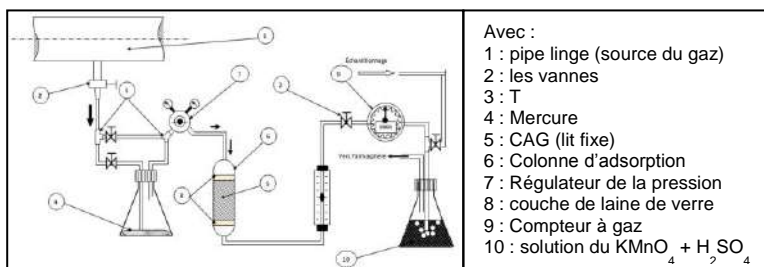


Figure 2. Dispositif expérimental pour l'étude de l'adsorption Mercure sur lit fixe

Avec :  
1 : pipe linge (source du gaz)  
2 : les vannes  
3 : T  
4 : Mercure  
5 : CAG (lit fixe)  
6 : Colonne d'adsorption  
7 : Régulateur de la pression  
8 : couche de laine de verre  
9 : Compteur à gaz  
10 : solution du  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

- [1] E. Fernandez et al Ads. Sci. & Tech. 19, 8, 645-53 (2001).
- [2] M. Termoul et al, Journal of Science and Technology. 24, 5, (2006).
- [3] Radisav D. Vidic, Development of Novel Activated Carbon-Based Absorbents for the Control of Mercury Emissions from Coal-Fired Power Plants, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA 15261-2294, March, 1999.
- [4] Western Research Institute Laramie, Wyoming. Removal of Mercury from Coal-Derived Synthesis Gas, U.S. Department of Energy National Energy Technology Laboratory Morgantown, West Virginia, September 2005.
- [5] J.A. Del Debbio et al, Long-Term Performance of Sulfur-Impregnated, Granulated Activated Carbon (GAC) for Mercury Removal From NWCFF Off-Gas, Idaho National Engineering and Environmental Laboratory Bechtel BWXT Idaho, LLC, September 2003.
- [6] Nick Soelberg et al, Off-Gas Mercury Control Using Sulfur-Impregnated Activated Carbon – Test Results, INL Idaho National Laboratory, May 2007.
- [7] Hyun Lee et al, Fuel 85, 219–226 (2006).
- [8] Walker, P. L., Jr., cd., Chemistry and Physics of Carbon, Volume 6, "Surface Complexes on Carbons, by B. R. Puri" (New York: Marcel Dekker, Inc., 1970), pp. 264-282.
- [9] A. Mahi, Fiche Technique : Spécifications des eaux et des gaz, activité Aval/ Division LQS Complexe GL1/Z, TI-03-R01, 12/11/2009.
- [10] Charles Cameron et al, Eurogas.96, 3-5 June 1996.

## **Préparation de charbons actifs à partir de déchets vinicoles et leurs applications pour la fixation de polluants organiques : Etudes cinétique et thermodynamique**

Bestani Benaouda<sup>1,\*</sup>, Benderdouche Noureddine<sup>1</sup>, Laurent Duclaux<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire SEA2M- Université Abdelhamid Ibn Badis, BP 227, Mostaganem, Algérie.

<sup>2</sup>LCME, Université de Savoie, 73376 Le Bourget du Lac Cedex, France

(\*email : bestanib@yahoo.fr)

Les colorants textiles sont classés parmi les composés organiques réfractaires et non biodégradables. Ils représentent un danger potentiel pour l'homme et l'environnement.

Le Jaune de Supranol 4GL est un colorant de synthèse largement utilisé dans les industries algériennes de textile et en particulier la SOITEX de Tlemcen (Algérie). Il est souvent rejeté dans l'écosystème avec des concentrations dépassant les normes requises par la législation. Pour remédier à ce problème des procédés chimiques sont utilisés mais restent insuffisants. Cependant, l'utilisation de matériaux lignocellulosiques traités fait l'objet de travail de beaucoup de chercheurs. C'est dans cette optique que les pépins de raisin, déchet végétal, ont été valorisés pour préparer un adsorbant.

