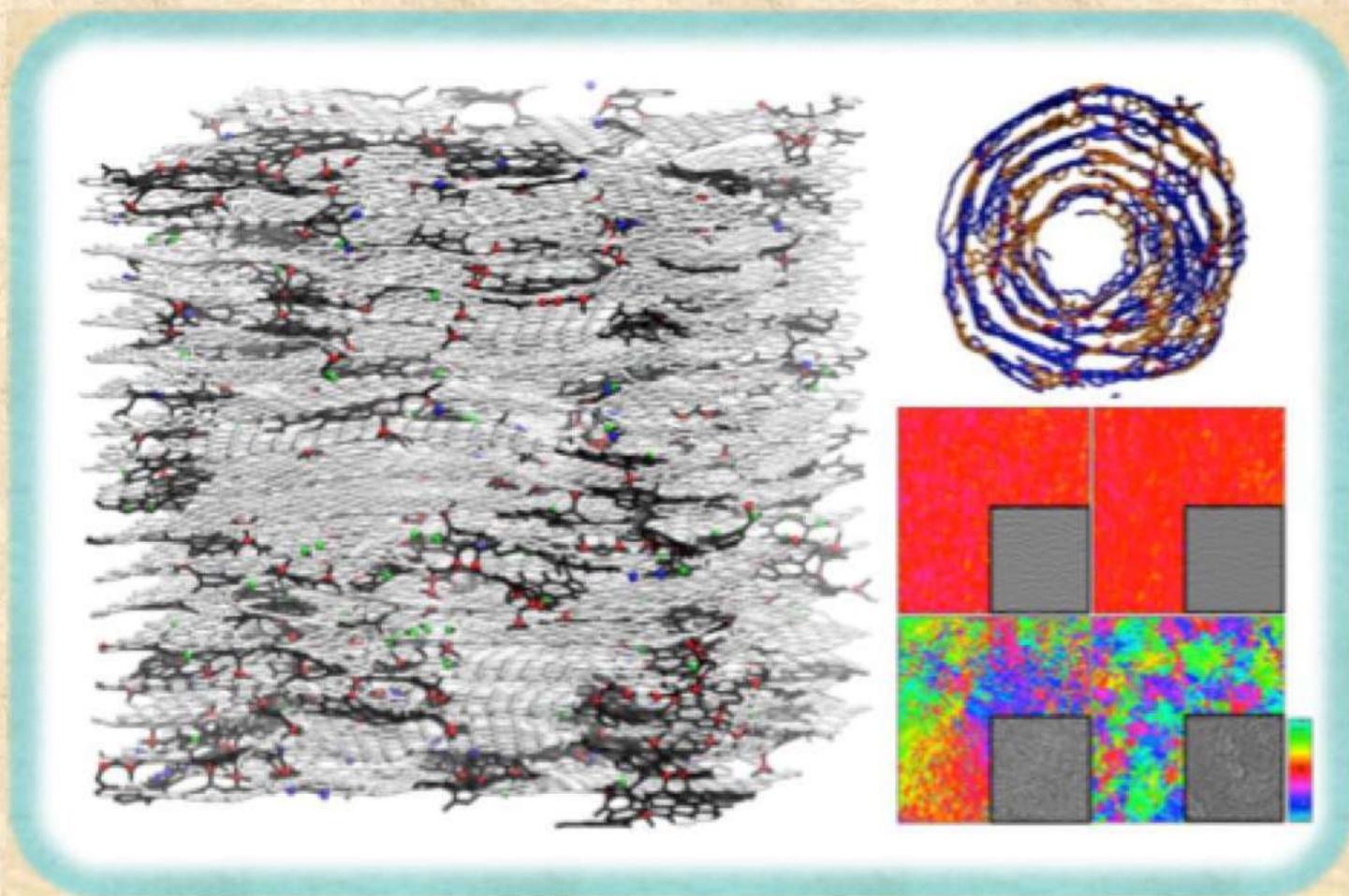


# COLLOQUE ANNUEL 2016



**Du 17 au 20 mai 2016**

**Carqueiranne - Var**

# PROGRAMME

## Mardi 17 Mai

*Accueil des participants à partir de 11 heures*

12h00 - 13h50 *Déjeuner*

13h50 - 14h00 Ouverture du colloque

### SESSION 1

14h00 – 14h40 **K1** Elaboration de composites Nanotubes de carbone/Nanoparticules d'oxyde métallique : applications dans les domaines biomédicaux  
**Dominique Bégin**, ICPEES, Strasbourg

14h40 – 15h00 **O1** Dépôt chimique à partir d'une phase vapeur en lit fluidisé de nanoparticules de cuivre sur nanotubes de carbones multiparois  
**Pierre Lassègue**, LGC INPT-ENSIACET, Toulouse

15h00 – 15h20 **O2** Etude de dépôt de phosphates de calcium sur des tissus de fibres de carbone pour des applications biomédicales  
**Florian Olivier**, ICMN, Orléans

15h20 – 15h40 **O3** Fluorination of carbon based electrocatalysts for enhanced durability of PEMFC  
**Yasser Ahmad**, ICCF, Aubière

15h40 – 16h10 *Pause café*

16h10 – 16h50 SESSION POSTERS

### SESSION 2

16h50 – 17h30 **K2** Les récents développements dans le domaine des composites à matrice céramiques, pour les applications de turbines aéronautiques  
**Eric Philippe**, SAFRAN HERAKLES, Le Haillan

17h30 – 17h50 **O4** Développement de supercondensateurs hybrides innovants et bas-coût  
**Annaïg Le Comte**, CEA LITEN, Grenoble

17h50 – 18h10 **O5** Synthèse de carbones poreux à partir d'Aeschynomene pfundii Taub et utilisation en supercondensateurs C/C  
**Nicolas Batisse**, ICCF, Aubière

18h10 – 18h30 **O6** Croissance basse température de tapis de NTC par CVD d'aérosols pour leur intégration dans des supercondensateurs  
**Nicolas Massonnet**, CEA-NIMBRE, LEDNA, Gif-sur-Yvette

18h30 – 18h40 Présentation du cluster EUREKA  
**Alain Pénicaud**, Centre de Recherche Paul Pascal, Pessac

18h40 – 19h30 *Apéritif de bienvenue*

19h30 – 20h30 *Dîner*

20h30 – 21h30 Conseil d'Administration de la SFEC (G30)

**Mercredi 18 Mai**

**Matin**

**SESSION 3**

- 8h30 – 9h10      **K3** Phonons in 1D and 2D carbon systems : from fundamental issues to optomechanics and optoelectronics applications  
**Nedjma Bendiab**, Institut Néel, Grenoble
- 9h10 – 9h30      **O7** De la complexité du remplissage de nanotubes de carbone biparois par des iodures métalliques  
**Marc Monthieux**, CEMES, Toulouse
- 9h30 – 9h50      **O8** Exploration des limites du transfert des déformations entre le graphène et son substrat  
**Colin Bousige**, Institut Lumière Matière, Villeurbanne
- 9h50 – 10h10     **O9** Expérimentation et modélisation de la dynamique de l'hydrogène à la surface du graphène  
**Stéphane Rols**, ILL, Grenoble

10h10 – 10h40

*Pause café*

**SESSION 4**

- 10h40 – 11h20    **K4** Nanocomposites of reduced graphene oxide and carbon dots : preparation, functionalization and applications  
**Rabah Boukherroub**, IEMN, Villeneuve d'Ascq
- 11h20 – 11h40    **O10** Modeling mass transfer kinetics for the simulation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation by a fast pressure swing adsorption process using carbon molecular sieves  
**Lomig Hamon**, GEPEA - Mines Nantes, Nantes
- 11h40 – 12h00    **O11** Etude de matériaux hybrides MOF-charbon actif pour le stockage d'hydrogène  
**Pascaline Pré**, GEPEA - Mines Nantes, Nantes

12h00 – 14h00

*Déjeuner*

**Mercredi 18 Mai**

**Après-midi**

**SESSION 5**

- 14h00 – 14h40     **K5** Le seuil de graphitization traité par une approche structurale et thermodynamique  
**Philippe Ouzilleau**, Polytechnique Montréal, Montréal
- 14h40 – 15h00     **O12** SWNT growth modes and selectivity studied by computer simulation  
**Yann Magnin**, CINaM, Marseille
- 15h00 – 15h20     **O13** Elaboration et caractérisation de fagots de nanotubes de carbone monoparoi (SWCNT) à chiralité sélectionnée  
**Aude Stolz**, Institut Lumière Matière, Villeurbanne
- 15h20 – 15h40     **O14** Synthèse par arc électrique et caractérisation de nanostructures carbonées substituées au bore et/ou l'azote  
**Marc Monthieux**, CEMES, Toulouse

15h40 – 16h10     *Pause café*

16h10 – 17h00     SESSION POSTERS

**SESSION 6**

- 17h00 – 17h40     **K6** Les carbones biosourcés : preparation, caractéristiques et utilisation dans le domaine de l'environnement  
**Lucie Largitte**, COVACHIM M2E, Pointe-à-Pitre
- 17h40 – 18h00     **O15** Etude de la carbonisation de différents précurseurs lignocellulosiques pour l'élaboration de carbones activés à texture contrôlée  
**Martin Pajot**, ICMN, Orléans
- 18h00 – 18h20     **O16** Simulation moléculaire de la décomposition de la cellulose en conditions géologiques  
**Jean-Marc Leyssale**, <MSE><sup>2</sup> – MIT, Cambridge
- 18h20 – 19h00     Assemblée Générale de la S.F.E.C.
- 19h00 – 20h30     *Dîner*

## Jeudi 19 Mai

### SESSION 7

- 8h30 – 9h10      **K7** Etude des mécanismes de formation des biochars par RMN, TPD-MS et spectrométrie IRTF  
**Roger Gadiou**, IS2M, Mulhouse
- 9h10 – 9h30      **O17** Adsorption de l'ibuprofène sur un tissu de carbone microporeux, effet d'une irradiation ultrasonore, de la compétition avec la matière organique, et du dépôt d'un biofilm  
**Laurent Duclaux**, LCME, Le Bourget du Lac
- 9h30 – 9h50      **O18** Transport of hydrocarbon mixtures in disordered nanoporous carbons  
**Amael Obliger**, <MSE><sup>2</sup> – MIT, Cambridge
- 9h50 – 10h20      *Pause café*

### SESSION 8

- 10h20 – 11h00      **K8** Nanotubes de carbone et graphène : impact de la fonctionnalisation, de la biodistribution et de la biodegradation sur leur potentiel en nanomédecine  
**Cécilia Ménard-Moyon**, IBMC, Strasbourg
- 11h00 – 11h20      **O19** Elaboration d'un composite graphène/HDL pour le stockage de l'énergie : apport de l'exfoliation électrochimique pulsée de graphite fluoré  
**Michael Herraiz**, ICCF, Aubière
- 11h20 – 11h40      **O20** Analyse de la conductivité de fibres de nanotubes de carbone  
**Damien Tristant**, CEMES, Toulouse
- 11h40 – 12h00      **O21** L'eutectique fondu LiCl-KCl : un milieu original pour l'intercalation de métaux dans le graphite  
**Mickael Bolmont**, Institut Jean Lamour, Vandœuvre-lès-Nancy
- 12h00 – 13h30      *Déjeuner*
- 13h30 – 19h00      *Activités, visites*
- 19h00 – 20h30      *Dîner de gala*
- 20h30                *Soirée animée*

## Vendredi 20 Mai

### SESSION 9

- 8h30 – 9h10      **K9** Matériaux alvéolaires modèles en carbone vitreux pour la science des matériaux et les sciences de l'ingénieur  
**Maxime Letellier**, Institut Jean Lamour, Epinal
- 9h10 – 9h30      **O22** Etude d'un mélange granulaire carboné  
**Florent Figura**, Carbone savoie, Vénissieux
- 9h30 – 9h50      **O23** Ablation d'un matériau carboné poreux pour la rentrée atmosphérique : étude de la réactivité grâce à l'imagerie 3D  
**Gérard Vignoles**, LCTS, Pessac
- 9h50 – 10h10     **O24** Développement d'aérosols modèles de suies aéronautiques  
**Iman Marhaba**, CINaM, Marseille

10h10 – 10h40

*Pause café*

### SESSION 10

- 10h40 – 11h00    **O25** Modélisation Raman et de diffraction de rayon X de carbones désordonnés graphéniques  
**Pascal Puech**, CEMES, Toulouse
- 11h00 – 11h20    **O26** Irradiation neutronique du graphite à basse température : cas du réacteur G1  
**Justin Pageot**, DEN-EMI CEA, Gif-sur-Yvette
- 11h20 – 11h40    **O27** Nanotubes de carbone fonctionnalisés en tant que couche sensible pour la détection des BTEX  
**Martine Mayne-L'Hermite**, NIMBE CEA

11h40 – 11h50

Clôture du colloque

12h00 – 13h30

*Déjeuner*

13h15

*Départ de la navette pour la gare de Toulon*

## LISTE DES COMMUNICATIONS PAR AFFICHE

- A1** Caractérisation thermomécanique de monofilaments carbonés  
**Amandine Raude**, LCTS, PESSAC
- A2** Oxydation ménagée de nanotubes de carbone multi-parois en lit fluidisé à partir de mélanges gazeux à base d’ozone  
**Pierre Lassègue**, LGC INPT-ENSIACET, Toulouse
- A3** La biosorption d’un polluant (pesticide) par un charbon actif à base de déchets solides municipaux en solution aqueuse  
**Abdelkader Berrazoum**, LMAE, Mascara
- A4** Utilisation de supports adsorbants à base de biomasse marine pour le traitement d’effluents liquides de l’industrie textile  
**Benaouda Bestani**, SEAMM, Mostaganem
- A5** Nanoparticules à base de fer supportées sur charbon actif pour le traitement des effluents de teinture textile par le procédé Fenton  
**Laurent Duclaux**, LCME, Le Bourget du Lac
- A6** Préparation de billes composites chitosane/nanotube de carbone et chitosane/ oxyde graphitique  
**Laurent Duclaux**, LCME, Le Bourget du Lac
- A7** Elimination de mercure en phase aqueuse par un nouvel adsorbant activé  
**Mohammed Amin Chemrak**, SEA2M, Mostaganem
- A8** Conception d’une colonne à partir des données d’adsorption en procédé batch du bleu de méthylène par du charbon actif issu des noyaux d’olive  
**Nouredine Benderdouche**, SEA2M, Mostaganem
- A9** Dépôt de feuillets de graphène au sein d’éponges de carbone par électrophorèse  
**Aude Stolz**, Institut Lumière Matière, Villeurbanne
- A10** Elaboration de revêtement et matrice de carbone par caléfaction  
**Amandine Lorriaux**, LCTS, Pessac
- A11** Nanostructural characterization of carbide-derived carbons by morphological analysis of transmission electron microscopy images combined with physisorption and Raman spectroscopy  
**Pascaline Pré**, GEPEA – Mines de Nantes, Nantes
- A12** Structural and electronic high pressure evolution of fluorine intercalated graphite : experimental and DFT study  
**Vittoria Pischedda**, Institut Lumière Matière, Villeurbanne

# **CONFÉRENCES INVITÉES**

K1

## Elaboration de composites Nanotubes de carbone/ Nanoparticules d'oxyde métallique : applications dans les domaines biomédicaux

D. Bégin\*, X. Liu, I. Marangon, C. Wilhelm, A. Bianco, C. Ménard-Moyon, S. Bégin-Colin, F. Gazeau

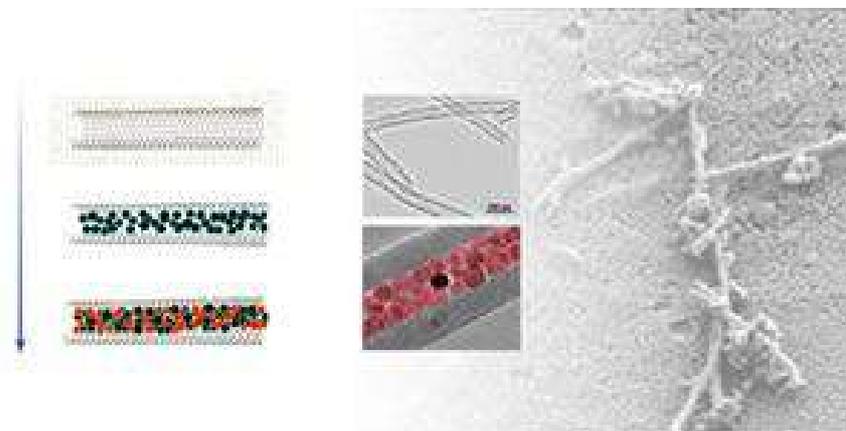
ICPEES, IPCMS IBMC - Strasbourg, LMSC - Paris Diderot  
(\*email : dominique.begin@unistra.fr)

Les nanoparticules d'oxyde de fer connaissent à l'heure actuelle un vif engouement dans les recherches du domaine biomédical pour leurs applications potentielles en tant qu'agents de contraste en IRM, pour l'hyperthermie magnétique ou encore pour la vectorisation de médicaments. Ces nanoparticules ont cependant le désavantage de présenter un faible pouvoir chauffant sous stimulation magnétique.

L'idée a donc été d'associer de telles nanoparticules à des nanotubes de carbone qui, après exposition à une lumière dans le proche infrarouge, sont capables de restituer l'énergie emmagasinée sous forme de chaleur. Nous avons ainsi mis au point une méthode originale (méthode hydro- voire solvo-thermale) pour synthétiser des nanoparticules magnétiques à l'intérieur même des nanotubes de carbone qui servent de nano-réacteurs à basse température. Le procédé en deux étapes permet d'obtenir des taux de remplissage pouvant être très élevé (de l'ordre de 50% en masse) et un confinement plus ou moins stable des nano-aimants au sein des nanotubes.

Ces nanocomposites ont ensuite été fonctionnalisés en surface par le greffage de fonctions amine afin d'obtenir des dispersions de ces nanotubes très homogènes en solution aqueuse ou en milieu biologique. Les études de ces particules au sein des cellules montrent des résultats très prometteurs en termes de manipulations et d'hyperthermie à l'échelle subcellulaire. Les nanotubes magnétiques ainsi préparés sont orientables au sein de la cellule par un champ magnétique externe. En les faisant tourner telle une nano-perceuse sur les cellules, les chercheurs ont montré qu'il était possible d'augmenter leur capture par les cellules tumorales et l'effet cytotoxique de l'irradiation lumineuse infra-rouge.

Ces nanotubes multifonctionnels, détectables par IRM, activables par la lumière et manipulables par un champ magnétique sont donc d'excellents candidats pour l'activation locale et le contrôle de processus de ciblage et de thérapie dans l'organisme.



Design of covalently functionalized magnetic carbon nanotubes for imaging and hyperthermic modalities.

X. Liu, I. Marangon, G. Melinte, C. Wilhelm, C. Ménard-Moyon, I.A. Vacchi, B. Pichon, O. Ersen, W. Baaziz, C. Pham-Huu, S. Bégin-Colin, A. Bianco, F. Gazeau, D. Bégin, ACS Nano **8** 2014, 11290–11304

## Les récents développements dans le domaine des Composites à matrice Céramiques, pour les applications de turbines aéronautiques

Eric PHILIPPE, Eric BOUILLON

SAFRAN HERAKLES, 33185, Le Haillan, France

(\*email : eric.philippe@herakles.com)

Dans un marché de transport aérien en pleine expansion, plusieurs projets de développements de nouveaux moteurs d'avions civiles sont menés afin de répondre aux futures exigences environnementales. Le groupe ACARE (Advisory Council for Aeronautics Research and Innovation in Europe) pour l'Europe et le CORAC (CONseil pour la Recherche Aéronautique Civile) pour la France, ont défini des objectifs très ambitieux pour assurer le développement durable du transport aérien. Il s'agit, en particulier, de réduire de 50 % le bruit perçu (-10 dB), de 80 % les émissions d'oxydes d'azote (NOx), de 50 % les émissions de gaz carbonique (CO2) et la consommation de plus de 15%, le tout à des coûts acceptables par le marché. Des objectifs similaires, voire plus ambitieux, existent également aux Etats-Unis, à travers, par exemple, le projet ERA (Environmentally Responsible Aviation), sous responsabilité de NASA (National Aeronautics and Space Administration's) [1]. Pour répondre à ces objectifs, des travaux visant à introduire des CMC (Composites à Matrice Céramiques) dans les zones les plus chaudes des turbomachines sont menés, en particulier aux Etats-Unis et en France. Au-delà du gain de masse possible, ces matériaux CMC autorisent des températures supérieures de plus de 200°C par rapport aux meilleurs alliages métalliques monocristallins. Il est donc possible de réduire les prélèvements d'air de refroidissement et donc la consommation spécifique des moteurs.

