

Colloque Francophone du Carbone

Organisé par :

la Société Francophone d'Etude des Carbones (SFEC)

"La Vieille Perrotine", Saint Pierre d'Oléron, France

21-24 Mai 2017

<http://sfec2017.crpp-bordeaux.cnrs.fr/>



université
de **BORDEAUX**



AIRBUS SAFRAN
LAUNCHERS

C'est avec un très grand plaisir que les "carbonistes Bordelais" se sont chargés de l'organisation des Journées Annuelles de la SFEC. Il n'est peut-être pas besoin de remonter aux temps quasiment immémoriaux où Adolphe Pacault participait à la fondation de cette société savante pour rappeler l'attachement que nous avons à l'étude des carbones, qui permet de faire dialoguer diverses disciplines de la recherche académique avec l'innovation, les développements technologiques et l'industrie. Ceci se traduit par l'implication de laboratoires de recherche (LCTS, CRPP), d'une plateforme de R&D (CANOE) et d'industriels (Airbus Safran Launchers) dans le Comité d'Organisation.

Une fois encore, dans un environnement dont nous souhaitons qu'il vous soit à la fois très agréable et propice au travail, nous nous retrouvons réunis pour aborder diverses thématiques, des plus anciennes aux plus récentes et des plus fondamentales jusqu'aux plus appliquées. Nous vous souhaitons la bienvenue ... et place aux carbones !

L'équipe organisatrice

Equipe organisatrice

Michel Cataldi, ASL

Florence Croizer, LCTS

Alix Dekeyrel, ASL

Alain Derré, CRPP

Pierre Lespade, ASL

Jean-Marc Leyssale, LCTS

Christophe Magro, CANOE

Alain Pénicaud, CRPP

Fernando Torres, CRPP

Gérard Vignoles, LCTS



Colloque Francophone du Carbone

"La Vieille Perrotine", Saint Pierre d'Oléron, France

21-24 Mai 2017

Dimanche 21 Mai 2017

18:00 – 19:00

Arrivée

19:00 – 20:30

Dîner

20:30 – 20:40 Bienvenue

20:40 – 21:10 Thomas PINO (Invité)

La matière carbonée interstellaire

21:10 – 21:30 Michel CATALDI

Les matériaux composites carbone / carbone dans la propulsion spatiale

21:30 – 21:50 Jacques CONARD

Les carbones dans la comète Choury

Lundi 22 Mai 2017

8:20 – 8:40	Alain CELZARD Structures périodiques en carbone pour applications électromagnétiques
8:40 – 9:00	Maud GUEZO Réalisation et optimisation de composants photoniques à base de nanotubes de carbone
9:00 – 9:20	Ferdinand HOF Graphitic intercalation compounds: a versatile nano-template for the synthesis of multi-functional electrocatalysts
9:20 – 9:40	Nathalie JOB Catalyseurs mono- et bimétalliques pour piles à combustible PEM supportés sur xérogels de carbone
9:40 – 10:00	Clémentine FELLAH Influence de la surface des fibres de carbone sur le comportement mécanique des composites C/SIC
10:00 – 10:30	Pause-Café
10:30 – 11:00	Annick LOISEAU (Invité) Structure and spectroscopic properties of 2D materials beyond graphène with a focus on Boron nitride and black Phosphorus
11:00 – 11:20	Wolfgang BACSA Fonctionnalisation covalente du graphène en simple et double couche
11:20 – 11:40	Guillaume PILLET Caractérisation Raman des groupes époxy sur une feuille de graphène
11:40 – 12:00	Fernando TORRES Nouvelle gamme d'encres conductrices à base de graphène
12:00 – 13:50	Déjeuner
13:50 – 14:20	Renal BACKOV (Invité) Chimie intégrative et matériaux carbonés : mises en formes et applications
14:20 – 14:40	Daniel FERRY Caractérisation 3D du réseau nanoporeux du kérogène dans les roches mères par tomographie électronique
14:40 – 15:00	Amael OBLIGER Impact of porosity on hydrocarbon transport in shales' organic matter
15:00 – 15:20	Laurent PERRIER Déformations induites par adsorption de gaz dans les charbons actifs: modèle poromécanique et mesures expérimentales.
15:20 – 15:40	Pierre VALDENAIRE Coupling between hydrocarbons recovery and elastic relaxation inside kerogen's nanoporosity
15:40 – 16:00	Prix 2017 de la SFEC: George BEPETE
16:00 – 17:10	Posters
17:30 – 19:30	Réunion du conseil de la SFEC (G30)
20:00 – 21:30	Dîner

Mardi 23 Mai 2017

8:20 – 8:50 Eric ANGLARET (Invité)

Etudes Raman d'encres de nanotubes et de graphènes monofeuillets

8:50 – 9:10 Raul ARENAL

Atomic configuration of functionalized carbon nanotubes probed via spatially-resolved EELS

9:10 – 9:30 Nawal BERRADA

Couplage ATG/magnétisme pour une caractérisation
fine des impuretés résiduelles dans les MWNTs

9:30 – 9:50 Marc MONTHIOUX

Nouveaux paradigmes pour l'exploitation des spectres de diffraction des rayons X de
matériaux graphéniques en cours de carbonisation/graphitisation

9:50 – 10:10 Silvana RADESCU et Vittoria PISCHEDDA

Ab initio and experimental studies of the structural
and vibrational properties of $(C_2F)_n$ and C_4F under pressure

10:10 – 10:40

Pause-Café

10:40 – 11:10 Anke KRUEGER (Invité)

Nanodiamond – a material for many applications

11:10 – 11:30 Pascal PUECH

Forte conductivité dans les fibres en nanotubes de carbone double paroi dopées à l'Iode
entièrement expliquée par l'activation de canaux de conduction

11:30 – 11:50 Alfonso SAN MIGUEL

Déformation radiale des nanotubes de carbone: au-delà de la mécanique du milieu continu

11:50 – 12:10 Yann MAGNIN

SWNT growth modes and selectivity studied by computer simulation

12:10 – 14:00

Déjeuner

14:00 – 14:20 Matthieu HOULLÉ

Industrial applications of CNTs: an overview of today's uses and future prospects

14:20 – 14:40 Vincent BOUCHIAT

Graphène en monocouches continues de grande surface.
Applications en électronique et dans le biomédical

14:40 – 15:00 Maxence FACHE

The force project: biobased, low-cost carbon fiber for a more intensive use of composites

15:00 – 15:20 Julia MESSNER

From "Eau de graphène" to Carbon Waters

15:20 – 15:40 Hubert THUILLIER

Développement de graphène et exemples d'applications industrielles

15:40 – 16:10

Pause-Café

16:10 – 16:40 Elsa WEISS (Invité)

MARVAPOL (Matériaux Avancés Recyclés par VAPOthermoLyse)

16:40 – 17:00 Benaouda BESTANI

Removal of remazol yellow dye by virgin and heat regenerated
activated carbon prepared from agricultural waste

17:00 – 17:30

Assemblée Générale

17:30 – 20:00

Visite du village ostréicole

20:00 – 20:30

Animation : Les Aciers au Carbone

20:30 – 21:50

Dîner

Mercredi 24 mai 2017

8:30 – 9:00 E. FLAHAUT (Invité)

Quel impact des nanocarbones sur la santé et l'environnement ?

9:00 – 9:20 Clarisse LINE

Evaluation de l'état de santé de plantes exposées aux nanotubes de carbone

9:20 – 9:40 Florian OLIVIER

Synthèse et caractérisation de biomatériaux hybrides :
hydroxyapatite biomimétique / tissu de fibres de carbone

9:40 – 10:00 Jacques THEBAULT

L'expérience biocomposites: pyrocarbones laminaires et électro – bio –ingénieries

10:00 – 10:30

Pause-Café

10:30 – 10:50 Yasmine BOUTILLARA

Evolution des propriétés texturales et fonctionnelles des charbons actifs soumis à des conditions sévères de stockage

10:50 – 11:10 Karima LARBI

Préparation de charbons actifs à partir de mélanges précurseurs lignocellulosiques

11:10 – 11:20

Conclusion

12:00 – 12:45

Déjeuner

12:45 –

Départ de la navette pour la gare de La Rochelle

Résumés



Colloque Francophone du Carbone

"La Vieille Perrotine", Saint Pierre d'Oléron, France

21-24 Mai 2017

Dimanche 21 Mai 2017

18:00 – 19:00

Arrivée

19:00 – 20:30

Dîner

20:30 – 20:40 Bienvenue

20:40 – 21:10 Thomas PINO (Invité)

La matière carbonée interstellaire

21:10 – 21:30 Michel CATALDI

Les matériaux composites carbone / carbone dans la propulsion spatiale

21:30 – 21:50 Jacques CONARD

Les carbones dans la comète Choury

LA MATIERE CARBONEE INTERSTELLAIRE

T. Pino

Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, CNRS/Université Paris Sud, 91405, Orsay FRANCE

Les observations astrophysiques, à l'aide des télescopes au sol et embarqués sur satellites, ont révélé la présence dans notre galaxie d'une matière complexe basée sur la chimie du carbone. Le radical moléculaire CH a été identifié dans le milieu interstellaire dès le milieu des années 30. Depuis, un large éventail de composés carbonés sont observés couvrant une large gamme de taille, des petites molécules jusqu'aux grains de l'ordre d'un micromètre de diamètre: des fullerènes, des carbones amorphes, des petits grains ressemblant au graphite et même des nanodiamants. Cette liste n'est pas exhaustive car pratiquement toutes les formes du carbone ont pu être détectées dans les différents milieux astrophysiques de la Voie Lactée et dans d'autres galaxies. Au travers de cet exposé, je tenterai d'aborder le cycle de vie de cette matière, de sa naissance dans les enveloppes d'étoiles en fin de vie à son incorporation dans un système solaire en formation. Une introduction des processus physiques à l'œuvre et façonnant ces différents composés sera présentée, ainsi que la façon dont ces questions sont abordées au laboratoire par des physiciens et des chimistes. Les perspectives offertes par quelques futures missions spatiales seront également présentées.



Figure : Image composite de la galaxie Messier 82 appelée aussi le « smoking cigar ». Le code couleur reprend celui des différentes observations. Le halo rouge-orangé s'échappant du disque galactique en forme de cigare (blanc-bleu) est dû à des composés carbonés ayant une taille située à la frontière entre grande molécule et petit grain de solide.

LES MATERIAUX COMPOSITES CARBONE / CARBONE DANS LA PROPULSION SPATIALE

M. Cataldi

Airbus Safran Launchers, Site du Haillan, Boite postale N° 70069
33166 ST MEDARD EN JALLES CEDEX. FRANCE

Dès leur création les matériaux composites carbone / carbone ont suscité un fort engouement et ont rapidement été employés dans le domaine de la propulsion spatiale. Après un bref historique des principales étapes du développement de ces matériaux, cette présentation détaillera les raisons du succès de ces matériaux dans le domaine spatial et conclura par l'identification des enjeux à venir, en lien avec la forte évolution que connaît actuellement le marché de l'accès à l'espace.

LES CARBONES DANS LA COMETE CHOURY

J. Conard chercheur émérite, CNRS

Le but de cet article est d'abord de repérer dans l'étude de Choury, les propriétés caractéristiques du carbone, Ensuite nous expliquerons pourquoi ces propriétés sont spécifiques d'une forme de carbone. Puis nous passerons en revue les retombées possibles de ces découvertes sur des questions ouvertes de l'astrophysique.

PROPRIETES DE CHOURY, CARACTERISTIQUES DE CERTAINS CARBONES :

- 1) La photographie du gros bloc contre lequel Philae a été projeté après ses rebonds successifs est très semblable à celle d'un coke, produit industriel obtenu par traitement thermique de toute matière solide carbonée. L'emploi de 2 filtres a permis de vérifier qu'il est sans couleur c. à d. gris. Composée de carbone presque pur, par élimination de volatils, il montre une morphologie d'empilements et de craquelures perpendiculaires dues aux défauts d'empilement. Ces cokes révèlent souvent une grande porosité.
- 2) Le dégazage éruptif de la tête de la comète, à l'approche du soleil est caractéristique du dégazage thermique sous vide des « noirs de carbone »². Il montre le même phénomène d'entraînement de particules solides lors de désorption de gaz qui sont en réalité piégés sous forme d'amas denses de molécules polaires (H₂O, CO₂, SH₂, CO) dans la porosité intercouche d'un empilement sphérique de couches d'unités structurales de base (USB) de carbone. La quantité adsorbée et le mode de départ correspondent à des quantités très supérieures à une monocouche, (S jusqu'à 3000m²/g) et ne se subliment pas comme une glace pure.
- 3) Ces « noirs de carbones » adsorbants sont très noirs parce qu'ils réfléchissent peu la lumière. Le plus noir d'entre eux, obtenu par craquage thermique de l'acétylène, est constitué de grains quasi sphériques de 35-70 nm à comparer à la longueur d'onde lumineuse, 400-750 nm. Un produit récent, fait d'empilements de nanotubes de carbone, le Vantablack^R, a un taux d'absorption de la lumière de 99,965%. Naturellement l'énergie absorbée chauffe les particules qui ré-émettent dans l'IR lointain, abondamment représenté dans la lumière spatiale^{1,3}. Ils ont les trois propriétés recherchées par les astrophysiciens pour « la matière noire » baryonique : *de la masse et, ni émission ni réflexion de lumière.*

Les densités moyennes de ces matériaux carbonés, plus ou moins poreux, sont faibles, malgré pour les grandes pièces, une excellente rigidité. On a évalué, pour Choury, une densité de l'ordre de 2,5. La forme non sphérique de Choury, malgré une dimension déjà importante, résulte d'un équilibre d'attractions faibles avec frottements de pièces élémentaires rigides, de comportement céramique, difficile à percer comme constaté. On imagine le collage à basse vitesse de deux gros éléments presque sphériques, suivi d'un remplissage de poussières et de morceaux variés, dans la zone d'attraction maximum, entre les deux sphères.

AUTRES PROPRIETES ASTROPHYSIQUES DE CETTE POUSSIERE DE CARBONE

- a) La décroissance de luminosité des super novae de type Ia, chandelles de référence pour estimer les distances en astronomie, peut être remise en cause si des nuages invisibles de noirs de carbone absorbent leur lumière.
- b) Un mécanisme pour justifier une augmentation de la gravité a été proposé par l'astrophysicien Luc Blanchet, IAP, sous la forme d'une polarisabilité gravitationnelle. Cette propriété peut être satisfaite par des objets de forme asphérique, qui s'orientent dans le champ de gravité. Les paires de sphérules de carbone collées sont susceptibles de produire cette propriété, si elles existent en nuages suffisamment denses.
- c) Enfin ces particules ont la discrétion de se consumer sans laisser de trace, autre qu'une étoile filante et le gaz CO₂, à l'entrée dans notre atmosphère.

CONCLUSION

Ce que nous savons déjà de Choury, des cokes et des noirs adsorbants montre l'importance de la connaissance de leurs propriétés au laboratoire pour expliquer leur évolution dans le vide interstellaire avec des chauffages, dégazages, et adsorptions à diverses températures, développant leur porosité. Nous sommes certains de leur activité par l'abondance de H₂ moléculaire, par recombinaison des atomes d'hydrogène en molécules à la surface des systèmes aromatiques des grains⁴. Nous avons montré que les protons circulent librement sans barrière empêchant leur recombinaison⁵. Des cartes de cette matière noire commencent à être établies

REFERENCES

- [1]A. Acker,,Astronomie-astrophysique p254-9, Dunod, 4° Ed.2007
- [2]R.Setton et al, Carbon molécules & materials, p.1-19 M. Monthieux p.154,fig4.22, Taylor & Francis Ed 2007
- [3]R. Papoular, J. Conard,O. Guillois,I. Nenner,C. Reynaud,J.N Rouzaud Astro. Astrophys. 315, 222-236 (1996)
- [4]S. Aronowitz, S. Shang, The astrophysical journal 293, 243-250 (1985)
- [5]F.Fillaux,S.Menu,J.Conard,H. Fuzellier,S.W.Parker,A.C.Hanon,J.Tomkinson, Chem. Phys 242 (1999) 273-81
<jacques.conard@gmail.com>

Lundi 22 Mai 2017

8:20 – 8:40 Alain CELZARD

Structures périodiques en carbone pour applications électromagnétiques

8:40 – 9:00 Maud GUEZO

Réalisation et optimisation de composants photoniques à base de nanotubes de carbone

9:00 – 9:20 Ferdinand HOF

Graphitic intercalation compounds: a versatile nano-template
for the synthesis of multi-functional electrocatalysts

9:20 – 9:40 Nathalie JOB

Catalyseurs mono- et bimétalliques pour piles à
combustible PEM supportés sur xérogels de carbone

9:40 – 10:00 Clémentine FELLAH

Influence de la surface des fibres de carbone sur le
comportement mécanique des composites C/SIC

10:00 – 10:30

Pause-Café

10:30 – 11:00 **Annick LOISEAU (Invité)**

**Structure and spectroscopic properties of 2D materials beyond
graphène with a focus on Boron nitride and black Phosphorus**

11:00 – 11:20 Wolfgang BACSA

Fonctionnalisation covalente du graphène en simple et double couche

11:20 – 11:40 Guillaume PILLET

Caractérisation Raman des groupes époxy sur une feuille de graphène

11:40 – 12:00 Fernando TORRES

Nouvelle gamme d'encres conductrices à base de graphène

12:00 – 13:50

Déjeuner

13:50 – 14:20 **Renal BACKOV (Invité)**

**Chimie intégrative et matériaux carbonés :
mises en formes et applications**

14:20 – 14:40 Daniel FERRY

Caractérisation 3D du réseau nanoporeux du kérogène dans
les roches mères par tomographie électronique

14:40 – 15:00 Amael OBLIGER

Impact of porosity on hydrocarbon transport in shales' organic matter

15:00 – 15:20 Laurent PERRIER

Déformations induites par adsorption de gaz dans les charbons actifs: modèle
poromécanique et mesures expérimentales.

15:20 – 15:40 Pierre VALDENNAIRE

Coupling between hydrocarbons recovery and elastic
relaxation inside kerogen's nanoporosity

15:40 – 16:00

Prix 2017 de la SFEC: George BEPETE

16:00 – 17:10

Posters

17:30 – 19:30

Réunion du conseil de la SFEC (G30)

20:00 – 21:30

Dîner

STRUCTURES PERIODIQUES EN CARBONE POUR APPLICATIONS ELECTROMAGNETIQUES

S. Li^{1,2}, D. Bychanok³, A. Pasc², A. Ortona⁴, V. Fierro¹, P. Kuzhir³, A. Celzard¹

¹Institut Jean Lamour, UMR CNRS – Université de Lorraine n°7198, 88051 Epinal, FRANCE

²SRSMC, UMR CNRS – Université de Lorraine n°7565, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, FRANCE

³Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, Minsk 220030, BELARUS

⁴The iCIMS Research Institute – University of Applied Sciences (SUPSI), 6928 Manno, SWITZERLAND

Tirer profit de la conductivité électrique du carbone, génératrice de pertes Ohmiques, et de sa versatilité pour réaliser toutes sortes de structures, permet l'obtention de multiples matériaux pour applications électromagnétiques. Parmi elles, les cristaux photoniques dans le domaine des GHz-THz sont des matériaux carbonés récents. Pour les obtenir, il convient de synthétiser des structures organiques ayant la géométrie souhaitée et de les convertir en carbone, étape rarement directe dans la mesure où peu d'entre elles survivent à la pyrolyse, soit en ne conservant pas leur morphologie d'origine, soit en ayant un rendement insuffisant, voire les deux.

Dans cette communication, des exemples de structures périodiques en carbone seront présentés, obtenus à partir de résines photo-réliculables imprimées en 3D, ou à partir de billes de polymères, voire de précurseurs biologiques tels que des œufs de poisson. Le maintien de leur géométrie lors de leur conversion en carbone ne peut se faire qu'au travers d'étapes de stabilisation, notamment par carbonisation hydrothermale en présence de différents précurseurs biosourcés. On a ainsi pu obtenir, respectivement, des réseaux périodiques 3D de cellules de Kelvin (voir Fig. 1) ou de Gibson-Ashby, et des réseaux 2D de mousses de carbone sphériques ou de sphères de carbone creuses (Fig. 2). Les principales caractéristiques de ces matériaux seront données, ainsi que leurs propriétés électromagnétiques particulières [1-3]. Ces structures ordonnées ouvrent la voie pour la réalisation de nouveaux métamatériaux tout-carbone pour la manipulation des ondes électromagnétiques.

References

[1] A. Szcurek, A. Ortona, L. Ferrari, E. Rezaei, G. Medjahdi, V. Fierro, D. Bychanok, P. Kuzhir, A. Celzard, *Carbon* 88 (2015), pp. 70-85.

[2] D. Bychanok, S. Li, A. Sanchez-Sanchez, G. Gorokhov, P. Kuzhir, F.Y. Ogrin, A. Pasc, T. Ballweg, K. Mandel, A. Szcurek, V. Fierro, A. Celzard, *Applied Physics Letters* 108 (2016), pp. 013701-1 – 013701-5.

[3] D. Bychanok, S. Li, G. Gorokhov, K. Piasotski, D. Meisak, P. Kuzhir, E.A. Burgess, C.P. Gallagher, F.Y. Ogrin, A.P. Hibbins, A. Pasc, A. Sanchez-Sanchez, V. Fierro, A. Celzard, *Journal of Applied Physics* (2017) soumis (2^{nde} révision).

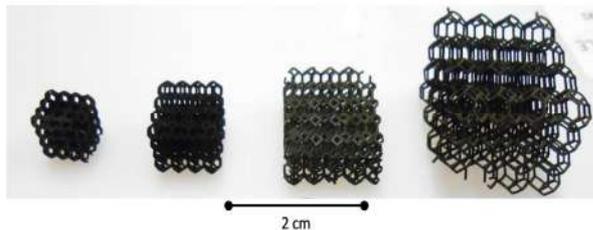


Figure 1 : Exemple de réseaux périodiques carbonés 3D à base de cellules de Kelvin.

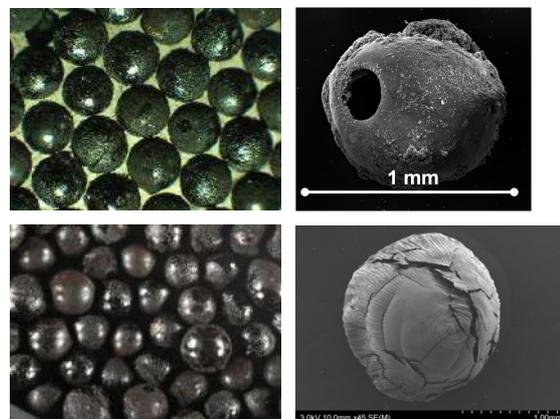


Figure 2 : Réseaux 2D de sphères de carbone creuses (en haut) et de mousses de carbone sphériques (en bas).

corresponding author : alain.celzard@univ-lorraine.fr

REALISATION ET OPTIMISATION DE COMPOSANTS PHOTONIQUES A BASE DE NANOTUBES DE CARBONE

M. Guézo¹, L. Bodiou¹, Q. Gu¹, T. Batté¹, H. Folliot¹, K. Mistry², and J. L. Blackburn²

¹UMR Foton CNRS-Université de Rennes 1-Enssat- INSA Rennes, 20, avenue des buttes de Coësmes, CS14315, Rennes Cedex, 35043, FRANCE

²National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO 80 401, USA

La fluorescence des nanotubes de carbone (NTC) semiconducteurs a pu être observée pour la première fois en 2002 par O'Connell *et al.* [1], grâce à une mise en suspension micellaire des NT monoparois limitant les interactions entre les NTC semiconducteurs (SC) et métalliques (M). En effet, quelle que soit leur méthode de synthèse, les NTC sont statistiquement répartis en 1/3 de NTC M et 2/3 de NTC SC. De plus, les techniques récentes de séparation de ces deux types (parmi elles, la réaction chimique sélective en polymère à base de fluorène [2]) permettent d'exploiter les propriétés optiques des NTC SC et contribuent à l'optimisation de fonctions optiques, telles que l'absorption ultra-rapide, l'émission ultra-stable et la propagation de lumière dans un guide optique. Nous présentons ici nos études sur la dynamique de l'absorption des NTC [3], en comparaison directe à d'autres nanomatériaux SC (puits quantiques à hétérostructures semiconductrices III-V) conventionnellement utilisés dans les applications télécoms, la stabilité de la photoluminescence des NTC en température et en puissance [4], ainsi que l'intégration des NTC dans un guide d'onde optique, qui a abouti à la 1^{ère} observation de photoluminescence guidée des NTC à 1,55 μ m [5].

References

- [1] M. J. O'Connell *et al.*, *Science* 2002, pp 593.
- [2] K. S. Mistry, B. A. Larsen, and J. L. Blackburn, *ACS Nano* 2013, pp 2231-239
- [3] H. Nong, M. Gicquel-Guézo, L. Bramerie, M. Perrin, F. Grillot, R. Fleurier, B. Liang, D. L. Huffaker, C. Levallois, J. Le Pouliquen, A. Le Corre, O. Dehaese, and S. Loualiche, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2011, pp 040206.
- [4] Q. Y. Gu, M. Gicquel-Guézo, S. Loualiche, J. Le Pouliquen, T. Batte, H. Folliot, O. Dehaese, F. Grillot, Y. Battie, A. Loiseau, B. L. Liang, D. Huffaker, *Nanoscale Res. Lett.* 2013, pp 300.
- [5] L. Bodiou, Q. Gu, M. Guézo, E. Delcourt, T. Batté, J. Lemaitre, N. Lorrain, M. Guendouz, H. Folliot, J. Charrier, K. S. Mistry, J. L. Blackburn, J.-L. Doualan, A. Braud, P. Camy, « Guided Photoluminescence from Integrated Carbon-Nanotube-Based Optical Waveguides », *Advanced Materials* 2015, pp 6181-6186.

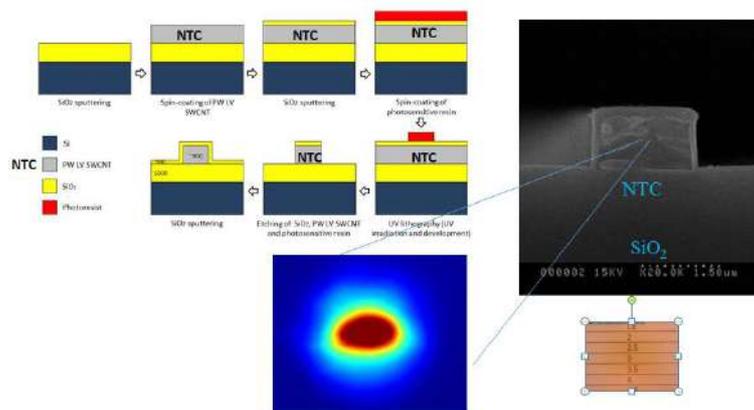


Figure 1: Design, fabrication technologique et caractérisation d'un guide optique à base de NTC [5].

auteur de correspondance: maud.guezo@insa-rennes.fr

GRAPHITIC INTERCALATION COMPOUNDS: A VERSATILE NANO-TEMPLATE FOR THE SYNTHESIS OF MULTI-FUNCTIONAL ELECTROCATALYSTS

Ferdinand Hof^{1,2}, Alessandro Boni³, Giovanni Valenti³, Kai Huang^{1,2}, Francesco Paolucci³ and Alain Pénicaud^{1,2}

¹ CNRS, Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), UPR 8641, F-33600 Pessac, FRANCE

² Université Bordeaux, CRPP, UPR 8641, F-33600 Pessac, France

³ Dipartimento di Chimica “G. Ciamician”, Università di Bologna, 40126 Bologna, ITALY

Graphite intercalation compounds (GICs) can be readily exfoliated to monolayer graphene in organic solvents, without sonication treatment, by stirring.^[1,2] These GIC solutions are composed of charged graphene layers. Due to their size and surface area, graphitic nano carbons are an interesting and promising carbon alternative for various applications. In this study, sustainable, synthetic graphitic nano carbons have been used as starting material to synthesize metal nanoparticle/nano carbon composite materials with remarkable electrocatalytic activity.