Les pépins de raisin sont durs et peuvent être de bons précurseurs pour la préparation de charbon actif ayant une bonne résistance mécanique, une faible teneur en cendre et des capacités d'adsorption élevées. Le charbon actif utilisé dans cette étude a été préparé selon un protocole expérimental mis au point au laboratoire. En effet, les pépins de raisin ont été séchés à l'air libre, puis à l'étuve pendant 24 heures à 105°C. L'adsorbant en question a fait l'objet d'une activation chimique par des agents déshydratants acide et basique afin d'améliorer ces capacités de fixation. Une comparaison avec le charbon actif commercial (Aldrich) a été réalisée.

L'indice d'iode et l'indice de bleu de méthylène sont des facteurs très importants dans la caractérisation des adsorbants étudiés. En effet, l'indice d'iode le plus élevée était de 944 mg/g pour les pépins de raisin activés chimiquement par l'acide suivi par celui du charbon actif commercial d'Aldrich (889 mg/g) et en dernier pour les pépins de raisins activés chimiquement par une base (686 mg/g).

L'adsorption du colorant sur les trois types de charbons actifs suit parfaitement le modèle de Langmuir et la cinétique du phénomène en question est le pseudo ordre 2.

Les pépins de raisin activés chimiquement par les deux agents donnent des résultats meilleurs par rapport à ceux du charbon actif commercial (Aldrich).

Mots clés : Pépins de raisin, Activation chimique, Adsorption, Jaune de Supranol.

1. B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, A. Addou *Bioresource Technology*, **99**, 8441-8444 (2008).
2. F. Nemchi, B. Bestani, N. Benderdouche, M. Belhakem, L.C de Minorval *Adsorption science and technology*, **30**, 81-95 (2012).
3. S. Attouti, B. Bestani, N. Benderdouche, L. Duclaux *Water research*, **47**, 3375-3388 (2013)



**Analyse structurale des matériaux carbonés très désordonnés par  
microspectroscopie Raman :  
application à l'évaluation du degré de maturité de la matière  
organique naturelle**

Abdeltif Lahfid\*, Sylvain Delchini, Xavier Bourrat

BRGM, LAB/MIN Orléans  
(\*email : a.lahfid@brgm.fr)

La maturité de la matière organique est traditionnellement estimée par différentes méthodes optiques conventionnelles (pouvoir réflecteur de la vitrinite, fluorescence, index d'altération thermique) mis à part la méthode analytique basée sur la pyrolyse, le Rock-Eval qui est maintenant un standard utilisé de manière courante dans l'industrie et dans le monde académique (Espitalié, 1985b; Lafargue et al., 1998). Ces méthodes ont depuis longtemps fait leur preuve pour une gamme de maturité modérée.

Par ailleurs, Pasteris et Wopenka, 1991 ; Yui et al., 1996 ; Ferrari et Robertson 2000 ; Beyssac et al., 2002, Lahfid et al., 2010 ; Aoya et al., 2010 ont montré que le degré d'organisation de la matière organique dans les métasédiments peut être quantifié par microspectroscopie Raman. De plus, ils ont mis en évidence des corrélations linéaires ou quadratique entre les degrés d'organisation et les pics de température du métamorphisme, et ont calibré le géothermomètre RSCM (Raman Spectroscopy of Carbonaceous Material) dans la gamme 200-640°C avec une précision absolue de +/- 50°C mais une reproductibilité interne bien meilleure de l'ordre de 10-15°C.

La présente étude vise à étendre le domaine d'application du géothermomètre RSCM, en particulier vers des températures plus basses que celles investiguées précédemment.

