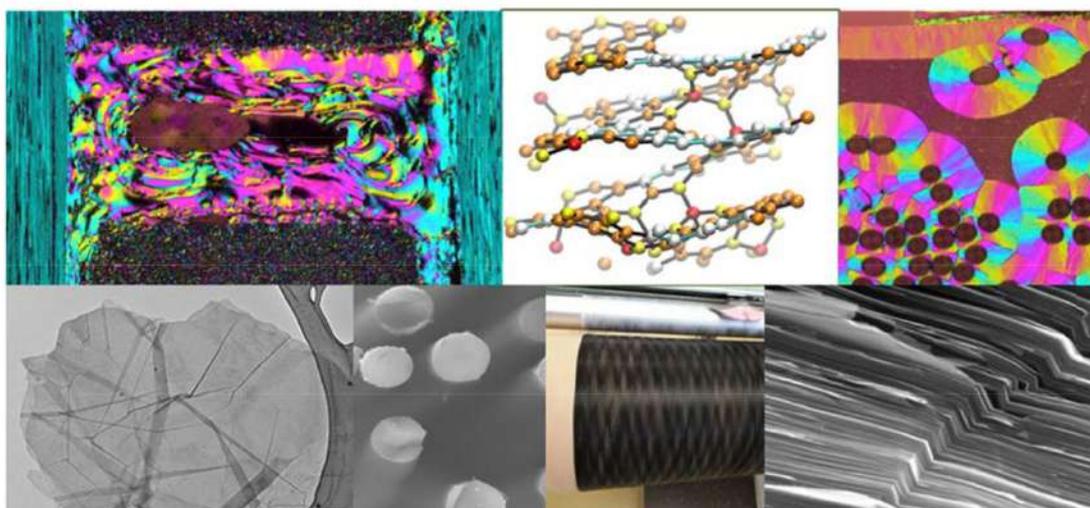


# Colloque Francophone

## du Carbone

Organisé par :  
La Société Francophone d'Etude des  
Carbones (SFEC)



### SPEAKERS INVITE

Jean-Pierre Sauvage  
Prix Nobel de Chimie  
ISIS - Strasbourg

**Village Vacances OBERNAI**  
**du 15 au 18 mai 2018**





## **Bienvenue au Colloque 2018 de la Société Francophone d'Étude des Carbones.**

C'est avec grand plaisir que nous vous accueillons en Alsace pour ce Colloque annuel de la SFEC. Il est organisé cette année conjointement par l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé et par l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse. Nous espérons que vous apprécierez ces quelques jours en Alsace.

Malgré un contexte un peu difficile, vous avez été nombreux à proposer des résumés pour des présentations et des posters et à vous inscrire. Cette année nous avons de nombreux intervenant francophones et travaillant dans des laboratoires étrangers, mais aussi beaucoup de présentations faites par des étudiants étrangers travaillant en France. Ceci montre la richesse des échanges internationaux entre étudiants et chercheurs dans le domaine du carbone et des matériaux carbonés.

Le programme scientifique est varié et couvre de très nombreux aspects de la recherche sur le carbone. Il est enrichi par la présence de conférenciers invités que nous remercions d'avoir accepté notre invitation. Nous tenons en particulier à remercier Jean-Pierre Sauvage, prix Nobel de Chimie, d'avoir accepté de faire une conférence en ouverture du colloque. Cette année nous avons décidé de délivrer un prix de la meilleure communication faite par une jeune chercheuse ou un jeune chercheur. Nous tenons à remercier la société Micromeritics qui délivrera ce prix.

Bon colloque à tous !

Dominique Bégin  
Roger Gadiou  
Sylviane Bronner







# TALKS

---



## Table des matières

From Interlocking and Knotted Rings to Molecular Machines .....	9
Tissu de fibres de carbone / Phosphates de calcium : un nouveau biomatériau hybride pour la régénération osseuse .....	10
Amino acid-based hydrogels in combination with carbon nanomaterials for control drug release .....	11
Intercalation de métaux dans le graphite en milieu sels fondus .....	12
Capture de polluants par des carbones activés .....	13
Adsorption Des Ions Nitrates Sur Des Carbones Actives .....	14
Étude de l'écotoxicité des effluents après traitement photocatalytique avec catalyseurs hybrides TiO <sub>2</sub> /carbone nanoporeux .....	15
Etude de la photocorrosion de surface des matériaux carbonés nanoporeux .....	16
Influence des conditions de pyrolyse et du type de biomasse sur la cinétique de gazéification à la vapeur d'eau du char.....	17
Le Sfe, Un Procédé Polyvalent De Rupture Pour L'obtention De Nanodiamants Ultrafins : État Actuel Et Perspectives .....	18
Modélisation cinétique de l'oxydation préférentielle de structures oignon de carbone et .....	19
d'extrémités de tubes dans un échantillon de nanotubes de carbone multiparois .....	19
Réflecteurs de neutrons lents utilisant des nanodiamants optimisés par fluoration .....	20
Potentialité des micro-/nano-cônes de carbone en tant que sondes multi-modes pour microscopies à champ proche.....	21
Green Precursors For Hard Carbon Anodes Preparation For Sodium Ion Batteries (Nibs).....	22
Is there a ready-recipe for hard carbon-electrodes for Na-ion batteries ? .....	23
Carbones nanoporeux à architecture contrôlée obtenus par procédés photoassistés .....	24
Effect of thermal treatment under different atmospheres for natural anthracite utilized as anode materials for Na-ion batteries. ....	25
Characterizatio if cimmercial oio-wiveo carbio mats fir .....	26
Thermal Eoergy Strirage (TES) application .....	26
Du carbone nano au carbone industriel .....	27
Carbones poreux dérivés de polyphénols : développements récents.....	28
Effect of heating rates and final temperatures on the physical and chemical structure of biochars .....	29
Utilisation des carbones issus de la biomasse en lubrification .....	30
Le rôle de l'incorporation de nanostructures de carbone comme additifs dans la préparation de xérogels de carbone nanoporeux.....	31
Fabrication et application des graphites haut de gamme chez Mersen.....	32
PYROCARBONE « LTI » : structure, propriétés, élaboration, applications.....	33
Caractérisations structurales et microtexturales de fibres de carbone ex-cellulose.....	34
Modéliser la graphitisabilité des carbones par la thermodynamique.....	35
Utilisation de films de nanotubes fragmentés en électronique flexible ultrasensible.....	36
Diffraction de Rayons X sur des carbones : de la modélisation à l'expérience .....	37

Interactions entre graphite fluoré et laser femtoseconde : de la réduction contrôlée à l'exfoliation instantanée .....	38
Etude des propriétés optiques des matériaux nanoporeux carbonés par réflectance diffuse.....	39
Électrodes à base de nano-composites carbone-ciment : Science et Applications pour réduire l'empreinte écologique du béton en lui donnant des nouvelles fonctionnalités.....	40
Elaboration de mousses de graphène dopé à l'azote .....	41
Modélisation stochastique de la condensation capillaire dans des xérogels de carbone .....	42
Résumé en vue d'une communication au congrès annuel de la Société Francophone d'Étude des Carbones. ....	43
Bonding in (CxF) <sub>n</sub> materials from the electronic analysis of DFT calculations .....	44
Adsorbants hybrides pour le traitement de l'eau, préparés à base de chitosane et de carbone : carbone activé ou oxyde graphitique.....	45
Pyrocarbones Et Hemocompatibilite .....	46
When molecular science meets graphene: orchestrating multiple functions.....	47
Quelques couches de graphène fortement hydrogénées .....	48
Modes de croissance et sélectivité chirale des Nanotubes de Carbone Monoparoi.....	49
Synthèse et caractérisation de nanocarbones (NTC/graphènes) recouverts de silice poreuse pour des applications biomédicales .....	50

# From Interlocking and Knotted Rings to Molecular Machines

Jean-Pierre Sauvage

*Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires and International Center for Frontier Research in Chemistry, Université de Strasbourg, F-67000 Strasbourg, France*

[jpsauvage@unistra.fr](mailto:jpsauvage@unistra.fr)

This lecture will provide an historical perspective of the field known as "chemical topology". The link between catenanes or rotaxanes and molecular machines will also be stressed.

The area named "Chemical Topology" is mostly concerned with molecules whose molecular graph is non planar, i.e. which can not be represented in a plane without crossing points. The most important family of such compounds is that of catenanes. The simplest catenane, a [2]catenane, consists of two interlocking rings. Rotaxanes consist of rings threaded by acyclic fragments (axes). These compounds have always been associated to catenanes although, strictly speaking, their molecular graphs are planar. The simplest rotaxane, a [2]rotaxane, contains two non-covalently connected components : a ring and an axis, the axis being end-functionalised by bulky groups preventing unthreading of the non cyclic fragment from the cycle. Interlocking ring compounds have attracted much interest in the molecular sciences, first as pure synthetic challenges and, more recently, as components of functional materials. The synthesis of such compounds relies on templates (transition metals or organic assemblies). In recent years, spectacular progress has been made. Highly functional and complex systems have been reported by several research teams, demonstrating the power of modern synthetic tools based on "template effects". Promising materials have also been elaborated which contain interlocking ring compounds. A few examples will be discussed.

Separately, the research field of artificial molecular machines has experienced a spectacular development, in relation to molecular devices at the nanometric level or mimics of biological motors. In biology, motor proteins are of the utmost importance in a large variety of processes essential to life (ATPase, a rotary motor, or the myosin-actin complex of striated muscles behaving as a linear motor responsible for contraction or elongation). A few recent examples are based on simple or more complex rotaxanes or catenanes acting as switchable systems or molecular machines. Particularly significant examples include "molecular shuttles" as well as multi-rotaxanes reminiscent of muscles or able to act as molecular compressors or switchable receptors. The molecules are set in motion using electrochemical, photonic or chemical signals. Examples will be given which cover the various approaches used for triggering the molecular motions implied in various synthetic molecular machine prototypes.

## Tissu de fibres de carbone / Phosphates de calcium : un nouveau biomatériau hybride pour la régénération osseuse

F. Olivier<sup>1</sup>, Q. Picard<sup>1</sup>, S. Delpeux<sup>1</sup>, J. Chancolon<sup>1</sup>, F. Fayon<sup>2</sup>, N. Rochet<sup>3</sup>, F. Warmont<sup>1</sup>, S. Bonnamy<sup>1\*</sup>

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

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

<sup>3</sup> Institut de Biologie Valrose, 06107 Nice Cedex 2, France

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

Constitués d'un revêtement de couches actives de céramiques phosphocalciques (CaP) déposées sur un substrat souple de tissu de fibres de carbone (TFC), les biomatériaux hybrides développés lors de cette étude se révèlent très prometteurs pour la régénération osseuse de par l'action du dépôt bioactif qui stimule la croissance cellulaire.

Les phosphates de calcium, du fait de leur composition chimique proche du minéral osseux (biomimétisme), de leur faculté à créer un contact direct avec l'os augmentant leur potentiel d'intégration (bioactivité), et de leur capacité de reconstruction (ostéoinduction), se révèlent être très souvent utilisés en tant que substituts osseux ou revêtements. Quant aux matériaux carbonés de type tissus de fibres de carbone, ils présentent les avantages d'être bio-inertes, souples et de posséder une architecture poreuse multi-échelles. Ces particularités les rendent favorables à la circulation des fluides biologiques, à l'adhésion des cellules et à la potentialité à servir de réservoir à principe(s) actif(s).

Les revêtements de CaP ont été déposés par sono-électrodéposition sur un tissu de fibres de carbone (Figure 1). Un des objectifs a été d'étudier l'influence de paramètres expérimentaux tels que la densité de courant ou le potentiel appliqué à l'électrode de travail sur l'homogénéité, la composition chimique, la microtexture et la structure du revêtement. Dans une seconde étape, le dopage du revêtement par des cations à visée thérapeutique, tel que le strontium, a également été étudié.

Les caractérisations (IRTF, DRX, MEB, MET, RMN du <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P en rotation à l'angle magique) ont montré que le procédé de sono-électrodéposition est un procédé très versatile permettant d'obtenir des microtextures et structures variées. Les revêtements de CaP sont nanocristallins et polyphasés avec la formation, selon les paramètres expérimentaux, soit d'une phase de phosphate octocalcique (OCP) et/ou d'une phase d'hydroxyapatite carbonatée déficiente en calcium (CDA) sous forme de plaquettes et /ou d'aiguilles. Il est montré que ces phases de structure désordonnée sont hydratées et carbonatées et fortement biomimétiques.

Les tests biologiques de culture *in vitro* d'ostéoblastes humains (HOST) ont mis en évidence la biocompatibilité des matériaux hybrides. Elle se traduit par une amélioration de la prolifération cellulaire qui est notable pour les biomatériaux à base de CaP dopés au strontium. Une étude préliminaire *in vivo* a été réalisée en créant un défaut osseux sur la partie distale du fémur chez le rat. L'objectif est d'étudier la vitesse de régénération de l'os cortical et de caractériser l'os néoformé.

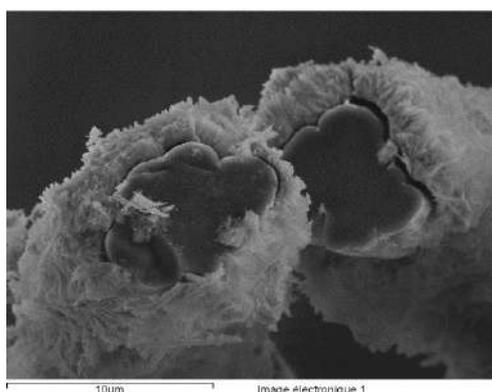


Figure 1 : Image MEB d'un revêtement de CaP déposé par sono-électrodéposition (potentiel constant de -1V) sur un tissu de fibres de carbone.

# Amino acid-based hydrogels in combination with carbon nanomaterials for control drug release

Chloé Guilbaud<sup>1\*</sup>, Dinesh Bhimareddy<sup>1</sup>, Dominique Colin<sup>2</sup>, Cécilia Ménard-Moyon<sup>1</sup> and Alberto Bianco<sup>1</sup>

<sup>1</sup> University of Strasbourg, CNRS, Immunology, Immunopathology, and Therapeutic Chemistry, UPR 3572, 67000 Strasbourg, France

<sup>2</sup> Institut Charles Sadron, CNRS UPR22, 67034 Strasbourg, France

(\*email: [c.guilbaud@ibmc-cnrs.unistra.fr](mailto:c.guilbaud@ibmc-cnrs.unistra.fr))

Self-assembly is a natural process used by organic molecules such as amino acids, peptides, nucleic acids and phospholipids to create advanced functional structures. Especially, self-assembled hydrogels composed by amino acids or short peptides have gained great attention in drug delivery and tissue engineering due to their relative facile synthesis and biocompatibility [1]. In this context, we have observed that tyrosine has the capacity to self-assemble under different conditions [2]. Various morphologies have been observed by electronic microscopy such as nanofibers, nanoribbons and spherical or branched structures [2].

Following these observations, we have investigated the capacity of tyrosine derivatives and other aromatic amino acids to self-assemble into hydrogels. The fluorenylmethyloxycarbonyl (Fmoc) protecting group is known to drive gelation due to hydrophobic and  $\pi$ - $\pi$  interactions [3,4]. We have found that binary mixtures of Fmoc-protected aromatic amino acids can form hydrogels in water (*figure 1*).

The design of smart hydrogels with controllable drug-release properties remains challenging. In this context, the use of nanomaterials can improve the hydrogel properties. In particular, carbon nanotubes (CNTs) and graphene oxide (GO) are well known for their photothermal activity due to strong near-infrared (NIR) absorption and conversion into heat [5]. Therefore, we have prepared amino acid-based hydrogels containing oxidized CNTs or GO to work as stimuli-responsive release systems under NIR irradiation. We have demonstrated that our composite hydrogels show interesting mechanical properties and can release drugs under NIR irradiation. This work opens interesting opportunities for controlled local drug release therapy.

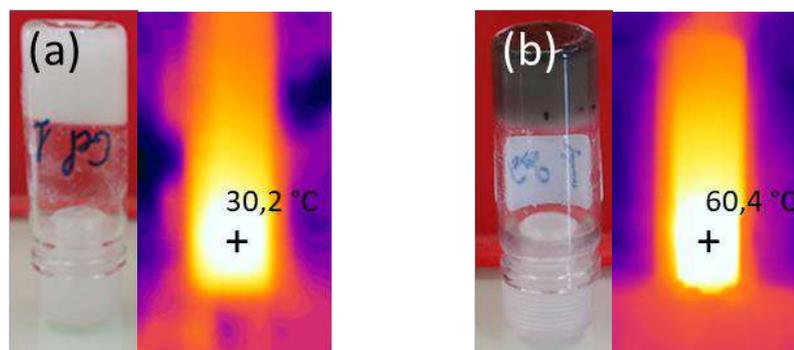


Figure 1: Photographs of the hydrogels obtained from (a) binary mixtures of tyrosine derivatives and (b) in the presence of CNTs with their heating profiles monitored by a thermographic infrared camera.

[1] Ryan, D. M.; Nilsson, B. L. *Polym. Chem.* 2011, 3 (1), 18–33.

[2] Ménard-Moyon C.; Venkatesh V.; Krishna K. V.; Bonachera F.; Verma S.; Bianco A. *Chem. Eur. J.* 2015, 21 (33), 11681–11686.

[3] Jayawarna V.; Ali M.; Jowitt T. A.; Miller A. F.; Saiani A.; Gough J. E.; Ulijn R. V. *Adv. Mater.* 2006, 18 (5), 611–614.

[4] Mahler A.; Reches M.; Rechter M.; Cohen S.; Gazit E. *Adv. Mater.* 2006, 18 (11), 1365–1370.

[5] Shanmugam, V.; Selvakumar, S.; Yeh, C.-S. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43 (17), 6254–6287.

## Intercalation de métaux dans le graphite en milieu sels fondus

Sébastien Cahen<sup>1</sup>, Mélissa Fauchard<sup>1\*</sup>, Pascal Berger<sup>2</sup>, Philippe Lagrange<sup>1</sup>, Gianrico Lamura<sup>3</sup>,  
Claire Hérold<sup>1</sup>

<sup>1</sup> IJL CNRS UMR 7198, Université de Lorraine, Campus Artem, 2 allée André Guinier, 54000 Nancy

<sup>2</sup> NIMBE CEA CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif sur Yvette Cedex

<sup>3</sup> CNR-SPIN, Corso Perrone 24, 16152 Genova, Italy

(\* email : melissa.fauchard@univ-lorraine.fr)

Les composés d'intercalation du graphite (CIG) sont des matériaux qui font l'objet de nombreuses études et ont révélé des propriétés physiques inattendues, notamment au regard de leur résistivité électrique, de leur caractère magnétique ou supraconducteur. A ce titre, le développement de nouvelles méthodes de synthèse de CIG originaux constitue un champ d'investigation important.

En s'inspirant des travaux de Hagiwara *et al.* [1], une nouvelle méthode de synthèse utilisant un milieu sels fondus a été mise en œuvre et a permis l'intercalation de métaux dans le graphite. Cette méthode consiste à dissoudre dans un tel milieu (eutectique LiCl-KCl) les différents métaux destinés à être insérés dans le graphite. Les réactions sont menées pendant des durées allant de quelques minutes à plusieurs jours et à des températures comprises entre 400 et 450°C. Les composés obtenus sont caractérisés par diffraction des rayons X et analyse par faisceau d'ions. L'étude des propriétés magnétiques a également été entreprise dans le cas du système graphite-europium.

De nombreuses réactions ont été réalisées en dissolvant des alcalins (Li, Na, K), des alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr, Ba) et quelques lanthanoïdes (Sm, Eu, Yb) dans l'eutectique fondu. Différents cas de figure ont été observés. Avec les alcalins, le CIG obtenu est systématiquement le composé LiC<sub>6</sub>. Le magnésium conduit à un échantillon de graphite resté vierge. Dans le cas des alcalino-terreux, calcium, strontium et baryum, l'intercalation du métal est systématiquement observée. Ainsi, la méthode présentée ici a permis, pour la première fois, la synthèse d'un composé SrC<sub>6</sub> intercalé à cœur (Figure 1). En ce qui concerne les lanthanoïdes, le résultat le plus satisfaisant a été obtenu dans le cas de l'euporium.

Afin de mieux appréhender les mécanismes régissant l'intercalation dans le graphite dans ce milieu sels fondus, la séquence de formation du composé EuC<sub>6</sub> a été établie par diffraction des rayons X *ex situ*. La composition chimique et la remarquable homogénéité des échantillons préparés a été mise en évidence par analyse par faisceau d'ions et leur comportement magnétique a fait l'objet de différentes mesures physiques (aimantation en fonction du champ ou de la température) [2].

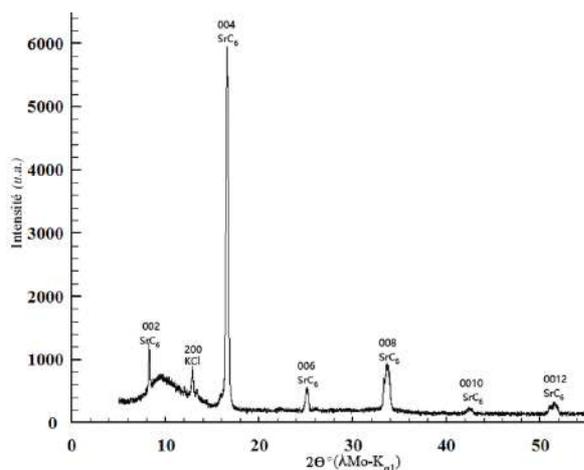


Figure 1 : Diffractogramme 00l du composé de 1er stade SrC<sub>6</sub> ( $\lambda_{MoK\alpha 1} = 0,709 \text{ \AA}$ ).

[1] R. Hagiwara, M. Ito, Y. Ito. Carbon 34(12) (1996) 1591.

[2] M. Bolmont, S. Cahen, M. Fauchard *et al.* Carbon 133 (2018) 379.

# Capture de polluants par des carbones activés

Benaouda Bestani <sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire de Structure Elaboration et Application des matériaux moléculaires (S.E.A.M.M),  
Faculté des sciences et de la technologie. Université Abdelhamid benbadis de Mostaganem BP 227 Mostaganem 27000,  
Algérie*

(\* email : [bestanib@yahoo.fr](mailto:bestanib@yahoo.fr))

Les carbones activés obtenus à partir de précurseurs riches en carbone tels que le bois, la houille et les résidus pétroliers entre autres ont largement démontré leur efficacité de l'élimination des polluants liquides, gazeux, des micropolluants organiques et minéraux, polluants émergents, à la décoloration des liquides et la purification de l'air, grâce à leur grande surface spécifique et leur chimie de surface. En plus de leurs applications usuelles, les charbons végétaux sont en outre utilisés pour leur effet désintoxiquant et assainissant en cas de surdose médicamenteuse ou intoxication.

Les charbons actifs sont en général lipophiles et constitués d'atomes de carbone en feuillets et peuvent être préparés par diverses méthodes à partir de nombreux précurseurs organiques. Les polluants d'origine chimique ou biologique mettent en danger la santé de l'homme et nuisent gravement à l'environnement, ce qui nécessite des méthodes adaptées pour y remédier. Le phénomène de fixation de polluants et la cinétique d'adsorption rapide peuvent être expliqués par des interactions de nature physique ou chimique liées aux caractéristiques des charbons actifs. La présence de groupements fonctionnels peut accentuer davantage leur fixation.

Cette présentation abordera les principales méthodes d'obtention des charbons activés ainsi que leur efficacité de capture de quelques polluants organiques et inorganiques

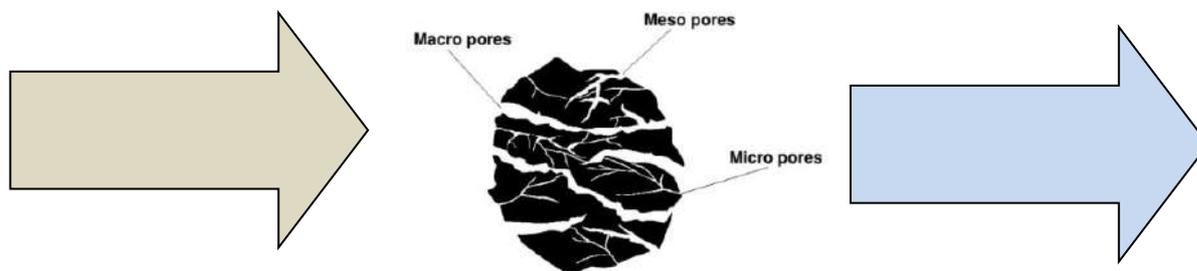


Figure 1 : Réseau de pores d'une particule de charbon actif

# Adsorption Des Ions Nitrates Sur Des Carbones Actives

Henriette MOUSSOUNDA BOUNDZANGA, Benoît CAGNON, Christine VAUTRIN-UL,  
Sylvie BONNAMY

[Henriette.moussounda@cnrs-orleans.fr](mailto:Henriette.moussounda@cnrs-orleans.fr)

*Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures, ICMN, UMR 7374-CNRS-Université d'Orléans, CS 40059, 45071 Orléans cedex 2.*

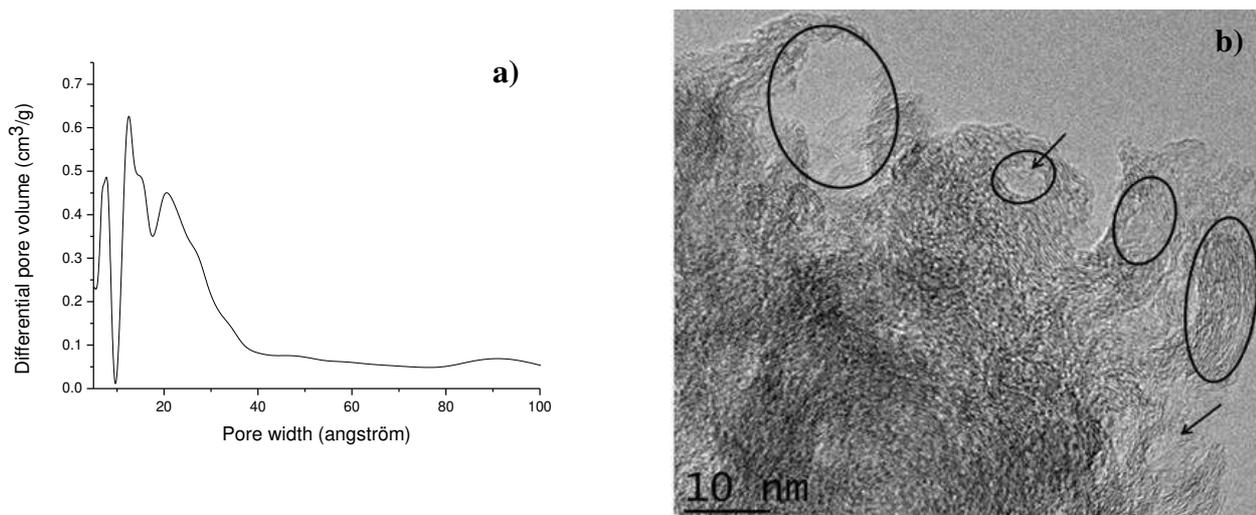
Mots clés: Cinétique, Adsorption, Nitrates, Carbone Activé

Le développement d'adsorbants efficaces et spécifiques, tels que les carbones activés (CA) issus des déchets de la biomasse agricole, doit être optimisé dans les procédés d'élimination des nitrates pour des applications dans l'assainissement de l'environnement. Afin de maîtriser les caractéristiques poreuses et la chimie de surface des CA, il est important d'optimiser les différentes étapes d'élaboration (carbonisation et activations chimiques ou physiques) et de mettre en place des méthodes d'oxydation pour contrôler la fonctionnalisation de surface.

Des études récentes ont montré que la capacité d'adsorption des carbones activés dans l'adsorption des ions nitrates est favorisée à la fois par leurs groupes fonctionnels de surface acides et basiques et par leurs caractéristiques texturales [1]. Cependant, le mécanisme d'adsorption des ions nitrates doit être maîtrisé et mieux compris, afin d'améliorer la capacité d'adsorption des carbones activés.

