

# Programme du Colloque Annuel du Groupe Français d'Etude des Carbones

Voreppe (13-16 mai 2013)



## **RECUEIL DES RESUMES**

## Programme

**Lundi 13 Mai**

12h00-.....		Accueil des participants
13h00-14h00		Déjeuner
14h30-14h40		Ouverture des journées Scientifiques
		Session 1: Carbones pour l'énergie
		<i>Président de séance : Gérard Vignoles</i>
14h40-15h20	Conférence plénière	Stockage de charge dans les carbones nanoporeux: L'origine moléculaire de la super-capacité <i>Benjamin Rotenberg, PECSA, CNRS - UPMC</i>
15h20-15h40	Oral	Synthèse rapide de matériaux mésoporeux carbonés hautement structurés et évaluation de leurs performances en tant qu'anode pour batteries Li-ion <i>Alexandre F. Léonard, Lab. Génie Chimique, Université de Liège</i>
15h40-16h00	Oral	Etude d'un procédé de décontamination du carbone 14 des graphites nucléaires par carboxy-gazéification <i>Justin Pageot, Lab. Géologie, CNRS - ENS, Paris</i>
16h00-16h30	Pause Café	
16h30-16h50	Oral	New Graphitizable Carbon Obtained From Moroccan Oil Shales <i>A. Abourriche, Lab. Matériaux, Procédés, Environnement et Qualité, École Nationale des Sciences Appliquées, Safi, Maroc</i>
16h50-17h10	Oral	Electrodes carbonés fonctionnalisés: Application aux capteurs électrochimiques <i>Christine Vautrin-UI, Centre de Recherche sur la Matière Divisée, CNRS - Université d'Orléans</i>
17h10-17h30	Oral	Xérogels de carbone à base de résorcinol-formaldéhyde en tant que matériaux d'anode pour batteries Li-ion : Synthèse et broyage avec contrôle de la granulométrie <i>Marie-Laure Piedboeuf, Laboratoire de Génie Chimique (B6a), Université de Liège</i>
19h30	Dîner	

## Mardi 14 Mai

		Session 2: Applications biologiques et Environnement
		<i>Président de séance : Jean-Noël Rouzaud</i>
8h30-9h10	Conférence plénière	Potential toxicity / ecotoxicity of double-walled carbon nanotubes: fears and hopes <i>Emmanuel Flahaut, CIRIMAT/LCMIE, CNRS - U. Paul Sabatier, Toulouse</i>
9h10-9h30	Oral	Procédé d'adsorption réversible de micropolluants dans l'eau. <b>Conférence annulée</b> <i>Sandrine Delpoux - Ouldriane, Centre de Recherche sur la Matière Divisée, CNRS - Université d'Orléans</i>
9h10-9h30	Oral	Influence des propriétés surfaciques et structurales sur l'interaction carbone-eau <i>Mouhamad Ali Ahmad, Institut de Science de Matériaux de Mulhouse (IS2M, CNRS/UHA LRC 7228)</i>
9h30-9h50	Oral	Tailoring the properties of carbon nanotubes for biomedical applications <i>Alberto Bianco, Institut de Biologie Moléculaire et Cellulaire, Laboratoire d'Immunopathologie et Chimie Thérapeutique, CNRS, Strasbourg,</i>
9h50-10h10	Oral	Etude de l'adsorption de micropolluants sur des tissus de carbone activé <i>Sylvain Masson, Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université de Savoie, Le Bourget du Lac</i>
10h10-10h40	<b>Pause Café</b>	
10h40-11h00	Oral	Greffage de fonctions sélectives sur Tissus de Carbone Activé pour l'adsorption de polluants <i>M. Gineys, Centre de Recherche sur la Matière Divisée, CNRS - Université d'Orléans</i>
11h00-11h20	Oral	Modification d'un carbone activé par des traitements d'oxydation et de sonolyse, et étude des effets sur l'adsorption de l'ibuprofène <i>Hanen Guedidi, Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université de Savoie, Le Bourget du Lac</i>
11h20-11h40	Oral	Dépôt de phosphates de calcium sur des tissus de fibres de carbone activées pour des applications biomédicales <i>Sylvie Bonnamy, Centre de Recherche sur la Matière Divisée, CNRS - Université d'Orléans</i>
12h00-14h00	<b>Déjeuner</b>	

		Session 3: Faible dimensionalité, confinement
		<i>Président de séance : Philippe Poncharal</i>
14h00-14h40	Conférence plénière	Le graphène comme matériau de stockage de l'hydrogène : l'apport de la diffusion neutronique <i>Stéphane Rols, Institut Laue Langevin, Grenoble</i>
14h40-15h00	Oral	Low Temperature Orientational Ordering in One-dimensional Carbon Peapods: A Comprehensive Neutron Study <i>C. Bousige, Multi-Scale Materials Science for Energy and Environment, &lt;MSE&gt;<sup>2</sup>, CNRS - MIT, Cambridge, US</i>
15h00-15h20	Oral	Etude Raman du graphène nanocristallin synthétisé par ablation laser <i>Teddy Tite, Laboratoire Huber, Curien, CNRS - U. Saint-Etienne</i>
15h20-15h40	Oral	Synthèse et potentialités applicatives de nanocônes de carbone pyrolytique <i>Mathieu Delmas, CEMES, CNRS, Toulouse</i>
15h40-16h00	Pause Café	
16h00-16h20	Oral	Diffusion d'hydrogène sur des surfaces de graphite exfolié et de carbone poreux <i>Emanuel Bahn, Institut Laue-Langevin, Grenoble</i>
16h20-16h40	Oral	Etude de la croissance des nanotubes de carbone par spectroscopie Raman in situ <i>Vincent Jourdain, Institut Charles Coulomb, CNRS - U. Montpellier</i>
16h40-17h00	Oral	Structuration de l'eau pendant le remplissage des nanotubes de carbone <i>Pascale Launois, Laboratoire de Physique des Solides, CNRS - Université Paris Sud, Orsay</i>
19h30	Dîner	

**ATTENTION : Assemblée Générale du GFEC après le dernier oral, suivi de la réunion du Groupe des Trente (certainement poursuivi après le repas si nécessaire)**

### Mercredi 15 Mai

		Session 4: Procédés
		<i>Président de séance : Sylvie Bonnamy</i>
8h30-9h10	Conférence plénière	Le rôle du carbone dans les systèmes de stockage d'énergie passés, présents et futurs <i>Philippe Azais, CEA-LITEN, Grenoble</i>
9h10-9h30	Oral	Formation parasite de C lors du dépôt de SiC par le procédé de caléfaction <i>Patrick David, CEA-DAM, Le Ripault, Monts</i>
9h30-9h50	Oral	Conductivité dans les nanocomposites CNT@PEEK <i>Pascal Puech, CEMES, CNRS, Université de Toulouse</i>
9h50-10h10	Oral	Dépôt par jet d'encre de nanoparticules de carbone de 200 nm : de la synthèse à la formulation des encres <i>Sandrine Berthon-Fabry, MINES ParisTech, PERSEE - Centre procédés, énergies renouvelables et systèmes énergétiques, Sophia Antipolis</i>
10h10-10h40	Pause Café	
10h40-11h00	Oral	Traitement hydrothermal du tannin pour produire des matériaux carbonés poreux <i>Flavia Braghioli, Université de Lorraine, ENSTIB, Epinal</i>
11h00-11h20	Oral	Fluorations catalytique et contrôlée pour la synthèse du graphène <i>Yasser Ahmad, Clermont Université, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Université Blaise Pascal</i>
11h20-11h40	Oral	Les coques de noix de pécan comme source pour l'obtention de nanoformes de carbone <i>T. Cázares, Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ingeniería Química, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.</i>
11h40-12h00	Oral	Graphénide Solutions et films <i>Yu Wang, CRPP, CNRS, Université de Bordeaux</i>
12h00-14h00	Déjeuner	

- **Après-midi: visite des caves de la Chartreuse à Voiron (départ à 14h)**
- **Temps libre à Grenoble (entre 17h et 19h30)**
- **Diner à Grenoble**
- **Retour à l'hôtel vers 23h.**

## Jeudi 16 Mai

		Session 5: Nouveaux carbones, texture multi-échelle, caractérisation,
		<i>Président de séance : Marc Monthioux</i>
8h30-9h10	Conférence plénière	Maturation Thermique de la Matière Organique au sein des Schistes Gazéifères <i>Sylvain Bernard, Museum d'Histoire Naturelle, Paris</i>
9h10-9h30	Oral	Influence de la nature des précurseurs et de la température sur la structure sur les réseaux de nanotubes de carbones dopés à l'azote <i>X-T. Than, Laboratoire Francis Perrin, CNRS - CEA/DSM/IRAMIS/SPAM-LFP, Gif-sur-Yvette</i>
9h30-9h50	Oral	Évolution du spectre Raman de carbones graphéniques excités de l'UV à l'IR <i>Philippe Mallet-Ladeira, CEMES, CNRS - Université de Toulouse</i>
9h50-10h10	Oral	Analyse texturale des pyrocarbones laminaires par corrélation d'orientations sur clichés HRTEM <i>Patrick Weisbecker, Laboratoire des Composites Thermostructuraux, CNRS – Université Bordeaux 1 – Safran – CEA, Pessac</i>
10h10-10h40	Pause Café	
10h40-11h00	Oral	Nouvelles recettes de carbones cellulaires monolithiques <i>Alain Celzard, Université de Lorraine, ENSTIB, Epinal</i>
11h00-11h20	Oral	Une modélisation Monte-Carlo Cinétique / Volume-de-fluide originale pour la récession de surface de matériaux carbonés polycristallins <i>Gérard Vignoles, Laboratoire des Composites Thermostructuraux, CNRS – Université Bordeaux 1 – Safran –CEA, Pessac</i>
11h20-11h40	Oral	Synthèse et caractérisations structurales de nanotubes de carbone alignés : analyse du cœur central <i>Emeline Charon, Laboratoire Francis Perrin , CEA-Saclay, Gif sur Yvette Cedex</i>
11h40-12h00	Oral	Xérogels de carbone biosourcés à porosité contrôlée <i>Giselle Amaral-Labat, Université de Lorraine, ENSTIB, Epinal</i>
12h00-14h00	Déjeuner	

# **Session 1: Carbones pour l'énergie**

## CONFERENCE PLENIERE

### Stockage de charge dans les carbones nanoporeux: L'origine moléculaire de la super-capacité

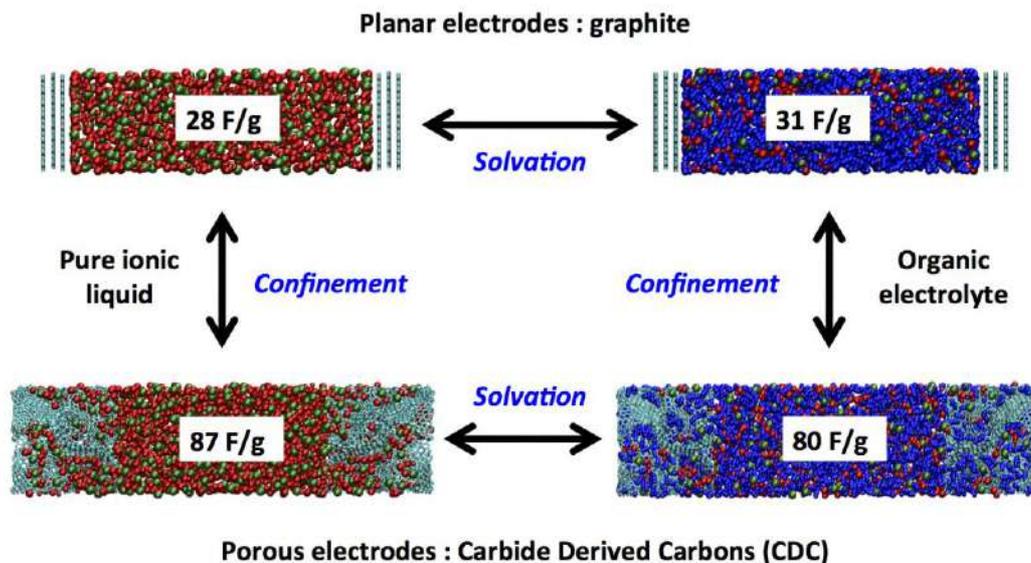
Benjamin Rotenberg, Celine Merlet et Mathieu Salanne

Laboratoire PECSA, CNRS et UPMC, Paris  
RS2E (Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie)

Très performants en puissance, les supercondensateurs sont actuellement utilisés pour la récupération de l'énergie de freinage dans certaines voitures, ou encore pour assurer l'ouverture d'urgence de l'avion A380. Ils fonctionnent grâce à deux électrodes en carbone plongées dans une solution ionique ou un liquide ionique pur (Room Temperature Ionic Liquid, RTIL). C'est l'adsorption d'ions à la surface des électrodes qui permet de stocker l'électricité, mais le mécanisme microscopique à l'origine des performances exceptionnelles des carbones dérivés de carbures (CDC) pour le stockage de la charge restait à établir [1]. Par simulation moléculaire, nous avons étudié les effets du confinement et de la solvation sur le mécanisme de charge, en prenant en compte deux éléments essentiels: d'une part la simulation d'électrodes à potentiel constant (au lieu d'une charge constante comme dans la plupart des études) et d'autre part une géométrie réaliste pour les CDC. La comparaison entre électrodes de graphite et de CDC nous a permis de révéler comment la séparation des ions s'effectue au sein de ses derniers, ainsi que l'influence du degré de confinement sur l'efficacité du stockage de charge [2]. La comparaison entre un RTIL et les mêmes ions en solution dans l'acétonitrile permet quant à elle de préciser l'influence de la solvation sur ce stockage.

[1] Chmiola et al., Science 313, 1760–1763 (2006)

[2] Merlet et al., Nature Mater., 11, 306 (2012)



# Synthèse rapide de matériaux mésoporeux carbonés hautement structurés et évaluation de leurs performances en tant qu'anode pour batteries Li-ion

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

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

Dans la quête de matériaux d'anodes pour batteries Li-ion de haute performance, les « hard carbons » sont des candidats prometteurs étant donné que leur capacité spécifique dépasse largement celle du carbone graphitique, couramment utilisé pour de telles applications. Parmi cette classe de matériaux, les carbones mésoporeux hautement ordonnés, ou encore « ordered mesoporous carbons, OMC » constituent un exemple particulier du fait de leur empilement très régulier de mésopores de taille homogène. Des études ont montré que de tels matériaux pouvaient présenter une capacité réversible très élevée, atteignant 1000 mA.h/g, et une excellente stabilité de cyclage [1, 2]. Ces performances ont notamment été attribuées à une texture poreuse favorable à l'imprégnation du carbone par l'électrolyte.

Les carbones mésoporeux ordonnés sont généralement préparés par nanoréplication, c'est-à-dire via la formation du carbone au sein de la porosité de silices mésostructurées, lesquelles sont éliminées par la suite. La synthèse dite 'directe' se fait, par contre, en présence de micelles de tensioactifs, autour desquelles est initiée la polymérisation de précurseurs carbonés. Cette voie alternative fait généralement appel à des procédés d'auto-assemblages induits par évaporation (EISA), nécessitant l'évaporation de grandes quantités de solvants non-aqueux, ou à des voies aqueuses impliquant de grands volumes de solution et des durées très longues (5-7 jours). Plus récemment, une voie de synthèse directe et rapide a été décrite. Celle-ci est basée sur l'emploi de résorcinol et d'hexamine au lieu du formaldéhyde, permettant le contrôle à la fois du pH et de la cinétique de polymérisation du squelette carboné [3, 4]. Bien que très attrayante du fait de sa rapidité et du rendement en matériau final, cette synthèse semblait peu reproductible, raison pour laquelle nous avons étudié l'effet de différentes variables de synthèse sur les paramètres de texture et de structure des matériaux finaux.

Les résultats de cette étude démontrent que la température influence fortement la texture du matériau final. Les carbones mésoporeux possèdent ainsi des tailles de pores variant de 2 à 4 nm, des surfaces spécifiques de 400-500 m<sup>2</sup>/g et des volumes microporeux de 0.20 à 0.25 cm<sup>3</sup>/g. Les caractérisations par DRX sur poudres et par microscopie électronique à transmission ont démontré que les matériaux présentent un arrangement en nid d'abeilles de leurs canaux (structure hexagonale 2D). La régularité de la structure est toutefois également influencée par la température.