## Nouvel électrolyte hydrogel à base d'alcool polyvinylique et de sulfate de sodium pour supercondensateurs carbone/carbone sécurisés à haute tension

Nicolas Batisse<sup>a,c</sup>, Encarnacion Raymundo-Pineiro<sup>b,c\*</sup>

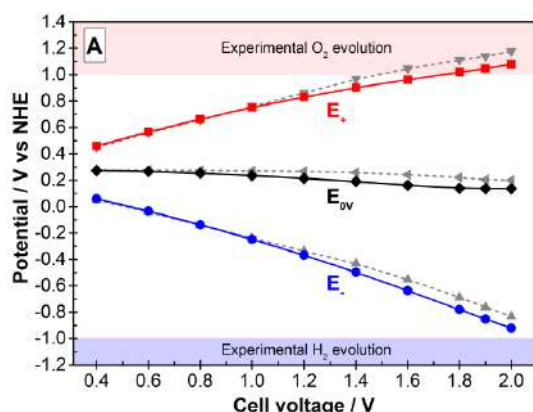
<sup>a</sup>Institut de Chimie de Clermont-Ferrand - UMR6296, 63171, Aubière, France

<sup>b</sup>CNRS, CEMHTI UPR3079, Univ. Orléans, F-4071 Orléans, France

<sup>c</sup>CRMD, FRE3520 CNRS-Univ. Orléans, 45071 Orléans Cedex 2, France

(\*email : raymundo@cns-orleans.fr)

Outre les applications classiques des supercondensateurs encapsulés dans des châssis rigides, un intérêt récent se porte sur l'utilisation de supercondensateurs flexibles comme source d'énergie pour alimenter des dispositifs électroniques portatifs. Cette utilisation introduit de nouvelles contraintes technologiques concernant, par exemple, l'évolution des performances sous déformations mécaniques ou la sécurité en cas de fuite du dispositif. Ce dernier point est probablement le plus crucial à résoudre étant donné les risques potentiels pour la santé liés au possible contact direct avec l'utilisateur lorsque les supercondensateurs sont intégrés dans des vêtements par exemple. Afin d'augmenter la sécurité tout en conservant un caractère flexible, les électrolytes gélifiés, composés d'une matrice polymère solide non-conductrice servant d'hôte à une phase aqueuse électrolytique, ont été suggérés comme une alternative intéressante face aux électrolytes organiques à la toxicité plus marquée. Néanmoins, les électrolytes gélifiés proposés jusqu'à présent sont basés sur des électrolytes acides ou basiques, qui souffrent de faibles fenêtres de stabilité en tension de fonctionnement, typiquement inférieures à 1V. Néanmoins, il a été montré récemment que des électrolytes liquides neutres tel que le sulfate de sodium permettent d'atteindre des tensions de fonctionnement de l'ordre de 1,6V nettement supérieures à celles des électrolytes acides ou basiques [1]. Ainsi, cette caractéristique avantageuse a été combinée dans cette étude à l'utilisation d'alcool polyvinylique en tant que matrice polymérique hôte pour obtenir un nouvel électrolyte PVA- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sous forme d'hydrogel. Cet électrolyte, qui agit également comme séparateur, permet d'atteindre une fenêtre de stabilité en tension proche de 1,8 V dans un supercondensateur symétrique carbone-carbone. Cette valeur, légèrement supérieure à celle du système équivalent avec  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  liquide, est due à des potentiels plus faibles pris par l'électrode positive lors de la montée en tension du supercondensateur, réduisant ainsi la propension à l'oxydation irréversible du carbone à cette électrode (figure 1). De plus, le supercondensateur à base de cet électrolyte hydrogel maintient la densité de puissance et la cyclabilité du dispositif équivalent à électrolyte liquide.