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

Les expériences ont été réalisées dans un réacteur fermé sous agitation. L'influence de plusieurs paramètres (pH de la solution, température, quantité d'adsorbant et concentration initiale en nitrate) sur la cinétique d'adsorption des ions nitrates a été étudiée en fonction des caractéristiques poreuses et de la chimie de surface des adsorbants. Deux méthodes analytiques ont été utilisées : la chimiluminescence (COTmètre) et la spectroscopie UV par complexation avec l'utilisation de l'acide phénoldisulfonique. Les modèles cinétiques Ho et Mc Kay et le modèle de Langmuir utilisés pour modéliser l'adsorption des ions nitrates seront présentés et discutés.



**Figure 1 :** a) distribution de la taille moyenne des pores du CA X17 obtenue à partir des isothermes d'adsorption et désorption de l'azote à 77K. b) Image MET X250 000 du CA X17 (caractère basique, mésoporeux)

[1]: Mahmoud Mazarji, Behnoush Aminzadeh, Majid Baghdadi, Amit Bhatnagar. Removal of nitrate from aqueous solution using modified granular activated carbon. Journal of Molecular Liquids. 233 (2017) 139-148

# Étude de l'écotoxicité des effluents après traitement photocatalytique avec catalyseurs hybrides TiO<sub>2</sub>/carbone nanoporeux

Vânia Lourenço<sup>1, 2\*</sup>, Isabel Fonseca<sup>2</sup>, José B. Parra<sup>3</sup> Conchi Ania<sup>1, 3</sup>

<sup>1</sup> POR2E Group, CEMHTI CNRS (UPR 3079), Univ. Orleans, France

<sup>2</sup> Dpt. Química, Fac. Ciências e Tecnologia, Univ. Nova de Lisboa, 2829-516 Lisboa, Portugal

<sup>3</sup> ADPOR Group, Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Oviedo, Spain

(\*email : [vania.lourenco@cnr-orleans.fr](mailto:vania.lourenco@cnr-orleans.fr))

L'utilisation de matériaux carbonés comme additifs aux semi-conducteurs s'est révélée être une stratégie efficace pour améliorer leurs performances photocatalytiques sous irradiation solaire. En effet, de nombreuses études rapportent l'amélioration de l'efficacité de la conversion et l'impact très positif des matériaux carbonés sur la photodégradation [1-4]. Cependant, la toxicité des effluents traités (après traitement photocatalytique) n'a pas fait l'objet d'études détaillées et l'impact de la phase carbonée des catalyseurs hybrides TiO<sub>2</sub>/carbone nanoporeux sur la toxicité de l'effluent traité est dès lors très peu connu.

Dans ce contexte, nous avons effectué une évaluation des risques de l'écotoxicité après la photodégradation des eaux usées industrielles et synthétiques en mesurant l'inhibition de la bactérie bioluminescence *Vibrio fischeri*. Pour la photodégradation, nous avons utilisé des photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> et de TiO<sub>2</sub>/carbone nanoporeux.

Les données ont montré que la photodégradation réalisées avec des catalyseurs hybrides TiO<sub>2</sub>/carbone nanoporeux peuvent être plus efficaces que les semi-conducteurs seuls. Dans le cas de solutions synthétiques et d'eaux usées industrielles, les photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> ont montré un rendement de photodégradation plus élevé en termes de conversion phénolique. Néanmoins, les solutions traitées étaient beaucoup plus toxiques en raison de l'accumulation d'intermédiaires. Au contraire, la toxicité des eaux usées industrielles a diminué pour la réaction photolytique (en l'absence de photocatalyseur) sous irradiation solaire, ainsi que pour les catalyseurs hybrides TiO<sub>2</sub>/carbone nanoporeux, l'effet étant plus prononcé pour ce dernier. Ces résultats sont très prometteurs puisque la source d'irradiation est de la lumière solaire simulée et que la toxicité de l'eau est significativement réduite, même après une heure d'irradiation à la lumière visible.

[1] Leary R, Westwood A. Carbon 49, (2011) 741-72.

[2] Carmona RJ, Velasco LF, Hidalgo MC, Navio JA, Ania CO, Applied Catal A. 505 (2015) 467-477

[3] Andrade M, Mestre AS, Carmona RJ, Carvalho AP, Ania CO, Appl. Catal. A 507 (2015) 91-98.

[4] Gomis-Berenguer A, Velasco LF, Velo-Gala I, Ania CO, J. Colloid Interf. Sci. 490 (2017) 879-901.

## Etude de la photocorrosion de surface des matériaux carbonés nanoporeux

Alicia Gomis-Berenguer\*, Conchi O. Ania

*POR2E group, CEMHTI (UPR 3079), CNRS, Univ. Orléans, 45071, Orléans, France*  
(\*email : [alicia.gomis-berenguer@cnrs-orleans.fr](mailto:alicia.gomis-berenguer@cnrs-orleans.fr))

Même si l'origine de la photoactivité des carbones nanoporeux n'est pas encore complètement élucidée, nos récents travaux ont clairement mis en évidence la capacité de ces matériaux à absorber la lumière et à permettre aux porteurs de charge photogénérés de participer à des réactions chimiques [1-4]. Vis-à-vis de nombreux aspects, les carbones nanoporeux sont similaires au graphène mais présentent en général une structure et une chimie complexes. Leurs pores sont constitués de couches de graphène déformées et de défauts qui résultent de leur caractère amorphe et de leur réactivité. Comme dans le cas du graphène, la photoactivité des carbones nanoporeux est liée à leurs propriétés semi-conductrices, optiques et électroniques, définies par leur composition et les défauts structurels des couches de graphène, et qui facilitent la séparation des excitons et des charges, minimisant la recombinaison de surface. Le confinement étroit dans les nanopores est essentiel pour éviter la recombinaison des charges de surface et pour obtenir des rendements quantiques photochimiques élevés. Les résultats obtenus jusqu'à présent ont montré que certaines réactions secondaires peuvent se produire lors de l'irradiation de carbones nanoporeux, conduisant à une photocorrosion de surface qui mène à une diminution de leur activité photochimique [5].

Ce travail explore la photocorrosion de matériaux carbonés avec différentes caractéristiques texturales et chimiques, en visant à isoler l'impact de l'énergie d'irradiation. Les données ont montré que la matrice de carbone subit une légère oxydation avec la formation de groupes carbonyles après irradiation, la nature du carbone ayant une forte influence sur sa résilience photochimique.

[1] Velasco, L.F., Fonseca, I.M., Parra, J.B., Lima, J.C., Ania, C.O. Carbon 2012, 249-258.

[2] Velasco, L.F., Maurino, E., Laurenti, E., Ania, C.O. Appl. Catal. A Gen. 2013, 453, 310-315.

[3] Velasco, L.F., Gomis-Berenguer, A., Lima, J.C., Ania, C.O. ChemCatChem 2015, 7, 3012-3019.

[4] Gomis-Berenguer, A., Velasco, L.F., Velo-Gala, I. J. Colloid Interface Sci 2017, 490, 879-901

[5] Gomis-Berenguer, A., Velo-Gala, I., Rodríguez-Castellón, E., Ania, C.O. Molecules 2016, 21,1611-1622

# Influence des conditions de pyrolyse et du type de biomasse sur la cinétique de gazéification à la vapeur d'eau du char

Tilia Dahou <sup>1,2,3\*</sup>, Françoise Defoort <sup>1</sup>, Sébastien Thiéry <sup>1</sup>, Maguelone Grateau <sup>1</sup>, Matthieu Campargue <sup>4</sup>, Simona Bennici <sup>2</sup>, Mejdj Jeguirim <sup>2</sup>, Capucine Dupont <sup>5</sup>

*1 Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DTBH, 17 avenue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 09, France*

*2 CNRS, IS2M – UMR 7361, 15 rue Jean-Starcky, 68057 Mulhouse cedex, France*

*3 ADEME, 20 avenue du Grésillé, BP 90406, 49004 Angers Cedex 01, France*

*4 RAGT Energie, Zone Innoprod, Chemin de la Teulière, 81012 Albi Cedex 9, France*

*5 IHE Delft Institute for Water Education, Westvest 7, 2611 AX Delft, the Netherlands*

(\*email : [tilia.dahou@cea.fr](mailto:tilia.dahou@cea.fr))

Aujourd'hui, le besoin de valorisation de la biomasse, notamment des co-produits agricoles, pour des applications énergétiques fait consensus. L'une des voies de conversion possibles est la gazéification sous vapeur d'eau. Il a été montré que, dans des conditions opératoires typiques, la réaction de gazéification est limitante par rapport à la réaction de pyrolyse [1]. Par conséquent, la conception de gazéifieurs industriels nécessite de comprendre et de contrôler la cinétique de gazéification.

Dans la littérature, deux paramètres de pyrolyse sont identifiés comme ayant une influence potentielle sur la cinétique de gazéification à la vapeur d'eau : les conditions opératoires de pyrolyse et le type de biomasse [2]. Ce dernier est essentiellement lié au contenu en éléments inorganiques de la biomasse, qui peut être élevé dans les résidus agricoles [3]. Récemment, Dupont et al. [4] ont établi une corrélation entre la cinétique de gazéification d'une part et le rapport entre la composition massique en potassium et la somme de celles en silicium et phosphore de la biomasse initiale d'autre part.

Dans ce contexte, l'objectif de cette étude est de quantifier l'influence relative de ces deux types de paramètres sur la cinétique de gazéification et de vérifier ainsi si la corrélation proposée précédemment peut être étendue à des chars produits sous différentes conditions opératoires.

Au cours de l'étude présentée ici, différents chars ont été produits en pyrolyse lente à partir de trois biomasses aux compositions en éléments inorganiques distinctes, la balle de riz, la luzerne et les coques de tournesol, qui sont une biomasse riche et deux pauvres en silicium. Pour la production des chars de pyrolyse, différentes conditions de température, de vitesse de chauffe et de débit d'azote ont été utilisées. La cinétique de gazéification à la vapeur d'eau des chars produits a ensuite été mesurée par analyse thermogravimétrique (ATG) à 800°C dans une atmosphère à 20 %vol de vapeur d'eau dans l'azote.

Les résultats ont montré que, pour un type de biomasse donné, les chars produits dans différentes conditions de pyrolyse lente ont des cinétiques de vapogazéification très similaires. Les légères différences observées sont négligeables par rapport aux différences associées aux biomasses. Ces résultats montrent donc que le type de biomasse a nettement plus d'influence sur la cinétique de gazéification à la vapeur d'eau que les conditions de pyrolyse dans la gamme testée. La corrélation précédemment obtenue par Dupont et al. entre la cinétique de gazéification et la composition en éléments inorganiques de la biomasse pourrait donc être étendue à des chars produits dans des conditions différentes. La poursuite de l'étude est en cours dans l'objectif de donner une signification physique à cette corrélation.

[1] C. Dupont, G. Boissonnet, J.-M. Seiler, P. Gauthier, D. Schweich, *Fuel*. 86, pp. 32–40, 2007.

[2] C. Di Blasi, *Prog. Energy Combust. Sci.* 35, pp. 121–140, 2009.

[3] S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, *Fuel*. 89, pp. 913–933, 2010.

[4] C. Dupont, S. Jacob, K.O. Marrakchy, C. Hognon, M. Grateau, F. Labalette, D. Da Silva Perez, *Energy*. 109, pp. 430–435, 2016.

# Le Sfe, Un Procédé Polyvalent De Rupture Pour L'obtention De Nanodiamants Ultrafins : État Actuel Et Perspectives

Denis SPITZER

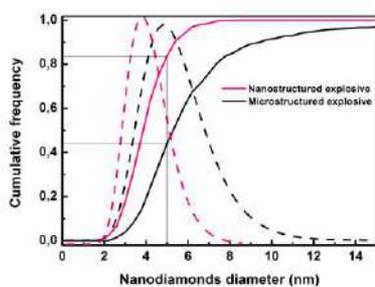
NS3E, UMR 3208 ISL/CNRS/UNISTRA, Saint-Louis, France

[denis.spitzer@isl.eu](mailto:denis.spitzer@isl.eu)

Les nanodiamants constituent des particules carbonées qui disposent d'une chimie de surface très riche. Cette chimie de surface permet d'adapter leur fonctionnalisation à leur emploi pour différents champs d'applications comme la médecine, les senseurs, les composites, l'électrochimie et même la pyrotechnie. Leur dopage interne à l'aide de différents éléments tels que l'azote, le bore ou le silicium, leur confère différentes propriétés comme par exemple la photoluminescence.

La synthèse par détonation d'explosif, pratiquée depuis plus de cinquante ans, a montré qu'il était possible d'obtenir des nanodiamants dont la taille est comprise entre 5 et 10 nanomètres de diamètre. D'importants progrès ont été obtenus au cours des dix dernières années puisque la taille moyenne des nanoparticules de diamant a encore pu être diminuée.

Ainsi près de 80 % en masse des nanodiamants obtenus par la détonation de charges explosives nanostructurées ont une taille inférieure à 3 nanomètres [1].



Distribution des tailles des particules de nanodiamant

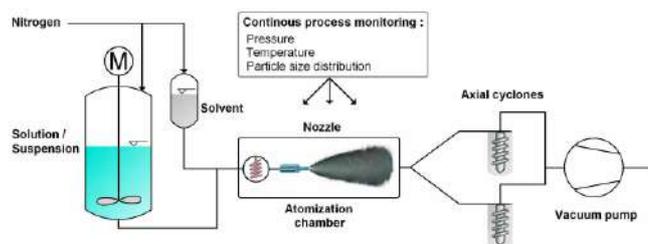


Schéma du procédé SFE

Ces progrès importants ont été obtenus grâce à l'avènement du procédé de Spray Flash Evaporation (ou SFE) conçu et développé au laboratoire NS3E [2]. Ce procédé, qui sera présenté, est un procédé très polyvalent en matière de nanocristallisation de composés organiques (nanomédicaments, nanocosmétiques, etc...), et permet notamment l'élaboration en continu de mélanges explosifs nanostructurés de type TNT/RDX dont la détonation a permis l'obtention des nanodiamants de tailles ultimes. La présentation, après avoir détaillé les caractéristiques et l'étendue du SFE, se concentrera sur les principaux défis de la compréhension de ce procédé ainsi que ses potentialités d'extension de manière générale mais également en particulier dans la perspective des futurs progrès attendus dans le secteur des nanoparticules de diamant.

## References

[1] V. Pichot, B. Risse, F. Schnell, J. Mory, D. Spitzer, Scientific Reports 3, 2159 (2013).

[2] D. Spitzer, B. Risse, F. Schnell, V. Pichot, M. Klaumünzer, M. R. Schaefer, Scientific Reports 4, 6575 (2014).

# Modélisation cinétique de l'oxydation préférentielle de structures oignon de carbone et d'extrémités de tubes dans un échantillon de nanotubes de carbone multiparois

E. Picheau<sup>1\*</sup>, F. Hof<sup>1</sup>, A. Derré<sup>1</sup>, L. Noé<sup>2</sup>, M. Monthieux<sup>2</sup>, A. Pénicaud<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) - CNRS UMR 5031, Université de Bordeaux, 33400 Talence

<sup>2</sup> Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES) - CNRS UPR 8011, Université Toulouse 3, 31055 Toulouse  
(\*email : picheau@crpp-bordeaux.cnrs.fr)

Les nanotubes de carbone issus d'une synthèse par arc électrique présentent une structure hautement cristalline, ce qui en fait des candidats de choix pour de nombreuses applications, notamment en électroniques.

Le projet *Edge Filler* propose d'utiliser des nanotubes aplatis « dogbones » (figure 1), comme éléments de base pour la fabrication de transistors [2]. Ceux-ci peuvent être obtenus à partir d'un nanotube multi-paroi, en extrayant les tubes concentriques les uns des autres, laissant les plus larges s'aplatir une fois qu'ils ne sont plus supportés par les tubes internes [3]. Une première étape pour réaliser l'extraction des tubes concentriques consiste à en ouvrir les extrémités [4].

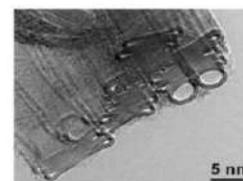


Figure 1 : Image HRTEM de nanotubes dogbones. D'après [1].

L'étude qui sera présentée consiste à déterminer et mesurer les paramètres cinétiques clés qui permettent d'obtenir une ouverture contrôlée des tubes par oxydation thermique sous analyse thermogravimétrique (ATG). Les enjeux de cette étude sont :

- (i) D'être capable d'ouvrir les tubes sans oxyder les parois qui ne contiennent pas de défauts.
- (ii) D'oxyder un maximum de coques concentrique de carbone (structure oignon) présent initialement dans les échantillons commerciaux.

Grâce à la méthode des quasi-isothermes (méthode ATG dynamique avec rétroaction), nous avons été capables d'oxyder de manière préférentielle les extrémités ainsi que les coques de carbone plutôt que les cycles hexagonaux des tubes, à quelques degrés près (figure 2). Plusieurs modèles cinétiques sont testés afin de comprendre les mécanismes mis en jeux lors de cette oxydation.

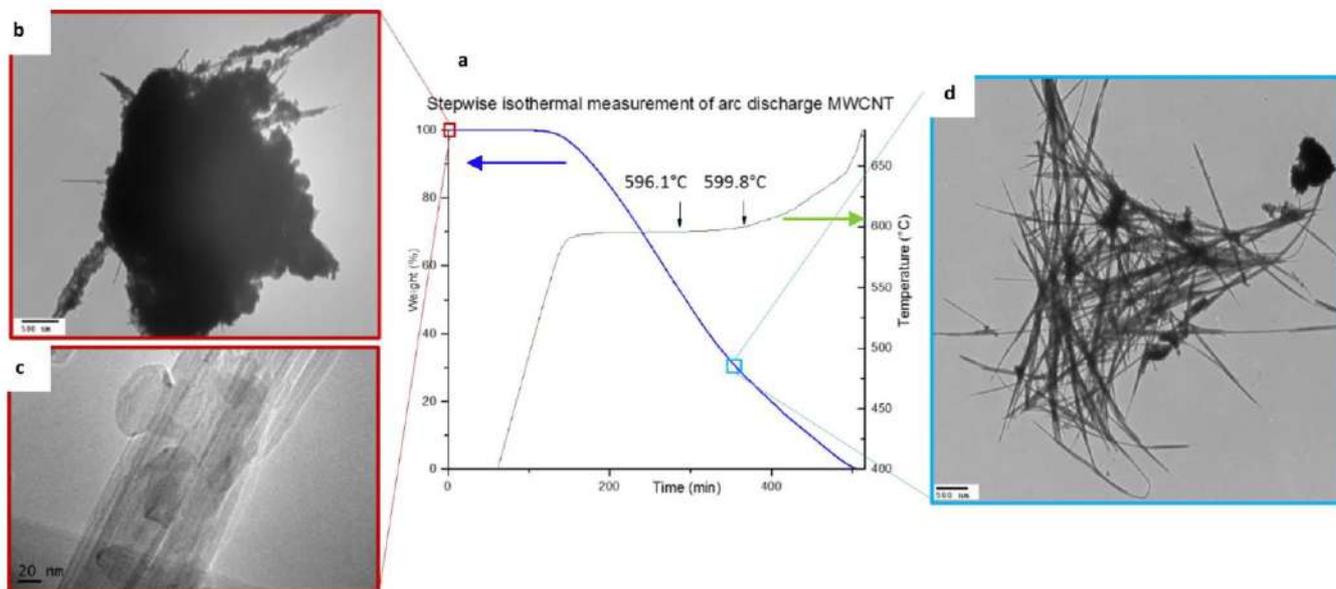


Figure 2 : Schéma de principe de l'oxydation préférentielle. a) Mesure ATG en conditions quasi-isotherme. b) et c) Images TEM et HRTEM de l'échantillon de MWCNT avant traitement. Barres d'échelle: b: 500nm. c: 20 nm. d) Images TEM de l'échantillon de MWCNT après traitement isotherme à 597°C jusqu'à une perte de masse de 70%.

[1] M. Motta et al., "High performance fibres from 'dog bone' carbon nanotubes," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 21, pp. 3721–3726, 2007.

[2] This work is performed within the framework of the ANR Project « EdgeFiller », in collaboration with IMN Nantes and CEMES Toulouse.

[3] J. A. Elliott et al., "Collapse of single-wall carbon nanotubes is diameter dependent," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 9, pp. 92–95, 2004.

[4] D. H. Choi et al., "Fabrication and Characterization of Fully Flattened Carbon Nanotubes: A New Graphene Nanoribbon Analogue," *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, p. 1617, 2013.

## Réflecteurs de neutrons lents utilisant des nanodiamants optimisés par fluoration

Valery Nesvizhevsky<sup>1</sup>, Ulli Koster<sup>1</sup>, Marc Dubois<sup>2\*</sup>, Nicolas Batische<sup>2</sup>, Lawrence Frezet<sup>2</sup>, Alexei Bosak<sup>3</sup>, Laia Gines<sup>4</sup>, Oliver Williams<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Institut Max von Laue – Paul Langevin, 71 avenue des Martyrs, Grenoble

<sup>2</sup> ICCF, Université Clermont Auvergne, 49 bd. François-Mitterrand, Clermont-Ferrand

<sup>3</sup> European Synchrotron Radiation Facility, 71 avenue des Martyrs, Grenoble

<sup>4</sup> School of Physics and Astronomy, Cardiff University, Queen's Building, The Parade, Cardiff, UK

(\*email : marc.dubois@uca.fr)

De grandes avancées en science des matériaux, sur les processus biochimiques en cellules vivantes, sur la supraconduction et en physique nucléaire ont été accomplies par l'utilisation d'instruments à flux neutronique. Souvent compétitifs en termes de découvertes potentielles et de recherches fondamentales par rapport aux accélérateurs de hautes énergies, les neutrons lents (NL) à haute intensité s'avèrent moins coûteux. Néanmoins, les avancées sont limitées par les faibles flux disponibles. La baisse drastique du flux de NL est liée aux propriétés des réflecteurs existants. Les atomes des réflecteurs sont séparés d'environ un angstrom; dès que la longueur d'onde des neutrons approche cette valeur, ceux-ci ne sont plus réfléchis par les atomes et pénètrent dans le réflecteur sans interagir. Les neutrons sont alors perdus. L'efficacité de réflexion est communément exprimée en terme de réflectivité. La figure 1 démontre qu'un réflecteur constitué de nanodiamants (ND) couvre partiellement le gap existant sur la réflectivité élastique entre, d'une part, les neutrons de vitesses inférieures à 40 m/s (pour le meilleur supermiroir) et, d'autre part, ceux de vitesses supérieures à 700 m/s (réflecteur de neutrons en graphite).

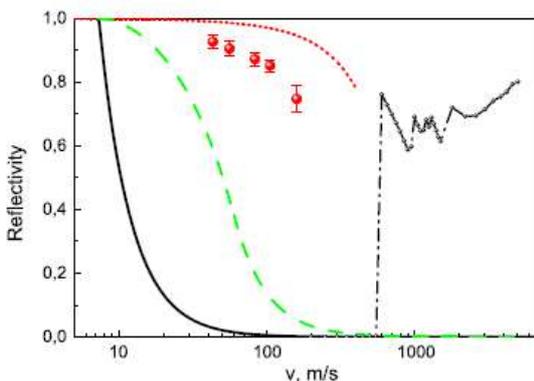


Figure 1 : Réflexion élastique d'un flux de neutrons isotrope en fonction de leur vitesse pour différents réflecteurs: a) dépôt de carbone diamant (DLC) (traits pleins noirs), b) le meilleur supermiroir (pointillés verts), c) un réflecteur avec des parois de 3 cm de ND commerciaux avec 10% at. de H (points rouges, mesurés à température ambiante TA) d) ND sans hydrogène d'épaisseur infinie (pointillés rouges) selon les calculs, e) calculs pour un réflecteur de graphite d'épaisseur infinie à TA. La figure est extraite de la référence [1].

Les caractéristiques requises d'un réflecteur à neutrons lents idéal sont : une réflectivité élevée dans un domaine étendu de vitesses, une stabilité contre l'irradiation et une faible activation sous flux neutronique. Des ND, issus d'un procédé par détonation, de diamètre moyen 4-5 nm sont les meilleurs réflecteurs connus; ils sont disponibles en quantités industrielles et extrêmement stables sous flux de neutrons. Néanmoins, pour les ND obtenus par détonation, les atomes d'hydrogène localisés dans une couche surfacique formée de carbones hybridés  $sp^2$  (aussi défavorables par leur forte absorption des neutrons, supérieure aux C diamant  $sp^3$ ) constituent un désavantage majeur. La fluoration des ND par  $F_2$  pur à hautes températures (450-500°C) permet d'éliminer en une étape l'hydrogène et le C  $sp^2$  en surface (deux absorbants de neutrons) et de supprimer l'adsorption d'eau par un caractère hydrophobe amené par le fluor [2]. La présentation démontra cette efficacité et les conséquences sur la réflectivité des neutrons lents.

[1] E.V. Lychagin, et al. Storage of very cold neutrons in a trap with nano-structured walls. Phys. Lett. B 679 (2009) 186.

[2] V. Nesvizhevsky, U. Koster, M. Dubois, N. Batische, L. Frezet, A. Bosak, L. Gines, O. Williams, Fluorinated nanodiamonds as unique neutron reflector, Carbon 130 (2018) 799-805

## Potentialité des micro-/nano-cônes de carbone en tant que sondes multi-modes pour microscopies à champ proche

G. Paredes<sup>1,3\*</sup>, G. Seine<sup>1</sup>, E. Palleau<sup>2</sup>, L. Ressier<sup>2</sup>, M. Delmas<sup>1</sup>, T. Ondarcuhu<sup>1</sup>, R. Cours<sup>1</sup>, F. Piazza<sup>3</sup>, M. Monthieux<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) UPR 8011 CNRS, Université de Toulouse, France

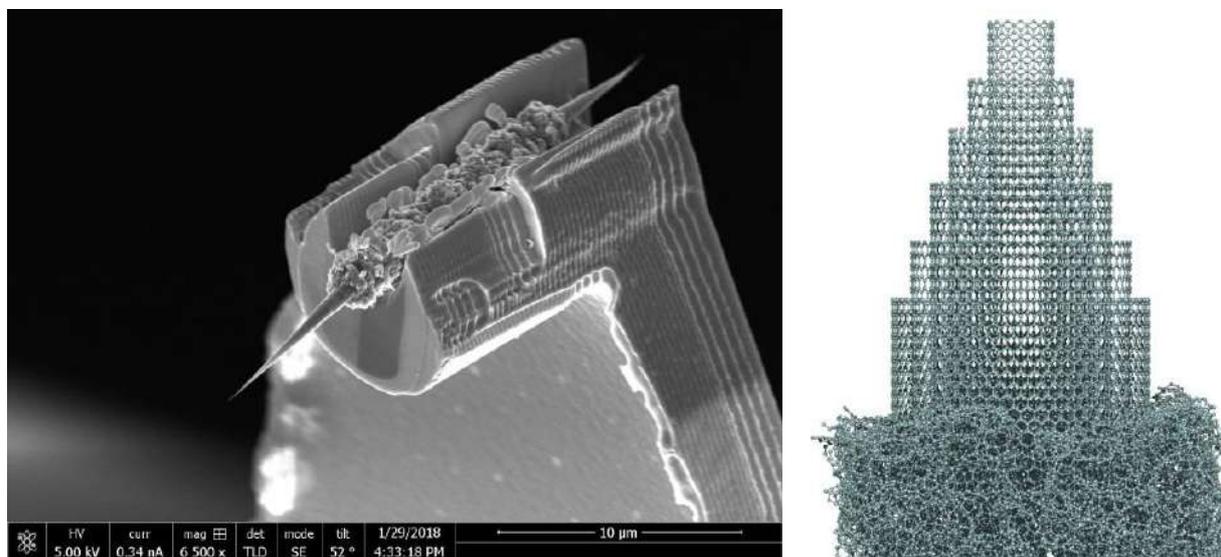
<sup>2</sup> Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO), UMR 5215 CNRS, INSA. Université de Toulouse, France

<sup>3</sup> Nanoscience Research Laboratory - Pontificia Universidad Católica Madre y Maestra (PUCMM), Santiago, République Dominicaine

(\*email : [germercy.paredes@cemes.fr](mailto:germercy.paredes@cemes.fr))

Les micro-/nano-cônes de carbone (CnC) constituent des structures très prometteuses pour la microscopie à champ proche. Ces objets multi-échelles sont synthétisés par dépôt pyrolytique de carbone sur un nanotube de carbone individuel. Ayant une morphologie de micro-fibre avec des extrémités coniques à apex nanométrique (quelques nanomètres), les CnC présentent un facteur de forme très intéressant pour l'imagerie de haute résolution spatiale. Ces structures carbonées permettraient en effet de résoudre les problèmes de convolution due à la forme de la pointe qui constitue la principale limitation des sondes actuellement utilisées pour la microscopie à sonde locale ou Scanning Probe Microscopy (SPM). En outre, leurs propriétés physiques (conductivité électrique, élasticité mécanique) confèrent aux CnC une grande polyvalence pour leur utilisation dans différents modes SPM (Microscopie à Force Atomique, Microscopie à effet tunnel, Microscopie à Force Kelvin, etc.).