Ces matériaux ont été caractérisés en tant que matériaux d'anodes dans des demi-piles, en effectuant des dépôts d'épaisseurs différentes sur collecteurs de courant. Alors que la capacité irréversible demeure élevée pour le premier cycle (400-500 mA.h/g), des capacités réversibles entre 210 et 260 mA.h/g sont mesurées pour le premier cycle d'insertion-désinsertion. De manière très intéressante, cette capacité réversible reste stable avec une rétention de capacité de 75% après 150 cycles. Il conviendra toutefois d'expliquer pourquoi la capacité mesurée demeure faible par rapport aux valeurs très élevées citées dans la littérature [1].

Une étude est en cours actuellement afin de réduire le volume microporeux, ce qui permettrait de diminuer les pertes dues au piégeage irréversible d'ions Li<sup>+</sup> lors de la première insertion.

1. H.S. Zhou, S.M. Zhu, M. Hibino, I. Honma, M. Ichihara, *Adv. Mater.* **15**, 2107 (2003).
2. H.Q. Li, R.L. Liu, D.Y. Zhao, Y.Y. Xia, *Carbon* **45**, 2628 (2007).
3. D. Liu, J.H. Lei, L.P. Guo, K.J. Deng, *Carbon* **49**, 2113 (2011).
4. D. Liu, J.H. Lei, L.P. Guo, D. Qu, Y. Li, B.L. Su, *Carbon* **50**, 476 (2012).

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

Justin PAGEOT<sup>1,2,3</sup>, Lionel GOSMAIN<sup>1</sup>, Jean-Noël ROUZAUD<sup>2</sup>, Damien DELDICQUE<sup>2</sup>  
Laurence PETIT<sup>3</sup>, Laurent PETIT<sup>4</sup>, Mouhamad ALI AHMAD<sup>5</sup>, Joseph DENTZER<sup>5</sup>

<sup>1</sup>CEA Saclay, DEN/DANS/DMN/SEMI/LPCMI, 91191 GIF-SUR-YVETTE

<sup>2</sup>Laboratoire de Géologie de l'ENS, CNRS, 24 rue Lhomond, 75231 PARIS

<sup>3</sup>Andra, 1-7 rue Jean Monnet, 92298 CHATENAY-MALABRY

<sup>4</sup>EDF R&D, Site des Renardières, 77818 MORET-SUR-LOING

<sup>5</sup>IS2M, CNRS, 15 rue Jean Starcky, 68057 MULHOUSE

justin.pageot@cea.fr

Le graphite est une forme bien connue du carbone qui a été utilisée entre 1956 et 1994 comme modérateur de neutrons dans les réacteurs nucléaires français de type uranium naturel graphite gaz (UNGG). En effet, le graphite possède de bonnes propriétés mécaniques et thermiques et absorbe peu les neutrons. Mais, avec la possibilité d'enrichir l'uranium et d'exploiter la technologie des réacteurs à eau pressurisée (REP), les réacteurs UNGG ont progressivement été arrêtés en France. Aujourd'hui, tous ces réacteurs UNGG sont à l'arrêt et en cours de démantèlement, ce qui a généré d'importantes quantités de déchets radioactifs, dont 23 000 tonnes de graphite irradié. Ces déchets de graphite sont classés comme des déchets de faible activité et à vie longue (FAVL) et contiennent en particulier deux radionucléides qui rendent difficile la gestion à long terme : le carbone 14 et le chlore 36. A l'heure actuelle, plusieurs scénarios de gestion à long terme des déchets de graphite sont étudiés dont le traitement préalable au stockage. Lors du congrès Carbon 2011, à Shanghai, Jean-Noël Rouzaud et son équipe du Laboratoire de Géologie de l'ENS ont proposé une solution de traitement consistant à gazéifier du graphite nucléaire à l'aide de dioxyde de carbone afin d'en extraire sélectivement le carbone 14 [1]. Ce traitement est basé sur l'équilibre de Boudouard qui présente l'avantage, par rapport à d'autres procédés de gazéification, de ne produire que du monoxyde de carbone gazeux. La sélectivité du procédé repose sur le fait que le carbone 14 devrait être concentré dans les zones les plus irradiées, les plus dégradées structuralement ainsi que nanostructuralement et donc les plus réactives à la carboxy-gazéification [1]. Ainsi le carbone 14 pourrait être éliminé sélectivement sans brûler la totalité du matériau. Le carbone 14 contribuant de manière significative à l'activité des graphites nucléaires, ce traitement par carboxy-gazéification pourrait permettre d'envisager de nouvelles options de stockage pour le graphite partiellement décontaminé. Le monoxyde de carbone chargé en carbone 14 devrait quant à lui être traité et conditionné de manière adaptée en attendant une solution de gestion durable. Afin d'étudier la carboxy-gazéification des déchets de graphite, le présent travail de thèse utilisera des graphites irradiés provenant de deux réacteurs français, G2 du CEA Marcoule et SLA2 de EDF de Saint-Laurent-des-eaux. Les principaux objectifs de ce travail sont de mieux comprendre les effets de l'irradiation sur la structure et la nanostructure des graphites et de réaliser des expériences de carboxy-gazéification pour tester le procédé de décontamination envisagé.

Lors des journées du GFEC 2013, des résultats expérimentaux sur graphites vierges, irradiés et des analogues nanostructuraux non radioactifs des graphites irradiés aux neutrons (graphites broyés [2] et graphites implantés au carbone 13) seront présentés.

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

[2] Rietsch JC, Gadiou R, Vix-Guterl C et Dentzer J, The influence of the composition of atmosphere on the mechanisms of degradation of graphite in planetary ball millers, J. Alloys and Compounds; Volume 491, 2010, Issue: 1-2, Pages L15-L1.

## **New Graphitizable Carbon Obtained From Moroccan Oil Shales**

A. Abourriche<sup>a\*</sup>, M. Oumam<sup>b</sup>, H. Hannache<sup>b</sup>, R. Pailler<sup>c</sup>, R. Naslain<sup>c</sup>, M. Birot<sup>d</sup>, and

<sup>a</sup>*Laboratoire Matériaux, Procédés, Environnement et Qualité, École Nationale des Sciences Appliquées, B.P. 63 46000 Safi, Morocco*

<sup>b</sup>*Laboratoire des Matériaux Thermostructuraux, Faculté des Sciences Ben M'sik, B.P. 7955 Casablanca, Morocco*

<sup>c</sup>*Université Bordeaux I/CNRS/CEA/SAFRAN, Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS), 3 allée de la Boétie, F-33600 Pessac, France.*

<sup>d</sup>*Université de Bordeaux, Institut des Sciences Moléculaires, CNRS-UMR 5255, 351 cours de la Libération, F-33405 Talence, France*

Oil shale has constituted for a long time an economical hope for countries that possess important reserves of these rocks and that view to use them as an energy source substitute for petroleum. Morocco, with estimated reserves of 93 billion tons, is increasingly looking at oil shale as an alternative energy source. A lot of studies have concentrated on oil shale located in Timahdit and Tarfaya, because of their high percentage of organic matter.

The aim of this contribution is to produce new pitches by using the insoluble fraction resulting from the separation by hexane of the oils recovered from Moroccan oil shales. The evolution of the degree of graphitization of carbons resulting from the pyrolysis of oil shale pitches in the temperature range 1100–2800 °C was studied by Raman spectroscopy in order to determine the operating conditions that were likely to give a pitch leading to a graphitizable carbon

## **Electrodes carbonés fonctionnalisés: Application aux capteurs électrochimiques**

Sarra Bouden<sup>b</sup>, David Pally<sup>a</sup>, Valérie Bertagna<sup>a</sup>, Benoit Cagnon<sup>a</sup>,  
Annie Chaussé<sup>b</sup>, Christine Vautrin-UI<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Centre de Recherche sur la Matière Divisée (C.R.M.D)*  
*FRE 3520 - Université d'Orléans - CNRS*  
*1B rue de la Férollerie*  
*45071 ORLEANS CEDEX 2 - FRANCE,*

<sup>b</sup> *Laboratoire Analyses et Environnement, UMR CNRS-UEVE, CEA,*  
*1 rue du Père Jarlan, 91025 EVRY Cedex*

Le greffage par réduction de sels de diazonium est une méthode puissante et simple permettant de fonctionnaliser de très nombreuses surfaces conductrices ou semi-conductrices par greffage de nanocouches porteuses d'une grande variété de fonctions organiques. Le choix de sels de diazonium porteurs de fonctions présentant des propriétés complexantes vis-à-vis des cations métalliques permet d'élaborer des électrodes fonctionnalisées qui peuvent être utilisées pour la détection de polluants métalliques à l'état de trace dans l'environnement.

Les travaux présentés porteront à la fois sur la caractérisation physico-chimique d'électrodes de carbone sérigraphiées fonctionnalisées par réduction électrochimique de sels de diazonium et sur l'application de ces électrodes comme capteurs pour la détection spécifique de micropolluants dans les eaux naturelles.

Les encres de carbone utilisées pour la sérigraphie ont été préparées à partir de noirs de carbone, de carbones activés ou de nanotubes de carbone. Une étude comparative des propriétés électrochimiques des différentes électrodes élaborées sera proposée.

La fonctionnalisation des électrodes a été caractérisée par des techniques électrochimiques : spectroscopie d'impédance complexe, sonde électrochimique...

Le capteur sera testé sur la détection spécifique de cations métalliques : Pb(II), Cu(II), Cd(II) par exemple.

# Xérogels de carbone à base de résorcinol-formaldéhyde en tant que matériaux d'anode pour batteries Li-ion : Synthèse et broyage avec contrôle de la granulométrie

Marie-Laure Piedboeuf \*, Alexandre F. Leonard, Jean-Paul Pirard, Nathalie Job

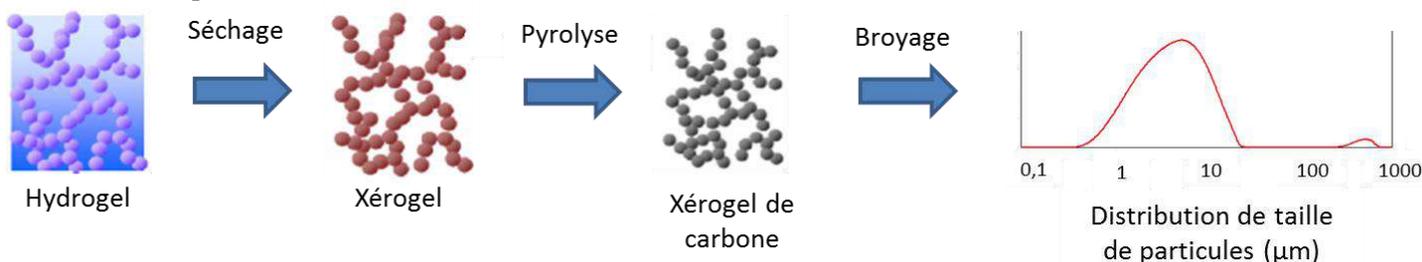
Université de Liège, Laboratoire de Génie Chimique (B6a), B-4000 Liège, Belgique

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

Les batteries rechargeables au lithium-ion présentent de nombreux avantages par rapport aux accumulateurs traditionnels, comme une durée de vie plus longue, une énergie spécifique élevée et l'absence d'effet mémoire. Cependant, l'amélioration des performances de ces batteries requiert l'optimisation des différents matériaux la composant (anode, cathode, électrolyte). Actuellement, les anodes des batteries Li-ion sont constituées de graphite dont la capacité théorique est limitée à 372 mA.h/g [1-3]. Outre leur capacité plus élevée, les « hard carbons » et plus particulièrement certains carbones poreux sont des candidats prometteurs en tant que matériaux d'anodes étant donné que leur faible variation de volume lors des cycles de charge-décharge devrait conduire à une durée de vie plus élevée. Cependant, ces matériaux possèdent une capacité irréversible élevée lors du premier cycle d'insertion-désinsertion en raison de leur microporosité intrinsèque et de la faible diffusion du  $\text{Li}^+$  au sein la structure en comparaison avec le graphite [4]. La structure et la texture de ces matériaux doit être prudemment contrôlée. De même, du fait de la morphologie fort différente de celle du graphite, tout un travail de mise au point du dépôt de ces matériaux sur collecteur de courant se doit d'être effectué. Une partie de cette étude consiste à contrôler la granulométrie des particules issues du processus de broyage préalable à la préparation d'une encre.

Dans ce travail, quatre xérogels de carbone ont été synthétisés en modulant le pH de la solution de synthèse afin d'obtenir quatre textures différentes [5]. Deux méthodes de broyage différentes ont été utilisées dont une en voie sèche et une autre en voie humide. Les poudres ainsi obtenues ont été caractérisées par mesure de la granulométrie. Des analyses par porosimétrie au mercure et par adsorption d'azote (BET) ont été réalisées sur les monolithes et sur les poudres afin de vérifier le maintien de la structure et texture poreuse après broyage.

Les résultats obtenus indiquent que la méthode de broyage n'a pas d'influence sur la distribution de la taille des particules et la structure est bien conservée pour des particules de taille allant jusqu'au micromètre. Néanmoins, une étude de la durée de broyage montre que des particules supplémentaires dont la taille approche celle des pores des xérogels de carbone apparaissent : ces particules correspondent certainement aux nodules élémentaires composant la structure tridimensionnelle du gel. Le broyage est dès lors réalisé pendant une durée telle qu'on obtienne un compromis entre des particules de taille suffisamment faible pour réaliser un dépôt homogène sur collecteur de courant et des particules de taille assez grande pour maintenir la structure du xérogel de carbone de départ.



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

## **Session 2: Applications biologiques et Environnement**

## CONFERENCE PLENIERE

### Potential toxicity / ecotoxicity of double-walled carbon nanotubes: fears and hopes

E. Flahaut<sup>1</sup>, A. Beduer<sup>2</sup>, C. Vieu<sup>2</sup>, J.J. McFadden<sup>3</sup>, A. M. Galibert<sup>1</sup>, B. Soula<sup>1</sup>, F. Bourdiol<sup>1,6</sup>,  
P. Puech<sup>4</sup>, L. Bordenave<sup>5</sup>, F. Mouchet<sup>6</sup>, E. Pinelli<sup>6</sup>, L. Gauthier<sup>6</sup>

1- CIRIMAT, UMR 5085, Université Paul Sabatier, Toulouse ; 2- LAAS, UPR 8001,  
Toulouse ; 3- University of Surrey, UK ; 4- CEMES, UPR 8011, Toulouse ; 5- INSERM U802,  
Bordeaux ; 6- ECOLAB, UMR 5245, Toulouse

[flahaut@chimie.ups-tlse.fr](mailto:flahaut@chimie.ups-tlse.fr)

#### Résumé :

The answer to the question of the potential toxicity of carbon nanotubes is not very clear yet. Indeed, many parameters make it difficult to compare the results published in the literature: the synthesis route (arc-discharge, CCVD, etc.), the kind of catalyst (and mainly the metal residues in the final sample), the length, surface chemistry, specific surface area, etc.; The nature of the toxicity / ecotoxicity model used is also very important (in vitro using normal or cancer cells, in vivo, etc.).

However, some promising biomedical applications are already in development. These applications mainly include 2 categories, related to different fields of applications. In the first case, the nanotubes are intended to be localized in a specific area of the body, such as inside an implant where they would be used as a substrate for cell growth (tissue engineering) [1]. In the second one, they are intended to be used for systemic distribution, and used as cargoes for drug-delivery, or contrast agent for imaging [2]. These 2 situations represent very different scenarios in terms of potential toxicity.

In this work, double-walled carbon nanotubes (DWNTs) are synthesized by a Catalytic Chemical Vapour Deposition process developed at the CIRIMAT [3]. After summarizing our main results in terms of toxicological investigations of DWNTs, we will briefly present different potential applications currently in development in the two categories defined above, as substrate for the guided growth of neurons, MRI contrast agents or cargoes for drug-delivery. Our latest results in terms of interaction between neuron cells and DWNTs will be presented, showing that they enhance significantly the development of neurites and limit the differentiation into scar tissue, which is very attractive for in vivo applications (implants, or monitoring electrodes).