It will be demonstrated that graphitic nano carbons with lateral sizes below 50 nm, in analogy to large flake size graphite, can be intercalated successfully by potassium metal and can be dissolved in absolute organic solvents. Individualized reduced carbon sheets in solution are an excellent reducing agent for defined metal nanoparticle synthesis. The presented procedure has great advantages over the conventional methods, as the reduction of the metal takes place in close proximity of the carbon lattice, the addition of any further reduction agent can be avoided, and the respective nanoparticle synthesis is well controlled providing access to defined, size controlled composites. The characteristics of the as-derived composite materials have been studied in detail by various techniques such as HR-TEM, TGA, XRD, XPS among others.

Earth abundant nanoparticle graphene composites have attracted broad interest due to the synergistic combination of the prominent properties of graphene with those of metal nanoparticles.^[3,4] Carbon nano materials have been recognized as promising alternative for electro catalytic application thanks to their high surface areas, electrical conductivity and stability in acidic or basic aqueous solutions.^[5,6] Here, the conductivity within the composite is ensured by the graphene layers connecting the electroactive nanoparticles to the electrodes.

As a consequence, high bifunctional electro catalytic activity in the oxygen reduction reaction (ORR) and the oxygen evolution reaction (OER) have been observed for this nano carbon / nano particle composite material, with electron transfer numbers close to four and long term stability.

References

- [1] Pénicaud A., *et al.* (2013). *Acc. Chem. Res.* 46 (1), pp 129–137.
- [2] Vallés C., *et al.* (2008) *J. Am. Chem. Soc.* 130, pp 15802–15804.
- [3] Xia, W., *et al.* (2016) *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (8) pp 2650-2676.
- [4] Yin, P. T., *et al.* (2015) *Chem. Rev.* 115 (7), pp 2483–2531.
- [5] Furstner, A., *et al.* (1989) *J. Catal.* 118 (2), pp 502–506.
- [6] Mazzaro, R., *et al.* (2015) *ChemistryOpen* 4 (3), 268-273.

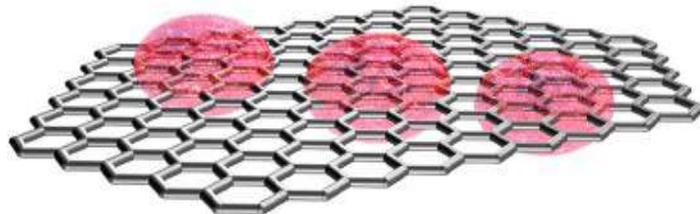


Figure 1 : Schematic depiction of the electro catalysts

CATALYSEURS MONO- ET BIMÉTALLIQUES POUR PILES À COMBUSTIBLE PEM SUPPORTÉS SUR XÉROGELS DE CARBONE

A. Zubiaur¹, T. Asset^{1,2,3}, F. Deschamps¹, V. Stergiopoulos¹, Y. Busby⁴, L. Dubau^{2,3},
F. Maillard^{2,3}, J.-J. Pireaux⁴, N. Job¹

¹ Université de Liège, Department of Chemical Engineering – NCE (B6a), B-4000 Liège, BELGIUM

² Univ. Grenoble Alpes, LEPMI, F-38000 Grenoble, FRANCE

³ CNRS, LEPMI, F-38000 Grenoble, FRANCE

⁴ Université de Namur, PMR - LISE, Namur, BELGIUM

En vue de remplacer les noirs de carbone par un support de catalyseur de composition et de chimie de surface contrôlable et avec une texture poreuse adéquate, qui influencent les performances des couches catalytiques de piles à combustible PEM (Proton Exchange Membrane) [1], la synthèse de catalyseurs Pt et PtCo supportés sur xérogels de carbone (CX) a été étudiée et optimisée. Des catalyseurs au platine Pt/CX présentant une excellente dispersion (taille de particules ~3-4 nm, homogène) et de haut chargement massique (jusqu'à au moins 40% en poids) supportés sur des matériaux carbonés de texture contrôlée ont été préparés par une procédure simple basée sur l'imprégnation-réduction en phase liquide [2]. Les catalyseurs obtenus présentent une activité intrinsèque excellente et peuvent être utilisés pour préparer des assemblages membrane-électrodes (AMEs) avec des propriétés de transport de matière intéressantes par rapport à ceux élaborés à partir de catalyseurs supportés sur noir de carbone.

Le même type de carbone nanostructuré peut être utilisé pour supporter des nanoparticules bimétalliques PtCo creuses. Ces catalyseurs ont été caractérisés en détail en utilisant des techniques électrochimiques et physico-chimiques ; ces dernières incluent des tests de vieillissement accélérés sur électrode tournante en milieu électrolyte liquide. Des AMEs ont également été préparés et caractérisés sur banc d'essai. Les catalyseurs PtCo/CX à particules creuses présentent une bien meilleure stabilité que les catalyseurs Pt/CX ou Pt/noir de carbone, tant sur électrode tournante qu'en AME. En effet, l'activité des catalyseurs PtCo/CX à particules creuses se stabilise après une période de dégradation, alors que celle des catalyseurs monométalliques de Pt continue à diminuer au cours du temps lors des tests de vieillissement.

Enfin, les recherches actuelles se tournent vers la modification des propriétés de surface des carbones, par exemple l'introduction d'azote *via* des traitements plasma. Le but est d'améliorer la stabilité des particules métalliques pour augmenter la durée de vie des électrocatalyseurs.

Références

[1] H. A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, *Appl. Catal. B* 56 (2005), pp. 9-35.

[2] Zubiaur, M. Chatenet, F. Maillard, S. Lambert, J.-P. Pirard, N. Job, *Fuel Cells* 14 (2014), pp. 343-349.

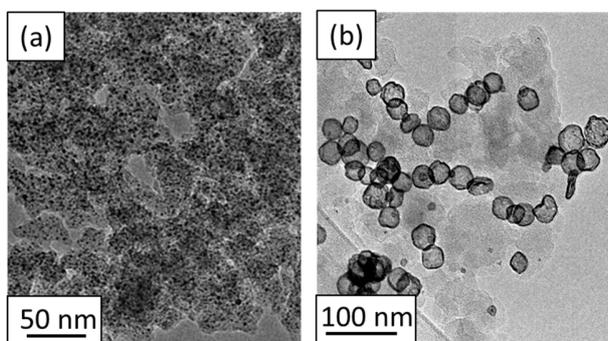


Figure 1 : Micrographies MET (a) d'un catalyseur Pt/CX (40% wt.) préparé par imprégnation-réduction et (b) d'un catalyseur PtCo/C à particules creuses.

INFLUENCE DE LA SURFACE DES FIBRES DE CARBONE SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE DES COMPOSITES C_F/SiC

Clémentine FELLAH^{1,2}, James BRAUN¹, Cédric SAUDER¹, Marie-Hélène BERGER²

¹DEN-Service de Recherches Métallurgiques Appliquées (SRMA), CEA, Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, F-91191, FRANCE

²MINES ParisTech, PSL Research University, MAT - Centre des matériaux, CNRS UMR 7633, Evry, BP 87 91003, FRANCE

Les composites à matrice céramique renforcés par des fibres de carbone sont largement utilisés pour des applications thermomécaniques dans les secteurs de haute technologie. Ces matériaux offrent une grande résistance mécanique à haute température sous atmosphère oxydante ainsi qu'un bon comportement aux chocs thermiques [1]. Sans optimisation, le principal inconvénient des composites C/SiC demeure leur faible tolérance à l'endommagement. Néanmoins, les composites C/SiC élaborés à partir de fibres T300 traitées préalablement à 1600°C présentent une amélioration des propriétés mécaniques avec une tolérance à la déformation accompagnée d'une augmentation de la contrainte à la rupture. D'après des travaux antérieurs [2], la microstructure et la texture de la fibre sont modifiées sous l'effet du traitement thermique mais ne suffisent à expliquer l'amélioration du comportement mécanique.

Le rôle clé des caractéristiques de surface des fibres de carbone sur le comportement mécanique des composites C/SiC a été mis en évidence au cours de cette étude. Les conséquences du traitement thermique des fibres de carbone sont étudiées par microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR) et par analyses physicochimiques de surface. La décohésion fibre/matrice a également été appréhendée en analysant par METHR les régions interfaciales des composites C/SiC après essai de traction (figures 1 et 2). Cette étude met en lumière le rôle de la structuration du carbone en extrême surface de fibre dans le couplage fibre/matrice. Elle permet d'optimiser les propriétés interfaciales de ces composites et d'augmenter significativement leur tolérance à l'endommagement.

References

[1] B. Heidenreich, in N. P. Bansal and J. Lamon, *Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling, Technology and Applications*, Wiley (2014), pp. 147-211.

[2] M. Guigon, Université de Technologie de Compiègne, 1985.

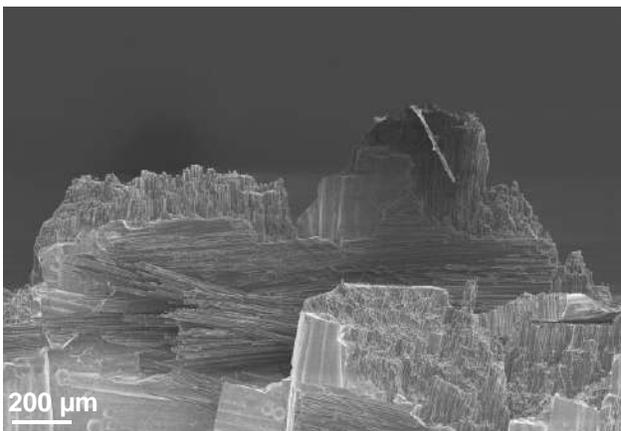


Figure 1 : Faciès de rupture du composite C/SiC avec traitement thermique des fibres

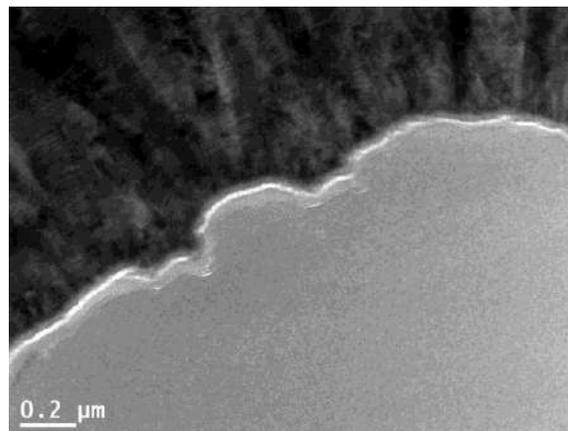


Figure 2 : Cliché METHR du composite C/SiC avec traitement thermique des fibres après décohésion F/M

Structure and spectroscopic properties of 2D materials beyond graphene with a focus on Boron nitride and Black Phosphorus

A. Loiseau,

LEM, ONERA-CNRS, Châtillon, France

This lecture will first introduce general features on graphene and 2D materials, which motivate the considerable attention this new class of materials is receiving since about ten years. We shall in particular consider the promising electronic and optical properties of these materials which turned to depend on the number of layers and on the nature of the layer stacking and to be dominated by unusual electron-hole interactions resulting in non trivial excitonic effects.

We shall then focus on two particular examples: on one hand hexagonal boron nitride (h-BN), which is a wide band gap semiconductor (~ 6.5 eV), with sp^2 hybridation, which meets a growing interest for deep UV LED and graphene and 2D materials engineering and on the other hand, P(black) thin layers, which have recently raised interest for their original semi-conducting properties, such as tunable direct bandgap and high carrier mobilities. We will examine the interplay between structure and spectroscopic properties of both BN and Black Phosphorus (P(black)) mechanically exfoliated layers, using cathodoluminescence (CL) at 4K, Raman spectroscopy, HRTEM and angular resolved Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) using a monochromated Libra 200 TEM-STEM at low tension. In the case of h-BN, we will show in particular how the spectroscopic properties can be the basis for defining a characterization metrics for h-BN. In the case of Black Phosphorus, we will first show how we have understood and solved the problem of its degradation under ambient conditions and how thanks to this knowledge, we can investigate basic properties of this material as the gap dependence on the number of layers.

FONCTIONALISATION COVALENTE DU GRAPHENE EN SIMPLE ET DOUBLE COUCHE

Mandakini Biswal,[†] Xu Zhang,^{*} [†] David Schilter,[†] Tae Kyung Lee,[⊥] Dae Yeon Hwang,[⊥]
Manav Saxena,[†] Sun Hwa Lee,[†] Shanshan Chen,[§] Sang Kyu Kwak,^{†,⊥} Christopher W. Bielawski,^{†,#,∇}
Wolfgang S. Bacsá,^{||} and Rodney S. Ruoff^{*,†,#,⊗}

[†]Center for Multidimensional Carbon Materials (CMCM), Institute for Basic Science (IBS),
Ulsan 44919, Republic of Korea

[⊥]School of Energy and Chemical Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST),
Ulsan 44919, Republic of Korea

[§]Department of Physics, Renmin University of China, Beijing, 100872, P. R. China

[#]Department of Chemistry, UNIST, Ulsan 44919, Republic of Korea

[∇]Department of Energy Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST),
Ulsan 44919, Republic of Korea

^{||}CEMES-CNRS and University of Toulouse, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse, France

[⊗]School of Materials Science and Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST),
Ulsan 44919, Republic of Korea

La fonctionnalisation du graphène représente une étape importante dans la synthèse des matériaux à deux dimensions. La fonctionnalisation covalente du graphène en simple et double couche sur de SiO₂/Si, a été réalisée par l'utilisation d'alcalins et d'halides organiques à température ambiante. L'uniformité et les degrés de la fonctionnalisation du graphène ont été déterminés par des mesures Raman et XPS. L'évaluation statistique des spectres Raman montre que la fonctionnalisation est bien de type sp³. Les mesures sur la fonctionnalisation du graphène double couche avec l'isotope de carbone C¹³ révèlent que les deux couches se fonctionnalisent en même temps, montrant bien que la réaction a eu lieu aussi en dessous de la première couche. Il est mis en avant que des processus de diffusion ou d'intercalation jouent un rôle important dans la fonctionnalisation. Des différences de réactivités sont trouvées pour des couches simples et doubles, montrant bien le rôle essentiel du substrat. La fonctionnalisation a été suivie en fonction du temps par spectroscopie Raman et le mécanisme de fonctionnalisation a été modélisé par des calculs théoriques (DFT). Les calculs confirment que la fonctionnalisation du graphène simple couche est plus importante que la réactivité avec le graphène double couche.

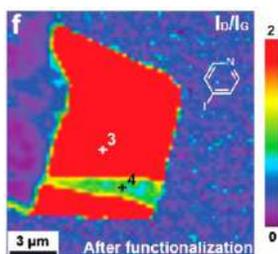


Figure 1 : Rapport de l'intensité Raman (ID/IG) du graphène simple et double couche après fonctionnalisation (1).

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by IBS-R019-D1. S. C. acknowledges, the financial support from the NSFC through grant no.11374244 and NSFFPC through grant no. 2015J06016. Computational resources were used from CMCM, UNISTHPC, and KISTI-PLSI.

References

[1] M. Bswas, X. Zhang et al JACS 136 (2017) 4202

CARACTERISATION RAMAN DES GROUPES EPOXY SUR UNE FEUILLE DE GRAPHENE

Guillaume Pillet,¹ Pascal Puech,¹ Victor Freire,¹ Marc Nunez Eroles,¹ Erik Dujardin,¹ Wolfgang Bacsa¹

¹ CEMES UPR8011, University of Toulouse, 29 Rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex 4, FRANCE

Une couche de graphène suspendue a été coupée avec un faisceau d'électrons focalisés sous oxygène gazeux. La couche de graphène couvre une piscine (permettant de ne pas avoir d'ions provenant du substrat) et un substrat SiO₂/Si. Les espèces réactives comme des radicaux d'oxygène créent des groupes époxy sur la surface du graphène pour la couche supportée et des défauts qui peuvent être plus étendus pour la couche en suspension. Avant recuit, pour le graphène supporté, le pic Raman de la bande D est similaire à celui de la bande G. Le rapport I_D/I_G est utilisé pour caractériser le type de défauts. Les graphènes supporté et suspendu n'ont pas le même comportement. Alors que des défauts de type sp³ [1] sont observés pour la couche supportée (correspondant à des ponts époxy), plus de type de défauts (époxy mais aussi incorporation dans le réseau d'oxygène) sont présents pour la couche en suspension, s'approchant de ce qui est obtenu pour l'oxydation de graphène CVD [2]. Après recuit sous flux d'H₂/Ar qui élimine l'oxygène, on observe que pour la couche de graphène supportée, l'état d'origine, c'est-à-dire sans défaut, est rétabli. Au contraire, une petite fraction de bords est présente pour la couche en suspension, montrant qu'un simple recuit réducteur n'est pas suffisant pour réparer la couche et récupérer l'état d'origine. On comparera avec l'hydrogénation [3] d'un échantillon similaire qui a un comportement différent.

References

- [1] Eckmann, A., Felten, A., Mishchenko, A., Britnell, L., Krupke, R., Novoselov, K. S., & Casiraghi, C. (2012). Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy. *Nano Letters*, 12(8), 3925-3930.
- [2] Wang, Y. Y., Jiang, J., Lin, T. H., Nan, H. Y., Gao, C. W., Ni, Z. H., ... & Wen, G. W. (2015). Structural evolution in CVD graphene chemically oxidized by sulphuric acid. *Journal of Raman Spectroscopy*, 46(3), 283-286.
- [3] Elias, D. C., Nair, R. R., Mohiuddin, T. M. G., Morozov, S. V., Blake, P., Halsall, M. P., ... & Novoselov, K. S. (2009). Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science*, 323(5914), 610-613.

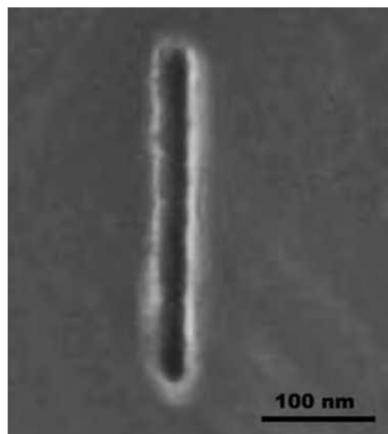


Figure 1 : découpe d'un graphène.

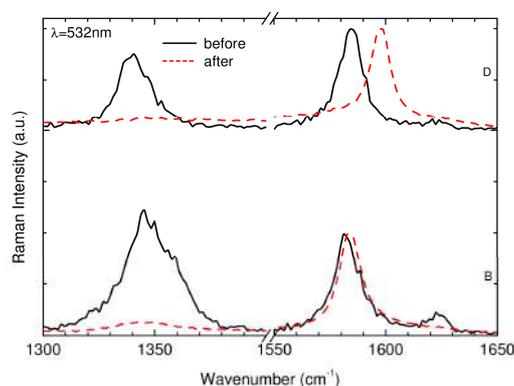


Figure 2 : spectres typiques avant et après recuit pour un graphène suspendu et supporté.

Nouvelle gamme d'encre conductrices à base de graphène

Fernando TORRES-CANAS, Katerina Kampioti, Wilfrid Neri,
Alain Penicaud, and Philippe Poulin

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

Le projet GRAPULE-2 a pour objectif le développement industriel d'applications de graphène. Le projet inclue des travaux sur la synthèse de graphène par des procédés CVD à bas coût, et sur l'utilisation de ce graphène pour des encres dans le secteur industriel de l'électronique imprimable.

Dans ce travail, nous étudions et discutons la qualité de dispersions de graphène dans un milieu aqueux en présence de différents tensio-actifs pour développer de nouvelles encres conductrices. D'une part, nous étudions l'effet de l'application d'ultrasons sur la dispersion et sur la concentration d'agrégats après des étapes de sédimentation/centrifugation. D'autre part, nous caractérisons la stabilité et la conductivité des dispersions ainsi que leur pH et leur viscosité, de façon à ce qu'elles répondent au cahier des charges attendu pour l'impression jet d'encre. Enfin, nous démontrons l'utilisation de ces dispersions de graphène pour la réalisation de motifs conducteurs (figure 1) par technologie d'impression jet d'encre.

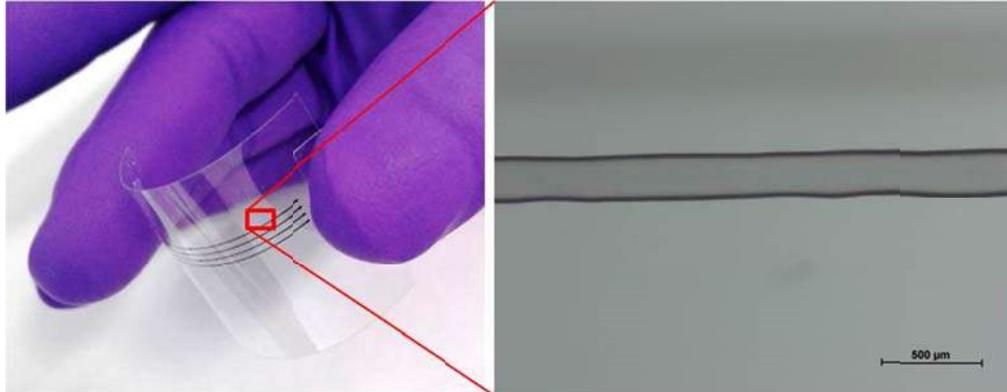


Figure 1. Motifs conducteurs imprimés par jet d'encre

CHIMIE INTEGRATIVE ET MATERIAUX CARBONÉS : MISES EN FORMES ET APPLICATIONS

Rénal BACKOV

Université de Bordeaux, CRPP-UPR CNRS 8641, 115 avenue Albert Schweitzer, 33600 Pessac, France.

Les propriétés finales des matériaux et leur robustesse dépendent fortement de la qualité du couplage entre leur chimie et leurs procédés d'élaboration. De véritables défis scientifiques sont à relever pour comprendre les processus complexes mis en jeu et leur modélisation.

Les stratégies de morpho-synthèse qui intègrent "les chimies" moléculaire, supramoléculaire, macromoléculaire et des solides (divisés ou non), la catalyse, la physico-chimie des fluides complexes, les méthodologies modernes de caractérisation et l'ingénierie des procédés sont actuellement à la base d'un fort courant de recherche et de réflexion qui donne naissance à une chimie dite "*intégrative*" où les réacteurs chimiques sont positionnés à façon dans l'espace géométrique.[1,2] Ces approches systémiques sont indispensables à la réalisation des grandes ruptures technologiques du futur.

C'est dans cette configuration globale que se situent les travaux présentés. Dans un premier temps nous montrerons comment du minérale peut servir d'empreinte envers la réalisation de matériaux carbonés monolithiques poreux partiellement graphitiques (Fig.1). En outre leurs applications pour la conversion d'énergie (bio-piles), le stockage de l'énergie (batterie Li ions, Li-S.) ou de l'hydrogène (LiBH₄ confinés) seront appréhendées en signifiant les avancées et les limites.[3] Dans une seconde étape nous montrerons comment un matériau carboné particulier (le bitume) peut être mis en forme et stabilisé, via la chimie sol-gel, sous formes de capsules coeurs-écorces hybrides "bitume@SiO₂" (Fig. 2), générant ainsi les premiers bitumes dispersés en poudre et transportable à froid.[4,5]

References

- [1] R. Backov, Chimie intégrative: Structurer chimiquement l'espace pour la synthèse rationnelle de matériaux avancés, l'Actualité chimique, avril **2013**, pp I-XII (le dossier).
- [2] C. Sanchez, Chimie intégrative et approches systémiques : vecteurs de la seconde « énergie-morphose », l'Actualité Chimique, juillet **2016**, pp 136.
- [3] M. Depardieu, M. Nollet, V. Schmitt and R. Backov. Integrative Chemistry : Positioning Chemical Reactors within the Geometric Space as a Tool for the Design of Advanced Functional Materials. Comptes Rendus Chimie: Académie des Sciences, **2016**, 19, 216.
- [4] P. Anaclet, S. Mariotti, V. Julien, R. Backov, V. Schmitt. Development of dispersible and flowable powdered bitumen. *J. Cleaner Produc.*, **2017**, 141, 940.
- [5] R. Backov, V. Schmitt, M. Neuville, P. Anaclet et S. Mariotti. Bitume solide et mode de préparation. Brevet français 2014, n° de dépôt FR14-50249. Extension internationale 2015 PCT/FR2015/050074.

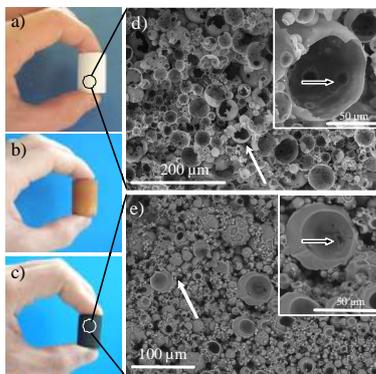


Figure 1 : Morphogenèse de mousses de carbone à partir de matrices siliciques alvéolaires.

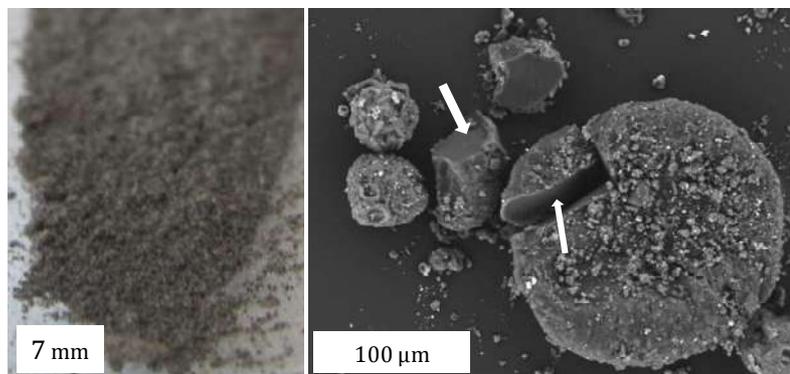


Figure 2 : Poudre de bitume observée à différentes échelles

CARACTERISATION 3D DU RESEAU NANOPOREUX DU KEROGENE DANS LES ROCHES MERES PAR TOMOGRAPHIE ELECTRONIQUE

J. Berthonneau¹, O. Grauby², D. Ferry², F.-J. Ulm¹, R. J.-M. Pellenq^{1,2}

¹<MSE>² CNRS – MIT Joint Laboratory, Cambridge, MA 02139, USA

²Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille, Marseille, 13009, FRANCE

La récupération du gaz naturel à partir des schistes a augmenté ces dernières années dans le monde entier, en particulier aux États-Unis où elle concerne environ 40% de la production de gaz naturel de nos jours comparativement à 1% en 2000 [1,2]. D'un point de vue scientifique, le gaz et le pétrole sont piégés dans un réseau complexe de pores ayant des tailles micrométriques à sub-nanométriques, en particulier dans les inclusions organiques (kérogène). Une des caractéristiques de ces réservoirs non-conventionnels est leur ultra-faible perméabilité [3] – de l'ordre de 10^{-9} D ($1\text{D} \cong 0.987 \times 10^{-12} \text{m}^2$) – inférieure de six ordres de grandeur à celle des réservoirs classiques. Elle est proportionnelle au carré du diamètre des pores et donc en ligne directe avec les structures nanoporeuses du kérogène, qui jouent un rôle clé dans le contrôle des propriétés de transport de fluide dans les roches mères. En effet, cette porosité multi-échelles est censée être responsable de la faible perméabilité de ces géomatériaux, ce qui a pour conséquence une réduction du flux d'hydrocarbures.