Les principaux acteurs Européen et Américains de l'aéronautique ont une démarche très volontariste, visant à introduire les CMC dans leurs futurs moteurs ou composants d'aérostructures. Nous citerons, par exemple, la réalisation par SAFRAN HERAKLES d'un arrière-corps CFM56-5B traité acoustique et sa mise en vol sur avion de ligne, pour deux ans, après certification [2]. General Electric a testé, fin 2014, une roue complète de turbine basse pression, composée d'aube en CMC SiC/SiC [3]. D'autre part, ils intégreront la technologie CMC pour la réalisation d'anneaux de turbine haute pression du futur moteur LEAP. Boeing, dans le cadre du programme CLEEN [4], a testé un arrière-corps en composite Oxyde/Oxyde, sur avion B787 ecoDemonstrator, au sol et en vol, pour une durée total d'environ 75 heures.

Cette présentation propose une vision globale des applications émergentes des CMC dans le domaine de la construction aéronautiques et spatiale et les solutions techniques explorées, avec un focus sur la démarche et l'état d'avancement des travaux menés en France.

[1] J.S. Schutte *et al.*, « Technology Assessment of NASA Environmentally Responsible Aviation Advanced Vehicle Concepts ». 49th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition, January 4-7, 2011 Orlando.

[2] F. Bouillon *et al.*, « Développement et certification d'un échappement de turboréacteur en CMC pour l'aviation civil ». Matériaux 2014, November 27, 2014 Montpellier.

[3] « Successful Rotating CMC Part Demo For Future GE Fighter Engines Staged ». Aviation Week & Space Technology. February 2-15, 2015 issue.

[4] « FAA Continuous Lower Energy, Emissions and Noise (CLEEN) Technologies ». CLEEN Consortium Public Session. November 19, 2014 Atlanta.

## Phonons in 1D and 2D carbon systems: From fundamental issues to optomechanics and optoelectronics applications

Nedjma Bendiab\*

Institut NEEL CNRS/UGA UPR2940, 25 rue des Martyrs BP 166, 38042 Grenoble cedex 9  
(\* email: nedjma.bendiab@neel.cnrs.fr)

Optical phonons, in low dimensional  $sp^2$  carbon materials, couple easily with different elementary excitations (electrons, acoustic phonons, photons), allowing us to be sensitive to various physical phenomena: mechanical resonances, charge transfer, energy transfer.

To illustrate this aspect, I will start from material growth characterization up to using optical phonons to detect mechanical resonances. In fact, due to a coupling between acoustic and optical phonons, it's possible to probe motion and strain in suspended graphene and also in nanotubes, silicon nanowires, etc. [1]. Moreover, I will also discuss strain engineering issue and how to discriminate it from doping effect [2,3].

More specifically, I will discuss the electron-phonon coupling in 1D and 2D carbon materials, which lead to change our vision of these low dimensional materials since we have to consider them out of the adiabatic approximation. The huge electron-phonon coupling existing in such materials and the possibility to tune it only with a gate voltage open the way to use graphene as a platform to detect dopants such as a few amount of molecules selectively [4,5]. In this case, the grafted molecules transfer a small amount of charges to graphene which modifies the strength of the electron-phonon coupling and the frequency of the optical mode.

This coupling allows us to use  $sp^2$  carbon systems as a platform to detect various grafted molecules opening large wide possibilities of functional hybrid devices. For example, by grafting photoactive molecules on graphene and nanotube, we focus on the first step towards optoelectronic devices at the single molecular level. Actually, such a system, shows a small charge transfers between  $sp^2$  carbon and the molecule. Thus the hybrid system presents an electronic state, which is slightly different from the initial state of the two separate systems. Moreover, under light illumination the hybrid state (resp the optical phonon spectrum) change drastically due to the optical gating induced by the molecule. I will discuss this light effect in the control of the electronic and phononic state of the hybrid system in terms of photo-induced electron transfer. This example allowing a transduction effect, open the roads to tailor in purpose the desired optoelectronics properties depending on the hybrid device [6].

- [1] A. Reserbat-Plantey et al, *Nature Nanotechnology*, 7, 151–155 (2012)
- [2] A. Reserbat-Plantey et al, *Nano Lett.*, 14 (9), pp 5044–5051 (2014)
- [3] M. Bronegeest et al, submitted to *Nanoletters*
- [4] M. Lopes, *ACS Nano*, 4 (12), pp 7531–7537 (2010)
- [5] A. Reserbat-Plantey et al, *Journal of Optics*, vol. 15, 114010 (2013).
- [6] Y. Chen et al, in preparation

## Nanocomposites of reduced graphene oxide and carbon dots: Preparation, functionalization and applications

R. Boukherroub\*, S. Szunerits, A. Barras, Y. Coffinier

Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN), Cité Scientifique,  
Avenue Poincaré, CS 60069, 59652 Villeneuve d'Ascq, France  
(\* email : rabah.boukherroub@iemn.univ-lille1.fr)

Recent developments in materials science and nanotechnology have propelled the development of a plethora of materials with unique chemical and physical properties for various applications. Graphitic nanomaterials such as carbon nanotubes, fullerenes and, more recently, graphene oxide (GO)/reduced graphene oxide (rGO) and carbon quantum dots, have gained a great deal of interest for their potential applications in various aspects of science and technology.

Graphene, the name specified to a one atom-thick two-dimensional (2D) single layer of  $sp^2$  hybridized carbon atoms arranged in a honeycombed lattice with large surface area, exceptional thermal, mechanical, optical and structural properties. This wonder material is a “hot topic” of research in interdisciplinary sciences with potential applications in several fields such as nano-electronics, organic catalysis, environmental remediation, drug delivery, etc.

The last decade has also witnessed a huge interest in the synthesis of carbon quantum dots (CQDs) and their applications in various fields due to their ease of synthesis and functionalization, their outstanding properties such as size- and wavelength-dependent luminescence emission, resistance to photobleaching and good biocompatibility.

Due to their low cost of production, large specific surface area and abundant surface chemistry, rGO and CQDs have shown great promise in the development of novel composites, biosensors, catalysts, and drug delivery systems. These hybrid nanomaterials offer unusual combinations of electrical, thermal, mechanical, catalytic, optical and magnetic performances that are difficult to attain separately from the individual components.

In this presentation, I will focus on the different strategies for the preparation of rGO- and CQDs-based hybrid materials and the various applications of these nanohybrids in biomedicine, biosensing and photocatalysis.

## Le seuil de graphitisation traité par une approche structurale et thermodynamique

Philippe Ouzilleau\*

Polytechnique Montréal, H3T 1J4, Montréal, Canada

(\*email : philippe.ouzilleau@polymtl.ca)

La thermodynamique des coques et autres carbones graphitisables peut contribuer à la compréhension du comportement de ces matériaux lors de leur traitement thermique à haute température (carbonisation secondaire et graphitisation). Par exemple, il est possible de calculer l'équilibre thermochimique entre les constituants d'une phase gazeuse et la structure cristalline des carbones graphitisables pour différentes températures. Pour ce faire, un modèle thermodynamique idéalisé (modèle des cristallites de coke [1]) est combiné à une technique numérique de minimisation globale de l'énergie de Gibbs ( $G$ ). Le modèle a été validé pour les systèmes carbone-hydrogène [1] et carbone-soufre [2]. Tous les résultats du modèle sont basés sur la connaissance de l'énergie de Gibbs des cristallites de coke en fonction du diamètre ( $L_a$ ) de ces dernières. Ces calculs sont présentés à la Fig. 1 pour des cristallites de coke pures (100% carbone, 0% hydrogène et 0% soufre) et certaines valeurs de  $L_a$ .

De la Figure 1, il est prédit que l'énergie de Gibbs des cristallites de coke coïncide avec celle du graphite pour une température critique de  $\sim 2600$  K (cercle rouge de sur Fig. 1). Cette prédiction est indépendante du paramètre  $L_a$ . Il est proposé que cette température critique de  $\sim 2600$  K correspond à un seuil théorique du procédé de graphitisation pour la transformation d'une structure initiale majoritairement turbostratique vers une structure finale majoritairement graphitique (formation progressive d'un ordre longue-distance graphitique). Un modèle structural ayant comme principale hypothèse l'existence de cette température critique est développé. L'approche générale est validé par la prédiction satisfaisante de données de la littérature sur le procédé de graphitisation de 51 carbones graphitisables et semi-graphitisables (évolution du degré stricte de graphitisation  $P_1$ , du  $d_{002}$ , de la résistivité électrique et de la diffusivité thermique).

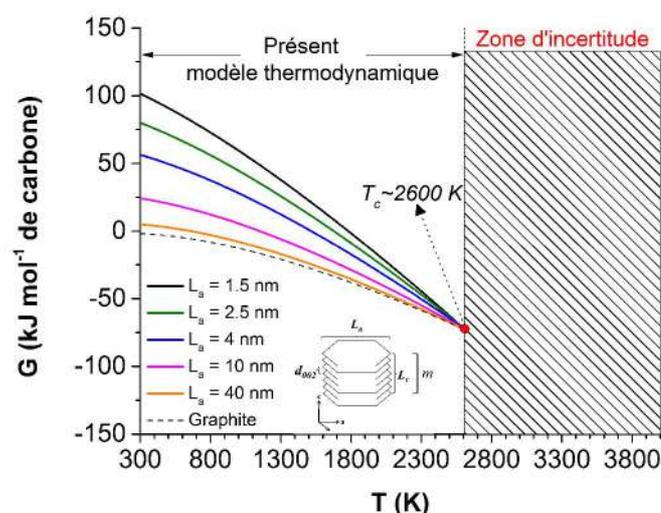


Figure 1 : Énergie de Gibbs ( $G$ ) d'une cristallite de coke en fonction de la température et du diamètre de la cristallite ( $L_a$ )

[1] P. Ouzilleau *et al.*, Carbon **85** 2015, 99-118

[2] P. Ouzilleau *et al.*, Metallurgical and Materials Transactions B 2016, 1-15

## Les carbones biosourcés : préparation, caractéristiques et utilisation dans le domaine de l'environnement

L. Largitte

COVACHIM M2E, Université des Antilles, 97157, Pointe-à-Pitre Cédex, France

(email : lucie.largitte@univ-ag.fr)

Les charbons naturels sont obtenus par sédimentation de la matière végétale qui s'est décomposée en milieu anaérobie à des températures et pressions moyennes sur des milliers d'années.

Il est possible de fabriquer des charbons de synthèse par pyrolyse anaérobie de la matière végétale. Le précurseur lignocellulosique doit être un déchet issu d'une filière industrielle organisée, être riche en lignine pour que le rendement de carbonisation soit le plus élevé possible [1]. C'est ainsi que l'on fabrique des charbons de noix de coco, de graines de goyave, de noyaux d'olives, d'écorces d'amande...

Le charbon obtenu peut ensuite subir une oxydation de manière à développer sa texture. On obtient alors un charbon actif de surface et de porosité importantes.

Les charbons actifs sont utilisés pour l'assainissement de l'eau, de l'air, la séparation des mélanges [2]. Ils procèdent par adsorption physique (les molécules à adsorber se fixent sur la surface du charbon actif) et/ou chimique (les molécules à adsorber se fixent sur un site actif du charbon actif).

Les paramètres de suivi en adsorption sont :

- La cinétique d'adsorption : étude de la quantité adsorbée en fonction du temps
- L'équilibre d'adsorption : étude de la quantité adsorbée à l'état final en fonction de la quantité restant à adsorber
- La capacité maximale d'adsorption

Ces paramètres sont fonction des caractéristiques physico chimiques du charbon actif (surface, volume poreux, présence de groupes oxygénés), des conditions opératoires mises en œuvre (température, quantité de la molécule à adsorber, quantité de charbon actif en présence) et du milieu dans lequel le procédé se déroule (eau, air).

Différents modèles mathématiques permettent de décrire la cinétique d'adsorption (le Pseudo ordre 1, Pseudo ordre 2, Elovich [3]), l'équilibre d'adsorption (Langmuir, Langmuir Freundlich, Freundlich [3]) et de calculer la capacité maximale d'adsorption.

Le phénomène peut être également interprété au moyen de paramètres intrinsèques thermocinétiques (énergie d'activation, enthalpie, entropie et enthalpies libres d'adsorption).

Différents exemples d'utilisation de charbons actifs d'origine lignocellulosique pour le traitement d'une eau polluée en métaux lourds viendront illustrer la présentation.

[1] D.M. McKay et al, Carbon 20 (1982) 87-94

[2] H. Marsh et al, Activated carbon, Elsevier, edition 2006

[3] C. Gerente et al, Critical reviews in environmental science and technology, 37 (2007) 41-127

## Étude des mécanismes de formation des biochars par RMN, TPD-MS et spectrométrie IRTF

Yann Le Brech<sup>1</sup>, Yassine El May<sup>2</sup>, Jesus Raya<sup>3</sup>, Luc Delmotte<sup>2</sup>, Nicolas Brosse<sup>4</sup>, Roger Gadiou<sup>2\*</sup>, Anthony Dufour<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LRGP CNRS, Université de Lorraine, 1 rue Grandville 54000 Nancy

<sup>2</sup> IS2M CNRS, Université de Haute Alsace, 15, rue Jean Starcky BP 2488 68057 Mulhouse cedex

<sup>3</sup> ICS CNRS, Université de Strasbourg, 1 rue Blaise Pascal BP 296 R8 67008 Strasbourg Cedex

<sup>4</sup> LERMAB, Université de Lorraine, BP239 54506 Vandoeuvre les Nancy cedex

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

La pyrolyse de biomasse lignocellulosique est un phénomène clé dans de nombreux procédés thermochimiques tels que la valorisation énergétique ou la conversion en molécules utilisables pour la chimie ou la valorisation énergétique. De plus, le biochar produit peut être utilisé par exemple pour l'amendement des sols, comme carbone activé, pour la production de gaz par crackage. Il est donc essentiel de connaître précisément et quantitativement les mécanismes qui se produisent lors de cette dégradation de la biomasse.

Afin d'étudier les mécanismes de pyrolyse du *Miscanthus x Giganteus*, nous avons extrait les macromolécules constitutifs (cellulose, holocellulose, lignine), puis nous avons pyrolysé la biomasse et ses différents constituants dans un réacteur à lit fixe entre 250 et 500°C. Les matériaux obtenus ont été ensuite caractérisés par RMN du solide du <sup>13</sup>C et du proton (1D et 2D), par thermodésorption programmée en température (TPD-MS), spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (DRIFT), spectrométrie Raman UV (UVR), calorimétrie différentielle à balayage, etc.

La RMN 2D à haut champ a permis d'identifier avec une très bonne résolution les mécanismes d'aromatization de la biomasse <sup>1</sup>. En utilisant ces différentes méthodes de caractérisation, il a été possible d'obtenir une analyse quantitative des réactions de déshydratation, de la formation des aromatiques, etc <sup>2,3</sup>. Nous avons pu démontrer par exemple qu'en dessous de 300°C, les xylanes sont la principale source de composés aromatiques, alors qu'au delà de cette température, l'aromatization de la cellulose devient importante. L'analyse par DRIFT et UVR a permis d'analyser les deux processus de départ de l'oxygène et d'aromatization, processus qui furent ensuite suivis quantitativement par TPD-MS.

[1] Y. Le Brech et al., *Analytical Chemistry* **87**, 2015, 843-847

[2] Y. Elmay et al., *J. Analytical & Applied Pyrolysis* **113**, 2015, 402-411

[3] Y. Le Brech et al., *Carbon*, 2016, accepted

## Nanotubes de Carbone et Graphène : Impact de la Fonctionnalisation, de la Biodistribution et de la Biodégradation sur leur Potentiel en Nanomédecine

Cécilia Ménard-Moyon

CNRS, Institut de Biologie Moléculaire et Cellulaire,  
Laboratoire d'Immunopathologie et Chimie Thérapeutique, 67000 Strasbourg, France  
(email : c.menard@ibmc-cnrs.unistra.fr)

Grâce à leurs propriétés uniques, les nanomatériaux carbonés (NMC), notamment les nanotubes de carbone (NTC) et le graphène, ont démontré ces dernières années un fort potentiel pour des applications dans le domaine biomédical, notamment comme systèmes de délivrance de médicaments et comme biosenseurs.[1] Afin de pouvoir intégrer les NMC dans les systèmes biologiques et exploiter pleinement leurs propriétés, la fonctionnalisation chimique de leur surface est une étape primordiale qui permet d'améliorer leur biocompatibilité et de leur conférer de nouvelles propriétés.[2] Dans ce contexte, nous avons développé des stratégies chimiques pour la multi-fonctionnalisation covalente des NTC avec une molécule thérapeutique, un agent de ciblage et un fluorophore pour le développement des nanotubes comme vecteurs en thérapie anticancéreuse.[3] L'administration *in vivo* des NMC implique d'évaluer au préalable leur biodistribution dans les différents organes et leurs voies d'élimination de l'organisme. Dans ce but, nous avons fonctionnalisé les NTC avec du gadolinium et l'oxyde de graphène avec de l'indium radioactif afin d'étudier leur biodistribution par imagerie par résonance magnétique et par tomographie d'émission monophotonique, respectivement.[4] Il est également fondamental d'élucider la biodégradabilité des NMC pour une translation possible en clinique, ainsi que pour leur devenir dans l'environnement. Dans ce cadre, nous avons montré que des enzymes à activité peroxydase ont la capacité de dégrader les NMC, ce qui ouvre des perspectives très intéressantes pour des applications biomédicales futures [5].

- [1] a) C. Ménard-Moyon *et al.*, Chem. Biol. **17**(2) 2010, 107-115. b) K. V. Krishna *et al.*, Nanomedicine **8**(10) 2013, 1669-1688.
- [2] a) A. Battigelli *et al.*, Adv. Drug. Deliver. Rev. **65**(15) 2013, 1899-1920. b) D. R. Dreyer *et al.*, Chem. Soc. Rev. **43**(15) 2014, 5288-5301.
- [3] a) C. Ménard-Moyon *et al.*, Chem. Eur. J. **21**(42), 2015, 14886-14892. b) C. Ménard-Moyon *et al.*, Chem. Eur. J. **17**(11) 2011, 3222-3227.
- [4] a) I. Marangon *et al.*, Adv. Funct. Mater. **24** 2014, 7173-7186. b) D. A. Jasim *et al.*, Chem. Sci. **6** 2015, 3952-3964.
- [5] a) J. Russier *et al.*, Nanoscale **3**(3) 2011, 893-896. b) A. R. Sureshbabu *et al.*, Biomaterials **72** 2015, 20-28. c) R. Kurapati *et al.* Small **11**(32) 2015, 3985-3994.

## Matériaux alvéolaires modèles en carbone vitreux pour la science des matériaux et les sciences de l'ingénieur

Maxime Letellier<sup>1</sup>, Jan Macutkevici<sup>2</sup>, Dzmitry Bychanok<sup>3</sup>, Polina Kuzhir<sup>3</sup>, Clara Delgado-Sanchez<sup>1</sup>, Hani Naguib<sup>4</sup>, Shahrzad Ghaffari Mosanenzadeh<sup>4</sup>, Vanessa Fierro<sup>1</sup> and Alain Celzard<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Institut Jean Lamour-UMR Université de Lorraine-CNRS 7198, ENSTIB, 27 rue Philippe Seguin, CS 60036, 88026 Epinal Cedex, France

<sup>2</sup>Department of Radiophysics, Vilnius University, Sauletekio 9, 10022 Vilnius, Lithuania

<sup>3</sup>Research Institute for Nuclear Problems BSU, 11 Bobruiskaya Str., 220030 Minsk, Belarus

<sup>4</sup>Department of Materials Science and Engineering, University of Toronto, 5 King's College Road, Toronto, ON M5S 3G8, Canada

(\* email : Alain.Celzard@univ-lorraine.fr)

Des matériaux alvéolaires modèles sous forme de mousses réticulées et/ou cellulaires en carbone vitreux ont été préparés pour en étudier et en modéliser les propriétés physiques. Les mousses de carbone cellulaires ont été obtenues par pyrolyse sous azote de mousses rigides constituées principalement de composés phénoliques et furaniques, issus de la biomasse, de manière similaire à [1,2]. Leurs structures poreuses ont été modifiées au travers de la variation des formulations des mousses organiques précurseurs. D'autres mousses réticulées, constituées uniquement d'une ossature sans parois cellulaires, ont été préparées par réplique de mousses polymères commerciales. Les structures de l'ensemble des matériaux ont été caractérisées à l'aide d'une étude comparative par microscopie électronique et microtomographie X. Des caractérisations par analyse élémentaire, pycnométrie à hélium et spectroscopie Raman ont montrées que les carbones vitreux produits sont de natures similaires. Les différences de propriétés physiques observées sont donc à imputer aux variations de morphologies des mousses. Leurs propriétés physiques ont alors été étudiées par des mesures mécaniques, acoustiques, thermiques et électromagnétiques. Ce travail a permis d'étudier l'influence précise de différents paramètres structuraux dont notamment la densité, la taille et l'inter-connectivité, sur les propriétés physiques des mousses. Il a été finalement possible, selon les cas, de valider des modèles existants, d'en proposer des versions plus raffinées, ou d'observer de nouveaux phénomènes.