$E_+$  : Potentiel de l'électrode positive à la tension maximale de la cellule

$E_-$  : Potentiel de l'électrode positive à la tension maximale de la cellule

$E_{0V}$  : Potentiel de l'électrode positive et négative à une tension de cellule de 0V

Figure 1: Potentiels extrêmes atteints par chaque électrode à une tension de cellule donnée (trait plein : hydrogel ; pointillé :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M liquide)

## Synthèse de few-layer graphène par voie solvothermale

Lucie Speyer, Sébastien Fontana, Sébastien Cahen, Claire Hérold\*

Institut Jean Lamour, UMR 7198, CNRS-Université de Lorraine, B.P. 70239  
54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, France  
(\*email : c.herold@univ-lorraine.fr)

Le graphène, doté de propriétés physiques et chimiques très intéressantes, est actuellement l'un des matériaux carbonés les plus étudiés. De nombreux travaux visent à préparer des feuillets de graphène isolés : parmi les différentes méthodes de synthèse connues figurent l'exfoliation mécanique, l'exfoliation de composés d'intercalation du graphite, le dépôt chimique en phase vapeur ou encore la décomposition thermique de carbure de silicium<sup>1</sup>. La synthèse de grandes quantités de graphène peut aussi être envisagée par voie solvothermale<sup>2</sup> : cette technique a déjà été employée pour préparer divers nanomatériaux carbonés<sup>3</sup>. Dans les présents travaux, du sodium et de l'éthanol sont placés dans un réacteur de type bombe Parr sous atmosphère inerte. Le mélange est porté en conditions supercritiques (220°C, 200 bar) pendant 72 heures, ce qui conduit à la formation d'un intermédiaire réactionnel solide et sensible à l'air, probablement sous forme d'un clathrate d'éthanolate de sodium. Ce composé est ensuite pyrolysé sous azote, et le matériau carboné résultant est lavé dans de l'éthanol et de l'acide chlorhydrique. L'influence de différents paramètres relatifs à la pyrolyse, tels que la température (750°C – 950°C) et la durée (2 – 24 heures), et à l'étape de lavage (lavage à l'éthanol, passage du produit dans un bain à ultrasons), sur le matériau final est étudiée. Diverses techniques d'analyse à différentes échelles (diffraction des rayons X, MET, EELS, volumétrie d'adsorption à l'azote, ATG sous air) permettent de caractériser les échantillons synthétisés, et révèlent l'obtention d'un mélange de few-layer graphène (2 à 15 plans) et de carbone amorphe. En particulier, les surfaces spécifiques de ces matériaux peuvent atteindre 2600 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et comptent ainsi parmi les plus élevées reportées pour les matériaux de type graphène.

1. K.S. Novoselov, V.I. Fal'ko, L. Colombo et al, *Nature*, **490**, 192-200 (2012).
2. M. Choucair, P. Thordarson, J. A. Stride, *Nature nanotechnology*, **4**, 30-33 (2009).
3. M. Zheng, Y. Liu, S. Zhao et al, *Inorganic Chemistry*, **49**, 8674-83 (2010).

## Evaluation d'aérogels de carbone fluorés comme support de catalyseur de PEMFC

S. Berthon-Fabry<sup>a\*</sup>, Y. Ahmad<sup>b</sup>, K. Guerin<sup>b</sup>, L. Dubau<sup>c</sup>, M. Chatenet<sup>c</sup>

<sup>a)</sup>MINES ParisTech, PERSEE - Centre procédés, énergies renouvelables et systèmes énergétiques, CS 10207 rue Claude Daunesse 06904 Sophia Antipolis Cedex, France

<sup>b)</sup>Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>c)</sup>Laboratoire d'Électrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI), UMR 5279 CNRS/Grenoble-INP/U. de Savoie/U. Joseph Fourier, BP75, F-38402 St Martin d'Hères Cedex, France