La méconnaissance actuelle de la structure du réseau nanoporeux organique conduit à de grandes incertitudes sur notre capacité à prévoir la production des gisements. Améliorer la précision des prévisions requiert cependant de comprendre l'évolution du réseau de pores organiques en termes de morphologie et de topologie en fonction de la maturité thermique du kérogène. Dans ce contexte, nous présentons une étude expérimentale de caractérisation tridimensionnelle de l'arrangement géométrique du réseau nanoporeux, réalisée en tomographie électronique sur trois roches mères différentes (Lower Eagle Ford, Marcellus et Haynesville) contenant des teneurs variables en matière organique avec différentes maturités thermiques. Nous avons établi pour chaque échantillon la distribution de la taille des pores, leur tortuosité, quantifié leur surface et mis en évidence l'existence de porosités déconnectées selon les directions x et y des tomogrammes pour le kérogène immature (figure 1) et de pores connectés reliant toutes les faces pour les kérogènes matures (figure 2). Cette identification expérimentale des réseaux nanoporeux potentiellement connectés et la définition de leurs seuils de percolation représente le paramètre critique pour comprendre et prédire les mécanismes de transport de fluide, qui peuvent désormais être simulés à partir de structures réalistes [4] construites sur la base de ces résultats expérimentaux.

References

- [1] U.S. Energy Information Administration, (2014), DOE/EIA-0383.
- [2] L. Cueto-Felgueroso and R. Juanes, Proc. Natl Acad. Sci., 110 (2013), pp. 19660-19661.
- [3] K. Falk, B. Coasne, R. J.-M. Pellenq, F.-J. Ulm, L. Bocquet, *Nat. Commun.*, 6 (2015), 6949.
- [4] C. Bousige, C. Matei Ghimbeu, C. Vix-Guterl, A.E. Pomerantz, A. Suleimenova, G. Vaughan, G. Garbarino, M. Feygenson, C. Wildgruber, F.-J. Ulm, R. J.-M. Pellenq, B. Coasne, *Nat. Mater.*, 15 (2016), pp. 576-582.

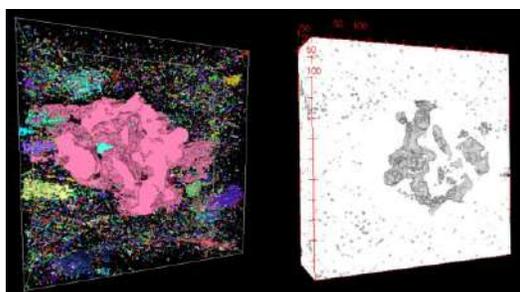


Figure 1 : réseau de nanopores déconnectés dans un kérogène immature.

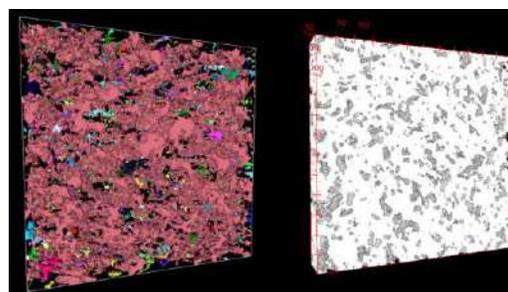


Figure 2 : réseau de nanopores connectés dans un kérogène mature.

IMPACT OF POROSITY ON HYDROCARBON TRANSPORT IN SHALES' ORGANIC MATTER

A. Obliger^{*1}, F.-J. Ulm^{1,2}, R. J.-M. Pellenq^{1,2,3}

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

² Department of Civil and Environmental Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge 02139 Massachusetts, USA

² CINaM, CNRS/Aix Marseille Université, Campus de Luminy, 13288 Marseille Cedex 09, France

In a context of growing attention for shale gas, the precise impact of organic matter (kerogen) on hydrocarbon recovery from unconventional reservoirs still has to be assessed. Kerogen's microstructure is characterized by a very disordered porous space that greatly affect hydrocarbon transport in its vicinity. The specific structure and texture of this organic matter at the nanoscale is highly dependent on its origin. In this study, by the use of statistical physics and molecular dynamics we shed some new lights on hydrocarbon transport through realistic molecular models of kerogens from various shale plays [1]. Despite the apparent complexity, severe confinement effects (pore size below 2 nm) controlled by the porosity of the various kerogens allow hydrocarbon transport to be studied only via the self-diffusion coefficients of the species. The decrease of the transport coefficients with the amount of adsorbed fluid can be in these cases described by a free volume theory independently of the nature of the mixture (number of components, composition) [2]. Ultimately, the transport coefficients of hydrocarbons can be expressed simply as function of the porosity of the microstructure.

Because kerogen is not homogeneously composed of a single microporous phase, we also investigated the influence of the mesoporosity that is scarcely distributed in shales' organic matter. By means of continuous time random walk simulations in three-dimensional tomograms obtained in our group by Transmission Electron Microscopy (TEM) we are able to assess the sorption effects between the two micro- and meso-porous phases on transport. Finally, we derive an analytical model that captures the behavior of the homogenized diffusion coefficient as function of the ratios of diffusion coefficients and concentrations in the two phases. This model involves only one free parameter which corresponds to the obstruction factor of the microporous phase (i.e. the homogenized diffusion coefficient computed when no hydrocarbon is allowed in the mesopores).

References

[1] C. Bousige *et al.*, *Nature materials*, 15, 576, 2016.

[2] A. Obliger *et al.*, *Journal of Physical Chemistry Letters*, pp. 3712–3717, 2016.

DEFORMATIONS INDUITES PAR ADSORPTION DE GAZ DANS LES CHARBONS ACTIFS: MODELE POROMECHANIQUE ET MESURES EXPERIMENTALES.

L. Perrier¹, F. Plantier¹, G. Pijaudier-Cabot¹ and D. Grégoire¹

¹University Pau & Pays Adour, LFCR-IPRA, UMR5150, Campus Montaury, 64600, Anglet, FRANCE

Ce travail vise à caractériser l'influence d'une phase adsorbée sur les déformations instantanées en milieu microporeux qui se distinguent par la présence de pores de diamètres inférieurs à 2 nanomètres. Pour ces types matériaux (les charbons, activés ou naturels, les roches à faibles perméabilités, les argiles, les matériaux cimentaires) une déviation de la poromécanique classique, introduite par Biot il y a 75 ans [1], est attendue. Dans les plus petits pores, de taille nanométrique, les molécules de fluide se trouvent fortement confinées et leurs interactions sont modifiées. Cet effet inclut des interactions fluide-fluide et fluide-solide et peut avoir des conséquences importantes à l'échelle macroscopique, comme un gonflement instantané du milieu poreux. Dans différents contextes, ces déformations peuvent être critiques. Les matériaux poreux naturels ou de synthèse sont généralement composés d'une double porosité : la porosité d'adsorption (définissant les tailles de pores inférieures à 50nm) où le fluide est piégé sous forme adsorbée et une porosité de transport (tailles de pores supérieures à 50nm) nécessaire pour assurer le transport de fluide vers les pores d'adsorption. Si l'adsorption dans les nanopores induit des déformations à l'échelle macroscopique, le gonflement de la matrice peut refermer la porosité de transport, réduire ainsi la perméabilité globale du système poreux ou annihiler sa fonctionnalité.

Le but de ce travail est de développer un modèle poromécanique permettant de prédire le gonflement induit par adsorption de gaz dans la porosité d'adsorption et d'estimer l'évolution de la porosité de transport et des caractéristiques poromécaniques du milieu poreux. Pour cela, la théorie de la thermoporoélasticité de Coussy [2] est reprise pour tenir compte de l'état de confinement du fluide en phase adsorbée. Un coefficient de confinement est introduit comme étant le rapport entre la quantité de matière de fluide adsorbée (quantité mesurée expérimentalement) et la quantité de matière totale présente dans la porosité d'adsorption (quantité estimée par le formalisme de Gibbs) [3] - [4]. Un modèle à double porosité est construit sur un schéma incrémental et non-linéaire [4] afin de prendre en compte les variations des porosités avec la déformation. A partir de la mesure des quantités adsorbées et des propriétés mécaniques initiales du milieu poreux, le modèle incrémental à double porosité permet donc de déterminer la déformation induite par adsorption sans aucun paramètre ajustable.

La validation de ce modèle s'effectue grâce au développement d'un nouveau montage expérimental [5] permettant de mesurer simultanément les isothermes d'adsorption et les déformations induites. Les isothermes sont déterminées à l'aide d'un montage manométrique et les déformations sont estimées par la méthode de corrélation d'image digitale (DIC). Dans le cadre de cette étude, un charbon actif est utilisé et caractérisé. Les mesures simultanées d'isothermes d'adsorption de CH₄ (T=30°C) et CO₂ (T=45°C) purs sont réalisées sur le charbon actif, constituant ainsi les données d'entrées de notre modèle. Les gonflements induits par adsorption de gaz estimés par notre modèle poromécanique sont en accord avec ceux mesurés expérimentalement.

References

- [1] Biot, M. A., 1941. General theory of three-dimensional consolidation. *Journal of applied physics* 12 (2), 155–164.
- [2] Coussy, O., 2004. *Poromechanics*. John Wiley & Sons.
- [3] Vermorel, R., Pijaudier-Cabot, G., 2014. Enhanced continuum poromechanics to account for adsorption induced swelling of saturated isotropic microporous materials. *European Journal of Mechanics-A/Solids* 44, 148–156.
- [4] Perrier, L., Pijaudier-Cabot, G., Grégoire, D., 2015. Poromechanics of adsorption-induced swelling in microporous materials : a new poromechanical model taking into account strain effects on adsorption. *Continuum Mechanics and Thermodynamics* 27 (1-2), 195–209.
- [5] Perrier, L., Plantier, F., Grégoire, D., 2017. A novel experimental set-up for simultaneous adsorption and induced deformation measurements in microporous materials. *Review of Scientific Instrument* 88.

COUPLING BETWEEN HYDROCARBONS RECOVERY AND ELASTIC RELAXATION INSIDE KEROGEN'S NANOPOROSITY

A. Obliger¹, P.-L. Valdenaire¹, N. Capit¹, F.-J. Ulm¹, R. J.-M. Pellenq^{1,2},
J.-M. Leyssale^{1,3}

¹Massachusetts Institute of Technology, MSE² MIT-CNRS International Joint Unit, Cambridge, USA

²Aix Marseille Université/CNRS, CINaM, Marseille, France

³Université de Bordeaux/CNRS/Herakles/CEA, LCTS, Pessac, France

Shale-gas recovery from unconventional reservoirs is a very slow process that exhibits anomalous behavior at large scales such as non-Fickian productivity decline. Important work, focusing on the subnanoporosity of the organic matter called kerogen (where the hydrocarbons are produced and trapped during maturation), has been recently carried out to elucidate these features [1,2,3]. Unfortunately, the molecular force field needed to construct the kerogen replicas used in these studies is not adapted to capture flexibility effects such as swelling upon fluid adsorption. Even if certainly limited in the case of mature kerogens, we believe that flexibility effects can be important to the understanding of hydrocarbon transport in kerogens. In this work we present a re-parameterization of the non-bonded part of the AIREBO C/H potential, achieved to reproduce experimental equations of state for alkane chains, and use it to study the mechanical properties of two - raw and fluid-filled - porous amorphous carbon matrices obtained from quench molecular dynamics simulations, serving as proxies for mature and immature kerogens. While, as expected, the mature matrix is somehow insensitive to pressure and temperature effects, we observe a huge dependence of the density (and thus porosity) of the immature matrix on applied pressure, temperature and fluid loading. Especially, while some open porosity might be observed at atmospheric pressure, the raw immature matrix significantly shrinks in volume at geological pressures (25-100 MPa) where only traces of closed porosity remains. However, the presence of trapped/adsorbed hydrocarbons can significantly open the porosity.

Finally, we analyze the interplay between hydrocarbons recovery and elastic relaxation. We believe that this strong coupling leads to anomalous behaviors, intrinsic to kerogens nano-porosity, which could give a decisive understanding of the shale-gas recovery process.

References

- [1] Bousige, C. et al., Realistic molecular model of kerogen's nanostructure. *Nat. Mater.*, 2016, 15, 576–582
- [2] Falk, K. et al., Subcontinuum mass transport of condensed hydrocarbons in nanoporous media. *Nat. Comm.*, 2015, 6, 6949
- [3] Obliger, A. et al., Free volume theory of hydrocarbon mixture transport in nanoporous materials. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7, 3712–3717

Affiches

#	NOM	TITRE
1	Benderdouche Nouredine	Caractérisation d'un charbon actif préparé à partir de noyaux d'olive pour l'élimination du phénol à partir de ses solutions aqueuses
2	Duclaux Laurent	Elaboration et caractérisation de billes en composite chitosane/nanotubes de carbone
3	Hattab Zhour	Adsorption des ions cyanure dans une solution aqueuse en utilisant du coke brut et oxyde
4	Herraiz Michael	Exfoliation de graphites fluores par laser femtoseconde
5	Leyssale Jean-Marc	Simulation moléculaire de la carbonisation de précurseurs de kérogène de type iii: cellulose vs lignin
6	Mayne-L'Hermite Martine	Croissance par CVD à basse température de nanotubes de carbone verticalement alignés sur substrats d'aluminium
7	Medjahdi Malika	Characterization of flexible foam modified with activated carbon
8	Miralaei Cassandre	Low-density carbon nanotube electrical cables: optimization by mechanical processes
9	Moulin Ludovic	Impact du traitement de vapo-thermolyse de pneus en fin de vie sur les propriétés structurales et texturales du noir de carbone récupéré (RCB)
10	Penicaud Alain	Micro supercapacitors produced by nanocarbons from biogas by microwave plasma process
11	Raude Amandine	Modélisation thermomécanique d'un composite c/c
12	Rebillat Francis	Délimitation des domaines cinétiques d'oxydation du carbone
13	Roman Julien	Elaboration de fibres de carbone à partir de précurseur naturel par électrofilage
14	Thomas Philippe	Utilisation des carbones pour la lubrification : paramètres clés pour la réduction du frottement
15	Vignoles Gérard	Comportement thermomécanique des composites carbone/carbone 3d: rôle des interfaces
16	Vo Van Son	Fibres de carbone à base de lignine par le filage continu à l'aide d'un solvant
17	Weiss Elsa	Réactivité des biochars pour l'épuration de syngas

CARACTERISATION D'UN CHARBON ACTIF PREPARE A PARTIR DE NOYAUX D'OLIVE POUR L'ELIMINATION DU PHENOL A PARTIR DE SES SOLUTIONS AQUEUSES

Mourad Termoul, Nouredine Benderdouche, Benaouda Bestani

Laboratoire LSEA2M, Département de Génie des Procédés, Université de Mostaganem
B.P. 188, Mostaganem, 27000, Algérie

La valorisation de sous-produits agricoles pour éliminer des polluants des eaux usées contaminées attire de plus en plus d'attention dans le cadre des applications de développement durable. Ce travail concerne la valorisation des noyaux d'olive en tant que sous-produit agricole souvent incinéré et sans application intéressante. Avec le développement de l'industrie oléicole en Algérie, ces déchets sont appelés à augmenter en quantité considérable dans un avenir proche et pourraient accentuer davantage la pression sur un environnement très éprouvé et engendrer des charges supplémentaires dans la gestion des déchets.

Les noyaux d'olive recueillis de la région de l'ouest algérien ont été lavés, séchés pendant 24 heures à 110 °C, puis traités à l'acide phosphorique à 50 % pendant trois heures à 170 °C. Le précurseur obtenu a été activé à différentes températures variant de 600 à 750 °C sous atmosphère inerte d'azote pendant deux heures et trois heures.

Différentes méthodes ont été utilisées pour caractériser le produit obtenu, en l'occurrence, la microscopie électronique à balayage (SEM), la méthode BET d'adsorption d'azote à 77 K déterminant la surface ainsi que la distribution de la taille des pores en utilisant le modèle de Dubinin-Stoeckli, la méthode de Boehm pour caractériser les groupes fonctionnels présents à la surface du charbon actif obtenu, la méthode ASTM de détermination de l'indice d'iode pour caractériser la microporosité et enfin la détermination de la surface par la méthode au bleu de méthylène pour caractériser les pores susceptibles d'être occupés par cette substance.

L'efficacité de l'activation par l'acide phosphorique est suivie par la détermination du burn-off et la comparaison avec la capacité de fixation de polluants de produits commerciaux fournis par Meck et Aldrich.

Les résultats obtenus révèlent une surface spécifique de 1257 m²/g pour le temps d'activation de 3 heures à 900 °C et l'application à l'adsorption du phénol a permis d'obtenir une capacité d'élimination de ce polluant de 189 mg/g .

Les noyaux d'olive ainsi traités pourraient trouver des applications très concrètes à valeur ajoutée certaine et présentant l'avantage non négligeable de protéger l'environnement.

Références

- [1] B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, A. Addou, *Bioresour. Technol.* 2008
- [2] A. Macías-García, M. A. Díaz-Díez, V. Gómez-Serrano, M. C. Fernández González, *Smart Mater. Struct.* 2003 pp.24–28
- [3] N. Douara, B. Bestani, N. Benderdouche, L. Duclaux, *Desal. water treatment* 2015 pp. 5529-5545.

ELABORATION ET CARACTERISATION DE BILLES EN COMPOSITE CHITOSANE/NANOTUBES DE CARBONE

F. Bouyahmed¹, L. Duclaux², L. Reinert², T. Mostefaoui¹, S. Delpeux³, F. Muller⁴

¹ Université A. Mira de Bejaia, 06000, ALGERIE

² Université Savoie Mont Blanc, LCME, 73000 Chambéry, FRANCE

³ CNRS-Université d'Orléans, ICMN, 1B Rue de la Férollerie, 45071Orléans, FRANCE

⁴ ISTO, 1A Rue de la Férollerie, 42071 Orléans Cedex 2, FRANCE

Les métaux lourds sont parmi les polluants les plus présents dans les eaux usées et proviennent majoritairement des activités industrielles (électronique, imprimerie, textile,...). Leur accumulation dans l'environnement et les organismes vivants est source de graves maladies. Pour pallier à ce problème, de nombreuses méthodes ont été développées pour leur élimination. Parmi elles, l'adsorption est une méthode efficace, rapide et peu coûteuse [1]. Le chitosane est un biopolymère possédant des propriétés d'adsorption intéressantes grâce à ses fonctions amine et hydroxyles [2]. Cependant, son utilisation en tant que tel est limitée notamment par son instabilité en milieu acide et sa très faible porosité.

Pour cette raison, nous avons élaboré des billes de composites chitosane /nanotubes de carbone dans le but de renforcer la résistance aux attaques acides, d'améliorer les propriétés mécaniques des billes par comparaison avec les billes de chitosane pur, et d'augmenter leur capacité d'adsorption grâce à l'augmentation de leur surface spécifique [3].

Pour élaborer les billes de composites, des nanotubes de carbone multiparois (Graphistrength®, Arkema) ont été dispersés dans une solution d'acide acétique (0,5 mol/L) à l'aide d'une sonde ultrasonore (20 kHz, 30 min). La poudre de chitosane a ensuite été solubilisée dans ce mélange et la dispersion résultante a été agitée dans un shaker pendant 24 h (250 tours/min, 25°C). La dispersion obtenue a alors été aspirée avec une pompe péristaltique et projetée à travers une aiguille dans une solution gélifiante de soude (10% en masse) afin de former des billes de diamètre 3-4 mm. Après lavage à l'eau distillée jusqu'à pH 7, les billes ont été refroidies à l'azote liquide et lyophilisées. Plusieurs populations de billes ont été synthétisées à partir de dispersions contenant des pourcentages massiques en nanotubes de carbone de 0,1%, 0,5%, 1% et 1,5% et un pourcentage massique en chitosane de 3,5%.

Les billes élaborées ont été caractérisées par spectroscopie infra-rouge, analyse thermogravimétrique, et microscopie électronique à balayage. Leur surface spécifique a été mesurée, ainsi que leur densité (pycnomètre hélium). Elles ont été utilisées pour l'étude de l'adsorption du zinc en solution aqueuse.

Références:

- [1] H. Sadegh, R.S. Ghoshekandi, A. Masjedi, Z. Mahmoodi, M. Kazemi, Int. J. of Nano Dimen. 7 (2016), 109-120.
- [2] G. Crini, P.-M. Badot, E. Guibal. Chitine et chitosane du biopolymère à l'application. Presses universitaires de Franche-Comté, 2009.
- [3] S. Chatterjee, M.W. Lee, S.H. Woo, Carbon, 47 (2009), 2933-2939.

ADSORPTION DES IONS CYANURE DANS UNE SOLUTION AQUEUSE EN UTILISANT DU COKE BRUT ET OXYDE

Zhour Hattab¹, Yamina Berredjem², Radia Zerdoum^{1,2}, Bessashia Wahiba², Naima Filali¹, Radia Mazouz¹, Kamel Guerfi¹

¹Laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels. Département de chimie. Faculté des sciences. Université Badji Mokhtar-Annaba. Bp 12, 23000.

²Laboratoire des sciences et technique de l'eau et environnement, Faculté des sciences et de Technologie, Département des sciences des matériaux, Université Mohammed Cherif Messaadia, Souk_Aharas 41000, Algérie

Le cyanure est employé dans beaucoup de processus industriels et, en raison de sa toxicité élevée, un grand nombre de recherches sur les méthodes de traitement des eaux cyanées ont été entreprises et se poursuivent encore. Parmi ces méthodes on peut citer la précipitation, la complexation, la séparation par mousse, l'échange d'ion, la purge d'air. L'ion cyanure peut également être fixé par adsorption, technique qui a fait ses preuves dans le traitement des effluents aqueux. La plupart des systèmes d'adsorption conventionnels utilisent le charbon actif en dépit de son coût de production et de ses difficultés de régénération. Récemment, beaucoup d'adsorbants moins onéreux ont été testés. Le coke, disponible en grande quantité comme rebut de la fabrication de la fonte, développe une surface spécifique faible comparativement à celle des charbons actifs. De ce fait, peu de travaux ont été consacrés à ses capacités d'adsorption en milieu liquide et son utilisation éventuelle dans la purification des solutions aqueuses. Pour améliorer les propriétés sorptives du coke nous avons pensé à la modification de ses teneurs en fonctions superficielles (carboxyle, lactone, phénol, carbonyle) par oxydation à l'aide d'acides sulfurique, nitrique et une solution normale de KMnO_4 , qui s'est avérée la plus efficace (teneurs 3 fois plus grandes). L'équilibre adsorbant/adsorbat a été bien décrit par le modèle cinétique de pseudo-second ordre et par le modèle d'adsorption de Freundlich. Selon les résultats obtenus, le coke oxydé par KMnO_4 est le meilleur adsorbant particulièrement pour $T = 20^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 11$ avec une capacité d'adsorption, $q_e = 1.2843 \text{ mg.g}^{-1}$.

EXFOLIATION DE GRAPHITES FLUORES PAR LASER FEMTOSECONDE

M. Herraiz, N. Batisse, M. Dubois, J. Peyroux

Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), Université Clermont Auvergne, UMR CNRS 6296, 63177 Aubière, Cedex, FRANCE

Récemment, l'irradiation laser a été étudiée par certains groupes de recherche afin de générer une phase de réduction de l'oxyde de graphène, et ainsi de converger vers les propriétés physico-chimiques exceptionnelles propres au graphène [1]. Néanmoins, malgré les avantages offerts par cette méthode, la fonctionnalisation de la surface reste relativement difficile à contrôler en raison de la présence d'une multitude de groupements oxygénés résiduels. Afin de surmonter cette diversité de fonctionnalisations, tout en maintenant une modulation originale de certaines propriétés physico-chimiques du matériau comme la stabilité thermique ou la conductivité électronique, le graphite fortement fluoré apparaît comme un précurseur alternatif intéressant.

Ici, l'exfoliation de différents graphites fluorés par irradiation laser femtoseconde avec des impulsions ultra brèves a été étudiée pour la première fois. D'une part, dans le cas d'un graphite hautement fluoré, synthétisé par fluoration directe du graphite pyrolytique hautement cristallisé de type HOPG dans l'atmosphère de fluor gazeux pur, un comportement anisotrope est observé en fonction de l'orientation des morceaux de graphite fluoré sous le faisceau laser. L'incidence normale conduit à l'ablation du matériau alors que l'incidence tangentielle permet une exfoliation instantanée de la particule. Malgré une focalisation laser sur une surface de quelques micromètres, couplée à de courts temps d'irradiation (centaine de millisecondes), l'exfoliation se propage sur de grandes distances (plusieurs millimètres) en raison de la génération de gaz fluorés dans l'espace interfeuille du graphite ; Ces gaz sont produits par rupture de liaisons C-C et CF-F et défluoration du graphite grâce à l'apport énergétique du laser [2], permettant des transferts d'énergie au sein du matériau pour des délais brefs. L'atmosphère utilisée lors de l'irradiation, que ce soit sous air ou sous atmosphère inerte, affecte directement l'efficacité de ce phénomène et, par conséquent, impacte les propriétés intrinsèques des graphènes produits. En revanche, des grains de graphite hautement fluoré de taille micrométrique ne démontrent aucun effet d'orientation préférentielle sous le faisceau. En particulier, la méthode de transfert LIFT (Laser Induced Forward Transfer) induit par laser a été appliquée pour retirer les particules exfoliées du champ énergétique dû au laser, à la fois pour éviter leur ablation par passage successif du faisceau, mais aussi pour permettre de recueillir le dépôt spatialement sélectif des matériaux de graphène exfolié. En plus de l'observation visuelle de l'efficacité de la méthode laser lors de l'exfoliation des graphites fluorés, les caractérisations physico-chimiques conventionnelles soulignent la synthèse de graphènes fluorés possédant peu de feuillets, avec un faible rapport molaire F/C.