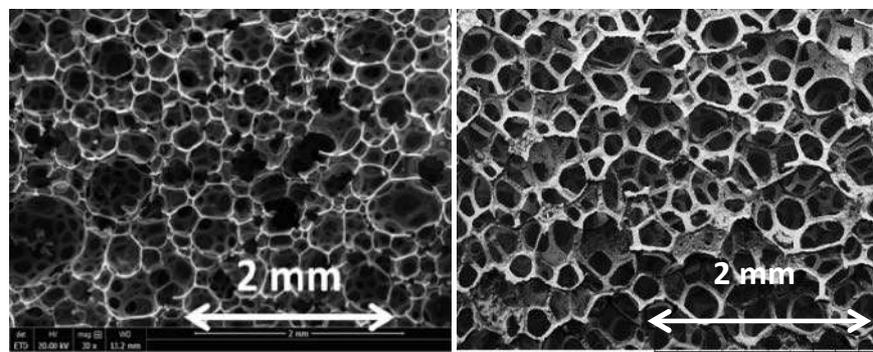


Figure 1 : Images MEB de mousses de carbone cellulaire (à gauche) et réticulée (à droite).

[1] W. Zhao *et al.*, Mater. Chem. Phys. **122**(1) 2010, 175–182

[2] X. Li *et al.*, Carbon **50**(5) 2012, 2026–2036

# **COMMUNICATIONS ORALES**

## Dépôt Chimique à partir d'une phase Vapeur en lit fluidisé de nanoparticules de cuivre sur nanotubes de carbone multi-parois

Pierre Lassègue<sup>1</sup>, Laure Noé<sup>2</sup>, Jean-Charles Dupin<sup>3</sup>, Marc Monthieux<sup>3</sup>, Brigitte Caussat<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

<sup>2</sup>Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, CNRS, Toulouse, France

<sup>3</sup>Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux, UPPA, Pau, France

(\* email : brigitte.caussat@ensiacet.fr)

Les matériaux composites utilisant des charges à base de nanotubes de carbone (CNTs) pourraient être une solution d'avenir pour l'allègement du packaging de l'électronique embarquée dans les avions [1]. Les propriétés électriques et thermiques de ces matériaux peuvent être améliorées par le dépôt de métaux tels que le cuivre (Cu) à la surface des CNTs. Une voie possible est le dépôt chimique à partir d'une phase vapeur (CVD) en lit fluidisé, un procédé déjà maîtrisé à l'échelle industrielle.

Cette communication présente des résultats de dépôts de nanoparticules de cuivre à la surface de CNTs multi-parois (MWCNTs) Graphistrength®C100 (Arkema), enchevêtrés sous forme de pelotes de 388 µm de diamètre médian. Le procédé de CVD en lit fluidisé (FBCVD) a été utilisé à pression atmosphérique, à partir de la sublimation d'acétylacétonate de cuivre (II) [Cu(acac)<sub>2</sub>]. Des expériences ont été menées sur CNTs bruts et sur CNTs pré-oxydés en lit fluidisé par un mélange gazeux H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>. Les Cu-MWCNTs obtenus ont été caractérisés par analyse thermo-gravimétrique (TGA), microscopie électronique à balayage associée à un canon à émission de champ et à un spectromètre à énergie dispersive X (FEG-SEM-EDX), diffraction des rayons X (XRD) et microscopie électronique à transmission (MET).

Sur CNTs bruts, une couche de particules de Cu pur polycristallin (environ 500 nm de diamètre) recouvre la surface externe des pelotes. Plus en profondeur, la taille diminue à 100 nm. Ces particules sont emprisonnées dans l'enchevêtrement des CNTs et non déposées en surface des nanotubes. Sur CNTs oxydés, des nanoparticules de Cu pur polycristallin de 10 à 50 nm sont déposées sur la surface des CNTs (Figure 1). Par la création de défauts structuraux et la fonctionnalisation des CNTs avec des groupements contenant de l'oxygène, le pré-traitement oxydant favorise donc la nucléation du cuivre. La pénétration du métal (3 à 6 g déposés sur 100 g de MWCNTs) au sein des pelotes reste néanmoins limitée à 10 µm de profondeur.

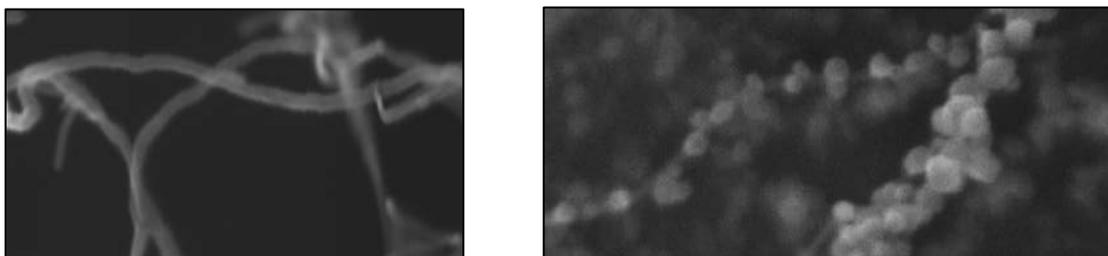


Figure 1 : Images FEG-SEM de MWCNTs (a) bruts et (b) décorés de nanoparticules de Cu

Ces Cu-MWCNTs seront injectés dans du polyétheréthercétone (PEEK) en vue de créer un nouveau matériau composite dont les propriétés mécaniques, thermiques et électriques seront étudiées et comparées avec la littérature.

[1] A. M. K. Esawi and M. M. Farag, Polymer Nanotube Nanocomposites, John Wiley & Sons, 2010, 440-445

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

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

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

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

<sup>3</sup> Institut de biologie Valrose INSERM/BIPOA, 06107 Nice Cedex 2, France

(\* email : [florian.olivier@cnrs-orleans.fr](mailto:florian.olivier@cnrs-orleans.fr))

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

Les tissus de fibres de carbone activées sont bio-inertes, souples et possèdent une architecture poreuse multi-échelles. Les caractéristiques du tissu combinées à un revêtement phosphocalcique bioactif vont permettre une ostéointégration de ce biomatériau 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. L'objectif du présent travail est de déposer par sono-électrodéposition un revêtement de phosphates de calcium sur un tissu de fibres de carbone et d'étudier l'influence de paramètres expérimentaux tels que la densité de courant et la durée de polarisation sur la composition chimique, la texture, la structure et l'homogénéité du revêtement phosphocalcique.

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

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

[1] Q. Picard, S. Delpeux, L. Guichaoua, J. Chancolon, N. Rochet, F. Fayon, F. Warmont, S. Bonnamy, ESB2015, Cracovie, Septembre 2015

## Fluorination of carbon based electrocatalysts for enhanced durability of PEMFC

Y. Ahmad<sup>a,b</sup>, N.Batiste<sup>a,b</sup>, M. Dubois<sup>a,b</sup>, K.Guérin<sup>a,b</sup>, F. Labbé<sup>c</sup>, R.Metkemeijer<sup>c</sup>, S.Berthon-Fabry<sup>c</sup>, B.Concha<sup>d,e</sup>, F.Maillard<sup>d,e</sup>, L. Dubau<sup>d,e</sup>, R.Chattot<sup>d,e</sup>, M.Chatenet<sup>d,e</sup>

<sup>a</sup>Clermont Univ., ICCF, 63000 Clermont-Fd, France <sup>b</sup>CNRS,UMR 6296, 63171 Aubière, France

<sup>c</sup>MINES Paris Tech, PERSEE,10207 rue Claude Daunesse,06904 Sophia Antipolis, France

<sup>d</sup> Univ. Grenoble Alpes, LEPMI, F-38000 Grenoble, France

<sup>e</sup> CNRS, LEPMI, F-38000 Grenoble, France

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC), are energy converters being developed for transport as well as for stationary and portable applications. Their distinguishing features include lower temperature/pressure ranges without emission of pollutants (gas or particles). They are a leading candidate to replace the aging alkaline fuel cell technology, which was used in the space shuttle [1]. The PEMFC technology is now mature, but some drawbacks must be overcome; in particular, the durability must be increased. The insufficient durability is strongly linked to the corrosion of the carbon support in the cathode electrocatalyst. It is particularly observed under high potential and especially during start/stop phases of the cell. It leads to the detachment and agglomeration of the catalyst nanoparticles, the decrease of the carbon hydrophobicity that adversely affects the water management and the collapse of the carbon structure, phenomena that increase mass-transport losses. This study evaluates the effect of fluorination on textures and structures of different carbons and gives first insights into their durability when used as platinum electrocatalyst substrate for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) cathodes. Different carbonaceous materials such as carbon nanotubes, carbon blacks and carbon aerogels are chosen. These textures induce a trade-off in terms of properties: graphitic carbons are more resistant to oxidation, whereas greater specific surface areas are more favorable to the dispersion of a large amount of catalyst nanoparticles per unit volume. These model materials were fluorinated to increase their durability by increasing their hydrophobicity [2]. The objective is to limit the corrosion induced by the surface oxygen content and the electrolyte, by saturating dangling bonds with fluorine atoms. Fluorination is carried out using dynamic process (flow of pure  $F_{2(g)}$ ) [3]. Fluorination conditions were drastically controlled in order to obtain a F/C molar ratio not greater than 0.2, to avoid decomposition of carbon into gaseous species such as  $CF_4$  and  $C_2F_6(g)$ . The samples were texturally, morphologically and chemically characterized by TEM,  $N_2$  sorption, TGA and solid state NMR. The catalytic activity of these electrocatalysts towards the oxygen reduction reaction was determined by linear sweep voltammetry (rotating disk electrode technique). Accelerated stress tests, load cycle (0.6-1 V) and start-up/shutdown (1-1.5 V) protocols, conducted at 80°C in a four-electrode cell, were performed to investigate the robustness of the bare and fluorinated Pt electrocatalysts. The results and the impact of the fluorination are discussed and compared to those for a 40 wt% commercial state-of-the-art electrocatalyst. This work is funded by the French National Research Agency programme, (ANR-14-CE05-0047, CORECAT). It is supported by Capenergies and Tenerrdis.

[1] Loyselle, P.P., Kevin. *NASA. Glenn Research Center. Retrieved 15 September 2011.*

[2] S. Berthon-Fabry *et al.*, *Electrocatalysis* **6**(6) 2015, 521-533.

[3] Y. Ahmad *et al.*, *Journal of Fluorine Chemistry* **168** 2014, 163-172.

## Développement de supercondensateurs hybrides innovants et bas-coût

Annaïg Le Comte, Matthieu Picot, Philippe Azais\* et Fabien Perdu

CEA LITEN, Département de l'Énergie et de l'Hydrogène pour les Transports DEHT, 17 rue des Martyrs, Grenoble, France  
(\* philippe.azais@cea.fr)

Le développement de nouvelles sources d'énergie propres et durables et des dispositifs de stockage de l'énergie associés est un enjeu mondial de première importance [1]. Les supercondensateurs sont des dispositifs constitués de deux électrodes de carbone activé plongées dans une solution électrolytique. Le mécanisme de stockage des charges électrostatique entraîne la formation d'une double couche électrochimique à l'interface électrode/électrolyte, ces systèmes sont donc utilisés dans des applications de puissance. S'ils présentent des cyclabilités supérieures à  $10^6$  cycles, ils souffrent d'une densité d'énergie trop faible (quelques Wh kg<sup>-1</sup>) et d'un coût élevé.

Dans ce projet, nous avons développé un supercondensateur hybride innovant en combinant une électrode positive de carbone activé avec une électrode négative de batterie lithium-ion en graphite. Par rapport à la littérature actuelle [2], notre principale innovation repose sur le remplacement du lithium par le potassium qui, en plus d'être moins cher et plus facilement disponible est connu pour former des composés d'intercalation du graphite [3].

Ces supercondensateurs hybrides potassium-ion ont été caractérisés par électrochimie et des caractérisations spectroscopiques sont également en cours pour élucider les mécanismes de stockage en jeu, notamment l'influence de l'électrolyte et de la morphologie du graphite. Nos résultats montrent qu'à l'échelle d'une « pouch cell » (3,5 x 3,5 cm) la configuration hybride permet de doubler la densité d'énergie stockée par rapport à un supercondensateur conventionnel tout en maintenant une densité de puissance élevée (> 1kW kg<sup>-1</sup>). Nos systèmes présentent une excellente cyclabilité (jusqu'à 100 000 cycles) à haut régime de charge/décharge ( $t_{\text{charge}} = t_{\text{décharge}} = 30$  s). Il est également important de noter que, contrairement à leurs analogues utilisant du lithium, ils peuvent être déchargés à 0V de façon sûre et ne présentent pas de risques de placage de potassium métal ce qui les rend très prometteurs pour des applications notamment dans le domaine des transports.

[1] P. Poizot *et al.*, Energy and Environmental Science **4**(6) 2011, 2003-2019

[2] A. Yoshino *et al.*, Journal of the Electrochemical Society **151**(12) 2004, A2180-A2182

[3] M.S. Dresselhaus *et al.*, Advances in Physics **151**(1) 2002, 1-186

## Synthèse de carbones poreux à partir d'*Aeschynomene pfundii* Taub et utilisation en supercondensateurs C/C

Nicolas BATISSE<sup>1,2\*</sup>, Michael HERRAIZ<sup>1,2</sup>, Mohamed BABA<sup>1,2</sup>, Marc DUBOIS<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>2</sup>CNRS, UMR 6296, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, BP 10448, F-63171 Aubière, France  
(\* email : nicolas.batisse@univ-bpclermont.fr)

Parmi les systèmes de stockage électrochimiques de l'énergie, les supercondensateurs (notamment à base de carbones poreux) connaissent un essor marqué ces vingt dernières années en regard du compromis intéressant qu'ils permettent en combinant de fortes densités de puissance comparables aux condensateurs électrolytiques et des densités d'énergie correctes, ainsi qu'une cyclabilité très élevée.

Si de très nombreux précurseurs ont été envisagés pour l'obtention de carbone poreux par des traitements de carbonisation puis activation, l'utilisation d'un analogue du balsa, appelé *Aeschynomene pfundii* Taub, n'a jamais été considérée. Ce bois, présent en Mauritanie et non valorisé localement, possède une très faible densité et une structure originale à l'échelle micrométrique (figure 1a).

En mettant à profit cette structuration, une démarche conjointe de carbonisation/activation chimique a été développée et a permis l'obtention de carbones poreux (figure 1b) de hautes surfaces spécifiques. En outre, l'optimisation des paramètres de synthèse (tels que le ratio agent activateur/carbone, durée et température du traitement thermique, ...) a rendu possible la modulation de la distribution poreuse des carbones ainsi synthétisés en vue de leur utilisation en tant que matériaux d'électrodes de supercondensateurs. Les performances intéressantes de ces matériaux dans des supercondensateurs C/C à électrolytes aqueux hautes tensions ont ainsi été mises en évidence et des stratégies d'optimisation (supercondensateurs asymétriques) ont été envisagées.

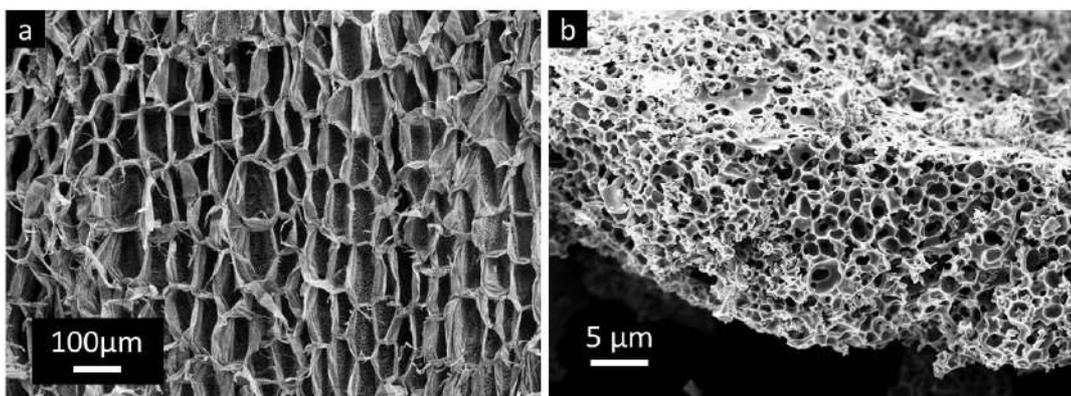


Figure 1 : Cliché MEB de a) la structure alvéolaire d'*Aeschynomene pfundii* Taub , b) du carbone poreux obtenu après activation/carbonisation

## Croissance basse température de tapis de NTC par CVD d'aérosols pour leur intégration dans des supercondensateurs

N. Massonnet<sup>a,\*</sup>, M. Pinault<sup>a</sup>, M. Mayne-L'Hermite<sup>a</sup>, P-H Aubert<sup>b</sup>, A. Boisset<sup>c</sup>

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

<sup>b</sup>Laboratoire LPPI (EA 2528), Université de Cergy-Pontoise, 95000 Cergy-Pontoise France

<sup>c</sup>NAWATEchnologies, 190, Avenue Célestin Coq, 13106 Rousset

(\* email : nicolas.massonnet@cea.fr)

Les supercondensateurs constituent une technologie de choix pour la récupération et le stockage de l'énergie. Les tapis de nanotubes de carbones alignés (VACNT) couplés à des polymères conducteurs (ECP) à forte capacitance pourraient avantageusement remplacer les matériaux d'électrodes usuels de ces systèmes : ils présentent une surface spécifique élevée et facilitent à la fois la diffusion et le transfert des charges depuis l'électrolyte.

Les procédés de synthèse par CVD d'aérosols développés dans notre équipe rendent envisageable l'utilisation de ces architectures hybrides VACNT/ECP comme électrode de supercondensateurs. En effet, ce procédé bas coût permet d'obtenir des tapis de VACNT d'excellente qualité sur de nombreux supports d'électrodes (Si, acier inoxydable).[1,2] Cet exposé présentera la synthèse de tapis de VACNT par CVD d'aérosols sur les supports d'électrode, les matériaux hybrides obtenus par voie électrochimique et leur rôle en tant qu'électrodes de supercondensateurs [3], au moyen de diverses techniques de caractérisation (MEB, MET, Spectrométrie Raman, Electrochimie...).

Enfin, dans une optique d'amélioration des performances des électrodes, les tapis de VACNT ont aussi été obtenus à des températures inférieures à 600 °C sur Al, en adaptant des techniques exploitant la décomposition à basse température de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> comme source de carbone.[4]

Les auteurs remercient la BPI et le CG 91 pour le soutien financier.

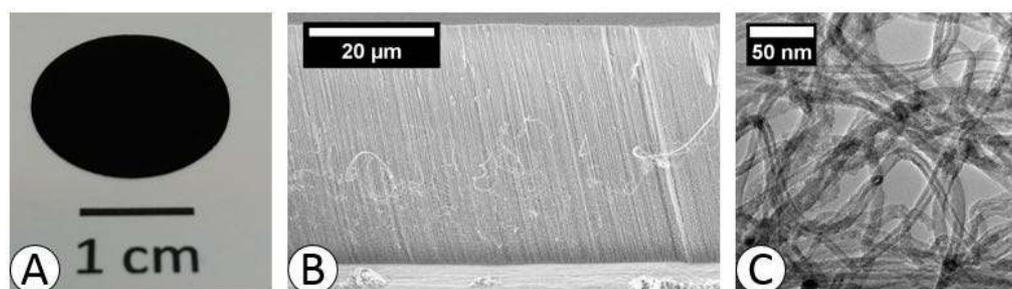


Figure 1 : (A) Tapis de VACNT obtenu sur support d'Al ; (B) Observation de la tranche d'un tapis de VACNT par MEB ; (C) Observation de nanotubes individuels issus d'un VACNT par TEM

- [1] M. Pinault *et al.*, Nano Lett. **5**(12) 2005, 2394–2398
- [2] M. Delmas *et al.*, Nanotechnology, **23**(10) 2012, 105604
- [3] S. Lagoutte *et al.*, Electrochim. Acta, **106** 2013, 13–22.
- [4] M. R. Arcila-Velez *et al.*, Nano Energy, **8** 2014, 9–16

## De la complexité du remplissage de nanotubes de carbone biparois par des iodures métalliques

C. Nie<sup>1,2</sup>, A.-M. Galibert<sup>1</sup>, B. Soula<sup>1</sup>, L. Datas<sup>3</sup>, J. Sloan<sup>4</sup>, M. Monthioux<sup>2,\*</sup>, E. Flahaut<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux), CNRS- Université Toulouse III, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9, France*

<sup>2</sup>*CEMES (Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales), CNRS-Université Toulouse III, 29 rue Jeanne Marvig, F-31055 Toulouse Cedex 4, France*

<sup>3</sup>*Centre de Microscopies Raymond Castaing, Université Toulouse III, Espace Clément ADER, 3, rue Caroline Aigle, 31400 Toulouse, France*

<sup>4</sup>*Department of Physics & Warwick Centre for Analytical Science, University of Warwick, Coventry CV4 7AL, Royaume-uni*

(\* email : marc.monthioux@cemes.fr)

Les tentatives visant à remplir la cavité de nanotubes de carbone (NTCs, mono-parois dans un premier temps, puis bi- ou multi-parois) avec de l'iode ont commencé dès 1998, dans le but de modifier la structure électronique des matériaux hybrides résultant, selon des protocoles variés (NTCs préalablement ouverts ou non, en utilisant soit la voie vapeur (sublimation) soit la voie liquide, que ce soit en solution, ou en phase fondue). Une modification du comportement électronique a bien été mise en évidence, ce qui démontre une certaine interaction entre la phase de remplissage - iode - et les NTCs. Cependant, en dépit de la diversité des conditions déjà utilisées dans la littérature, l'iode en interaction avec les NTCs a principalement été trouvé sous une forme moléculaire ou sous forme de chaînes monoatomiques, que ce soit en remplissage de la cavité interne ou en remplissage des vides laissés entre les NTCs disposés en faisceaux. Par conséquent, quelles que soient les conditions de synthèse, l'obtention de nanocristaux d'iode remplissant le nanotube hôte a été rarement observée à ce jour.