#### References:

[1] A. Beduer, L. Vaysse, E. Flahaut, F. Seichepine, I. Loubinoux, Ch. Vieu, *Microelec. Eng.*, 88, (2011), 1668-1671; [2] V. Sanz, C. Tilmacîu, B. Soula, E. Flahaut, H.M. Coley, S.R.P. Silva, J. McFadden, *Carbon*, 49, (15), (2011), 5348-5358; [3] E. Flahaut, R. Bacsa, A. Peigney, Ch. Laurent, *Chem. Commun.*, (2003), 1442-1443;

## Procédé d'adsorption réversible de micropolluants dans l'eau

S. Delpeux - Ouldriane, M. Gineys, N. Cohaut, F. Béguin.

CRMD, CNRS-Université, 1B rue de la Férollerie, 45071 Orléans, France

[mickael.gineys@cnrs-orleans.fr](mailto:mickael.gineys@cnrs-orleans.fr)

### CONFERENCE ANNULEE

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

A l'heure actuelle, la régénération des carbones activés est effectuée par des méthodes peu efficaces et coûteuses, thermiques ou chimiques utilisant des solvants. Une alternative intéressante consiste à polariser une électrode de carbone activé chargée en polluants pour procéder à sa régénération *in situ*.

Ce travail a été réalisé sur des polluants cibles, représentatifs des différentes familles de micropolluants (pesticide, hormones, perturbateurs endocriniens, antalgique, anti-inflammatoire, antibiotique, neuroleptique...), en utilisant des carbones activés de textures et de fonctionnalités de surfaces différentes. Une fois l'adsorbant chargé en micropolluant, une polarisation cathodique est appliquée pour permettre la désorption/dégradation et par conséquent la régénération *in - situ* du matériau.

Les mécanismes de désorption/ dégradation ont été examinés en prenant en compte les rôles de la décomposition de l'eau, de la présence de groupements de surface sur le carbone activé et des propriétés physico-chimiques des polluants cibles adsorbés.

Des mesures par HPLC permettent à la fois de quantifier avec précision les potentialités de désorption réversible et de montrer l'influence de la polarisation sur la stabilité des polluants en solution. La proportion et le type de pores régénérés sont évalués par adsorption de gaz (N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>), en comparant les résultats obtenus sur les carbones régénérés et sur les carbones activés frais.

Le développement de ce type de procédés pourrait permettre de répondre aux contraintes énergétiques et environnementales soulevées par les méthodes conventionnelles.

## Influence des propriétés surfaciques et structurales sur l'interaction carbone-eau

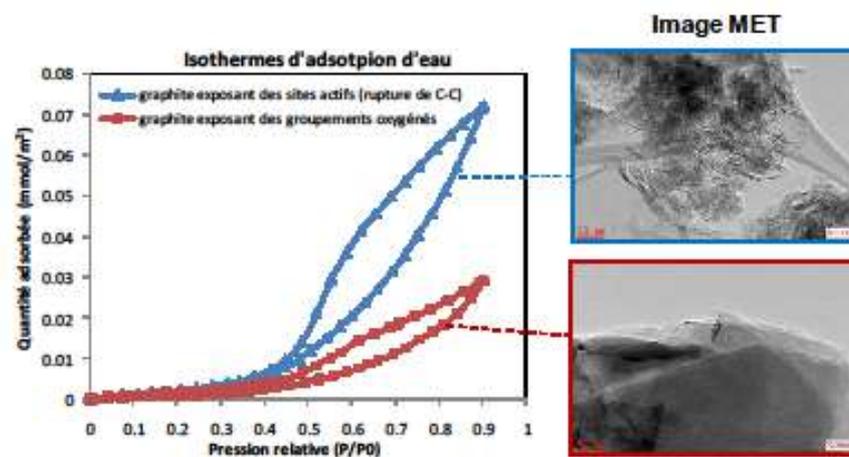
Mouhamad ALI AHMAD\*, Roger Gadiou, Joseph Dentzer, Cathie Vix-Guterl

Institut de Science de Matériaux de Mulhouse (IS2M, CNRS/UHA LRC 7228), 68057, Mulhouse, France.

(\*email : mouhamad.ali-ahmad@uha.fr)

### Résumé :

Nous avons déjà démontré l'importance de la chimisorption d'eau sur les sites actifs d'un carbone lors d'une activation mécanique (J.-C. Rietsch et al. *Carbon*, 2013). Le but de cette étude est d'explorer la relation entre la réactivité du matériau carboné activé, sa chimie de surface, ses propriétés structurales et la physisorption d'eau. Pour comprendre ces aspects, des isothermes d'adsorption d'eau ont été réalisées sur des graphites activés par broyage dans différentes conditions afin de caractériser leur caractère hydrophile. Il est usuellement admis que cette propriété est corrélée avec la quantité de groupements oxygénés présents sur la surface. Nos expériences montrent une tendance inverse : un graphite broyé, présentant des sites actifs créés par la rupture de liaisons C-C, physisorbe une quantité d'eau (ramenée à la surface BET) plus importante qu'un graphite exposant des groupements oxygénés à sa surface. La structure joue donc un rôle essentiel dans l'interaction carbone - eau.



1. J.-C. Rietsch, P. Brender, J. Dentzer, R. Gadiou, L. Vidal, C. Vix-Guterl, Evidence of water chemisorption during graphite friction under moist conditions, *Carbon*, 55, 90-97, 2013.

# Tailoring the properties of carbon nanotubes for biomedical applications

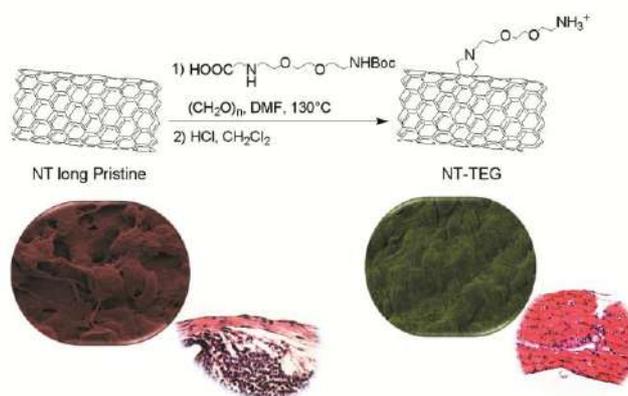
Alberto Bianco

CNRS, Institut de Biologie Moléculaire et Cellulaire, Laboratoire d'Immunopathologie et Chimie Thérapeutique, 15, Rue René Descartes, 67084 Strasbourg, France

[a.bianco@ibmc-cnrs.unistra.fr](mailto:a.bianco@ibmc-cnrs.unistra.fr)

## Summary:

The combination of the mechanical, thermal, chemical and electronic properties makes carbon nanotubes unique materials in nanoscience and nanotechnology. In addition, they are considered as an innovative material for a wide range of applications in the biomedical domain. One major concern related to the extreme difficulty to manipulate carbon nanotubes due to their insolubility in all types of solvents, particularly in aqueous solutions, has been solved. In this presentation we will describe the functionalization and biomedical applications of carbon nanotubes loaded with different therapeutic agents. In particular we will describe the possibility to use them as carriers for siRNA to alleviate brain related diseases. Recently, we have devised the echogenic potential of carbon nanotubes. Their use as novel contrast agents will be also presented. In a broader health context, we will finally address the critical issue of their potential toxic effects and their biodegradability.



*Figure 1 : The asbestos-like pathogenicity observed for long, pristine nanotubes can be completely alleviated if their effective length is reduced as a result of chemical functionalization, using for example the 1,3-dipolar cycloaddition reaction.*

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

Sylvain Masson, Laurence Reinert, Sylvie Guittonneau, Laurent Duclaux  
Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université de Savoie 73376 Le Bourget du  
Lac Cédex  
[Sylvain.Masson@univ-savoie.fr](mailto:Sylvain.Masson@univ-savoie.fr)

Le but de ce travail est de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption de micropolluants sur tissus de carbone activés (ACs). Des molécules médicamenteuses comme la carbamazépine (CBZ), le diclofénac (DFN), l'ibuprofène (IBP), l'ofloxacine (OFX) ou encore un perturbateur endocrinien comme le bisphénol-A (BPA) sont utilisés dans cette étude. La caféine (CAF) est également choisie dans la mesure où elle est utilisée comme indicateur de pollution des eaux usées.

Les adsorbants (Tissu KIP et feutre CSV4 fournis par Dacarb, France) ont été caractérisés par adsorption d'azote à 77K, titrages acido-basiques (méthode de Boehm), mesure du pH<sub>pzc</sub> (point isoélectrique). Les cinétiques et isothermes d'adsorption ont été étudiées à 25°C à pH=7,4 dans un tampon phosphate Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (à 0,04M). La concentration résiduelle a été analysée par UV-Visible et HPLC.

Les carbones activés se révèlent être microporeux et principalement ultramicroporeux avec une importante surface spécifique (1560 m<sup>2</sup>/g pour le tissu et 1230 m<sup>2</sup>/g pour le feutre). Les pH<sub>pzc</sub> sont légèrement basiques (8,75 pour le tissu et 7,85 pour le feutre) indiquant une surface positive à pH de travail 7,4 ; et les adsorbants possèdent peu de fonctions de surface oxygénées.

Les cinétiques d'adsorption ont été étudiées pour le bisphénol-A, la caféine, l'ibuprofène, l'ofloxacine et le diclofénac à une concentration initiale de 100 ppm. Le temps pour atteindre l'équilibre dépend du type de molécule avec, par ordre croissant de durée : CAF<IBP<BPA<DFN<OFX. Une explication avancée est la relation entre la diffusion au sein des pores et le volume et la taille des molécules. Cependant, il semble que l'affinité des molécules régit également le mécanisme de diffusion.

Les isothermes d'adsorption sont simulées par des équations de Langmuir-Freundlich pour tous les micropolluants. L'isotherme de la carbamazépine est très coudée, indiquant une forte interaction avec la surface du carbone, et ce, malgré la répulsion entre les charges positives. Cette affinité peut être expliquée par des interactions  $\pi$ - $\pi$  dans la mesure où les coefficients de Langmuir Freundlich se révèlent être proportionnels au nombre de liaisons insaturées des micropolluants pour l'adsorption sur le tissu.

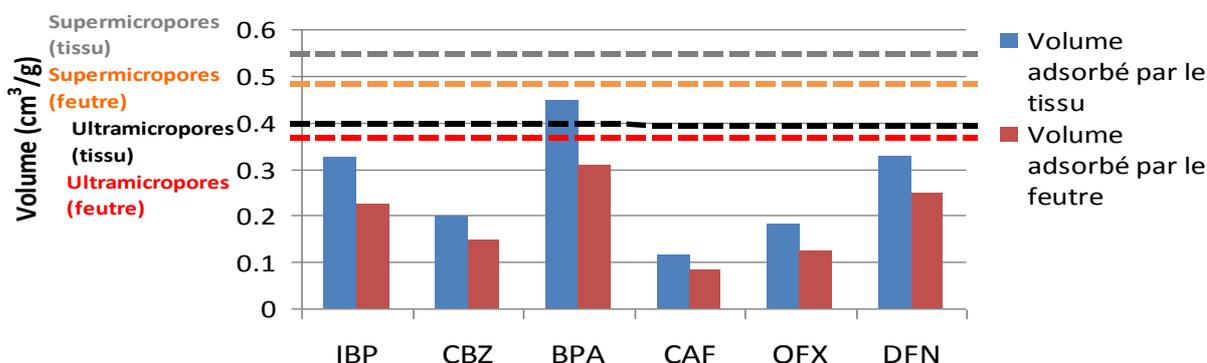


Figure 1 : Comparaison entre les volumes adsorbés des différentes molécules et les volumes poreux des carbones activés

Une comparaison entre le volume accessible par les micropolluants et la quantité maximale adsorbée est réalisée (Figure 1). L'importante capacité d'adsorption de BPA montre la possibilité pour cette molécule d'être adsorbée à la fois dans les ultramicropores et les supermicropores.

## **Greffage de fonctions sélectives sur Tissus de Carbone Activé pour l'adsorption de polluants**

M. Gineys, R. Benoit, C. Vautrin Ul, F. Béguin et S. Delpoux – Ouldriane

*CRMD, CNRS-Université, 1B rue de la Férollerie, 45071 Orléans, France*

[\*mickael.gineys@cnrs-orleans.fr\*](mailto:mickael.gineys@cnrs-orleans.fr)

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

Une meilleure compréhension des mécanismes d'adsorption a permis de mettre en évidence le rôle important de la fonctionnalité de surface des carbones activés. Toutefois, les méthodes traditionnelles d'oxydation ne permettent pas de fonctionnaliser de façon sélective la surface d'un carbone activé. Le greffage covalent de fonctions sélectives, *via* l'utilisation de sels de diazonium, apparait comme une voie intéressante permettant de générer des interactions spécifiques vis-à-vis d'un polluant ciblé. En contrôlant les conditions expérimentales, le taux de greffage peut être modulé, allant de faibles quantités greffées jusqu'à la monocouche.

Dans ce travail, des molécules aromatiques comportant des fonctions spécifiques ont été greffées à la surface de deux types de carbones activés microporeux (poudres et tissus). La quantité de fonctions greffées sur le carbone activé a été caractérisée par analyse élémentaire, titrage potentiométrique, XPS et TPD. Des mesures par TOF – SIMS ont permis de déterminer l'homogénéité de la surface couverte ainsi que les mécanismes de greffage mis en jeu. Enfin, les propriétés nanotexturales des carbones greffés ont été étudiées par adsorption de gaz (N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>) afin d'évaluer l'étendue de l'obstruction de la porosité du matériau par les entités greffées.

## **Modification d'un carbone activé par des traitements d'oxydation et de sonolyse, et étude des effets sur l'adsorption de l'ibuprofène**

Hanen Guedidi<sup>1</sup>, Laurent Duclaux<sup>1</sup>, Laurence Reinert<sup>1</sup>, Jean-Marc Levêque<sup>1</sup>, S. Delpeux<sup>2</sup>, Yasushi Soneda<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université de Savoie  
73376 Le Bourget du Lac Cedex- France.*

<sup>2</sup>*Centre de Recherche sur la Matière Divisée, CNRS, Université d'Orléans,  
45071 Orléans Cedex 2, France.*

<sup>3</sup>*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Energy Technology  
Research Institute, 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan.*

[Hanen.Guedidi@etu.univ-savoie.fr](mailto:Hanen.Guedidi@etu.univ-savoie.fr)

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence du traitement ultrasonore d'un carbone activé sur les propriétés d'adsorption de l'ibuprofène : un anti-inflammatoire fréquemment détecté dans les eaux usées. Des suspensions (5% massique) de carbone activé préalablement broyé (<0.5 mm) ont été traitées par irradiation ultrasonore à basse et haute fréquences (500 kHz à 27°C et 20 kHz à 33 et 55°C) avec différentes durées (2h ou 5h) dans plusieurs solvants : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 35% (5h), eau pure (5h), et HCOOH à 98% (2h). En comparaison, le même charbon actif brut a été également imprégné dans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%) pendant 5h sans ultrasons. Les échantillons bruts et soniqués ont été caractérisés par adsorption-désorption de N<sub>2</sub> à 77 K et adsorption de CO<sub>2</sub> à 273 K, par analyse élémentaire, par granulométrie laser, par spectroscopie de photoélectron X, par spectroscopie infra rouge, par des dosages acido-basiques (pour obtenir la distribution du pK<sub>a</sub>), et par des mesures de pH<sub>pzc</sub> (pH du point isoélectrique). Les isothermes d'adsorption de l'ibuprofène (à pH=3), réalisées dans l'eau et dans un mélange méthanol/eau (10/90), sur les carbones activés modifiés, ont été comparées à celles du matériau brut.