Ce travail décrit la démarche méthodologique en cours et les résultats d'expériences-tests concernant l'application de nos CnC pour l'imagerie topographique en Microscopie à Force Atomique (tapping mode), pour l'injection de charges et la cartographie de travaux de sortie de différentes phases dans un même matériau en utilisant la Microscopie à Force Kelvin. Les pointes à base de CnC ont montré une versatilité d'utilisation sans précédent à travers les différents modes SPM possibles ainsi que de bonnes performances par rapport aux pointes commerciales.



A gauche : exemple d'un CnC monté sur cantilever en Si dopé utilisé comme sonde AFM et KFM.  
A droite: modèle illustrant la nature graphénique des CnC et l'origine de la morphologie conique.

# Green Precursors For Hard Carbon Anodes Preparation For Sodium Ion Batteries (Nibs)

Adrian Beda<sup>1\*</sup>, Pierre-Louis Taberna<sup>2,3</sup>, Patrice Simon<sup>2,3</sup>, Camélia Ghimbeu<sup>1,3</sup>

1 Université de Strasbourg, Université de Haute Alsace, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, CNRS UMR 7361, 15 rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse-France

2 Université Paul Sabatier Toulouse III, CIRIMAT, UMR-CNRS 5085, F-31062 Toulouse, France

3 Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, 80039 Amiens Cedex, France

\*Presenting author's e-mail: [adrian.beda@uha.fr](mailto:adrian.beda@uha.fr)

**Keywords:** green precursor; phenolic-resins; hard carbon; Na-ion batteries.

Carbon-based materials are very often used in the field of renewable energy (i.e. in both generation and storage) and environmental science. Development of more sustainable variants (i.e. utilization of natural, abundant and renewable precursors, linked with rapid, simple and lower energy synthetic processes) of carbon materials is highly desired.

Recently, sodium ion batteries have been intensively studied as alternative to lithium batteries because of the abundance of sodium resources and hard carbons are one of the most promising materials to be used as anodes.

Herein, we propose a simple, versatile and green synthesis approach to obtain hard carbon materials with tunable properties (porosity, structure, surface chemistry, morphology), that can be successfully and efficiently used for Na-ion batteries.

By mixing a carbon source and an aldehyde, in the presence of solvent, phenolic resins were obtained which treated at high temperature leads to a hard carbon material with disordered structure, random morphology and promising characteristics for sodium ion storage. By adding TEDA (triethylenediamine) in the system, the morphology could be changed and spherical particles are obtained.

The influence of synthesis parameters (i.e. solvents, gas flow, temperature) was studied in order to understand their impact on the final material characteristics so that we can find the most suitable materials for Na-ion application. The crosslinking degree between the polymeric chains and the carbon yield can be controlled by changing the solvent and adjusting the thermopolymerization temperature. The solvent proved to play a major role in controlling the specific surface area of the carbon material and vary between 8 and 80 m<sup>2</sup>/g. Annealing temperature (1100-1700°C) influence both structure and texture of the hard carbon materials.

By carefully tuning the experimental conditions, a series of hard carbons with different features were obtained. Electrochemical performances of these materials have been investigated and decent reversible capacity of 250 mAh/g could be obtained.

# Is there a ready-recipe for hard carbon-electrodes for Na-ion batteries ?

Joanna Conder<sup>1\*</sup>, Claire Villevieille<sup>2</sup>, Cyril Marino<sup>2</sup>, Camélia Matei Ghimbeu<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> IS2M CNRS UMR7361, Université de Haute-Alsace, 15 rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse Cedex France

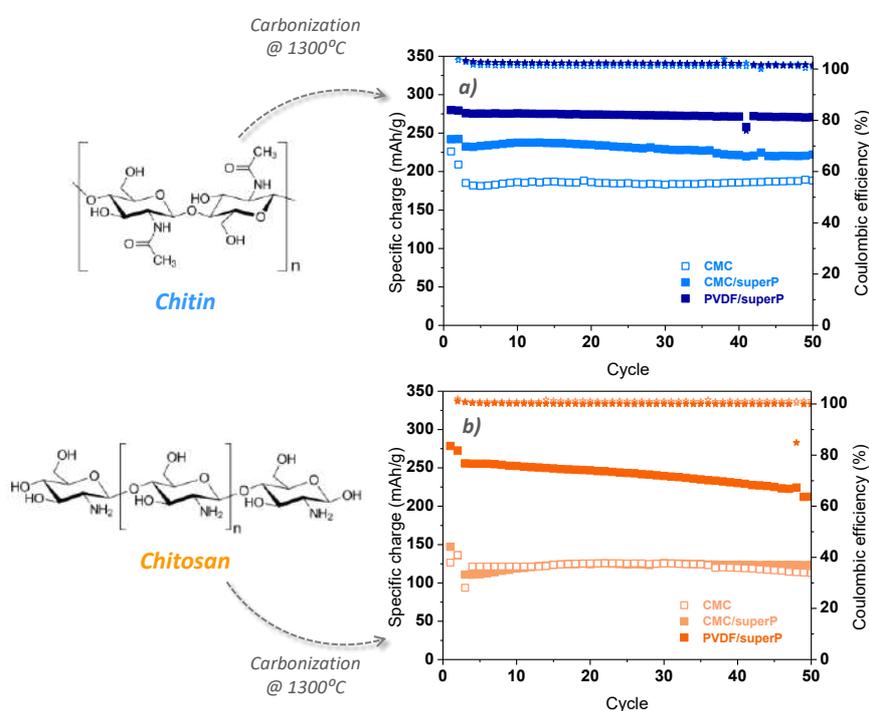
<sup>2</sup> Paul Scherrer Institute, Electrochemistry Laboratory, CH-5232 Villigen PSI Switzerland

<sup>3</sup> RS2E CNRS FR3459 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex France

(\*email : joanna-maria.conder@uha.fr)

Among different materials considered for the application in practical Na-ion negative electrodes, hard carbons (HCs) take the lead because of the high specific charge, low potential, and low cost. In addition, given the continuous depletion of fossil-fuel resources and increased concerns about climate change, HCs derived from biomass are especially of great interest [1,2]. Besides the most abundant and most commonly used organic polymers, such as cellulose and lignin, other bio-precursors are being extensively investigated as potential candidates for high-performance carbons. Although the choice of the parent material and its annealing conditions is important, it is only a starting point for storing Na ions.

Herein on the example of HCs derived from different bio-precursors annealed at 1300°C under argon we emphasize how important is the electrode engineering for enhanced and stable operation of the Na-ion battery. From among numerous physicochemical properties such as BET surface area, graphitization level, surface chemistry, and pore size distribution, we highlight those that have a decisive influence on attaining high specific charge (> 250 mAh/g). In addition, on the example of chitin- and chitosan-derived HCs we demonstrate that a similar structure of the parent material does not imply similar physicochemical and, thus, electrochemical properties of the two materials after carbonization. While water-based CMC/superP formulation seemed to be a reasonable choice for chitin-derived HC, enabling stable cycling with an average value of specific charge of 220 mAh/g (Figure 1a), it fell short of getting the best out of chitosan-derived carbon (Figure 1b). The latter material, initially written-off, showed very promising electrochemical performance when PVDF binder was used instead of CMC



(Figure 1b). These and other results will be discussed during the presentation.

Figure 1 : Electrochemical performance of Na-ion cells in NaPF<sub>6</sub> EC:DEC electrolyte with (a) chitin- and (b) chitosan-derived HCs.

[1] J Górká, C Vix-Guterl, C Matei Ghimbeu, J Carbon Research 2 (2016) 24

[2] C Matei Ghimbeu, J Górká, V Simone, L Simonin, S Martinet, C Vix-Guterl, NanoEnergy 44 (2018) 327-335

# Carbones nanoporeux à architecture contrôlée obtenus par procédés photoassistés

María C. Fernández de Córdoba<sup>1, 2\*</sup>, Mohamed Zaier<sup>2</sup>, Lavinia Balan, Conchi O. Ania<sup>1</sup>

<sup>1</sup> POR2E Group, CEMHTI CNRS (UPR3079), Univ. Orléans, Orléans, France.

<sup>2</sup> Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), CNRS, 68057 Mulhouse Cedex, France

(\*email : maria.fdecordoba@cnrs-orleans.fr)

Afin d'obtenir des carbones sélectifs et efficaces dans une variété de domaines d'application, de nombreuses études ont été menées, notamment le développement de différentes voies de synthèse permettant la conception de carbones nanoporeux avec un contrôle précis de la porosité.

De nombreuses stratégies ont été rapportées pour préparer des carbones poreux (e.g., nanocasting, polymérisation sol-gel et approches solvothermiques...). Cependant, bien qu'ils soient en mesure de fournir des matériaux avec des caractéristiques contrôlées, tous impliquent généralement des temps de réaction très longs (jusqu'à plusieurs jours).

Dans cette étude, nous présentons une voie rapide et « verte » pour la synthèse de carbones et de polymères nanoporeux à travers l'utilisation de la lumière pour favoriser la polycondensation de précurseurs organiques dans des temps de l'ordre d'une heure [1]. L'approche est basée sur l'étude de l'effet de la fonctionnalisation de différents précurseurs organiques polyhydroxylés (Figure 1A). De plus, nous avons également exploré la formation photo-induite de nano-assemblages métal-polymère pour préparer des carbones nanoporeux dopés avec des nanoparticules (Ag / Au) (Figure 1B). Les caractéristiques morphologiques, texturales et physicochimiques des matériaux préparés seront analysées en fonction de la nature du précurseur et des conditions photoniques. L'influence des conditions de synthèse sur la taille des nanoparticules métalliques et leur répartition au sein de la matrice carbonée sera également discutée.

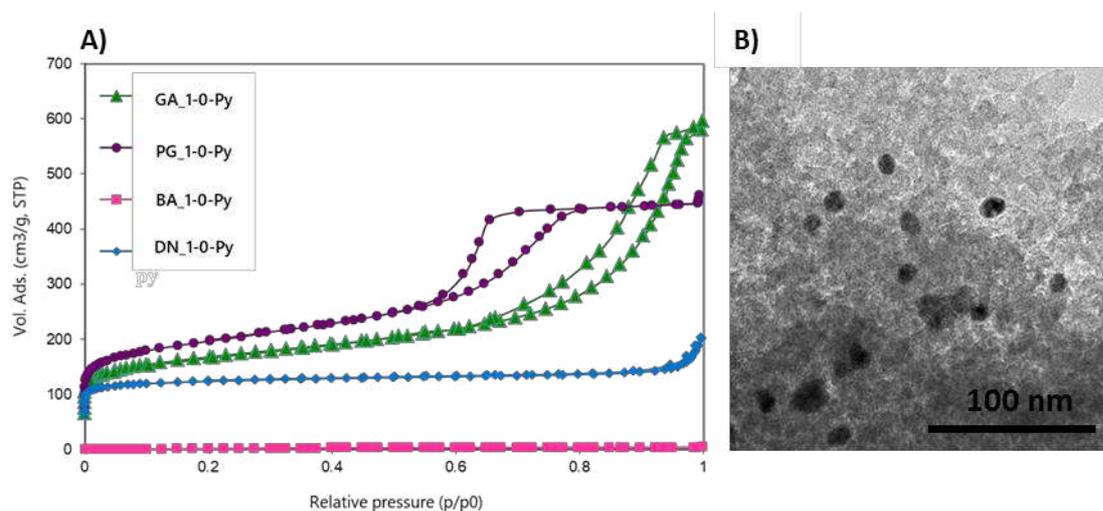


Figure 1 : A) Isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> à 77K montrant les différents développements texturaux de plusieurs précurseurs organiques B) Images TEM des nanoparticules d'argent dispersées dans la matrice du matériau carboné nanoporeux obtenu.

[1] L. Balan, M. C. Fernández de Córdoba, M. Zaier, C. O. Ania, "A green and fast approach to nanoporous carbons with tuned porosity: UV-assisted condensation of organic compounds at room temperature" Carbon (2017) **116**, 264–274.

## Effect of thermal treatment under different atmospheres for natural anthracite utilized as anode materials for Na-ion batteries.

John Abou-Rjeily, Nouredine Ait Laziz, Cecile Autret-Lambert, Moulay Taher Sougrati, Abdelkader Outzourhit and Fouad Ghamouss.

Faculté des Sciences, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie (PCM2E), Université François Rabelais, France.  
60 Rue du Plat d'Étain, 37000 Tours, France.  
[John.Abou-Rjeily@etu.univ-tours.fr](mailto:John.Abou-Rjeily@etu.univ-tours.fr)

Being the 6<sup>th</sup> most abundant element in earth's crust, sodium is being seriously considered to be the “post Li-ion” as shown in the work of Komaba et al. [1] and show “substantial cost advantages” as discussed by Passerini et al. [2]. The expanding market for secondary batteries is attentive for diverse carbonaceous materials with their different characteristics. In this study and for the first time, natural coal was utilized without prior purification processes with successful results. This natural anthracitic coal collected from an open cast mine in Morocco was disregarded as waste materials after mining processes. In an attempt to demonstrate natural coals' futuristic electrochemical possibilities, these materials have been studied and considered as Na-ion anode in its raw state, after thermal and chemical treatment displaying encouraging results. Various thermal treatments under different atmospheres (nitrogen, argon, and argon-hydrogen) at different temperatures (800°C to 1500 °C) were applied leading to a considerable increase of the reversible capacity reaching values up to 200 mAh.g<sup>-1</sup>. This increase was correlated with an increase in the specific surface and changes in carbon morphology (porosity, volume and distribution) as shown in figure 1(a). Substantially, heat treatment leads to the increase of open sites allowing increased sodiation shown at low potential under constant current charge/discharge. This is also evident by the faradic and diffusion controlled behavior as shown in figure 1(b).

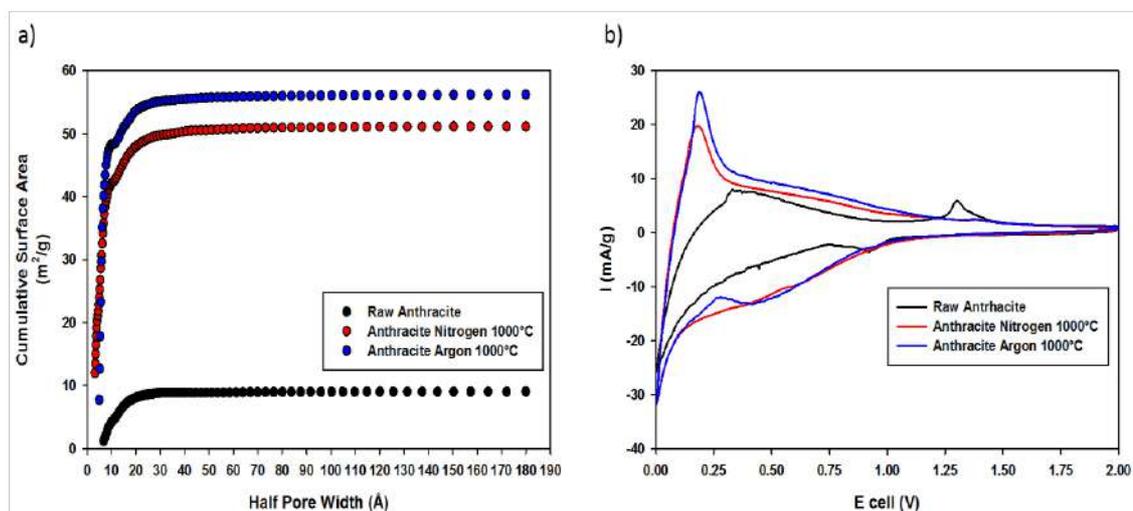


Figure 1. a) Cumulative surface area b) Cyclic voltammogram (2nd cycles).

Raw anthracite (black) and thermally treated samples under argon (blue) and nitrogen (red) at 1000°C vs. Na.

1. Kubota Kei; Dahbi Mouad; Hosaka Tomooki; Kumakura Shinichi; & Komaba Shinichi. *Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as “Beyond Li-Ion”*. The Chemical Record **2018**. DOI: 10.1002/tcr.201700057.
2. Vaalma Christoph; Buchholz Daniel; Weil Marcel; & Passerini Stefano. A cost and resource analysis of sodium-ion batteries. Nature Reviews Materials **2018**. DOI:10.1038/natrevmats.2018.13

# Characterization of commercial non-woven carbon mats for Thermal Energy Storage (TES) application

Blagoj Karakashov<sup>1</sup>, Vanessa Fierro<sup>1</sup>, Alain Celzard<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Institut Jean Lamour, UMR CNRS – Université de Lorraine n°7198, ENSTIB, 27 rue Philippe Séguin, BP 21042, 88051 Epinal cedex 9, France  
(\*email : alain.celzard@univ-lorraine.fr)

Nowadays, many energy and environmental applications involve the use of various carbon materials. In this context, the present work aims at providing porous matrices for hosting phase-change materials (PCMs) for high-temperature solar Thermal Energy Storage (TES). Non-woven fibrous carbon mats might play this role since they combine: (i) very high open porosity; (ii) easy infiltration by molten PCMs; (iii) possibility of surface functionalisation; (iv) moderate cost. The characteristics of such materials therefore need to be reviewed, including precursors and manufacturing processes, structural and textural characterization, and physical properties. Herein, focus will be given on morphology, fluid flow and mechanical properties, since all those features might influence the impregnation of the mats by molten PCMs and hence their performances in the foreseen TES application.

Based on a set of 18 commercial carbon mats, derived from either PAN or rayon fibre precursors and further assembled by needle-punching and/or chemical bonding processes, 5 different groups of materials were identified. Fig. 1 and 2 shows some examples.

To determine important information not directly measurable, such as tortuosity, and to validate the accuracy of our measurements, our values of porosity, mean radius and permeability were fitted with an analytical equation. We also compare two methods for estimating the mechanical and viscoelastic properties of the carbon fibre networks: one dynamic and destructive, and the other one quasi-static and non-destructive, and we'll discuss some issues yet to be solved.

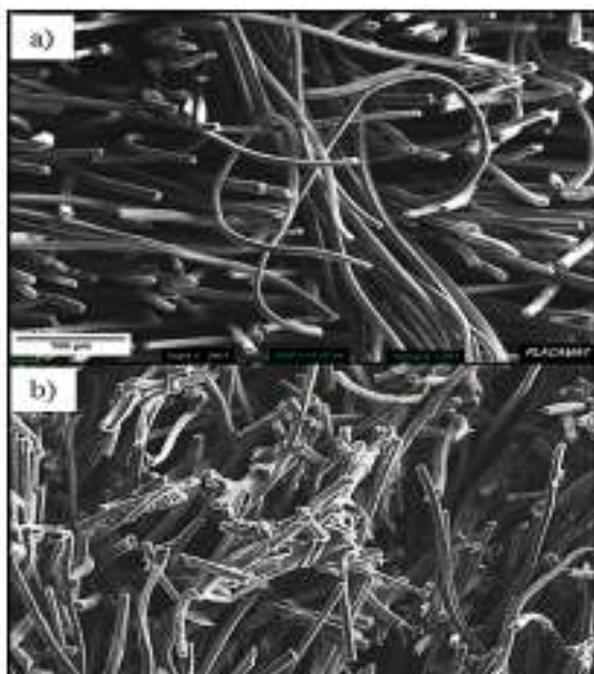


Figure 1. Fibrous carbon mats:  
a) flexible; b) rigid

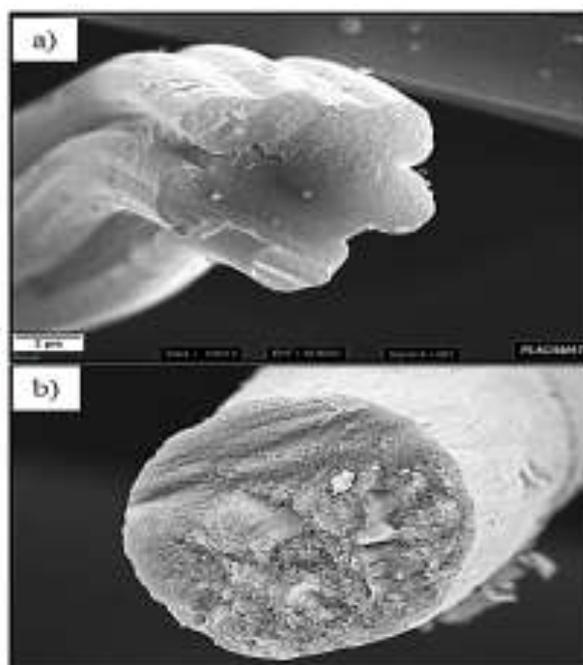


Figure 2. Cross-section of fibres derived from: a) Rayon; b) PAN

## Du carbone nano au carbone industriel

Gervais Soucy\*

\*Département de génie chimique et de génie biotechnologique, Université de Sherbrooke  
2500 boul. de l'Université, Sherbrooke (Québec) J1K 2R1 Canada  
(courriel : [Gervais.Soucy@USherbrooke.ca](mailto:Gervais.Soucy@USherbrooke.ca))

La versatilité physico-chimique du carbone est incontestée. L'élément carbone, avec ses quatre électrons de valence, peut exister sous plusieurs formes structurales régulières comme le noir de carbone, le carbone amorphe, le graphite, le diamant et une variété de nanostructures comme les fullerènes, le graphène et les nanotubes. La technologie des plasmas thermiques offre un environnement qui permet la synthèse de plusieurs types de nanostructures de carbone. Un plasma thermique consiste en un mélange d'électrons, d'ions et d'espèces neutres. La torche plasma opère donc comme une source d'énergie à haute température contenant un ensemble d'espèces actives permettant la formation de divers composés chimiques. La Figure 1 présente un exemple de ce type de réacteur pour la synthèse de nanostructures de carbone. Un aspect clé de ce réacteur est qu'il est possible d'ajuster les conditions d'opération en fonction du type de nanostructure de carbone à générer.

La connaissance des propriétés des structures de carbone a aussi débouché en une meilleure compréhension des comportements des différents types de cathodes (blocs massifs de carbone souvent hautement graphitisés) d'électrolyse du procédé Hall-Héroult pour la production de l'aluminium. L'application industrielle d'un mélange composé de brai, de coke pétrochimique et/ou de graphite pour la fabrication de ces carbones requiert une compréhension approfondie pour minimiser les phénomènes indésirables durant l'électrolyse. Des phénomènes d'importance sont l'insertion du sodium dans les structures graphéniques, la pénétration de sels fondus du bain électrolytique dans la cathode et la formation de boues à l'interface cathode/bain. Des résultats expérimentaux associés à ces phénomènes seront donnés afin d'illustrer la complexité inhérente de l'application du carbone dans un contexte industriel.



Fig. 1 : Montage expérimental pour la synthèse de nanostructures de carbone (1)

- (1) Alinejad, Y., Shahverdi, A. Faucheux, N. and Soucy, G (2012) *Synthesis of single-walled carbon nanotubes using thermal plasma technology with different catalysts: thermodynamic and experimental studies*, J. of Physics: Conf. Ser., **406**, DOI:10.1088/1742-6596/406/1/012019

## Carbones poreux dérivés de polyphénols : développements récents

Angela Sánchez-Sánchez, Sébastien Schaefer, Vanessa Fierro, Alain Celzard \*

IJL CNRS UMR 7198, Université de Lorraine, 27 rue Ph. Séguin, 88051 Epinal Cedex 9  
(\*email : [alain.celzard@univ-lorraine.fr](mailto:alain.celzard@univ-lorraine.fr))

La conversion en carbone vitreux de tannins, des extractibles végétaux de nature polyphénolique, continue à produire son lot de matériaux originaux. Selon la manière de les mettre en œuvre, des monolithes cellulaires, des mousses rigides, des (aéro, cryo, xéro)gels, des microsphères, des sphères creuses, des mésoporeux ordonnés, etc. peuvent être obtenus, et certains d'entre eux ont d'ailleurs déjà fait l'objet de communications au cours de ces journées de la SFEC.

Cette année, l'accent sera porté sur les applications énergétiques et environnementales avec quelques exemples choisis : réduction catalytique de l'oxygène sur monolithes carbonés dépourvus de métaux [1], catalyse de l'époxydation de l'éthylène sur carbone hydrothermal chargé avec des nanoparticules d'argent [2], et stockage électrochimique de l'énergie sur carbones mésoporeux ordonnés [3]. Tous ces matériaux sont tirés de la même bioressource et se distinguent par leurs morphologies, leurs textures poreuses et leurs chimies de surface. La Figure 1 en donne un aperçu. L'exposé présentera les principaux résultats et mécanismes associés, et comparera les performances de ces carbones biosourcés par rapport aux matériaux équivalents décrits dans la littérature.

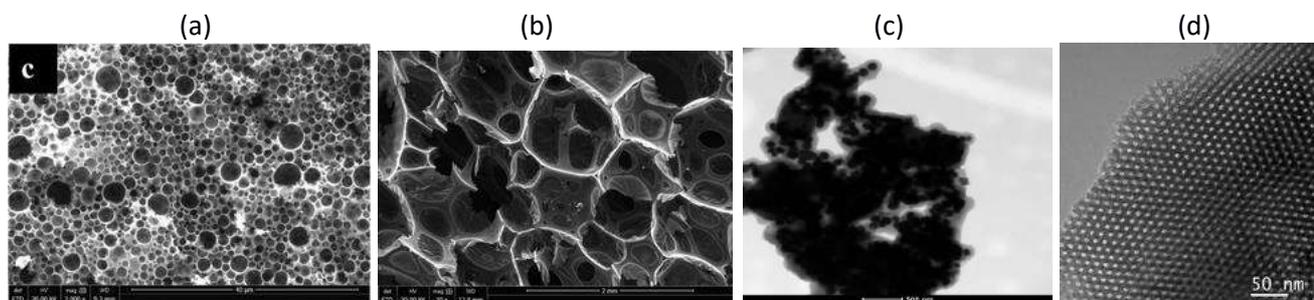


Figure 1 : Carbones vitreux dérivés de tannins : (a) monolithe microcellulaire ; (b) mousse rigide ; (c) carbone hydrothermal chargé à 12 % mass. de nanoparticules d'Ag ; (d) mésoporeux ordonné

- [1] M. Seredych, A. Szczurek, V. Fierro, A. Celzard, T. Bandosz. Electrochemical Reduction of Oxygen on Hydrophobic Ultramicroporous polyHIPEs Carbon. *ACS Catalysis* 6 (2016) 5618–5628 ; J. Encalada, K. Savaram, N. Travlou, W. Li, Q. Li, C. Delgado-Sanchez, V. Fierro, A. Celzard, H. He, T. Bandosz. Combined Effect of Porosity and Surface Chemistry on the Electrochemical Reduction of Oxygen on Cellular Vitreous Carbon Foam Catalyst. *ACS Catalysis* 7 (2017) 7466-7478
- [2] S. Schaefer, A. Ramirez, R. Mallada, M.T. Izquierdo, J. Santamaria, A. Celzard, V. Fierro. Easy preparation of tannin-based Ag catalysts for ethylene epoxidation. *Chemistry Select* 2 (2017) 8509-8516
- [3] A. Sanchez-Sanchez, M.T. Izquierdo, J. Ghanbaja, G. Medjahdi, S. Mathieu, A. Celzard, V. Fierro. Excellent electrochemical performances of nanocast ordered mesoporous carbons based on tannin-related polyphenols as supercapacitor electrodes. *Journal of Power Sources* 344 (2017) 15-24 ; A. Sánchez-Sánchez, M.T. Izquierdo, S. Mathieu, J. González-Álvarez, A. Celzard, V. Fierro. Outstanding electrochemical performances of highly N- and Odoped carbons derived from pine tannin. *Green Chemistry* 19 (2017) 2653-2665; A. Sanchez-Sanchez, M.T. Izquierdo, G. Medjahdi, J. Ghanbaja, A. Celzard, V. Fierro. Ordered mesoporous carbons obtained by softtemplating of tannin in mild conditions. *Microporous and Mesoporous Materials* (2018) revision submitted.