Nous rapportons ici un travail sur la synthèse et la caractérisation de matériaux hybrides ayant conduit à des observations inattendues. En effet, nous avons d'abord réalisé une série d'expériences de synthèse visant à trouver les conditions optimales d'un remplissage de NTCs à double paroi (DWCNTs) par des nano-aimants de Ni métal, tout d'abord en mettant en contact une poudre de DWCNTs avec de l'iodure de nickel ( $\text{NiI}_2$ ) en fusion, puis en réduisant le matériau obtenu dans un flux d'hydrogène à 300-500°C. Dans certaines conditions, nous avons effectivement pu obtenir des objets de type  $\text{NiI}_2$ @DWCNTs puis  $\text{Ni}$ @DWCNTs, mais sous d'autres conditions, nous avons démontré la formation inattendue, à un certain moment au cours du processus, d'objets de type  $\text{I}$ @DWCNTs. En outre, l'iode encapsulé n'a pas été trouvé sous la forme habituelle de chaînes monoatomiques hélicoïdales, mais sous forme de véritables monocristaux, ce pour quoi les exemples sont rares dans la littérature, dont la structure cristalline est de surcroît mise en tension. Dans ce dernier cas, le Ni a été trouvé sous forme de nanoparticules les faisceaux de DWCNTs. Fait intéressant, les résultats sont différents lorsque le remplissage est effectué avec  $\text{FeI}_2$  et  $\text{CoI}_2$ , au lieu de  $\text{NiI}_2$ .

La caractérisation a été réalisée par microscopie électronique à transmission haute résolution aberration corrigée (SAC-TEM), imagerie de champ sombre annulaire à grands angles (HAADF), spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS), et simulation structurale. Les mécanismes de formation sont discutés.

## Exploration des limites du transfert des déformations entre le graphène et son substrat

C. Bousige<sup>1</sup>, F. Balima<sup>1</sup>, D. Machon<sup>1,\*</sup>, G. Pinheiro<sup>1</sup>, S. Silva Santos<sup>1</sup>, A. Torres-Dias<sup>1</sup>, J. Nicolle<sup>1</sup>, D. Kalita<sup>2</sup>, N. Bendiab<sup>2</sup>, L. Marty<sup>2</sup>, G. Montagnac<sup>3</sup>, A. Gomez de Souza Filho<sup>4</sup>, P. Poncharal<sup>1</sup>, and A. San-Miguel<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Institut Lumière Matière, UMR 5306 Université Claude Bernard Lyon 1-CNRS, 69622 Villeurbanne, France

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

<sup>3</sup>Ecole Normale Supérieure de Lyon, 46 allée d'Italie - BP 7000, 69342 Lyon Cedex 07, France

<sup>4</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 60455-900, Brazil  
(email : denis.machon@univ-lyon1.fr; alfonso.san-miguel@univ-lyon1.fr)

L'interaction entre le graphène et son substrat peut conduire à des phénomènes parfois très importants, comme avec l'ouverture d'un gap dans le graphène bifeuillet [1]. Avant tout développement de dispositifs impliquant ce matériau bidimensionnel, il est nécessaire de bien comprendre l'interaction particulière entre ce nano-objet et son substrat. En particulier, pour l'utilisation de graphène dans des senseurs de contraintes [3], il est nécessaire de bien comprendre la réponse du graphène soumis à différentes déformations mécaniques.

De nombreuses études de nano-mécanique ont été réalisées sur du graphène déposé sur différents substrats [3–9]. Cependant, une hypothèse de parfaite adhésion est généralement faite mais qui n'a jamais été bien vérifiée, et c'est à cette hypothèse que nous nous sommes intéressés. Pour cela, nous avons étudié l'évolution de l'énergie des phonons  $E_{2g}$  (modes de vibration intra-planaire responsable de la bande G du graphène) du graphène mono-feuillet déposé sur différents substrats en enclume de diamant, en fonction de la contrainte biaxiale appliquée du fait de la réduction de volume du substrat avec l'augmentation de la pression. Nous avons montré que le graphène déposé sur des substrats durs, tels le diamant ou le saphir, reste en parfaite adhésion et se comporte comme on l'attendrait dans le cas du graphite. Dans le cas de substrats mous cependant (cuivre,  $\text{SiO}_2$ ), nous montrons que le graphène est très peu sensible aux variations de contraintes, ce qui implique que le graphène glisse par rapport au substrat et donc que toute la déformation du substrat n'est pas transmise au graphène. Nos résultats remettent en question un certain nombre d'études menées où il était présumé une parfaite adhésion sous forte contrainte.

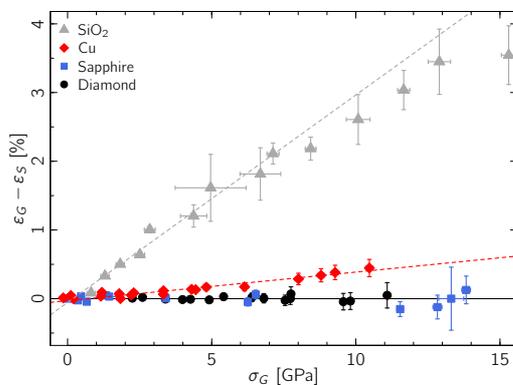


Figure 1 : Evolution de l'écart des déformations entre le graphène et son substrat ( $\text{SiO}_2$ , Cu, saphir ou diamant) en fonction de la contrainte exercée sur le feuillet de graphène.

[1] J. Hao et al., *Nanoscale* **7** (2015), 17096–101

[2] O. Frank et al., *Nature Comm.* **2** (2011), 255

[3] J. Nicolle et al., *Nano Lett.* **11** (2011), 3564–3568

[4] K. Filintoglou et al., *Phys. Rev. B* **88** (2013), 045418

[5] C. Lee et al., *Science* **321** (2008), 385–388

[6] M. Huang et al., *PNAS* **106** (2009), 7304–7308

[7] T. Mohiuddin et al., *Phys. Rev. B* **79** (2009), 205433

[8] J. Proctor et al., *Phys. Rev. B* **80** (2009), 073408

[9] F. Ding et al., *Nano Lett.* **10** (2010), 3453–3458

## Expérimentation et modélisation de la dynamique de l'hydrogène à la surface du graphène

Chiara Cavallari, Stéphane Rols<sup>\*</sup>, Daniele Pontiroli, Mauro Riccò

Institut Laue Langevin, Grenoble, France

(\*email : rols@ill.fr)

L'étude des processus d'interaction entre l'hydrogène atomique et des couches de carbone revêt un intérêt important dans plusieurs domaines de la communauté scientifique. En particulier dans la chimie de l'espace interstellaire, la présence de catalyseurs plans à base de carbone apparaît être fondamentale pour le processus de formation de l'hydrogène moléculaire à basse température [1].

Les récentes méthodes de production du graphène en grande quantité par voie chimique, ont rendu possibles les investigations expérimentales de ce système par des techniques qui sont généralement réservées aux échantillons massifs.

Dans cette contribution, nous présentons les résultats obtenus par diffusion inélastique des neutrons concernant la dynamique d'atomes d'hydrogène à la surface d'un graphène riche en défaut produit par exfoliation de graphite oxydé. Nous montrerons que l'environnement local des atomes d'hydrogène peut-être sondé grâce à son influence sur la dynamique de celui-ci. L'analyse des données expérimentales a été supportée par des modélisations de type DFT, qui nous ont permis d'attribuer la réponse spectrale, et permettant ainsi une caractérisation statistique des défauts structuraux à la surface des plans carbonés [2,3]. Enfin, nous discuterons l'évolution des spectres en fonction de la température en perspective avec des résultats obtenus par RMN du proton [4].



- [1] S. Casolo *et al.*, PNAS **110** (17) 2013, 6674-6677
- [2] C. Cavallari *et al.*, J. Phys. Conf. Series **554** (1) 2014
- [3] C. Cavallari *et al.*, submitted
- [4] D. Pontiroli *et al.*, JPCC **118** (13) 2014, 7110-7116

## Modeling mass transfer kinetics for the simulation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation by a fast pressure swing adsorption process using carbon molecular sieves

Clément Garénaux<sup>a,b</sup>, Lomig Hamon<sup>a\*</sup>, Guy De Weireld<sup>b</sup>, and Pascaline Pré<sup>a</sup>

<sup>a</sup> GEPEA (UMR CNRS 6144), Mines Nantes, 44307 Nantes, France

<sup>b</sup>Thermodynamics Department, Faculté Polytechnique, Université de Mons, 7000 Mons, Belgium

(\* email : Lomig.Hamon@mines-nantes.fr)

Biogas is a renewable resource produced by anaerobic fermentation of biomass. This process output is a mixture of gases containing 45-75 % vol. of CH<sub>4</sub> and 20-55 % vol. of CO<sub>2</sub>, depending on the substrate used. The presence of CO<sub>2</sub> in fuels contributes to reject this GHG in the atmosphere and decreases the heating values of fuel. The separation of methane and carbon dioxide from biogases is therefore a key step for the upgrading of this renewable resource.

A kinetic selectivity-based Pressure Swing Adsorption (PSA) process using Carbon Molecular Sieves (CMS) as adsorbents appears to be an efficient way to perform this separation. Approximations such as the Linear Driving Force (LDF) model [1], which is based on a local pseudo-equilibrium, are not appropriate to simulate such separation processes controlled by diffusional selectivity, due to the very fast adsorption process of CO<sub>2</sub> over CH<sub>4</sub> into CMS materials. Our main objective in this study is to characterize the diffusion mechanisms and elaborate more appropriate kinetic models to be used for simulation and design of fast-PSA separation processes.

The Zero Length Column (ZLC) method was used to measure the intra-particle effective diffusivities of both CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> into two representative CMS materials provided by Carbotech (CMS Carbotech) and Changxing Shanli Chemical Materials Co., Ltd (CMS BG1). According to this technique [2], diffusivity data at zero loading were measured for temperatures close to the working conditions of the PSA process, *i.e.* 303-393 K, by varying the mixture ratios (CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>) and mean particle sizes. This experimental analysis was completed with measurements of pure CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption isotherm and uptake curves.

A kinetic model accounting for the effects of temperature and average adsorbed quantity in the adsorbent pellets was developed to simulate the uptake curves. It appears that this model taking into account a lumped diffusivity coefficient cannot properly simulate the fast kinetic of CO<sub>2</sub> adsorption/desorption process on the whole time range, and is only valid after the first ten seconds. Two behaviors need to be distinguished, attributed to different mass transfer mechanisms controlling the adsorption process, one in the short-time range, another in a long-time range. A dual-resistance model accounting for an additional surface barrier resistance at the micropore entrance has then been considered.

[1] E. Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.* **51** 1955, 1540–1551

[2] M. Eic and D.M. Ruthven, *Zeolite* **8** 1988, 40–45

## Etude de matériaux hybrides MOF-charbon actif pour le stockage d'hydrogène

Zhewei Yu<sup>a,b</sup>, Johnny Deschamps<sup>b</sup>, Lomig Hamon<sup>a</sup>, Pascaline Pré<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>GEPEA UMR CNRS 6144, Mines de Nantes, 44307 Nantes, France

<sup>b</sup>Unité Chimie et Procédés, ENSTA ParisTech, Université Paris Saclay, 91125 Palaiseau, France

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

Depuis une quinzaine d'années, les matériaux poreux de type Metal Organic Frameworks (MOFs) offrent de nouvelles perspectives dans le cadre du stockage d'hydrogène par adsorption. Ces matériaux possèdent une structure et un réseau de pores particulièrement adaptés à l'adsorption des gaz. Ainsi, le téréphtalate de Chrome (III) (MIL-101(Cr)), composé chimiquement très stable, possède une grande capacité de stockage de l'hydrogène, du dioxyde de carbone et du méthane. Afin de renforcer sa capacité de stockage d'hydrogène, l'étude de matériaux hybrides MOF-charbon actif (CA) a été envisagée.

Les synthèses des matériaux de type MIL-101-(Cr) dopés ou non dopés ont été réalisées en adaptant le protocole de synthèse pour éviter l'emploi de réactifs fortement toxiques, tels que l'acide fluorhydrique préconisé comme agent minéralisant [1]. L'acide acétique et l'acétate de sodium ont été proposés. Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), par microscopie électronique à balayage (MEB), par analyses thermogravimétriques (ATG) et par physisorption.

Les capacités de stockage d'hydrogène de ces matériaux ont été évaluées à 77 K et 100 bar par mesures des isothermes d'adsorption de l'hydrogène réalisées par méthodes volumétrique et gravimétrique. Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont en parfait accord et les matériaux hybrides CA-MIL-101-(Cr) affichent des valeurs supérieures des capacités d'adsorption par rapport aux matériaux non dopés (13.5 wt% contre 8.2 wt % dans les mêmes conditions expérimentales).

Finalement, afin d'évaluer les vitesses d'adsorption et de désorption de l'hydrogène sur le MIL-101(Cr) et le MIL-101(Cr) dopé au charbon actif, les cinétiques d'adsorption ont été mesurées à 77 K par méthode volumétrique. Les résultats obtenus ont été comparés au modèle de la force motrice linéaire, Linear Driving Force (LDF). Un modèle de diffusion dépendant de la température a été développé afin de tenir compte des variations de températures qui se produisent durant le processus d'adsorption.

[1] G. Férey *et al.*, Science **309** 2005, 2040–2042

## SWNT growth modes and selectivity studied by computer simulation

Y. Magnin <sup>1\*</sup>, C. Bichara <sup>1</sup>, H. Amara <sup>2</sup>, F. Ducastelle <sup>2</sup>

<sup>1</sup> CINaM CNRS-Aix-Marseille Université, 13288, Marseille, France

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

(\*email : contact@yann-magnin.fr)

We use computer simulation techniques [1, 2] to address important issues relevant to Single Wall Carbon Nanotube (SWCNT) growth by Catalytic Chemical Vapor Deposition. We evidence different SWCNT growth modes so-called “tangential” and “perpendicular”, figure 1. This behaviours can be generalized for various nanoparticle (NP) / tube diameter ratios. We emphasize the key role played by carbon solubility in the catalyst nanoparticle during SWNT synthesis. Detailing carefully the energetic of SWCNTs on NPs, we show that diameter of SWCNT can be controlled by the carbon concentration in the catalyst. This behaviours are supported by recent experimental results [3,4]. We finally discuss our current understanding of the SWNT growth mechanisms and possible ways to structural selectivity.

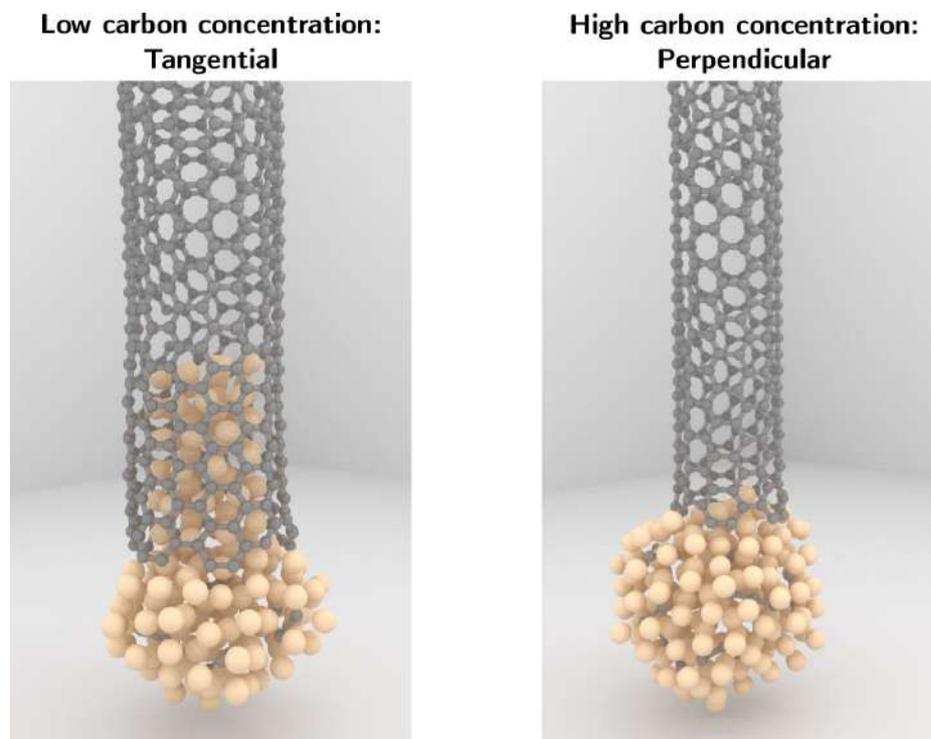


Figure 1 : Tangential & perpendicular growth modes depending on carbon concentration in the catalyst

[1] H. Amara *et al.*, Phys. Rev. B **79**(1) 2009, 014109 1-17

[2] J.H. Los *et al.*, Phys. Rev. B **84**(8) 2011, 085455 1-12

[3] M.-F. Fiawoo *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**(19) 2012, 195503 1-5

[4] M. He *et al.*, submitted 2016

## Elaboration et caractérisation de fagots de nanotubes de carbone monoparoi (SWCNT) à chiralité sélectionnée

Aude Stolz\*<sup>1,2</sup>, Colin Bousige<sup>1</sup>, Alice Berthelot<sup>1</sup>, Catherine Journet<sup>3</sup>, Christophe Dujardin<sup>1</sup>, Alfonso San-Miguel\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut Lumière Matière UMR5306, Univ. Lyon1 et CNRS, 69622 Villeurbanne, France

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Univ. Savoie Mont-Blanc, F-73000, Chambéry, France

<sup>3</sup> Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces UMR5615, Univ. Lyon1 et CNRS, 69622 Villeurbanne, France

(\* email : aude.stolz@univ-lyon1.fr ; alfonso.san-miguel@univ-lyon1.fr)

Du fait de leurs propriétés mécaniques, optiques et électroniques, les nanotubes de carbone monoparoi (SWCNT) sont fort intéressants pour de nombreuses applications telles que les appareils électroniques, le stockage de gaz et les matériaux composites. Cependant, lors de la synthèse des nanotubes, une grande hétérogénéité de diamètres et de chiralités est obtenue (ce qui correspond à une grande variété de propriétés physiques) limitant ainsi leur utilisation. Une nouvelle technique de séparation des SWCNT selon leur chiralité a récemment été rapportée. Cette séparation par « Aqueous Two-Phase » (ATP) est basée sur la répartition spontanée des SWCNT dans deux phases aqueuses de polymères non miscibles selon leur diamètre, leur chiralité et leur affinité avec des tensio-actifs [1]. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à la création de nouvelles architectures à base de nanotubes de carbone à chiralité unique.

A l'aide de la méthode décrite par Subbaiyan et al. [2], nous avons obtenu des solutions polymériques de SWCNT de chiralité unique (6,5) à partir de SWCNT de type CoMoCAT comportant quatre chiralités différentes (Sigma-Aldrich SG65i). Les chiralités ont été confirmées par spectroscopie d'absorption UV-visible et d'excitation de la photoluminescence (PLE).

L'agrégation des nanotubes est obtenue en supprimant les répulsions électrostatiques entre tubes isolés par les tensio-actifs anioniques. Pour cela, du chlorure de sodium est ajouté à la solution [3], ce qui permet d'obtenir des fagots de 5 à 25 nm de diamètre (correspondant à plusieurs dizaines ou centaines de tubes uniques), qui ont pu être observés par microscopie électronique à transmission (MET).