Les isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> de tous les échantillons (microporeux et mesoporeux) sont très semblables. Cependant, les charbons actifs ayant subi une forte oxydation par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> présentent des volumes ultramicroporeux plus faibles. La granulométrie laser a montré que le traitement ultrasonore à 20 kHz a pour effet de réduire la taille des particules jusqu'à 1µm, par contre à 500 kHz l'effet prédominant est chimique. Les échantillons traités par ultrasons à 20 et 500 kHz dans l'eau n'ont pas ou très peu été modifiés du point de vue de leur chimie de surface. Le traitement ultrasonore des carbones activés dans l'acide formique à 20 kHz ou à 500 kHz a permis de développer des groupes de surface particuliers de type phénol ou éther. La capacité d'adsorption vis à vis de l'ibuprofène de ces carbones légèrement basiques s'est avérée plus élevée que celle du matériau non traité. L'irradiation ultrasonore dans l'eau oxygénée à 20 kHz a produit une forte proportion de groupes carbonyles favorable à l'adsorption de l'ibuprofène dans un mélange méthanol/eau mais diminuant la quantité d'ibuprofène adsorbé dans l'eau par rapport au charbon actif brut.

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

Q. Picard<sup>1</sup>, J. Chancolon<sup>1</sup>, S. Delpeux<sup>1</sup>, F. Warmont<sup>1</sup>, F. Fayon<sup>2</sup>, S. Bonnamy<sup>1</sup>

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

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

[sylvie.bonnamy@cnrs-orleans.fr](mailto:sylvie.bonnamy@cnrs-orleans.fr)

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

Les tissus de fibres de carbone activées sont bio-inertes, souples, conducteurs électriques et possèdent une architecture poreuse multi-échelles. Les caractéristiques du tissu combinées à un revêtement phosphocalcique bioactif vont permettre une ostéointégration de ce pansement qui va améliorer la régénération osseuse. L'hydroxyapatite (HAP) est une céramique du type phosphate de calcium dont la composition chimique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$  est proche de celle de la phase minérale de l'os. De plus, la capacité de substitution des ions phosphates et hydroxyles, notamment des ions hydrogénophosphates et carbonates est connue pour augmenter la bioactivité du matériau. L'objectif du présent travail est de déposer par sono-électrodéposition un revêtement de phosphates de calcium sur un tissu de fibres de carbone et d'étudier les influences des paramètres expérimentaux tels la densité de courant, la durée de polarisation ou encore de la concentration de l'électrolyte sur la composition chimique, la texture, la structure et l'homogénéité du revêtement phosphocalcique déposé sur le tissu de fibres de carbone activées.

Le système à trois électrodes est constitué d'un tissu de carbone fixé sur un collecteur de courant en or (électrode de travail), d'un panier de platine (contre-électrode) et d'une électrode Hg/HgSO<sub>4</sub> (référence) plongées dans une solution aqueuse de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ . L'application d'un courant cathodique va provoquer l'électrolyse de l'eau et donc une augmentation locale du pH sur l'électrode de travail. Les ions OH<sup>-</sup> ainsi créés vont se combiner aux ions de l'électrolyte en un processus de co-précipitation à la surface des fibres de carbone.

Les dépôts ainsi que leurs interfaces sont caractérisés par IRTF, MEB et EDX, ainsi que par RMN du <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P en rotation à l'angle magique (RMN). Les dépôts sont polyphasés avec la présence d'une phase majoritaire d'HAP carbonatée ou de phosphate octocalcique (OCP)  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6,5\text{H}_2\text{O}$  ainsi que d'une phase de phosphate tricalcique β (β-TCP) de formule  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  identifiées par IRTF et RMN. Ces données seront corrélées à des mesures d'absorption réalisées sur les tissus avant et après dépôt et complétées par des tests biologiques de biocompatibilité et de bioactivité cellulaire.

## **Session 3: Faible dimension, confinement**

## CONFERENCE PLENIERE

### **Le graphène comme matériau de stockage de l'hydrogène : l'apport de la diffusion neutronique**

Rols S.<sup>1</sup>, Cavallari C.<sup>1,2</sup>, Pontiroli. D.<sup>2</sup>, Aramini M.<sup>2</sup>, Gaboardi M.<sup>2</sup>, Mazzani M.<sup>2</sup>, Riccò M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut Laue Langevin, Grenoble, France

<sup>2</sup> Physics Department, University of Parma, Parma, Italy

\* rols@ill.eu

Le graphène se présente comme un matériau de base très prometteur pour de nombreuses applications technologiques et notamment comme support de stockage de l'hydrogène [1]. Ces développements restent conditionnés aux techniques de production à grande échelle des feuilles de graphène de haute qualité. Des développements récents dans les méthodes de synthèse ont permis de séparer chimiquement les plans de graphite, ce qui a rendu possible la synthèse de quantités industrielles de graphène [2]. La mise à disposition d'échantillons de graphène de masse importante (grammes) a ouvert la porte à des études expérimentales utilisant des techniques qui sont habituellement réservées aux systèmes massifs, comme la diffusion des neutrons.

Dans cette présentation, nous discuterons les études récentes que nous avons réalisées par diffusion inélastique de neutron sur des échantillons de graphène synthétisés chimiquement. Le but est de caractériser l'interaction entre l'hydrogène et les plans de carbone, afin de tester le potentiel du graphène comme matériau de base pour réaliser des dispositifs de stockage de l'hydrogène et donc de clarifier le mécanisme physique sous-jacent au processus de stockage [3].

Synthétisés chimiquement, les échantillons de graphène présentent de nombreux défauts qui jouent le double rôle de centres réactifs permettant la dissociation de l'hydrogène moléculaire et de points d'ancrage des atomes. Nous montrerons que les spectres neutroniques des échantillons mesurés à la fois sur le spectromètre à neutrons chauds IN1-BeF et le spectromètre de neutrons thermiques à temps de vol IN4 à l'Institut Laue Langevin, présentent des pics intenses caractéristiques de modes localisés qui peuvent être attribuées à des modes de flexion CH [4]. Lorsque les échantillons de graphène sont exposés à un flux d'hydrogène à haute température, non seulement cette signature vibrationnelle est plus intense, mais également le changement de sa forme renseigne sur la population de sites supplémentaires. Ces observations expérimentales sont complétées par des calculs DFT ab initio, réalisée en utilisant le code VASP.

[1] A.K. Geim., Science, 32, 324, 5934 (2009)

[2] S.Park and R.S. Ruoff, Nat. Nanotechnol. 4, 217 (2009)

[3] A.J. Ramirez-Cuesta, M.O. Jones, W.I.F. David, Mat. Today, 12, 11 (2009)

[4] P.C.H. Mitchell, A.J.Ramirez-Cuesta, S.F.Parker, J.Tomkinson, D.Thompsett, J. Phys. Chem. B., 107, 6838 (2003)

# Low Temperature Orientational Ordering in One-dimensional Carbon Peapods: A Comprehensive Neutron Study

C. Bousige<sup>c</sup>, P. Launois<sup>a</sup>, S. Rols<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire de Physique des Solides, UMR CNRS 8502, Université Paris Sud, 91405, Orsay, France*

<sup>b</sup> *Institut Laue Langevin, BP 156, 38042, Grenoble, France*

<sup>c</sup> *Multi-Scale Materials Science for Energy and Environment, <MSE><sup>2</sup>, UMI CNRS-MIT, 77 Massachusetts Avenue, Cambridge, 02139, MA, US*

One-dimensional (1D) systems are not only Nature curiosities, they are of fundamental interest as they provide physicists with models that can be solved analytically. Despite their apparent simplicity, their ability to capture the essence of the physics at stake in more complex systems has always given 1D systems a central role [1]. As a matter of fact, the realization of real 1D atomic or molecular arrangements in the 70's [2] has led to considerable attention towards 1D physics, at both theoretical and experimental levels. The last decade, the discovery of carbon nanotubes and their inclusion compounds has once again brought up to date 1D physics and its particular thermodynamics. The low dimensionality of the peapods and their exceptional stability under very high temperature (up to  $\sim 1100$  K before further coalescence) was also at the origin of an important theoretical activity [3,4].

In the context of this rich theoretical background, we will present an experimental study of the 1D character of the fullerenes chains confined inside carbon nanotubes. Thanks to the recent synthesis of large amount of 2D oriented peapods with no hydrogenated impurities, we have been able to follow the evolution of both the structural and dynamical (translations and rotations) behaviors over a wide range of temperatures (1.8 to 1200 K) using x-ray diffraction and neutron scattering [5-7]. Three temperature ranges could be distinguished, each showing an unusual behavior that is however typical of 1D systems, making this nano-peapods system a reference in the short list of true 1D systems. We will describe and discuss these behaviors based on our latest results, and will particularly focus on the low temperature phase, where the rotation-translation coupling induces a lattice contraction together with the softening of the acoustic modes [7].

- [1] E.H. Lieb and D.C. Mattis., Academic Press, 1966
- [2] V.J. Emery and J.D. Axe. Phys. Rev. Lett. **40** (1978), 1507-1511
- [3] M. Hodak and L.A. Girifalco. Phys. Rev. B **68** (2003), 085405
- [4] C. Carraro, Phys. Rev. Lett. **89** (2002), 115702
- [5] C. Bousige *et al*, Phys. Rev. B **86** (2012) 045446
- [6] C. Bousige *et al*, Phys. Rev. B (2013), *submitted*
- [7] C. Bousige *et al*, Phys. Rev. Lett. (2013), *submitted*

# Etude Raman du graphène nanocristallin synthétisé par ablation laser

Teddy Tite, Christophe Donnet, Anne-Sophie Loir, Stéphanie Reynaud, Jean-Yves Michalon,  
et Florence Garrelie

Université de Lyon, F-42023, Saint-Etienne, France, CNRS, UMR5516, Laboratoire Hubert Curien, F-42000, Saint-Etienne, France, Université de Saint-Etienne, Jean Monnet, F-42000, Saint-Etienne, France

[florence.garrelie@univ-st-etienne.fr](mailto:florence.garrelie@univ-st-etienne.fr)

## Résumé :

Couvrant un large domaine d'application, les matériaux carbonés se retrouvent au cœur d'un enjeu industriel et économique. Véritable matériau miracle, le graphène, une couche monoatomique de carbone en structure nids d'abeille aux propriétés physico-chimiques remarquables, a su simplement séduire et s'imposer comme étant l'un des matériaux carbonés le plus prisés [1]. Afin de réaliser de futures applications technologiques à base de graphène, plusieurs techniques de croissance ont été proposées. Récemment, il a été envisagé de produire du graphène en utilisant des sources lasers pulsées [1-3]. Dans ce contexte, nous avons synthétisé du graphène nanocristallin (nc) après recuit thermique d'une couche de carbone amorphe produit par ablation laser nanoseconde du graphite. Une couche de nickel évaporée soit avant ou après dépôt de la couche de carbone amorphe sur un substrat de Si dopé n ou SiO<sub>2</sub>, nous a servi de catalyseur. La formation du nc-graphène a été confirmée par spectroscopie Raman. Les propriétés structurales des couches obtenues ont été étudiées par diverses techniques microscopiques (optique, MEB, AFM) et en réalisant des cartographies Raman. Des analyses par spectroscopie Raman and microscopies indiquent la formation de différents domaines ayant des propriétés structurales et vibrationnelles différentes. Nous montrons particulièrement que la cartographie Raman est une méthode très pertinente pour l'étude des propriétés du nc-graphène produit par ablation laser.

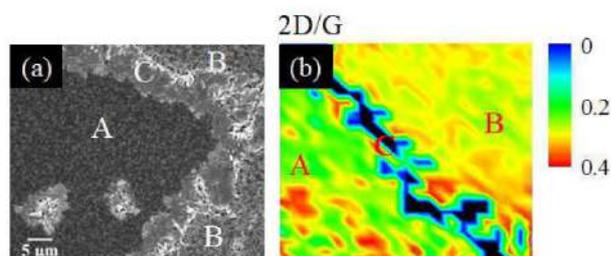


Figure 1: Image MEB (a) et cartographie Raman du rapport 2D/G (b) du nc-graphène obtenu sur Ni/Si par PLD.

- [1] K. S. Novoselov et al., Nature, **490**, 192-200 (2012)
- [2] E. Cappelli et al. Journal of Physics: Conference Series **59**, 616 (2007)
- [3] M. Reininghaus et al., Appl. Phys. Lett., **100**, 151606 (2012)

# Synthèse et potentialités applicatives de nanocônes de carbone pyrolytique

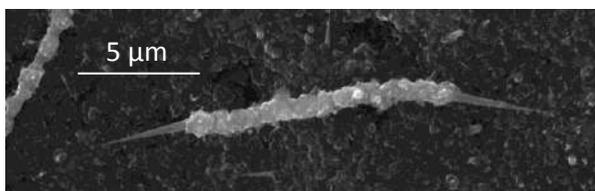
DELMAS Mathieu, MASSEBOEUF Aurélien, HOUELLELLIER Florent, ONDARÇUHU Thierry, HYTCH Martin, MONTHIOUX Marc

CEMES/CNRS, 29, rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse cedex 4

[mathieu.delmas@cemes.fr](mailto:mathieu.delmas@cemes.fr)

## Résumé :

Le développement exponentiel des nanosciences requiert des outils de caractérisation de plus en plus performants, notamment en termes de résolution, de rapport signal sur bruit et de réduction des artefacts. Grâce à l'emploi d'objets micro-nano de carbone à la morphologie complexe synthétisés au CEMES, nous avons pu réaliser des avancées notables dans les domaines de l'AFM et du MET. Ces objets sont synthétisés par un procédé (C)CVD en deux étapes, où des nanotubes de carbones multiparois (MWCNTs) sont produits lors de la première étape et sont recouverts individuellement d'une couche de carbone pyrolytique organisé lors de la seconde étape. La morphologie obtenue, un segment de microfibre rugueuse terminé à chaque bout par un cône lisse effilé à l'extrémité duquel pointe le nanotube original (Fig.1), permet ainsi de manipuler facilement un objet dont la partie utile aux applications – un nanocône d'une des extrémités - à des dimensions nanométriques.



*Figure 1 : Un exemple d'une morphologie micro-nano "tout carbone" utilisée pour les applications citées (émission électronique, et pointe AFM).*

Ces objets ont été montés sur la pointe en tungstène d'un canon à électrons à effet de champ. Les performances obtenues (brillance, cohérence, distribution en énergie) se sont avérées bien supérieures à celles des pointes émettrices des meilleurs canons actuels. De même, lorsque ces cônes sont utilisés en tant que pointes AFM, la taille nanométrique de leur apex, conditionné par le diamètre du MWCNT-support, ainsi que l'acuité de l'angle du cône, permettent d'imager à haute résolution. La grande résistance en flexion du cône et son inertie chimique confèrent une plus grande durabilité à la pointe par rapport à des équivalents en silicium, à facteurs de forme comparables. En même temps, la morphologie conique évite les problèmes de vibration/flexion typiques des nanotubes, initialement envisagés pour ces deux mêmes applications. Enfin, ces pointes ont aussi permis l'étude de l'ancrage des lignes liquides sur les défauts de surface, fournissant la première preuve expérimentale de la théorie publiée par Joanny et de Gennes (Phys Rev Lett 81 (1984)) qui considérait, sans avoir pu les mettre en évidence, la co-existence de défauts "forts" et "faibles".

## DIFFUSION D'HYDROGÈNE SUR DES SURFACES DE GRAPHITE EXFOLIÉ ET DE CARBONES POREUX

La diffusion d'hydrogène joue un rôle importante pour le développement des technologies de stockage d'hydrogène et des piles à combustible. Les taux des réactions chimiques bénéficiant de la catalyse hétérogène sont fortement influencés par le taux de diffusion des molécules adsorbés. Une compréhension à l'échelle moléculaire de la diffusion aura donc une application dans nombreux domaines chimiques et d'énergies renouvelables.

Nous avons étudié la diffusion de molécules d'hydrogène sur des surfaces de carbone utilisant le spectromètre neutronique temps-de-vol IN6 à l'Institut Laue-Langevin. Avec cet instrument on accédait à un échange en énergie 6 meV et un échange en moment jusqu'à  $2 \text{ \AA}^{-1}$ . Les systèmes de carbone étudiés étaient le graphite exfolié, bénéficiant des surfaces plats avec un petit nombre de défauts, et des carbones hautement poreux, possèdent une très grande surface et une grande densité d'arêtes.