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

Les piles à combustible à membrane d'échange de protons (PEMFC) sont des convertisseurs qui peuvent être utilisés dans les applications automobiles, nomades ou fixes. Leur efficacité énergétique est d'environ 40 à 60% (selon les auxiliaires), et elles n'émettent pas de polluants (gaz ou particules). La technologie existe et est arrivée à maturité mais quelques inconvénients doivent être surmontés. Le coût reste relativement élevé et la durabilité doit être augmentée. La durée de vie dépend des choix techniques (plaques bipolaires, membrane, qualité de l'hydrogène), de la résistance à la dégradation du support carboné et du catalyseur et de la gestion de l'eau. Dans cette étude, une stratégie a été mise au point pour modifier le taux d'humidité relative local en augmentant l'hydrophobicité de la cathode par la fluoration du support de catalyseur. Nous avons synthétisé un aérogel de carbone (CA) préparé suivant la méthode Pekala [1]. La composition de cet aérogel de carbone a été choisie pour conduire à une texture correspondant au meilleur résultat comme support de catalyseur dans les PEMFC par rapport à la gestion des flux [2]. La fluoration a été réalisée soit sur le CA ou sur le CA supportant des nanoparticules de platine (Pt-CA). La méthode de fluoration par la décomposition du fluorure de xénon en fluor atomique extrêmement réactif [3] a été choisie car elle peut s'effectuer à basse température. Le dépôt des nanoparticules de platine a été réalisé par voie « water in oil » [4] sur le CA et le CA fluoré (F-CA). Tous les échantillons (CA, F-CA, Pt-CA, F/Pt-CA et Pt/F-CA) ont été caractérisés au niveau textural, morphologique et chimique par diffraction des rayons X, microscopie électronique à transmission, adsorption d'azote, FTIR et analyse thermogravimétrique. L'activité catalytique des électrocatalyseurs pour la réduction de l'oxygène a été déterminée par voltampérométrie cyclique.

### References

[1] R.W. Pekala, *J. Mater. Sci.* **24** (1989) 3221–3227.

[2] M. Ouattara-Brigaudet et al., *Int. J. Hydrogen Energy* **37** (2012) 9742-9757

[3] M. Tramsek, B. Zemva, *Acta Chim. Slov.* **53** (2006) 105.

[4] M. Simoes, S. Baranton, C. Coutanceau, *Electrochim. Acta*, **56** (2010) 580-591





**2014 - Année Internationale de la Cristallographie**

---



**Les travaux de Rosalind Franklin**

---

**Conférences présentées par Pascale Launois,  
Laboratoire de Physique des Solides, Orsay**



# Colloque du GFEC 2014

Nouan le Fuzelier - 12-15 mai 2014

## Liste des participants

(à la date d'impression)