Une étape de filtration à chaud suivie de lavages successifs à l'eau et à l'acétone permettent d'éliminer une grande partie des polymères et tensio-actifs de la solution et d'obtenir ainsi un « buckypaper » de fagots de nanotubes à chiralité unique.

Une étape de pyrolyse à 600°C sous flux d'argon est ensuite réalisée afin d'entièrement supprimer les composés organiques, i.e. les polymères et tensio-actifs. La caractérisation de ces fagots a été réalisée par MET et par spectroscopie Raman.

[1] C. Khripin et al., J. Am. Chem. Soc., **135**, 2013, 6822-6825.

[2] N. K. Subbaiyan et al., ACS Nano **vol.8**(2), 2014, 1619-1628.

[3] S. Niyogi et al., J. Am. Chem. Soc., **129**, 2007, 1898-1899.

## Synthèse par arc électrique et caractérisation de nanostructures carbonées substituées au bore et/ou l'azote

D.E. Gourari<sup>1</sup>, M. Razafinimanana<sup>1\*</sup>, M. Monthieux<sup>2</sup>, S. Joulié<sup>2</sup>, R. Arenal<sup>3,4</sup> et F. Valensi<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>LAPLACE (Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie), CNRS-INPT-Université Toulouse III, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9, France

<sup>2</sup>CEMES (Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Études Structurales), CNRS-Université Toulouse III, 29 rue Jeanne Marvig, F-31055 Toulouse Cedex 4, France

<sup>3</sup>Instituto de Nanociencia de Aragon (INA), Universidad de Zaragoza Calle Mariano Esquillor 50018 Zaragoza, España

<sup>4</sup>Fundación ARAID, 50018 Zaragoza, Spain.

(\* email : valensi@laplace.univ-tlse.fr)

Les nanoparticules carbonées à base de graphène telles que les fullerènes, les nanotubes de carbone (NTCs), ou le graphène à proprement parler possèdent des propriétés nettement supérieures aux autres matériaux dans bien des domaines. Il existe cependant des verrous à leur application en électronique, comme, pour les NTCs de type monoparoi, le manque d'homogénéité des propriétés de transport au sein d'un même lot, et pour le graphène, l'absence d'un gap. Une solution est la substitution d'une partie des atomes de carbone par d'autres atomes (comme le bore ou l'azote) qui permet de moduler et contrôler la structure électronique. La synthèse par arc électrique permet de réaliser cette substitution en une seule étape sur les nanotubes, et ce travail montre que la substitution dans des feuillets de graphène par cette même méthode est également possible. Ce travail est ainsi dédié à la synthèse par arc électrique de graphènes et de NTCs substitués au bore et/ou à l'azote. Les travaux rapportés concernent l'étude des conditions de synthèse en lien avec la nanomorphologie des produits obtenus et les paramètres du plasma pour différentes conditions expérimentales.

Le réacteur de synthèse est constitué d'une enceinte cylindrique d'un volume de 25 L avec des électrodes verticales. Le gaz plasmagène est de l'hélium ou différents mélanges azote/hélium à une pression initiale de 60 kPa. Les anodes consommables en graphite contiennent 0,6%at. de nickel, 0,6 à 1,2%at. d'yttrium et de 1 à 8 %at. de bore. Le diagnostic par spectroscopie optique d'émission du plasma est réalisé pendant la synthèse et la température du gaz en périphérie du plasma est mesurée au moyen de thermocouples. Les produits obtenus sont caractérisés par microscopie électronique par transmission haute résolution (HR-TEM), par spectroscopie par perte d'énergie des électrons (EELS) et par spectrométrie des rayons X (XPS).

Les résultats montrent que la présence de bore empêche la croissance des NTCs, du fait d'un refroidissement du plasma. Cet effet peut être compensé par l'augmentation du courant et de la teneur en yttrium. Les analyses EELS ont permis de valider l'insertion du bore dans le réseau graphénique. Il a également été confirmé que la croissance de nanoflocons de graphène, qui s'opère pour une valeur axiale et un gradient radial de température plus faibles, s'effectuait bien dans le plasma. Une concentration en molécule C<sub>2</sub> plus faible est compatible avec la perte de carbone du plasma par recombinaison, aboutissant à la formation des nanoflocons de graphène.

## Etude de la carbonisation de différents précurseurs lignocellulosiques pour l'élaboration de carbones activés à texture contrôlée

Martin PAJOT<sup>1,2</sup>, Benoît CAGNON<sup>1\*</sup>, Stéphanie de PERSIS<sup>2</sup>, Jean-Paul CHARPENTIER<sup>3</sup>, Marjorie ROULET<sup>1</sup>, Sylvie BONNAMY<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>Laboratoire Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures, ICMN, UMR 7374-CNRS- Université d'Orléans, CS 40059, 45071 Orléans cedex 2.

<sup>2</sup>Institut de Combustion Aérodynamique Réactivité et Environnement, ICARE, UPR 3021-CNRS, CS 50060, 45071 Orléans cedex 2.

<sup>3</sup>INRA Val de Loire, UR AGPF et plateforme GénoBois, 45075 Orléans cedex 2, France.  
(\* email : benoit.cagnon@univ-orleans.fr)

La valorisation de la biomasse, en particulier des résidus et/ou des déchets issus de l'agriculture, représente une activité de recherche très importante dans de nombreux pays, non seulement, pour la protection de l'environnement (élaboration de matériaux carbonés adsorbants) mais aussi pour une utilisation énergétique (méthanisation, production d'hydrogène).

Dans le cadre de l'élaboration de carbones activés utilisés pour l'adsorption de molécules néfastes pour l'environnement (métaux, micropolluants organiques, nitrates...), les matériaux lignocellulosiques constituent une matière première de choix. Les propriétés microporeuses des carbones activés dépendent à la fois de la composition en hémicellulose (H.), cellulose (C.) et lignine (L.), de la structure du précurseur mais également des conditions expérimentales des étapes d'élaboration (carbonisation et activation de type physique ou chimique) [1, 2].

Le but de cette étude est de proposer un modèle prédictif permettant d'estimer, à partir de la composition en hémicellulose, cellulose et lignine du précurseur initial, la masse du carbone activé ainsi que ses caractéristiques poreuses. Afin d'élaborer ce modèle, plusieurs matières premières ont été sélectionnées : le miscanthus, les bois de peuplier et d'eucalyptus et les grignons d'olives. Nous avons ensuite étudié le comportement thermique de l'hémicellulose, de la cellulose et de la lignine, séparément et au sein d'une matrice végétale au cours de traitements de carbonisation. Les différents carbonisats ont été analysés par différentes techniques : spectroscopies IRTF et RAMAN, analyses thermogravimétriques (ATG-ATD), analyse élémentaire, DRX, MET et adsorption d'azote à 77 K, dans le but de suivre l'évolution de leur texture, structure et porosité et de la comparer à l'évolution chimique de la matière première. Cette étude permettra de comprendre les mécanismes de décomposition des constituants hémicellulose, cellulose et lignine des précurseurs, avant l'optimisation de l'étape d'activation pour l'obtention de carbones activés.

[1] B.Cagnon *et al.*, *Bioresource Technology*, 100 (1) 2009, 292-298

[2] B. Cagnon et X.Py, in *Lignin: Properties and Applications in Biotechnology and Bioenergy*, ed. Ryan J. Paterson, ISBN: 978-1-61122-907-3, 2012 Nova publishers, Inc.

## Simulation moléculaire de la décomposition de la cellulose en conditions géologiques

1 ligne vide - Calibri 12 pt

Léa Atmani<sup>1,2</sup>, Jean-Marc Leyssale<sup>1\*</sup>, Christophe Bichara<sup>2</sup>, Roland J.-M Pellenq<sup>1,2</sup> Henri Van Damme<sup>1</sup>, Franz J. Ulm<sup>1</sup>

1 ligne vide - Calibri 12 pt

<sup>1</sup> Multi-Scale Materials Science for Energy and Environment (<MSE><sup>2</sup>), UMI CNRS/MIT 3466, Massachusetts Institute of Technology, 77 Massachusetts Avenue, Cambridge, MA 02139, USA.

<sup>2</sup> Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINAM), UMR 7235 CNRS/Aix-Marseille Université, Campus de Luminy, 13288 Marseille, France.

(\* email : leysale@mit.edu)

1 ligne vide - Calibri 12 pt

La décomposition de résidus organiques en couche géologique profonde est à l'origine de la formation de solides carbonés nanoporeux, appelés kérogènes, et de gaz ou huiles dits de Schiste. Les effets des conditions thermodynamiques (composition du précurseur, pression et température) et de la durée d'enfouissement (en millions d'années) sont encore mal compris. Dans ce travail nous avons étudié la décomposition de la cellulose, précurseur de charbon et de kérogènes d'origine terrestre (type III) par simulation moléculaire à l'aide d'un potentiel réactif [1]. La technique de simulation utilisée, appelée "Replica Exchange Molecular Dynamics (REMD)" [2] nous permet, par inclusion de configurations issues de simulations à température élevée, d'accélérer considérablement la convergence vers l'équilibre thermodynamique prévalent sous conditions géologiques.

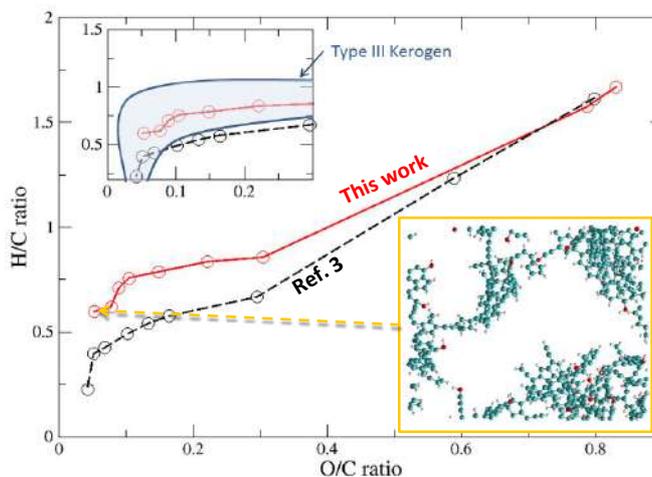


Figure 1 : Diagramme de Van Krevelen de la pyrolyse de la cellulose

Nous avons ainsi pu clairement identifier un mécanisme de décomposition en deux étapes: i) formation d'une phase fluide riche en oxygène et hydrogène ( $H_2O+CO$ ); ii) croissance d'une phase macromoléculaire riche en carbone  $sp^2$ . L'évolution de cette dernière dans un diagramme de Van Krevelen (H/C en fonction de O/C) est en très bon accord avec des résultats expérimentaux de pyrolyse de la cellulose [3] et de caractérisation de kérogènes de type III [4].

[1] A. F. Voter, Phys. Rev. B **57** 1998,985-988

[2] S. G. Srinivasan *et al.*, J. Phys. Chem. A **119** 2015, 571-580

[3] M. M. Tang *et al.*, Carbon **2** 1964, 211-220

[4] M. Vandembroucke *et al.*, Org. Geo. **38** 2007 719-833

## Adsorption de l'ibuprofène sur un tissu de carbone microporeux, effet d'une irradiation ultrasonore, de la compétition avec la matière organique, et du dépôt d'un biofilm

L. Duclaux<sup>1\*</sup>, L. Reinert<sup>1</sup>, S. Guittonneau<sup>1</sup>, M. Ondarts<sup>2</sup> and D. Fontvieille<sup>3</sup>

<sup>1</sup> LCME, <sup>2</sup> LOCIE, <sup>3</sup> CARRTEL, Université Savoie Mont Blanc, 73000 Chambéry, France  
(\* email : laurent.duclaux@univ-smb.fr)

Une méthode efficace et peu onéreuse pour éliminer les micropolluants présents dans les eaux usées en sortie des stations d'épuration est l'adsorption sur des carbones activés. Cependant celle-ci est limitée par la présence de matière organique, le développement de biofilms issu des bactéries, etc... Nos objectifs sont d'une part l'étude et la modélisation de l'influence de la matière organique et d'un biofilm sur les cinétiques d'adsorption d'un micropolluant modèle (ibuprofène) et d'autre part l'étude de l'effet du mouillage et d'une irradiation ultrasonore dans le but d'accélérer les cinétiques.

Le tissu de carbone activé (KIP1200, Dacarb, France) a été caractérisé par microscopie électronique à balayage, adsorption-désorption de N<sub>2</sub> à 77 K, adsorption de CO<sub>2</sub> à 273 K, et porosimétrie mercure. Le tissu de carbone activé est exclusivement microporeux ( $S_{\text{BET}}$ : 1560 m<sup>2</sup>/g,  $V_{\text{micro}}$  : 0,54 cm<sup>3</sup>/g) et formé de mèches tressées comprenant trois fils ( $\varnothing \sim 300 \mu\text{m}$ ), composés de fibres ( $\varnothing \sim 10 \mu\text{m}$ ). Deux types de macroporosité sont mis en évidence par porosimétrie mercure: entre les mèches (1,94 cm<sup>3</sup>/g), et au sein des mèches entre les fibres (1,24 cm<sup>3</sup>/g). Les cinétiques d'adsorption (ou dégradation) de l'ibuprofène ont été étudiées à une concentration initiale de 4 ppm (ou 0,8 ppm) dans 500 mL ou 250 mL de solution tampon phosphate (pH 7,4 ; 0,04 mol.L<sup>-1</sup>) sur un disque de tissu (12 mg). Les concentrations d'ibuprofène ont été analysées par chromatographie liquide à haute performance. Les cinétiques ont été étudiées sous agitation orbitale (250 tr/min) ou sous irradiation ultrasonore dans un bac à 38 kHz, ou par une sonde à 20 kHz. L'effet du mouillage, l'impact de la matière organique dissoute, ainsi que l'influence d'un biofilm sur les cinétiques d'adsorption ont été étudiés. Le biofilm a été formé sur le tissu par circulation d'eau usée (Carbone Organique Total = 12-20 mg/L) renouvelée hebdomadairement. Les cinétiques d'adsorption sur le tissu ont été simulées par un modèle de diffusion en volume [1]. Ces simulations ont permis de déterminer les coefficients de transfert de masse externe et de diffusion en volume indiquant une limitation des cinétiques par la diffusion entre et au sein des mèches (dans les espaces inter-fibre).

L'irradiation dans un bac (38 kHz) accélère la cinétique d'adsorption ( $C/C_0=0,8$  après 10h) par rapport à une agitation ( $C/C_0=0,2$  après 10h). Cette diffusion rapide des molécules sous ultrasons est confirmée par les simulations par un modèle de diffusion. L'irradiation ultrasonore à 20 kHz par une sonde couplée à l'adsorption (puissance acoustique de 60 W) dans 500 mL conduit à la dégradation de l'ibuprofène par les radicaux OH<sup>°</sup> produits par la sonolyse de l'eau ( $C/C_0=0,8$  après 6h). La compétition avec la matière organique dissoute (Carbone Organique Total = 4.4 ppm) décélère la cinétique d'adsorption sous ultrasons à 38 kHz ( $C/C_0=0,7$  après 10h). Le biofilm formé dans la porosité inter-fibre (observé par microscopie confocale) induit une forte réduction de la vitesse d'adsorption ( $C/C_0=0,7$  après 150 h).

[1] R. Leyva-Ramos *et al.*, Chemical Engineering Journal **183** 2012, 141

## Transport of hydrocarbon mixtures in disordered nanoporous carbons

A. Obliger<sup>\*1</sup>, R. J.-M. Pellenq<sup>1,2,3</sup>, F.-J. Ulm<sup>1,2</sup>, B. Coasne<sup>1</sup>

<sup>1</sup> MultiScale Material Science for Energy and Environment, UMI CNRS-MIT, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge 02139 Massachusetts, USA

<sup>2</sup> Department of Civil and Environmental Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge 02139 Massachusetts, USA

<sup>3</sup> CINA-M, CNRS/Aix Marseille Université, Campus de Luminy, 13288 Marseille Cedex 09, France  
(\* email : amael@mit.edu)

Despite the recent major focus on shale-gas, no model has been provided to understand the transport of hydrocarbon mixtures in shales subnanoporous matrix (kerogen). Since continuum descriptions such as Darcy's law cannot be used to describe transport of linear alkanes through subnanoporous carbon membranes (pore size below 2 nm), we use molecular dynamics and statistical mechanics to rationalize the behaviour of both equilibrium and non-equilibrium transport coefficients of hydrocarbon mixtures. As kerogen replicas we use the numerical model of disorderd carbon structures from the work of Bousige *et al.* (2016) [1].

Under applied pressure gradient, the velocity of each component of the mixtures at steady-state is still proportional to the pressure gradient. The coefficients of proportionality, called permeances, depend on the density and on the solid-fluid interactions. We use the Fluctuation Dissipation Theorem in order to derive a Green-Kubo expression that allows us to express the permeances as function of the Onsager coefficients that can be evaluated at equilibrium. Due to strong adsorption effects, it appears that the hydrocarbon transport behaviour is mostly influenced by the interactions with the solid matrix. As a consequence, the permeances of the different components of the mixtures scale in a simple way with the alkane length, independently of the nature of the mixture (number of components, composition). Moreover, this scaling is the same as for the pure component case described previously by Falk *et al.* (2015) [2] with a free volume theory. In this framework, the effects of the solid-fluid interactions and of the crowding on the transport are decoupled and captured respectively by a friction and an overlap coefficient.

To get further insights on hydrocarbon transport in kerogen, we investigate in detail how these coefficients can be linked to the topology of the host matrix. We aim at proposing simple relations between the transport coefficient of the free volume theory and the porosity of the solid matrix.

[1] C. Bousige *et al.*, Nature Materials, 2016

[2] K. Falk *et al.*, Nature Communications 6 2015, 6949

## Elaboration d'un composite graphène/HDL pour le stockage de l'énergie : apport de l'exfoliation électrochimique pulsée de graphite fluoré

Michael HERRAIZ<sup>1,2\*</sup>, Martial POUZET<sup>1,2</sup>, Nicolas BATISSE<sup>1,2</sup>, Marc DUBOIS<sup>1,2</sup>, Christine MOUSTY<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>2</sup>CNRS, UMR 6296, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, BP 10448, F-63171 Aubières, France  
(\* email : michael.herraiz@univ-bpclermont.fr)

Différentes méthodes de synthèse de graphène existent, comme le clivage mécanique ou encore le dépôt chimique en phase vapeur, mais ne permettent pas de produire des quantités suffisamment élevées. Malgré une fonctionnalisation de surface relativement étendue en termes de groupements, l'oxyde de graphite est le candidat le plus étudié [1] pour synthétiser aisément du graphène de faible nombre de feuillets. L'exfoliation électrochimique pulsée en milieu aqueux, combinée à l'utilisation de graphite fluoré comme précurseur, peut s'avérer être une méthode innovante pour la synthèse de particules de graphène, et par la suite de composites mettant à profit les propriétés physicochimiques de ce matériau.

Dans ce travail, nous étudions cette voie de synthèse de graphène, avec pour but de concevoir un matériau d'électrode de supercondensateurs à base de graphène (capacitif) et d'hydroxyde double lamellaire ou HDL (faradique). L'utilisation du graphite fluoré se présente comme une alternative intéressante, à la fois pour limiter l'oxydation par fonctionnalisation avec des atomes de fluor, et pour affaiblir les interactions de van der Waals dans la matrice. Les feuillets de graphène obtenus, sont ensuite utilisés pour l'élaboration d'un composite graphène/HDL, mettant en avant la morphologie lamellaire de chacun des deux composés pour confiner les interactions et exalter les propriétés intrinsèques. En considérant les propriétés *in fine* des matériaux, une méthode de mise en forme par dépôt électrophorétique en milieu organique s'est avérée être la plus prometteuse : les feuillets d'HDL délaminés possèdent un caractère purement cationique, contrairement aux particules de graphite fluoré réduit qui possèdent des densités de charge surfaciques négatives par la présence d'atomes de fluor résiduels. La cinétique des dépôts de chacun est un facteur clé dans l'optimisation de l'élaboration du composite par cette méthode, pour exalter les performances électrochimiques.

La fluoration contrôlée des électrodes de graphite sous gaz F<sub>2</sub> pur à des températures élevées et l'exfoliation électrochimique pulsée des graphites fluorés en électrolyte aqueux, ici KOH, permettent d'obtenir du graphène de quelques feuillets par microscopie électronique à transmission et spectroscopie Raman. L'optimisation du précurseur et des paramètres d'exfoliation permet de moduler la chimie de surface du produit final. Que ce soit pour la phase HDL ou le graphène, les particules obtenues sont stables dans les solvants organiques, avec des tailles caractéristiques proches de 100 nm, favorisant les interfaces lors des dépôts des matériaux. L'apport du caractère conducteur électronique induit par le graphène dans le composite permet une amélioration de la réponse électrochimique faradique de l'HDL.