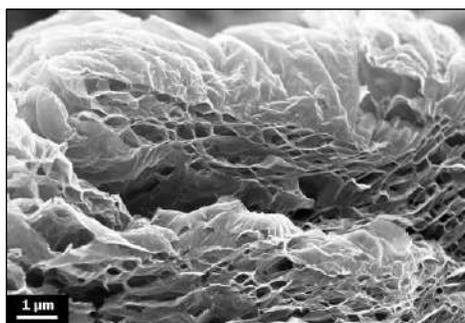


Figure 1 - Cliché MEB d'un HOPG hautement fluoré après impulsion de 100 ms sous faisceau laser tangential

Références

1. Chen, H.-Y., et al., *Mask-free and programmable patterning of graphene by ultrafast laser direct writing*. Chemical Physics, 2014. **430**(0): p. 13-17.
2. Withers, F., et al., *Nanopatterning of Fluorinated Graphene by Electron Beam Irradiation*. Nano Letters, 2011. **11**(9): p. 3912-3916.

SIMULATION MOLÉCULAIRE DE LA CARBONISATION DE PRÉCURSEURS DE KÉROGÈNE DE TYPE III: CELLULOSE vs LIGNINE

L. Atmani^{1,2}, C. Bichara², R. J.-M. Pellenq^{1,2,3}, H. Van Damme¹, A. C. T. van Duin⁴, Z. Raza¹, L. A. Truffandier⁵, A. Obliger¹, P. Kralert⁶, F. J. Ulm³ and J.-M. Leyssale^{1,7}

¹CNRS MIT Joint lab "MultiScale Materials Science for Energy and Environment, Cambridge, MA 02139, USA

²Centre Interdisciplinaire des Nanosciences de Marseille, CNRS, Marseille, 13288, FRANCE

³Dept. of Civil & Environmental Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139, USA

⁴Dept. of Mechanical & Nuclear Engineering, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, USA

⁵Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux/CNRS, Talence, 33405 Talence, FRANCE

⁶Shell Global Solutions International BV, Rijswijk, 2288 GS, THE NETHERLANDS

⁷Lab. des Composites ThermoStructuraux, CNRS-Safran-CEA-Université de Bordeaux, Pessac, 33600, FRANCE

La décomposition de résidus organiques en couche géologique est à l'origine de la formation de solides carbonés nanoporeux, appelés kérogènes, et de gaz ou huiles de Schiste. Malgré les échelles de temps géologiques associées à ce processus, il est désormais possible de le simuler entièrement à l'échelle moléculaire à l'aide de méthodes accélérées de dynamique moléculaire. Ainsi nous présenterons une étude comparée de la transformation des deux principaux précurseurs de kérogène de type III, la cellulose et la lignine. Nous montrons que le chemin de décomposition suivi par le précurseur dans le diagramme de Van Krevelen (H/C vs O/C) est dans les deux cas en excellent accord avec les observations faites sur des kérogènes naturels [1] et avec des expériences de pyrolyse en conditions fermées [2]. Les modèles obtenus à l'équilibre sont correspondent aux modèles structuraux (Fig. 1) proposés pour des kérogènes matures [3]. En revanche, la formation de kérogène à partir de cellulose est plus complexe qu'à partir de lignine car elle nécessite une séparation de phase entre une phase macromoléculaire carbonée hydrophobe et un fluide extrêmement riche en eau, ce qui ne semble pas être le cas avec la lignine. De plus la quantité de méthane produite (à masse de précurseur équivalente) est significativement plus élevée (Fig. 2) avec la lignine qu'avec la cellulose.

References

[1] M. Vandenbrouck and C. Largeau, *Org. Geochem.* 38 (2007), pp 719-833.

[2] M. Monthieux, P. Landais and J.-C. Monin, *Org. Geochem.* 8 (1985) pp. 275-292.

[3] S. Behar and M. Vandenbroucke, *Org. Geochem.* 11 (1987), pp. 15-24.

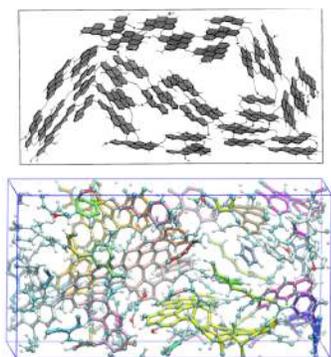


Figure 1 : Modèle de kérogène de type III en fin de catagénèse d'après Béhar et Vandenbroucke (haut) [1] et par simulation de décomposition de la cellulose (bas).

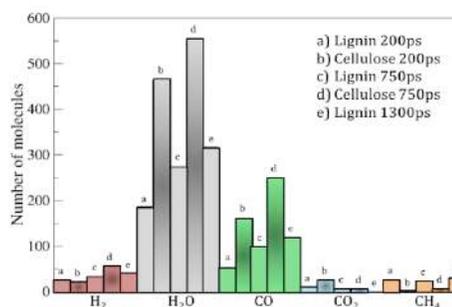


Figure 2 : Production de fluide par simulation de la décomposition de cellulose et lignine.

CROISSANCE PAR CVD A BASSE TEMPERATURE DE NANOTUBES DE CARBONE VERTICALEMENT ALIGNES SUR SUBSTRATS D'ALUMINIUM

F. Nassoy^{1,2}, M. Pinault¹, J. Descarpentries², C. Reynaud¹, M. Mayne-L'Hermite¹

1 NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif-sur-Yvette France;

2 NawaTechnologies, Chez STMicroelectronics, 190 avenue Célestin Coq-ZI, 13106 Rousset Cedex, France;

Cette communication traite de la croissance de nanotubes de carbone verticalement alignés (VACNT) sur aluminium par un procédé en une étape, à savoir le dépôt catalytique en phase vapeur assisté par aérosol ou CCVD d'aérosol. L'objectif est d'aboutir à un procédé continu pour fabriquer des électrodes de supercondensateur présentant un fort potentiel grâce à une surface spécifique élevée associée à la présence de VACNT, une anisotropie et une bonne conductivité électrique.

L'objectif premier de l'étude a donc été de développer la croissance de VACNT sur des substrats fins d'aluminium par CCVD d'aérosol. Cette méthode est bien contrôlée sur des substrats tels que l'acier inoxydable ou le quartz pour des températures de synthèse comprises entre 800 et 850°C et en utilisant des mélanges de précurseurs toluène/ferrocène [1-3]. Compte tenu de la température de fusion de l'aluminium d'environ 660 °C, la synthèse de VACNT sur aluminium nécessite une diminution significative de la température de croissance, mais à basse température, la décomposition des précurseurs catalytiques et carbonés couramment utilisés est insuffisante. Pour surmonter ce problème, la nature de la phase gazeuse a été modifiée en termes de précurseur carboné et de gaz porteur [2, 4]. Par conséquent, l'approche dans ce travail est d'abord d'identifier les paramètres de synthèse les plus pertinents pour atteindre la croissance de VACNT à une température aussi basse en utilisant des mélanges de précurseurs plus propices à la croissance à basse température. Les produits obtenus sont ensuite analysés par MEB, MET (voir figure 1), spectroscopie Raman, ATG, pour avoir des informations sur la morphologie et taille des nanotubes ainsi que sur la densité en NTC et sur la structure.

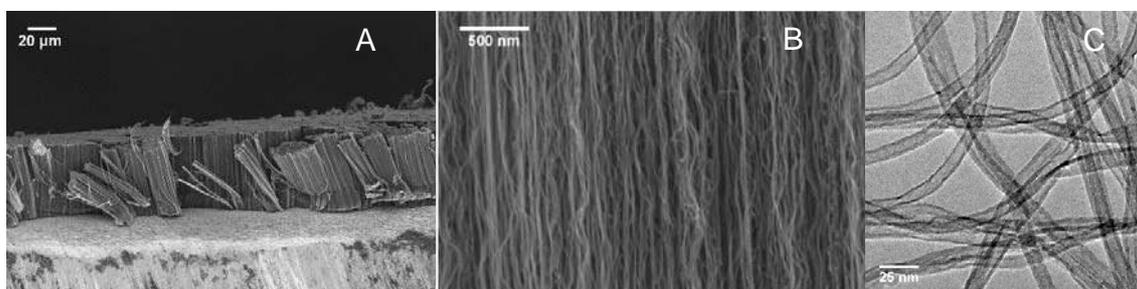


Figure 1 : Clichés de MEB (A,B) et MET (C) de VACNT obtenus suite à une synthèse pendant 20 min en utilisant des paramètres optimisés. Les clichés mettent en évidence la propreté et le fort degré d'alignement des nanotubes.

Les résultats mettent en évidence qu'il est possible d'obtenir à une température aussi basse que 580°C des tapis de nanotubes propres, longs et denses avec une vitesse de croissance de 5μm/min qui est au meilleur niveau de l'état de l'art. Ce résultat est obtenu en mettant en œuvre un procédé de CCVD thermique à partir de précurseurs sous forme aérosol qui permet une croissance en continu des VACNT et qui, par conséquent, se prête bien à une mise à l'échelle pour une production industrielle.

References

- [1] M. Pinault et al, *Nano Lett.*, 2005, 5, 2394
- [2] C. Castro et al, *Carbon*, 2013, 61, 585
- [3] M. Delmas et al, *Nanotechnology*, 2012, 23
- [4] M. R. Arcila-Velez et al, *Nano Energy*, 2014, 8, 9–16

CHARACTERIZATION OF FLEXIBLE FOAM MODIFIED WITH ACTIVATED CARBON

M. Medjahdi¹, N. Benderdouche¹, B. Bestani¹, L. Duclaux² and L. Rienert²

¹Laboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M), Abdelhamid Ibn Badis University, 27000, Mostaganem, ALGERIA

²Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME), University of Savoie - Mont Blanc, 73376, le Bourget du Lac Cedex, FRANCE

Nowadays, adsorption is recognized as one of the major significant separation processes amid the physical, biological, and chemical processes.

Activated carbon adsorption has been widely used for the purification of water and wastewater and for the treatment of numerous environmental problems. In this work, polyurethane (PU) foam-activated carbon (table 1) composites were synthesized (figure 1), by mixing of a number of well-defined ingredients such as, polyol and toluene diisocyanate, to produce a flexible foam of alveolar structure after polymerization reactions, and were characterized by several techniques such as Scanning Electron Microscopy (SEM), wettability analysis, Density (geometric measurement and measured by the Archimedes principle), Porosity, spectroscopic analysis (Infrared and Raman) and mechanical analysis (compression - decompression cycle).

The synthesized composite was used to remove crude oil, which is a source of environmental issues. The prepared monolith enabled the recovery of 96% of sorbed crude oil from the sorbent material by simple compressive force. This will allow repetitive use of the spongy material thus prepared, which may be very helpful for local economies.

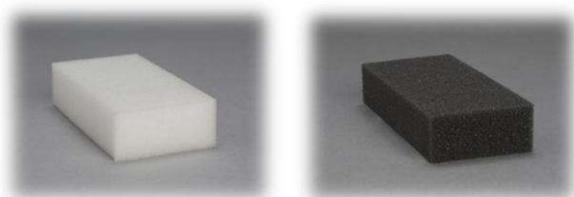


Figure 1 : PU foam and PU foam –activated carbon composites.

Table 1. Powder activated carbon Characteristics used.

Indice d'iode (mg/g)	816,05
Indice de bleu de Méthylène (mg/g)	297,3
pH au point Zéro de charge	6,45
Surface spécifique SBET (m ² /g)	1031
Surface spécifique disponible au bleu de méthylène SBM (m ² /g)	800

LOW-DENSITY CARBON NANOTUBE ELECTRICAL CABLES: OPTIMIZATION BY MECHANICAL PROCESSES

C.Miralaei^{1*}, S. Pailhès¹, H. Le Poche², S. Le Floch¹, R. Debord¹, A. San Miguel¹, J. Dijon², V. Pischedda^{1*}

¹Institut Lumière Matière (ILM), Université Claude Bernard Lyon 1, Bâtiment Brillouin, 10 rue Ada Byron
69622 Villeurbanne CEDEX, France

²CEA Liten, 17 Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France

CNT micro-wires are valued for their light-weight, electrical properties, chemical resistance, and flexibility. Potential markets include applications in smart textiles and implementations into the aerospace industry. Carbon nanotubes (CNTs) micro-wires can be produced by either wet- or dry-spinning methods. In wet-spinning, CNTs are dispersed in super-acid [1] which precludes any industrial scale-up due to harmful effluents. Our dry-spinning methods [2, 3] shows great promise for the drawing out of CNT yarns directly from grown CNT forests. The micro-wires (of 10 to 20 μm diameter and any desired length) [Fig. 1] are fabricated from CNTs, first grown onto a substrate and into a dense, vertically-aligned block through Chemical Vapor Deposition (CVD). The CNT “carpet” is then pulled and simultaneously twisted into a wire by a spinning machine. This approach circumvents the wet-spinning issues, produce wires with improved mechanical properties but up to now the achieved electrical performances are far below those achieved with wet spinning [1].

We are exploring the possibility to improve the electrical performance of dry spinning wires by mechanical densification and thermal treatment methods. By densifying, the space between CNTs decreases, and more connections between the CNTs are made. Our preliminary results show that densification increases conductivity by a factor of more than three, depending on the sample and the densification method used. We developed and optimized resistivity measurements based on the four probes technique well adapted to the microscale of the cables. This method allows us to accurately measure electrical resistance before and after each mechanical and thermal treatment.

References

- [1] N. Behabtu et al., *Science* 2013, vol. 339 pp. 182.
- [2] J. Dijon et al., *Nanotech.* 2014, vol. 3, pp.17.
- [3] N. Chiodarelli et al., *Carbon* 2013, vol. 60, pp.139

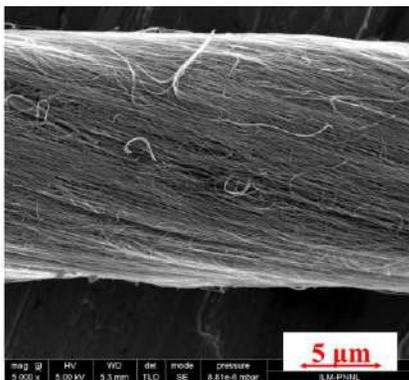


Figure 1: SEM image of a longitudinal section of a CNTs micro-wire.

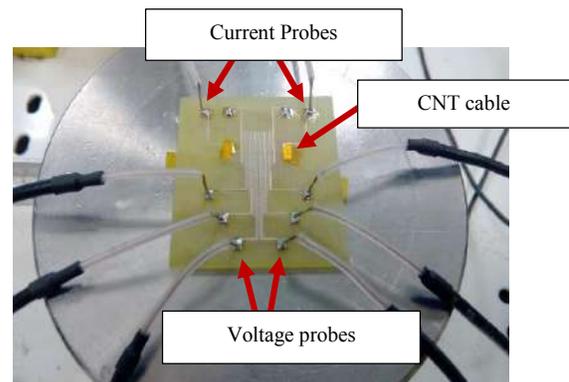


Figure 2: Resistivity measurement of wire laid on copper electrodes independent of each other. The resistivity of this sample is 3.2 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$.

Impact du traitement de vapo-thermolyse de pneus en fin de vie sur les propriétés structurales et texturales du noir de carbone récupéré (rCB)

Ludovic MOULIN^{a,b}, Elsa WEISS-HORTALA^b, Yannick SOUDAIS^b, Serge DA SILVA^a, Radu BARNA^b

^aAlpha Recyclage, 4, rue Jules Védrières, 31400 Toulouse, France

^bUniversité de Toulouse, IMT Mines Albi-Carmaux, CNRS, Centre RAPSODEE, 81013 Albi, France

Selon l'European Tyre Recycling Association (ETRA), près de 300 millions de pneumatiques en fin de vie sont à traiter en Europe chaque année [1]. Malgré les différentes possibilités de valorisation des pneumatiques usagés, environ 20% du gisement français n'est pas valorisé et aucune des voies disponibles aujourd'hui ne s'intéresse à la récupération du noir de carbone, constituant essentiel et à forte valeur ajoutée d'un pneumatique. La vapo-thermolyse actuellement industrialisée par ALPHA RECYCLAGE FRANCHE COMTÉ (ARFC), une variante innovante de la pyrolyse, utilise la vapeur d'eau surchauffée à pression atmosphérique et fournit une solution viable à la valorisation de pneus usagés. La charge carbonée récupérée en sortie du procédé, dont l'objectif est de se substituer aux noirs de carbone conventionnels dans l'industrie caoutchoutière en tant que charge de renfort alternative, aussi appelée « recovered Carbon Black » (rCB) d'après le tout nouveau comité ASTM* D36, est un produit à plus forte valeur ajoutée qu'un broyat de pneus.

ALPHA RECYCLAGE FRANCHE COMTÉ collabore avec le centre RAPSODEE de l'IMT Mines Albi dans le cadre du laboratoire commun MARVAPOL pour développer le procédé de vapo-thermolyse. Les essais sont réalisés à l'aide d'un réacteur pilote semi-continu de type cuve non agitée qui a été développé à travers de précédents travaux sur le traitement de composites à fibre de carbone [2,3]. Les échantillons traités durant cette étude se composent de caoutchoucs chargés de noir de carbone N330 et sont issus d'une formulation modèle de pneumatique de véhicule léger. La solution qui consiste à substituer un noir de carbone issu d'un procédé de fabrication conventionnel par un rCB issu du traitement par vapo-thermolyse au sein d'un produit élastomère repose sur la qualité de la charge récupérée et, en particulier, sur ses propriétés physico-chimiques (intrinsèques et de surface). Les conditions de traitement thermique du caoutchouc par pyrolyse ou vapo-thermolyse sont susceptibles de modifier les propriétés physico-chimiques de la charge de N330 récupérée. Cette étude vise à évaluer et mettre en avant, comparativement à la charge de N330 conventionnelle, les éventuelles modifications induites par ces différents procédés à travers une caractérisation spécifique des propriétés structurales et texturales de la charge récupérée. Pour ce faire sont réalisées respectivement des analyses par spectroscopie Raman (figure 1) et adsorption-désorption d'azote. Des analyses complémentaires sont aussi menées selon les normes ASTM en vigueur afin de répondre à une demande plus industrielle.

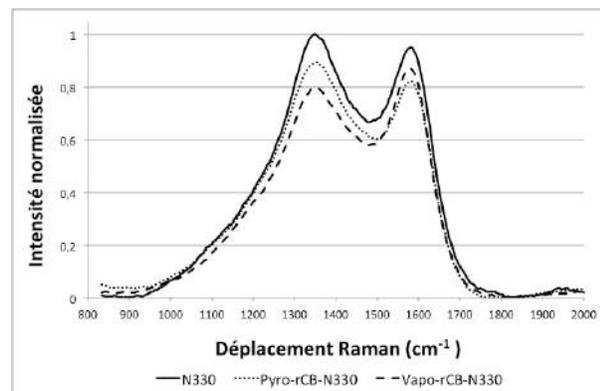


Figure 1: Spectres Raman normalisés des échantillons N330, Pyro-rCB-N330 et Vapo-rCB-N330

*American Society for Testing and Materials

Références

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

MICRO SUPERCAPACITORS PRODUCED BY NANOCARBONS FROM BIOGAS BY MICROWAVE PLASMA PROCESS

Kai Huang and Alain Penicaud*

Université de Bordeaux, Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP)-CNRS, UPR 8641, 33600 Pessac, France
(*email: penicaud@crpp-bordeaux.cnrs.fr)

Electrochemical double layer capacitors (EDLCs), as one kind of energy storage devices, have been the subject of numerous studies in recent years due to their high power density property.¹ Compared with batteries, charge/discharge process is very fast, without chemical reactions involved, in the double layer of electrolyte ions which form at the interface between electrolyte and electrode of active materials.

Carbon materials, due to their inexpensive and high surface-to-volume ratio properties, are favorable to supercapacitor studies. They are active carbons, carbide-derived carbons, onion-like carbons, carbon nanotubes, reduced graphene oxides and graphenes.² Carbon materials have also been applied on pseudocapacitors by using carbon/metal oxide, for examples, MnO_2 , SnO_2 and RuO_2 , improving the energy density close to battery.³ Capacitance of pseudocapacitors arises from both faradic redox reactions and the electrochemical adsorption/desorption of ions at the electrode/electrolyte interface. Therefore, metal oxides generally have much higher special capacitance compared with that of carbon materials for EDLCs.

To know the possibility of capacitor application for new nanocarbon materials, it is better to remain in the study of EDLCs to understand the pure physical charge/discharge process that happens at the material surfaces. Some researches on EDLCs were reported recently. EDLCs produced by onion-like carbons⁴ have small relaxation time constant of only 26 ms due to their fully accessible surface and the power density is in the range of 10^2 W/cm^3 . EDLCs based on reduced graphene oxide⁵ using methane-plasma treatment exhibit a high power density of 495 W/cm^3 .

Herein, we report a new class of nanocarbons (NC_{bio}) derived from biogas by using a cold microwave plasma process.⁶ NC_{bio} nanocarbons have turbostratic packing structure and their surface can be fully accessible by ions. EDLCs (Figure 1) using NC_{bio} nanocarbons ($\text{NC}_{\text{bio}}\text{-NCs}$) were fabricated by ink-jet printing on flexible substrates, PET and PI. EDLCs show extremely very good power density and their capacitances can be easily controlled. They thus represent sustainable, low cost, EDLCs with power densities up to 50 W/cm^3 .

References

- [1] J. R. Miller and P. Simon, *Science*, **2008**, *321*, 651.
- [2] P. Simon and Y. Gogotsi, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 1094.
- [3] Y. Wang, Y. Song and Y. Xia, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, *45*, 5925.
- [4] D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.-L. Taberna and P. Simon, *Nature Nanotech.*, **2010**, DOI:10.1038/nnano.2010.162.
- [5] Z. Wu, K. Parvez, X. Feng and K. Mullen, *Nature Commun.*, **2013**, DOI: 10.1038/ncomms3487.
- [6] F. Hof, K. Kampioti, K. Huang, C. Jaillot, A. Derre, C. Paukner, P. Poulin and A. Penicaud, *Carbon*, **2017**, *111*, 142.

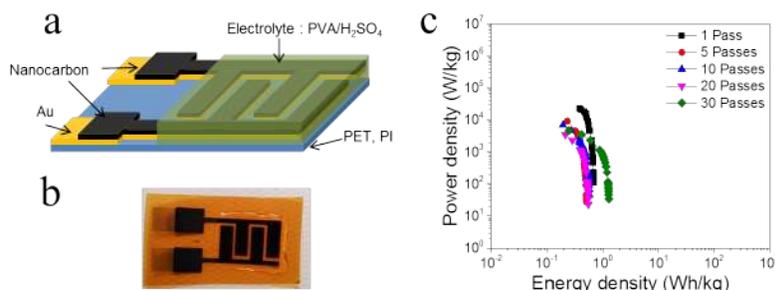


Figure 1 : (a) Scheme of micro supercapacitor produced from nanocarbons from biogas. (b) Picture of a printed micro supercapacitor on PI substrate. (c) Ragone plot of micro supercapacitors of different printing passes.

MODELISATION THERMOMECHANIQUE D'UN COMPOSITE C/C

A. Raude¹, G. Couégnat¹, O. Caty¹ and G. L. Vignoles¹

¹Laboratoire des Composites ThermoStructuraux, 3 allée de la Boétie, 33600, Pessac, FRANCE

Les composites carbone/carbone sont des matériaux haute performance qui possèdent d'excellentes caractéristiques mécaniques jusqu'à de très hautes températures et peuvent être ainsi utilisés comme matériaux de structure. Ils sont pour cela très employés dans les domaines de l'aéronautique et du spatial. Ces composites possèdent une architecture constituée de nappes de fibres de carbone stratifiées et aiguilletées, puis densifiées par une matrice de pyrocarbone. Afin de comprendre leur comportement, il est nécessaire de maîtriser les propriétés thermomécaniques du composite qui les forme, de la température ambiante jusqu'à de très hautes températures. Pour répondre à cet enjeu, le but de l'étude présentée est le développement d'un modèle numérique multi-échelle représentatif du composite carbone/carbone formant les disques de frein. Il sera thermomécanique et prendra notamment en compte l'endommagement initial du matériau.

Afin de mettre en place un modèle représentatif du composite carbone/carbone étudié, il est nécessaire de le caractériser morphologiquement. Le matériau possède trois échelles distinctes : l'échelle microscopique, caractéristique des constituants élémentaires ; l'échelle mésoscopique représentative de sa structure ; l'échelle macroscopique correspondant à celle de la pièce en elle-même. A l'échelle microscopique, la morphologie des fils formés de fibre de carbone et de matrice de pyrocarbone a été étudiée. A l'échelle mésoscopique, l'arrangement structural des plis et des fils d'aiguilletage a été analysé. Dans ces deux phases, l'endommagement initial du matériau a également été qualifié. L'ensemble de ces caractérisations réalisées, un modèle numérique multi-échelle a été mis en place (figure 1). A terme, il permettra d'obtenir les propriétés thermomécaniques du composite carbone/carbone étudié. Les propriétés thermomécaniques des constituants élémentaires (fibres [1] et matrices [2]) sont utilisées comme données d'entrée. La modélisation de l'endommagement initial du matériau est réalisée par le biais d'interfaces cohésives (CZM). A ce niveau de l'étude, celles-ci ont été implémentées avec des lois de comportement élastiques permettant de calculer les propriétés du matériau avec un fort endommagement ou au contraire non-endommagé, et ainsi d'encadrer les données expérimentales disponibles sur celui-ci [3].

Les perspectives de cette étude sont l'implémentation d'interfaces cohésives avec des lois représentatives de celles présentes dans le matériau (refermeture en température, frottement, ...). Ensuite, la simulation de la montée en température du matériau lorsqu'il atteint des températures de fonctionnement sera effectuée. La validation du modèle sera réalisée par la simulation d'essais macroscopiques qui seront comparés à des courbes d'essais disponibles dans la littérature [3] afin de vérifier que la représentativité du modèle par rapport au matériau étudié.



Figure 1 : Modèle numérique représentant le composite C/C

References

- [1] C. Sauder, J. Lamon, R. Pailler, « Thermomechanical properties of carbon fibers at high temperatures (up to 2000 °C) ». *Composites Science and Technology*, Vol. 62, pp. 499–504, 2002.
- [2] C. Sauder, J. Lamon, R. Pailler, « The tensile properties of carbon matrices at temperatures up to 2200 °C ». *Carbon*, Vol. 43, pp. 2054–2065, 2005.
- [3] C. Tallaron, « Comportement thermomécanique en présence ou non d'une entaille, sous régimes statique et dynamique, d'un composite multidirectionnel carbone-carbone ». Thèse INSA Lyon, 1996.

corresponding author : raude@lcts.u-bordeaux.fr

DELIMITATION DES DOMAINES CINETIQUES D'OXYDATION DU CARBONE

Matthieu ZANCANARO, Nathalie BERTRAND, Francis REBILLAT

Laboratoire des Composites Thermostructuraux, 3 allée de la Boétie, 33600 Pessac, France

L'utilisation de matériaux dans des applications à hautes températures sous atmosphère oxydante nécessite l'acquisition préalable de leurs lois cinétiques d'oxydation afin d'être capable d'évaluer leur durée de vie [1]. La détermination d'une loi cinétique exige de se placer dans des conditions environnementales où le mécanisme d'oxydation sera maintenu unique et la vitesse d'oxydation sera limitée par les réactions de surface.