Nom	Prénom	Organisme	Ville	E-mail
Ali Ahmad	Mouhamad	IS2M	Mulhouse	mouhamad.ali-ahmad@uha.fr
Allard	Bénédicte	CARBONE SAVOIE	Venissieux	benedicte.allard@carbone-savoie.fr
Ammar	Mohamed Ramzi	CEMHTI	Orleans	mammam@cnrs-orleans.fr
Atmani	Léa	CiNaM	Marseille	atmani@cinam.univ-mrs.fr
Azais	Philippe	CEA/DRT/LITEN/DEHT/LPGE	Grenoble	Philippe.AZAIS@cea.fr
Bahnes	Zohra	SEA2M - Mostaganem	Algérie	zohrabahnes@yahoo.fr
Balima	Félix	Institut Lumière Matière	Lyon	felix.balima@univ-lyon1.fr
Batisse	Nicolas	Institut de Chimie de Clermont Ferrand	Aubiere	nicolas.batisse@bpclermont.fr
Benderdouche	Nouredine	SEA2M - Mostaganem	Algérie	benderdouchen@yahoo.fr
Bestani	Benaouda	SEA2M - Mostaganem	Algérie	bestanib@yahoo.fr
Bichara	Christophe	CiNaM	Marseille	xtof@cinam.univ-mrs.fr
Bonnamy	Sylvie	CRMD	Orléans	sylvie.bonnamy@cnrs-orleans.fr
Bost	Nicolas	CEMHTI	Orléans	nicolas.bost@cnrs-orleans.fr
Bourrat	Xavier	BRGM	Orléans	X.Bourrat@brgm.fr
Bourlet	Frédérique	IS2M	Mulhouse	frederique.bourlet@uha.fr
Brender	Patrice	Messier Bugatti Dowty	Villeurbanne	patrice.bunder@safranmbd.com
Cagnon	Benoît	CRMD	Orléans	benoit.cagnon@univ-orleans.fr
Cataldi	Michel	Herakles	Le Haillan	michel.cataldi@herakles.com
Chancolon	Jérôme	CRMD	Orléans	jerome.chancolon@cnrs-orleans.fr
Charon	Emeline	CEA/DSM/IRAMIS/NIMBE	Gif sur Yvette	emeline.charon@cea.fr
Chazot	Olivier	VKI	Belgique	chazot@vki.ac.be
Chedeville	Olivier	CRMD	Orléans	olivier.chedeville@univ-orleans.fr
Chemrak	Mohammed Amin	SEA2M - Mostaganem	Algérie	chemrak@gmail.com
Cohaut	Nathalie	CRMD	Orléans	Nathalie.Cohaut@cnrs-orleans.fr
David	Patrick	CEA Le Ripault	Monts	patrick.david@cea.fr
Debih	Hadi	University of M'sila	Algérie	debimah@yahoo.fr
Deldicque	Damien	Laboratoire de Géologie de l'ENS	Paris	deldicque@geologie.ens.fr
Delmas	Mathieu	CEMES	Toulouse	mathieu.delmas@cemes.fr
Delpeux	Sandrine	CRMD	Orléans	Sandrine.Delpeux@cnrs-orleans.fr
Dentzer	Joseph	IS2M	Mulhouse	Joseph.Dentzer@uha.fr
Desforges	Alexandre	Institut Jean Lamour	Vandoeuvre-lès-Nancy	alexandre.desforges@univ-lorraine.fr
Dourges	Marie-Anne	LCTS	Pessac	dourges@lcts.u-bordeaux1.fr
Dubois	Marc	Institut de Chimie de Clermont Ferrand	Aubiere	marc.dubois@univ-bpclermont.fr
Duclaux	Laurent	LCME	Le Bourget du Lac	laurent.duclaux@univ-savoie.fr
Elhammoudi	Nawal	LIMAT	Maroc	nawal.elhammoudi@gmail.com
Exartier	Corinne	CARBONE SAVOIE	Venissieux	corinne.exartier@carbone.savoie.fr
Fauchard	Mélissa	Institut Jean Lamour	Vandoeuvre-lès-Nancy	melissa.fauchard@univ-lorraine.fr
Fournier	Teddy	ADERA / CANOE	Pau	fournier@plateforme-canoe.com
Gamboa	Antonio	LCTS	Pessac	gamboa@lcts.u-bordeaux1.fr
Gillard	Adrien	LCTS	Pessac	gillard@lcts.u-bordeaux1.fr
Gineys	Mickaël	CRMD	Orléans	mickael.gineys@cnrs-orleans.fr