[1] M. Dubois et al., Carbon **77** 2014, 688-704

## Analyse de la conductivité de fibres de nanotubes de carbone

Damien Tristant,<sup>1,2</sup> Ahmed Zubair,<sup>3</sup> Pascal Puech,<sup>1\*</sup> Frederic Neumayer,<sup>1</sup> Sébastien Moyano,<sup>1</sup> Robert J. Headrick,<sup>3</sup> Dmitri E. Tsentlovich,<sup>3</sup> Colin C. Young,<sup>3</sup> Iann C. Gerber,<sup>2</sup> Matteo Pasquali,<sup>3</sup> Junichiro Kono,<sup>3</sup> et Jean Leotin<sup>4</sup>

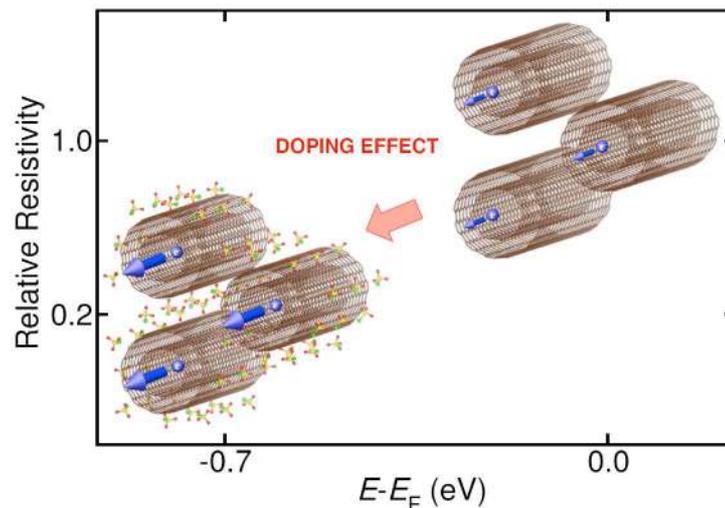
<sup>1</sup> CEMES-CNRS, UPR-8011, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse, France.

<sup>2</sup> LPCNO, UMR-5215 CNRS, INSA, 135 Avenue de Rangueil, 31077 Toulouse, France.

<sup>3</sup> Rice University, Houston, Texas, USA.

<sup>4</sup> LNCMI-CNRS, UPR 3228, 143 avenue de Rangueil, 31400 Toulouse, France.

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



Les fibres de nanotubes de carbone (CNT) dopés et fortement alignés avec des conductivités électriques approchant celle du cuivre sont récemment devenues disponibles. Ces fibres sont prometteuses pour des applications électriques à haute puissance qui nécessitent des câbles légers et à fort courant. Toutefois, il manque une compréhension de la manière dont le dopage microscopique affecte la conductivité électrique de telles fibres d'une manière quantitative. De plus, la question de l'équilibre thermique entre (1) les porteurs et le réseau et entre (2) les différents nanotubes est une question ouverte qui a des implications sur la limite accessible. Nous présenterons ici des mesures de spectroscopie Raman pour extraire l'énergie de Fermi moyenne et pour obtenir la température des fibres à double paroi CNT dopé à l'acide chlorosulfonique. En raison du lien particulier existant entre les signatures Raman des CNTs biparois et le dopage, il est possible d'utiliser ces données pour déterminer le niveau de dopage quantitativement. En analysant les changements de conductance lorsque la fibre est dédopée par le courant, nous avons pu associer à la fibre dopée un changement de niveau de Fermi moyen d'environ 0.7 eV avec une augmentation de conductance d'un facteur de 5. De plus, en utilisant le rapport Stokes-Anti-Stokes de la bande *G*, nous avons estimé une augmentation de température de 132 K pour une densité de courant de  $2,27 \times 10^8$  A.m<sup>-2</sup>. Le déplacement de la bande *G* due à la température de réseau donne une valeur similaire. Nos résultats suggèrent que la thermalisation entre nanotubes est bien réalisée et que le courant ne suffit pas pour créer des phonons hors équilibre.

## L'eutectique fondu LiCl-KCl : un milieu original pour l'intercalation de métaux dans le graphite

M. Bolmont, S. Cahen, G. Medjahdi, P. Lagrange, C. Hérold\*

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

Ces dernières années, nos travaux dans le domaine de l'intercalation des métaux dans le graphite ont principalement mis en œuvre une méthode solide-liquide en milieu alliage métallique fondu à base de métal alcalin, ce dernier jouant le double rôle de fondant et de pré-écartereur des feuillets de graphène. De nombreux composés inédits ont ainsi pu être synthétisés. Cependant, cette méthode présente des limites pour l'intercalation de certains éléments et la recherche de nouvelles voies de synthèse demeure un défi. Il s'agit notamment d'accroître l'activité chimique du réactif à intercaler, en l'occurrence un métal, pour favoriser son intercalation. Les réactions en milieu liquide sont donc privilégiées par rapport à celles réalisées en phase gazeuse, et le milieu doit par ailleurs être capable de solubiliser le métal à intercaler. Notre choix s'est ainsi porté sur un eutectique à bas point de fusion, en vue d'éviter une éventuelle formation de carbures : il s'agit de l'eutectique LiCl-KCl dont la température de fusion est voisine de 350°C. Une étude préliminaire menée par Hagiwara *et al.* [1] avait déjà mis en évidence la possibilité de synthétiser des composés d'intercalation dans ce type de milieu.

Après qu'ait été vérifiée l'inertie de cet eutectique vis-à-vis du graphite, l'intercalation de métaux alcalins, alcalino-terreux et lanthanoïdes a pu être envisagée. Pour ce faire, un échantillon de graphite pyrolytique est immergé dans le sel fondu au sein duquel a été préalablement introduit le métal. Après réaction, l'échantillon est alors caractérisé par diffraction des rayons X, EDX et mesures magnétiques.

Les premiers résultats obtenus s'avèrent très prometteurs puisqu'il a notamment été clairement mis en évidence que, dans ce milieu, il était possible de synthétiser le composé  $\text{EuC}_6$  de premier stade [2] (diffractogramme de la Figure 1).

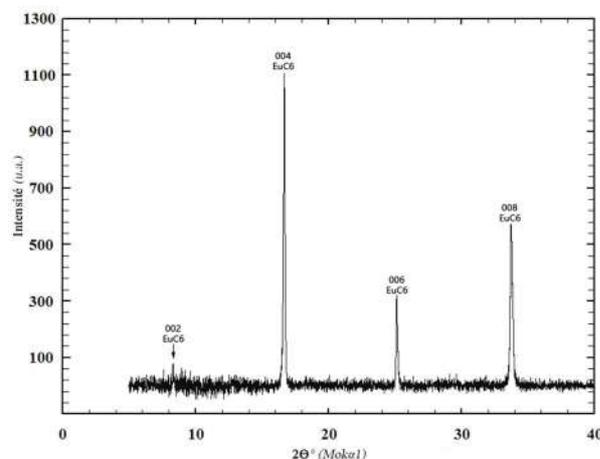


Figure 1 : diffractogramme 00l du composé de premier stade  $\text{EuC}_6$

- [1] R. Hagiwara *et al.*, Carbon **34**(12) 1996, 1591-1593
- [2] H. Rida *et al.*, Carbon **48** 2010, 3190-3195

## Etude d'un mélange granulaire carboné

FIGURA Florent, ALLARD Bénédicte, ROZ Jean-Michel, OLAGNON Christian, JORAND Yves

Carbone Savoie, 69200, Vénissieux, France & Laboratoire MATEIS, INSA Lyon, Villeurbanne, 69100, France

Carbone Savoie, société Française spécialisée dans les solutions cathodiques en carbone et graphite à destination des cuves d'électrolyse de l'aluminium primaire, utilise un procédé constitué de plusieurs étapes bien distinctes. Que ce soit pour la préparation des matières premières, le mélange des différents constituants, la mise en forme, le traitement thermique ou l'usinage des produits, chaque étape nécessite des paramètres précis. Des malaxeurs sont utilisés pour faire les mélanges industriels et on se focalise dans cette étude sur cette étape du procédé. Les paramètres de malaxage qui apparaissent importants pour la maîtrise du procédé, sont la température, la viscosité du liant utilisé pour lier les particules, le temps de malaxage ou encore l'ordre d'introduction des matières. L'objectif du travail effectué est de déterminer les critères rhéologiques de pâte en sortie de malaxage permettant de prédire les propriétés finales, avec le taux de liant optimal.

Le comportement mécanique de mélanges poudres liquides présente des régimes différents selon le degré de saturation (ou de ratio liquide/solide). Par exemple, une saturation à 100% est définie comme un « régime de goutte » où le solide est complètement immergé dans le liquide [1]. Une étude [2] a montré comment relier le suivi du couple d'un malaxeur en fonction du taux d'humidité pour déterminer les différents régimes d'un mélange entre des particules et de l'eau. Une autre étude [3] a montré le suivi d'intensité de courant en fonction du ratio volumique entre le liquide et le solide. Un nombre adimensionnel  $\Pi$  a été introduit. Calculé en fonction du temps de malaxage, il permet de décrire l'évolution du système étudié en fonction du comportement mécanique.

L'étude de notre mélange granulaire carboné est basée sur cette méthode. Grâce à la courbe d'intensité enregistrée en fonction du ratio massique de notre liant et nos matières sèches, nous avons pu définir les différents régimes de notre matériau en fonction du taux de liant. De plus, nous avons fait varier différents critères comme la viscosité du liant ou la température de malaxage. Nous avons également observé la réponse en intensité (qui est l'image du couple) et l'influence de ces paramètres sur l'évolution du nombre adimensionnel. Ces différents résultats sont présentés sur des exemples de pâte carbonée.

[1] B. Castel, Technique de l'ingénieur 1995, 0-26

[2] A. Goldszal et *al.*, Powder Technology **117**(3) 2001, 221-231

[3] H. Leuenberger, European journal of pharmaceuticals and biopharmaceutics **52**(3) 2001, 289-296

## Ablation d'un matériau carboné poreux pour la rentrée atmosphérique : étude de la réactivité grâce à l'imagerie 3D

G. L. Vignoles<sup>\*</sup>, P. Blaineau, X. Lamboley, C. Levet, A. Turchi<sup>#</sup>, O. Chazot<sup>#</sup>

LCTS, Université de Bordeaux/CNRS/CEA/Herakles, 33600, Pessac, France

<sup>#</sup>von Karman Institute for Fluid Dynamics, Rhode-St-Genèse, Belgique

(\* email : [vinhola@lcts.u-bordeaux.fr](mailto:vinhola@lcts.u-bordeaux.fr))

Lors de la rentrée atmosphérique, les corps de rentrée sont protégés des intenses flux de chaleur par des boucliers de protection, dont le dimensionnement est critique pour la réussite de la mission. Pour cela, il faut connaître au mieux les propriétés des matériaux de protection. Nous nous intéressons ici à un matériau poreux à plus de 90%, constitué de fibres de carbone collées par une résine phénolique. Ce matériau a la faculté de laisser ablater en profondeur, essentiellement par oxydation et nitruration du carbone à 2000°C et plus.

La profondeur d'ablation est un marqueur intéressant de la réactivité intrinsèque des fibres. En effet, et c'est le cas de façon générale pour l'oxydation de matériaux carbonés présentant de la porosité, cette profondeur résulte de la compétition entre la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur et la consommation de celui-ci par la réaction chimique hétérogène. Pour étudier cet effet, nous avons développé un modèle analytique simple. Il résout de façon approchée une simple équation de diffusion-réaction 1D faisant intervenir un coefficient de diffusion effectif dans le poreux, sa surface spécifique par unité de volume, proportionnelle à la fraction solide et à l'inverse du rayon des fibres, et une équation décrivant le départ de solide. Il prévoit que la réactivité intrinsèque  $k_{\text{het}}$  des fibres varie comme l'inverse du carré de l'épaisseur affectée  $\delta_a$  :

$$k_{\text{het}} \approx \frac{45}{8} \frac{r_f D_{\text{gas}}}{(1 - \varepsilon_0) \delta_a^2} \quad (1)$$

Cette relation a été vérifiée par une modélisation numérique détaillée [1] sur images 3D d'échantillons vierges. La réactivité intrinsèque peut être obtenue à partir de l'étude des échantillons après test, grâce à une procédure spécifique de traitement d'images permettant d'obtenir l'évolution du diamètre moyen des fibres tranche par tranche dans le sens de l'épaisseur, à partir de tomographies X des échantillons ablatés. Ainsi, nous avons vérifié expérimentalement les prévisions de ces modèles vis-à-vis d'expériences conduites au Plasmatron[2] du VKI.

[1] J. Lachaud, G. L. Vignoles, *Comput. Mater. Sci.*, **44**(4), 2009, 1034–1041.

[2] P. Barbante, O. Chazot, *J. Thermophys. Heat Transf.*, **20** (3), 2006, 493–499

## Développement d'aérosols modèles de suies aéronautiques

Iman MARHABA<sup>1</sup>\*, Philippe PARENT<sup>1</sup>, Carine LAFFON<sup>1</sup>, Daniel FERRY<sup>1</sup>, François-Xavier OUF<sup>2</sup>,  
Tom Z. REGIER<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Aix-Marseille Université, CNRS, CINaM UMR 7325, 13009, Marseille, France

<sup>2</sup> IRSN, PSN-RES, SCA, LPMA, 91192, Gif-sur-Yvette, France

<sup>3</sup> Canadian Light Source, SK S7N 2V3, Saskatoon, Canada

(\* email : marhaba@cinam.univ-mrs.fr)

Les suies d'origine aéronautique sont la source principale d'aérosols carbonés dans la haute troposphère et la basse stratosphère. Elles modifient le bilan radiatif terrestre en absorbant et diffusant le rayonnement solaire, mais aussi en favorisant la formation de cirrus par la nucléation de cristaux de glace à leur surface [1,2]. Leurs propriétés optiques ainsi que leur capacité à nucléer la glace résultent de leur structure et de leur composition chimique, qu'il est nécessaire de bien caractériser afin de quantifier leur impact sur l'atmosphère. Cependant, la collecte des particules de suies émises par un turboréacteur requiert des installations complexes et très coûteuses qui ne permettent d'échantillonner que de très faibles quantités de matière. Pour s'affranchir de ces problèmes, nous avons synthétisé au laboratoire des aérosols carbonés avec un dispositif de combustion CAST (Jing Ltd. ; MiniCAST 5201-C). Basé sur une flamme de diffusion propane-air trempée sous azote, cet appareil produit des suies de taille et de composition bien contrôlées, que l'on peut faire varier en modifiant les paramètres de combustion (débits de propane, d'air, d'azote). Nous présenterons les propriétés physico-chimiques de suies CAST étudiées par HRTEM, XPS et NEXAFS, et nous les comparerons à celles émises par un turboréacteur SAM146 (PowerJet) fonctionnant à différents régimes moteur correspondant au décollage, à la montée, à la croisière, et à l'approche (figure 1) [3]. La distribution de taille des particules, leur nanostructure, leur texture, leur composition chimique élémentaire ainsi que la spéciation chimique du carbone et de l'oxygène seront présentées. Nous montrerons que nous avons réussi à produire d'excellents substituts de laboratoire, rendant désormais possible des analyses détaillées de la réactivité de ce type d'aérosols avec le rayonnement et les gaz d'intérêt atmosphériques.

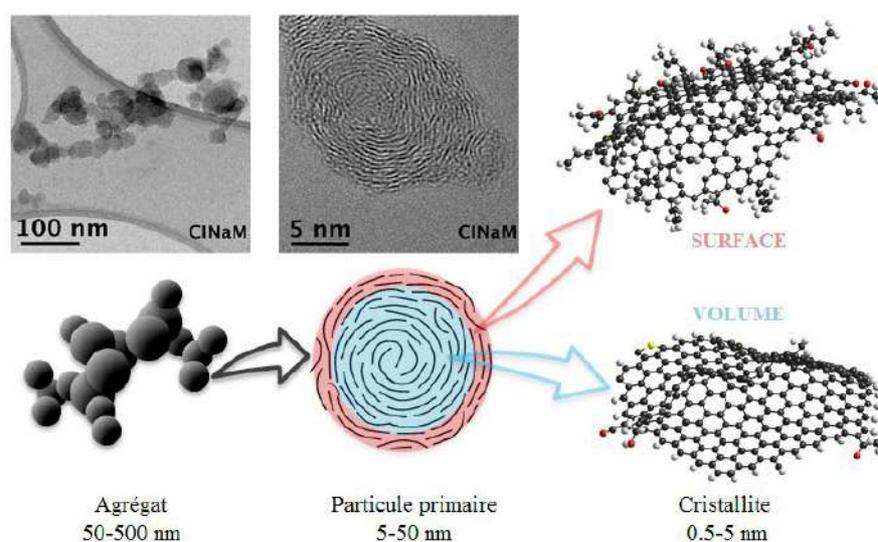


Figure1 : Structure multi-échelles d'une suie aéronautique

[1] D.S. Lee *et al.*, Atmospheric Environment, **44** 2010, 4678-4734

[2] S.C. Olsen *et al.*, Atmospheric Chemistry and Physics, **13** 2013, 429-441

[3] P. Parent *et al.*, Carbon **101** 2016, 86-100

## Modélisation Raman et de diffraction de rayon X de carbonés désordonnés graphéniques

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

<sup>1</sup> CEMES-CNRS, UPR-8011, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse, France.

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

Dans ce travail, nous présenterons 2 volets, à savoir, une partie de spectrométrie Raman abouti qui vient d'être publié dans le journal Carbon, et une partie en perspective pour ajuster des spectres de diffractions de rayons X avec des modèles atomiques.

La spectroscopie Raman permet de caractériser les défauts de carbone à base de graphènes désordonnés. Le spectre Raman est composé d'une bande G autorisée en raison du mode carbone-carbone et d'une bande due aux défauts, appelée la bande D, activée par un processus de double résonance. La taille des cristallites peut être estimée à partir du rapport d'intensité ( $I_D/I_G$ ), mais l'estimation souffre de grandes incertitudes. Par conséquent, la largeur de raie de la bande G, la largeur de raie de la bande de D, l'évolution du rapport de surface ( $A_D/A_G$ ) ont été également utilisés. A partir du modèle de confinement spatial des phonons, l'origine de l'augmentation de la largeur des raies des deux bandes G et D peut être expliquée, mais en partie seulement. En effet, la largeur de raie G bande peut être expliquée tenant compte des courbes de dispersion des phonons pour les domaines larges. Toutefois, pour les cristallites de petite taille dans laquelle les graphènes sont empilés turbostratiquement, un élargissement supplémentaire de la bande G est observée. Au contraire, l'origine de la largeur de raie de la bande D, qui se rapporte principalement à la dispersion de bandes électroniques, s'explique parfaitement dans le cadre de ce modèle. Ce travail vise à être un guide pour les futurs travaux de calcul sur les spectres Raman des matériaux de carbone à base de graphène.

La diffraction des rayons X peut facilement être calculée à partir de la théorie de Debye. Nous discuterons des stratégies de calcul en tenant compte de tous les atomes sur un simple ordinateur de bureau en tirant profit de la programmation parallèle sur carte graphique. La différence entre les empilements de type Bernal (AB) et turbostratique (rotation aléatoire suivant l'axe c) est très net et il est aussi possible d'accéder à des phénomènes plus subtiles. Nous mettrons en regard de ces résultats de calculs des résultats expérimentaux.

## Irradiation neutronique du graphite à basse température : cas du réacteur G1

Justin Pageot<sup>1</sup>, Jean-Noël Rouzaud<sup>2</sup>, Lionel Gosmain<sup>1</sup>, Damien Deldicque<sup>2</sup>, Lionel Séjourné<sup>1</sup>

<sup>1</sup>DEN-Service d'Etudes des Matériaux Irradiés, CEA, Université Paris-Saclay, F-91 191, Gif-sur-Yvette, France

<sup>2</sup>Laboratoire de géologie de l'ENS, UMR 8538, CNRS/ENS, F-75 231, Paris, France  
(\* email : justin.pageot@cea.fr)

Dans le cœur des réacteurs de type Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG), du graphite était utilisé en tant que modérateur et réflecteur de neutrons. Ce matériau irradié durant le fonctionnement de ces réacteurs constituera une part importante des déchets nucléaires après les opérations de démantèlement. Ils contiennent notamment plusieurs radionucléides « dimensionnants » pour la gestion à long terme de ces déchets dont le <sup>3</sup>H, le <sup>14</sup>C et le <sup>36</sup>Cl.

Les objectifs des études de caractérisation des graphites nucléaires irradiés sont principalement de comprendre et de quantifier les évolutions du graphite après le passage en réacteur en fonction des paramètres de fonctionnement. Ces données sont particulièrement utiles à des études de modélisation de l'irradiation neutronique du graphite. Par ailleurs, ces études peuvent également aider à la compréhension des phénomènes de migration en condition de stockage des radionucléides actuellement présents dans les déchets de graphite.