Dans le cas du carbone, sa forte réactivité en milieu oxydant peut rendre difficile l'obtention de lois cinétiques fiables [2] ; un appauvrissement de la phase gazeuse en espèces oxydantes autour de l'échantillon associé à son oxydation peut apparaître et les vitesses d'oxydation deviennent alors limitées par la diffusion des espèces oxydantes dans la phase gazeuse. La pression partielle en oxygène en surface de l'échantillon devenant inférieure à celle introduite dans le milieu environnant, les valeurs des vitesses déterminées sont faussées par défaut. Ce travail se propose de délimiter les conditions environnementales permettant d'acquérir des lois cinétiques fiables dans un équipement d'Analyse Thermo Gravimétrique, ATG. Une modélisation complète des flux dans l'ATG a été réalisée afin d'obtenir par le calcul les conditions réelles environnementales au plus proche de l'échantillon (Figure 1) et de définir les conditions de basculement entre les régimes d'oxydation limités par : les réactions de surface et la diffusion en oxygène dans le milieu gazeux. L'approche expérimentale menée pour valider cette modélisation a été effectuée sur des fibres de carbone type ex-PAN. L'accord est excellent entre la limite calculée du domaine d'oxydation limité par les réactions de surface et le moment d'apparition d'un écart avec une loi cinétique de type Arrhenius obtenue expérimentalement. Une règle générale a pu être avancée pour guider dans le choix des conditions environnementales afin d'obtenir des lois cinétiques fiables.

References

- [1] R.Naslain, A.Guette, F.Rebillat, S.Le Gallet, F.Lamouroux, L.Filipuzzi And C.Louchet, J. Mater. Sci., 39 (2004), pp. 7303-7316.
 [2] P.L. Walker, F. Rusinko, L.G. Austin, Acad. Press. New-York, XI, (1959), pp. 133-217.

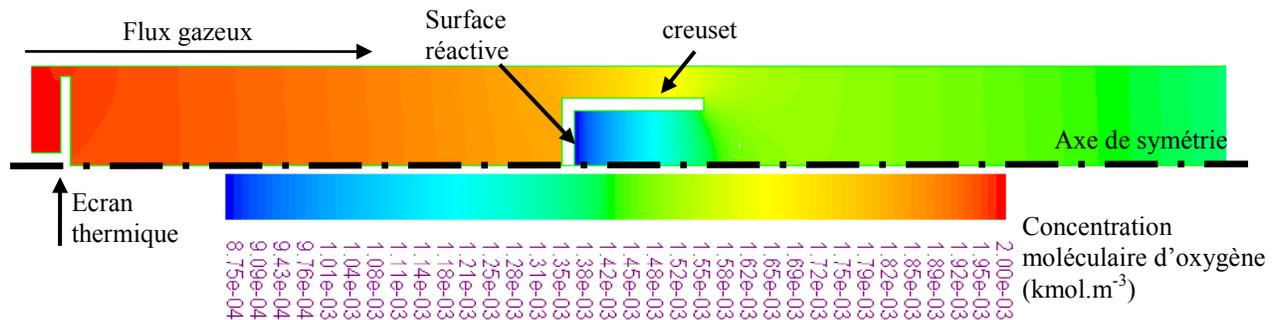


Figure 1 : géométrie 2D axis-symétrique d'une ATG avec un creuset cylindrique (9 mm diamètre interne and 11 mm haut), à $T=1073K$, un flux total de $2 L.h^{-1}$ avec $P_{O_2} = 20 kPa$, et une vitesse de consommation d'oxygène, $V_s = 7.6 \cdot 10^{-10} kmol.s^{-1}$: concentration moléculaire d'oxygène autour et dans le creuset.

ELABORATION DE FIBRES DE CARBONE A PARTIR DE PRECURSEUR NATUREL PAR ELECTROFILAGE

Julien ROMAN¹, Alain DERRE¹, Philippe POULIN¹

¹Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), UPR 8641, 33600 Pessac, FRANCE

Les fibres de carbone actuellement disponibles sont fabriquées à partir de dérivés pétroliers (PAN) et présentent des coûts élevés. Ainsi, l'élaboration de fibres de carbone à bas coût, via l'utilisation de précurseurs issus de la biomasse, semble être une alternative intéressante. La lignine figure parmi les précurseurs les plus prometteurs. Outre son abondance élevée et son faible coût, la lignine présente d'autres avantages comme un pourcentage carbone important ($\geq 60\%$) qui après traitement thermique donne un rendement carbone élevé, ce qui est indispensable pour l'application au domaine des matériaux composites. Ces dernières années, l'électrofilage est apparu comme une voie prometteuse pour la préparation de nouveaux matériaux fibreux à base de lignine. Malgré les avantages que procure l'utilisation de l'électrofilage et la possible utilisation d'un précurseur naturel bon marché comme la lignine, il y a à ce jour relativement peu d'études traitant de l'élaboration des fibres de carbone par électrofilage.

Dans ces études, les fibres précurseurs sont élaborées par voie solvant par le biais du procédé d'électrofilage. Le plus souvent, ces fibres sont constituées d'un mélange de lignine et d'un polymère, ce dernier servant de plastifiant pour assurer le filage de la lignine ^[1]. L'électrofilage permet par l'application de hautes tensions d'obtenir des nano fibres de polymères avec un diamètre qui varie typiquement de plusieurs dizaines de nanomètres (sous forme de mat) jusqu'à 1 mm dans le cas du tressage des nano fibres ^[2]. Avec de tels petits diamètres, les fibres vont alors présenter des propriétés supérieures à celles de grands diamètres. Généralement, une première partie consiste à réaliser la formulation du mélange polymère/lignine afin d'obtenir des nano fibres précurseurs uniformes après électrofilage. Les résultats montrent alors que le pourcentage massique total du mélange ainsi que la variation du ratio polymère/lignine affectent directement la morphologie des nano fibres. Dans un objectif de rendement carbone le plus élevé possible, les solutions de filage présentant un pourcentage massique maximal en lignine peuvent être privilégiées tout en conservant l'uniformité des fibres par l'ajout de polymère. Une seconde partie des études est dédiée à la transformation de la fibre précurseur en fibre de carbone. Le traitement thermique se décompose en deux étapes : la thermostabilisation oxydative ($T_{\text{thermostabilisation}} < T_g$) rendant infusible la lignine via sa réticulation ^[3] est suivie de la carbonisation des fibres ($T \approx 1000^\circ\text{C}$) sous atmosphère inerte. L'état de l'art des travaux réalisés sur la synthèse de fibres de carbone par le biais de l'électrofilage de la lignine sera détaillé.

Références

- [1] Kubo, S., and Kadla, J.F. (2003), *Biomacromolecules* 4, pp. 561–567.
- [2] *Macromol, Symp.* 127, pp. 141-150 (1998)
- [3] Braun, J.L., Holtman, K.M., and Kadla, J.F. (2005). *Carbon N. Y.* 43, pp. 385–394.

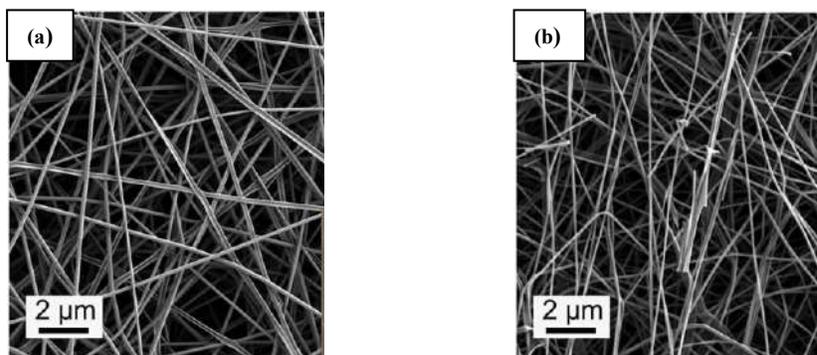


Figure : (a) Image MEB d'un mat de nano fibres précurseurs de lignine. (b) Image MEB d'un mat de nano fibres de carbone.

UTILISATION DES CARBONES POUR LA LUBRIFICATION : PARAMÈTRES CLÉS POUR LA RÉDUCTION DU FROTTEMENT

P. Thomas¹, R. Sellik¹, F. Begarin², M. Dubois³, K. Guérin³, J.L. Mansot², L. Romana¹

¹Groupe de Technologie des Surfaces et Interfaces (GTSI EA2432), Université des Antilles, Faculté des Sciences Exactes et Naturelles, Pointe à Pitre (FRANCE)

²Centre Commun de Caractérisation des Matériaux des Antilles et de la Guyane (C³MAG), Université des Antilles, Faculté des Sciences Exactes et Naturelles, Pointe à Pitre (FRANCE)

³Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Université Blaise Pascal, UMR-CNRS 6296, 63177 Aubière (FRANCE)

Les pertes d'énergie par frottement représentent entre 6 et 10% du PNB des pays industrialisés et l'usure associée 30% des causes d'avarie dans les applications mécaniques. La réduction de ces phénomènes constitue donc un enjeu économique important et participe aujourd'hui au programme de développement de technologies durables et d'utilisation rationnelle de l'énergie. Réduire le frottement et l'usure consiste à introduire entre les surfaces frottantes un lubrifiant (solide, liquide ou gazeux) dont le principal objectif est d'empêcher le contact direct entre les surfaces. En lubrification liquide, quatre régimes de lubrification sont identifiés (limite, mixte, élastohydrodynamique et hydrodynamique) selon les vitesses de déplacement relatif des surfaces, la viscosité du lubrifiant et la charge supportée par le contact [1-2]. Ces régimes de lubrification sont caractérisés par des épaisseurs de films lubrifiants, des coefficients de frottement et des usures associées différents. Le régime de lubrification le plus sévère, qui conduit aux coefficients de frottement les plus élevés et aux plus fortes usures, est le régime de lubrification limite caractérisé par de faibles vitesses de glissement, une charge élevée et un film lubrifiant inexistant ou d'épaisseur infinitésimale (quelques nanomètres). On le rencontre, par exemple, au niveau du contact segment / chemise, au point mort haut, dans les moteurs à combustion interne ou au démarrage dans les systèmes à engrenage. Un lubrifiant liquide actuel est donc composé d'une base (huile minérale ou de synthèse) à laquelle sont ajoutés des additifs améliorant ses propriétés physiques (améliorant d'indice de viscosité), ses propriétés chimiques (additifs détergents, dispersants, anti-oxydants, anti-corrosion...) et ses propriétés réductrices de frottement et d'usure (additifs réducteurs de frottement, additifs anti-usure).

Les additifs conventionnels (dithiophosphates ou dithiocarbamates de métaux de transition) utilisés en lubrification limite ont montré leur efficacité dans le cas de surfaces frottantes en alliages ferreux. Toutefois, ils deviennent inefficaces si les substrats sont peu réactifs. De plus, les surfaces subissent une usure importante lors de la période de formation du tribofilm (période d'induction). Ainsi, les nouvelles stratégies de lubrification utilisent des particules colloïdales en dispersion dans les lubrifiants. L'approche consiste à approvisionner le contact glissant en particules solides, susceptibles de constituer instantanément le film tribologique.

Les matériaux lamellaires sont généralement de bons candidats, leur structure en feuillets assurant de bonnes propriétés tribologiques. Ainsi, le graphite a longtemps été considéré comme le meilleur lubrifiant mais il devient abrasif en l'absence d'humidité, rendant son utilisation limitée. L'objectif de ce travail est d'identifier les paramètres clés conduisant à l'amélioration des propriétés réductrices de frottement des carbones. Un accent particulier est porté sur l'influence de la structure carbonée, en termes de morphologie, taille, (nano)structuration, porosité. L'influence de la modification de l'état de surface des particules par fluoration est également abordé [3].

References

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

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

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

COMPORTEMENT THERMO-MECANIQUE DES COMPOSITES CARBONE/CARBONE 3D: ROLE DES INTERFACES

A. Gillard^{1,2}, G. Couégnat³, O. Caty⁴, S. Jouannigot³, S. Chupin², G. L. Vignoles¹

¹Université de Bordeaux, LCTS, Pessac, 33600, FRANCE

²CEA/DAM/DMAT, Le Ripault, Monts, 37260 FRANCE

³CNRS, LCTS, Pessac, 33600, FRANCE

⁴Bordeaux INP, LCTS, Pessac, 33600, FRANCE

Les composites C/C 3D sont employés comme matériaux de protection thermique pour la rentrée atmosphérique d'objets spatiaux. Leur comportement thermomécanique (*i.e.* les propriétés mécaniques à diverses températures et l'expansion thermique) est un élément crucial du dimensionnement de ces objets ; or, il est particulièrement complexe, car le matériau est parcouru par nombre de décohésions et marqué par une grande hétérogénéité (figure 1a). Si ce comportement -- fortement endommageable en dehors des axes de tissage -- est connu depuis les années 1980 [1,2], les modèles appliqués jusqu'à maintenant restent éloignés des mécanismes réellement présents dans ce type de matériau. En d'autres termes, l'échelle du matériau n'a jamais réellement été reliée à l'échelle de ses constituants. Le travail présenté s'intéresse au comportement aux interfaces entre les différents constituants, aux différentes échelles. Avec des propriétés très variables avec la température, ces interfaces peuvent absorber certaines expansions thermiques, permettre des glissements, et causer de nombreux phénomènes non réversibles [3]. Des essais de caractérisation ont mis en avant divers mécanismes d'endommagement macroscopique du matériau liés à ces interfaces (figure 1b,c). Ils ont également apporté de grandes quantités de données, alimentant des modèles de simulation (figure 2b). Ces modèles ont permis de reproduire fidèlement les mécanismes de glissement observés sur des essais macroscopiques comme les tractions/compressions hors axe (figure 2) ou encore les essais de torsion.

Références

[1] M. Poss. Thèse, Université Pierre et Marie Curie (1982).

[2] Y. Rémond. Thèse, Université Pierre et Marie Curie (1984).

[3] H. Hatta, K. Goto, S. Ikegaki, I. Kawahara, M. S. Aly-Hassan and H. Hamada, J. Eur. Ceram. Soc. 25[4] (2005), pp. 535-542.

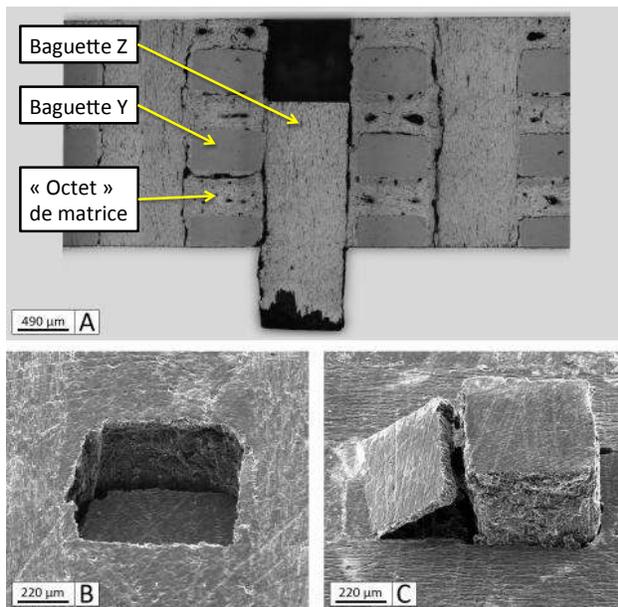


Figure 1 : A) Vue latérale du composite après un test de push-out sur baguette Z. B) Faciès de push-out en face avant ; C) Faciès de push-out en face arrière.

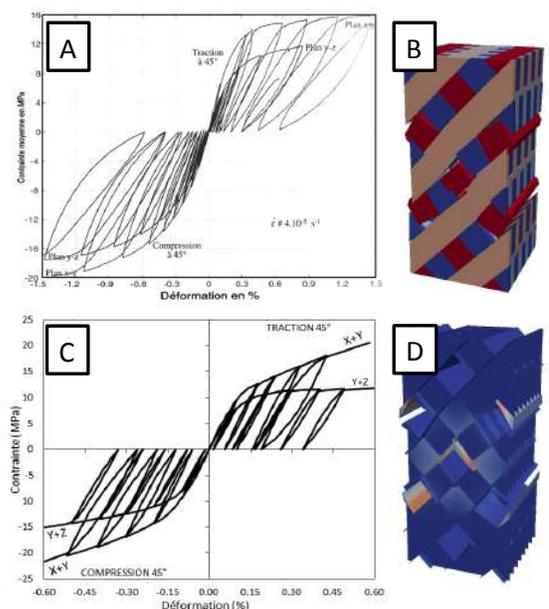


Figure 2 : A) Courbe expérimentale de traction hors axe [2] ; B) Modèle éléments finis du test ; C) courbes de comportement simulées ; D) visualisation du frottement aux interfaces

FIBRES DE CARBONE A BASE DE LIGNINE PAR LE FILAGE CONTINU A L'AIDE D'UN SOLVANT

V-S. Vo^{1,2}, C. Mercader³, A. Derré² and P. Poulin²

¹IRT Jules Verne, Bouguenais, 44340 Bouguenais, FRANCE

²Centre de recherche Paul Pascal, Pessac, 33600, FRANCE

³CANOE, Pessac, 33600, FRANCE

Les fibres de carbone (FCs) possèdent d'excellentes propriétés mécaniques et d'une densité relativement faible et sont donc utilisées comme matériaux de renforcement dans des structures aérospatiales, des matériels sportifs et des applications automobiles [1]... Actuellement, les FCs à haute performance sont produites principalement à partir de polyacrylonitrile (PAN). Cependant, le coût de ces FCs et les préoccupations environnementales au cours de sa fabrication stimulent la recherche sur les précurseurs issus de la biomasse. Dans ce contexte, l'utilisation de la lignine, le polymère aromatique le plus abondant dans la nature, pour la synthèse des FCs économiques visant aux applications structurelles telles que l'automobile et l'industrie a été largement étudiée [2-4].

Selon la littérature, le procédé le plus utilisée pour la fabrication de FCs à base de lignine est le filage à l'état fondu [5]. L'utilisation du filage continu à l'aide d'un solvant tels que filage par voie humide, voie sèche ou en gel, même si est peu abordée mais présente un grand intérêt grâce à sa forte adaptation au filage de certaines lignines infusibles et rapides à stabiliser et carboniser [6]. Cette communication résume les recherches récentes sur ces dernières techniques pour convertir la lignine en fibres précurseurs et FCs appropriées. Le rôle de divers type de lignine, des voies de filage de fibres et des conditions de procédé sur les propriétés mécaniques finales des FCs est brièvement synthétisé. L'objectif principal est ainsi de relever les défis techniques majeurs tels que la solubilité de lignine, la capacité à être filée, et la stabilisation des fibres pour leur carbonisation en FCs. De plus, les méthodes appliquées pour améliorer les conditions de procédées (purification, fractionnement, modification chimique des lignines ou mélange avec autres polymères), pour réduire le coût de production (traitement thermique, UV stabilisation) ainsi pour renforcer des propriétés mécaniques des FCs (utilisation des additives) sont aussi abordées.

References

- [1] J. Kadla, S. Kubo, R. A. Venditti, R. D. Gilbert, A. L. Compere and W. Griffith, Carbon, 2002, **40**(15): pp. 2913-2920.
- [2] K. Sudo and K. Shimizu, J. Appl. Polym. Sci. 1992, **44**(1): pp. 127-134.
- [3] S. Kubo and J. Kadla, J Polym Environ. 2005, **13**(2): pp. 97-105.
- [4] D.A. Baker, N.C. Gallego and F.S. Baker, J. Appl. Polym. Sci. 2012, **124**(1): pp. 227-234.
- [5] D.A. Baker and T.G. Rials, J. Appl. Polym. Sci. 2013, **130**(2): pp. 713-728.
- [6] A.A. Ogale, M. Zhang and J. Jin, J. Appl. Polym. Sci. 2016, **133**(45): pp. 43794

REACTIVITE DES BIOCHARS POUR L'EPURATION DE SYNGAS

M. Hervy¹, M. Ducouso¹, E. Weiss-Hortala¹, D. Pham Minh¹ and A. Nzihou¹

¹Université de Toulouse, Mines Albi, CNRS, Centre RAPSODEE, Campus Jarlard, Route de Teillet, 81013 Albi Cedex 09, FRANCE

La pyro-gazéification est utilisée de plus en plus largement pour la valorisation de la biomasse et des déchets de nature organique, produisant ainsi un vecteur énergétique appelé syngas (CO+H₂). Cependant, l'efficacité du procédé est limitée par la présence des sous-produits tels que le char, matrice carbonée concentrant une partie des métaux, et les goudrons. Une alternative à l'amélioration de la qualité et de la quantité du syngas est d'utiliser le char comme catalyseur pour le craquage des goudrons et/ou l'adsorption des polluants [1]. Les recherches menées dans notre équipe visent à une meilleure compréhension des propriétés physico-chimiques des chars et le lien entre ces propriétés et leur réactivité, afin de fonctionnaliser les surfaces. Les propriétés physico-chimiques impliquées dans la réactivité sont classées selon 4 familles : la porosité, la nature et la dispersion des métaux, les fonctions organiques oxygénées et la matrice carbonée. La fonctionnalisation des biochars consiste en la modification ciblée des propriétés chimiques de surface, ayant pour effet d'améliorer la réactivité de ces matériaux carbonés. Nous avons ainsi appliqué différents procédés de modification des chars et évalué cet impact sur les propriétés physico-chimiques d'une part, et la réactivité d'autre part [2, 3].

La production des biochars a été réalisée par pyro-gazéification au-delà de 700°C à partir de matériaux majoritairement carbonés (bois) ou hybrides organiques/métaux (bois enrichis en métaux, boues de floculation). Deux post-traitements ont été réalisés, l'activation pour augmenter principalement la surface spécifique ou l'oxygénation pour augmenter le nombre de sites oxygénés de surface. Les propriétés physico-chimiques ont été caractérisées en utilisant des analyses élémentaires pour la composition chimique, l'adsorption de gaz pour la surface spécifique (BET), la désorption programmée en température pour les fonctions oxygénées et enfin la combinaison de spectroscopie Raman et de microscopie électronique à transmission pour mieux décrire la matrice carbonée. La réactivité des biochars ainsi produits a été évaluée pour le craquage d'une molécule stable (méthane), des goudrons (éthylbenzène et benzène) et pour la fixation du H₂S. Ces différents résultats de réactivité ont été mis en relation avec les propriétés physico-chimiques des chars, des chars modifiés et des chars après leur mise en œuvre. L'impact des 4 grandes familles est résumé dans la Figure 1.

References

- [1] R. Moliner, I. Suelves, M. Lazaro, and O. Moreno, *Int. J. Hydrogen Energy*, 30 (2005), pp. 293–300.
[2] M. Ducouso, E. Weiss-Hortala, A. Nzihou and M.J. Castaldi, *Fuel*, 159 (2015), pp. 491-499.
[3] M. Hervy, S. Berhanu, E. Weiss-Hortala, A. Chesnaud, C. Gérente, A. Villot, D. Pham Minh, A. Thorel, L. Le Coq and A. Nzihou, *Fuel*, 189 (2017), pp. 88-97.

Propriétés	Craquage des goudrons	Adsorption H ₂ S
Métaux	<ul style="list-style-type: none">Catalysent le craquageHydroxyapatite réactive	<ul style="list-style-type: none">Ca et Fe favorisent l'élimination d'H₂S
Surface spécifique	<ul style="list-style-type: none">Grande surface de contact favorableMésoporosité limite la désactivation	<ul style="list-style-type: none">Grande surface de contact favorableMésoporosité favorise la réactivité
Groupes O	<ul style="list-style-type: none">Activent les réactions de décomposition	<ul style="list-style-type: none">Basiques : favorisent l'élimination d'H₂S
Matrice carbonée	<ul style="list-style-type: none">Turbostratique : réactive	<ul style="list-style-type: none">Turbostratique : réactive

Figure 1 : conclusions sur le lien entre les propriétés physico-chimiques des chars et la réactivité

Mardi 23 Mai 2017

8:20 – 8:50 Eric ANGLARET (Invité)

Etudes Raman d'encres de nanotubes et de graphènes monofeuillets

8:50 – 9:10 Raul ARENAL

Atomic configuration of functionalized carbon nanotubes probed via spatially-resolved EELS

9:10 – 9:30 Nawal BERRADA

Couplage ATG/magnétisme pour une caractérisation
fine des impuretés résiduelles dans les MWNTs

9:30 – 9:50 Marc MONTHIOUX

Nouveaux paradigmes pour l'exploitation des spectres de diffraction des rayons X de
matériaux graphéniques en cours de carbonisation/graphitisation

9:50 – 10:10 Silvana RADESCU et Vittoria PISCHEDDA

Ab initio and experimental studies of the structural
and vibrational properties of $(C_2F)_n$ and C_4F under pressure

10:10 – 10:40

Pause-Café

10:40 – 11:10 Anke KRUEGER (Invité)

Nanodiamond – a material for many applications

11:10 – 11:30 Pascal PUECH

Forte conductivité dans les fibres en nanotubes de carbone double paroi dopées à l'Iode
entièrement expliquée par l'activation de canaux de conduction

11:30 – 11:50 Alfonso SAN MIGUEL

Déformation radiale des nanotubes de carbone: au-delà de la mécanique du milieu continu

11:50 – 12:10 Yann MAGNIN

SWNT growth modes and selectivity studied by computer simulation

12:10 – 14:00

Déjeuner

14:00 – 14:20 Matthieu HOULLÉ

Industrial applications of CNTs: an overview of today's uses and future prospects

14:20 – 14:40 Vincent BOUCHIAT

Graphène en monocouches continues de grande surface.
Applications en électronique et dans le biomédical

14:40 – 15:00 Maxence FACHE

The force project: biobased, low-cost carbon fiber for a more intensive use of composites

15:00 – 15:20 Julia MESSNER

From "Eau de graphène" to Carbon Waters

15:20 – 15:40 Hubert THUILLIER

Développement de graphène et exemples d'applications industrielles

15:40 – 16:10

Pause-Café

16:10 – 16:40 Elsa WEISS (Invité)

MARVAPOL (Matériaux Avancés Recyclés par VAPOthermoLyse)

16:40 – 17:00 Benaouda BESTANI

Removal of remazol yellow dye by virgin and heat regenerated
activated carbon prepared from agricultural waste

17:00 – 17:30

Assemblée Générale

17:30 – 20:00

Visite du village ostréicole

20:00 – 20:30

Animation : Les Aciers au Carbone

20:30 – 21:50

Dîner

ETUDES RAMAN D'ENCRE DE NANOTUBES ET DE GRAPHENES MONOFEUILLETS

Fernando Torres-Canas^{1,2}, George Bepete², Camilo Zamora-Ledezma^{1,2},
Christophe Blanc¹, Carlos Drummond², Alain Pénicaud², Eric Anglaret¹

¹ Centre de Recherche Paul Pascal, UPR CNRS 8641, Pessac, France

² Laboratoire Charles Coulomb, UMR CNRS 5521, Université de Montpellier, Montpellier, France

Nous discutons les signatures Raman de nanotubes de carbone monofeuillets (*single-wall carbon nanotubes*, SWNT) et de feuillets de graphène monofeuillets (*single layer graphene*, SLG) dispersés dans l'eau (fig. 1) et leur origine physique. Les encres de SWNT sont stabilisées avec des tensio-actifs. Les études optiques dans le proche infrarouge permettent de mesurer simultanément le signal Raman et le signal de photoluminescence caractéristique des nanotubes dispersés à l'échelle individuelle (fig. 2, gauche). Le signal de PL est sensible à l'environnement diélectrique des nanotubes et permet d'étudier les interactions avec le tensio-actif [1]. A fortes concentrations, les SWNT forment des phases cristal liquide et l'étude de la polarisation des signaux Raman/PL conduit à la mesure du paramètre d'ordre orientationnel [2]. Les encres de SWNT peuvent être déposées par jet d'encre, les textures des dépôts et leur conductivité électrique dépendent de la concentration des encres [3].