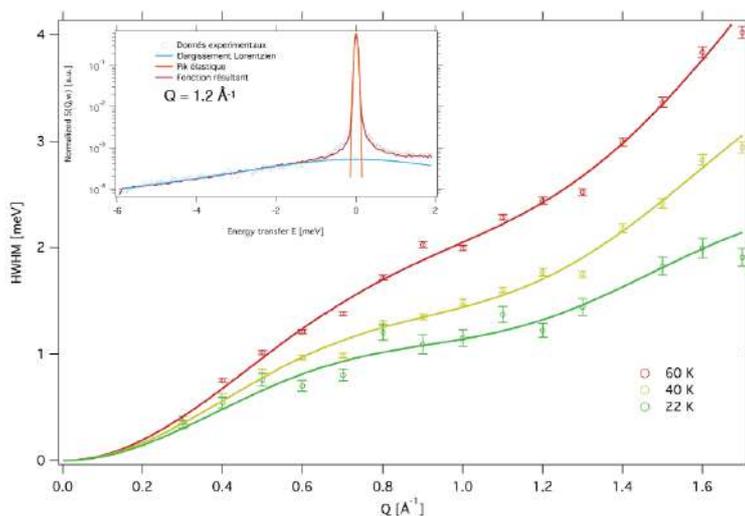
Les mesures montrent dans les deux systèmes une diffusion de saut des molécules, c.a.d. un mouvement chaotique ou les molécules sautent spontanément entre des sites d'adsorption. Sur les surfaces de carbone les molécules de hydrogène sont physisorbées, c.a.d. les molécules  $\text{H}_2$  interagissent faiblement avec le surface. Le modèle de diffusion de saute suppose qu'ils ont une préférence de rester à certains sites d'énergie minimale et qu'ils sautent entre les sites d'une façon instantanée.

Dans les données de l'expérience, la diffusion moléculaire se manifeste en un élargissement du pic élastique. Cet élargissement peut être exprimé avec un fonction Lorentz:

$$S(\mathbf{Q}, \Delta E) = \frac{1}{\pi \hbar} \frac{M(\mathbf{Q})^2}{M(\mathbf{Q})^2 + (\Delta E/\hbar)^2}$$

La diffusion moléculaire se manifeste dans la dépendance du largeur  $M(\mathbf{Q})$  en  $\mathbf{Q}$ . Dans le cas d'une simple diffusion Brownienne, on trouverait une loi parabolique:  $M(\mathbf{Q}) = D \mathbf{Q}^2$ . Le modèle de diffusion de saute nous permet d'expliquer des oscillations dans cette courbe, ce qui nous donne une forte indication de ce processus.

Contrairement aux attentes théoriques on trouve une accélération de la diffusion a basse température ( $< 40 \text{ K}$ ) sur le carbone poreux, ce qui évoque des contributions quantiques ou chaotiques a la diffusion.



Im. 1: Largeurs HWHM des spectres énergétiques en fonction de  $Q$  dans le cas du carbon hautement poreux. Les lignes représentent les approximations avec le modèle de diffusion de saute. Insert : courbe de mesure avec pic élastique pour  $Q = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ , élargissement lorentzien et la courbe résultante qui est une convolution de ces fonctions avec la fonction de résolution instrumentale.

# Etude de la croissance des nanotubes de carbone par spectroscopie Raman in situ

Vincent Jourdain, Institut Charles Coulomb, CNRS - Université de Montpellier II

La croissance des nanotubes de carbone par catalytic chemical vapour deposition (CCVD) est basée sur la décomposition d'un précurseur carboné sur des nanoparticules catalytiques de taille et de forme contrôlées [1]. Depuis quelques années, notre groupe étudie ce mécanisme par des mesures Raman in situ complétées par des caractérisations ex situ (TEM, XPS...) [2-4]. L'objet de cette contribution est de présenter les principaux résultats de cette approche en termes de compréhension du mécanisme et de contrôle structural des nanotubes. Je montrerai que, dans la plupart des conditions, la cinétique de croissance est en accord qualitatif avec le modèle prédominant proposé par Poretzki et al [5] et basé sur une encapsulation progressive de la particule catalytique par une couche carbonée. Des désaccords quantitatifs sont cependant observés aux limites de la fenêtre de croissance qui peuvent être reproduits en intégrant une évolution du nombre de particules actives dans le modèle de Poretzki. Nos travaux ont également montré l'influence des conditions de croissance et de la taille des particules sur leur état d'oxydation et les conséquences en termes d'activation sélective de la croissance des nanotubes. Finalement, je présenterai nos derniers résultats sur les aspects énergétiques de la création/guérison de défauts au cours de la croissance d'un nanotube de carbone.

- [1] Jourdain V., Bichara C., Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition, *Carbon* (2013), 10.1016/j.carbon.2013.02.046
- [2] Picher et al, *Nano Lett.* (2009) 9, 542
- [3] Picher et al, *ACS Nano* (2011) 5, 2118
- [4] Picher et al, *Carbon* (2012) 50, 2407
- [5] Poretzky et al., *Applied Physics A* (2005) 81, 223

# Structuration de l'eau pendant le remplissage des nanotubes de carbone

P. Launois<sup>a</sup>, E. Paineau<sup>a,\*</sup>, P.-A. Albouy<sup>a</sup>, S. Rouzière<sup>a</sup>, A. Orecchini<sup>b,c</sup>, S. Rols<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Physique des Solides, UMR CNRS 8502, Université Paris Sud, 91405, Orsay, France

<sup>b</sup> Institut Laue Langevin, BP 156, 38042, Grenoble, France

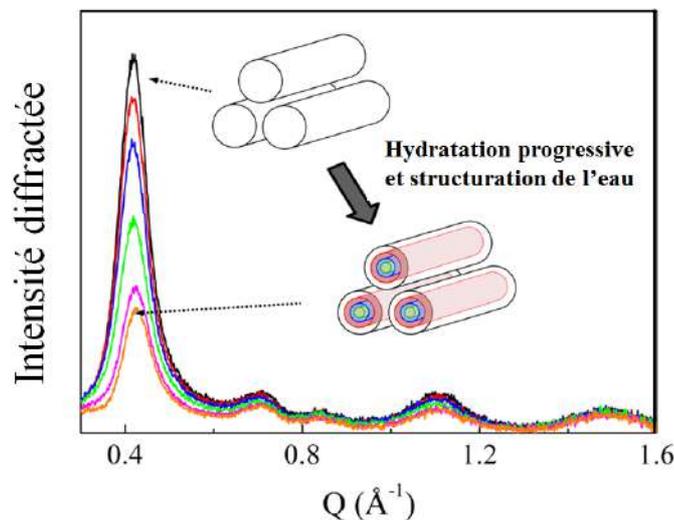
<sup>c</sup> Dipartimento di Fisica, Università di Perugia, I-06123 Perugia, Italy

\* Adresse actuelle : CEA, IRAMIS, LIONS, 91191, Gif-sur-Yvette, France

[pascale.launois@u-psud.fr](mailto:pascale.launois@u-psud.fr), [erwan-nicolas.paineau@u-psud.fr](mailto:erwan-nicolas.paineau@u-psud.fr)

Le comportement de l'eau dans les nanotubes de carbone, nanocanaux ultimes avec leur diamètre interne de l'ordre du nanomètre, est surprenant. L'eau entre spontanément dans ces nanotubes dits hydrophobes et s'y écoule presque sans frottement. Ce phénomène pourrait présenter un intérêt considérable en termes d'applications, par exemple pour la désalinisation de l'eau par osmose inverse.

Après une rapide présentation des propriétés originales de l'eau dans les nanotubes de carbone, nous discuterons de la structure de l'eau pendant le remplissage des nanotubes, mesurée ici [1] pour la première fois. Nous avons mis au point une expérience de diffusion des rayons X *in situ*, dans une cellule à humidité contrôlée, pour mesurer les diagrammes de diffraction de nanotubes de diamètre 1.4 nm, pendant leur remplissage. Nous avons aussi développé une méthode d'analyse systématique des diagrammes pour déterminer la quantité d'eau absorbée au fil du temps et le profil de densité radiale de l'eau correspondant. L'eau remplit d'abord les nanocanaux de manière homogène jusque 5% en masse puis se structure en trois couches. Le remplissage homogène n'a pas été discuté jusqu'à présent dans les nombreux articles de simulations numériques dans la littérature. De plus, résultats expérimentaux et prédictions numériques diffèrent sur certains aspects pour ce qui concerne le remplissage complet. Les résultats expérimentaux motiveront donc sans doute de nouvelles études théoriques et de simulations numériques, pour mieux comprendre les propriétés particulières de l'eau confinée dans un environnement hydrophobe.



[1] E. Paineau, P.-A. Albouy, S. Rouzière, A. Orecchini, S. Rols et P. Launois, Nano Lett. 13, 1751 (2013)

## **Session 4: Procédés**

## CONFERENCE PLENIERE

### Le rôle des carbones dans les systèmes de stockage d'énergie passés présents et futurs

Philippe Azais

*CEA-LITEN, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9*

Le stockage de l'énergie électrique est l'un des plus grands défis que l'homme va devoir relever au cours des prochaines années: l'accroissement du prix du baril, l'interdépendance des Etats vis-à-vis des matières premières et les conflits géopolitiques latents sont autant de facteurs qui poussent à développer des solutions permettant les économies énergétiques, bien au-devant des problèmes écologiques évidents engendrés certainement par une consommation des énergies fossiles toujours plus importante.

Néanmoins, si la problématique associée à la consommation d'énergie dite localisée ou stationnaire semble assez facilement trouver des solutions, le domaine du transport reste un problème majeur pour lequel, depuis près de 30 ans, aucune solution simple n'a été trouvée. Aussi, la tendance actuelle semble fortement privilégier deux voies d'électrification : l'hybridation, c'est-à-dire ajouter un moyen de stockage d'énergie permettant d'optimiser la consommation d'énergie fossile, et l'électrification complète du véhicule, qui consiste alors à déplacer le problème vers des solutions énergétiques stationnaires plus pérennes.

A l'heure actuelle, deux modes de stockage sont actuellement en forte émergence, notamment pour répondre à ces solutions : les batteries Lithium rechargeable (Li-ion, Lithium-Métal Polymère, LiPo, Lithium-soufre, lithium-air...) et les supercondensateurs. Les batteries sont des systèmes énergétiques alors que les supercondensateurs sont plutôt dédiés aux applications nécessitant une forte densité de puissance. D'autres modes de stockage de l'énergie sont également en fort développement en parallèle des supercondensateurs et des batteries : les volants d'inertie composites et les piles à combustible. Toutes ces solutions de stockage font appel à du carbone sous une forme ou une autre. L'objet de cette conférence est de présenter ces différentes solutions à l'échelle des systèmes et de présenter leurs intégrations dans des objets finis tout en rappelant les contraintes actuelles qui « boostent » ou qui freinent leurs développements.

Type d'hybridation	Micro	« soft » mild	mild	Full	Plug-in	VE
Fonctions	S & S Equilibrage de réseau	S & S REF Boost Downsizing	S & S REF Boost Downsizing Micro ZEV	S & S REF Boost Downsizing Faible ZEV	S & S REF Boost Downsizing ZEV étendu	100% ZEV
Tension	5 à 40V	25 à 60V	60 à 150V	120 à 600V	120 à 600V	300 à 600V
Puissance	<5kW	4 à 20kW	10 à 30kW	40 à 80kW	40 à 80kW	>50kW
Energie	<5Wh	20 à 40Wh	40 à 200Wh	>1kWh	>5kWh	>10kWh
Reduction de CO <sub>2</sub>	<8%	10 à 20%	15 à 25%	>25%	>35%	ZEV
Type de stockage d'énergie envisagé	Batterie Pb et scaps	Batterie et/ ou scaps	Batterie ou scaps	Batterie	Batterie	Batterie

Tableau 1 : caractéristiques des applications automobiles pour différents taux d'hybridation

*Note* : REF : récupération d'énergie au freinage. S & S : start & stop. ZEV : Zero Emission Vehicle. VE : Véhicule Electrique.

## Formation parasite de C lors du dépôt de SiC par le procédé de caléfaction

Aurélie SERRE <sup>1</sup>, Patrick DAVID <sup>1</sup>, Sylvie BONNAMY <sup>2</sup>, Fabienne AUDUBERT <sup>3</sup>, Joelle BLEIN <sup>1</sup>, Frédéric. SCHUSTER <sup>4</sup>, Yannick PIERRE <sup>1</sup>

*<sup>1</sup>CEA, DAM, Le Ripault, 37260 Monts, France*

*<sup>2</sup>CRMD, CNRS, Université d'Orléans, 45071 Orléans, France*

*<sup>3</sup>CEA, DEN, Cadarache, 13108 Saint-Paul-Lez-Durance, France*

*<sup>4</sup>CEA, DEN, Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France*

Un procédé original de fabrication de matériaux composites a été mis au point au CEA pour fabriquer des composites carbone/carbone. Il présente l'avantage essentiel, par rapport aux autres techniques (Infiltration Chimique en Phase Vapeur, imprégnation de brai/carbonisation), de permettre l'obtention de pièces en quelques jours au lieu de plusieurs semaines ou mois. Les travaux menés pour l'étude et le développement du procédé ont principalement porté sur la réalisation de dépôt de matrice en carbone. Depuis trois ans des études ont été réalisées pour transposer le procédé au dépôt de carbure de silicium, pour des applications pour les réacteurs nucléaires à neutrons rapides de 4<sup>ème</sup> Génération. Un mini réacteur de dépôt a été mis au point pour faciliter les expérimentations, et en particulier diminuer les quantités de précurseurs employées. La principale difficulté rencontrée a été la formation parasite de carbone, sous forme d'inclusions et/ou de couches alternées avec celles de SiC. Différents précurseurs et conditions de dépôts ont été testés afin de comprendre l'origine du dépôt de carbone et d'obtenir du SiC pur.

# Conductivité dans les nanocomposites CNT@PEEK

E. Pavlenko,<sup>1</sup> P. Puech,<sup>1\*</sup> Ph. Salles,<sup>1</sup> W. Bacsa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CEMES, UPR-8011 CNRS, Université de Toulouse, F-31055 Toulouse, Cedex 4, France

\* [pascal.puech@cemes.fr](mailto:pascal.puech@cemes.fr)

Le poly ether ether ketone (PEEK) est un polymère thermoplastique aux propriétés thermiques et mécaniques particulièrement intéressantes pour les applications aéronautiques. Afin de le rendre bon conducteur électrique, l'insertion de nanotubes de carbone (CNT) est une stratégie particulièrement prometteuse.

Nous avons réalisé des dépôts de CNT sur des feuilles de PEEK et mesuré la conductivité en surface. La résistance perd son comportement linéaire pour une valeur de tension suffisamment élevée conduisant à une saturation du courant comme reporté sur la figure 1. Après un recuit de 40°C au-dessus de la température de fusion pendant une durée de 15 minutes, les CNT diffusent dans le composite sur des profondeurs de l'ordre du  $\mu\text{m}$  [1] et la conductivité est améliorée de deux ordres de grandeur.

Pour expliquer nos résultats, nous discuterons dans un premier temps de la diffusion des CNT dans le polymère liquide et dans un second temps nous analyserons les limitations de la conduction qui peuvent induire la non-linéarité [2]. Nous nous appuyerons sur les résultats de la microscopie électronique, les mesures électriques et la spectroscopie Raman pour étayer nos discussions.

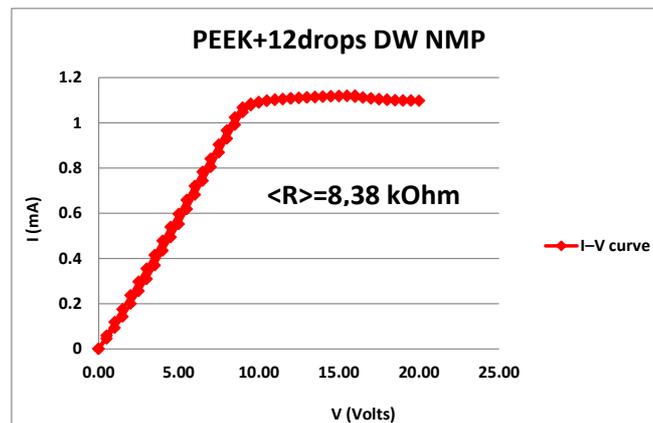


Figure 1 : Exemple de saturation du courant pour un film de nanotubes de carbone sur une surface de PEEK

[1] V. Tishkova, G. Bonnet, P. Puech, W. Bacsa, Uniform dispersion of nanotubes in polymers through thermal diffusion, Carbon 10.1016/j.carbon.2012.10.033

[2] M. Lazzeri, F. Mauri, Coupled dynamics of electrons and phonons in metallic nanotubes: current saturation from hot phonon generation, Phys. Rev. B73, 165419 (2006)

## Dépôt par jet d'encre de nanoparticules de carbone de 200 nm : de la synthèse à la formulation des encres

Sandrine Berthon-Fabry\*, Rémy Vié\*<sup>o</sup>, Etienne Drahi<sup>o</sup>, Sylvain Blayac<sup>o</sup>

\*MINES ParisTech, PERSEE - Centre procédés, énergies renouvelables et systèmes énergétiques, CS 10207 rue Claude Daunesse 06904 Sophia Antipolis Cedex, France

<sup>o</sup>Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, Centre Microélectronique de Provence - Georges Charpak, Gardanne 13541.