Le réacteur G1 du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) de Marcoule fût le premier réacteur de la filière UNGG. Construit en 1955, ce dernier a été exploité entre janvier 1956 et septembre 1968. Une particularité de ce réacteur était que le caloporteur utilisé était de l'air à température ambiante. Celui-ci était injecté à partir d'une fente médiane à l'empilement graphite du réacteur. La température de fonctionnement y était donc moins élevée (20 - 230°C) que dans les autres réacteurs UNGG. Par ailleurs, dix-huit opérations de recuit ont été réalisées pour dissiper l'énergie Wigner accumulée dans le graphite au cours de la vie du réacteur. De par ses conditions particulières de fonctionnement (basse température, recuits hors irradiation), il est intéressant d'étudier l'impact de l'irradiation neutronique sur le graphite nucléaire dans ce réacteur.

Ainsi, les évolutions de structure et de nanostructure ont été étudiées par microspectrométrie Raman et Microscopie Electronique à Transmission (MET). En termes de résultat, (1) les échantillons prélevés dans le réacteur G1 sont relativement très impactés aux échelles étudiées par l'irradiation neutronique notamment en raison de la basse température de fonctionnement du réacteur et (2) la distribution des défauts d'irradiation n'est pas identique à ce qui a été observé sur les échantillons des réacteurs précédemment étudiés [1]. La température d'irradiation étant le principal changement, quelques interprétations seront proposées quant à la contribution de ce paramètre sur les évolutions de l'organisation multi-échelle du graphite lors du passage en réacteur.

[1] J. Pageot et al., Carbon **105** 2016, 77-89.

## Nanotubes de carbone fonctionnalisés en tant que couche sensible pour la détection des BTEX

Adeline Trouve, Guy Deniau, Dominique Porterat, Jocelyne Leroy, Serge Palacin, Martine Mayne-L'Hermite\*

NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif-sur-Yvette France  
(\* email : martine.mayne@cea.fr)

Les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylène), composés organiques volatils, constituent une classe importante de polluants de l'air intérieur. L'exposition humaine à ces composés peut causer des dommages graves sur la santé humaine en raison de leur caractère cancérigène. Par conséquent, il est primordial de pouvoir détecter de tels polluants.

Au cours des dix dernières années, les nanotubes de carbone (NTC) ont reçu un intérêt considérable en tant que nouveaux matériaux de détection en raison de leur surface spécifique élevée et de leurs propriétés électroniques. Par exemple, plusieurs groupes ont déjà démontré leurs capacités exceptionnelles en étudiant la réponse des NTC au regard des changements de propriétés électriques suite à exposition à différents gaz [1-3]. Dans ce contexte, l'objectif de notre travail est de développer des capteurs chimiques à base de nanotubes de carbone pour détecter des composés BTEX, et notamment le benzène et le toluène. Les NTC utilisés pour les dispositifs de détection sont synthétisés en utilisant la méthode de dépôt chimique en phase vapeur assistée catalytiquement (CCVD) [4], qui permet la synthèse de nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT) ayant un diamètre extérieur d'environ 40 nm. Les MWCNTs bruts de synthèse sont ensuite recuits à 2000 ° C sous atmosphère d'argon et, éventuellement, fonctionnalisés pour augmenter la sélectivité de détection. Dans cette étude, les performances de détection des CNT recuits et fonctionnalisés vis-à-vis du benzène sont étudiées. Des groupements fonctionnels ayant une affinité chimique avec le gaz cible choisi, à savoir le benzène ou le toluène, ont été greffés à la surface. Tout d'abord, comme les groupements carboxyliques sont connus pour l'adsorption des BTEX par interaction  $\pi$ - $\pi$  [5], un traitement des NTC à l'acide (mélange HCl/HNO) [3] a été réalisé pour obtenir des groupements -COOH à la surface des NTC. Puis, afin d'accroître les interactions avec les BTEX, des revêtements poly-(phénylène) se terminant par des groupements carboxyliques ont été étudiés pour la détection des BTEX.

Le procédé de fonctionnalisation avec des poly (phénylène) est dérivé de la chimie des sels de diazonium [6]. Les revêtements obtenus à la surface des NTC ont été caractérisés sur des substrats d'or et de CNT par XPS, FTIR et par mesure d'angle de contact. Les premiers tests montrent que des capteurs à base de NTC simplement recuits sont capables de détecter des dizaines de ppb de benzène, ce qui est approprié pour la qualification de l'air intérieur. Une comparaison sera présentée avec la réponse des capteurs à base de CNT fonctionnalisés afin de déterminer leur performance.

[1] D.R. Kauffman *et al.*, *Angew. Chem.* **47** 2008, 6550

[2] A. Gohier *et al.*, *Nanotechnology* **22** 2011, 105501

[3] I. Lopes *et al.* *KEM* **495** 2012, 298

[4] M. Pinault *et al.*, *Nano Lett.* **5** 2005, 2394

[5] C. Lu *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **254** 2008, 7035

[6] A. Gohier *et al.*, *J. Mater. Chem.* **21** 2011, 4615

# **COMMUNICATIONS PAR AFFICHE**

## Caractérisation thermomécanique de monofilaments carbonés

A. Raude\*, J. Benezech, M. Charron, G. Couégnat, S. Jouannigot, O. Caty, G. Vignoles

LCTS, 33600, Pessac, France  
(\* email : raude@lcts.u-bordeaux.fr)

Les composites carbone/carbone, employés pour la propulsion spatiale et le freinage aéronautique, sont constitués de fibres de carbone et de matrice de pyrocarbone. La connaissance de leurs propriétés thermomécaniques est fondamentale pour une maîtrise de la conception de pièces faites dans ces matériaux. Pour cela, il est nécessaire de disposer de mesures sur les constituants élémentaires : fibres et matrices. Pour y parvenir, un banc d'essai monofilamentaire a été mis au point [1]. Il a permis de mesurer, entre la température ambiante et plus de 2000°C, des propriétés telles que le diamètre, le module de Young [2], et les dilatations thermiques longitudinale et transverse sur fibres [3,4,5] et microcomposites [6]. Egalement, des propriétés thermophysiques ont pu être mesurées sur des fibres : capacité calorifique [7] et diffusivité thermique [8,9].

De nouveaux essais mécaniques et thermomécaniques ont été réalisés sur fibres ainsi que sur microcomposites, afin d'obtenir également les propriétés thermomécaniques des matrices, ce qui n'avait pas été fait jusqu'à présent, et des données sur de nouvelles fibres. Les essais ont été validés par rapport aux données précédemment obtenues [1-6].

Les perspectives seraient de parvenir à mesurer le coefficient de Poisson ainsi que la capacité calorifique et la diffusivité thermique de ces monofilaments, cette dernière par une nouvelle méthode [10].

- [1] C. Sauder *et al.*, Carbon **42**(4) 2004, 715–725
- [2] C. Sauder and J. Lamon, Carbon **43**(10) 2005, 2044–2053
- [3] C. Sauder *et al.*, Composites Science and Technology **62**(4) 2002, 499–504
- [4] C. Pradère *et al.*, Inverse Problems in Science and Engineering **15**(1) 2007, 77–89
- [5] C. Pradère and C. Sauder, Carbon **46**(14) 2008, 1874–1884
- [6] C. Sauder *et al.*, Carbon **43**(10) 2005, 2054–2065
- [7] C. Pradère *et al.*, Review of Scientific Instruments **76**(6) 2005
- [8] C. Pradère *et al.*, International Journal of Thermal Sciences **45**(5) 2006, 443–451
- [9] C. Pradère *et al.*, Carbon **47**(3) 2009, 737–743
- [10] G.L. Vignoles *et al.*, Journal of Physics: Conference Series **395**(1), 2012

## Oxydation ménagée de nanotubes de carbone multi-parois en lit fluidisé à partir de mélanges gazeux à base d'ozone

Pierre Lassègue<sup>1</sup>, Laure Noé<sup>2</sup>, Jean-Charles Dupin<sup>3</sup>, Pascal Puech<sup>2</sup>, Marc Monthieux<sup>2</sup>, Brigitte Caussat<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

<sup>2</sup>Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, CNRS, Toulouse, France

<sup>3</sup>Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux, UPPA, Pau, France

(\* email : brigitte.caussat@ensiacet.fr)

Les nanotubes de carbone (CNTs) présentent des propriétés physiques remarquables, mais l'inertie chimique de leur surface limite certaines de leurs applications, en particulier quand il est nécessaire soit de leur greffer de nouvelles fonctions, soit de les disperser dans des matrices polymères. Il faut donc augmenter leur réactivité chimique par la création de défauts de structures et/ou la fonctionnalisation de leur surface par des groupements oxygénés. De nombreuses équipes scientifiques ont déjà réussi à rendre les CNTs plus réactifs, mais en petites quantités (< 1 g) et généralement par voie liquide [1].

Cette communication présente des résultats d'oxydation sur 100 g (par expérience) de CNTs multi-parois (MWCNTs) Graphistrength®C100 (Arkema). Différents mélanges gazeux oxydants ont été testés à base d'oxygène (O<sub>2</sub>), d'ozone (O<sub>3</sub>) et de vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O) via le procédé de fluidisation à pression atmosphérique et température ambiante. Les O-MWCNTs obtenus ont été caractérisés par analyse thermo-gravimétrique (TGA), microscopie électronique à transmission (MET), spectrométrie photoélectronique X (XPS), spectroscopie infrarouge (MIR) et spectroscopie Raman.

Les analyses XPS et MIR confirment la présence de fonctions hydroxyle et carboxyle greffées à la surface des CNTs, tandis que les observations TEM révèlent quelques attaques (trous) sur les feuillets externes des nanotubes (Figure 1). La quantité d'espèces oxygénées greffées a été évaluée par TGA, sachant que les défauts et fonctions rendent les CNTs plus sensibles aux hautes températures par relargage de CO<sub>2</sub> [2]. Les meilleurs résultats ont été obtenus en ajoutant de la vapeur d'eau au mélange O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> après 6 h de traitement.

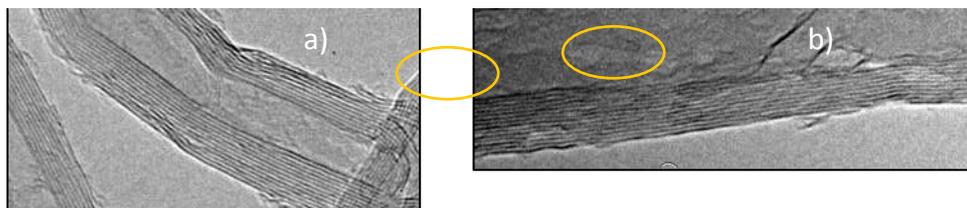


Figure 1 : Images TEM de MWCNTs (a) bruts et (b) oxydés (mélange H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>) pendant 6h

En conclusion, le procédé de fluidisation, aisément transposable à l'échelle industrielle, permet l'oxydation de grandes quantités de MWCNTs en voie sèche par un procédé écologique à bas coût, sans étapes de nettoyage/séchage du produit final, ni de retraitement de déchets liquides.

[1] W. Xia *et al.*, Carbon **47** 2009, 919-922

[2] J. L. Figueiredo *et al.*, Carbon **37** 1999, 1379-1389

## La Biosorption d'un Polluant (Pesticide) par un Charbon Actif à base de Déchets Solides Municipaux en Solution Aqueuse

Abdelkader Berrazoum<sup>\*</sup>, Réda Marouf, Fatima Ouadjenia, Jacques Schott

Laboratoire des Matériaux, Applications et Environnement (LMAE), Faculté des Sciences Exactes, Université de Mascara, B.P. 763, Route de Mamounia, Mascara 29000, Algérie  
(\* email : berrazoum.aek@gmail.com)

L'évaluation de la biomasse comme un moyen pour éliminer les polluants des eaux usées suscite un intérêt croissant dans les applications de développement durable.

Le but de ce travail est de valoriser la biomasse afin d'adopter les mêmes propriétés adsorptives d'un charbon actif pour des fins de lutte antipollution. L'application de cette biomasse traitée est la récupération de polluants tels que les pesticides qui contaminent les eaux de surface et sous terraines.

Le biosorbant a été obtenu à partir de la collecte des déchets solides municipaux (MSW) de la ville de Mostaganem (ouest Algérien). Avant l'utilisation, le MSW a été séché à l'air libre pendant trois jours suivi par lavage à plusieurs reprises ensuite séchage dans l'étuve à 105°C. L'échantillon de biomasse a été soumis à une série d'analyses physicochimiques. Une partie de ces déchets a été modifiée afin d'obtenir un charbon actif par le biais d'un traitement chimique. L'adsorption du 2,4,6-trichlorophénol (TCP) par notre adsorbants (Brute et Charbon actif) a été étudiée en fonction du pH, de temps de contact et la température. La capacité d'adsorption de TCP sur notre Charbon Actif a été évaluée à pH 2-3 et à la température ambiante. Cette capacité d'adsorption diminue lorsque la température augmente. Les modèles d'adsorption Langmuir, Freundlich et Langmuir-Freundlich ont été appliqués pour décrire les isothermes connexes. L'équation de Freundlich a montré le meilleur ajustement aux données expérimentales de l'adsorption du TCP sur l'adsorbant activé (Charbon). Les modèles cinétiques : pseudo premier ordre, pseudo second ordre et diffusion intra-particulaire ont été utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption. Les résultats ont clairement montré que l'adsorption de TCP sur notre biosorbant suivi le modèle pseudo second ordre. L'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ), l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) et l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) d'adsorption ont été calculées. Les résultats montrent que l'adsorption de 2,4,6-TCP se produise spontanément selon un processus exothermique.

**Mots clés :** Déchets solides municipaux; Pesticide ; Charbon actif ; Adsorption.

- [1] M.E. Russo *et al.*, Chem. Eng. J. **162** 2010, 537–545
- [2] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **40** 1918, 1361–1403
- [3] X.K. Wang *et al.*, Environ. Sci. Technol. **39** 2005, 2856–2860
- [4] S. Karagoz *et al.*, Bioresour. Technol. **99** 2008, 6214–6222

## Utilisation de supports adsorbants à base de biomasse marine pour le traitement d'effluents liquides de l'industrie textile

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

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

<sup>2</sup>Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement LCME, Université de Savoie, 73376 Le Bourget du Lac Cedex, France  
(\* email : bestanib@yahoo.fr)

Les colorants sont largement utilisés dans certaines industries comme le textile, le cuir, les cosmétiques, le papier, l'impression, plastique, les produits pharmaceutiques et alimentaires les rejets industriel de colorants textiles dans les effluents est estimée à 15.10<sup>4</sup> tonnes par an. Ces colorants sont toxiques pour la plupart des organismes vivants parce qu'ils empêchent la pénétration de la lumière, retardent l'activité photosynthétique et ont également tendance à chélater les ions métalliques qui aboutissent à micro-toxicité pour les poissons et d'autres organismes.

Dans le but d'éliminer deux colorants cationiques (vert d'aniline la safranine) à partir des solutions aqueuses, deux algues marines ont été valorisées par activation chimique. Les paramètres influençant leurs fixations, tels que le pH, la dose de charbon, le temps de contact et la température ont été étudiés.

Le modèle de Langmuir appliqué aux résultats expérimentaux effectués en procédé discontinu a permis d'obtenir une capacité maximale d'adsorption par l'algue verte activée chimiquement de 520 mg/g pour la safranine et de 172 mg/g pour le vert d'aniline et pour l'algue brune 384 mg/g pour la Safranine et de 400 mg/g pour le vert d'aniline contre 400 mg/g et 196 mg/g pour le charbon actif commercial. Les résultats trouvés montrent que le charbon actif préparé à base d'algues est très performant. D'après les résultats obtenus, le charbon actif préparé à base de biomasse marine, s'avère très utile dans le traitement des eaux. La valorisation de ressources naturelles locales peut être mise à profit dans le cadre du développement durable en diminuant la pression sur l'environnement et en conférant une valeur ajoutée appréciable aux substances naturelles sous-utilisées.

[1] B. Bestani *et al.*, Bioresource technology **99** 2008, 8441-8444

[2] M. Sassi *et al.*, Desalination **262** 2010, 243-250

## Nanoparticules à base de fer supportées sur charbon actif pour le traitement des effluents de teinture textile par le procédé Fenton

Gouessé Henri Briton Bi<sup>1, 2</sup>, **Laurent Duclaux**<sup>2, \*</sup>, Yao Kouassi Benjamin<sup>1</sup>, Yohan Richardson<sup>3</sup>, Laurence Reinert<sup>2</sup>, Yasushi Soneda<sup>4</sup>

1-Institut National Polytechnique Félix Houphouët Boigny, LAPISEN, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire

2- Université Savoie Mont Blanc, LCME, 73000 Chambéry, France

3-Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement, LBEB, Ouagadougou, Burkina Faso

4- AIST, Research Institute of Energy Frontier, Tsukuba, Japon

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

La pollution des eaux par les composés organiques réfractaires tels que les colorants textiles constitue un problème de gestion de l'environnement dans les pays au sud du Sahara. En effet, le traitement desdits effluents nécessite la mise en place de procédé de traitement spécifique et onéreux. Un procédé de traitement économiquement viable est le procédé Fenton hétérogène [1] utilisant des nanoparticules de fer supportées sur des matériaux poreux pour générer des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\circ$  en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

De fait, un charbon actif issu de l'activation de la hampe de banane (par  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) a été imprégné par  $\text{FeSO}_4$  (% massique Fe :  $x= 3, 7$  ou  $11\%$ ), puis calciné à  $350^\circ\text{C}$ , pour supporter des nanoparticules de fer dans les pores (Figure 1). Les analyses par XPS, MET et MEB ont révélé la présence des nanoparticules composées de Fe, O, P et S. Ces catalyseurs (CAFe $x$ ) ont été testés sur les effluents d'un atelier de teinture de Bamako (Mali) dans un réacteur fermé discontinu à  $32^\circ\text{C}$  et agité à  $250$  tr/min. L'efficacité de traitement a été suivie par la mesure du carbone organique total (COT). Ainsi, au bout de 7 heures de traitement,  $80\%$  des composés organiques ont été dégradés alors que le test d'adsorption en retenait environ  $50\%$  (Figure 2).

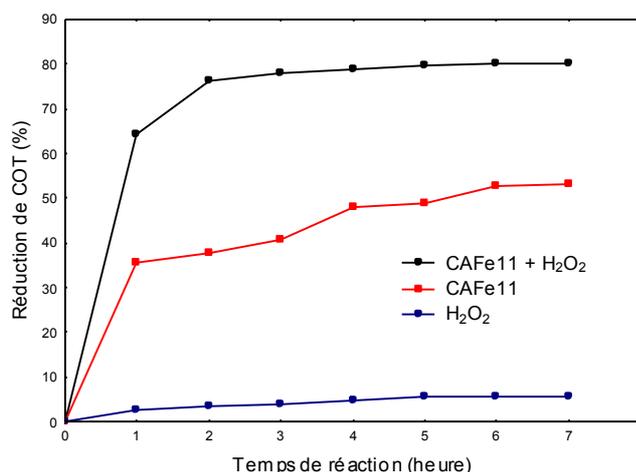


Figure 1 : Réduction du COT selon les procédés CAFe11 (2 g/L) ; pH = 4.02 ;  $\text{COT}_{\text{initial}} = 99,83$  mg/L ;  $\text{H}_2\text{O}_2$  : 16,73 mmol/L

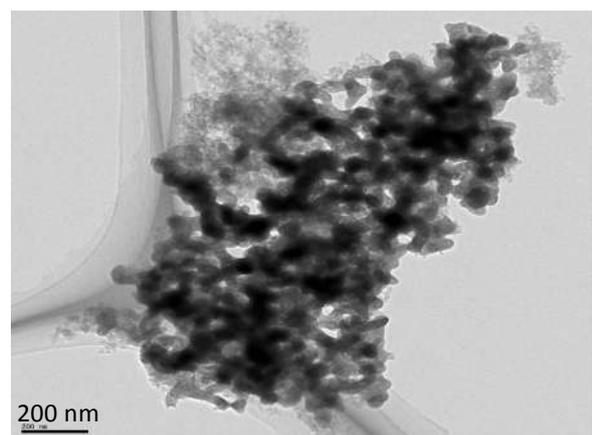


Figure 2 : Image MET du catalyseur CAFe11

[1] M. E. M. Ali, et al., Appl. Water Sci **3** ; 2013 ; 263-270.