# Effect of heating rates and final temperatures on the physical and chemical structure of biochars

Yann Le Brech<sup>1</sup>, Christophe Naisse<sup>1</sup>, Véronique Falk<sup>1</sup>, Anthony Dufour<sup>1</sup>, Guillaïn Mauviel<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP), Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Université de Lorraine, École Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC), 1 Rue Grandville, 54000 Nancy, France

The lignocellulosic biomass (wood and herbaceous) has huge potential as a renewable starting material for the reduction of greenhouse gas emission [1]. The thermochemical conversion of biomass is a promising route to produce energy and green chemicals [2] (syngas, bio-oil and biochar). Biochar is the solid residue obtained after pyrolysis which is mainly composed of carbon (80%wt). Its potential has been extensively studied concerning different applications[3] : soils amendment, depollution (filtration or remediation) or catalyst.

For instance, the production of biochar, in combination with its storage in soils, has been suggested as one possible means of reducing the atmospheric CO<sub>2</sub> concentration [3]. This opportunity offers several potential co-benefits. Indeed, agricultural productivity can be improved by biochar implantation in low-fertility and/or degraded soils. Biochar reduces the losses of nutrients and improve the water-holding capacity of soils. Moreover, biochar can be produce from wastes or dedicated plants (without competition with food security). It can be produced at large industrial scales by different commercial pyrolysis technics. Biochar is a brittle material that tends to break under mechanical stress. This could be an advantage if it is intended to obtain a char powder, but it is typically unwanted since it generates dust that induce biochar losses or even explosion risk. Mechanical stresses are typically observed inside pyrolysis reactors[4], during transport/storage and finally inside the soil [5]. There are few data in the literature regarding the mechanical strength of char [6]. This study aims at assessing the impact of pyrolysis temperature and biomass species on fracture resistance. Indeed, biochar characteristics can be control by two main parameters: the starting material and the pyrolytic operating conditions (fast or slow).

During this talk, we will first present the influence of the heating rate (slow or fast) on biochar physical structure. Biochar were prepared from three types of woody biomass: oak, douglas fir and poplar (different densities and chemical structures). The pyrolysis is achieved with a spoon reactor under nitrogen flow [7]. Char yields were systematically determined. Fracture resistance was measured with an Instron compression test machine. The biochar samples were made cylindrical (diameter = 6 mm and height = 2 mm). The experimental results show different behaviour between slow and fast pyrolysis. In any case, oak chars were more resistant than Douglas fir and poplar chars. These results will be detailed and discussed on the basis of SEM pictures. These new data indicate that the char mechanical resistance is a complex property that should be more carefully studied since it is important for different application purposes. During slow pyrolysis, structure and porosity are preserved and carbon structure is more organized. The combination of these phenomenon lead to the increase of mechanical resistance with the temperature for slow pyrolysis treatment. During fast pyrolysis conditions, wood forms a higher yield in an intermediate soft material (like metaplast for some coals) which impedes mass transfers of volatiles and therefore leads to different porous structure of particles than for slow pyrolysis. The resistance of oak and Douglas chars decrease with increasing temperature during fast pyrolysis. The fractures as obtained in chars were analysed by SEM analysis.

[1] A. J. Ragauskas *et al.*, « The path forward for biofuels and biomaterials », *Science*, vol. 311, n° 5760, p. 484-489, janv. 2006.

[2] M. S. Mettler, D. G. Vlachos, et P. J. Dauenhauer, « Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels », *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n° 7, p. 7797-7809, juin 2012.

[3] D. Woolf, J. E. Amonette, F. A. Street-Perrott, J. Lehmann, et S. Joseph, « Sustainable biochar to mitigate global climate change », *Nature Communications*, vol. 1, n° 5, 2010.

[4] F. Scala, R. Chirone, et P. Salatino, « Combustion and Attrition of Biomass Chars in a Fluidized Bed », *Energy Fuels*, vol. 20, n° 1, p. 91-102, janv. 2006.

[5] K. A. Spokas *et al.*, « Physical Disintegration of Biochar: An Overlooked Process », *Environ. Sci. Technol. Lett.*, vol. 1, n° 8, p. 326-332, août 2014.

[6] A. Capon, F. A. P. Maggs, et G. A. Robins, « The mechanical properties of activated charcoal cloth », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 13, n° 6, p. 897, 1980.

[7] Olcese Roberto Nicolas *et al.*, « Aromatic Chemicals by Iron-Catalyzed Hydrotreatment of Lignin Pyrolysis Vapor », *ChemSusChem*, vol. 6, n° 8, p. 1490-1499, août 2013.

## Utilisation des carbones issus de la biomasse en lubrification

Y. Debaud<sup>1\*</sup>, P. Thomas<sup>1</sup>, N. Nomedé-Martyr<sup>1</sup>, L. Romana<sup>1</sup>, S. Gaspard<sup>2</sup>, C. Yacou<sup>2</sup>, A. Molza<sup>3</sup>

*1Groupe de Technologie des Surfaces et Interfaces (GTSI EA2432), Université des Antilles, Faculté des Sciences Exactes et Naturelles, Pointe-à-Pitre (FRANCE) (\*email : yoan.debaud@univ-antilles.fr)*

*2Connaissance et Valorisation : CHIMie des Matériaux, Environnement, Energie (COVACHIM-M2E), Université des Antilles, Faculté des Sciences Exactes et Naturelles, Pointe-à-Pitre (FRANCE)*

*3Centre Commun de Caractérisation des Matériaux des Antilles et de la Guyane (C3MAG), Université des Antilles, Faculté des Sciences Exactes et Naturelles, Pointe-à-Pitre (FRANCE)*

Les phénomènes de frottement et d'usure sont les causes principales des pertes de performances et de durabilité des systèmes mécaniques. Les techniques de fabrication de pièces métalliques telles que les engrenages, les roulements à billes, les segments, pistons et chemises, doivent répondre aux exigences économiques grandissantes du marché, comme l'amélioration de la durabilité des matériaux, l'augmentation des performances, la réduction du coût de la maintenance, ou encore la baisse de la consommation en énergie. Le recours à la tribologie, définie comme la science qui étudie les phénomènes de frottement, d'usure et de lubrification, est alors primordial et constitue un enjeu économique important. Les résultats d'une étude publiée par le Cetim en 1994 confirment que l'économie potentiellement réalisable serait de l'ordre de 26 milliards d'euros par an en France, soit 1% du PIB (chiffres de 2010), si toutes les connaissances acquises en tribologie étaient appliquées à l'industrie [1].

C'est la lubrification qui a pour rôle de minimiser le frottement et de protéger les surfaces de l'usure. La stratégie mise en place pour lutter contre ces phénomènes consiste à introduire un lubrifiant entre les surfaces frottantes. Ce lubrifiant peut être solide, liquide ou gazeux, et il doit permettre d'empêcher le contact direct entre les surfaces. Plusieurs régimes de lubrification sont identifiés : hydrodynamique, élastohydrodynamique, mixte et limite. Ils dépendent des vitesses de déplacement relatif des surfaces, de la viscosité du lubrifiant et de la charge supportée par le contact, et sont caractérisés par des épaisseurs de films lubrifiants variées, divers coefficients de frottement et des usures associées différentes. Le régime de lubrification limite sera étudié car il conduit aux coefficients de frottement les plus élevés et aux plus fortes usures. Ce régime limite est rencontré pour une faible vitesse de glissement et une charge élevée.

Les bases lubrifiantes pures (huile minérale ou de synthèse) ne pouvant assurer toutes les fonctions protectrices, des additifs sont ajoutés afin d'améliorer leurs propriétés réductrices de frottement et d'usure. Les nouvelles stratégies de lubrification utilisent des particules colloïdales en dispersion dans les lubrifiants. L'approche consiste à approvisionner le contact glissant en particules solides, susceptibles de constituer instantanément le film tribologique. Les matériaux lamellaires, tel le graphite, sont généralement de bons candidats, leur structure en feuillet assurant de bonnes propriétés tribologiques.

Ce travail porte sur la revalorisation de la biomasse locale dans le domaine de la lubrification. L'utilisation de charbons actifs en tant qu'additifs solides dans un mélange huile végétale/huile de base est étudiée. L'influence des paramètres entrant dans la phase de synthèse des charbons actifs est également étudiée, tels que température et durée de pyrolyse, type de précurseurs, mode d'activation. Des mélanges huiles végétale/huile de base/additifs carbonés sont effectués dans diverses proportions afin d'optimiser les propriétés tribologiques en vue de la formulation d'un nouveau lubrifiant, plus respectueux de l'environnement qu'un lubrifiant minéral actuel.

[1] J.-M. Belot, B. Rigaut, Importance Économique de l'usure, Cetim Information n°141, 1994

# Le rôle de l'incorporation de nanostructures de carbone comme additifs dans la préparation de xérogels de carbone nanoporeux

Ana Casanova<sup>1\*</sup>, Alicia Gomis-Berenguer<sup>1</sup>, M Dolores Calzada<sup>2</sup>, Conchi O. Ania<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CEMHTI (UPR 3079), CNRS, Univ. Orléans, 45071, Orléans, France

<sup>2</sup> Laboratorio de Innovación en Plasmas, Univ. Córdoba, 14071, Córdoba, Espagne

(\*email: [ana.casanova-martinez@cnrs-orleans.fr](mailto:ana.casanova-martinez@cnrs-orleans.fr))

Les matériaux carbonés nanoporeux sont utilisés dans de nombreuses applications en raison de la combinaison de leurs exceptionnelles propriétés morphologiques et texturales. Dans le cadre d'applications électrochimiques, certains matériaux carbonés tels que le graphite, le graphène, et les nanotubes de carbone sont devenus des alternatives aux électrodes à base de métaux précieux du fait de leur stabilité électrochimique, leur conductivité électrique élevée et leur large fenêtre de potentiel électrochimique. Les matériaux nanoporeux carbonés offrent également les avantages d'une surface spécifique et d'un volume de pores élevés. Néanmoins, leur conductivité électrique est limitée [1,2].

L'objectif de ce travail consiste en la synthèse de xérogels de carbone présentant une texture contrôlée et une conductivité électrique améliorée suite à une modification du procédé sol-gel conventionnel sous conditions basiques [3]. L'effet de l'incorporation de nanostructures de carbone telles que le noir de carbone, le graphite et l'oxyde de graphène comme additifs conducteurs dans la réaction de polymérisation de gels résorcinol-formaldéhyde a été étudié, ainsi que la formation d'une structure poreuse. La présence des additifs carbonés modifie légèrement le mécanisme de polymérisation des précurseurs, favorisant la formation d'un réseau de pores multimodal (Figure 1). L'effet du noir de carbone est très prononcé, à travers de la formation d'agrégats de grand taille qui mènent à la création d'un second réseau de mesopores dans les matériaux carbonés qui en résultent.

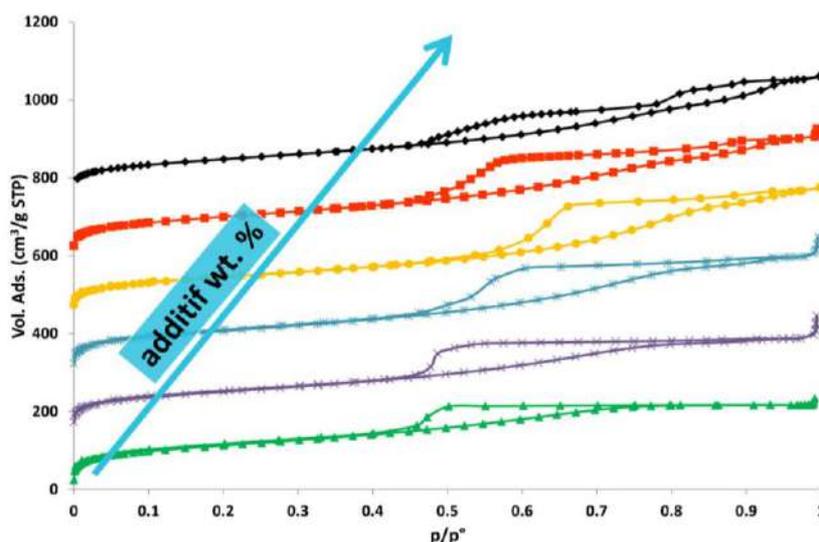


Figure 1 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K des xérogels préparés en présence et absence de nanostructures de carbone comme additifs (les isothermes ont été translattées de ca. 150 cm<sup>3</sup>/g en volume).

## References

- [1] H. Wang, X. Yuan, G. Zeng, Y. Wu, Y. Liu, Q. Jiang, S. Gu, (2015) Adv. Colloid Int. Sci. 221, 41-59.
- [2] C. Macías, M. Haro, J. B. Parra, G. Rasines, C. O. Ania, (2013) Carbon 63, 487-497.
- [3] A. Gomis-Berenguer, R. García-González, A. S. Mestre, C. O. Ania, (2017) Adsorpt. 23, 303-312.

# Fabrication et application des graphites haut de gamme chez Mersen

Philippe Meunier

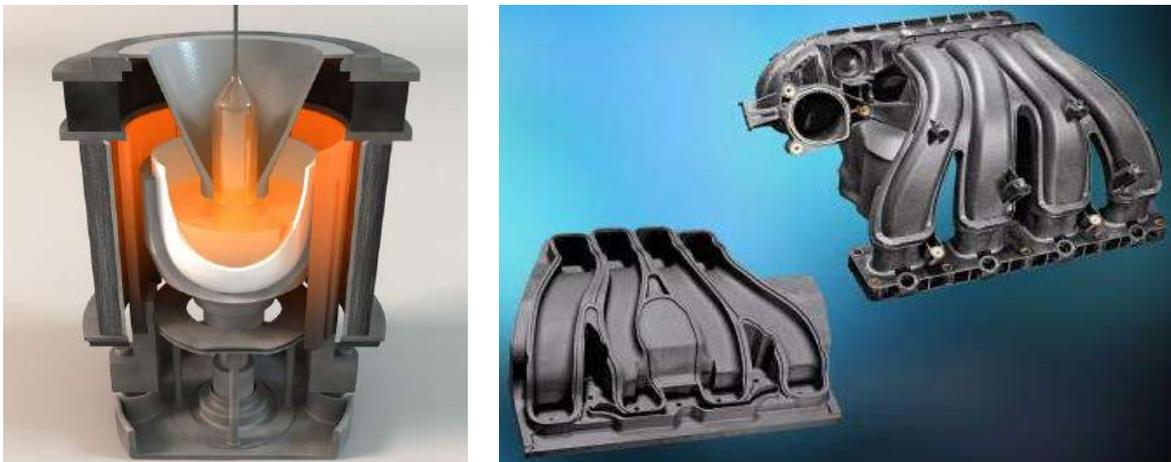
*Responsable R&D, Mersen France Gennevilliers, 41 rue Jean Jaurès 92231 Gennevilliers Cedex  
(email : philippe.meunier@mersen.com)*

Mersen, anciennement Carbone Lorraine, est une société française spécialisée dans la fabrication des graphites et des carbones haut de gamme. L'offre de Mersen est aujourd'hui constituée d'une large variété de matériaux carbonés et graphitiques, qui inclut notamment, les graphites isostatiques à grains fins, les graphites extrudés ou vibro-tassés à large grains, les feutres de carbone et de graphite, les composites carbone/carbone, le carbone vitreux, le pyrocarbone massif et le graphite souple.

La fabrication des graphites isostatiques haut de gamme de Mersen débute par une sélection fine de matières premières. Ces matières premières sont généralement des sous-produits des industries charbonnières et pétrolières, les cokes et les brais étant les principales. Ces matières premières sont tout d'abord broyées, triées, puis mélangées à des liants. Les pâtes ainsi obtenues sont ensuite broyées à nouveau puis mises en forme par compression isostatique, ce qui permet l'obtention de blocs ou de rondins, dits « crus ». Ces crus sont ensuite cuits à 1000°C, puis graphitisés à 3000°C. Cette dernière étape permet l'obtention des blocs de graphite poly-cristallin isotrope à grains fins, qui sont les nuances haut de gamme les plus recherchées.

Les applications des graphites à grains fins sont nombreuses : électrodes pour l'électro-érosion, filières de coulée pour la coulée continue des métaux, creusets pour le tirage du silicium monocristallin, porte-wafer pour les opérations d'épitaxie en électronique, insert de préhension pour la verrerie, etc ... On détaillera ces principales applications et les avantages des graphites isostatiques par rapport aux autres types de graphites poly-cristallins existants.

En guise de conclusion, on présentera succinctement les principales thématiques actuelles de recherche et développement de Mersen sur les graphites poly-cristallins.



*Figure 1 : Deux exemples d'application du graphite isostatique*

*A gauche : tirage du silicium monocristallin ; A droite : électrodes pour électroérosion*

# PYROCARBONE « LTI » : structure, propriétés, élaboration, applications.

Jacques THEBAULT \*

Expert en composites thermo structuraux (retraité)  
(\* email : jaco.thebault@orange.fr)

Le pyrocarbone « LTI » (Low Temperature Isotropic) est un carbone obtenu par dépôt chimique en phase gazeuse(CVD).

Il présente une structure, une texture, des propriétés et un mode d'élaboration très particuliers qui seront décrits (sur une base bibliographique).

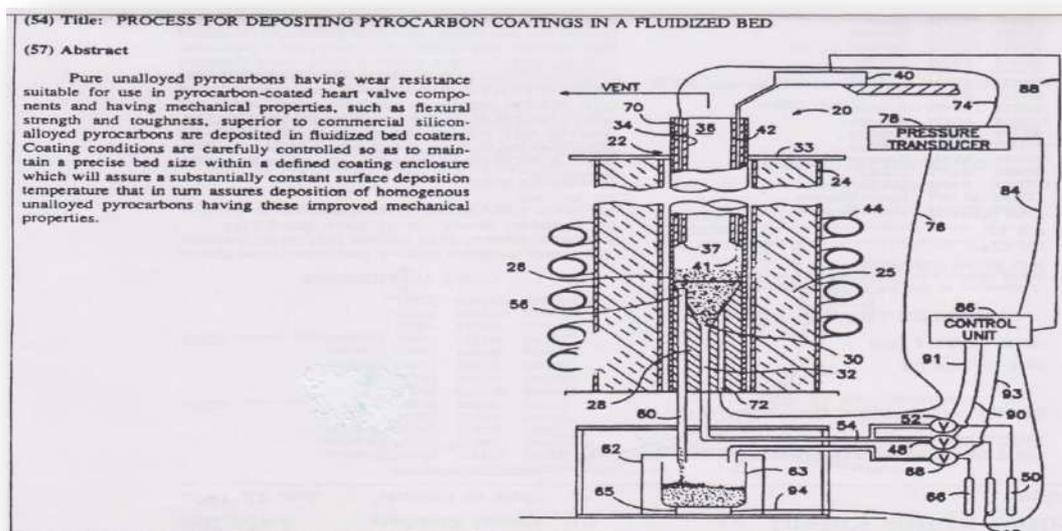
En effet si il a une structure de base graphitique, sa texture en fait un matériau isotrope mais avec une densité très élevée de 2,2 (comparée à 1,5 pour un carbone isotrope de type vitreux). Sa porosité intrinsèque est donc faible et ceci implique un mode de croissance original [1].

Il est obtenu dans des conditions très particulières, en lit fluidisé vers 1350 - 1400°C, « basse température » par rapport au pyrographite. L'application visée était celle des réacteurs nucléaires à gaz haute température (HTGR). Ce mode de dépôt en lit fluidisé avait pour but initial l'obtention d'un revêtement étanche sur des petites billes de matière fissile constituant le lit fluidisé [2].Ce mode de dépôt a ensuite été appliqué à des objets suffisamment petits pour rester en mouvement dans le lit fluidisé.

Initialement obtenu et étudié (dans les années 60- 70) pour des applications en génie nucléaire (par General Atomics et le CEA) sa plus grande utilisation aura en fait été en tant que biomatériau, en particulier comme revêtement sur valves cardiaques mettant en avant ses propriétés d'hémocompatibilité [3].

Une société (Bio profile) spin off du CEA, a commercialisé aussi des implants d'articulation de doigts et de scaphoïde.

Le cout et la limite en taille des pièces ont limité le développement de ces applications prothétiques.



[1]Transmission  
electron microscopy  
of PyC deposited in a fluidized bed .

J.L.Kaae and al. CARBON 1972, vol 10,pp. 701-709

[2] Préparation en lit fluidisé de pyrocarbone massifs. A. Auriol et al. CARBON 1966 vol.4. pp. 509-529

[3] Carbon biomedical devices. J.C. Bokros. CARBON 1977. Vol 15pp. 355-371

## Caractérisations structurales et microtexturales de fibres de carbone ex-cellulose

Lamiaie Oulanti<sup>1,2\*</sup>, Nathalie Mathieu<sup>1</sup>, Fabienne Warmont<sup>1</sup>, Sylvie Bonnamy<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ICMN, CNRS, Université d'Orléans, 1b rue de la Férollerie - 45071 Orléans Cedex 2

<sup>2</sup> IRT Jules Verne - 44340 Bouguenais

(\*email : lamiae.oulanti@cnrs-orleans.fr)

Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet FORCE (Fibre Optimisée Réaliste de Carbone Economique) qui a pour objectif d'obtenir une fibre de carbone économique à moins de 8 €/kg, dont les performances mécaniques seraient de l'ordre de 2500 MPa en résistance à la rupture et de 250 GPa en module d'élasticité. Ce projet est piloté par l'IRT Jules Verne en collaboration avec CANOE (Centre Technologique Nouvelle Aquitaine Composites et Matériaux Avancés) et en partenariat avec un groupe d'industriels\*. Par le développement de fibres de carbone « bas coût », ce projet cible l'introduction des matériaux composites dans le secteur automobile, pour permettre un gain de poids important sur les véhicules et donc de réduire l'émission de CO<sub>2</sub>, et dans le domaine des sports et loisirs. A partir de formulations de précurseurs issus de la biomasse, tels que la lignine et la cellulose, des fibres de carbone sont élaborées par la plateforme CANOE. La cellulose étant un polymère infusible, il est indispensable d'optimiser la formulation liquide à base de cellulose pour le filage qui est réalisé par voie coagulation (CANOE). L'étude présentée se focalise sur la caractérisation des fibres ex-cellulose commerciales qui ont ensuite subi des traitements de carbonisation (1900°C) et de graphitisation (> 2000°C).

L'objectif est d'étudier la morphologie (MEB), la structure (WAXS, DEAS en MET), la texture (SAXS) et la microtexture (MET) de fibres de carbone ex-cellulose carbonisées et graphitées à différentes température afin de suivre l'évolution des caractéristiques :  $d_{002}$  (distance inter-feuillets),  $L_c$  (taille moyenne des empilements),  $N$  (nombre moyen de feuillets par empilement), orientation préférentielle des feuillets aromatiques par rapport à l'axe de fibre, porosité,...

\* Le groupe d'industriels est constitué d'Arkema, Chomarat, Faurecia, Mersen, Plastic Omnium, PSA Peugeot Citroën, Renault, Rhovyl, Total, Decathlon, en concertation avec la Plateforme de la Filière Automobile (PFA) et l'Union des Industries Chimiques (UIC).

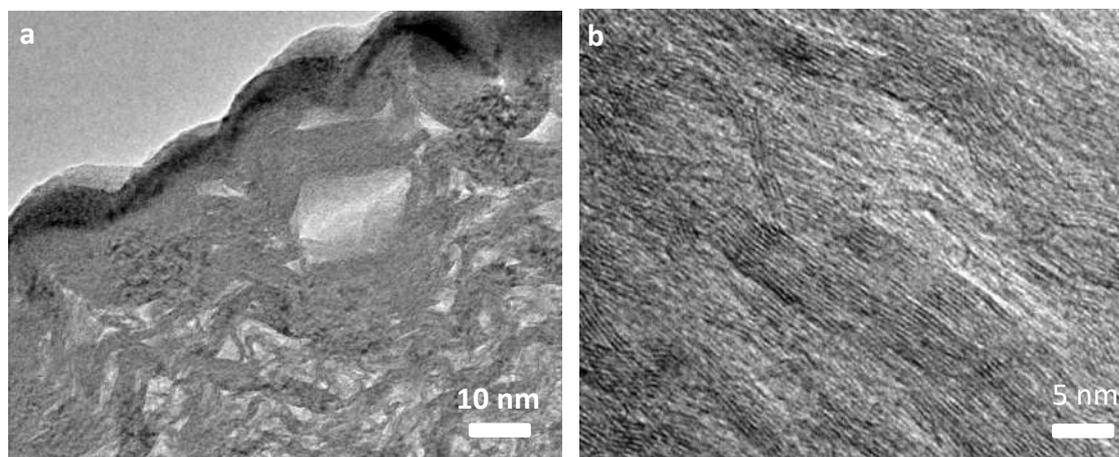


Figure 1 : Fibre de carbone ex-cellulose graphitée à  $HTT^{\circ}C > 2000^{\circ}C$ : a) section transversale, b) section longitudinale.

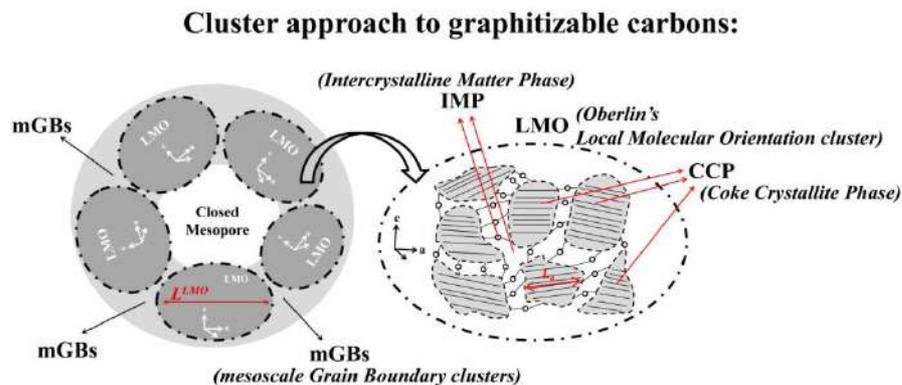
# Modéliser la graphitisabilité des carbones par la thermodynamique

Philippe Ouzilleau<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> CRCT, Polytechnique Montréal, 2900 boulevard Édouard-Montpetit, Montréal, Canada  
(\* email : philippe.ouzilleau@polymtl.ca)

La graphitisation thermique est le processus de base pour la transformation d'un matériau carboné non-graphitique en un carbone graphitique. Un carbone de ce type est un carbone graphitisable. Sous certaines conditions, la graphitisation peut ne pas résulter en la production d'un matériau graphitique. Les matériaux de carbone de ce type, dont la structure est plus complexe à modéliser, sont la grande famille des carbones non-graphitisables. Un point important est que le potentiel de graphitisation (graphitisabilité), qui distingue les carbones graphitiques des carbones non-graphitiques, est distribué de façon continue [1] et n'est pas une division binaire (graphitisable VS non-graphitisable). Monthioux [1] a démontré que la graphitisabilité se distribue des carbones graphitisables, aux carbones semi-graphitisables et finalement, aux carbones non-graphitisables. La modélisation de la graphitisabilité (et des facteurs influençant la graphitisabilité) pourrait donc permettre une meilleure compréhension de la structure interne des carbones non-graphitisables par la connaissance des différences fondamentales entre les deux extrêmes de graphitisabilité.

Il a été proposé [2] de modéliser la structure des carbones graphitisables par une approche thermodynamique de regroupement (Figure 1). Dans ce modèle, les atomes de carbone sont distribués entre deux groupes distincts: les domaines orientés de Oberlin dénommés LMOs (*Oberlin's Local Molecular Orientation clusters*) et les domaines frontaliers dénommés mGBs (*mesocale Grain Boundaries clusters*). La graphitisabilité de cette structure est mathématiquement modélisée sur la fondation du paramètre d'ordre  $\Omega$  qui régit l'effet de la température sur la graphitisation des LMOs. Pour permettre l'analyse thermodynamique, le mécanisme de graphitisation a été simplifié à une représentation phénoménologique qui propose une double dépendance de la graphitisabilité (deux facteurs de graphitisabilité). Le paramètre  $\Omega$  est centré autour de la température critique  $T_c$  ( $2550 \pm 50$  K) qui représente, dans le cadre du présent modèle, le seuil [3] de température pour la graphitisation ultime d'un carbone. La comparaison des graphitisabilités calculées et mesurées pour des carbones graphitisables, semi-graphitisables et non-graphitisables supporte le modèle et ses hypothèses.