[sandrine.berthon-fabry@mines-paristech.fr](mailto:sandrine.berthon-fabry@mines-paristech.fr)

La technologie jet d'encre permet de réaliser des couches minces de nanoparticules sur de grandes surfaces et sur des supports pouvant être flexibles. Cette méthode permet de réaliser, à faible coût, un matériel imprimé électriquement fonctionnel. Par exemple, des films minces de nanoparticules de carbone sont adaptés pour le développement de capteurs environnementaux. En effet, les propriétés physiques de ces matériaux, comme la résistivité ou la conductivité thermique, peuvent être ajustées en fonction de la taille des nanoparticules ou de l'épaisseur et de la porosité de la couche déposée.

Les travaux présentés concernent l'étude de dépôts par jet d'encre de nanoparticules de carbone, de la synthèse à la formulation des encres. Dans un premier temps, nous avons proposé un protocole de synthèse de nanoparticules de carbone et de leur mise en encre qui peut être utilisée dans la technologie jet d'encre. La solution obtenue est conforme aux exigences demandées pour la réalisation de dépôts en couche mince avec ce type de dispositif d'impression. Les nanosphères ont été obtenues par pyrolyse d'un polymère résorcinol / formaldéhyde. Plusieurs protocoles de synthèse ont été évalués pour atteindre la nanostructure recherchée (billes monodisperses de 200 nm de diamètre). Des études ont ensuite été menées afin d'obtenir une dispersion et une stabilité optimales des nanoparticules de carbone dans le milieu dispersant. Finalement, les encres obtenues ont été utilisées pour la réalisation de films de carbone qui ont été caractérisés.

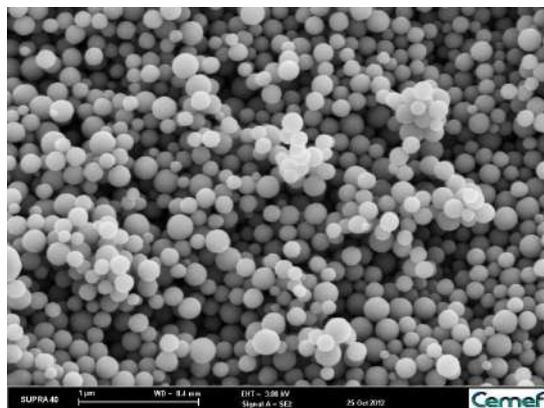


Figure 1 : cliché MEB de nanoparticules de carbone issues de la pyrolyse de résorcinol-formaldéhyde (cliché S. Jacomet/Mines Paristech CEMEF)

# Traitement hydrothermal du tannin pour produire des matériaux carbonés poreux

F.L. Braghiroli<sup>1,2</sup>, V. Fierro<sup>\*2</sup>, J. Parmentier<sup>3,4</sup>, M.T. Izquierdo<sup>5</sup>, A. Pizzi<sup>1,6</sup>, A. Celzard<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Université de Lorraine, ENSTIB, Epinal (France); <sup>2</sup> IJL – UMR CNRS 7198; <sup>3</sup> Université de Haute Alsace, Mulhouse (France); <sup>4</sup> IS2M LRC CNRS 7228; <sup>5</sup> Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Zaragoza (Spain); <sup>6</sup> LERMAB – EA 4370

[Alain.Celzard@univ-lorraine.fr](mailto:Alain.Celzard@univ-lorraine.fr)

La production de carbones hydrothermaux à partir de précurseurs biosourcés suscite un intérêt croissant en raison des avantages économiques et écologiques du procédé. Dans cette étude, du tannin flavonoïde, un produit naturel non-toxique, bon marché et réactif, a subi une carbonisation hydrothermale (HTC) dans des conditions douces ( $p \approx 20$  bar,  $T \leq 220^\circ\text{C}$ ), ne nécessitant que l'utilisation d'un autoclave et d'une étuve. Le matériau préparé à partir d'une solution de tannin dans l'eau après HTC à  $180^\circ\text{C}$  et pyrolyse à  $900^\circ\text{C}$  présente des particules sphériques presque monodisperses (Fig. 1-a). La cinétique de sa formation a été étudiée et correspond à une réaction du premier ordre avec une énergie d'activation de 91 kJ/mol. Un carbone dopé à l'azote a aussi été obtenu après fonctionnalisation du tannin par des groupements azotés, en le faisant réagir avec de l'ammoniaque, séchage, puis HTC dans l'eau. Il se présente sous la forme d'un gel, i.e. avec une structure à base de très petits nodules (Fig. 1-c), alors qu'aucun agent de réticulation n'a été utilisé. Ce gel de carbone est microporeux, avec une surface spécifique proche de  $500\text{ m}^2/\text{g}$ , donc typique d'un aérogel tout en évitant d'avoir eu recours à un séchage supercritique. Un autre matériau, sous forme de poudre, a été produit par HTC du tannin directement dans une solution d'ammoniaque à la place de l'eau. Sa structure est intermédiaire à celle des matériaux précédents, avec des nodules de faibles dimensions associés à des microsphères (Fig. 1-b). Ce matériau a une surface spécifique voisine de celle du gel de carbone, mais sa teneur en azote est de l'ordre de 8 %. Ces caractéristiques en font un matériau potentiellement intéressant dans les domaines de l'adsorption, de la catalyse et du stockage d'énergie électrochimique.

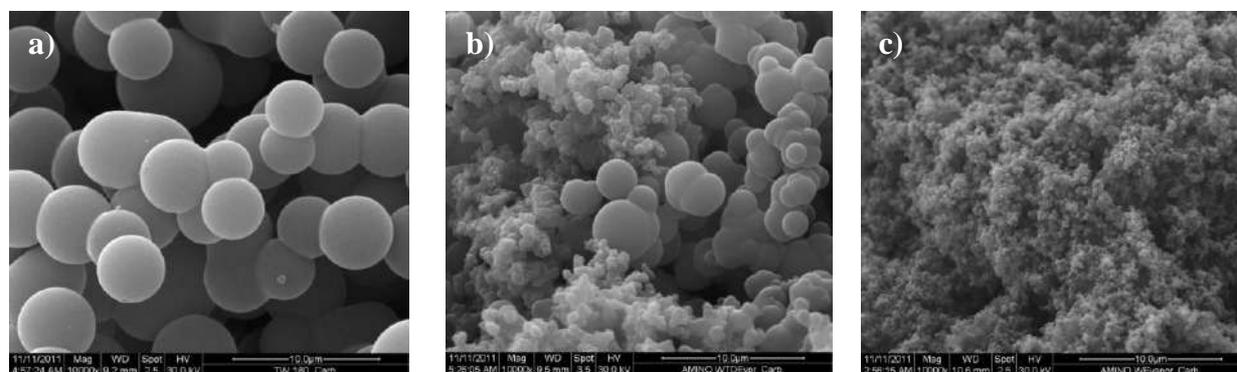


Figure 1 : Images MEB d'échantillons après HTC à  $180^\circ\text{C}$  et pyrolyse à  $900^\circ\text{C}$  de solutions : (a) de tannin dans l'eau ; (b) de tannin dans l'ammoniaque ; (c) de tannin azoté dans l'eau.

# Fluorations catalytique et contrôlée pour la synthèse du graphène

Yasser Ahmad, Marc Dubois, Katia Guérin, André Hamwi

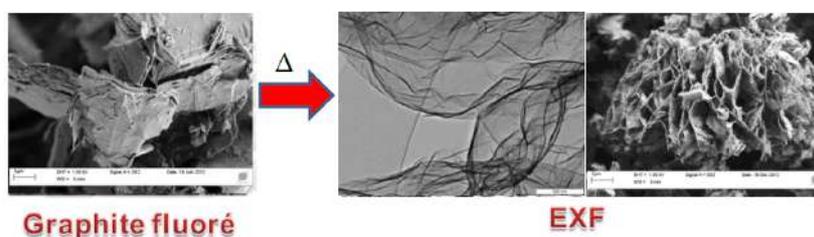
Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand,

BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France

[marc.dubois@univ-bpclermont.fr](mailto:marc.dubois@univ-bpclermont.fr)

## Résumé :

Le graphène est un cristal bidimensionnel de carbone dont l'empilement constitue le graphite. Il s'agit d'une monocouche d'atome de carbone constituée par la répétition de motifs hexagonaux ou tous les atomes sont en hybridation  $sp^2$ . Considéré comme un matériau d'avenir, il serait difficile de passer sous silence le récent développement de ce matériau en raison de ces propriétés spectaculaires notamment électroniques pour la conception de transistors ultrarapides. Le graphène, demeure coûteux à produire et difficile à fabriquer. Pourtant plusieurs approches existent: (i) la technique de clivage micromécanique, du graphène de haute qualité peut être obtenu, mais seulement en quantités infimes. (ii) la voie chimique: le principe consiste à oxyder du graphite dans un milieu acide qui sert à briser liaisons carbone-carbone puis utiliser de l'hydrazine comme solvant réducteur pour purifier le graphène. (iii) le procédé électrique, en faisant passer un courant électrique à travers un nanotube, (iv) procédé physico-chimique en intégrant les tubes dans une matrice polymère suivi d'un traitement par plasma. Deux nouvelles méthodes de fabrication du graphène via la fluoruration ont été développées à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand. Une première stratégie en deux étapes consiste en la fluoruration partielle et contrôlée d'un mélange de nanodisques/nanocônes de carbone, suivie d'une défluoration thermique par décomposition des parties fluorées sous forme de gaz ( $CF_4$  et  $C_2F_6$ ). Des nanomatériaux carbonés multicouches ont ainsi pu être isolés [1]. Une deuxième stratégie consiste en une exfoliation thermique de fluorures de graphite préparés à température ambiante grâce à un mélange catalytique gazeux de  $F_2$ , HF et  $IF_5$ . Cette opération s'est effectuée en soumettant les graphites fluorés à un choc thermique. La volatilisation soudaine des composés intercalés dans l'interfeuillet de graphite fluoré induit une considérable expansion des plaquettes initiales, et conduit à l'exfoliation / défluoration de graphite (*Figure 1*).



*Figure 1. Phénomène d'exfoliation thermique du graphite fluoré*

[1] Ahmad Y, Disa E, Dubois M, Guérin K, Dubois V, Zhang W, et al. The synthesis of multilayer graphene materials by the fluorination of carbon nanodiscs/nanocones. *Carbon*. 2012;50(10):3897-908.

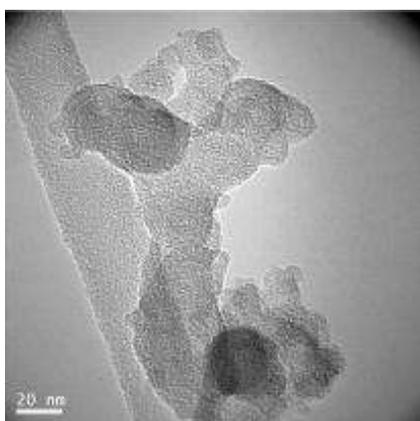
## Les coques de noix de pécan comme source pour l'obtention de nanoformes de carbone

T. Cázares<sup>a</sup>, R. Miranda<sup>a</sup>, C. Sosa<sup>a</sup>, D. Bustos<sup>a</sup>, E. Carrillo<sup>a</sup>, S. Morales<sup>a</sup>

*a Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ingeniería Química, Av. Universidad S/N, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.*

[rosa.mirandagr@uanl.edu.mx](mailto:rosa.mirandagr@uanl.edu.mx)

Le but de cette recherche est d'essayer, par le biais de procédés de développement durable, de répondre à la fois au besoin de réduire le coût d'obtention de certains nanomatériaux carbonés (comme les nanotubes) et de valoriser certains déchets agro-industriels. Ce travail vise à obtenir des nanostructures de carbone en tant que matériaux ayant une valeur commerciale à partir de la pyrolyse d'une biomasse spécifique – les coques de noix de pécan – suivie de traitements thermiques apparentés au dépôt chimique en phase vapeur assisté par catalyse semblables à ce qui est utilisé pour la synthèse de nanofilaments de carbone. Une grande part effluents de la biomasse sont d'abord extraits par un prétraitement soit en milieu aqueux, soit en milieu légèrement acide (en prenant garde de ne pas modifier la composition chimique initiale ainsi que la microstructure de la phase solide) puis par une pré-pyrolyse, ce qui produit deux types de précurseurs carbonés. Ces précurseurs naturellement riches en éléments de transition (Fe + Ni = 1 à 4 % dans le précurseur extrait) ont démontré leur potentiel en tant que précurseurs possibles de nanoformes de carbone lors d'études préliminaires, en fonction de leur degré de carbonisation initial et leur teneur en matières volatiles. Les deux types de précurseurs ont subi ensuite une deuxième pyrolyse dans des conditions susceptibles de générer des processus de dépôt chimique en phase vapeur pour obtenir finalement divers dépôts de carbone sur des substrats de quartz alignés en aval du four. La caractérisation des dépôts obtenus et du résidu solide est en cours. Parallèlement, l'identification des produits liquides obtenus lors de l'étape de pré-pyrolyse est réalisée.



*Figure 1 : Nanoforme de carbone obtenue en utilisant le précurseur prétraité en milieu aqueux*

## Graphène Solutions et films

Yu WANG<sup>1</sup>, Alain PENICAUD<sup>1</sup>, Pascal Puech<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS, Université de Bordeaux, 33600 Pessac, France

<sup>2</sup> CEMES-CNRS, UPR8011, 29 rue Jeanne Marvig,

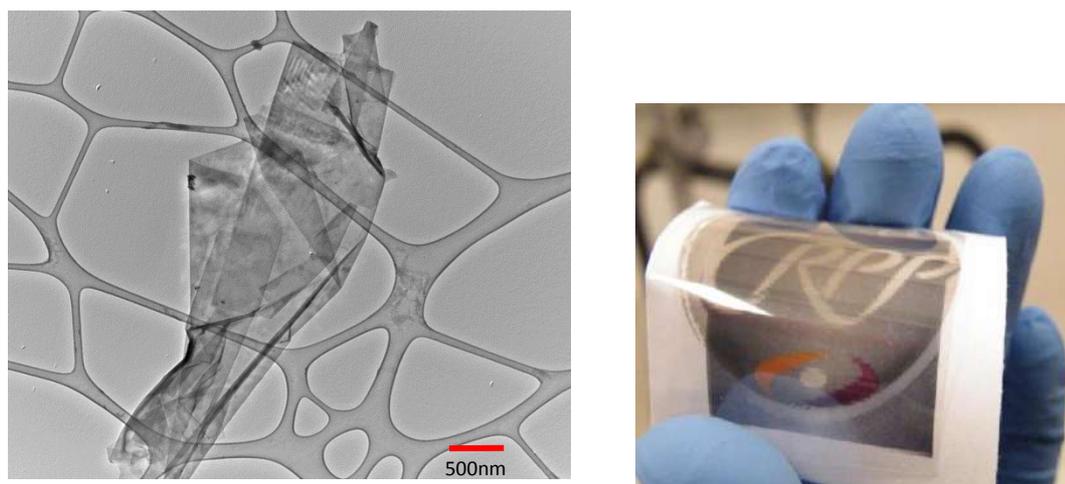
BP 94347, Toulouse, Cedex 4, France

(wang@crpp-bordeaux.cnrs.fr)

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

Récemment, une méthode pour disperser des graphènes dans un solvant organique sans appliquer d'ultrasons ni utiliser de tensioactifs a été développée au CRPP<sup>1-4</sup>. Cette recherche est consacrée à l'étude des solutions de graphène chargé négativement à partir de composés d'intercalation du graphite. Des composés d'intercalation du graphite sont obtenus à partir de graphite réduit par un métal alcalin, typiquement du potassium. Ensuite, les composés sont exfoliés dans des solvants organiques pour préparer des solutions de graphène. Du point de vue thermodynamique, ce processus est spontané et conduit à des solutions stables, si protégées de l'air<sup>2</sup>. Trois différents composés intercalé par potassium sont synthétisés et étudiés par résonance de Raman en vérifiant longueur d'onde de UV à infrarouge. Différentes techniques de caractérisation ont été employées pour identifier le graphène en solution.