Des encres de graphène SLG, baptisées "eau de graphène" peuvent être préparées sans tensioactif en dispersant des polyélectrolytes de SLG dans de l'eau dégazée [4]. Les signatures Raman des SLG dispersées dans l'eau sont voisines de celles des SLG suspendues dans l'air (fig. 2), avec des décalages modérés des bandes principales qui sont discutées en terme de dopage et de contraintes mécaniques [5]. Les défauts ponctuels observés sur les SLG dispersées dans l'eau peuvent être facilement éliminés par un recuit des dépôts à 800°C.

References

- [1] F. Torres-Cañas et al, J. Phys. Chem. C 119 (2015), pp. 703-709
- [2] C. Zamora-Ledezma et al, J. Phys. Chem. C 115 (2011), pp. 3272-3278
- [3] F. Torres-Cañas et al, Mat. Res. Exp. 4 (2016)
- [4] G. Bepete et al, Nature Chem. 9 (2016), pp. 347-352
- [5] G. Bepete et al, J. Phys. Chem. C 120 (2016), pp. 28204-28214

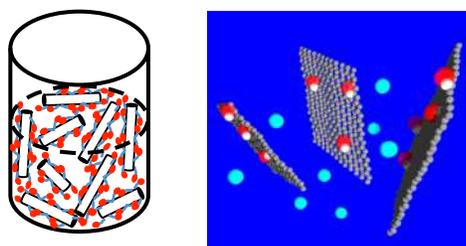


Figure 1 : représentations schématiques de SWNT (gauche [1]) et de SLG (droite [2]) en suspension dans l'eau

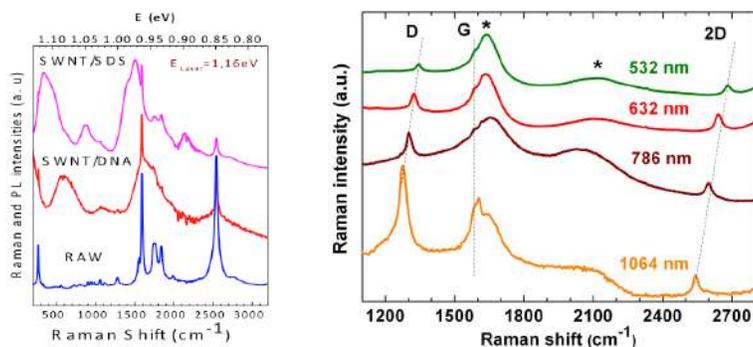


Figure 2 : spectres Raman typiques de SWNT (gauche) et de SLG (droite [5]) en suspension dans l'eau

ATOMIC CONFIGURATION OF FUNCTIONALIZED CARBON NANOTUBES PROBED VIA SPATIALLY-RESOLVED EELS

R. Arenal^{1,2}

¹Laboratorio Microscopias Avanzadas, INA, U. Zaragoza, 50018 Zaragoza - Spain

²Fundacion ARAID, 50018 Zaragoza - Spain

Functionalized carbon nanotubes (C-NT) have attracted much attention due to their very promising optoelectronic properties [1]. However, local studies of these hybrid systems are still challenging. Herein, we report a direct investigation at the atomic scale, of covalent and non-covalent functionalized (π -stacked and endohedral) single-walled CNTs, see Figure [2-3]. These studies have been developed via spatially-resolved EELS performed using a liquid-nitrogen holder (-170 °C) and at 80kV. We have examined the different chemical species present in the NTs, determined their average concentration as well as their spatial distribution within the walls and studied their chemical environment and bonding. For example, in the case of Fig. 1, these studies reveal the supramolecular organization of the organic moieties (here, iron-phthalocyanines), opening fascinating perspectives for optoelectronic applications of such nanosystems. All these aspects will be discussed in this contribution.

References

- [1] P. Ayala, R. Arenal, A. Loiseau, A. Rubio, T. Pichler, Rev. Mod. Phys. 82 (2010).
- [2] A. Setaro, M. Adeli, M. Glaeske, D. Przyrembel, T. Bisswanger, G. Gordeev, M. Weinelt, R. Arenal, R. Haag, S. Reich, Nature Comm. (2017).
- [3] R. Arenal, L. Alvarez, S. Campidelli, R. Le Parc, J.-L. Bantignies, submitted.
- [4] We acknowledge funding from the EU under Grant Agreement 696656 Graphene Flagship and the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2016-79776-P).

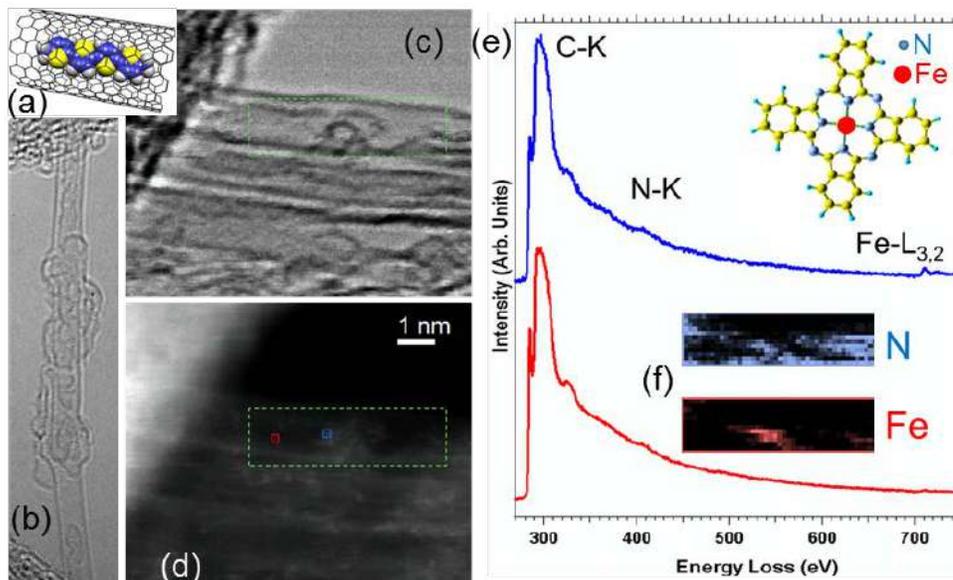


Figure 1: (a) Atomic-sketch showing the supramolecular order of the iron-phthalocyanine (Fe-Pc) moieties within a single-walled nanotube (SWNT). (b) HRTEM micrograph of a filled SWNT. (c)-(d) BF- and HAADF-STEM images of a bundle of filled SWNT. A 24x12 SPIM-EELS has been recorded in the green marked area on one of these NT. (e) EEL spectra extracted from the squared regions marked in Fig. 1(d). They correspond to 4 EEL spectra each of them. C-K, N-K and Fe-L_{2,3} edges are clearly seen. (f) N and Fe elemental maps. Inset, atomic-sketch of a Fe-Pc (a Fe atom is surrounded by 4 pyrrolic-like subunits).

COUPLAGE ATG/MAGNETISME POUR UNE CARACTERISATION FINE DES IMPURETES RESIDUELLES DANS LES MWCNTS

N. Berrada¹, C. Bellouard¹, M. Houille², J. Gleize³, J. Ghanbaja¹, A. Desforges¹, B. Vigolo¹

¹Institut Jean Lamour, Université de Lorraine, 54506 Vandoeuvre-Lès-Nancy, FRANCE

²Nanocyl SA, 4, rue de l'essor, 5060 Sambreville, BELGIQUE

³LCP-A2MC, Université de Lorraine, 57000 Metz, FRANCE

Au centre de nombreuses études depuis leur découverte, les nanotubes de carbone ont attiré l'attention de nombreux chercheurs impressionnés par les propriétés exceptionnelles de ces nanomatériaux et par leur potentiel d'application dans divers domaines (électronique, mécanique, médecine...). Cependant, à l'issue de la synthèse par voie CVD, une méthode importante pour la production en masse, les nanotubes sont impurs. En effet, cette technique utilise des catalyseurs (Fe, Co) qui demeurent dans ces matériaux finaux. Ces impuretés, même à l'état de traces, altèrent les propriétés intrinsèques des nanotubes et peuvent être néfastes pour certaines applications telles les batteries. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre une technique de purification. Les méthodes classiquement utilisées s'effectuent en voie liquide par le biais d'une oxydation et/ou d'un traitement acide. Malheureusement, bien que ce type de techniques élimine les différentes impuretés, les inconvénients sont nombreux : multi-étapes, chronophage, faible sélectivité et attaque des nanotubes. C'est pourquoi, au laboratoire, nous avons mis en place un processus de purification alternatif en phase gaz utilisant du dichlore. C'est une technique prometteuse puisqu'elle est mono-étape, simple et conserve la qualité structurale des tubes [1]. Nous l'avons appliquée à des nanotubes multi-parois (MWCNT) industriels provenant de la société Nanocyl S.A.

Il est difficile de caractériser finement ces échantillons purifiés notamment pour la détermination de la nature et de la quantité d'impuretés [2]. D'ailleurs, dans le cadre de ce colloque, après avoir présenté brièvement la méthode de purification et les caractérisations classiques, nous discuterons plus particulièrement de la complémentarité entre le magnétisme et l'analyse thermo-gravimétrique (ATG). En limite de détection de l'ATG, l'apport du magnétisme est intéressant puisqu'il permet de connaître la nature des résidus magnétiques et leur quantification précise. Ainsi, les mesures d'aimantation effectuées sur l'échantillon brut montrent la coexistence d'un signal de grains superparamagnétiques/ferromagnétiques à température ambiante avec celui de moments paramagnétiques ou désordonnés à basse température. Après purification, 99,6 % des grains ferromagnétiques ont disparu. Les impuretés magnétiques restantes sont essentiellement paramagnétiques : Fe (III) ou Co(II) et dont la concentration est inférieure à 500 ppm.

References

[1] A. Desforges, A. Vieira Bridi, J. Kadok, E. Flahaut, F. Le Normand, J. Gleize, C. Bellouard, J. Ghanbaja, B. Vigolo, *Carbon* 2016, pp. 292-303.

[2] C. Bellouard, G. Mercier, S. Cahen, J. Ghanbaja, G. Medjahdi, J. Gleize, G. Lamura, C. Hérold, B. Vigolo, *J. Magn. Magn. Mater* 2016, pp. 39-48.

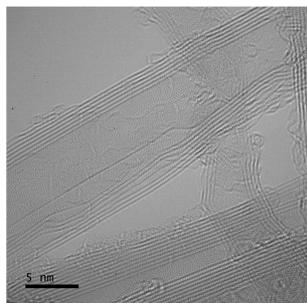


Figure 1 : image MET MWCNTs purifiés

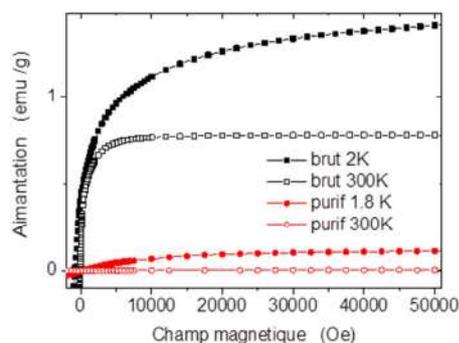


Figure 2 : mesures d'aimantation des MWCNTs

NOUVEAUX PARADIGMES POUR L'EXPLOITATION DES SPECTRES DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE MATERIAUX GRAPHENIQUES EN COURS DE CARBONISATION/GRAPHITATION

A. Dabrowska,^{1,2} N. Ratel-Ramond,¹ P. Weisbecker,³ P. Puech,¹ and M. Monthieux¹

¹Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES), UPR-8011 CNRS, Université de Toulouse, BP 94347, 31055 Toulouse, FRANCE

²University of Warsaw, Laboratory of Nanomaterials Chemistry and Physics, Varsovie, POLOGNE

³Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS), UMR-5801 CNRS, Université de Bordeaux 1, CEA, SAFRAN, 33600 Pessac, FRANCE

Lors de son traitement thermique croissant de $\sim 1000^\circ\text{C}$ à $\sim 2800^\circ\text{C}$, il est considéré qu'un précurseur carboné graphitable passe progressivement de la structure turbostratique à la structure graphitique à partir d'une température de l'ordre de 2000°C , qui définit donc le seuil de passage des mécanismes de carbonisation aux mécanismes de graphitisation. Il résulte de cela une évolution complexe des spectres de diffraction des rayons X, du fait de la présence concomitante de pics de diffraction à profils symétriques (Gaussiens) et de bandes asymétriques, du déplacement en 2θ de certains pics, de l'apparition de nouveaux pics consécutivement à l'établissement de l'ordre tridimensionnel, et de la transformation progressive des bandes asymétriques en pics symétriques. La complexité est accrue par le fait que les réflexions caractéristiques se répartissent sur une large gamme en 2θ (au-delà de 80° , pour une cathode en cuivre), rendant leur profils sensibles à la courbure de la sphère d'Ewald.

Il est par ailleurs établi que les propriétés des solides graphéniques sont étroitement dépendantes des dimensions des domaines cohérents (ou cristallites, c'est à dire des domaines parfaits, séparés les uns des autres par des défauts), en particulier leur dimension latérale L_a . Il est donc important d'estimer ces dimensions, ce que les lois notamment établies par Scherrer permettent en principe de faire à partir de l'exploitation quantitative des spectres de diffraction X. C'est ce qui est tenté depuis les années '40, de Warren [1] à, par exemple, Loeh *et al.* [2]. Cependant, la complexité susmentionnée des spectres et de leur évolution obligent à des calculs tout aussi complexes, ainsi qu'à certaines hypothèses afin de simplifier le problème.

De notre point de vue, ces contraintes au parfum d'oxymore faites de complexité et de simplification ont fini par conduire à ignorer certaines des réalités physiques associées à ce qui se passe véritablement dans le matériau. Nous avons donc tenté de réintroduire ces réalités dans les hypothèses présidant à l'exploitation des spectres, en nous basant sur l'exemple d'une série complète en traitement thermique croissant d'un matériau de référence comme le brai de goudron de houille (*GFEC-1*), et de quelques échantillons d'une série de coke d'anthracène. L'exploitation basée sur nos nouveaux paradigmes [3] est comparée à une exploitation "traditionnelle".

References

[1] B. E. Warren, *Phys. Rev.* 59 (1941), pp. 693-698.

[2] M. O. Loeh, F. Badaczewski, K. Faber, S. Hintner, M. F. Bertino, P. Mueller, J. Metz and B. M. Smarsly, *Carbon* 109 (2016), pp. 823-835.

[3] T. S. Kuhn, *La structure des révolutions scientifiques*, Flammarion, Paris (1970).

AB INITIO AND EXPERIMENTAL STUDIES OF THE STRUCTURAL AND VIBRATIONAL PROPERTIES OF $(C_2F)_n$ AND C_4F UNDER PRESSURE

S. Radescu^{1*}, V. Pischedda², M. Dubois³, N. Batische³, F. Balima⁴ and C. Cavallari⁴

¹IMN, Universidad de La Laguna, 38205 Tenerife, SPAIN

²ILM, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, 69622, Villeurbanne, FRANCE

³ICCF, Université Blaise Pascal, UMR CNRS 6296, 63177, Aubière, FRANCE

⁴ICMCB-CNRS, 33608 Pessac, France; 5 ESRF, 38043, Grenoble, FRANCE

In this talk we explore the structural, electronic, and vibrational properties of graphite-fluoride C_4F and poly(dicarbon monofluoride) $(C_2F)_n$ under compression up to 40 GPa by means of ab initio calculations performed within the framework of the density functional theory (DFT) performed with the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP). A variety of types of fluorinated carbon compounds exists, exhibiting bond character which ranges from the sp^3 hybridization observed in bulk to the sp^2 -hybridization associated to the planarity of carbon sheets in graphene-like structures, as well as mixed sp^2 - sp^3 hybridization [1,2]. We have undertaken an analysis of both C_4F and $(C_2F)_n$ fluorinated compounds, considering in particular two structures with $(C_2F)_n$ stoichiometry and sp^3 and sp^2 - sp^3 hybridization types, respectively, whereas for the C_4F stoichiometry we have considered the fluorine intercalation in which the F atoms bind at single-sided fluorinated and double-sided fluorinated positions. We have carried out a study of the relative stabilities of the different proposed structures for both compounds and further report the evolution with pressure of their phonon modes at the center of its Brillouin zone, which can be useful in characterization experiments. Our calculated electronic properties for the sp^2 - sp^3 -type and the sp^3 -type compounds for the same $(C_2F)_n$ stoichiometry are quite different and suggest possibilities for reversible engineering of the band-gap with implications in the conductivity of graphite fluorides [3]. In our vibrational study we can observe the graphite-like sp^2 character in the behavior of sp^2 - sp^3 $(C_2F)_n$. Due to the lamellar structure of the samples, under application of pressure to C_4F (sp^2) the effect of strain (isotrope, biaxial in plane and out of plane) needs to be considered. In order to study the effect of anisotropic and isotropic deformation on the crystal properties we have considered full straintronic application. Around 10 Gpa we find that the structure becomes dynamically unstable, with a soft mode related to a possible elastic instability of the crystal along high symmetry directions, which correlates with changes in the C-F and C-C bond lengths. [4] The theoretical results are in good agreement with in-situ high pressure data obtained from Raman spectroscopy and X-ray diffraction experiments on $(C_2F)_n$ and C_4F samples [3,4].

References

- [1] Sato Y, Itoh K, Hagiwara R, Fukunaga T, Ito Y. *Carbon*. 2004; 42(15):3243–9.
- [2] Han SS, Yu TH, Merinov BV, van Duin ACT, Yazami R, Goddard WA. *Chem Mater*. 2010; 22(6):2142–54.
- [3] Pischedda V, Radescu S, Dubois M, Batische N, Balima F, Cavallari C and Cardenas L. *Carbon*. 2017; 114: 690-9
- [4] Pischedda V, Radescu S, Dubois M, Batische N, Balima F, Cavallari C. (*to be published*).

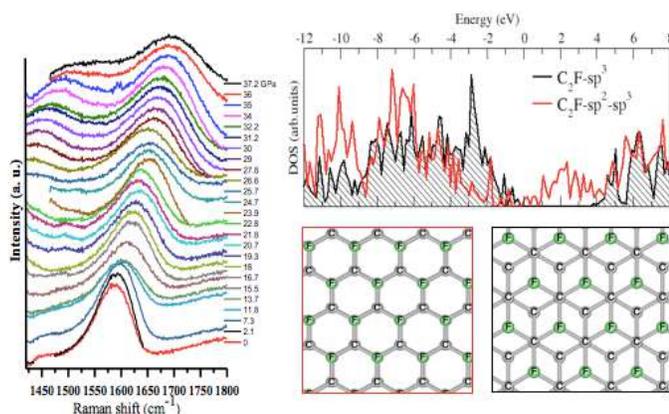


Figure 1: (left) Raman shifts of a $(C_2F)_n$ sample in the compression cycle; (right) structure plots (in projection) and electronic density of states for both C_2F - sp^2 - sp^3 and C_2F - sp^3 .

NANODIAMOND – A MATERIAL FOR MANY APPLICATIONS

A. Krueger¹

¹Julius-Maximilians-University Würzburg, 97074, GERMANY

The discovery of molecular allotropes of carbon has brought a paradigm change in the way we see this ubiquitous element. Beginning with fullerenes and carbon nanotubes the story continued with diamondoids, nanoscale diamond particles and carbon onions. These nanoscale objects show a distinct reactivity that is completely different from the relative inertness of the bulk carbon materials graphite and diamond. Thus, the materials can be tailored for a multitude of applications in fields such as mechanically strong composites, electronics, energy storage, catalysis, biomedicine, sensing, imaging etc.

In this presentation the surface reactivity of nanodiamond and related materials will be discussed in detail. Depending on the production method and surface treatment diamond exhibits an initially oxidized, hydrogenated or reconstructed (i.e. covered with sp²-carbon) surface that is accessible for a variety of organic reactions.^[1]

These transformations include conventional coupling chemistry using peptide ligation or click reactions as well as techniques such as cycloadditions, arylation of extended π -systems or methods derived from fullerene chemistry.^[2,3]

Taking all experimental evidence into consideration the diamond nanoparticle can be seen as a conventional organic compound that is neither inert nor different from other carbon-rich hydrocarbons with sp³-hybridized carbon atoms.

The surface of diamond can be functionalized with complex organic moieties possessing a biological function.

Saccharide-modified nanodiamond is an efficient tool for the detection and removal of pathogenic bacteria.^[4] Drugs immobilized on nanoscale diamond exhibit increased uptake and improved efficacy in cell and animal studies.^[5]

The diamond can act as a non-bleaching, non-blinking label for imaging in biological environments using the inherent fluorescence of lattice defects such as the NV or SiVcenter.^[6] These defects enable the construction of nanoscale magnetometers and can be used in a variety of quantum applications.^[7]

Further applications of surface modified nanodiamond include biocompatible composite materials, surface coatings, catalysis, energy storage and chromatography.^[8]

- [1] A. Krueger, D. Lang, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 890-906.
- [2] G. Jarre, Y. Liang, P. Betz, D. Lang, A. Krueger, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 544-546.
- [3] a) T. Meinhardt, D. Lang, H. Dill, A. Krueger, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 494-500; b) Y. Liang, M. Ozawa, A. Krueger, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2288-2296; c) P. Betz, A. Krueger, *Chem. Phys. Chem.* **2012**, DOI: 10.1002/cphc.201101050; d) C. Fessele, S. Wachtler, V. Chandrasekaran, C. Stiller, T. K. Lindhorst, A. Krueger, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *25*, 5519-5525.
- [4] M. Hartmann, P. Betz, Y. Sun, S. N. Gorb, T. K. Lindhorst, A. Krueger, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6485-6492.
- [5] G. Dördelmann, T. Meinhardt, T. Sowik, A. Krueger, U. Schatzschneider, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11528-11530.
- [6] F. Neugart, A. Zappe, F. Jelezko, C. Tietz, J.-P. Boudou, L. Lu, A. Krueger, J. Wrachtrup, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3588-3591
- [7] a) G. Balasubramanian, I. Y. Chan, R. Kolesov, M. Al-Hmoud, J. Tisler, C. Shin, C. Kim, A. Wojcik, P. R. Hemmer, A. Krueger, T. Hanke, A. Leitenstorfer, R. Bratschitsch, F. Jelezko, J. Wrachtrup, *Nature* **2008**, *455*, 648-651; b) L. Liebermeister, F. Petersen, A. v. Münchow, D. Burchardt, J. Hermelbracht, T. Tashima, A.W. Schell, O. Benson, T. Meinhardt, A. Krueger, A. Stiebeiner, A. Rauschenbeutel, H. Weinfurter, M. Weber, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 031101; c) J. Benedikter, H. Kaupp, T. Hümmer, Y. Liang, A. Bommer, C. Becher, A. Krueger, J. M. Smith, T. W. Hänsch, D. Hunger, *Phys. Rev. Applied*, **2017**, *7*, 024031
- [8] A. Krueger, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 12571-12578; .

FORTE CONDUCTIVITE DANS LES FIBRES EN NANOTUBES DE CARBONE DOUBLE PAROI DOPEES A L'IODE ENTIEREMENT EXPLIQUEE PAR L'ACTIVATION DE CANAUX DE CONDUCTION

Ahmed Zubair,¹ Damien Tristant,² Chunyang Nie,² Dmitri E. Tsentlovich,¹ Robert J. Headrick,¹ Matteo Pasquali,¹ Junichiro Kono,¹ Emmanuel Flahaut,² Marc Monthieux,² Iann C. Gerber,² and Pascal Puech,²

¹ Université de Rice, Houston, USA

² Université de Toulouse (CEMES, CIRIMAT, LPCNO), France

Une conductibilité électrique proche de celle du cuivre a été obtenue avec des fibres composées de nanotubes de carbone dopés à l'iode [1]. Habituellement, les ions polyiodures sont considérés comme étant à l'origine du dopage, mais les raisons des grandes valeurs de conductivité observées n'ont pas été discutées [1]. En utilisant la spectroscopie Raman, nous avons quantitativement déterminé le niveau de dopage selon une méthode que nous avons déjà appliquée au cas de l'acide chlorosulfonique [2] et estimé le nombre de canaux conducteurs. Le déplacement du niveau de Fermi obtenu ne peut pas être compris en considérant seulement les ions tri- et penta-iodure, contrairement à ce que suppose la littérature. Nous avons donc calculé par *ab-initio* différentes configurations (voir figure 1) pour voir quelles espèces pouvaient exister. Les résultats obtenus arrivent à la conclusion que le fort niveau de dopage expérimentalement mis en évidence nécessite la présence de différentes espèces comme des atomes d'iode isolés. Cette hypothèse est validée par des observations en microscopie électronique par transmission à haute résolution qui ont démontré la présence d'atomes I isolés associés aux nanotubes, ce qui prouve que la dissociation du di-iode est possible.

References

[1] 2Y. Zhao, J. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, and E. V. Barrera, *Sci. Rep.* 1 (2011).

[2] D. Tristant, A. Zubair, P. Puech, F. Neumayer, S. Moyano, R. J. Headrick, D. E. Tsentlovich, C. C. Young, I. C. Gerber, M. Pasquali, J. Kono, and J. Leotin, *Nanoscale* 8, 19668 (2016).

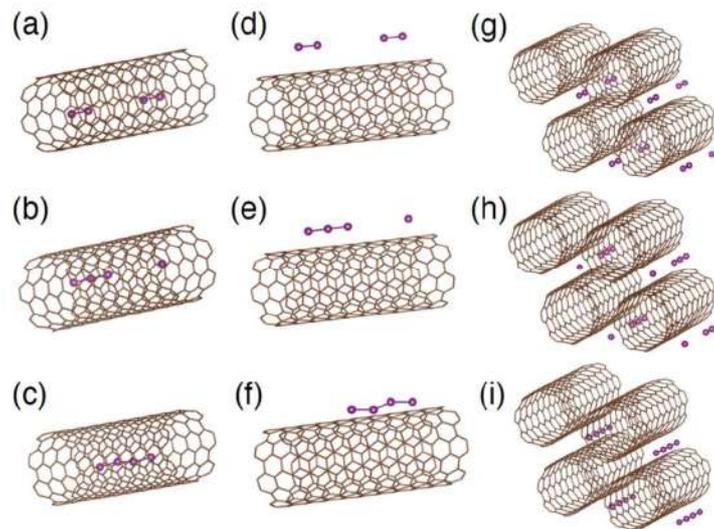


Figure 1 : exemple de configurations testées pour évaluer le transfert de charge des nanotubes vers l'iode.