**Figure 2: Approche thermodynamique de regroupement (cluster approach [2]) pour les carbones graphitisables. Les atomes de carbone sont divisés entre deux regroupements: les LMOs et les mGBs. À l'intérieur d'un LMO, les atomes de carbone sont présents dans deux phases: la CCP (Coke Crystallite Phase) et la IMP (Intercrystalline Matter Phase). La graphitisabilité est proportionnelle à la taille moyenne des LMOs ( $L^{LMO}$ ).**

[1] M. Monthioux, M. Oberlin, A. Oberlin, X. Bourrat, Heavy petroleum products: microtexture and ability to graphitize, Carbon 20 (1982) 167-76.

[2] P. Ouzilleau, A.E. Gheribi, P. Chartrand, Thermodynamic description of graphitizable carbons, Carbon 132 (2018) 556-64.

[3] P. Ouzilleau, A.E. Gheribi, P. Chartrand, The graphitization temperature threshold analyzed through a second-order structural transformation, Carbon 109 (2016) 896-908.

# Utilisation de films de nanotubes fragmentés en électronique flexible ultrasensible

G. Lubineau, J. Zhou, X. Xu and Y. Xin

KAUST (King Abdullah University of Science and Technology), Physical Sciences and Engineering Division, COHMAS Laboratory, 23955-6900 Thuwal, Saudi Arabia (\*email : gilles.lubineau@kaust.edu.sa)

Il est désormais courant de concevoir des capteurs de déformation flexibles en utilisant différents types de nanoparticules : nanoparticules métalliques ou nanotubes de carbone (NTC) par exemple. Toutefois, la conception de capteurs de déformation fiables pouvant opérer durablement sur une très large gamme de déformation (jusqu'à 50%) et offrant une très haute sensibilité reste difficile.

Nous concevons ici des capteurs de déformation affichant une sensibilité élevée et pouvant opérer à des niveaux de déformation élevés en introduisant volontairement un réseau de fissures transverses dans un film (ou « papier ») de NTCs. Les fissures sont normalement considérées comme des éléments indésirables car portant atteinte aux propriétés mécaniques et électriques des structures. Cependant, si ces fissures peuvent être contrôlées, elles peuvent potentiellement être utilisées pour des applications de détection mécanique. Les fissures ainsi introduites jouent un rôle majeur dans le mécanisme piézoélectrique de détection de la déformation.

Notre technologie repose sur l'utilisation de papiers de NTC micro fissurés et intégrés dans un substrat polymère hautement flexible et extensible. Dans un premier temps, ces composites sont sollicités mécaniquement afin d'introduire un réseau contrôlé de fissures. Deux phases de détection majeures peuvent alors être distinguées : (1) pour les faibles déformations, le mécanisme majeur est l'augmentation de résistivité engendrée par l'ouverture progressive des différentes fissures (2) lorsque les fissures sont totalement ouvertes, une conductivité résiduelle est assurée par l'interface délaminée, au niveau de laquelle subsiste un réseau plan de NTCs. Cette technologie peut opérer jusqu'à une elongation de 50%, avec un facteur de jauge supérieur  $10^7$  et est robuste jusqu'à 10.000 cycles.

Nous commençons par décrire la stratégie de détection caractéristique de ce capteur. Nous identifions ensuite les paramètres clés utilisés pour créer une structure optimisée assurant à la fois une faible résistance initiale, une linéarité du signal observé et une forte sensibilité. Notre concept pourrait facilement être étendu à d'autres nanomatériaux conducteurs, ouvrant la voie au développement de capteurs de très hautes performances.

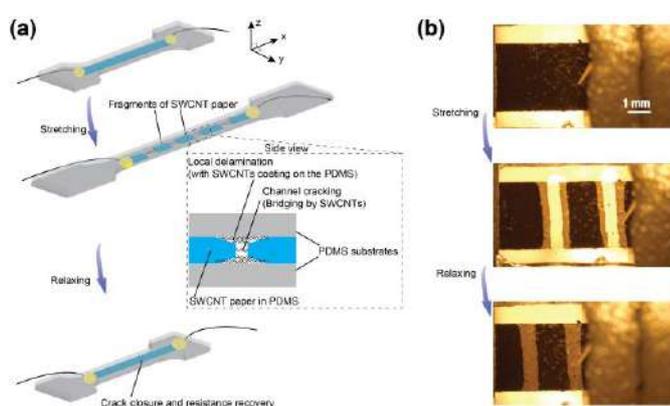


Fig. 1. Stratégie de fabrication d'un capteur de déformation à haute sensibilité par fragmentation d'un papier de NTCs dans un substrat PDMS (a) Schéma de la fragmentation du papier dans un substrat élastique (b) Microscopie de la fragmentation d'un papier de 45 microns d'épaisseur étiré à 50%.

## Références

- [1] Saleh, M. N.; Lubineau, G. Sol. Energ. Mat. Sol. C . 2014, 130, 199–207.
- [2] Y. Xin, J. Zhou, X. Xu and Gilles Lubineau (2017). Laser-engraved carbon nanotube paper for instilling high sensitivity, high stretchability, and high linearity in strain sensors. Nanoscale, 9, 10897 - 10905

# Diffraction de Rayons X sur des carbones : de la modélisation à l'expérience

P. Puech,<sup>1</sup> A. Dabrowska,<sup>2</sup> N. Ratel-Ramond,<sup>1</sup> G. Vignoles,<sup>3</sup> M. Monthieux<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CEMES, Université de Toulouse, CNRS, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse, France

<sup>2</sup> Faculty of chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland

<sup>3</sup> CNRS, Lab Composites ThermoStruct, UMR5801, 3 Allée Boétie, F-33600 Pessac, France  
(\*email : pascal.puech@cemes.fr)

L'extraction de la taille des cristallites à partir des diffractogrammes X est une tâche difficile en raison de la complexité apportée par la périodicité 2D dans les carbones non graphités. Les empilements purs turbostratique et Bernal sont bien connus mais les fonctions d'ajustement associées aux empilements turbostratiques ne sont pas disponibles. Dans cette étude, nous expliquons en détail comment obtenir des fonctions paramétrées capables de s'adapter facilement à toutes les données expérimentales de rayons X. Par rapport à la littérature, nous montrerons qu'il est nécessaire de considérer différentes séquences d'empilements au sein d'une même cristallite, et notamment les paires AB qui conduisent à une forme très particulière qui n'est pas intermédiaire entre le signal des empilements turbostratique et Bernal.

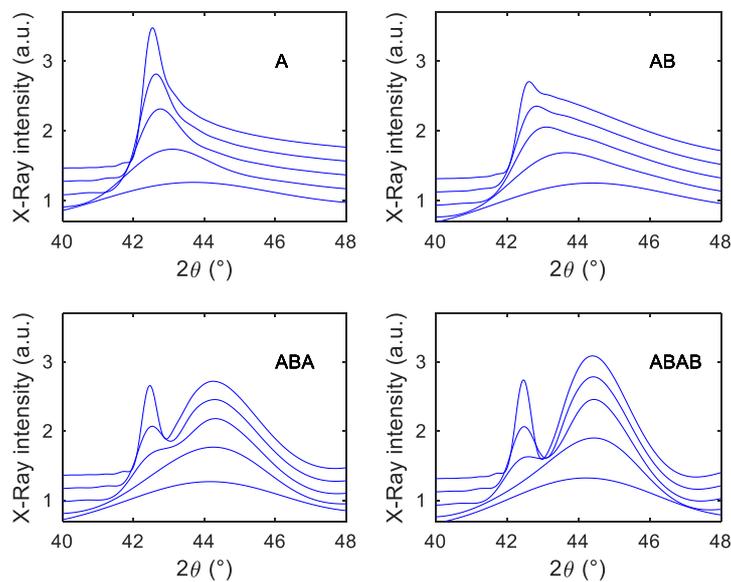


Figure 1 : Diffractogramme dans la région 10 et 101 pour  $L_a$  correspondant (de bas en haut) à 2, 4, 8, 12, et 20 nm. A : turbostratique, AB : paire en empilement Bernal, ABA et ABAB : graphitiques, en empilement Bernal.

Nous appliquerons notre approche à plusieurs séries de carbones : des pyrocarbones et des coques de brai et discuterons les résultats.

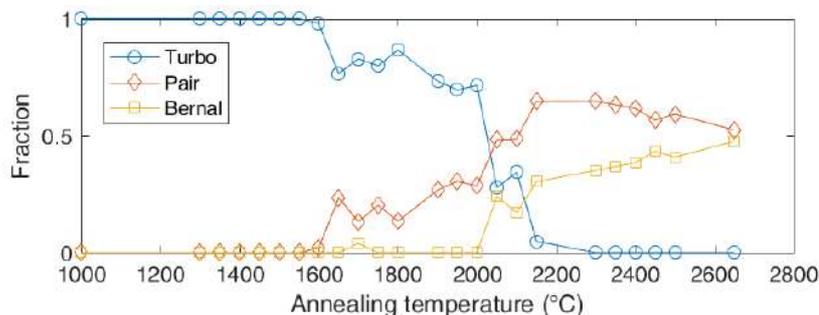


Figure 2 : Composition de coques de brai recuits à différentes température : proportion des 3 composantes structurales : turbostratique, paire AB, et graphitique.

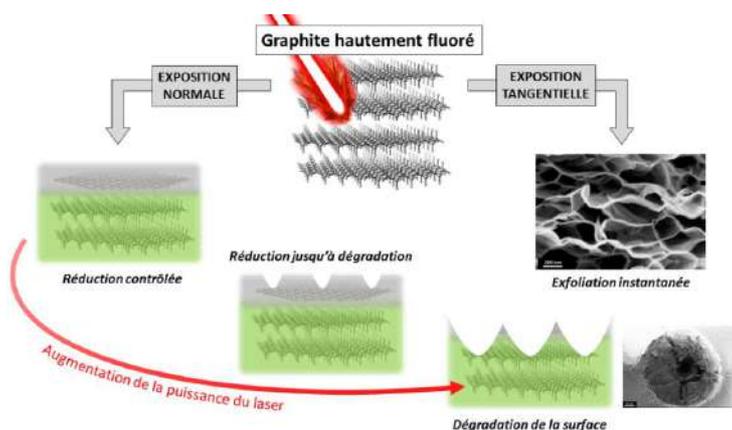
# Interactions entre graphite fluoré et laser femtoseconde : de la réduction contrôlée à l'exfoliation instantanée

Michael Herraiz<sup>1</sup>, Nicolas Batisse<sup>1\*</sup>, Marc Dubois<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), 63178 AUBIERE Cedex  
(\* email : nicolas.batisse@uca.fr)

Chaque méthode de synthèse de graphène possède intrinsèquement des limites liées au procédé de fabrication, tant au niveau de la qualité du matériau que du coût de production à l'échelle industrielle. Récemment, pour se rapprocher du monofeuillet idéal tout en produisant une quantité suffisante pour envisager son utilisation à grande échelle, l'oxyde de graphène s'est imposé comme un précurseur de choix. S'en est suivi le développement de méthodes de réduction efficaces, comme l'irradiation laser, largement étudiée depuis quelques années [1]. Néanmoins, la fonctionnalisation en surface demeure relativement difficile à contrôler à cause de la présence d'un panel large de groupements oxygénés résiduels. Afin de surmonter cette fonctionnalisation multiple, tout en conservant une modulation originale de certaines propriétés physico-chimiques du matériau, le graphite hautement fluoré constitue une alternative intéressante.

Ici, nous étudions l'interaction entre ce type de précurseurs, présentant une pluralité de fonctions nettement plus limitée puisque seuls des groupements C-F, CF<sub>2</sub> et CF<sub>3</sub> peuvent exister, et une source laser femtoseconde à impulsions ultra-brèves. Tout d'abord, dans le cas de graphite fluoré synthétisé par fluoration directe d'HOPG sous fluor moléculaire gazeux, la réduction des groupements fluorés à la surface peut être contrôlée par application d'une faible densité d'énergie du laser; l'approche s'avère intéressante pour la réalisation de géométries avec des zones conductrices sur substrat isolant, notamment pour des dispositifs électroniques. En augmentant la puissance du laser, un comportement anisotrope est néanmoins observé, dépendant de l'orientation des particules sous le faisceau laser. L'incidence normale conduit à l'ablation du matériau, tandis que l'incidence tangentielle génère une exfoliation instantanée de la particule. Même avec un faisceau focalisé sur quelques micromètres et des temps d'irradiation courts de quelques centaines de millisecondes, l'exfoliation se propage sur de grandes distances (plusieurs millimètres), notamment grâce à la génération de gaz fluorés par défluoration et aux transferts d'énergie au sein du matériau sur de courtes échelles de temps. L'atmosphère utilisée pendant l'irradiation (air ou gaz neutre) influence directement ce phénomène, et les propriétés des matériaux graphéniques produits. Les résultats obtenus démontrent la synthèse de graphène fluoré avec un faible rapport F/C et possédant peu de couches.



- [1] Zhang, Y., Guo, L., Wei, S. et al., *Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction*. Nano Today, 2010. 5(1): p. 15-20.

# Etude des propriétés optiques des matériaux nanoporeux carbonés par réflectance diffuse

Getaneh Gesesse\*, Vânia Lourenço, Conchi Ania

CEMTHI CNRS UPR 3079, Université d'Orléans, 45071, Orléans, France

(\* email : getaneh-diress.gesesse@cnrs-orleans.fr)

Les matériaux carbonés nanoporeux ont été récemment utilisés comme additifs et catalyseurs dans des applications photochimiques [1,2] avec des résultats très satisfaisants dans le domaine des procédés avancés d'oxydation pour la décomposition de polluants. Des photocatalyseurs hybrides, à base de matériaux carbonés et de mélanges avec des semi-conducteurs inorganiques, ont permis d'améliorer la cinétique de dégradation des composés organiques par rapport aux semi-conducteurs classiques comme le  $\text{TiO}_2$ . Ces études ont montré que la composition des carbonés nanoporeux (avec des groupes de surface photoactifs capables d'agir comme capteurs du rayonnement UV et visible) ainsi que la taille des pores et la présence d'un réseau de pores interconnectés constituent les paramètres clés pour optimiser les performances photochimiques des photocatalyseurs.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre de l'étude des propriétés optiques des matériaux carbonés par des mesures d'absorption dans la gamme UV-visible, qui permet d'établir un lien avec leurs propriétés optoélectroniques et structurales. Les mesures d'absorption ont été effectuées par spectroscopie de réflectance diffuse entre 185-800 nm en mélangeant les matériaux sous forme de poudre avec du sulfate de baryum. Les résultats ont montré les limitations de l'équation de Tauc [3] résultant des différentes approximations mathématiques effectuées pour déterminer la valeur de la bande interdite  $E_g$  des semi-conducteurs et des matériaux carbonés nanoporeux. Néanmoins, le mélange avec du  $\text{BaSO}_4$  a permis l'obtention de mesures optiques des matériaux carbonés nanoporeux, malgré la forte absorption de la matrice de carbone. Des gaps optiques entre 1,8-2,5 eV ont été obtenus, similaires aux valeurs publiées pour des matériaux carbonés amorphes [4-6].

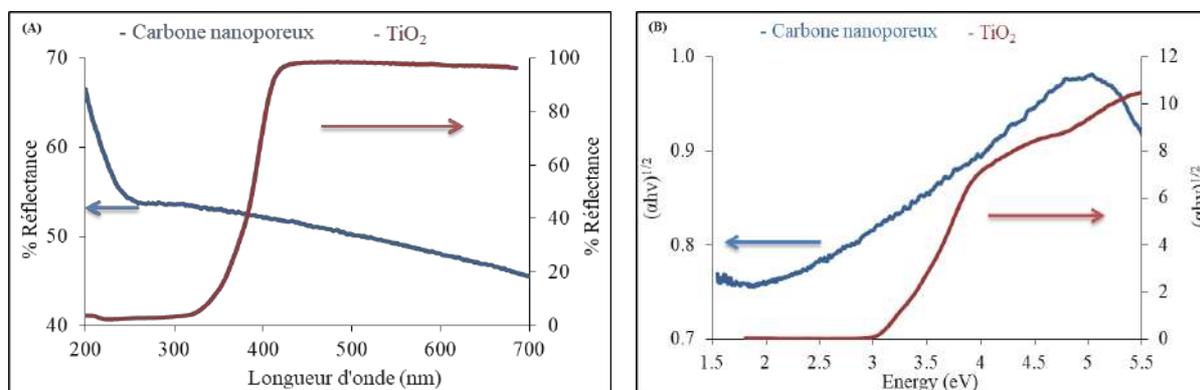


Figure 1 : Spectres d'absorption dans la gamme UV-visible (A) et tracés de Tauc (B) d'un matériau nanoporeux carboné et un semiconducteur. Les droites correspondent aux extrapolations linéaires qui permettent d'extraire le gap optique par la méthode proposée par Chan et al [7].

## References

- [1] Gomis-Berenguer A, Velasco LF, Velo-Gala I, Ania CO, J. Colloid Interf. Sci. 490 (2017) 879.
- [2] Carmona RJ, Velasco LF, Maruino V, Laurenti E, Ania CO, Frontiers in Materials 3 (2016) 1.
- [3] Tauc J, Grigorovici R, Phys. Status Solidi, 15, (1966) 627-637.
- [4] Dischler B, Bubbenzer A, Koidl P, Appl. Phys. Lett 1983, 42, 636-639.
- [5] Robertson J, O'Reilly EP, Physical Review B 35 (1987) 2946-2957.
- [6] M.-L. P Theye, V. Paret, Carbon 40 (2002) 1153-1166.
- [7] Chan GH, Deng B, Bertoni M, Ireland JR, Hersam MC, Mason TO, Van Duyne RP, Iberset JA, Inorg. Chem. 45 (2006) 8264-8272.

## Électrodes à base de nano-composites carbone-ciment : Science et Applications pour réduire l'empreinte écologique du béton en lui donnant des nouvelles fonctionnalités

Katerina Ioannidou<sup>1,2</sup>, Nicolas Chanut<sup>1</sup>, Thibaut Divoux<sup>1,2</sup>, Rénal Backov<sup>1</sup>, Franz-Josef Ulm<sup>2</sup>  
and Roland J. - M. Pellenq<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> <MSE>2, the joint MIT / CNRS / Aix-Marseille University laboratory, MIT, 77 Massachusetts Avenue, Cambridge, 02139, MA, USA

<sup>2</sup> Department of Civil and Environmental Engineering, MIT, 77 Massachusetts Avenue, Cambridge, 02139, MA, USA

<sup>3</sup> Centre Interdisciplinaire des Nanosciences de Marseille, CNRS / Aix-Marseille Université, Campus de Luminy, 13288 Marseille, cedex 09, France

En raison d'une empreinte écologique non-négligeable lors de sa fabrication (de 5 à 10% des émissions industrielles de CO<sub>2</sub>), le ciment est confronté à un avenir incertain. Cependant, grâce aux avancées en science et en ingénierie des nano-composites, le ciment peut acquérir aujourd'hui un potentiel nouveau pour contribuer au développement durable si, outre ses propriétés intrinsèques en termes de résistance mécanique, de nouvelles fonctionnalités (de type super-condensateur par exemple) lui étaient ajoutées permettant aux éléments structuraux d'un bâtiment (poutres, planchers, etc..) de stocker l'énergie électrique.

Nous rapportons ici la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle famille de nano-composites ciment-carbone nanoporeux, conducteurs d'électrons et capables de stocker l'énergie électrique. Tout d'abord, la préparation de ces matériaux et leurs propriétés conductrices électriques seront discutées. Une caractérisation complète de ces matériaux a été menée en utilisant une grande variété de techniques telles que (i) la physisorption de N<sub>2</sub>@77 K pour étudier l'effet des nanoparticules de carbone sur la porosité globale de la pâte d'hydrate de ciment, (ii) des techniques spectroscopiques (Raman, IR) pour comprendre l'interface entre la matrice de ciment et les particules nanoporeuses de carbone dans le matériau composite (iii) la nano-tomographie pour évaluer la distribution des nanoparticules de carbone dans la matrice cimentaire. Enfin, des techniques de nano-indentation sont utilisées pour évaluer les propriétés mécaniques (dureté, module d'élasticité et de fluage). Des simulations méso-échelle de type Monte-Carlo Grand-Canonique permettent de comprendre la distribution 3D-percolante des nano-grains de carbone dans réseau de pores capillaires de la matrice cimentaire.

D'autres applications d'un tel ciment conducteur électronique seront également évoquées, notamment concernant le développement d'unités de dessalement de l'eau, l'exploitation de l'effet Joule et de l'hydrophobicité pour la protection du béton au regard des cycles de gel/dégel et de la réaction alcali-silica.

## Elaboration de mousses de graphène dopé à l'azote

Lilian Moumaneix<sup>1\*</sup>, Sébastien Fontana<sup>1</sup>, Sébastien Cahen<sup>1</sup>, François Lopicque<sup>2</sup>, Claire Hérold<sup>1</sup>

<sup>1</sup> IJL CNRS UMR 7198, Université de Lorraine, 2 allée André Guinier 54000 Nancy

<sup>2</sup> LRGP CNRS UMR 7274, 1 Rue Grandville 54001 Nancy

(\*email : [lilian.moumaneix@univ-lorraine.fr](mailto:lilian.moumaneix@univ-lorraine.fr))

La mousse de graphène est un matériau innovant de par ses propriétés combinant celles du graphène (conduction électrique et thermique, résistance chimique et mécanique) à celles d'une structure 3D microporeuse dont la surface spécifique est supérieure à 2000 m<sup>2</sup>/g [1].

Ce matériau issu d'études récentes [2] est élaboré à partir d'une réaction solvothermale, une méthode bottom-up encore peu reportée dans la littérature concernant les matériaux carbonés. Les réactifs généralement utilisés sont l'éthanol et le sodium, du fait de leur abondance, de leur faible toxicité et de leur coût très peu élevé. Ces réactifs sont placés dans un réacteur fermé sous une pression de 200 bar et chauffés à 220 °C pendant 72 h [1, 2]. Dans ces conditions, l'éthanol passe à l'état supercritique ce qui modifie son comportement physicochimique et permet la formation d'une structure clathrate constituée d'une coquille d'éthanolate de sodium piégeant de l'éthanol n'ayant pas réagi. Une étape de pyrolyse permet de décomposer ces clathrates, ne laissant qu'une structure carbonée microporeuse, constituée de feuillets de graphène froissés.

Plusieurs études ont montré la possibilité et le potentiel du dopage des matériaux graphéniques avec des hétéroatomes, notamment l'azote, pour optimiser et adapter les propriétés à une application visée (électrocatalyse, capteur, stockage électrochimique, biologie, ...). Plus spécifiquement, dans le cas de la pile à combustible de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), l'utilisation de ce matériau pour catalyser les réactions d'ORR (OxygenReductionReaction) serait un véritable atout pour la démocratisation de ces dispositifs. Des simulations [3] ont montré que l'ajout d'atomes d'azote dans la structure hexagonale du graphène permettrait de catalyser ces réactions. En effet, la différence d'électronégativité entre l'azote et le carbone permet une redistribution partielle des charges électriques des atomes, ce qui serait favorable à l'adsorption des molécules de dioxygène.

Des essais actuellement en cours à l'Institut Jean Lamour à Nancy ont montré qu'il était possible d'obtenir une mousse de graphène cristallisé contenant une proportion d'azote comprise entre 0,5 et 1,2% at.. Un mélange d'éthanol et d'éthanolamine a été utilisé pour la réaction solvothermale, la fonction amine agissant comme une source d'atomes d'azote. Elle est menée entre 220 °C et 320 °C sous une pression de 200 bar. La pyrolyse sous flux de diazote est effectuée à 850 °C pendant 4h. La caractérisation par microscopie électronique en transmission des poudres obtenues a permis de montrer que les particules se présentaient sous forme de mousses poreuses de taille micrométrique, plus ou moins cristallisées en fonction de la température de la réaction solvothermale (Figure 1).

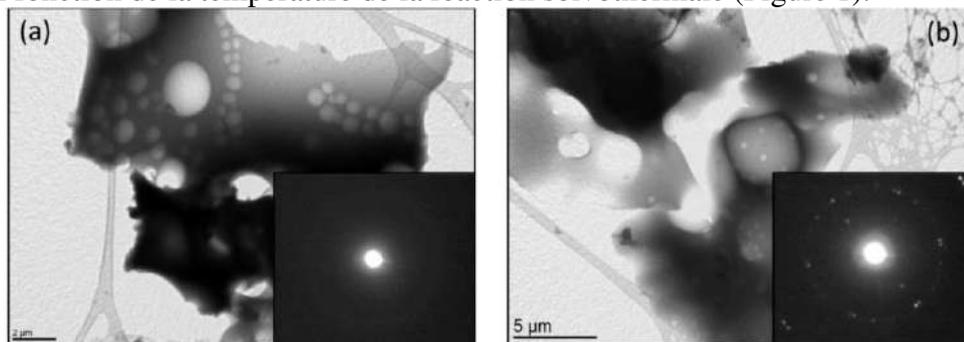


Figure 1 : Images MET des mousses de graphène dopé issues des produits des réactions solvothermales à 220°C (a) et 320 °C (b)

[1] L. Speyer, F. Sébastien, S.Cahen, J. Ghanbaja, G.Medjahdi, C. Hérold, Solid State Sciences, 50, 2015, 42-51

[2] M. Choucair, P.Thordarson, J.A. Stride, Nature Nanotechnology, 4, 2009, 30-33

[3] L. Zhang, Z. Xia, J. Phys. Chem., 115, 2011, 11170-76

# Modélisation stochastique de la condensation capillaire dans des xérogels de carbone

Cedric J. Gommès<sup>1\*</sup>, Anthony P. Roberts<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, Université de Liège, 3 allée du Six Août, 4000 Liège, Belgique

<sup>2</sup> School of Mathematics and Physics, The University of Queensland, Brisbane QLD

4072, Australie

(\*email : [cedric.gommès@uliege.be](mailto:cedric.gommès@uliege.be))

La première discussion de la condensation capillaire date des travaux de Lord Kelvin à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle [1], et elle a été suivie par de nombreux développements théoriques et expérimentaux tout au long du XX<sup>ème</sup> siècle. De manière peut être surprenante, il fallut attendre le tournant du XXI<sup>ème</sup> siècle, et le développement de matériaux mésoporeux ordonnés, pour que les théories existantes soient confrontées pour la première fois à des expériences effectuées sur des matériaux ayant les mêmes structures idéales (des pores cylindriques) que les modèles existants. Ces travaux ont globalement validé le contenu physique des théories, mais ils ont également révélé l'importance du désordre géométrique [2]. Or, la plupart des matériaux mésoporeux d'intérêt pratique sont extrêmement désordonnés.

Nous présentons une analyse stochastique de la condensation capillaire dans des xérogels de carbones, qui vise à comprendre l'influence de la structure désordonnée de ces matériaux sur leurs propriétés d'adsorption. La structure poreuse des xérogels est modélisée sur base de données de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), à l'aide d'un modèle classique de champ aléatoire Gaussien seuillé (Figure 1 et [3]). L'originalité de notre approche tient à une généralisation multiphasique de ce modèle, qui nous permet de décrire à la fois le matériau poreux et la structure du condensat dans les pores [4]. Les paramètres du modèle fournissent alors une approximation à faible dimensionnalité de l'espace de configuration du système. Les prédictions du modèle sont globalement en accord avec les expériences (Figure 2), mais elles remettent en question certaines conceptions sur l'origine de l'hystérèse d'adsorption/désorption dans ces matériaux.

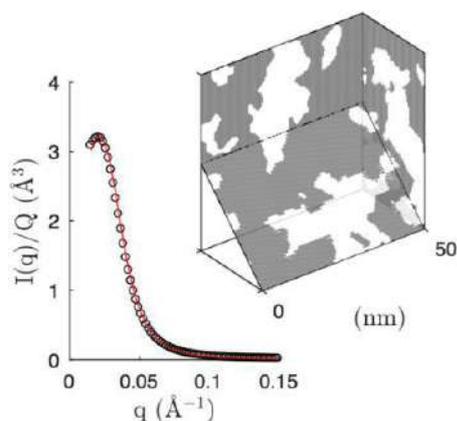


Figure 1 : Spectre SAXS du xérogel de carbone, et réalisation du modèle de structure poreuse par champ aléatoire seuillé.