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



**Fig. MET image de Graphene et Film de graphene**

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

4. A.Pénicaud et al., *Acc.Chem.Res.*, 46 (2013), 129-137

## **Session 5: Nouveaux carbones, texture multi-échelle, caractérisation**

## CONFERENCE PLENIERE

### **Maturation Thermique de la Matière Organique au sein des Schistes Gazéifères**

Sylvain Bernard

*Laboratoire de Minéralogie et de Cosmochimie du Museum (LMCM), MNHN CNRS UMR 7202, 57 rue Cuvier 75231 Paris Cedex 5, France.*

Le gaz de schiste est en passe de transformer le paysage énergétique mondial. Les schistes gazéifères, constituant à la fois la roche source du gaz et son réservoir, sont des systèmes pétrolifères non conventionnels au sein desquels l'accumulation de gaz est continue sur de grandes distances. Leur très faible porosité fait de ces schistes des systèmes fermés. Dans le cas des schistes à gaz thermogénique, les hydrocarbures produits par la dégradation thermique des molécules organiques et les résidus solides de ces réactions de craquage restent piégés au sein des pores ou adsorbés à la surface de phases minérales.

L'augmentation de la température liée à l'enfouissement de ces schistes peut aboutir à des réactions de recombinaison de molécules organiques et de craquage secondaire. Les schistes de Barnett (Texas, USA) constituent un des gisements de gaz les plus grands et les plus actifs des Etats-Unis (Jarvie et al., 2007). Ici, une série complète de maturation, depuis des équivalents immatures jusqu'aux formations riches en gaz, a été caractérisée à l'aide d'une combinaison originale des outils classiques de la géochimie organique et des outils récents de microscopie et de spectroscopie (Bernard et al., 2012). Parmi ces outils, la microscopie d'absorption X par rayonnement synchrotron ou STXM (Scanning Transmission X-ray Microscopy), couplé à la spectroscopie d'absorption X ou XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), permet d'imager des échantillons avec une résolution spatiale de 15 nm tout en offrant des informations sur la spéciation des éléments sondés, c'est à dire leur redox et/ou le type de liaisons chimiques, grâce à la très bonne résolution spectrale du XANES (~0.1 eV). Nos observations révèlent la nature très hétérogène de ces échantillons à toutes les échelles d'observation. Ces hétérogénéités chimiques, texturales et structurales sont de plus en plus importantes à mesure que la température subie par ces échantillons s'élève. Différentes générations de bitumes et la présence de pyrobitumes nanoporeux ont notamment pu être mises en évidence au sein des échantillons ayant atteint la fenêtre à gaz. L'étude des relations complexes existantes entre les résidus de la dégradation des molécules organiques, les différentes générations de bitumes produits au cours des réactions de craquage primaire et secondaire et les différentes phases minérales associées a permis de proposer des scénarios de maturation des molécules organiques et de mieux contraindre les facteurs influençant la formation d'hydrocarbures au sein de ces systèmes fermés.

# INFLUENCE OF THE NATURE OF PRECURSORS AND TEMPERATURE ON THE STRUCTURE AND N-CONTENT IN NITROGEN CONTAINING CARBON NANOTUBE ARRAYS

X-T. Than<sup>1</sup>, X Cheng<sup>1</sup>, M. Pinault<sup>1</sup>, J. Vigneron<sup>2</sup>, A. Etcheberry<sup>2</sup>, H. Perez<sup>1</sup>, Cécile Reynaud<sup>1</sup>, M. Mayne-L'Hermite<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Francis Perrin, CEA/DSM/IRAMIS/SPAM-LFP CNRS URA 2453, 91191, Gif-sur-Yvette, France.

<sup>2</sup> Institut Lavoisier (ILV, UMR 8180 CNRS), Université de Versailles-Saint Quentin, 45 av<sup>e</sup> des Etats-Unis, 78035 Versailles, France.

## Abstract

In this work, we present a study of the effect of various parameters on the feature of aligned nitrogen containing carbon nanotubes (CN<sub>x</sub> NTs) obtained by aerosol-assisted CVD method. Two kinds of nitrogen containing precursors, either gaseous or liquid, have been used: i) NH<sub>3</sub> as the nitrogen source and toluene as the carbon source or ii) ethylenediamine as both nitrogen and carbon source. In both cases ferrocene was used as catalyst precursor and CVD temperature was varied.

Chemical yields were calculated for each synthesis condition and the nanotubes were characterized by TEM, SEM, Raman and XPS. In the typical high-resolution XPS spectrum of CN<sub>x</sub> NTs, we found out that the nature of precursor and the synthesis temperature influence on the content of nitrogen and on the three main nitrogen functionality ratios: pyridinic-N, quaternary-N and intercalated N<sub>2</sub>. The dimensional and structural features of CN<sub>x</sub> NTs as well as the chemical yields were influenced by both the synthesis temperature used and the nitrogen content in the precursors.

From Raman studies, we found that the nitrogen doping process into the nanotubes created more defects and increased the electron concentration inside nanotubes structure. This is suggested by literature and by the trends recorded for the intensity ratio of the D band versus G band ( $I_D/I_G$ ) as well as the strong decrease of the intensity ratio of 2D band versus G band ( $I_{2D}/I_G$ ).

To get deeper insights in the stability of the nitrogen functionalities in the CN<sub>x</sub> NTs, annealing under argon in the temperature range [900-2000]°C was performed for the CN<sub>x</sub> NTs synthesized with NH<sub>3</sub>. From XPS analysis it is found that intercalated N<sub>2</sub> can be removed at 900°C, pyridinic-N species are eliminated at 1500°C and higher temperatures are necessary to alter quaternary-N. Such CN<sub>x</sub> nanostructures exhibiting variable chemical compositions and structures open the route to the study of their properties as oxygen reduction electrocatalysts.

# Évolution du spectre Raman de carbones graphéniques excités de l'UV à l'IR

Philippe Mallet-Ladeira<sup>1\*</sup>, Pascal Puech<sup>1</sup>, Marc Monthieux<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>CEMES, UPR-8011 CNRS, Université de Toulouse, F-31055 Toulouse, Cedex 4, France

\* [philippe.mallet@cemes.fr](mailto:philippe.mallet@cemes.fr)

Nous avons étudié la réponse Raman de plusieurs matériaux graphéniques (pyrocarbones, cokes de brai, ...) sous excitation laser allant de l'UV à l'IR. Ces résultats ont été mis en relation avec les longueurs de cohérence  $L_a$  déterminées soit par diffraction des rayons X, soit par diffusion de neutrons.

La dépendance en longueur d'onde du rapport  $I_D/I_G$  ou  $A_D/A_G$  en fonction de  $L_a$  montre que les lois de Tuinstra et Koenig[1] et de Cançado *et al.*[2] ne peuvent pas être valables pour toute la gamme de longueurs d'onde et toute la gamme de  $L_a$ .

Pour parvenir à ce résultat et afin d'opérer à l'aide d'une méthodologie indiscutable, nous avons considéré une bande D constituée de deux sous-bandes ( $D_1$  et  $D_2$ ) localisées au même nombre d'onde (voir Fig 1). L'ajustement est dans tous les cas excellent. Nous avons ainsi accès à un  $I_D/I_G$  similaire à la publication originale de Tuinstra et Koenig. La décomposition en deux sous-bandes donne une distance caractéristique  $L_a$  égale au libre parcours moyen de l'électron impliqué dans le processus de double résonance dont est originaire la bande D[3].

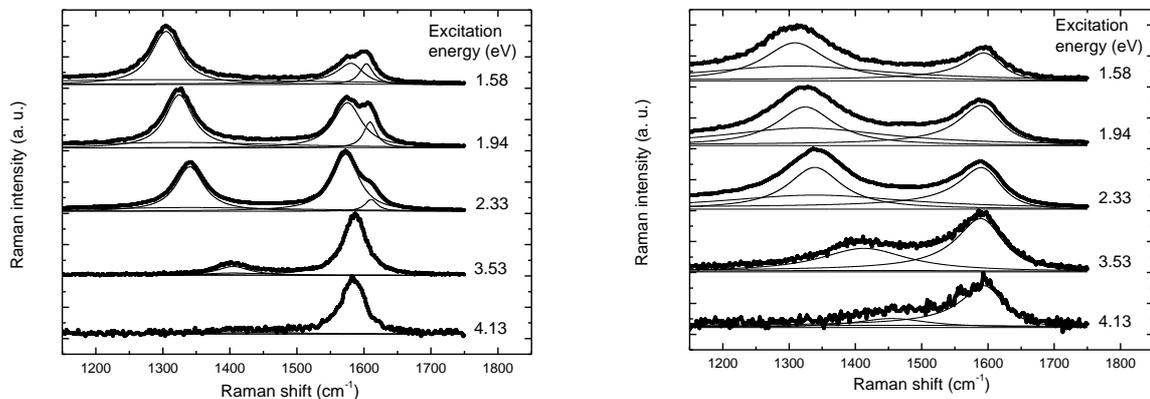


Figure 1 : Exemple de décomposition de spectres Raman obtenus à diverses longueurs d'onde de la sonde excitatrice pour cokes recuits à des températures de 1700°C (a) et 1000°C (b).

- [1] F. Tuinstra et J. L. Koenig, « Raman Spectrum of Graphite », *J. Chem. Phys.*, vol. 53, n° 3, p. 1126-1130, août 1970, doi:10.1063/1.1674108.
- [2] L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, et al., « General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 16, p. 163106, 2006, doi:10.1063/1.2196057.
- [3] P. Mallet-Ladeira, P. Puech, P. Weisbecker, et al., « Behavior of Raman D band for pyrocarbons with crystallite size in the 2–5 nm range », *Appl. Phys.*, 2013, doi:10.1007/s00339-013-7671-x.

# Analyse texturale des pyrocarbones laminaires par corrélation d'orientations sur clichés HRTEM

J.-P. Da Costa<sup>1</sup>, P. Weisbecker<sup>2</sup>, B. Farbos<sup>1,2</sup>, J.-M. Leyssale<sup>2</sup>, C. Germain<sup>1</sup>, G. L. Vignoles<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système, CNRS-IPB-Université Bordeaux I, Talence, 33405, France

<sup>2</sup>Laboratoire des Composites Thermostructuraux, Université Bordeaux I – CNRS – Safran – CEA, 3 allée de la Boétie, Pessac, 33600, France

*weisbecker@lcts.u-bordeaux1.fr*

## Résumé :

Les pyrocarbones (PyCs) laminaires sont des carbones denses proches du graphite contenant de grandes quantités de défauts structuraux (dislocations, carbones  $sp_3$ , cycles non hexagonaux, etc ...). Il existe plusieurs types de PyCs, chacun étant défini par sa texture et par sa structure, *i.e.* par son degré d'anisotropie et par sa quantité de défauts. L'analyse des images HRTEM est un outil performant pour quantifier ces différences. Nous présentons une analyse et une comparaison détaillée des textures de trois types de PyCs: Laminaire Rugueux (LR), Laminaire Régénéré (LRe) et Laminaire Lisse (LL), en nous basant sur une étude des champs d'orientations [1-2]. Nous décrirons cette méthode puis nous montrerons, à partir de pavages générés avec des tailles de domaines et des orientations variables, que nous pouvons en extraire des données quantitatives sur les distributions d'orientations et les tailles de domaines. Ces paramètres seront mis en relation avec les longueurs de cohérence suivant les directions parallèle ( $L_a$ ) et perpendiculaire ( $L_c$ ) aux feuillets graphéniques habituellement déterminées par diffraction des électrons ou des rayons X. Nous concluons sur l'intérêt de la méthode pour valider des modèles atomistiques assistés par simulation d'images HRTEM.

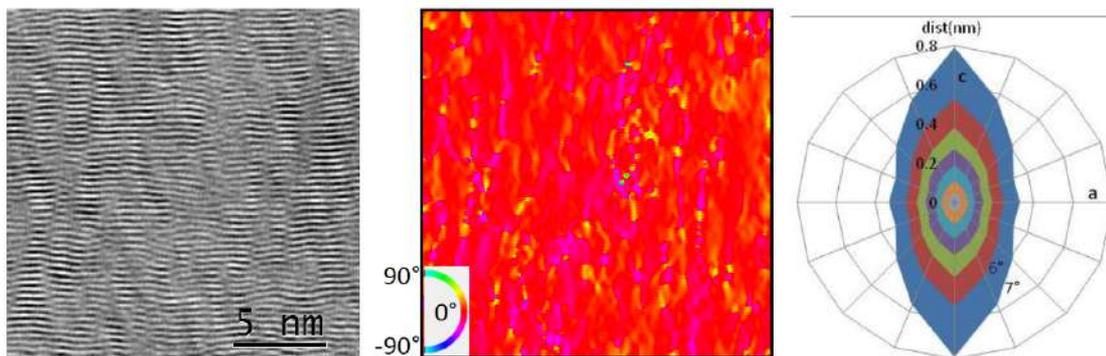


Figure 1 : Image HRTEM expérimentale, carte d'orientation et graphique « radar » de corrélation spatiale des orientations pour un PyC LR.

[1] Da Costa J-P, Germain C, Baylou P. Orientation difference statistics for texture description. Proc. of Intl. Conf. on Pattern Recognition 2002, Vol. 1, IEEE Computer Society, 2002; p. 652-5.

[2] Le Pouliquen F, Da Costa J-P, Germain C, Baylou P. A new adaptive framework for unbiased orientation estimation in textured images. Pattern Recognition, 2005; 38(11):2032-46.

## Nouvelles recettes de carbones cellulaires monolithiques

A. Celzard<sup>1,2</sup>, G. Amaral-Labat<sup>1,2</sup>, A. Szczurek<sup>2</sup>, V. Fierro<sup>2</sup>, A. Pizzi<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Université de Lorraine, ENSTIB, Epinal (France); <sup>2</sup> IJL – UMR CNRS 7198; <sup>3</sup> LERMAB – EA 4370

[Alain.Celzard@univ-lorraine.fr](mailto:Alain.Celzard@univ-lorraine.fr)

Les recettes de la mayonnaise, de la crème fouettée et de la meringue sont revisitées pour préparer des monolithes carbonés cellulaires d'origine végétale. Une solution d'un mélange aqueux de tannin flavonoïde, d'un réticulant et d'un tensioactif a été utilisée de différentes manières. Dans une 1<sup>ère</sup> méthode, une mayonnaise est préparée en incorporant de l'huile végétale. L'émulsion stable obtenue est durcie en étuve, et l'huile est extraite par lavage à reflux avec un solvant organique avant séchage puis pyrolyse à 900°C. Un tel matériau, connu sous le nom de polyHIPE (polymerized High Internal Phase Emulsion), présente donc une porosité totalement ouverte et interconnectée (Fig. 1(a)-(b)). Dans une 2<sup>nde</sup> méthode, l'agitation mécanique plus poussée de la même émulsion de départ conduit à incorporer de l'air sous forme de très fines bulles, stabilisées à leur tour par la présence du tensioactif. Cet équivalent de la crème fouettée est aussi durci, lavé, séché et pyrolysé. Sa structure est alors clairement hiérarchisée, avec de larges cellules dont les parois ont la porosité des polyHIPEs (Fig. 1(c)-(f)). Dans une 3<sup>ème</sup> méthode, une agitation très intense de la phase aqueuse à la manière des œufs en neige conduit à une mousse liquide stable, qui n'a plus qu'à être durcie et séchée (meringue). Sa structure est alors typique d'une vraie mousse de carbone, mais dont la synthèse n'a nécessité aucun agent moussant (Fig. 1(g)-(i)). Selon la méthode, la porosité et la taille des cellules est contrôlable en agissant sur les paramètres : fraction d'huile, vitesse d'agitation, nature et quantité de tensioactif, pH et concentration de tannin dans la solution (légende de la Fig. 1).