DEFORMATION RADIALE DES NANOTUBES DE CARBONE : AU DELA DE LA MECANIQUE DU MILIEU CONTINU

S.D. Silva Santos¹, A. Stolz¹, R.S. Alencar^{1,2}, W. Cui¹, A. Torres-Dias^{1,2}, T. Cerqueira^{1,3}, C. Bousige¹, D. Machon¹, S. Botti³, M. Marques⁴, M.A. Hartmann⁵, Y. Sun⁶, Ch. Laurent, A.G. Souza Filho², C. Journet⁷, D.J. Dunstan⁶ et A. San-Miguel¹

¹Université de Lyon, Institut Lumière Matière, CNRS, France

²Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brazil

³Institut für Festkörpertheorie und -optik, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Germany

⁴Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, Germany

⁵Faculty of Physics, University of Vienna, Austria

⁶School of Physics and Astronomy, Queen Mary University of London, UK

⁷Université de Lyon, Laboratoire Multimatériaux et Interfaces, CNRS, France



Figure 1. Pression d'effondrement radiale normalisée définie par $P_N = P_e \phi^3$ en fonction du diamètre du nanotube de carbone.

En effet pour des nanotubes à paroi simple avec ϕ inférieur à ~ 1 nm, la discrétisation des constantes élastiques donne lieu à une réduction de la pression d'effondrement. La combinaison des calculs (DFTB, Monte Carlo) et des expériences de spectroscopie Raman résonante nous permet d'établir également une limite de stabilité de nanotubes non supportés de $\phi_m \sim 0.45$ nm. Des nanotubes non effondrés avec $\phi < \phi_m$ ont été observés, mais toujours inclus dans des structures de support ou greffés sur d'autres structures. En augmentant le diamètre, les nanotubes à simple paroi voient leur bilan énergétique modifié par les interactions de van der Waals internes ou externes. Cette contribution modifie également la pression d'effondrement radial et conduit également à une limite haute dans le diamètre de stabilité d'un nanotube de carbone, ϕ_M , qui peut varier fortement suivant l'environnement du nanotube. La Fig. 1 montre l'allure générale de la pression d'effondrement normalisée définie par, $P_N = P_e \phi^3$. Ce diagramme permet de visualiser les écarts par rapport au résultat de la mécanique des milieux continus qui est représenté par une droite horizontale. Notre étude sur des nanotubes avec un nombre de parois inférieur à 4 indique une conservation approximative de ces conclusions en remplaçant le diamètre, ϕ , par le diamètre du tube le plus interne.

En fonction de la densité de molécules à l'intérieur du tube on peut observer également une modification de la pression de déformation radiale des tubes allant d'une légère diminution pour des faibles taux de remplissage à de très fortes augmentations. Les expériences et les calculs sont unanimes sur ce dernier point.

References

- [1] M. Lévy, J. Math. Pures Appl. 10 (1884) pp 5.
- [2] A. Torres-Dias, S. Cambré, W. Wenseleers, D. Machon, A. San-Miguel, Carbon 95 (2015) pp442-451.
- [3] W. Cui, T. F. T. Cerqueira, S. Botti, M. A. L. Marques, A. San-Miguel, Phys. Chem. Chem. Phys. 18 (2016) pp 19926-19932.

SWNT GROWTH MODES AND SELECTIVITY STUDIED BY COMPUTER SIMULATION

Y. Magnin¹, C. Bichara¹, H. Amara² and F. Ducastelle²

¹CINaM CNRS-Aix-Marseille Université, 13288, FRANCE

²LEM ONERA-CNRS, 92322, Châtillon, FRANCE

We use computer simulation [1, 2] to address important issues about 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 NP during SWNT synthesis. Detailing carefully the energetic of SWCNTs on Nps, we show that length and diameter of SWCNT can be controlled by the carbon concentration in the catalyst. This behaviours are supported by experimental results [3, 4] and Ni-C nanoparticle phase diagrams [5]. Based on DFT data and a thermodynamical model, we finally discuss our current understanding about chirality distributions obtained experimentally and possible ways to control SWCNT chiralities during the synthesis.

References

- [1] H. Amara et al., Phys. Rev. B 79 (2009), pp. 014109.
- [2] J.H. Los et al., Phys. Rev. B 84 (2011), pp. 085455.
- [3] M.-F. Fiawoo et al., Phys. Rev. Lett. 108 (2012), pp. 195503.
- [4] M. He et al., Carbon 113, pp. 231
- [5] Y. Magnin et al., Phys. Rev. Lett. 115 (2015), pp. 205502.

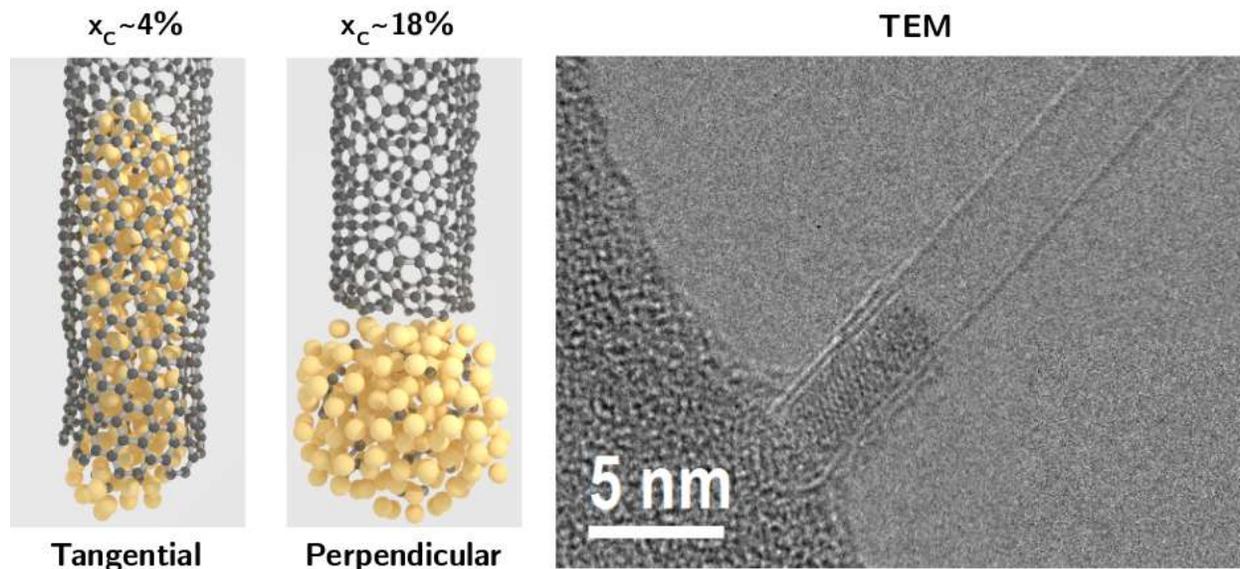


Figure 1 : Tangential & perpendicular growth modes depending on carbon concentration in the catalyst

INDUSTRIAL APPLICATIONS OF CNTS: AN OVERVIEW OF TODAY'S USES AND FUTURE PROSPECTS

M. Houllé¹

¹Nanocyl SA, Rue de l'Essor 4, 5060 SAMBREVILLE, BELGIUM

Over the last two decades, carbon nanotubes (CNTs) have fascinated both academics and industrials due to their intrinsic outstanding properties. Accordingly, abundant work has been dedicated to the implementation of these properties to new applications and products ^[1-5]. Unfortunately numerous issues were encountered along the way and some hindered the successful establishment of CNT-technology into commercial products.

However, with time, the decrease of CNTs price due to their industrial-scale production and availability has allowed extrapolation of applications from niche to commodity markets. In addition, the safe usage of CNTs has been confirmed by the accumulation of studies showing that their inclusion into host matrixes was preventing particle release risks.

This presentation will attempt to provide a concise overview of current applications using CNT-containing matrixes from an industrial standpoint. In particular, diverse commercial applications will be presented in the fields of electronic packaging (carrier trays, hdd components...), automotive (fuel lines, fuel pumps, external plastic parts...), energy (conductive electrodes, current collectors...) or industrial goods (o-rings, conveyor systems and structural composites...). The second part of the presentation will cover the HSE aspects regarding the safe usage of CNTs at industrial level and a summary of the different results gathered on the NC7000TM carbon nanotubes produced by Nanocyl ^[6]. Finally some insights on emerging developments and technologies making use of CNTs will also be depicted.

References

- [1] De Volder, M. F., Tawfick, S. H., Baughman, R. H., & Hart, A. J. (2013). *Science*, 339(6119), 535-539.
- [2] Mittal, G., Dhand, V., Rhee, K. Y., Park, S. J., & Lee, W. R. (2015). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 11-25.
- [3] Zhang, Q., Huang, J. Q., Qian, W. Z., Zhang, Y. Y., & Wei, F. (2013). *Small*, 9(8), 1237-1265.
- [4] Yan, Y., Miao, J., Yang, Z., Xiao, F. X., Yang, H. B., Liu, B., & Yang, Y. (2015). *Chemical Society Reviews*, 44(10), 3295-3346.
- [5] Gohardani, O., Elola, M. C., & Elizetxea, C. (2014). *Progress in Aerospace Sciences*, 70, 42-68.
- [6] www.nanocyl.com



Figure 1: Example of plastic/CNTs parts for automotive



Figure 2: Examples of plastic/CNTs parts for electronics packaging

GRAPHENE EN MONOCOUCHE CONTINUES DE GRANDE SURFACE APPLICATIONS EN ELECTRONIQUE ET DANS LE BIOMEDICAL

A. Bourrier¹, F. Veliev¹, Z. Han¹, C. Delacour¹, R. Othmen¹, D. Kalita¹, L. Marty¹, N. Bendiab¹, J. Coraux¹,
V. Bouchiat^{1,2}

¹Projet GRAPHEAT Institut Néel, CNRS-GRENOBLE, FRANCE

²Linksium SATT Grenoble, Grenoble

Nous avons mis au point une technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de graphène sur cuivre qui permet de produire un film de graphène strictement monocouche^{1,2} et de bonne qualité électronique sur des tailles macroscopiques (20x30 cm). La monocouche produite est constituée d'un poly-cristal de graphène sans trous, de haute mobilité électronique qui peut être reporté sur substrat d'accueil de tout type, Wafers de silicium, Verre, polymère etc...

Nous présenterons les applications de ce procédé que nous cherchons à développer dans les domaines de l'électronique et dans le biomédical. Pour cette dernière application, nous montrerons que les aspects combinés de cyto-compatibilité, de souplesse et de conduction³ électrique ouvrent de nouveaux horizons pour la réalisation de dispositifs utiles pour le soin des plaies. Il s'agit de la réalisation de pansements intelligents de nouvelle génération basé sur l'intégration de l'intégration du graphène en contact intime avec la plaie. le pansement électrique permet une réduction de la durée totale de cicatrisation et il est prometteur pour les plaies chroniques.

References

- [1] Z. Han et al, Advanced Functional Materials, 24, Issue 7, Pages: 964–970, 2014
- [2] Patent granted US9458020B2
- [3] Patent application WO2016142401

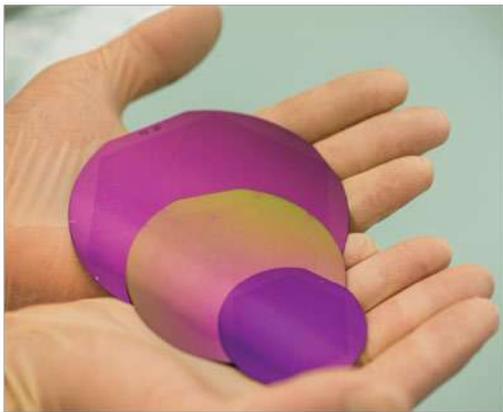


Figure 1 : Wafers (2, 3 et 4 pouces) de Silicium oxydé recouverts continuellement d'une monocouche de graphène.



Figure 2 : Pansement intelligent à base de film de graphène sur polymère

THE FORCE PROJECT: BIOBASED, LOW-COST CARBON FIBER FOR A MORE INTENSIVE USE OF COMPOSITES

C. Largeau*¹, M. Fache², C. Mercader², A. Rossi³, C. Aufrère³, S. Cassereau¹, P. Gaillard²

¹ IRT Jules Verne, Chemin du Chaffault, 44340 Bouguenais

² CANOE, 16 av Pey Berland, 33600 Pessac

³ FAURECIA, 2 Rue Hennape, 92000 Nanterre

* celine.largeau@irt-jules-verne.fr

The use of carbon fiber in composite materials offers promising opportunities for weight reduction and performance enhancement. However, carbon fiber is trading between 15 and 17 euros per kilo. This price is still too high, which makes it difficult for carbon fiber-based composites to penetrate mass market applications such as automotive or the sports and leisure industry.

We work in a large French consortium called FORCE. The goal of the FORCE project is to develop economically viable carbon fibers. To do so, FORCE aims at creating a French economic carbon fiber sector by using alternative materials and optimizing manufacturing processes. The project is coordinated by Jules Verne Technological Research Institute (IRT); it involves a group of industrial companies, and benefits from CANOE's know-how and scale-up facilities. The consortium is now fairly extensive, there are players in the French automotive sector and other industries, research laboratories and industrial producers for the different stages of production.

After market study, state of the art, and technico-economic assessment, we entered the second phase of the project in 2016: carbon fiber production at laboratory and pilot scale. This second phase will last four years. New precursors, as alternative to PolyAcryloNitrile, are evaluated: bio-sourced raw materials, such as lignin and cellulose, and polyethylene. These new materials are currently being tested to validate their potential. Cellulose can be conditioned by dissolving it in a solvent. It forms a homogeneous dope which is injected through a die into a coagulation solution. A fiber is created upon contact with the solution. Lignin is more often conditioned using a melt-spinning extrusion. Various components are combined and extruded through a die to obtain filaments. As for polyethylene, the main challenge is to obtain a fiber that does not melt upon carbonization. This can be achieved by means of chemical acid treatment. Carbonization tests are being conducted for each precursor. One objective is to optimize the carbonization process to minimize the final cost.

Continuous carbon fibers will be available by 2018, to different sectors, to test the mechanical properties of the material and the conditions of application in production. Economic feasibility, taken into account from the start of the study, will be demonstrated down the line with the establishment of industrial pilots. A carbonization pilot line is currently being installed in Lacq for the production of around 1 ton/year of carbon fibers. After 2020, we expect an economic carbon fiber used in large series with cost production around 8 euros per kilo.

From “Eau de graphene” to CarbonWaters

Julia Messner³, Fabienne Dragin¹, Alban Chesneau³, Carlos Drummond^{1,2} and Alain Pénicaud^{1,2}

¹ CNRS, Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), UPR 8641, F-33600 Pessac, France

² Université Bordeaux, CRPP, UPR 8641, F-33600 Pessac, France

³ SATT Aquitaine (Aquitaine Science Transfert®), 351 cours de la libération, 33405 Talence, France



Full exfoliation of graphite to form negatively charged graphene (graphenide) flakes in solution can be achieved by dissolving graphite intercalation compounds in low boiling point aprotic organic solvents such as THF.^[1] Unfortunately, graphenide solutions are solely stable under inert conditions and therefore hardly scalable for an industrial application. As recently reported, a new procedure for manufacturing stable single layer graphene dispersions in Water “Eau de Graphene” (EdG) by simply transferring graphenide solutions into degassed water and evaporating the solvent has been developed.^[2-5] EdG dispersions exhibit exceptional properties and contain up to 400 m²L⁻¹ of developed graphene surface without the need of adding surfactants. Furthermore, conductive films based on EdG exhibit a conductivity of up to 32 kS m⁻¹ which reveals exciting perspectives for EdG as a conductive ink for various applications.

The simple procedure in combination with the outstanding properties of EdG, led Carlos Drummond and Alain Pénicaud to consider an industrial application and the creation of a start-up company. Now, 1 ½ years later the project has received funding from different public organization such as CNRS and the SATT Aquitaine to further develop the procedure and to identify future markets and products. The company CarbonWaters will be founded in November 2017 with the aim to become a major player in the field of printed electronics based on nano carbon inks.

References

- [1] A. Catheline *et al.* (2012), *Soft Matter*, 12, pp 7882.
- [2] G. Bepete, *et al.*, *European Patent*, June 12, 2014, EP1417216.
- [3] G. Bepete *et al.*, (2017), *Nature Chemistry*, 9, pp 347-352.
- [4] G. Bepete *et al.*, (2016), *J. Phys. Chem. C*, 120 (49), pp 28204–28214.
- [5] G. Bepete *et al.*, (2016), *Rapid Research Letters*, 10(12), pp 895-899.



DEVELOPPEMENT DE GRAPHENE ET EXEMPLES D'APPLICATIONS INDUSTRIELLES

H. Thuillier and P. Gaillard

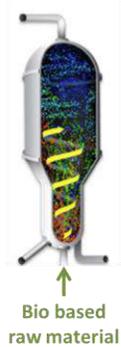
CANOE, 16 avenue Pey Berland, 33600 PESSAC

En raison de l'intérêt scientifique et technique pour ce matériau, la production mondiale de graphène augmente de manière exponentielle. Différents types de graphène, du monofeuillet au nanographite sont produits selon 4 technologies distinctes :

- Oxydation - Réduction
- CVD
- Exfoliation en phase liquide
- Plasma ou CVD sans substrat

Néanmoins, en examinant les graphènes commercialisés sous forme de poudres ou de produits semi-finis (dispersions liquides ou masterbatches) peu correspondent aux besoins industriels. En fait, les utilisateurs finaux doivent faire un compromis entre les propriétés intrinsèques et le coût de ces matériaux.

La plateforme CANOE, centre technologique dédié aux composites nanostructurés, a choisi de répondre aux besoins industriels en développant une nouvelle approche de production de graphène par dépôt catalytique chimique en phase vapeur en lit fluidisé. Cette technologie a pour objectif la production de Few Layers Graphene de haute pureté et faible coût.



Fluidized Bed - Catalytic CVD

Best Productivity
(8 T/year)

Decrease of production cost
(< 60€/kg)

Very good intrinsic properties :



Thickness < 10 layers
Domain size 1µm
Purity > 95%
%O < 1%



Bio based raw material

Le développement de ce procédé est intégré au projet *GRAPULE* qui considère 3 applications industrielles dans les domaines de l'électronique imprimée, des revêtements industriels et de l'aérospatial. Le projet intègre l'ensemble de la chaîne de valeur, de la production de FLG aux démonstrateurs finaux grâce à la fourniture de dispersions liquides ou de masterbatches.

CANOE développe également depuis plus de 5 ans des matériaux innovants à base de graphène, notamment des colles conductrices électriques et thermiques pour l'aéronautique et le spatial, des drains thermiques pour l'électronique de puissance, des revêtements conducteurs pour les antennes des satellites, des revêtements de protection électromagnétique,

MARVAPOL

(Matériaux Avancés Recyclés par VAPOthermoLyse)

Exemple de collaboration entreprise / recherche académique pour la valorisation des Fibres et Noir de Carbone

Elsa WEISS-HORTALA^b, Yannick SOUDAIS^b, Serge DA SILVA^a, Radu BARNA^b

^aAlpha Recyclage, 4, rue Jules Védrières, 31400 Toulouse, France

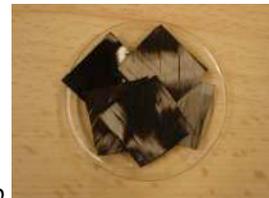
^bUniversité de Toulouse, IMT Mines Albi-Carmaux, CNRS, Centre RAPSODEE, 81013 Albi, France

La valorisation des produits en fin de vie et rebuts de fabrication de matériaux organiques avancés (plastiques, composites, pneus...) par procédés thermiques de pyrolyse et vapoothermolysse est en plein évolution. En Europe, entre 300 et 400 millions/an de pneus deviennent des déchets [1]. L'utilisation du plastique a été multipliée par 20 en 50 ans et certains produits de consommation contiennent plus de 20 résines plastiques différentes. Matériau issu du pétrole, le plastique peut mettre jusqu'à 1000 ans à se dégrader. Jusqu'à il y a encore peu, 17 milliards de sacs plastiques étaient distribués en France chaque année. Les composites renforcés à fibres de carbone (CRFC ou CFRC en anglais pour Carbon Fiber Reinforced Composite, ou CFRP pour Carbon Reinforced Fiber Polymer) sont des matériaux de haute technicité appliqués à des domaines variés, extrêmement nombreux (industrie, sport, aéronautique, automobile, chemin de fer, construction navale, bâtiment, génie civil, off-shore, stockage, pipe-line, électronique, santé-médical...). Leur demande a fortement augmenté ces quinze dernières années et devrait atteindre les 150 000T d'ici 2020. La demande mondiale en fibre de carbone est estimée à 89000 tonnes en 2020. 95% de cette production est utilisée dans la fabrication des composites à matrice organique renforcés à fibres de carbone. Une quantité croissante de déchets de composites renforcés à fibres de carbone est donc attendue

Une nécessité : le recyclage des matériaux organiques avancés : Les plastiques et les élastomères, les pneus et composites à matrices organiques sont devenus indispensables à notre vie quotidienne. Leur consommation, en lien avec les besoins toujours croissants d'une population mondiale toujours plus importante, s'accompagne d'une demande mondiale de matières premières correspondantes en forte croissance et d'une augmentation régulière des quantités de déchets, rebuts de fabrication et produit en fin de vie. La collecte pour un recyclage et une valorisation de ces déchets devient donc un enjeu économique, environnemental et sociétal majeur de notre siècle. La réponse à ces nouveaux défis auxquels nos sociétés modernes doivent faire face passe par l'innovation et le développement de technologies nouvelles. De nouveaux modèles économiques sont en train de se dessiner basés sur l'économie circulaire. Nos travaux de recherche de ces dernières années mettent en évidence la possibilité d'utiliser la technologie de pyrolyse/vapoothermolysse pour la valorisation des déchets organiques (plastiques, pneus, composites,...) [2,3]. La création du laboratoire MARVAPOL, laboratoire commun entre le laboratoire RAPSODEE de l'école des Mines d'Albi et la société Alpha Recyclage Franche Comté (ARFC), a pour ambition de favoriser le développement d'une nouvelle technologie : la vapo-thermolysse. Ce procédé combine la pyrolyse et la vapeur d'eau surchauffée à pression ambiante. Les objectifs poursuivis sont : créer une plateforme d'expérimentation et de caractérisation dédiée au procédé de **VapoThermolysse** ; Développer/ maîtriser le procédé pour la mise en place d'une filière industrielle de valorisation de déchets de matériaux organiques avancés



Figure 1: CFRC : a) avant b) après vapoothermolysse



Références

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

REMOVAL of REMAZOL YELLOW DYE BY VIRGIN AND HEAT-REGENERATED ACTIVATED CARBON PREPARED FROM AGRICULTURAL WASTE

B. Bestani¹ and I. N. benderdouche¹

¹ Laboratoire de structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaire, Faculté des sciences et de la technologie, Université de Mostaganem 27000, ALGERIE

This study was devoted to the removal of Remazol Yellow by powdered and granular activated carbons prepared from olive stones and by their heat-regenerated spent materials. The performance of the prepared powdered activated carbon was tested against that of its counterpart supplied by Merck.

Kinetic studies carried out using the pseudo-first and pseudo-second order models as well as the intra-particle diffusion model showed that the first order kinetic model fitted well the experimental data for the commercial material whereas the olive-stone based carbon followed pseudo-second order kinetics. Heat regeneration of the spent granular activated carbon at different temperatures showed that sorption capacity for Remazol Yellow increased with temperature and was enhanced starting from 600 °C.

This study shows that activated carbon prepared from olive stones can be successfully used reused after regeneration to sorb Remazol Yellow from its synthetic solutions.

Key words: Olive stone, granular activated carbon, dye, regeneration,

References

- [1] B. Bestani and N. Benderdouche, *Bioresource Technol.*2008,.
- [2] B. Bestani and N. Benderdouche, *Adsorption science and Technol.*2003

Mercredi 24 mai 2017

8:30 – 9:00 E. FLAHAUT (Invité)

Quel impact des nanocarbones sur la santé et l'environnement ?

9:00 – 9:20 Clarisse LINE

Evaluation de l'état de santé de plantes exposées aux nanotubes de carbone

9:20 – 9:40 Florian OLIVIER

Synthèse et caractérisation de biomatériaux hybrides :
hydroxyapatite biomimétique / tissu de fibres de carbone

9:40 – 10:00 Jacques THEBAULT

L'expérience biocomposites: pyrocarbones laminaires et électro – bio –ingénieries

10:00 – 10:30

Pause-Café

10:30 – 10:50 Yasmine BOUTILLARA

Evolution des propriétés texturales et fonctionnelles des charbons actifs soumis à des conditions sévères de stockage

10:50 – 11:10 Karima LARBI

Préparation de charbons actifs à partir de mélanges précurseurs lignocellulosiques

11:10 – 11:20

Conclusion

12:00 – 12:45

Déjeuner

12:45 –

Départ de la navette pour la gare de La Rochelle

Quel impact des nanocarbones sur la santé et l'environnement ?

FLAHAUT Emmanuel

CIRIMAT, UMR CNRS-UPS-INPT N°5085, Toulouse, France

Les nanotubes de carbone (NTC) sont souvent la figure emblématique des nanoparticules en général. Vantés par les uns pour leurs propriétés physico-chimiques souvent hors du commun qui les ont fait proposer pour des applications dans tous les domaines, et décriés par les autres pour leur toxicité potentielle.

Il n'en demeure pas moins que ces nano-objets demeurent fascinants pour les chimistes, tant sur le point de leur synthèse que de leur fonctionnalisation ou encore de leur utilisation par exemple comme "moule" pour l'auto-organisation de molécules organiques ou de nanocristaux 1D. La tendance est actuellement cependant plus portée vers le développement de nanocarbones "2D" de la famille du graphène : Few Layer Graphene (FLG), Graphene Oxide (GO), reduced Graphene Oxide (rGO). Autant de chimies de surface différentes dont nous discuterons l'influence potentielle sur la santé et l'environnement.

Nous survolerons ces différents aspects en décrivant quelles sont leurs interactions avec le vivant (cellules [1-3], modèles animaux) dans l'objectif (pour les NTC) de développer des applications utiles dans le domaine biomédical [4-6] - tout en s'affranchissant de leur toxicité potentielle, à la fois pour l'homme et pour l'environnement.

[1] Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 10, (6), (2014), 1287-1299

[2] Nanomedicine, 8, (6), (2012), 987-995

[3] Carbon, 88, (2015), 113-125

[4] Carbon, 78, (2014), 589-600

[5] Adv. Health Mater., (2015), 4, (11), (2015), 1640-1644

[6] Langmuir, 28, (50), (2012), 17363-17371

EVALUATION DE L'ETAT DE SANTE DE PLANTES EXPOSEES AUX NANOTUBES DE CARBONE

C. Line^{1,2}, E.Flahaut² and C.Larue¹

¹ECOLAB, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, France

²CIRIMAT, UMR CNRS 5085/LCMI, Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux, Université Paul-Sabatier, F 31062 Toulouse cedex 4, France

Depuis plus de vingt ans, les nanotechnologies ont suscité un énorme intérêt et elles sont utilisées dans de très nombreux domaines. Les nanotubes de carbone (NTC) sont l'un des nanomatériaux les plus étudiés du fait de leurs excellentes propriétés optiques, mécaniques, électriques et thermiques. Ils sont par exemple utilisés dans les équipements de sports tels que les cadres de vélos très légers ou encore les clubs de golf. Tout le long de leur cycle de vie, les NTC peuvent se retrouver dans l'environnement. En 2014, la concentration en NTC dans les sols naturels et urbains était estimée à environ 35 ng/kg [1]. Cette concentration ne fait qu'augmenter du fait de l'utilisation croissante des NTC. C'est pour cette raison qu'il est essentiel d'évaluer le comportement et l'impact potentiel des NTC dans les écosystèmes et plus particulièrement chez les plantes. En effet, les plantes se trouvent à l'interface entre les trois compartiments environnementaux, que sont, l'air, l'eau et le sol et elles sont à la base de la chaîne alimentaire.