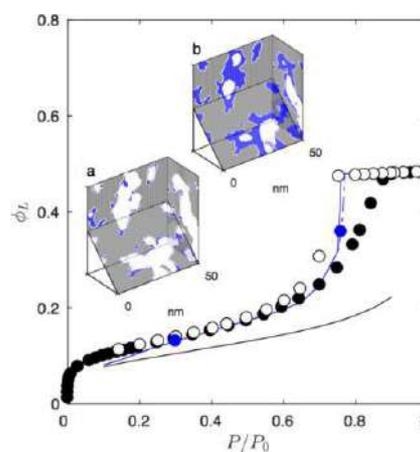


Figure 2 : Isotherme d'adsorption d'azote calculée sur base de la structure obtenue par SAXS (courbe bleue) ainsi que les valeurs expérimentales pour l'adsorption (•) et la désorption (o). Les cartouches illustrent la structure du condensat.

[1] W. Thomson, *Philos. Mag.* 42 (1871) 448 ;

[2] D. Wallacher et al., *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 195704 ;

[3] P. Levitz, *Adv. Coll. Interf. Sci.* 76 (1998) 71 ;

[4] C.J. Gommès et A.P. Roberts, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, soumis.

## Résumé en vue d'une communication au congrès annuel de la Société Francophone d'Étude des Carbones.

Carolina del Mar Saavedra Rios<sup>1</sup>, Virginie Simone<sup>2</sup>, Loïc Simonin<sup>2</sup>, Sébastien Martinet<sup>2</sup>,  
Capucine Dupont<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DEHT, LM 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 9, France. [Carolina.saavedra@cea.fr](mailto:Carolina.saavedra@cea.fr)

<sup>2</sup> CEA, LITEN, DEHT, LM. 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 09, France.

<sup>3</sup> IHE Delft Institute for Water Education, Department of Environmental Engineering and Water Technology, Delft, the Netherlands.

### Biochars issus de diverses biomasses comme précurseurs de carbones durs pour les anodes de batterie Na-ion.

Parmi les options d'anodes Na-ion envisagées, le carbone dur est considéré comme le matériau le plus viable. Mais le coût de production du carbone dur commercial reste plus élevé que celui du graphite [2]. En effet, les carbones durs sont principalement synthétisés à partir de précurseurs organiques de types résines phénoliques. Récemment l'utilisation de précurseurs provenant de la biomasse, ont montré des résultats prometteurs, avec des performances comparables voire meilleures que celles de carbones durs commerciaux [1], [4]. Les biomasses dites « sèches », composées principalement par de la cellulose, hémicellulose et lignine et ayant un taux d'humidité inférieur à 60 %, ont la particularité d'avoir un taux d'oxygène élevé, propriété importante du précurseur pour empêcher la graphitisation du matériau [3]. En parallèle, l'intérêt pour la valorisation des produits solides de la pyrolyse de biomasse, dit *biochars*, est croissant pour des applications dans l'agronomie ou en filtration de l'eau ou des gaz. Néanmoins, leur utilisation comme matériau actif dans les systèmes électrochimiques permettrait d'atteindre de plus hautes valeurs ajoutées.

Cependant, les études sur le carbone dur issu de la biomasse ne sont pas systématiques, et ne considèrent pas la variabilité des espèces de biomasses et ses différentes propriétés qui peuvent donner des carbones durs avec des comportements en cyclage très différents.

Afin d'analyser la relation entre les différentes propriétés des biomasses et la performance des carbones durs, une étude avec 4 biomasses représentatives de la France a été développée. Les biomasses choisies sont : le pin (bois résineux), le frêne (bois feuillu), le miscanthus (culture énergétique) et la paille de blé (déchet agricole de céréales). Les biomasses ont été pyrolysées à 1400 °C pendant une heure avec une rampe de 200 °C/h. La diffraction de rayons-X et la mesure de la surface spécifique par BET ont été effectuées pour chaque échantillon. Les carbones durs obtenus ont été enduits comme électrode avec une formulation de 80 % de matériau actif, 10 % d'additif liant et 10 % de noir de carbone comme additif conducteur. L'électrolyte utilisée est une préparation de 1 M NaPF<sub>6</sub> dans un mélange 1 : 1 de carbonate d'éthylène (EC) et carbonate de diméthyle (DMC) avec 1,5 % de carbonate de fluoréthylène (FEC). Pour tester les électrodes, des piles boutons 2032 ont été assemblées dans une boîte à gants sous argon. Un test galvanostatique a été effectué entre 0 et 3 V avec une floating de 10 mV en fin de décharge.

Les résultats montrent qu'il y a des différences entre les carbones durs testés, en matière de structure et en cyclage. Le pin donne l'anode la plus performante avec une capacité réversible pour le premier cycle de 323,8 mAh.g<sup>-1</sup> et une efficacité coulombique initiale de 85 %. Par contre, la paille de blé a la performance la moins élevée avec une première capacité réversible de 224,4 mAh.g<sup>-1</sup> et une efficacité coulombique initiale de 65 %. Il semblerait que le contenu en cendres, c'est-à-dire le contenu en éléments inorganiques de la biomasse, impact sur les performances électrochimiques du carbone dur final. Ainsi, le pin qui a le contenu en cendre le plus faible a les meilleures performances. De plus, le fait qu'une augmentation de surface spécifique implique une plus grande perte de capacité réversible a été confirmé.

Même si les résultats nous donnent une première notion de l'importance de l'influence des propriétés de la biomasse sur les performances des carbones durs, des études plus approfondies sont nécessaires pour quantifier ces influences. Ces études sont en cours de réalisation par notre équipe.

[1] E. Irisarri, A. Ponrouch, and M. R. Palacin, "Review—Hard Carbon Negative Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 14, pp. A2476–A2482, Jan. 2015.

[2] C. Pillot, "The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2014-2025," Avicenne Energy, 32nd INTERNATIONAL BATTERY SEMINAR & EXHIBIT, 2015.

[3] R. E. Franklin, "Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons," *Proc R Soc Lond A*, vol. 209, no. 1097, pp. 196–218, Oct. 1951.

[4] "C | Free Full-Text | Recent Progress in Design of Biomass-Derived Hard Carbons for Sodium Ion Batteries | HTML." [Online]. Available: <http://www.mdpi.com/2311-5629/2/4/24/htm>. [Accessed: 28-Nov-2017].

# Bonding in (C<sub>x</sub>F)<sub>n</sub> materials from the electronic analysis of DFT calculations

S. Radescu<sup>1\*</sup>, C. Cavallari<sup>2</sup>, M. Herraiz<sup>3</sup>, M. Dubois<sup>3</sup>, N. Batische<sup>3</sup> and V. Pischedda<sup>4</sup>

<sup>1</sup>IMN, Universidad de La Laguna, 38205 Tenerife, Spain; ANR-10-LABX-0064/ ANR-11-IDEX-0007, France;  
<sup>2</sup>2ICMCB-CNRS, 33608 Pessac, France; 5 ESRF, 38043, Grenoble, France;  
<sup>3</sup>3ICCF, Université Blaise Pascal, UMR CNRS 6296, 63177, Aubière, France;  
<sup>4</sup>4ILM, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, 69622, Villeurbanne, France;  
(\*email: [hradescu@ull.edu.es](mailto:hradescu@ull.edu.es))

We explore the mechanism of hybridization as a function of the F/C ratio in (C<sub>x</sub>F)<sub>n</sub> materials [from 25% fluorination (graphite-fluoride (C<sub>4</sub>F)<sub>n</sub>) to full fluorination (fluorinated graphene (CF))]. Working within the ab-initio framework of the density functional theory (DFT) and taking into account van der Waals corrections to the total energy, we have undertaken an analysis of (C<sub>4</sub>F)<sub>n</sub>, (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub> and (CF) fluorinated compounds, considering in particular two structures with (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub> stoichiometry and sp<sup>3</sup> and sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup> hybridization types, respectively, whereas for the (C<sub>4</sub>F)<sub>n</sub> stoichiometry we have considered the case of fluorine intercalation in which the F atoms bind at a single-sided fluorinated positions [1,2].

To understand the character of the C-C and C-F chemical bonds we present a study of the projected electron localization function (ELF) along the C-F and C-C bonds; the projected density of states (PDOS), and the analysis of the charge distribution for different coverages of F on the different proposed structures. From this study we conclude that, in general, the character of the C-C chemical bonds in (C<sub>x</sub>F)<sub>n</sub> is markedly covalent, with semi-covalent (semi-ionic) character for C-F. Otherwise, as the degree of the F-to-C ratio increases, the covalent pi-like character of C-C bonds decrease and disappear for full coverage. For CF (100% coverage), all bonds are sigma type (for C-C and C-F). The comparison of the calculated PDOS at 25% and 100% fluorine coverage shows substantial differences at the top of the valence band and conduction bands, the contribution of C-px+py orbitals and C-pz orbital being quite different. At 25% coverage we observe a prominent peak of C-pz orbitals of non-fluorinated neighboring C atoms at the edge of the valence band indicating pi-bond, whereas in the case of 100% coverage we observe the loss of this peak, and there is a significant hybridization of C-pz states and C-px+py orbitals. The theoretical results are in good agreement with the available experimental results [3,4,5].

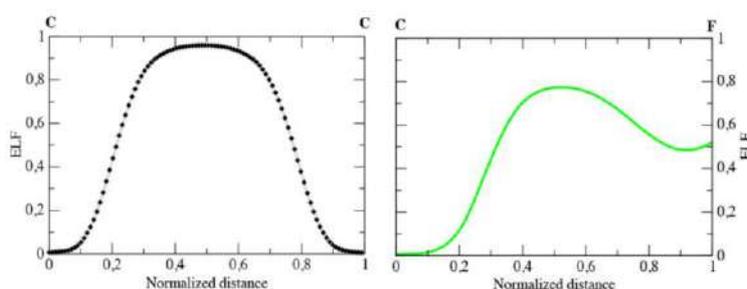


Figure 1: ELF profile

- [1] Sato Y, Itoh K, Hagiwara R, Fukunaga T, Ito Y. On the so-called ‘semi-ionic’ C–F bond character in fluorine–GIC. *Carbon*. 2004; 42(15):3243–9.
- [2] Han SS, Yu TH, Merinov BV, van Duin ACT, Yazami R, Goddard WA. Unraveling Structural Models of Graphite Fluorides by Density Functional Theory Calculations. *Chem Mater*. 2010; 22(6):2142–54.
- [3] Pischedda V, Radescu S, Dubois M, Batische N, Balima F, Cavallari C and Cardenas L. Experimental and DFT high pressure study of fluorinated graphite (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub>. *Carbon*. 2017; 114: 690-699
- [4] Pischedda V, Radescu S, Dubois M, Cavallari C, Batische N and Balima F. Fluorine-graphite intercalation compound (C<sub>4</sub>F)<sub>n</sub> at high pressure: Experimental and theoretical study. *Carbon*. 2018; 127: 384-391
- [5] C. Cavallari, S. Radescu, M. Herraiz, M. Dubois, N. Batische and V. Pischedda (to be published).

## Adsorbants hybrides pour le traitement de l'eau, préparés à base de chitosane et de carbone : carbone activé ou oxyde graphitique

F. Bouyhamed<sup>1,2</sup>, S. Delpeux<sup>1</sup>, F. Muller<sup>2</sup>, L. Reinert<sup>3</sup>, L. Duclaux<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ICMN, CNRS-Université d'Orléans, 45071 Orléans cedex

<sup>2</sup> ISTO, CNRS-Université d'Orléans, 45071 Orléans cedex

<sup>3</sup> LCME, Université Savoie Mont Blanc, 73000, Chambéry  
(\*email : laurent.duclaux@univ-smb.fr)

De nombreux matériaux adsorbants sont développés pour faire face à certains types de pollution aquatiques (par exemple les contaminants organiques ou les métaux) mais peu de matériaux se révèlent être des adsorbants multi-cibles. Par exemple, les minéraux argileux sont bien connus pour leurs propriétés d'échange des cations métalliques. Les carbones activés présentent une adsorption très efficace vis à vis des molécules organiques à caractère hydrophobe. Le chitosane est un biopolymère qui sous forme d'hydrogel possède des propriétés d'adsorption intéressantes par complexation vis-à-vis des cations métalliques divalents ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  etc..) grâce à ses fonctions amines et hydroxyles. L'objectif de ce travail est de développer un adsorbant hybride multi-cible capable de piéger à la fois des molécules organiques de différentes charges et des métaux cationiques.

Des billes de diamètre millimétrique de chitosane pur (CS, 100% CS) ou hybrides contenant du carbone activé (CS/AC, 46% AC), de l'oxyde graphitique (CS/GO, 30-46 % GO) ou un mélange de carbone activé et de montmorillonite (CS/AC/MM, 23% AC, 23% MM) ont été préparées à partir de la dispersion des solides dans une solution d'acide acétique (0,5 M) suivie d'une gélification dans une solution de NaOH et d'un lavage dans de l'eau distillée. Ces billes contiennent environ 85-90% d'eau et 10-15% en masse d'adsorbant sous forme d'hydrogel de chitosane dans lequel sont dispersées des particules solides. Les billes sont ensuite conservées dans l'eau ou peuvent être lyophilisées afin d'être utilisées à posteriori pour des expériences d'adsorption. Les billes contenant des hydrogels ont été caractérisées par cryo-MEB et analyse thermogravimétrique, et les billes lyophilisées par des mesures de surface spécifique BET.

Des cinétiques (200 mg d'adsorbant dans 100 mL à 1,5 mmol/L) et isothermes (5-20 mg d'adsorbant dans 100 mL à 0,2-2 mmol/L) d'adsorption du  $\text{Zn}^{2+}$ , du metoprolol (MTP, chargé +) et de l'acide clofibrique (CA, chargé -) ont été étudiées à pH = 6,5 sur les billes composites obtenues par coagulation et comparées aux propriétés d'adsorption du chitosane pur et des autres adsorbants (carbone activé, oxyde graphitique, montmorillonite) constituants des hybrides.

Les capacités d'adsorption des billes de chitosane pur sont relativement faibles vis à vis de MTP et CA ( $Q_e$  (CS-MTP) = 0,02 mmol/g), CA ( $Q_e$  (CS-CA) = 0,05 mmol/g) par rapport à celle du carbone activé. L'incorporation de carbone activé dans les billes hybrides permet d'accroître la capacité d'adsorption vis-à-vis de MTP et CA. Les billes CS/AC sont des adsorbants efficaces vis-à-vis de CA ( $Q_e$  = 21 mmol/g) et du MTP ( $Q_e$  = 26 mmol/g) grâce à des interactions hydrophobe-hydrophobe et plus généralement des interactions de Van der Waals. L'ajout de carbone activé permet d'accroître la porosité du matériau hybride ( $S_{\text{BET}}$  = 174 m<sup>2</sup>/g) et des effets synergiques sont obtenus dans les billes hybrides concernant l'adsorption de CA et de MTP. Les billes hybrides contenant de la montmorillonite CS/AC/MM possèdent une efficacité d'adsorption réduite à cause de leurs faibles porosités et des interactions entre les constituants (CS et MM) qui bloquent les sites d'adsorption.

L'incorporation d'oxyde graphitique dans les hydrogels de chitosane est très intéressante pour accroître l'adsorption des cations métalliques et des molécules organiques chargées positivement. Les capacités d'adsorption des billes hybrides CS/GO (46% OG) remarquables vis à vis de  $\text{Zn}^{2+}$  ( $Q_e$  = 31 mmol/g), et du MTP ( $Q_e$  = 138 mmol/g), sont attribuées aux nombreux sites d'adsorption de l'oxyde graphitique (groupes de surface oxygénés etc..) présents au sein des billes hybrides, qui restent accessibles aux adsorbats.

# Pyrocarbones Et Hemocompatibilite

Jacques THEBAULT \*

*Expert composites thermo structuraux (retraité)*  
(\* email : [jaco.thebault@orange.fr](mailto:jaco.thebault@orange.fr))

---

Si la bonne biocompatibilité du carbone semble intuitive et appuyée sur plusieurs siècles d'implantation sous la forme de tatouages, de nombreux travaux de recherche ont ensuite été entrepris pour valider, vérifier et si possible comprendre cette caractéristique.

Ces travaux ont bien sur pris en compte en plus l'influence de la « nature » du carbone utilisé. Ces travaux ont également pris en compte le lieu d'implantation, à savoir l'environnement biologique (os, sang, tissu mou...) qui implique aussi des besoins spécifiques en caractéristiques mécaniques : par exemple module d'élasticité par rapport aux os, ou souplesse pour des implants ou substituts vasculaires.

Dans cet exposé nous rappellerons plus spécifiquement les résultats obtenus dans le domaine cardiovasculaire.

Si la découverte de l'hémocompatibilité est la conséquence d'erreurs d'interprétation elle a conduit à la mise au point d'implants revêtus d'un pyrocarbone particulier (LTI). Cette technologie associée aux propriétés particulières de ce pyrocarbone a conduit à la réalisation et à l'implantation de plusieurs centaines de milliers de valves cardiaques [1- 2].

Sur cette base de biocompatibilité des pyrocarbones nous avons étudié et vérifié la biocompatibilité de nos matériaux composites carbone/carbone à matrice pyrocarbone laminaire.

On présentera les quelques résultats très encourageants obtenus -à l'époque 80'- dans le domaine cardiovasculaire et nous avons même été jusqu'à l'essai d'implantation d'un ventricule artificiel complet sur un veau...

Pour des raisons de stratégies industrielles ces travaux n'ont pas eu de suite, mais le potentiel biologique reste non seulement intact mais est augmenté avec le progrès des connaissances et méthodes d'analyse actuelles concernant la maîtrise des surfaces de carbone.

Par ailleurs, du côté hospitalier, le besoin en prothèses en général et en matériels vasculaires performants en particulier ne fait que croître et les fournisseurs sont essentiellement étrangers...

[1] « Protheses made of carbon »  
J.C. Bokros, R.J. Atkins, H.S. Shim, A.D.Haubold and N.K. Agarwal.  
Chemical technology Vol. 7 january 1977 pp.40-49

[2] »Carbon biomédical devices »  
J.C.Bokros  
Carbon, 1977, Vol15, pp.335-371

# When molecular science meets graphene: orchestrating multiple functions

Paolo Samorì

*ISIS, Université de Strasbourg & CNRS, 8 allée Gaspard Monge, 67000 Strasbourg, France.*

The combination of the molecular science with graphene, by mastering the supramolecular approach, allows the tuning of the dynamic physical and chemical properties of graphene, making it possible to generate multifunctional hybrid systems for applications in (opto)electronics and energy.[1] Towards this end, both covalent and non-covalent strategies can be exploited. My lecture will review our recent findings on:

(i) The harnessing of the yield of exfoliation of graphene in liquid media by mastering the supramolecular approach via the combination with suitably designed functional molecules possessing high affinity for the graphene surface, leading ultimately to the bottom-up formation of optically responsive graphene based nanocomposites for electronics. [2]

(ii) The combination of bottom-up grown copper nanowires with graphene oxide sandwiched in a layer-by-layer fashion, followed by a mild reduction in water, yielded flexible hybrid electrodes with transparencies and conductivities matching those of indium-tin oxide. As a proof-of-concept, such hybrid structures have been used as electrodes in electrochromic devices.[3]

(iii) The development of artificial heterostructure devices with a variety of different electronic and optical properties by self-assembly of atomically precise supramolecular lattices on CVD graphene. This approach made it possible to generate controllable 1D periodic potentials in the resulting organic–inorganic hybrid heterostructures.[4]

Our approaches provide a glimpse on the chemist's toolbox to generate multifunctional graphene based nanocomposites with ad-hoc properties to address societal needs in electronics and energy applications.

## References:

[1] (a) Chem. Soc. Rev. 2014, 43, 381–398 (b) Adv. Mater., 2016, 28, 6030–6051.

[2] (a) Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 10355–10361 (b) Small 2015, 11, 1691-1702. (c) Nat. Commun. 2016, 7, 11090. (d) Nat. Commun. 2016, 7, 11118.

[3] (a) Adv. Mater. 2017, in press (DOI : 10.1002/adma.201703225)

[4] Nat. Commun. 2017, 8, 14767.

## Quelques couches de graphène fortement hydrogénées

Fabrice Piazza<sup>1\*</sup>, Germercy Paredes<sup>1</sup>, Richard Wiens<sup>2</sup>, Kathleen Gough<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire des Nanosciences, Pontificia Universidad Católica Madre y Maestra, Autopista Duarte Km 1 ½, 822 Santiago de Los Caballeros, République Dominicaine*

<sup>2</sup> *Département de Chimie, Université de Manitoba, Winnipeg, Manitoba, Canada R3T2N2  
(\*email : fpiazza@pucmm.edu.do)*

L'hydrogénation du graphène présente un grand intérêt pour l'ingénierie de bandes. De relativement vastes surfaces de quelques couches de graphène hydrogénées ont été obtenues par une nouvelle méthode développée au Laboratoire des Nanosciences de la Pontificia Universidad Católica Madre y Maestra (dépôts de brevet en cours). Cette méthode pourrait être implémentée dans l'industrie. Les changements de structure induits par le procédé d'hydrogénation ont été étudiés par spectroscopie Raman (RS) et par microscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Une haute densité de défauts est révélée par RS. Les liaisons C-H sont directement détectées sur les spectres FTIR. Les images FTIR obtenues à partir de l'intensité intégrée de la bande de vibrations d'élongation C-H révèlent des liaisons C-H sur une surface de l'ordre de  $150 \mu\text{m}^2$ . La bande de vibrations d'élongation C-H se compose d'une seule contribution, centrée aux environs de  $2830 \text{ cm}^{-1}$  et attribuée au mode  $\text{Csp}^3\text{-H}$ .

# Modes de croissance et sélectivité chirale des Nanotubes de Carbone Monoparoï

Y. Magnin<sup>1</sup>, H. Amara<sup>2</sup>, F. Ducastelle<sup>2</sup>, A. Loiseau<sup>2</sup> et C. Bichara<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CINaM, CNRS and Aix-Marseille Univ. – Campus de Luminy – 13488 Marseille France

<sup>2</sup>LEM, CNRS et ONERA - 92322 CHATILLON, France

(e-mail : bichara@cinam.univ-mrs.fr)

La synthèse contrôlée de nanotubes de carbone a fait de grands progrès depuis 25 ans, mais le contrôle de la sélectivité des tubes, avec un rendement acceptable reste pour l'instant limité. Le procédé classique est le dépôt chimique en phase vapeur. Il est complexe, fait intervenir des nanoparticules (NP) (bi-)métalliques qui servent de catalyseur, et fonctionne à haute température (600 – 1200C). En liaison avec différents groupes d'expérimentateurs, nous avons développé des modèles de simulation numérique à l'échelle atomique pour comprendre certaines étapes clé du procédé. Nous avons ainsi mis au point un code de Monte Carlo, basé sur un modèle de liaisons fortes, paramétré pour les systèmes Ni-C et Pt-C, opérant dans les ensembles canonique et Grand canonique<sup>[1]</sup>.

Nous avons commencé par étudier la nucléation des tubes<sup>[2]</sup> et l'état des nanoparticules en présence de C et en température<sup>[3]</sup>. Une croissance soutenable de nanotubes n'a rien d'écologique, mais requiert un équilibre entre les tendances au mouillage et à l'encapsulation de la NP, d'une part, et la tendance inverse, démouillage et détachement, qui sont contrôlées par les propriétés interfaciales, dépendant de la fraction de carbone dissous dans la NP<sup>[4]</sup>. Cela se traduit par l'observation expérimentale de différents modes de croissance<sup>[5]</sup>, que nous savons maintenant contrôler<sup>[6-8]</sup>.

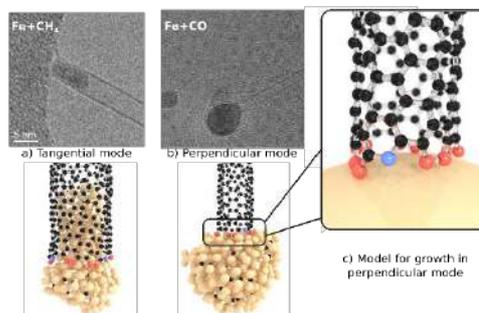


Figure 3- Modes de croissance, et base de

Dans le cas d'une croissance perpendiculaire, l'interface entre le tube et la NP se réduit à une ligne, et il est possible de développer un modèle thermodynamique reliant la structure stable du tube en contact avec la NP qui le nourrit, avec les énergies d'interfaces zigzag ( $E_{int}^Z$ ) ou armchair ( $E_{int}^A$ ) et la température. A basse température, seuls les tubes zigzag ou armchair sont stables, première surprise ... Les tubes chiraux (les autres), sont stabilisés à plus haute température par l'entropie de configuration du bord de tube en contact avec la NP. A partir de là, nous pouvons tracer des diagrammes de stabilité en fonction des énergies d'interface, à température donnée, ou en fonction de la température. Nous pouvons ainsi expliquer les distributions chirales « proches armchair » observées, et aussi comprendre leur évolution avec la température. Nous présenterons le modèle<sup>[9]</sup>, ses limites et ses perspectives.

## References:

- [1] Amara, H. *et al.* Phys. Rev. B **79**, 014109 (2009).
- [2] Amara, H. *et al.* Phys. Lett. **100**, 056105 (2008).
- [3] Magnin, Y. *et al.* Phys. Rev. Lett., **115**, 205502, (2015).
- [4] Diarra, M. *et al.* Phys. Rev. Lett., **109**, 185501 (2012).
- [5] Fiawoo, M.-F. C. *et al.* Phys. Rev. Lett., **108**, 195503 (2012).
- [6] He, M. *et al.* Carbon, **113**, 231-6 (2017) ; Nanoscale **4**, 7394 (2012).
- [7] J.-M. Aguiar-Hualde *et al.* Carbon N. Y. **120**, 226–232 (2017).
- [8] He, M. *et al.* Nanoscale (2018). doi:10.1039/C7NR09539B
- [9] Magnin, Y. *et al.* Entropy driven stability of chiral SWNTs. <https://arxiv.org/abs/1803.07350>

## Synthèse et caractérisation de nanocarbones (NTC/graphènes) recouverts de silice poreuse pour des applications biomédicales

Damien Mertz<sup>1</sup>, Vincent Fiegel<sup>1,2</sup>, Sebastien Harlepp<sup>1</sup>, Connor Wells<sup>1</sup>, Ophélie Bringel<sup>2</sup>, Benoit Van der Schueren<sup>2</sup>, Sylvie Begin-Colin<sup>1</sup>, Dominique Begin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> IPCMS-CNRS UMR 7504, Univ. de Strasbourg, <sup>2</sup> ICPEES-CNRS UMR 7515, Univ. de Strasbourg. Contact : [damien.mertz@ipcms.unistra.fr](mailto:damien.mertz@ipcms.unistra.fr)

Parmi les défis de la nanomédecine, les nanomatériaux d'ingénierie capables de combiner l'imagerie et les multi-thérapies sont nécessaires pour aborder les problèmes d'un traitement personnalisé. La conception de nanocomposites biocompatibles capables de libérer des réactifs à distance est devenue cruciale dans le domaine des nanoparticules théranostiques.[1-5] Dans ce contexte, nous avons conçu une nouvelle classe de nanocomposites répondants à la lumière du proche infra-rouge à base de matériaux carbonés revêtus de silice mésoporeuse[6]. La conception de ce type de matériaux composite poreux permet le chargement de médicament dans le but d'activer la libération de médicaments à distance. De tels nanocomposites sont capables ainsi de combiner l'administration de médicaments, la photothérapie et l'imagerie, grâce à la présence du matériau carboné.

Dans un premier temps, des nanotubes de carbone (NTC) ou des feuillets de graphène (FLG «Few Layer Graphen») ont été traités de sorte à avoir une taille adéquate pour des applications en nanomédecine. Puis, un revêtement d'une couche de silice mésoporeuse (MS) avec une épaisseur modulable a été déposée sur la surface des NTC et des FLG par un procédé sol-gel, en optimisant des paramètres tels que les quantités de précurseur, les temps de réaction....Ensuite, le chargement de médicaments dans de tels nanocomposites mésoporeux a été réalisé après avoir réalisé un revêtement d'aminopropyltriéthoxysilane (APTS) conduisant à une couche de polysiloxane contrôlée Ils ont ainsi été chargés avec un taux exceptionnel de doxorubicine (DOX - médicament anti-tumoral). (jusqu'à 2-3 fois la masse des composites)

Nous avons alors montré que de tels nanocomposites à base de nanotubes de carbone permettent de libérer la DOX à pH acide faible, à température élevée et à distance lorsqu'ils sont excités sous infrarouge proche. Ces nanocomposites peuvent trouver des applications en tant que composants de dispositifs biomédicaux innovants (implants, scaffolds...) pour la bithérapie grâce à leurs propriétés photo-thermiques combinées à leur pouvoir de délivrer des médicaments.