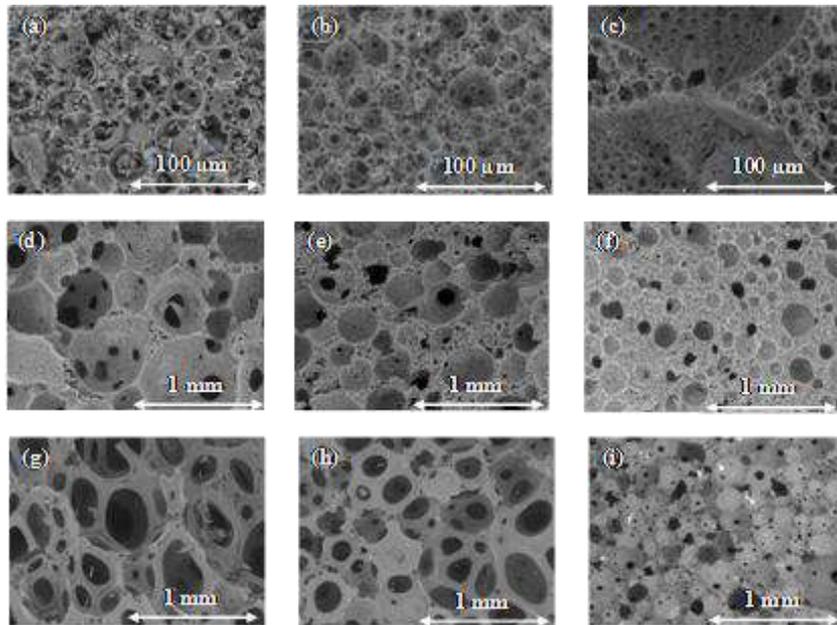


Figure 1 : polyHIPE (mayonnaise) préparé à partir de (a) 43% et (b) 60% vol. d'huile ; intermédiaire polyHIPE-mousse (crème fouettée) préparé à partir de (c) et (d) 43%, (e) 60% et (f) 69% vol. d'huile ; mousse (meringue) préparée à partir de (g) 30%, (h) 40% et (i) 50% mass. de tannin.

# Une modélisation Monte-Carlo Cinétique / Volume-de-fluide originale pour la récession de surface de matériaux carbonés polycristallins

A. Delehouzé<sup>1</sup>, G. L. Vignoles<sup>1</sup>, J.-F. Epherre<sup>1</sup>, F. Rebillat<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire des Composites Thermostructuraux, Université Bordeaux 1 – CNRS – Safran – CEA, 3 allée de la Boétie, Pessac, 33600, France

La récession de surface d'un matériau carboné soumis à l'ablation (oxydation, sublimation) est très dépendante de son organisation structurale et texturale ; elle mène à une rugosité caractéristique, et sa vitesse de récession peut lui être liée. Cette question est importante dans le design de matériaux ablatifs destinés à la technologie spatiale ou de la fusion par confinement magnétique.

Nous présentons ici un nouveau simulateur numérique conçu pour gérer de grandes images 3D de matériaux hétérogènes carbonés, possédant plusieurs domaines éventuellement orientés dans différentes directions et ayant la réactivité hétérogène anisotrope caractéristique du graphite (grande vitesse de récession latérale, faible vitesse de récession basale). Le programme résout les équations de Hamilton-Jacobi décrivant le recul de la surface sous l'effet de vitesses de réaction qui sont uniquement fonction de la position dans l'espace (i.e. pas de couplage avec le fluide environnant). Le taux de réaction dépend plus précisément du domaine cristallin auquel l'élément de surface appartient et de l'orientation relative de cet élément par rapport aux directions cristallographiques propres du domaine. Le schéma numérique est basé sur deux techniques. La discrétisation en espace se fait sur maillage fixe et régulier (par exemple une image 3D) en Volume-Of-Fluid (VOF) – chaque cube élémentaire de l'image est censé contenir une certaine quantité relative de fluide, variable sur laquelle on effectue la résolution. La discrétisation en temps est faite par Monte-Carlo Cinétique sans rejet : on choisit par tirage aléatoire et de façon successive les cubes élémentaires devant être convertis en fluide, et on calcule a posteriori l'incrément de temps associé à chaque évènement. La correspondance entre les paramètres internes au code et les paramètres physiques de la simulation a été effectuée. Certains paramètres internes au code sont purement numériques et leur optimisation en vue d'une résolution réaliste du problème physique a été menée.

Une série de cas-tests de difficulté gradative a été créée. Les solutions numériques ont été comparées à des résultats analytiques sur ces cas-tests, menant à une validation du programme. Quelques effets de la réactivité anisotrope sur la morphologie de surface sont discutés.

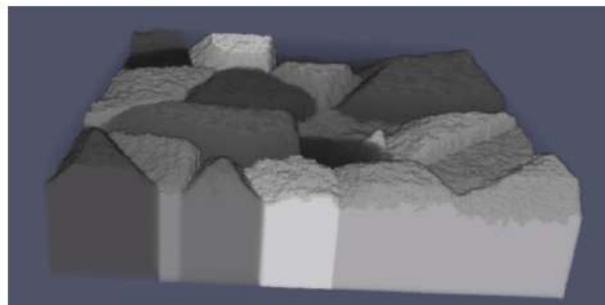


Figure 1 – Exemple de modélisation d'oxydation d'un graphite polycristallin.

# Synthèse et caractérisations structurales de nanotubes de carbone alignés : analyse du cœur central

Emeline Charon, Martine Mayne-L’Hermite, Mathieu Pinault, Pascal Boulanger, Cécile Reynaud.

*1 CEA-Saclay, DSM/IRAMIS/SPAM, Laboratoire Francis Perrin, Bat. 522, 91 191 Gif sur Yvette Cedex.*

[emeline.charon@cea.fr](mailto:emeline.charon@cea.fr)

Les tapis de nanotubes de carbone (NTC) alignés présentent de nombreuses potentialités d’applications comme les membranes nanoporeuses [1]. Plusieurs travaux sont basés sur des études théoriques à partir de NTC parfaits (sans défauts) qui mettent en évidence des vitesses d’écoulement très élevées au travers du cœur central poreux des nanotubes [2]. Cependant les études expérimentales sont moins nombreuses et difficiles à reproduire. Une des grandes difficultés est d’ajuster la taille et la structure cristalline des NTC et en particulier la morphologie et la structure du cœur central des nanotubes.

Dans cette étude, les nanotubes de carbone alignés sont synthétisés par CVD catalytique utilisant un mélange d’aérosol contenant à la fois les précurseurs carbonés et métalliques, permettant la nucléation des nanoparticules de catalyseur directement dans la phase gazeuse [3]. Ces NTC alignés sont plutôt droits mais leur cœur central doit être spécifiquement contrôlé. Le contrôle est focalisé tant sur la présence de nanoparticules à base de catalyseur à l’intérieur du cœur des NTC que sur la qualité structurale des feuillets de graphène constituant le cœur central. Notre étude vise à déterminer l’influence des différents paramètres de synthèse sur les caractéristiques du cœur central. L’approche est de combiner une analyse globale des caractéristiques de la synthèse (les rendements, le taux de croissance ...) et des échantillons (la longueur, le diamètre et la structure des NTC) avec une analyse locale du cœur central en termes de remplissage de particules de catalyseur et de qualité structurale des feuillets de graphène.

En changeant la composition de la phase gazeuse dans une large gamme, des rendements de synthèse raisonnables et des NTC très propre de diamètre autour de 20 nm et peu défectueux, en considérant la spectroscopie Raman (ID/IG ~0.3), ont été obtenus. Concernant le cœur central, le taux de bouchage par le fer peut être modulé et atteindre des taux très bas pour des conditions de synthèse spéciales tandis que les feuillets de graphène internes restent encore défectueux et engendrent un taux de bouchage élevé.

[1] B.J. Hinds, N. Chopra, T. Rantell, R. Andrews, V. Gavalas, L.G. Bachas, *Science* 303 (2004) 62-65

[2] V.P. Sokhan, D. Nicholson, N. Quirke, *Journal of Chemical Physics* 117 (2002) 8531–8539

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

Remerciement : Les auteurs remercient M. Paternostre de l’équipe de la plateforme MET de CEA-DSV (Saclay, France), PE Coulon et GC Rizza pour le METHR effectué à la plateforme CIMEX (Ecole polytechnique, Palaiseau, France) et JN Rouzaud pour la spectroscopie Raman du laboratoire de Géologie de l’ENS, Paris.

## Xérogels de carbone biosourcés à porosité contrôlée

G. Amaral-Labat<sup>1,2</sup>, A. Szczurek<sup>2</sup>, V. Fierro<sup>2</sup>, A. Pizzi<sup>1,3</sup>, A. Celzard<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Université de Lorraine, ENSTIB, Epinal (France); <sup>2</sup> IJL – UMR CNRS 7198; <sup>3</sup> LERMAB – EA 4370

[Alain.Celzard@univ-lorraine.fr](mailto:Alain.Celzard@univ-lorraine.fr)

Des xérogels de carbone à base de tanin-formaldéhyde (TF) ont été préparés en présence d'un tensioactif amphiphile (copolymère à blocs Pluronic® F127) (P) ajouté en différentes proportions et à différents pH. Les gels organiques TFP sont très faciles à préparer, et le tensioactif en présence permet un retrait très faible par un simple séchage à l'air, comparable à celui d'aérogels ayant subi une extraction supercritique du solvant. Leur pyrolyse ultérieure à 900°C sous azote donne des monolithes carbonés sans défaut. L'effet combiné de la concentration en Pluronic® et du pH conduit à des textures poreuses extrêmement différenciées. Par exemple, à pH constant et fixé de 6 environ, l'augmentation de la fraction de Pluronic® fait passer la structure d'une distribution étroite dans la région macroporeuse (Fig. 1(a)) à une distribution étroite dans la région mésoporeuse (Fig. 1(b)). D'autres formulations permettent d'obtenir des caractéristiques texturales uni- ou bimodales, réglées en fonction du couple pH – concentration en Pluronic®.

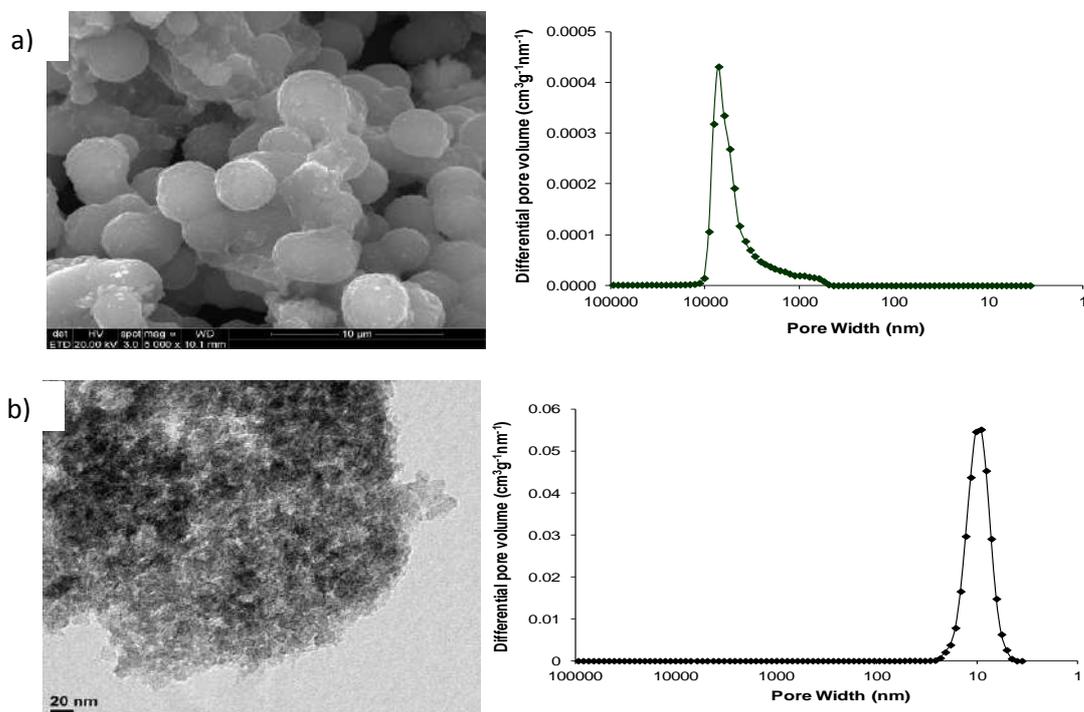


Figure 1 : Images (SEM et TEM) et spectres de pores (porosimétrie au mercure) de xérogels de carbone dérivés de tanin-formaldéhyde (TF) en présence de Pluronic® F127 (P) avec des rapports massiques : (a) T/P=2 ;(b) T/P=0.5.

## Affiches

### **Influence de la structure turbostratique du graphite sur l'ensemble des morphologies des flocons de multi-graphène.**

Laure Noé<sup>a</sup>, Mathias Kobylko<sup>a</sup>, Yu Wang<sup>b</sup>, Marc Monthioux<sup>a,\*</sup>, Alain Pénicaud<sup>b</sup>.

<sup>a</sup>Centre d'élaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales, UPR-8011 CNRS, Université de Toulouse, BP 94347, F-31055 Toulouse, cedex 4, France.

<sup>b</sup>Centre de Recherche Paul Pascal-CNRS Université de Bordeaux-I 115, Av. Schweitzer, 33600 Pessac, France.

*marc.monthioux@cemes.fr*

#### **Résumé :**

Une solution de flocons de graphène multi feuillet a été préparée par intercalation du graphite naturel (avec du potassium gazeux) entraînant une exfoliation spontanée du composé d'intercalation KC8 dans un solvant organique (diméthylsulfoxyde). Quelques gouttelettes de la solution ont été déposées sur une grille de cuivre pour la microscopie électronique en transmission (MET), cette dernière étant recouverte d'un film carbone sous forme de filet. Le film carbone de la grille reçue du fabricant, contenait initialement des flocons de multi-graphène provenant probablement du processus de dépôt du film. D'où deux formes de flocons multi-graphène d'origines différentes étaient présents sur la grille MET. Les deux types de flocons multi-graphène ont été étudiés à basse et haute résolution par microscopie électronique à transmission. Deux morphologies distinctes ont été observées, bien que les dimensions des flocons soient similaires (de l'ordre de plusieurs micromètres de large, et le nombre de graphènes empilés allant de 2 à ~ 10). La morphologie des flocons initialement présents sur le film de carbone amorphe ressemble à une feuille de papier froissé sans caractéristiques particulières mais présentant plusieurs plis et froissements. La morphologie des flocons résultant de l'exfoliation du graphite évoque une feuille de papier repliée plusieurs fois sur elle-même montrant des angles de pliage sous forme de multiples de 30°. La diffraction électronique des flocons montre que la première morphologie (froissée) présente des flocons dans lesquels les graphènes sont empilés de façon turbostratique (i.e., avec un empilement aléatoire comme le montre les deux seuls indices de Miller h k, en plus du faisceau diffracté selon la direction 001, généré par l'empilement), tant dis que la deuxième morphologie (pliée) présente des flocons dans lesquels les graphènes sont empilés selon le modèle d'empilement Bernal ABAB du graphite pur (comme en témoigne l'apparition des faisceaux diffractés selon la direction 112).

Les observations suggèrent que les directions de pliage les plus favorables correspondent aux directions cristallographiques selon les empilements de Bernal pour les graphènes, qui disparaissent dès que les graphènes sont empilés de façon turbostratique. Il est à noter que les flocons de graphène empilés selon le modèle Bernal ne présentent jamais une morphologie froissée, malgré les contraintes mécaniques générées par les tensions de surface développées pendant la phase de séchage après le dépôt des gouttelettes de solution au dessus du film de carbone, qui peuvent être importantes. Donc indépendamment, de la nature du pliage/froissage auxquels les flocons ont été soumis, leurs différences de morphologie sont supposées être dues à leurs capacités respectives de résister et de s'accommoder aux contraintes mécaniques. Ces différences de comportement sont directement reliées à leurs différences de structures cristallographiques.