Actuellement, de nombreuses recherches ont été menées sur le comportement et l'impact des NTC dans les écosystèmes aquatiques. Les quelques recherches portant sur l'écosystème terrestre et en particulier sur les plantes montrent que les NTC peuvent pénétrer par les racines et se retrouver dans les parties aériennes [2]. Concernant les effets des NTC sur les plantes, les résultats sont controversés. Certains auteurs décrivent des effets plutôt « positifs » comme une augmentation de la croissance de la plante, d'autres des effets « négatifs » alors que certains ne mettent en évidence aucun effet. Il est important de standardiser les méthodes pour harmoniser les résultats et également d'effectuer plus de recherches dans des conditions plus représentatives de l'environnement.

Notre étude consiste à exposer des plants de tomate (*Solanum lycopersicum*) sur des sols contaminés par des NTC bi-parois (figure 1) (0, 100 et 500 ppm) (figure 2). Les effets sur les plantes sont ensuite étudiés en utilisant des biomarqueurs focalisés par exemple sur le stress oxydatif ou le métabolisme secondaire. Des techniques spectroscopiques comme le Raman ou le MET sont utilisées pour détecter les NTC dans les plantes.

References

[1] T. Y. Sun, N. A. Bornhöft, K. Hungerbühler, and B. Nowack. "Dynamic Probabilistic Modeling of Environmental Emissions of Engineered Nanomaterials." *Environmental Science & Technology* 50, no. 9 (May 3, 2016).

[2] S. Lin, J. Reppert, Q. Hu, J. S. Hudson, M. L. Reid, T. A. Ratnikova, A. M. Rao, H. Luo, and P. Chun Ke. "Uptake, Translocation, and Transmission of Carbon Nanomaterials in Rice Plants." *Small* 5, no. 10 (May 18, 2009): 1128–32. doi:10.1002/sml.200801556.



Figure 1 : Photo de l'exposition des plants de tomate (*Solanum lycopersicum*)

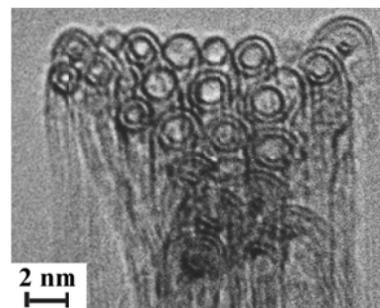


Figure 2 : Image MET de NTC bi-parois

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE BIOMATERIAUX HYBRIDES : HYDROXYAPATITE BIOMIMETIQUE / TISSU DE FIBRES DE CARBONE

F. Olivier^{1*}, Q. Picard¹, S. Delpeux¹, J. Chancolon¹, F. Fayon², N. Rochet³, F. Warmont¹, S. Bonnamy¹

¹ ICMN, CNRS / Université d'Orléans, 1B rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 2, FRANCE

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

³ Institut de biologie Valrose, 06107 Nice Cedex 2, FRANCE

Cette étude a pour objectif de développer de nouveaux biomatériaux flexibles, biocompatibles, bio-actifs et facilement manipulables pour une utilisation en orthopédie, où un besoin de pansement osseux a été identifié dans le cas d'une fracture se ressoudant difficilement ou d'un déficit osseux important.

Les tissus de fibres de carbone activées (TFC) sont bio-inertes, souples et possèdent une architecture poreuse multi-échelles. 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. Les caractéristiques du tissu combinées à celles du revêtement phosphocalcique bioactif vont permettre une ostéointégration de ce biomatériau qui va favoriser la régénération osseuse. L'objectif du présent travail est de déposer par sono-électrodéposition un revêtement de phosphates de calcium (CaP) sur un tissu de fibres de carbone et d'étudier l'influence de paramètres expérimentaux tels que la densité de courant ou le potentiel appliqué à l'électrode de travail et la température sur l'homogénéité, la composition chimique, la microtexture et la structure du revêtement phosphocalcique.

La sono-électrodéposition est une technique qui permet d'obtenir des dépôts contrôlés sur des substrats rugueux en solution aqueuse. Le procédé consiste à plonger le tissu de carbone (électrode de travail), dans une solution d'ions précurseurs Ca^{2+} et PO_4^{3-} . L'application d'une polarisation cathodique provoque l'électrolyse de l'eau ainsi qu'une augmentation locale du pH au niveau de l'électrode de travail. Les ions OH^- ainsi produits vont se combiner aux ions PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} et Ca^{2+} en un processus de co-précipitation à la surface des fibres de carbone. Le dopage du revêtement par des cations à visée thérapeutique, tel que le strontium est également étudié.

Les caractérisations (IRTF, DRX, MEB, MET, RMN du ^1H et ^{31}P en rotation à l'angle magique) montrent que le procédé de sono-électrodéposition est un procédé très versatile permettant d'obtenir des microtextures et structures variées. Les revêtements de CaP sont nanocristallins et polyphasés avec la présence selon les paramètres expérimentaux, soit d'une phase de phosphate octocalcique (OCP) et/ou d'une phase HAP carbonatée déficitaire en calcium (CaD-HAP) sous forme de plaquettes et /ou d'aiguilles. Ces phases hydratées et carbonatées sont hautement biomimétiques. Les tests biologiques préliminaires de culture *in vitro* d'HOST mettent en évidence la biocompatibilité des matériaux hybrides. Elle se traduit par une amélioration de la prolifération cellulaire notable pour les biomatériaux à base de CaP dopés au strontium (Figure 1).

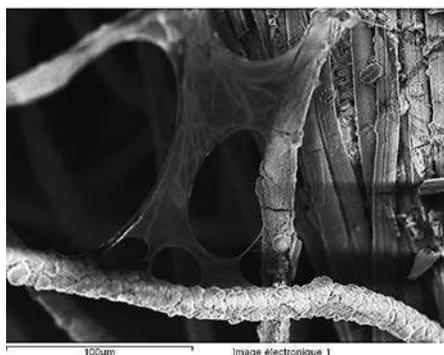


Figure 1 : Image MEB d'HOST cultivés pendant 96h en présence d'un biomatériau Sr-CaP/TFC

L'EXPERIENCE BIOCOSITES: PYROCARBONES LAMINAIRES ET ELECTRO – BIO -INGENIERIES.

J.Thebault¹

¹Expert composites thermosturax, FRANCE

Biocomposites était une start-up (1984-86). Son activité initiale dans le domaine des petites prothèses était basée sur des résultats antérieurs et elle se projetait vers le futur. Cette dynamique est l'objet de cet exposé.

La base scientifique de toutes les applications envisagées était l'utilisation des caractéristiques et propriétés des dépôts de pyrocarbones laminaires.

Les pyrocarbones laminaires (lisse, rugueux,...) sont des revêtements de surface facilement obtenus par dépôt chimique en phase gazeuse (CVD) vers 1000°C sur substrats réfractaires. Un substrat bien adapté est le carbone en particulier sous forme de fibres et conduit à des composites C/C poreux ayant des propriétés mécaniques ajustables. En particulier en réglant l'épaisseur de ce dépôt on ajuste la tenue mécanique (forme, raideur...) de l'objet pour l'adapter au besoin spécifique de l'application.

Ces pyrocarbones sont décrits et connus depuis longtemps [1,2]. Ils présentent un ensemble de propriétés particulièrement intéressantes telles que : pureté, reproductibilité, compacité (non délitement), organisation cristalline, biocompatibilité...

En particulier la surface de tels dépôts peut être considérée comme constituée par un pavage de plans graphène adjacents et parallèles à la surface, d'où leur noms de « laminaires ». Cette surface en interaction avec le milieu extérieur est alors quasi exclusivement constituée d'électrons PI (interaction facilitée avec les composés aromatiques, BTEX...) et est hydrophobe.

Comme beaucoup de matériaux carbonés une telle matière est biocompatible à condition de respecter des critères évidents de pureté, intégrité et non pollution de surface...

On illustrera ces résultats de biocompatibilité.

Par ailleurs cette couche continue de pyrocarbone est un très bon conducteur électrique. Un tel dépôt constitue alors un matériau de choix pour réaliser des électrodes aux propriétés mécaniques et électrochimiques originales et ajustables. Un exemple de l'apport en bioélectrochimie sera décrit.

La surface de type graphène de tels dépôts a des propriétés spécifiques qui peuvent être ensuite adaptées à des besoins particuliers. Par exemple il est connu de rendre une telle surface hydrophile par oxydation ménagée en particulier par voie électrochimique. De tels groupements de surface peuvent ensuite être mis à profit pour des réactions spécifiques, en particulier des greffages de fonctions ou des immobilisations de molécules, protéines ...

Une autre voie à explorer sur une telle surface serait les réactions de greffages fonctionnels via des sels de diazonium pouvant conduire à une électrode pouvant contrôler l'activité du ligand extrême via le pont conducteur que constituerait le noyau aromatique du diazonium...

Le champ d'application de telles surfaces, volumes poreux, électrodes... est très vaste et on envisageait certaines prothèses (Bio : vaisseaux artificiels, stents, recolonisation cartilagineuses...) Dispositifs d'analyses et de dosages (fluides biologiques, polluants des eaux...). Capture, séquestration, destructions de micropolluants métaux lourds etc...

References

[1] These Loll, CRPP 1978.

[2] Cf. Prog. "Pyroman" G. Vignoles, LCTS

EVOLUTION DES PROPRIÉTÉS TEXTURALES ET FONCTIONNELLES DES CHARBONS ACTIFS SOUMIS À DES CONDITIONS SÉVÈRES DE STOCKAGE.

Y. Boutillara^{1,2}, P. Lodewyckx¹, G. De Weireld²

¹Département de chimie, Ecole Royale Militaire, 30 Avenue de la Renaissance, 1000 Bruxelles, BELGIQUE

² Service de Thermodynamique, Faculté Polytechnique, UMONS, Université de Mons, 20 Place du Parc, 7000 Mons, BELGIQUE

Différents procédés de préparation de charbons actifs sont énoncés dans la littérature. Les recherches dans ce domaine incluent de nombreux précurseurs naturels et synthétiques, des activations physiques et chimiques et l'effet de ces paramètres sur les propriétés texturales et fonctionnelles des produits ainsi obtenus [1-5]. Bien que la majorité des matériaux élaborés présentent des propriétés intéressantes, à notre connaissance, ces caractéristiques n'ont pas été évaluées dans le temps à l'exception de quelques études incluant des charbons actifs imprégnés [6-8]. Par conséquent, et en particulier dans le cas des charbons actifs stockés durant une longue période, il serait utile de suivre leur vieillissement.

Dans cette optique, cette étude se focalise sur le suivi de l'évolution des propriétés texturales et fonctionnelles de plusieurs charbons actifs. A cet effet, des charbons commerciaux et un autre synthétisé au laboratoire présentant des caractéristiques distinctes sont soumis à un vieillissement accéléré dans une chambre climatique sous des conditions de température et d'humidité relative constantes ($T=40^{\circ}\text{C}$, $\text{RH}=80\%$).

Les échantillons ont été caractérisés périodiquement par différentes méthodes à savoir des mesures d'adsorption-désorption de N_2 , CO_2 et H_2O , titration de Boehm et analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (TG-MS).

Après un séjour de quelques mois dans la chambre climatique, on peut déjà observer quelques changements dans les propriétés des charbons. Ils sont traduits par une variation dans la porosité, la quantité des groupements fonctionnels et le maximum d'adsorption dans les isothermes d'eau. Cependant, il serait à noter que les caractéristiques texturales sont plus affectées que les caractéristiques fonctionnelles.

References

- [1] B. Liu, J. Gu and J. Zhou, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 35(2015), pp.133-140.
- [2] X. Ma, H. Yang, L. Yu, Y. Chen and Y. Li, *Materials*, 7(6) (2014),pp. 4431-4441.
- [3] J. Sahira, A. Mandira, P.B. Prasad and P.R. Ram, *Research Journal of Chemical Sciences*, 3(5) (2013), pp. 19-24.
- [4] M. A. Yahya, C.W. Zanariah, C. W. Ngah, M. A. Hashim and Z. Al-Qodah, *Journal of Materials Science Research*, 5 (2016), pp. 24-31.
- [5] F. Ahmad, W.M.A.Wan Daud, M. A. Ahmad, R.Radzi and A. A. Azmi, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(2013), pp.378-388.
- [6] P. Ehrburger, J.M. Henlin and J. Lahaye, *Journal of Catalysis*, 100 (1986), pp. 429-436.
- [7] P. Ehrburger and J. Lahaye, P. Dziedzic and R. Fangeat, *Carbon*, 29 (1991), pp. 297-303.
- [8] B. Singh, A. Saxena, A.K. Srivastava, D.K. Dubey and A.K. Gupta, *Carbon Letters*, 8 (2007), pp. 280-284.

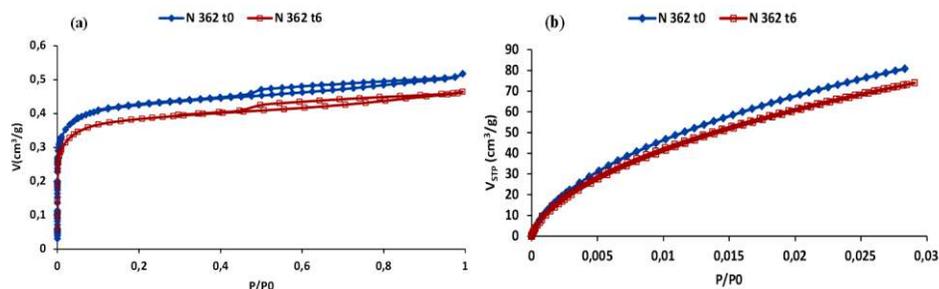


Figure 1 : Isothermes d'adsorption-désorption de (a) N_2 , (b) CO_2 de l'échantillon N362 à $t=0$ et $t=6$

PREPARATION DE CHARBONS ACTIFS A PARTIR DE MELANGE DE PRECURSEURS LIGNOCELLULOSIQUES

K. Larbi¹, N. Benderdouche¹, L. Reinert², L. Duclaux², S Delpeux³, M. Benadjemia¹, B. Bestani¹

¹ SEAMM, Université Ibn-Badis, 27000, Mostaganem, Algérie

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

³ICMN, CNRS-Université d'Orléans, 45071, Orléans cedex 2, France

L'objectif de cette étude est de valoriser des déchets de l'industrie agroalimentaire en élaborant des adsorbants efficaces pour l'élimination de polluants organiques en solution. Ainsi, de nouveaux carbones activés dits « hybrides » ont été préparés à partir de mélanges de précurseurs lignocellulosiques provenant d'Algérie.

Des noyaux de dattes, abricots et nèfles ont été lavés, séchés, broyés et tamisés. Des poudres des précurseurs de granulométrie inférieure à 71 μm ou des mélanges de deux de ces mêmes poudres (50/50 m/m) ont été activés à l'acide phosphorique (taux d'imprégnation de 140 à 225 %), calcinés à 700°C pendant 3h puis lavés à l'eau et séchés. Les six carbons actifs obtenus issus de datte, abricot, nèfle, abricot/datte, datte/nèfle et abricot/nèfle ont été comparés du point de vue de leurs propriétés structurales, texturales et de leur capacité d'adsorption du bleu de méthylène. L'analyse chimique élémentaire des différents noyaux a bien montré une forte teneur massique en carbone (56 à 75%), ce qui fait de ces matériaux lignocellulosiques de bons précurseurs pour la préparation des carbones activés. Les pertes de masses liées à l'activation ont varié de 65 à 77%.

Les carbones activés sont tous acides avec des pH_{PZC} variant de 2,2 à 3,8. Une corrélation entre le taux d'imprégnation à l'acide phosphorique et le pH_{PZC} a été observée, celui-ci est d'autant plus bas que le taux d'imprégnation est élevé. Les titrages de Boehm ont montré la présence majoritaire de groupes lactoniques, carboxyliques et phénoliques qui a été confirmée par spectroscopie infrarouge. Les observations en microscope électronique à balayage et analyse EDX associée ont mis en évidence, en plus du carbone, la présence d'éléments métalliques et du soufre, provenant des précurseurs, ainsi que des traces de phosphore.

Les études texturales par adsorption-désorption de N_2 à 77 K et adsorption de CO_2 à 273 K ont permis de déterminer des surfaces spécifiques variant de 800 m^2/g à ~1500 m^2/g (pour le carbone activé issu de noyaux d'abricot). Le carbone activé issu de noyaux de nèfles est principalement mésoporeux alors que les carbones activés préparés à partir d'abricot et de dattes sont majoritairement microporeux (Figure 1). Tous les adsorbants possèdent à la fois une micro et méso-porosité, dépendant de la nature des précurseurs. Les volumes poreux totaux varient de 0,51 à 1,02 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ (pour « l'hybride datte/nèfle »).

Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène ont été étudiées pour les six carbones activés préparés ($C_i = 100\text{-}2000 \text{ mg.L}^{-1}$, $V_{\text{solution}} = 25\text{mL}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,1 \text{ g}$, 2h, 25°C). Une capacité d'adsorption maximale de 400 mg.g^{-1} a été obtenue pour « l'hybride abricot/datte ». Les isothermes ont été simulées par le modèle de Langmuir.

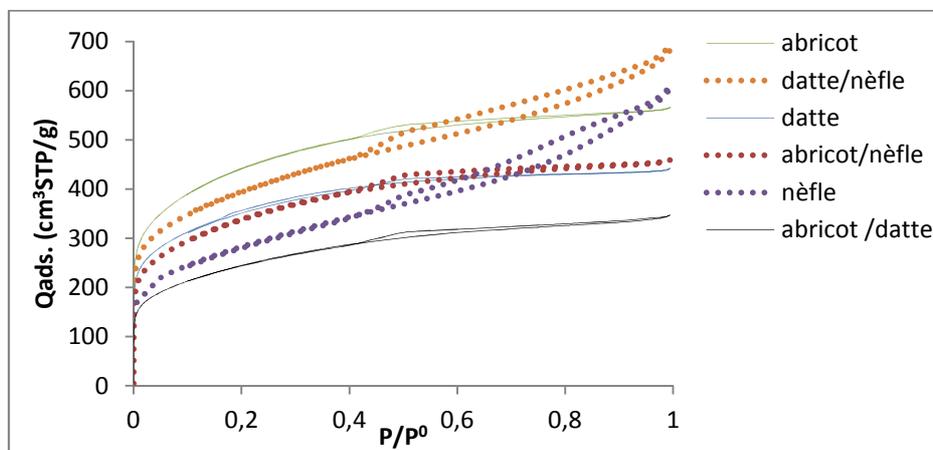


Figure 1: Isotherme d'adsorption-désorption de N_2 à 77 K des charbons actifs élaborés

Liste des Participants

ANGLARET	Eric	eric.anglaret@umontpellier.fr
ARENAL	Raul	arenal@unizar.es
AZAIS	Philippe	philippe.azais@cea.fr
BACKOV	Rénal	backov@crpp-bordeaux.cnrs.fr
BACSA	Wolfgang	wolfgang.bacsa@cemes.fr
BATISSE	Nicolas	nicolas.batisse@uca.fr
BENDERDOUCHE	Nouredine	benderdouchen@yahoo.fr
BEPETE	George	george.bepete@durham.ac.uk
BERRADA	Nawal	nawal.berrada@univ-lorraine.fr
BERTHON-FABRY	Sandrine	sandrine.berthon-fabry@mines-paristech.fr
BESTANI	Benaouda	bestanib@yahoo.fr
BICHARA	Christophe	bichara@cinam.univ-mrs.fr
BONNAMY	Sylvie	sylvie.bonnamy@cnrs-orleans.fr
BOUCHIAT	Vincent	bouchiat@grenoble.cnrs.fr
BOUTILLARA	Yasmine	yasmine.boutillara@dymasec.be
CATALDI	Michel	michel.cataldi@airbusafran-launchers.com
CELZARD	Alain	alain.celzard@univ-lorraine.fr
CHEMRAK	Mohammed Amin	mohammedamin.chemrak@univ-mosta.dz
CONARD	Jacques	jacques.conard@gmail.com
DELHAES	Pierre	pierre.delhaes@orange.fr
DENTZER	Joseph	Joseph.Dentzer@uha.fr
DUBOIS	Marc	marc.dubois@uca.fr
DUCLAUX	Laurent	laurent.duclaux@univ-smb.fr
FACHE	Maxence	fache@plateforme-canoe.com
FELLAH	Clémentine	clementine.fellah@cea.fr
FERRY	Daniel	daniel.ferry@univ-amu.fr
FILLON	Jean Noël	jean-noel.fillon@cemes.fr
FLAHAUT	Emmanuel	flahaut@chimie.ups-tlse.fr
GADIOU	Roger	roger.gadiou@uha.fr
GRIVEI	Eusebiu	eusebiu.grivei@materianova.be
GUEZO	Maud	maud.guezo@insa-rennes.fr
HATTAB	Zhour	zoumourouda20012000@yahoo.fr
HERRAIZ	Michael	michael.herraiz@uca.fr
HOF	Ferdinand	hof@crpp-bordeaux.cnrs.fr
HOULLE	Matthieu	matthieu.houille@nanocyl.com
JOB	Nathalie	Nathalie.Job@ulg.ac.be
KRUEGER	Anke	anke.krueger@uni-wuerzburg.de
LAMIAE	Oulanti	lamiae.oulanti@cnrs-orleans.fr
LARBI	Karima	yasmine.larbi@yahoo.com
LEYSSALE	Jean-Marc	leyssale@lcts.u-bordeaux.fr
LINÉ	Clarisse	clarisse.line@ensat.fr
LOISEAU	Annick	annick.loiseau
LORRIAUX	Amandine	lorriaux@lcts.u-bordeaux.fr
MAGNIN	Yann	contact@yann-magnin.fr
MAYNE-L'HERMITE	Martine	martine.mayne@cea.fr
MEDJAHDI	Malika	mmedjahdi@yahoo.fr
MESSNER	Julia	messner@crpp-bordeaux.cnrs.fr

MIRALAEI	Cassandre	cassandre.miralaei@univ-lyon1.fr
MONTHIOUX	Marc	marc.monthioux@cemes.fr
MOULIN	Ludovic	ludovic-moulin@hotmail.fr
MOUSSOUNDA	Henriette	henriette.moussounda@cnrs-orleans.fr
OBLIGER	Amael	amael@mit.edu
OLIVIER	Florian	florian.olivier@cnrs-orleans.fr
PAREDES	Germercy	germercy.paredes@cemes.fr
PELLENQ	Roland	pellennq@mit.edu
PENICAUD	Alain	penicaud@crpp-bordeaux.cnrs.fr
PERRIER	Laurent	laurent.perrier@univ-pau.fr
PILLET	Guillaume	guillaume.pillet@cemes.fr
PINO	Thomas	thomas.pino@u-psud.fr
PISCHEDDA	Vittoria	vittoria.pischedda@univ-lyon1.fr
PUECH	Pascal	pascal.puech@cemes.fr
RADESCU CIORANESCU	Silvana Elena	sradescu@ull.es
RAUDE	Amandine	raude@lcts.u-bordeaux.fr
ROMAN	Julien	roman@crpp-bordeaux.cnrs.fr
SAN MIGUEL	Alfonso	alfonso.san-miguel@univ-lyon1.fr
SENNEQUIER	Zelie	zelie.sennequier@airbusafran-launchers.com
THEBAULT	Jacques	jaco.thebault@orange.fr
THOMAS	Philippe	philippe.thomas@univ-antilles.fr
THUILLIER	Hubert	thuillier@plateforme-canoie.com
TORRES-CANAS	Fernando José	torrescanas@crpp-bordeaux.cnrs.fr
VALDENAIRE	Pierre-Louis	plvalden@mit.edu
VIGNOLES	Gerard	vinhola@lcts.u-bordeaux.fr
VO	Van Son	vo@crpp-bordeaux.cnrs.fr
WEISS-HORTALA	Elsa	elsa.weiss@mines-albi.fr
ZAITER	Khaled	zaitersonat@Yahoo.com

Dimanche	Temps	Lundi	Mardi	Temps	Mercredi
	8:20-8:30			8:20-8:30	
	8:30-8:40	O3 : A. Celzard	Invité : E. Anglaret	8:30-8:40	Invité : E. Flahaut
	8:40-8:50			8:40-8:50	
	8:50-9:00	O 4 : M. Guézo		8:50-9:00	
	9:00-9:10		O 15 : R. Arenal	9:00-9:10	O 28 : C. Line
	9:10-9:20	O 5 : F. Hof		9:10-9:20	
	9:20-9:30		O 16 : N. Berrada	9:20-9:30	O 29 : F. Olivier
	9:30-9:40	O 6 :N. Job		9:30-9:40	
	9:40-9:50		O 17 : M. Monthioux	9:40-9:50	O 30 : J. Thebault
	9:50-10:00	O 7 : C. Fellah		9:50-10:00	
	10:00-10:10		O 18 : S. Radescu et V. Pischedda	10:00-10:10	
	10:10-10:20	Pause-Café		10:10-10:20	Pause-Café
	10:20-10:30		Pause-Café	10:20-10:30	
	10:30-10:40			10:30-10:40	O 31 :Y. Boutillara
	10:40-10:50	Invité : A. Loiseau		10:40-10:50	
	10:50-11:00		Invité : A. Krueger	10:50-11:00	O 32 :N. Larbi
	11:00-11:10	O 8 : W. Bacsa		11:00-11:10	
	11:10-11:20		O19 : P. Puech	11:10-11:20	Conclusion
	11:20-11:30	O 9 : G. Pillet		11:20-11:30	
	11:30-11:40		O 20 : A. San Miguel	11:30-11:40	
	11:40-11:50	O 10 : F. Torres		11:40-11:50	
	11:50-12:00		O 21 : Y. Magnin	11:50-12:00	
	12:00-12:10	Déjeuner		12:00-12:10	
	12:10-13:50		Déjeuner	12:10-14:00	Déjeuner
	13:50-14:00	Invité : R. Backov		12:10-12:45	
	14:00-14:20		O 22 : M. Houllé	12:45	Départ
	14:20-14:40	O 11 : D. Ferry	O 23 :V. Bouchiat		
	14:40-15:00	O 12 : A. Obliger	O 24 : M. Fache		
	15:00-15:20	O 13 : L. Perrier	O 25 : J. Messner		
	15:20-15:40	O 14 : P. Valdenaire	O26 : H. Thuillier		
	15:40-16:00	Prix 2017 SFEC : G. Bepete			
	16:00-16:10		Pause-Café		
	16:10-16:40				
	16:40-17:00	Posters	Invité : E. Weiss		
	17:00-17:10		O 27 :B. Bestani		
	17:10-17:30		Assemblée Générale		
	17:30-18:00				
Arrivée	18:00-19:00	Réunion du conseil de la SFEC (G30)	Visite du village ostréicole		
	19:00-19:30				
Dîner	19:30-20:00				
	20:00-20:30		Animation: Aciers au Carbone		
Bienvenue	20:30-20:40				
Invité : T. Pino	20:40-21:10	Dîner			
			Dîner		
O 1 : M. Cataldi	21:10-21:30				
O 2 : J. Conard	21:30-21:50				