Dans la suite de ce travail, le dépôt de médicaments hydrophobes sur la surface des NTC (après les avoir recouvert d'une couche d'albumine du sérum humain) a été réalisée pour assurer une interface biocompatible pour relever les défis de l'ingénierie tissulaire [7].

[1] D. Mertz, P. Tan, Y. Wang, T. K. Goh, A. Blencowe, F. Caruso, *Adv. Mater.* 2011, 23, 5668-5673.

[2] D. Mertz, J. Cui, Y. Yan, G. Devlin, C. Chaubaroux, A. Dochter, R. Alles, P. Lavallo, J. C. Voegel, A. Blencowe, P. Auffinger, F. Caruso, *ACS Nano* 2012, 6, 7584-7594.

[3] D. Mertz, H. Wu, J. S. Wong, J. Cui, P. Tan, R. Alles, F. Caruso, *Journal of Materials Chemistry* 2012, 22, 21434-21442.

[4] D. Mertz, C. Affolter-Zbaraszczuk, J. Barthes, J. Cui, F. Caruso, T. F. Baumert, J.-C. Voegel, J. Ogier, F. Meyer, *Nanoscale* 2014, 6, 11676-11680.

[5] X. Wang, X., D. Mertz, C. Blanco-Andujar, A. Bora, M. Ménard, F. Meyer, G. Giraudeau, S. Bégin-Colin, S. RSC Adv. 2016, 6, 93784-93793.

[6] C. Wells, O. Bringel, V. Fiegel, S. Harlepp, B. Van der Schueren, S. Begin-Colin, D. Bégin, Mertz D., Engineering of mesoporous silica coated carbon based materials optimized for an ultra-high doxorubicin payload and a drug release activated by pH, T and NIR-light. *Adv. Funct. Mater* 2018, sous presse

[7] V. Fiegel, S. Harlepp, S. Bégin-Colin, D. Bégin, D. Mertz, Design of protein-coated carbon nanotubes loaded with hydrophobic drugs through sacrificial templating of mesoporous silica shells, *Chem Eur J.*,24 (18) 2018, 4662-4770

# POSTERS

---



## Table des matières

Etude Des Propriétés Réductrices De Frottement De Nanocarbones Poreux.....	55
Preparation De Charbons Actifs A Partir De Noyau D'olive Et Leurs Applications Pour Elimination De Mercure En Phase Gazeuse. ....	56
Valorisation d'un déchet végétal en adsorbant pour la fixation du bleu de méthylène.....	57
Etude Rhéologique d'Hydrogels à base d'Acide Methacrylique (AMA) et N-Vinylpyrrolidone (NVP). Application à la Sorption du colorant Bleu de Trisacrylamide X-GRL 300%.....	58
L'effet des copolymères sur la corrosion du fer Armco en milieu acide.....	59
Histogrammation parallèle de structures carbonés et de simulations moléculaires de type Monte Carlo : Grand Canonique par des coupes de domaines et de sous-domaines.....	60
Propriétés mécaniques de fibres de carbone issues de composites à matrices thermorésistantes recyclés par le procédé de vapo-thermolyse.....	61
Couplage de traitement ultrasonore et de l'adsorption sur carbone activé pour l'élimination de la carbamazépine.....	62
Étude des propriétés volumiques et surfaciques du noir de carbone récupéré (rCB) à partir du traitement de vapo-thermolyse de pneumatiques en fin de vie.....	63
Etude de l'élimination du Diazinon par des carbonés activés issus de coques de Baobab, Balanites et Jujube.....	64
Elaboration d'un matériau lignocellulosique pour une étude comparative d'adsorption des micropolluants en milieu aqueux.....	65
Dépollution de l'eau chargée en Fer(II) par un charbon actif à base de noyaux d'olive.....	66



## Etude Des Propriétés Réductrices De Frottement De Nanocarbones Poreux

T. Césaire<sup>\*</sup>, G. Carbonnel, P. Thomas, L. Romana

Groupe de Technologie des Surfaces et Interfaces (GTSI EA2432), Université des Antilles, Faculté des Sciences Exactes et Naturelles, Pointe-à-Pitre (FRANCE) (\*email : yoan.debaud@univ-antilles.fr)  
(\* email : thierry.cesaire@univ-antilles.fr)

Le frottement et l'usure sont les causes principales des pertes de performances et de durabilité des systèmes mécaniques. La tribologie, science qui étudie le frottement et l'usure, est au cœur des problématiques industrielles. En effet, le coût de l'usure correspond à à 3% du PIB en France et on estime que 10 à 30 % de l'énergie produite est consommée par frottement. La réduction de ces phénomènes consiste à introduire entre les surfaces frottantes un lubrifiant liquide ou solide pour empêcher le contact direct entre les surfaces. Les lubrifiants conventionnels sont généralement élaborés à partir d'huiles minérales, issues de l'industrie pétrolière, contenant des additifs apportant des propriétés spécifiques au lubrifiant telles que la prévention de l'usure, la réduction du frottement, une action anti-oxydante, etc.... Les régimes de lubrification identifiés sont les régimes limite, mixte, élasto-hydrodynamique et hydrodynamique. Ces régimes dépendent des vitesses de déplacement relatif des surfaces, de la viscosité du lubrifiant et de la charge supportée par le contact [1-2], et sont caractérisés par les épaisseurs de films lubrifiants, les coefficients de frottement et les usures associées. Le régime de lubrification le plus sévère qui conduit aux coefficients de frottement les plus élevés et à de fortes usures est le régime de lubrification limite. Il correspond à de faibles vitesses de glissement à une charge élevée et un film lubrifiant inexistant ou d'épaisseur infinitésimale.

Cependant, l'obtention d'un film protecteur, appelé tribofilm, résultant de réactions chimiques entre les surfaces et les additifs, n'est pas instantanée et dépend fortement de la nature de ces surfaces. De nouvelles stratégies de lubrification utilisant des particules colloïdales en dispersion dans l'huile, conduisent à la formation instantanée du film protecteur sans réactions chimiques avec les substrats. Nous avons ainsi montré que les nanoparticules carbonées (nanotubes, nanofibres, nanodisques et noirs de carbone) présentent d'excellentes propriétés réductrices de frottement et peuvent être utilisées en tant que nouveaux nano-additifs pour lubrifiants [3].

Si les (nano)carbones graphités sont des candidats prometteurs pour une utilisation en lubrification, les carbones poreux n'ont jamais été étudiés pour leurs propriétés tribologiques. Ce travail porte sur donc sur la synthèse de nanophases carbonées poreuses et la détermination de leurs propriétés tribologiques. A l'aide d'un nébuliseur, un liquide servant de source de carbone est transformé en gouttelettes de taille micrométrique qui sont amenées via un gaz porteur (argon) dans un four chauffé. Les gouttelettes sont alors pyrolysées et l'on obtient ainsi des particules de carbone nanostructurées. Un accent particulier est porté sur la corrélation entre les caractéristiques structurales des particules (porosité, taux de graphitisation) et leurs propriétés réductrices de frottement.

[1] D. Dowson, *History of Tribology*, Longmans, London, (1979).

[2] R. Stribeck, *Z. Verein. Deut. Ing.*, 38 (1902), pp.1341-1348

[3] Ph. Thomas, Ph. Bilas, A. Molza, L. Legras, J.L. Mansot, K. Guérin, M. Dubois, *Fluorinated Nanocarbons for Lubrication, chapter 14 in New Fluorinated Carbons: Fundamentals and Applications*, ed. Olga Boltalina, Tsuyoshi Nakajima and Alain Tressaud, (2016) pp.325-360,

# Preparation De Charbons Actifs A Partir De Noyau D'olive Et Leurs Applications Pour Elimination De Mercure En Phase Gazeuse.

Mohammed Amin Chemrak<sup>1,\*</sup>, Noureddine Benderdouche<sup>1</sup>, Benaouda Bestani<sup>1</sup>, Mokhtar

Benzekri Benallou<sup>1</sup>, Benoît Cagnon<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Materiaux Moleculaires SEAMM, Faculte des Sciences et de la Technologie, Universite Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, Algerie

<sup>2</sup> ICMN- Interfaces Confinement Materiaux Nanostructures, UMR 7374-CNRS, Universite d' Orleans, 1B rue de la Ferrollerie, CS 40059, 45071 Orleans Cedex 2, France.

(\* email : roger.gadiou@uha.fr)

Les charbons actifs ont été préparés à partir des déchets industriels des produits naturels d'origine végétale (noyaux d'olive). L'adsorbant modifié a été utilisé pour l'élimination du mercure dans une solution aqueuse dans des conditions expérimentales différentes.

L'adsorbant, préparé à partir des noyaux d'olive, a été chimiquement activé par l'acide phosphorique (50%) suivi par une activation physique en présence de la vapeur d'eau. Ensuite, il a été imprégné par le soufre et traité avec de l'acide nitrique, puis caractérisé par la mesure de l'indice d'iode, l'indice de bleu de méthylène et par l'estimation des propriétés poreuses par isotherme d'adsorption à 77 K. L'analyse thermogravimétrique (TGA) pour la stabilité thermique et l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour les groupes fonctionnels.

Les résultats obtenus montrent que le charbon actif granulé à base des noyaux d'olive peut être utilisé efficacement pour éliminer le mercure. Ainsi le charbon actif non soufré GAC capte une quantité de mercure importante (151 µg de mercure / g du charbon), cependant elle est plus faible par rapport au charbon actif imprégné GACS (2864 µg/g) et commercial HGR (2414 µg/g). En raison de sa disponibilité localement et son coût, plus bas que son concurrent importé, le matériau préparé présente une belle alternative pour éliminer le mercure du gaz naturel.

**Mots clés :** mercure, charbon actif, imprégnation, noyaux d'olive, pyrolyse, microporosité, adsorption.

## References

- [1] Mourad Termoul, Benaouda Bestani, Noureddine Benderdouche, Mostefa Belhakem and Emmanue Naffrechoux. Removal of Phenol and 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions by Olive Stone-based Activated Carbon. Journal of Science and Technology. September 2006.
- [2] M.Benadjemia, L.Millière, L.Reinert, N.Benderdouche, L.Duclaux. Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves. Elsevier, Fuel Processing Technology 92 (2011) 1203–1212.
- [3] B.Bestani, N.Benderdouche, B.Benstaali, A.Addou, Adsorption of Methylene Blue and iodine from aqueous solutions by a desert Salsola vermiculata species, Bioresource Technology 99 (2008) 8441–8444.
- [4] 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.

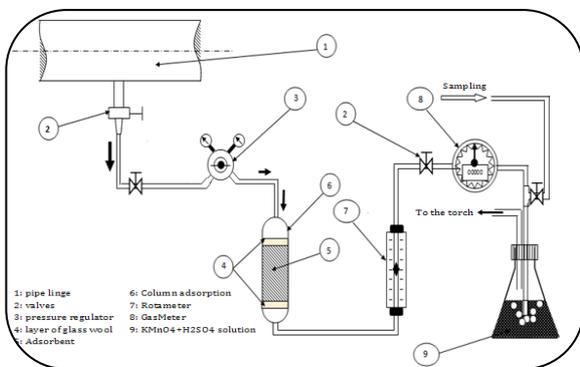


Figure 1. Dispositif expérimental pour l'étude de l'adsorption de mercure sur lit fixe.

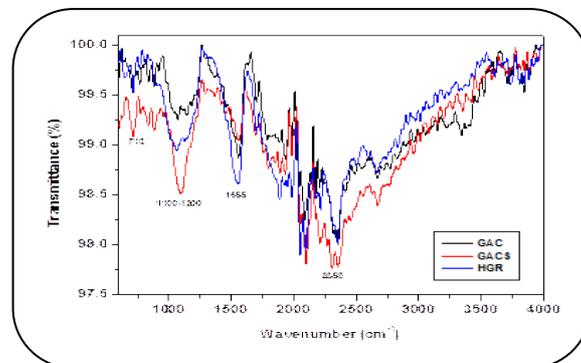


Figure 2. Spectres FTIR des carbones actifs GAC, GACS et HGR.

# Valorisation d'un déchet végétal en adsorbant pour la fixation du bleu de méthylène

Omar el hak chougrani<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires SEAMM,  
Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem,  
Algerie*

(\*email : omar.elhak.chougrani@gmail.com)

Les eaux usées d'origine industrielle constituent une source de pollution de l'environnement très importante lorsque ces dernières sont rejetées sans traitement préalable. L'adsorption est l'une des techniques la plus utilisée pour la dépollution en utilisant le charbon actif comme support adsorbant. Une variété de déchet peut être valorisée à cette fin. Dans ce travail, les noyaux de datte comme déchet ont été valorisés par activation physique en adsorbant efficace pour la fixation du bleu de méthylène à partir des solutions simulées. Une activation simultanée constant en une pyrolyse à 700 °C suivie d'une imprégnation avec de l'acide phosphorique 50% pendant 3 h. L'adsorbant préparé a été caractérisé par les indices d'iode et du MB afin de connaître sa porosité. L'utilisation de ce déchet riche en carbone, qui est renouvelable, peut être étendue au traitement des eaux polluées afin de garder un environnement sain et viable pour une gestion durable des sous-produits végétaux.

**Mots clés :** charbon actif, , noyaux de dattes ,

# Etude Rhéologique d'Hydrogels à base d'Acide Methacrylique (AMA) et N-Vinylpyrrolidone (NVP). Application à la Sorption du colorant Bleu de Trisacrylamide X-GRL 300%

Dib Nihel; Sebba Fatima Zohra ; Sebti Houari.

*Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes et Appliquées, Université d'Oran 1 Ahmed Ben Bella Algérie  
(\* email : [nihelicp@yahoo.fr](mailto:nihelicp@yahoo.fr))*

En raison de leur large spectre d'applications allant de l'agriculture au médical, les hydrogels suscitent l'intérêt de la communauté scientifique. Les hydrogels sont des polymères à réseaux tridimensionnels capables de gonfler dans l'eau ou dans un liquide biologique tout en conservant leur forme. Par ailleurs, un hydrogel, à haute teneur en eau, est généralement plus avantageux pour des applications médicales et environnementales en raison de sa déformabilité, de sa perméabilité et de sa biocompatibilité [1]. Habituellement, un gros gonflement s'accompagne d'une mauvaise propriété mécanique [2]. Cependant, il existe plusieurs alternatives pour trouver une solution entre "gros gonflement" et "bon état d'un comportement mécanique" [3].

Notre travail, concerne une étude des propriétés rhéologiques des hydrogels de poly [(AMA-co-NVP)- re-BAA] à l'état gonflé à pH=6 et à pH=8, en l'occurrence, la viscoélasticité ( $G'$ ), le module de perte ( $G''$ ) en fonction de la fréquence angulaire, la viscosité et la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement. Les résultats obtenus montrent que les hydrogels se comportent comme un fluide visqueux ( $G'' > G'$ ) à basse fréquence. En fréquence croissante, le fluide visqueux transite vers le fluide viscoélastique ( $G' > G''$ ).

Nous nous sommes intéressés également à la capacité de sorption du colorant de bleu de trisacrylamide par des hydrogels de poly [(AMA-co-NVP)-re-BAA] à différentes concentrations et températures. Les résultats obtenus sont très prometteurs. En effet, la capacité de sorption maximale obtenue est de 951,84mg/g. Les résultats expérimentaux ont montré que les données ont été corrélées raisonnablement bien par l'adsorption isotherme de Freundlich.

**Mots clés :** Hydrogel, rhéologie, sorption, température, isotherme.

## **Références**

- [1]- I. Katime, R. Novoa and F. Zuluaga, "European Polymer Journal, 37, 1465-1471 (2001).
- [2]- I. Katime, E. Mendizábal : Materials Sciences and Applications, 1, 162-167 (2010).
- [3]- N. Orakdogan T. Celik: [Journal of Polymer Research](#) 23:57 (2016) .

## L'effet des copolymères sur la corrosion du fer Armco en milieu acide

Narimene El Korso<sup>1\*</sup>, Fatima Zohra Sebba<sup>2</sup>, Mustapha Rechache<sup>3</sup>, Nihel Dib<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, Département de Chimie, Université d'Oran1 Ahmed Ben Bella BP 1524 ELM\_Naouer 31100 Oran, Algérie.

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, Département de Chimie, Université d'Oran1 Ahmed Ben Bella BP 1524 ELM\_Naouer 31100 Oran, Algérie.

<sup>3</sup> Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, Département de Chimie, Université d'Oran1 Ahmed Ben Bella BP 1524 ELM\_Naouer 31100 Oran, Algérie.

<sup>4</sup> Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, Département de Chimie, Université d'Oran1 Ahmed Ben Bella BP 1524 ELM\_Naouer 31100 Oran, Algérie.

(\* email : narimenekor@outlook.fr)

L'un des processus les plus vitaux dans le domaine de la prévention contre la corrosion et de son contrôle est l'utilisation des polymères inhibiteurs<sup>[1]</sup>. La majorité de ces derniers sont des composés organiques contenant le soufre, l'azote ou l'oxygène.<sup>[2,3]</sup> leurs choix dépend du type d'acide utilisé, de sa concentration de la température et du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide.<sup>[4]</sup>

L'action inhibitrice du poly ( $\epsilon$ -caprolactone-b-N-vinyl pyrrolidone), poly [( $\epsilon$ -caprolactone-b-N-vinyl pyrrolidone) -g-N-vinyl pyridine] et du poly [( $\epsilon$ -caprolactone-b-N-vinyl pyrrolidone) -g-N-Vinyl pyridine quaternisée] sur la corrosion du fer Armco dans 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a été étudiée par la méthode de perte de masse à différentes températures, les résultats expérimentaux révèlent que les polymères agissent comme des inhibiteurs dans l'environnement acide. Les paramètres thermodynamiques ont été obtenus. L'énergie libre d'adsorption ( $\Delta G_a^\circ$ ) et les paramètres d'activation ( $E_a$ ,  $\Delta H_a^\circ$ ,  $\Delta S_a^\circ$ ) du processus de corrosion ont été déterminés et discutés.

### References:

[1] S.A. Umoren, U.M. Eduok , M.M. Solomon, *Pigment & Resin Technology*. 43, **2014**, 299–313.

[2] P. Geethamani, P. K. Kasthuri, S. Aejitha, *Journal Appl Chem Sci Inter*. 3, **2015**, 151-157.

[3] M. Benabdellah, A. Ousslim , B. Hammouti , A. Elidrissi, A. Aouniti, A. Dafali , K. Bekkouch, M. Benkaddour, *J Appl Electrochem*. 37, **2007**, 819–826.

[4] A.El Sayed, *J. appl. Electrochem*. 27, **1997**, 93.

# Histogrammation parallèle de structures carbonées et de simulations moléculaires de type Monte Carlo : Grand Canonique par des coupes de domaines et de sous-domaines

Z. EL OUFIR1, D. N. KOUETCHA1, H. RAMEZANI2, N. MATHIEU1

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

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

zineb.el-oufir@cnrs-orleans.fr, dnguemalieu@gmail.com, hamidreza.ramezani, [nathalie.mathieu@univ-orleans.fr](mailto:nathalie.mathieu@univ-orleans.fr)

Cette étude concerne l'ordre et l'environnement dans une structure atomique plus précisément dans des structures carbonées de type graphite, carbone turbostratique et carbone activé. Elle a été réalisée afin de calculer la fonction de distribution de paires  $g(r)$ , la fonction de distribution radiale  $G(r) = 4 \pi r^2 g(r)$  et la coordination pour différentes structures de grandes tailles. Un calcul parallèle scalable par MPI a donc été développé pour minimiser le temps de calcul [1]. Pour avoir plus d'informations sur l'environnement dans différentes directions, nous avons également développé un code de calcul parallèle (MPI) afin de calculer  $lag(r)$ , la  $G(r)$  et la coordination sur des coupes parallèles aux axes, ainsi que sur des plans obliques et dans des sous-volumes bien définis. Les résultats obtenus montrent un artefact numérique. Il apparaît que la  $g(r)$  est plus sensible que la  $G(r)$  à l'effet de coupe. Cette méthode a été appliquée pour calculer les  $g(r)$  obtenues après les simulations numériques d'adsorption d'Helium dans un carbone activé [2]. La simulation de l'adsorption est faite à partir d'un autre code de calcul parallèle basé sur la méthode Monte Carlo Grand Canonique [3].

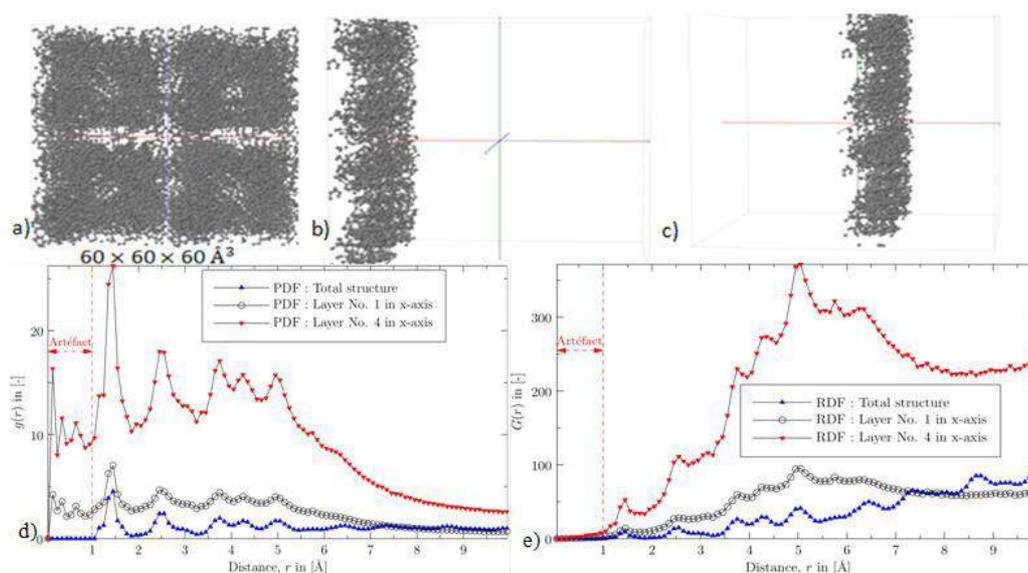


Fig. a) Structure de carbone activé [3] avec 17040 atomes, b) coupe de la structure suivant le plan X N° 1, c) coupe de la structure suivant le plan X N° 4, d)  $g(r)$  et e)  $G(r)$ .

[1] Daniella Nguemalieu Kouetcha, Hamidréza Ramézani, and Nathalie Cohaut. Ultrafast scalable parallel algorithm for the radial distribution function histogramming using MPI maps. *The Journal of Supercomputing*, 73(4) :1629–1653, April 2017.

[2] Jorge Pikunic, Christian Clinard, Nathalie Cohaut, Keith Gubbins E., Jean-Michel Guet, Roland J.M Pellenq, Isabelle Rannou, and Jean-Noël Rouzaud. Structural modeling of porous carbons : constrained reverse monte carlo method. *Langmuir*, 19(20) :8565–8582, 2003.

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

# Propriétés mécaniques de fibres de carbone issues de composites à matrices thermorésistantes recyclés par le procédé de vapo-thermolyse

P.FONTAINE<sup>1,2</sup>, E. WEISS-HORTALA<sup>2</sup>, Y. SOUDAIS<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), France.

<sup>2</sup> Ecole des Mines Albi-Carmaux, France

Les Polymères Renforcés de Fibres de Carbone (PRFC) sont des matériaux composites de haute technicité appliqués à des domaines tels que l'aéronautique ou l'automobile. Depuis quelques années, leur demande ne cesse de croître et devrait atteindre les 200 000 tonnes d'ici 2025. On estime également qu'en France, le volume de déchets composites à base de fibres de carbone sera de 2 500 tonnes en 2025. A l'heure actuelle ces déchets ne sont pas recyclés et il n'existe que très peu de solutions permettant la valorisation de la fibre de carbone.

C'est dans l'optique de trouver une technique de recyclage viable que le centre RAPSODEE (IMT Mines-Albi) et l'industriel ARFC ont créé le laboratoire commun MARVAPOL développant le procédé de vapo-thermolyse pour le traitement des composites et des pneus en fin de vie [1]. Il s'agit d'un procédé thermo-chimique utilisant la vapeur d'eau surchauffée à pression atmosphérique pour décomposer la matrice polymérique et récupérer la fibre de carbone.

Les essais sont réalisés dans des réacteurs semi-continus de capacité 1L pouvant traiter de 50 à 100g de déchets composites. Les conditions opératoires telles que le débit de vapeur d'eau, la température et le temps de séjour, susceptibles de modifier les propriétés physico-chimiques des fibres, sont au cœur de ce sujet. L'efficacité du process est basée sur le pourcentage de dégradation de la résine et sur les propriétés mécaniques des fibres de carbone récupérées. Des travaux précédents sur les composites à matrice PA6 [2] ont déjà montré qu'à conditions optimales ( $T=500^{\circ}\text{C}$ ,  $t=2\text{h}$ ,  $\text{QH}_2\text{O}=40\text{g/h}$ ) les fibres de carbone récupérées présentent une surface sans résine (voir figure 1b) et conservent plus de 80% de leur résistance en traction originelle.

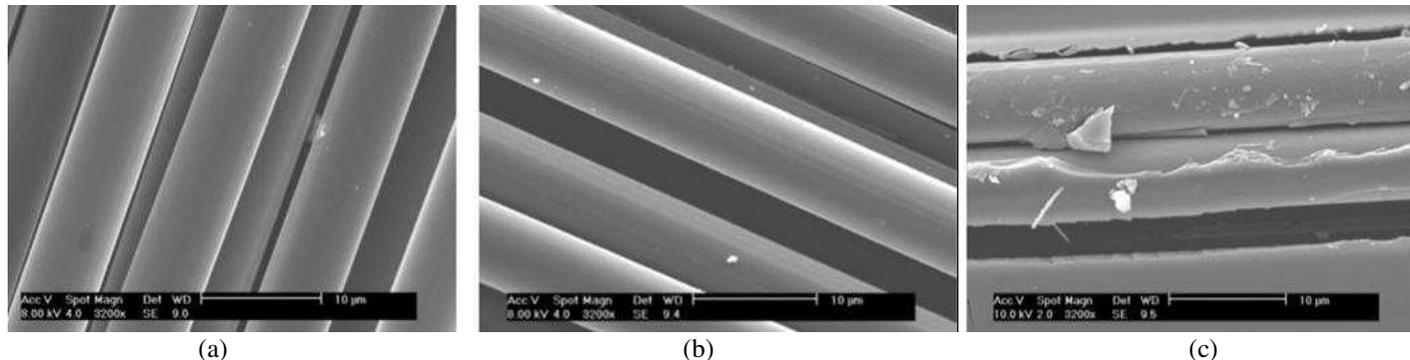


Figure : Image MEB de fibres vierges T700SC (a), fibres récupérées du recyclage composite PA6 à 100%(b) et 90%(c) de dégradation de la résine.

Dans la continuité de ces travaux, cette thèse a pour objectif de connaître les limites de la vapo-thermolyse en élargissant la gamme de matériaux traités aux composites à matrices thermorésistantes. En effet, un des polymères nouvellement utilisé dans l'aéronautique est le PEEK, car il présente de très bonnes performances mécaniques et thermiques. Il serait alors utile de savoir si ce composite est recyclable en vapo-thermolyse. Des analyses préliminaires en ATG ont permis une compréhension initiale du comportement du PEEK. Les résultats obtenus nous donnent un intervalle de température de dégradation ( $550^{\circ}\text{C}$ - $700^{\circ}\text{C}$ ) très proche de celui de la fibre de carbone. Tout l'intérêt de cette étude repose donc sur le choix de conditions

[1] L. MOULIN et al, Assessment of Recovered Carbon Black Obtained by Waste Tires Steam Water Thermolysis: An Industrial Application, Waste Biomass Valor (2017)

[2] A.O. NUNES, Composites renforcés à fibres de carbone : récupération des fibres par vapo-thermolyse, optimisation du procédé, IMT Mines Albi (2015)

# Couplage de traitement ultrasonore et de l'adsorption sur carbone activé pour l'élimination de la carbamazépine

K. Larbi<sup>1,2</sup>, N. Benderdouche<sup>2</sup>, B. Bestani<sup>2</sup>, L. Reinert<sup>1</sup>, S. Guittonneau<sup>1</sup>, M. Ondarts<sup>3</sup>,  
J.-M. Lévêque<sup>1</sup>, L. Duclaux<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> LCME, Université Savoie Mont Blanc, 73000, Chambéry, France

<sup>2</sup> SEAMM, Université Ibn-Badis, 27000, Mostaganem, Algérie

<sup>3</sup> LOCIE, Université Savoie Mont Blanc, 73000, Chambéry, France

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

L'adsorption sur des carbones activés est une méthode efficace de traitement des micropolluants présents à la sortie des stations d'épuration. Cependant les cinétiques d'adsorption sur des matériaux autres que des poudres (par exemple des tissus ou des granulés) sont lentes car limitées par la diffusion dans le réseau poreux ce qui se traduit par une durée de plusieurs jours pour atteindre l'équilibre [1]. Cette étude porte sur l'effet de l'irradiation ultrasonore sur l'accélération des cinétiques d'adsorption de la carbamazépine.