## Préparation de billes composites chitosane/nanotube de carbone et chitosane/oxyde graphitique

Farida Bouyahmed <sup>a, b</sup>, Laurent Duclaux <sup>a</sup>, Laurence Reinert <sup>a</sup>, Toufik Mostfaoui <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Université Savoie Mont blanc, LCME, 73000, Chambéry, France

<sup>b</sup> Université A. Mira, Béjaia, 06000, Algérie

(email : farida.bouyahmed@etu.univ-smb.fr ; laurent.duclaux@univ-smb.fr)

Le chitosane est un poly(aminosaccharide) qui est composé principalement d'unité poly(1→4)-2 amino-2-deoxy-D-glucose. Il est produit à partir de la chitine (par exemple la carapace des crustacés) [1]. Ce matériau peut être utilisé comme un hydrogel adsorbant sous diverses formes (film, membrane [2] ou bille [3]) du fait de ses propriétés de chélation vis-à-vis des cations métalliques dans des solutions presque neutres, grâce à la présence de groupes amines. Il a été montré que la fabrication de composites chitosane/nanotube de carbone permettait d'augmenter significativement la capacité d'adsorption du colorant «rouge congo» (423 mg/g) par rapport au chitosane pur (178 mg/g) [3]. Pour cette raison, nous avons fabriqué des billes en composites chitosane /nanoparticules de carbone dans le but de l'augmenter la capacité d'adsorption vis-à-vis de molécules chargées négativement, de renforcer la résistivité à l'attaque acide, et d'améliorer les propriétés mécaniques par comparaison avec les billes d'hydrogel de chitosane pur.

Des billes chitosane/nanotubes de carbone et chitosane/oxyde graphitique ont été synthétisées avec différentes proportions chitosane/carbone. Des nanotubes de carbones multiparois (Graphistrength®, Arkema) ont été utilisés et l'oxyde graphitique a été obtenu par la méthode de Hummers et al. [4]. Le chitosane est préalablement dissout dans une solution d'acide acétique (0,5 mol/L) puis les nanoparticules de carbone sont dispersées dans cette solution par un traitement aux ultrasons. La dispersion est ensuite aspirée par une pompe péristaltique et projetée sous forme de gouttes dans une solution gélifiante (NaOH, 10% massique) afin de former des billes (gel de chitosane/carbone) qui sont lavées dans l'eau osmosée jusqu'au pH=7 puis séchées. La répartition des charges carbonées dans la matrice de chitosane des billes sèches a été étudiée par microscopie électronique à balayage et les surfaces spécifiques (BET) ont été mesurées par adsorption de N<sub>2</sub> à 77 K.

- [1] Grégorio Crini, Pierre-Marie Badot , Eric Guibal, Chitine et chitosane du biopolymère à l'application, Presses universitaires de Franche-Comté (2009).
- [2] Weiping Ding *et al.*, Journal of Materials Science and Technology **31** 2015, 1087–1093.
- [3] Sudipta Chatterjee , Min W. Lee, Seung H. Woo, Carbon **47** 2009, 2933-2939.
- [4] William S. Hummers, Richard E. Offeman, Journal of the American Chemical Society **80** 1958, 1339.

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

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

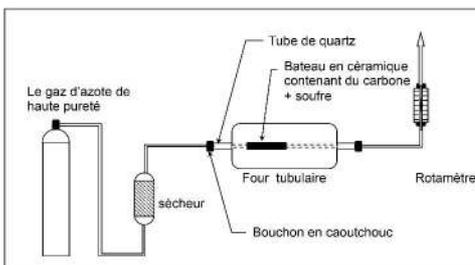
SEA2M, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (UMAB), B.P. 188, Mostaganem 27000, Algérie.  
(\*email : chemrak@gmail.com)

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

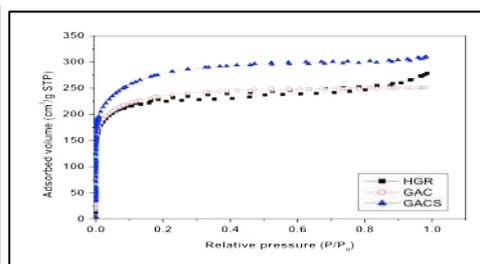
L'adsorbant préparé par noyau d'olive, a été chimiquement activé par  $H_3PO_4$ , suivi par une activation physique en présence de la vapeur d'eau. Ensuite il est imprégné par le soufre et traité avec de l'acide nitrique, puis il sera caractérisé en déterminant l'indice d'iode, l'indice de bleu de méthylène et en estimant les propriétés poreuses par isotherme d'adsorption à (77 K). L'analyse thermogravimétrique (TGA) et l'analyse par spectroscopie infrarouge de transformée de Fourier (FTIR) ont été réalisées pour la détermination des groupes fonctionnels.

Une étude expérimentale concernant l'adsorption des ions du mercure ( $Hg^{2+}$ ) par le charbon actif granulé à base des noyaux d'olive (vierge, soufré) et la comparaison avec le charbon actif granulé commercial ont été effectuée. Cette comparaison a été établie en analysant l'adsorption en mode statique. Les résultats obtenus ont montrés qu'une capacité d'adsorption des éléments étudiés est élevée, ce qui prouve que son pouvoir adsorptif est accru. Nous avons tentés de reproduire les données expérimentales en simulant les équations des isothermes par des relations linéaires des différents modèles. L'isotherme de Langmuir a fourni une meilleure description de l'équilibre d'adsorption donnant une capacité d'absorption maximale des ions  $Hg^{2+}$  de l'ordre de 516 mg/g pour un charbon actif imprégné par le soufre.

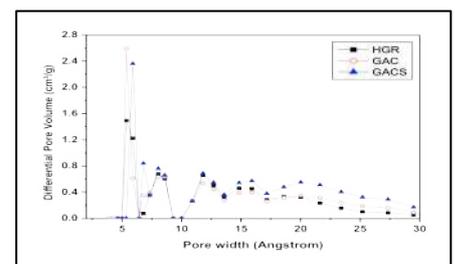
**Mots clés :** mercure, charbon actif, imprégnation, noyaux d'olive, pyrolyse, microporosité, adsorption.



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



**Figure 2.** Les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K pour les échantillons de charbon actif étudié



**Figure 2.** Distribution des tailles microporeuses des charbons actifs étudiés calculée à partir de la DFT

- [1] M. Termoul *et al.*, Journal of Science and Technology 2006
- [2] M. Benadjemia *et al.*, Fuel Processing Technology **92** 2011, 1203–1212
- [3] B. Bestani *et al.*, Bioresource Technology **99** 2008, 8441–8444
- [4] S. Attouti *et al.*, Water Research **47** 2013, 3375–3388
- [5] R.D. Vidic, Development of Novel Activated Carbon-Based Absorbents for the Control of Mercury Emissions from Coal-Fired Power Plants, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA 15261-2294, March, 1999.

## **Conception d'une colonne à partir des données d'adsorption en procédé batch du bleu de méthylène par du charbon actif issu des noyaux d'olive**

1 ligne vide - Calibri 12 pt

Benzekri Benallou Mokhtar, Benderdouche Nouredine\*, Bestani Benaouda

1 ligne vide - Calibri 12 pt

Laboratoire SEA2M, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université de Mostaganem,  
27000, Mostaganem, Algérie

(\* email : benderedouchen@yahoo.fr)

1 ligne vide - Calibri 12 pt

Dans ce travail, les essais d'adsorption effectués en régime discontinu ont montré que le modèle de Freundlich décrit correctement la fixation du bleu de méthylène sur charbon actif granulé issu des noyaux d'olive [1] pour deux domaines de diamètres différents avec un coefficient de détermination de 0,93.

Le modèle de Weber [2] a servi à la conception de la colonne en utilisant les données en procédé batch pour déterminer le temps de séjour la colonne, le volume d'eau utilisée avant la percée et la forme de la courbe d'épuisement de la colonne.

Pour les deux domaines de diamètre [0,5-1,6] et [1,0-3,0] mm, un temps de fonctionnement respectivement de 7,8 et 2,3 jours a été trouvé, ce qui souligne l'effet de la taille des grains sur l'efficacité de l'adsorption.

L'influence des paramètres tels que l'intensité d'adsorption, la hauteur de la colonne, le diamètre de la colonne, etc., sur le temps de fonctionnement de la colonne a été étudiée par simulation.

[1] M. Termoul *et al.*, Adsorption Science and Technology, **24**(5) 2006, 375

[2] Weber W. J. Jr. Wiley-Interscience, 1972.

## Dépôt de feuillets de graphène au sein d'éponges de carbone par électrophorèse

Aude Stolz<sup>\*,1,2</sup>, Zoraida González Arias<sup>3</sup>, Ricardo Santamaría<sup>3</sup>, Clara Blanco<sup>3</sup>, Laurence Reinert<sup>2</sup>, Sylvie Le Floch<sup>1</sup>, Laurent Duclaux<sup>2</sup>, Alfonso San-Miguel<sup>\*,1</sup>

<sup>1</sup> Institut Lumière Matière UMR5306, Univ. Lyon1 et CNRS, 69622 Villeurbanne, France.

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Univ. Savoie Mont-Blanc, F-73000, Chambéry, France.

<sup>3</sup> Instituto Nacional del Carbon, INCAR-CSIC, P.O. Box, 73, 33080 Oviedo, Spain.

(\* email : aude.stolz@univ-lyon1.fr ; alfonso.san-miguel@univ-lyon1.fr)

La pyrolyse d'éponges en mélamine sous flux d'azote permet d'obtenir des éponges flexibles en carbone [1]. Celles-ci sont conductrices pour des températures de traitement supérieures à 700°C. Un lavage à l'eau permet de retirer les dépôts de composés à base de sodium et d'atteindre un caractère proche de la superhydrophobie.

En appliquant un dépôt électrophorétique (EPD) sur l'éponge de carbone placée dans une solution de graphène oxydé, des feuillets de graphène peuvent se déposer entre les fibres constituant l'éponge (Figure 1).

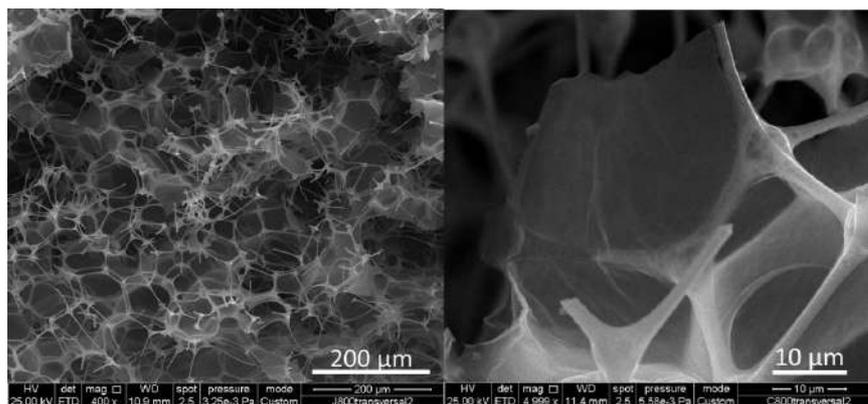


Figure 1 : Image MEB de feuillets de graphène déposés au sein d'éponges de carbone

Ce traitement n'altère pas les propriétés d'hydrophobie des éponges. La présence de graphène réduit thermiquement permet même d'atteindre des valeurs de superhydrophobie. Le dépôt de feuillets de graphène permet également de diviser la résistivité électrique des éponges de carbone d'un facteur ~100, en particulier après une réduction du graphène oxydé par un traitement thermique adéquat (30-150 ohm.m).

[1] A. Stolz *et al.*, Carbon, Melamine-derived sponges for oil-water separation. (en cours de soumission)

## **Elaboration de revêtement et matrice carbone par caléfaction**

Amandine Lorriaux<sup>1\*</sup>, Laurence Maillé<sup>1</sup>, Nathalie Bertrand<sup>1</sup>, Yann Le Petitcorps<sup>1</sup>, Arnaud Delehouzé<sup>1,4</sup>, Patrick David<sup>2</sup>, Pierre-Yvan Thery<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire des composites thermostructuraux (LCTS), UMR 5801, 33600 Pessac (France)

<sup>2</sup> CEA Le Ripault, 37260 Monts, France

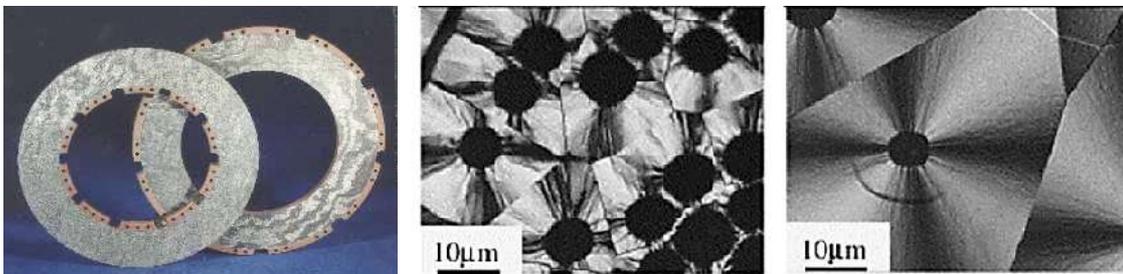
<sup>3</sup> Messier-Bugatti-Dowty, 69100 Villeurbanne

<sup>4</sup> Herakles, 33185 Le Haillan

(\* email : lorriaux@lcts.u-bordeaux.fr)

De nos jours plusieurs voies d'élaboration des composites à matrice céramique (CMC) sont à disposition, cependant à l'échelle industrielle, ils sont principalement réalisés par CVI (Chemical Vapor Infiltration). Ce procédé d'élaboration est assez contraignant et nécessite plusieurs semaines d'élaboration. Afin de réduire les temps de fabrication et les coûts des CMC : la caléfaction procédé de densification rapide semble très prometteur. En effet les vitesses de dépôt obtenu en caléfaction sont 50 à 100 fois plus rapides qu'en CVI. De plus c'est un procédé simple dans sa mise en œuvre, comparé à un réacteur de CVI.

La caléfaction est un procédé de densification rapide mis au point par le CEA, il consiste à plonger la pièce à densifier dans un précurseur liquide, puis de chauffer cette pièce à une température supérieure à la température de décomposition du précurseur. Le précurseur, au contact des surfaces chaudes, va se vaporiser et former un film gazeux appelé « film de caléfaction ». La pièce étant chauffée au-dessus de la température de décomposition du précurseur, les vapeurs contenues dans le film de caléfaction se décomposent et un dépôt se forme par réactions hétérogènes entre la surface de la pièce et la phase gazeuse.



Dans un premier temps les expériences ont été réalisées avec du cyclohexane. Plusieurs paramètres ont été modifiés afin d'évaluer leur influence sur les cinétiques de dépôt et la morphologie des couches minces. Ces revêtements ont été caractérisés par divers techniques structurales et microstructurales.

Mots clés: densification rapide, couches minces, kalamazoo, PyC

## Nanostructural characterization of carbide-derived carbons by morphological analysis of transmission electron microscopy images combined with physisorption and Raman spectroscopy

Martin Oschatz<sup>a</sup>, Pascaline Pré<sup>\*b</sup>, Susanne Dörfler<sup>c</sup>, Winfried Nickel<sup>c</sup>, Patricia Beaunier<sup>d</sup>, Jean-Noël Rouzaud<sup>e</sup> and Stefan Kaskel<sup>c</sup>

<sup>a</sup> University of Utrecht, Group of Inorganic Chemistry and Catalysis, 3584 CG Utrecht, The Netherlands

<sup>b</sup>Joined CNRS Research Unit GEPEA, Mines de Nantes, 44307 Nantes, France

<sup>c</sup>Technische Universität Dresden, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie, 01069 Dresden, Germany

<sup>d</sup>Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, UMR 7197-CNRS, Laboratoire de Réactivité de Surface, 75005 Paris, France

<sup>e</sup>Joined CNRS Research Unit, Laboratoire de Géologie de l'Ecole Normale Supérieure (ENS), 75231 Paris cedex 05, France

(\* email: [Pascaline.Pre@mines-nantes.fr](mailto:Pascaline.Pre@mines-nantes.fr))

Besides activated carbons (ACs), carbide-derived carbons (CDCs) represent another class of disordered nanoporous carbon structures with high specific surface areas of up to 3000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. CDCs are produced by the removal of metal- or semimetal atoms from carbide precursors, most often by high-temperature chlorine treatment. Compared to ACs, porosity in CDCs can be more easily tuned by controlling the nature and concentration of the carbide precursor and the chlorination temperature.

In this study, the characterization of polymer-based DUT-38 CDCs (DUT-38; DUT: Dresden University of Technology [1]) prepared at different temperatures was performed by combining gas physisorption measurements with Raman spectroscopy and morphological analysis of HRTEM fringe images [2].

HRTEM images provide detailed information about the highly disordered nanostructure of CDCs and influence of the chlorination temperatures could be well enlightened. Results suggest that the rather tortuous and defective structure of the pore walls is responsible for formation of ultramicropores, whereas samples showing a higher structural ordering, as revealed by the extent of domains containing nearly parallel spatial arrangements of polyaromatic units, have a larger fraction of mesoporosity. The information collected by the HRTEM image analysis is in very good accordance with Raman spectra interpretation and could be related with the porosity data derived from nitrogen/carbon dioxide physisorption isotherms [3].

[1] M. Oschatz, *et al.*, *Angew. Chemie Int. Ed.* **51** 2012, 7577

[2] P. Pré *et al.*, *Carbon* **52** 2013, 239

[3] M. Oschatz *et al.*, *Carbon* 2016, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.041>

## Structural and electronic high pressure evolution of fluorine intercalated graphite: experimental and DFT study

1 ligne vide - Calibri 12 pt

V. Pischedda<sup>1\*</sup>, S. Radescu<sup>2\*</sup>, M. Dubois<sup>3</sup>, N. Batische<sup>3</sup>, F. Balima<sup>4</sup> and C. Cavallari<sup>5</sup>

1 ligne vide - Calibri 12 pt

<sup>1</sup>ILM, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, 69622, Villeurbanne, France

<sup>2</sup>IMN, Universidad de La Laguna, 38205 Tenerife, Espagne

<sup>3</sup>ICCF, Université Blaise Pascal, UMR CNRS 6296, 63177, Aubière, France,

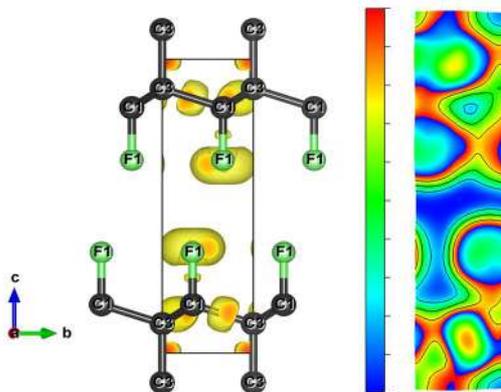
<sup>4</sup>ICMCB-CNRS, 33608 Pessac, France, <sup>5</sup>ESRF, 38043, Grenoble, France

(\*emails: vittoria.pischedda@univ-lyon1.fr; sradescu@ull.edu.es)

1 ligne vide - Calibri 12 pt

Graphite intercalation compounds (GICs) are 3D-structure that can be viewed also in term of graphene layers perturbed by the 2D guest atom lattice that has a periodic ordering along the *c*-axis. In this work we study the high pressure behavior of the poly(dicarbon monofluoride) (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub> and intercalated fluorine graphite C<sub>4</sub>F both theoretically (within the first-principles framework of the density functional theory, taking into account van der Waals corrections to the total energy) and experimentally, by means of *in situ* Raman spectroscopy and X-ray diffraction measurements. The aim is to provide a comprehensive picture of the evolution of structural, electronic, and vibrational properties of these interesting compounds which have great potential in energy and industrial applications as electrode in lithium and magnesium batteries, solid lubricants and reservoirs for active molecular oxidizers [1,2].

The degree of intercalation of F atoms transforms the hybridization of C, which significantly affects the electronic properties: C<sub>4</sub>F shows a 'graphitic-like' sp<sup>2</sup> C hybridization with weak C-F covalent bonds, (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub> a mixed sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup> C character. Raman spectroscopy and X-ray measurements show that these two compounds have also a completely different behavior under compression. A phase transition occurs in C<sub>4</sub>F at around 9-10 GPa while (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub> undergoes two phase transitions at 10-12 GPa and 25 GPa. By DFT we were able to give a coherent picture of the nature of these phase transitions. Importantly we found that, by varying applied pressure or by changing the hybridization due to the fluorination of graphite, the



**Fig. 1.** ELF isosurface (ELF=0.75) of (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub>.

band structure of (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub> can be modified resulting in valence and conduction bands touching at the K point like in graphene, thus turning the (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub> (sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup>) in a semimetal. This can provide a new pathway to reversibly engineer the band structure and conductivity for applications in high energy density batteries.

[1] M S Dresselhaus, Dresselhaus G 1981, *Advances in Physics*, **30** 1981, 139-

[2] Nakajima T, *Physics and Applications Fluorine-Carbon and Fluoride-Carbon Materials, Chemistry, Physics and Applications* CRC Press (1994)