Nom	Prénom	Organisme	Ville	E-mail
Grivei	Eusebiu	Materia Nova - Mons	Belgique	eusebiu.grivei@materianova.be
Guét	Jean-Michel	CRMD	Orléans	Jean-Michel.Guét@univ-orleans.fr
Héroid	Claire	Institut Jean Lamour	Vandœuvre-lès-Nancy	c.herold@univ-lorraine.fr
Huang	Kai	CRPP	Pessac	huang@crpp-bordeaux.cnrs.fr
Joly	Jean-Pierre	IRCE Lyon	Villeurbanne	
Labbaye	Thibault	GREMI	Orléans	thibault.labbaye@univ-orleans.fr
Lahfid	Abdelatif	BRGM	Orléans	a.lahfid@brgm.fr
Landais	Patrick	BRGM	Orléans	p.landais@brgm.fr
Launois	Pascale	LPS	Orsay	pascale.launois@u-psud.fr
Leonard	Alexandre	Laboratoire de Génie Chimique - Liège	Belgique	alexandre.leonard@ulg.ac.be
Lespade	Pierre	AIRBUS D&S	St Médard-en-Jalles	pierre.lespade@astrium.eads.net
Leyssale	Jean-Marc	LCTS	Pessac	leyssale@lcts.u-bordeaux1.fr
Mar	Maïmonatou	Institut de Chimie de Clermont Ferrand	Aubiere	maimonatou@univ-bpclermont.fr
Martin	Céline	PIIM	Marseille	celine.martin@univ-amu.fr
Masson	Sylvain	LCME	Le Bourget du Lac	Sylvain.Masson@univ-savoie.fr
Mayne-L'Hermite	Martine	LEDNA-CEA-NIMBE-LFP	Gif sur Yvette	martine.mayne@cea.fr
Medjahdi	Malika	SEA2M - Mostaganem	Algérie	mmedjahdi@yahoo.fr
Mercer	Michelle	Hidden Isochema	Angleterre	michelle@mercer-instruments.com
Monthioux	Marc	CEMES	Toulouse	marc.monthioux@cemes.fr
Mudugno	Gloria	IBMC - LICT	strasbourg	g.modugno@ibmc-cnrs.unistra.fr
Nebout	Patrick	CRMD	Orléans	patrick.nebout@cnrs-orleans.fr
Olry	Pierre	Ingénieur ICC - Consultant		
Pageot	Justin	Andra/LG-ENS/CEA	Paris	justin.pageot@cea.fr
Pally	David	CRMD	Orleans	david.pally@cnrs-orleans.fr
Pardanaud	Cédric	PIIM	Marseille	cedric.pardanaud@univ-amu.fr
Paulus	Régis	CARBONE SAVOIE	Venissieux	regis.paulus@carbone-savoie.fr
Pavlenko	Ekaterina	CEMES	Toulouse	ekaterina.pavlenko@cemes.fr
Pellenq	Roland	CNRS et MIT	Cambridge	pellenq@mit.edu
Penicaud	Alain	CRPP	Pessac	penicaud@crpp-bordeaux.cnrs.fr
Picard	Quentin	CRMD	Orléans	quentin.picard@cnrs-orleans.fr
Piedboeuf	Marie Laure	Laboratoire de Génie Chimique - Liège	Belgique	marie-laure.piedboeuf@ulg.ac.be
Plewa	Jérémy	CEMES	Toulouse	marc.monthioux@cemes.fr
Puech	Pascal	CEMES	Toulouse	pascal.puech@cemes.fr
Ramezani	Hamidreza	CRMD	Orléans	hamidreza.ramezani@cnrs-orleans.fr
Rannou	Isabelle	CRMD	Orléans	Isabelle.Rannou@univ-orleans.fr
Raymundo-Pinero	Encarnacion	CEMHTI	Orléans	raymundo@cnrs-orleans.fr
Raynal	Pierre-Ivan	Microscopie Electronique - UFR Tours	Tours	raynal@univ-tours.fr
Reffas	Abdelbaki	Université de M'sila	Algérie	abdelbakireffas@gmail.com
Reynaud	Cécile	LEDNA-CEA-IRAMIS-NIMBE-LFP	Gif/Yvette	cecile.reynaud@cea.fr
Rouzaud	Jean-Noël	Laboratoire de géologie de l'ENS	Paris	rouzaud@biotite.ens.fr
San Miguel	Alphonso	ILM	Villeurbanne	alfonso.san-miguel@univ-lyon1.fr
Simon	Bernard	SAFT Recherche	Bordeaux	bernard.simon@saftbatteries.com
Spinato	Cinzia	IBMC	Strasbourg	c.spinato@ibmc-cnrs.unistra.fr
Stolz	Aude	Institut Lumière Matière	Villeurbanne	aude.stolz@univ-lyon1.fr
Thissandier	Fleur	CEMHTI	Orléans	fleur.thissandier@cnrs-orleans.fr
Vautrin-UI	Christine	CRMD	Orléans	christine.vautrin-ul@cnrs-orleans.fr
Vignoles	Gerard L	LCTS	Pessac	vinhola@lcts.u-bordeaux1.fr
Villessot	Daniel	DREAM / Lyonnaise des Eaux	Orléans	Daniel.villessot@poledream.org
Warmont	Fabienne	CRMD	Orleans	fabienne.warmont@cnrs-orleans.fr



# Partenaires



# Exposant