Trois carbones activés de différentes textures ont été testés comme adsorbants: un charbon actif en poudre préparé dans notre laboratoire par activation phosphorique de noyaux d'abricot (particules < 71  $\mu$ m), un charbon actif en granulé cylindrique extrudé (de Chine) et un tissu de carbone activé (KIP1200, distribué par Dacarb, France) formé de tresses tissées composées de trois fils, eux-mêmes constitués de faisceau de fibres microporeuses. Tous les carbones activés ont été caractérisés par adsorption-désorption de N<sub>2</sub> à 77 K, adsorption de CO<sub>2</sub> à 273 K, et des mesures de densité par pycnométrie. Le tissu a été caractérisé par MEB et par porosimétrie au mercure. Le tissu (S<sub>BET</sub>: 1560 m<sup>2</sup>/g, V<sub>pore</sub>: 0,54 cm<sup>3</sup>/g) et les granulés (S<sub>BET</sub>: 1044 m<sup>2</sup>/g, V<sub>pore</sub>: 0,35 cm<sup>3</sup>/g) sont microporeux tandis que la poudre est à la fois microporeuse et mésoporeuse (S<sub>BET</sub>: 1495 m<sup>2</sup>/g, V<sub>pore</sub>: 0,83 cm<sup>3</sup>/g).

Les cinétiques d'élimination de la carbamazépine ont été étudiées à une concentration initiale de 20 ppm à 25 °C dans une solution de tampon phosphate par adsorption sous agitation orbitale (20 mg d'adsorbant dans 1 L, agité à 250 tpm pendant 6h) ou bien par adsorption couplée avec un traitement dans un bain ultrasonore (Eumax, UD80SH-1.3L) à 40 kHz et 12 W de puissance acoustique. Le tissu ou les granulés de carbones activés sont faiblement endommagés après 6h de traitement dans le bac ultrasonore ce qui génère de la poudre (moins de 14 % massique à partir des granulés). Les cinétiques d'adsorption ont été simulées par des modèles de diffusion volumique visant à déterminer les coefficients de transfert de masse externe et de diffusion en volume.

L'élimination de la carbamazépine par couplage du traitement ultrasonore et de l'adsorption montre la superposition des phénomènes d'adsorption de dégradation par les radicaux OH° créés par l'irradiation ultrasonore. En soustrayant la dégradation de la cinétique totale d'élimination de la carbamazépine par chaque adsorbant le profil de la cinétique d'adsorption sous ultrasons est déduit. Celui-ci est similaire sous ultrasons et sous agitation orbitale pour la poudre de charbon actif (C/C<sub>0</sub>=0,78 à t=6h). L'adsorption est rapide sur la poudre et l'équilibre est atteint en moins de 50 min.

L'irradiation dans le bac à ultrasons du tissu ou du charbon en granulé provoque une accélération importante des cinétiques d'adsorption (C/C<sub>0</sub>=0,78 à t=6h) par rapport à celles obtenues sous agitation orbitale (C/C<sub>0</sub>=0,9 à t=6h). En fait, les ondes ultrasonores entraînent une diffusion rapide de la carbamazépine au sein du réseau macroporeux du tissu ou du charbon extrudé qui limite la diffusion sous une agitation purement mécanique. La rapidité de la diffusion sous irradiation ultrasonore a été confirmée par les simulations.

[1] Masson S, Gineys M, Delpoux-Ouldriane S, Reinert L, Guittonneau S, Béguin F, Duclaux L. Micro. Meso. Mat. 234 (2016) 24-34.

[2] Ondarts M., Reinert L., Guittonneau S., Baup S., Delpoux S., Lévêque J.-M., Duclaux L. Chemical Engineering Journal. in press (2016) <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.062>.

# Étude des propriétés volumiques et surfaciques du noir de carbone récupéré (rCB) à partir du traitement de vapo-thermolyse de pneumatiques en fin de vie

Ludovic MOULIN<sup>a,b</sup>, Elsa WEISS-HORTALA<sup>b</sup>, Yannick SOUDAIS<sup>b</sup>, Serge DA SILVA<sup>a</sup>, Radu BARNA<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Alpha Recyclage, 4, rue Jules Védrières, 31400 Toulouse, France

<sup>b</sup>Université de Toulouse, IMT Mines Albi-Carmaux, CNRS, Centre RAPSODEE, 81013 Albi, France

Selon l'European Tyre Recycling Association (ETRA), près de 300 millions de pneumatiques en fin de vie sont à traiter en Europe chaque année [1]. Malgré les différentes possibilités de valorisation des pneumatiques usagés, environ 20% du gisement français n'est pas valorisé et aucune des voies disponibles aujourd'hui ne s'intéresse à la récupération du noir de carbone, constituant essentiel et à forte valeur ajoutée d'un pneumatique. La vapo-thermolyse actuellement industrialisée par ALPHA RECYCLAGE FRANCHE COMTÉ (ARFC), une variante innovante de la pyrolyse, utilise la vapeur d'eau surchauffée à pression atmosphérique et fournit une solution viable à la valorisation de pneus usagés. La charge carbonée récupérée en sortie du procédé, aussi appelée « recovered Carbon Black » (rCB), a pour objectif est de se substituer aux noirs de carbone conventionnels dans l'industrie caoutchoutière en tant que charge de renfort alternative.

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

Cette étude vise à évaluer les modifications des propriétés volumiques et surfaciques des charges de N330 récupérées induites lors du traitement thermochimique de dégradation du caoutchouc. La caractérisation de cette charge carbonée récupérée, à travers l'utilisation de techniques avancées (spectroscopie RAMAN, XPS, MET, etc.), a permis de mettre en évidence une agglomération plus prononcée des agrégats ainsi qu'une évolution de la matrice carbonée et de la chimie de surface des particules primaires composant le noir de carbone. En plus d'un phénomène d'oxydation attribué à l'atmosphère au sein du réacteur, la formation en extrême surface de résidus carbonés pyrolytiques liée au dépôt d'une couche composée d'hydrocarbures issus de la décomposition d'élastomères est susceptible d'être à l'origine des changements observés.

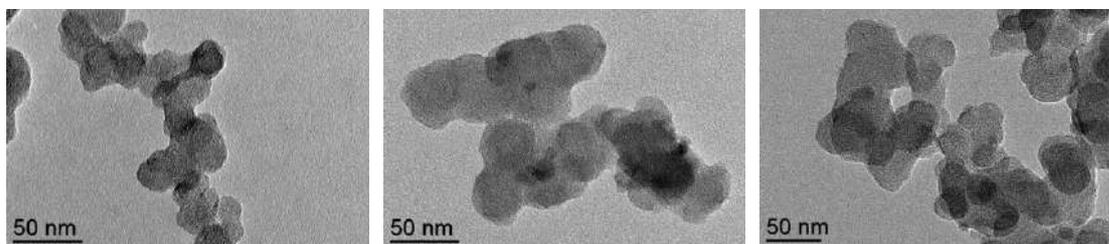


Figure 1: Clichés de MET des échantillons a) N330, b) N330 récupéré par pyrolyse et c) N330 récupéré par vapo-thermolyse

## Références

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

## Etude de l'élimination du Diazinon par des carbones activés issus de coques de Baobab, Balanites et Jujube

L. M. Ndjientcheu Yossa<sup>1,2</sup>, S. Ouiminga<sup>2</sup>, S. Sidibe<sup>2</sup>, S. Guittoneau<sup>1</sup>,  
B. David<sup>1</sup>, L. Reinert<sup>1</sup>, Y. Soneda, L. Duclaux<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LCME, Université Savoie Mont Blanc, 73000, Chambéry, France

<sup>2</sup> International Institute for water and Environmental Engineering, 594 Ouagadougou 01, Burkina Faso

<sup>3</sup> AIST, Research Institute of Energy Frontier, Tsukuba, Japan

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

De nombreux captages d'eaux souterraines sont pollués par des pesticides en Afrique de l'Ouest du fait des activités agricoles. L'adsorption par des carbones activés s'avère peu onéreuse et efficace pour purifier les eaux de forage afin de rendre l'eau potable. Dans ce travail, des carbones activés en poudre ont été produits à partir de coques de Baobab, de Balanites et de Jujube. Ces adsorbants ont été testés pour l'élimination du diazinon (un insecticide organophosphoré) et son produit d'hydrolyse (2-isopropyl-6-méthyl-4-pyridinol).

Les carbones activés ont été préparés à partir de coques de graines de Baobab (*Adansonia digitata*), de coques de noyaux de Balanites (*Balanites aegyptiaca*) et Jujube (*Ziziphus zizyphus*) broyés, tamisés à 0,8-1,6 mm et puis séchés. Les compositions en biopolymère des précurseurs ont été analysées. Les précurseurs ont été trempés dans des solutions de KOH afin d'obtenir des taux d'imprégnation totaux entre 10% et 30% en masse. Après évaporation de la solution, les matériaux imprégnés ont été pyrolysés entre 700 et 870°C sous un flux de N<sub>2</sub>. Après pyrolyse, les carbones activés ont été lavés avec de l'eau distillée à 100°C par Soxhlet pour éliminer le KOH résiduel. Les carbones activés ont été caractérisés par analyse élémentaire, spectroscopie infra rouge, ATG et adsorption-désorption de diazote à 77 K.

La variation des paramètres d'activation tels que le ratio d'imprégnation en KOH, la température, la rampe de chauffage, a permis de faire varier les surfaces BET de 692 m<sup>2</sup>/g à 1249 m<sup>2</sup>/g pour les produits issus Baobab, et de 863 m<sup>2</sup>/g à 1209 m<sup>2</sup>/g pour ceux issus de Balanites. Les noyaux de Jujube étant très durs, ils se sont avérés absorber très peu de KOH en solution (taux d'absorption < 3% pour un taux d'imprégnation initial de 30%) comparativement aux autres précurseurs et pour cette raison les carbones activés issus de cette biomasse possèdent des surfaces spécifiques inférieures à 700 m<sup>2</sup>/g. Les charbons actifs préparés sont majoritairement microporeux (taille de pore < 2 nm).

Les cinétiques d'élimination du Diazinon par adsorption et par dégradation (hydrolyse en IMP : 2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol) ont été étudiées aux concentrations initiales de 2 ppm et 20 ppm sur 3 carbones activés issus de Baobab ( $S_{BET}=1249$  m<sup>2</sup>/g), de Balanites ( $S_{BET}=1209$  m<sup>2</sup>/g), et de Jujube ( $S_{BET}=24$  m<sup>2</sup>/g) et un charbon actif commercial microporeux/mésoporeux ( $S_{BET} = 794$  m<sup>2</sup>/g, Sigma Aldrich ref. 292591, 4-14 mesh) dans l'eau du robinet (1L, 20 mg d'adsorbant). Les cinétiques d'hydrolyse du Diazinon en IMP ont aussi été étudiées.

L'élimination du Diazinon en présence de carbone activé est due d'une part à son hydrolyse qui conduit à la formation d'IMP et d'autre part à l'adsorption. L'adsorption de Diazinon est rapide et l'équilibre d'adsorption est atteint après environ 1 h (à C<sub>0</sub>=20 ppm, C/C<sub>0</sub>=0,78 sur le charbon issu de Baobab); tandis que l'hydrolyse se poursuit après l'adsorption (à C<sub>0</sub>=20 ppm, à t=5h C/C<sub>0</sub>=0,5 sur le charbon issu de Baobab). Pour une concentration initiale de 20 ppm, une capacité d'élimination de 511 mg/g est obtenue après 5h en utilisant le carbone activé issu de Baobab au lieu de 379 mg/g pour le charbon actif commercial. Le taux d'hydrolyse du Diazinon en IMP est beaucoup plus rapide sur les charbons actifs de plus grande surface spécifique ce qui suggère un processus catalytique d'hydrolyse. L'IMP s'adsorbe très peu sur le charbon actif issu de Baobab (1,45 mg/g après 1h avec C<sub>0</sub>= 4 ppm) comparativement au Diazinon (52 mg/g après 1h avec C<sub>0</sub>= 4 ppm) ce qui suggère qu'il n'y pas de compétition d'adsorption entre les deux molécules du fait de la faible affinité de l'IMP pour le carbone activé.

## **Elaboration d'un matériau lignocellulosique pour une étude comparative d'adsorption des micropolluants en milieu aqueux**

Mustapha RECHACHE, Fatima Zohra SEBBA , Narimen KORSSO.

*Laboratoire Chimie Physique Macromoléculaire- Département de Chimie - Faculté des sciences exacte et appliqué  
Université Ahmed ben bella– Oran1 Algérie  
E-mail :rechachemustapha@yahoo.fr*

Les activités humaines sans cesse croissantes génèrent des quantités de plus en plus importantes d'effluents solides, liquides et gazeux. Les effluents liquides des diverses industries contiennent des polluants de nature organique et inorganique souvent toxiques pour l'homme et l'environnement. Les conséquences de ces rejets sont d'une part une diminution des ressources en eau potable et une perturbation des équilibres de l'écosystème. Les polluants le plus souvent rencontrés sont les métaux lourds issus des industries mécaniques de traitement de surface et les colorants de l'industrie textile.

Notre travail consiste à réaliser une valorisation d'un biopolymère issu de la sciure de bois en utilisant l'activation chimique par les agents chimiques (acide, base et sel) pour rendre notre matériau applicable sur l'élimination des polluants organiques en milieu aqueux par la méthode d'adsorption avec une étude de la cinétique chimique, température, pH. Enfin un dernier volet de ce travail a consisté à vérifier la régénéralité du matériau après plusieurs cycles de désorption et de réadsorption.

Les résultats expérimentaux ont montré que l'utilisation de ce matériau pour l'élimination de deux colorants de l'industrie textile, le jaune thiazole(JT) et le jaune brillant(JB). Permet d'atteindre une capacité de fixation de l'ordre de 1400.40mg/g et de 140mg/g respectivement.

**Mots clés :** Polluant organique, Activation chimique, Valorisation, Adsorption.

## Dépollution de l'eau chargée en Fer(II) par un charbon actif à base de noyaux d'olive

Termoul mourad<sup>1</sup>, Benderdouche Nouredine<sup>1</sup>, Bestani Benaouda<sup>1</sup>, Benzekri Benallou  
Moukhtar<sup>2</sup>

*Laboratoire SEAM2 , université de Mostaganem, B.P. 227, Mostaganem*

*E-mail : [termoulmourad80@yahoo.fr](mailto:termoulmourad80@yahoo.fr)*

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de valoriser un déchet végétal provenant de dénoyautage des olives pour éliminer le Fer(II) de ses solutions aqueuses. La préparation des noyaux d'olive consiste en une imprégnation par l'acide phosphorique (50%) pendant 2h30 min à 170°C puis une activation à 750°C pendant 4 h sous vapeur d'eau. La capacité d'élimination du fer (II) par le charbon actif ainsi préparé a été étudiée en fonction du pH, de la dose de charbon, et du temps de contact. Les conditions optimales pour un maximum d'élimination de fer sont : un pH de 5, une dose d'adsorbant 12 g/L et un temps de contact de 4 h. Le modèle de Langmuir appliqué aux résultats d'expériences réalisées en procédé batch a permis d'obtenir une capacité maximale d'adsorption par le charbon actif préparé de 30 mg/g contre 13 mg/g pour le charbon actif commercial (Merck). La cinétique d'adsorption du fer(II) a été étudiée en appliquant le modèle de Lagergren (pseudo-premier et de pseudodeuxième ordre) et de modèle de diffusion intraparticulaire. Les résultats cinétiques sur le charbon actif ainsi préparé et celui de Merck, indiquent une adsorption plus rapide. Les résultats trouvés montrent que le charbon actif préparé à base de noyaux d'olive, peut s'avérer très utile dans le traitement des eaux contaminées par le fer afin d'en améliorer le goût et la qualité.

**Mots clé :** charbon actif, activation chimique, noyaux d'olive, adsorption, Fer(II).

# PARTICIPANTS

---



John ABOU-RJEILY  
PCM2E  
Tours  
[john.abou-rjeily@etu.univ-tours.fr](mailto:john.abou-rjeily@etu.univ-tours.fr)

Philippe AZAIS  
CEA LITEN  
Grenoble  
[philippe.azais@cea.fr](mailto:philippe.azais@cea.fr)

Adrian BEDA  
IS2M  
Mulhouse  
[adrian.beda@uha.fr](mailto:adrian.beda@uha.fr)

Dominique BEGIN  
ICPEES  
Strasbourg  
[dominique.begin@unistra.fr](mailto:dominique.begin@unistra.fr)

Salima BELBACHIR  
Fives Solios  
Givors  
[salima.belbachir@fivesgroup.com](mailto:salima.belbachir@fivesgroup.com)

Quentin BERNABE  
IS2M  
Mulhouse  
[quentin.bernabe@fivesgroup.com](mailto:quentin.bernabe@fivesgroup.com)

Charles BERNARD  
RITTMO  
Colmar  
[charles.bernard@etu.univ-lorraine.fr](mailto:charles.bernard@etu.univ-lorraine.fr)

Benaouda BESTANI  
SEAMM  
Mostaganem  
[bestanib@yahoo.fr](mailto:bestanib@yahoo.fr)

Alberto BIANCO  
I2CT  
Strasbourg  
[a.bianco@ibmc-cnrs.unistra.fr](mailto:a.bianco@ibmc-cnrs.unistra.fr)

Christophe BICHARA  
CINAM  
Marseille  
[xtof@cinam.univ-mrs.fr](mailto:xtof@cinam.univ-mrs.fr)

Sylvie BONNAMY  
ICNM  
Orléans  
[sylvie.bonnamy@cnrs-orleans.fr](mailto:sylvie.bonnamy@cnrs-orleans.fr)

Michel CATALDI  
Ariane Group  
Bordeaux  
[Michel.cataldi@ariane.group](mailto:Michel.cataldi@ariane.group)

Alain CELZARD  
IJL  
Épinal  
[alain.celzard@univ-lorraine.fr](mailto:alain.celzard@univ-lorraine.fr)

Matthieu CHAMPAGNE  
Safran Landing Systems  
Villeurbanne  
[matthieu.champagne@safrangroup.com](mailto:matthieu.champagne@safrangroup.com)

Mohamed Amin CHEMRAK  
SEAMM  
Mostaganem  
[mohammedamin.chemrak@univ-mosta.dz](mailto:mohammedamin.chemrak@univ-mosta.dz)

Tatevik CHILINGARYAN  
IS2M  
Mulhouse  
[tatevik.chilingaryan@uha.fr](mailto:tatevik.chilingaryan@uha.fr)

omar el hak CHOUGRANI  
SEAMM  
Mostaganem  
[omar.elhak.chougrani@gmail.com](mailto:omar.elhak.chougrani@gmail.com)

Ania CONCHI  
CEMHTI  
Orléans  
[conchi.ania@cnrs-orleans.fr](mailto:conchi.ania@cnrs-orleans.fr)

Joanna CONDER  
IS2M  
Mulhouse  
[Joanna-maria.conder@uha.fr](mailto:Joanna-maria.conder@uha.fr)

Nour DAHER  
LCRS  
Amiens  
[nour.daher@u-picardie.fr](mailto:nour.daher@u-picardie.fr)

Tilia DAHOU  
CEA – LITEN  
Grenoble  
[tilia.dahou@cea.fr](mailto:tilia.dahou@cea.fr)

Yoan DEBAUD  
GTSI  
Pointe à Pitre  
[yoan.debaud@univ-antilles.fr](mailto:yoan.debaud@univ-antilles.fr)

Ophélie BRINGEL  
IS2M  
Mulhouse  
[ophelie.bringel@uha.fr](mailto:ophelie.bringel@uha.fr)

Anna CASANOVA  
CEMHTI  
Orléans  
[ana.casanova-martinez@cnrs-orleans.fr](mailto:ana.casanova-martinez@cnrs-orleans.fr)

Cynthia CATALDI  
personne accompagnante  
Bordeaux

Marc DUBOIS  
ICCF  
Clermont-Ferrand  
[marc.dubois@uca.fr](mailto:marc.dubois@uca.fr)

Laurent DUCLAUX  
LCME  
Chambéry  
[laurent.duclaux@univ-smb.fr](mailto:laurent.duclaux@univ-smb.fr)

Narimene EL KORSO  
LCPM  
Oran  
[narimenekor@outlook.fr](mailto:narimenekor@outlook.fr)

Zineb EL OUFIR  
ICMN  
Orléans  
[Zineb.el-oufir@cnrs-orleans.fr](mailto:Zineb.el-oufir@cnrs-orleans.fr)

Mélissa FAUCHARD  
IJL  
Nancy  
[melissa.fauchard@univ-lorraine.fr](mailto:melissa.fauchard@univ-lorraine.fr)

Maria FERNANDEZ DE CORDOBA  
CEMHTI  
Orléans  
[maria.fdecordoba@cnrs-orleans.fr](mailto:maria.fdecordoba@cnrs-orleans.fr)

Pauline FONTAINE  
EMAC  
Albi  
[pauline.fontaine@mines-albi.fr](mailto:pauline.fontaine@mines-albi.fr)

Getaneh Diress GESESSE  
CEMHTI  
Orléans  
[Getaneh-diress.gesesse@cnrs-orleans.fr](mailto:Getaneh-diress.gesesse@cnrs-orleans.fr)

Joseph DENTZER  
IS2M  
Mulhouse  
[joseph.dentzer@uha.fr](mailto:joseph.dentzer@uha.fr)

Romuald DEZ  
Micromeritics  
Verneuil en Halate  
[romuald.dez@micromeritics.com](mailto:romuald.dez@micromeritics.com)

Nihel DIB  
LCPM  
Oran  
[nihelipc@yahoo.fr](mailto:nihelipc@yahoo.fr)

Michal GULAS  
IMERYS  
Bodio  
[michal.gulas@imerys.com](mailto:michal.gulas@imerys.com)

Leila HAMZA  
IS2M  
Mulhouse  
[leila.hamza@uha.fr](mailto:leila.hamza@uha.fr)

Claire HEROLD  
IJL  
Nancy  
[claire.herold@univ-lorraine.fr](mailto:claire.herold@univ-lorraine.fr)

Michael HERRAIZ  
ICCF  
Clermont-Ferrand  
[michael.herraiz@uca.fr](mailto:michael.herraiz@uca.fr)

Houari SEBTI  
LCPM  
Oran  
[sebti.houari@yahoo.fr](mailto:sebti.houari@yahoo.fr)

Nathalie JOB  
Université de Liège  
Liège  
[nathalie.job@uliege.be](mailto:nathalie.job@uliege.be)

Blagoj KARAKASHOV  
IJL  
Épinal  
[blagoj.karakashov@univ-lorraine.fr](mailto:blagoj.karakashov@univ-lorraine.fr)

Gilles LUBINEAU  
KAUST  
Thuwal  
[gilles.lubineau@kaust.edu.sa](mailto:gilles.lubineau@kaust.edu.sa)

Camelia GHIMBEU  
IS2M  
Mulhouse  
[Camelia.ghimbeu@uha.fr](mailto:Camelia.ghimbeu@uha.fr)

Alicia GOMIS-BERENGUER  
CEMHTI  
Orléans  
[alicia.gomis-berenguer@cnsr-orleans.fr](mailto:alicia.gomis-berenguer@cnsr-orleans.fr)

Cédric GOMMES  
Université de Liège  
Liège  
[cedric.gommes@uliege.be](mailto:cedric.gommes@uliege.be)

Chloé GUILBAUD  
I2CT  
Strasbourg  
[c.guilbaud@ibmc-cnrs.unistra.fr](mailto:c.guilbaud@ibmc-cnrs.unistra.fr)

Henriette MOUSSOUNDA  
ICMN  
Orléans  
[henriette.moussounda@cnsr-orleans.fr](mailto:henriette.moussounda@cnsr-orleans.fr)

Laure NOE  
CEMES  
Toulouse  
[laure.noe@cemes.fr](mailto:laure.noe@cemes.fr)

Lamiae OULANTI  
ICMN  
Orléans  
[lamiae.oulanti@cnsr-orleans.fr](mailto:lamiae.oulanti@cnsr-orleans.fr)

Phillipe OUZILLEAU  
Polytechnique Montréal  
Montréal  
[philippe.ouzilleau@polymtl.ca](mailto:philippe.ouzilleau@polymtl.ca)

Justin PAGEOT  
CEA Saclay  
Gif sur Yvette  
[justin.pageot@cea.fr](mailto:justin.pageot@cea.fr)

Germercy PAREDES  
CEMES  
Toulouse  
[germercy.paredes@cemes.fr](mailto:germercy.paredes@cemes.fr)

Rolland PELLENG  
MIT  
Boston  
[pellenq@mit.edu](mailto:pellenq@mit.edu)

Phillipe MEUNIER  
MERSEN  
Gennevilliers  
[philippe.meunier@mersen.com](mailto:philippe.meunier@mersen.com)

Marc MONTHIOUX  
CEMES  
Toulouse  
[marc/monthioux@cemes.fr](mailto:marc/monthioux@cemes.fr)

Ludovic MOULIN  
EMAC  
Albi  
[ludovic.moulin@mines-albi.fr](mailto:ludovic.moulin@mines-albi.fr)

Lilian MOUMANEIX  
IJL  
Nancy  
[lilian.moumaneix@univ-lorraine.fr](mailto:lilian.moumaneix@univ-lorraine.fr)

Mustapha RECHACHE  
LCPM  
Oran  
[rechachemustapha@yahoo.com](mailto:rechachemustapha@yahoo.com)

Benedicte RETY  
IS2M  
Mulhouse  
[Benedicte.rety@uha.fr](mailto:Benedicte.rety@uha.fr)

Carolina SAAVEDRA  
CEA – LITEN  
Grenoble  
[carolina.saavedra@cea.fr](mailto:carolina.saavedra@cea.fr)

Paolo SAMORI  
ISIS  
Strasbourg  
[Samori@unistra.fr](mailto:Samori@unistra.fr)

Jean-Pierre SAUVAGE  
ISIS  
Strasbourg  
[jpsauvage@unistra.fr](mailto:jpsauvage@unistra.fr)

Gervais SOUCY  
Université de Sherbrooke  
Sherbrooke  
[gervais.soucy@sherbrooke.ca](mailto:gervais.soucy@sherbrooke.ca)

Mourad TERMOUL  
SEAMM  
Mostaganem  
[termoulmourad80@yahoo.fr](mailto:termoulmourad80@yahoo.fr)

Alain PENICAUD  
CRPP  
Bordeaux  
[penicaud@crpp-bordeaux.cnrs.fr](mailto:penicaud@crpp-bordeaux.cnrs.fr)

Fabrice PIAZZA  
PUCMM  
Santiago  
[fpiazza@pucmm.edu.do](mailto:fpiazza@pucmm.edu.do)

Emmanuel PICHEAU  
CRPP  
Bordeaux  
[picheau@crpp-bordeaux.cnrs.fr](mailto:picheau@crpp-bordeaux.cnrs.fr)

Pascal PUECH  
CEMES  
Toulouse  
[pascal.puech@cemes.fr](mailto:pascal.puech@cemes.fr)

Olivier PICARD  
Micromeritics  
Verneuil en Halate  
[olivier.picard@micromeritics.com](mailto:olivier.picard@micromeritics.com)

Silvana RADESCU  
Universidad de la Laguna  
San Cristobal de La Laguna  
[sradescu@ull.edu.es](mailto:sradescu@ull.edu.es)

Jacques THEBAULT

Bordeaux  
[jaco.thebault@orange.fr](mailto:jaco.thebault@orange.fr)