

Colloque Francophone du Carbone

organisé par la
**Société Francophone
d'Etude des Carbones**

21 au 24 septembre 2021

Murol (63)



Recueil des résumés



Sponsors



UNIVERSITÉ
Clermont
Auvergne

Université Clermont Auvergne



Clermont Auvergne Métropole



Institut de Chimie de Clermont-Ferrand



Michelin



Micromeritics



Société Chimique de France



Swagelok

Le comité d'organisation

Jean-Charles AGOPIAN, Université Clermont Auvergne (UCA), SIGMA Clermont

Katia ARAUJO DA SILVA GUERIN, UCA

Nicolas BATISSE, UCA

Pierre BONNET, UCA

Daniel CLAVES, UCA

Marie COLIN, UCA

Louise DAUGA, UCA

Marc DUBOIS, UCA

Tomy FALCON, UCA

Hani FAHRAT, UCA

Killian HENRY, UCA et Université de Lorraine



Programme

mardi 21 septembre 2021

HEURES	ÉVÉNEMENT
14 :00 - 14 :15	Discours d'introduction
14:15 - 16:05	Mono-session (salle principale) - Sylvie Bonnamy
14:15 - 14:50	› Multifunctional carbon nanomaterials for therapy and imaging - <i>Alberto Bianco</i>
14:50 - 15:05	› La diffraction électronique à basse tension : un nouvel outil pour la caractérisation des carbones 2D - <i>Marc Monthieux</i>
15:05 - 15:20	› Chimie de surface et propriétés des nanoparticules de diamant - <i>Jean-Charles Arnault</i>
15:20 - 15:35	› Mise en évidence de feuillets d'anions aurure intercalés dans le graphite - <i>Lucie Speyer</i>
15:35 - 15:50	› Nouveau film transparent de graphène fluoré autosupporté - <i>Marie Colin</i>
15:50 - 16:05	› Matériaux carbonés ultra-poreux pour stockage électrochimique d'énergie et captage de CO ₂ - <i>Ouassim Boujbar</i>
16:05 - 16:45	Pause
16:45 - 18:35	Mono-session (salle principale) - Raphael Janot
16:45 - 17:20	› Utilisation des (nano)carbones pour la mise au point de nouvelles générations de lubrifiants - <i>Philippe Thomas</i>
17:20 - 17:35	› A photochemical approach for the regeneration of spent activated carbons - <i>Nadia EL OUAHEDY</i>
17:35 - 17:50	› Utilisation des tanins comme précurseurs de carbones durs pour électrodes négatives de batteries sodium-ion - <i>Hélène TONNOIR</i>
17:50 - 18:05	› Fonctionnalisation covalente et non-covalente de nanotubes de carbone avec du P3HT et un copolymère dérivé - <i>Felipe Wasem Klein</i>
18:05 - 18:20	› Capteurs électrochimiques carbonés nanostructurés pour la détection de micropolluants dans l'eau - <i>Oumayma Lourhzal</i>
18:20 - 18:35	› Zeolite-Templated Carbon: a Promising Material for Supercapacitors - <i>Sara AMAR</i>
18:40 - 19:30	G30 (salle principale)
19:30 - 21:00	Dîner

mercredi 22 septembre 2021

HEURES	ÉVÉNEMENT
08:15 - 10:20	Mono-session (salle principale) - Jean-Marc Leyssale
08:15 - 08:50	› Applications de la spectroscopie d'absorption X résolue temporellement et spatialement en sciences des matériaux carbonés - <i>Valérie Briois</i>
08:50 - 09:05	› Vers la croissance de monocouche de graphène sur de larges marches de 4H-SiC (0001) - <i>Haitham Hrich</i>
09:05 - 09:20	› Effets d'un traitement de fluoration sur des fibres de carbone ensimées - <i>Jean-Charles Agopian</i>
09:20 - 09:35	› Cristallochimie de composés d'intercalation graphite – baryum - <i>Inass El Hajj</i>
09:35 - 09:50	› Bois de pin et d'épicéa : d'un déchet à un matériau carboné pour le traitement des eaux - <i>Ahmed Amine AZZAZ</i>

HEURES	ÉVÉNEMENT
09:50 - 10:05	› Structuration du carbone vitreux: de superhydrophile à superhydrophobe - <i>Caroline FRANCOLLE DE ALMEIDA</i>
10:05 - 10:20	› 3D microsupercapacitors elaborated by multi-photons polymerization - <i>Nicolas BATISSE</i>
10:20 - 10:55	Pause
10:55 - 12:30	Mono-session (salle principale) - Alain Penicaud
10:55 - 11:30	› Les aérogels carbonés comme matériaux d'électrode dans les PEMFC - <i>Sandrine Berthon-Fabry</i>
11:30 - 11:44	› Texture et défauts structuraux de cônes de carbone - <i>Germercy Paredes</i>
11:45 - 12:00	› Suspended graphene at high temperature: implications of Raman spectral oscillations - <i>Wolfgang Bacsa</i>
12:00 - 12:15	› Sphères de carbone activé enrichies en azote pour l'adsorption d'un micropolluant de l'air intérieur : le formaldéhyde - <i>Fabrice Guy</i>
12:15 - 12:30	› Particules « cœur-coquille » de diamant synthétisées par MPCVD - <i>Hugues Girard</i>
12:30 - 14:00	Déjeuner
14:00 - 16:00	Mono-session (salle principale) - Brigitte Vigolo
14:00 - 14:35	› Mise en œuvre et caractérisation de matrices nanocarbonées pour le développement de microcapteurs dédiés à la surveillance de polluants gazeux - <i>Jerome BRUNET</i>
14:35 - 14:50	› Modélisation des systèmes poreux à l'échelle atomique - <i>Romain DUPUIS</i>
14:50 - 15:05	› Matériaux graphéniques dopés à l'azote : application à la catalyse de la réaction de réduction de l'oxygène - <i>Sébastien Fontana</i>
15:05 - 15:20	› Hard carbon micro-spheres negative electrodes preparation and performance for K-ion - <i>Larbi Louiza</i>
15:20 - 15:35	› Graphitic N enrichment of activated carbon for ORR electrocatalysis - <i>Javier Quílez-Bermejo</i>
15:35 - 15:50	› Valorisation of recovered carbon black - <i>Mubari Petros Kasaira</i>
16:00 - 16:45	Pause
16:45 - 18:00	Mono-session (salle principale) - Jean-Charles Arnault
16:45 - 17:00	› Effect of surface chemistry on the photoluminescence properties of boron doped carbon dots - <i>Lucie Largitte</i>
17:00 - 17:15	› Carbon/Co3O4 nanocomposites synthesis and characterization for supercapacitor applications - <i>Sirine Zallouz</i>
17:15 - 17:30	› Etude du mouillage de xérogel de carbone par spectroscopie d'impédance - <i>François Chaltin</i>
17:30 - 17:45	› Dopage et adsorption au sein du matériau hybride tissu de fibres de carbone / phosphates de calcium pour accélérer la régénération osseuse - <i>Florian Olivier</i>
17:45 - 18:00	› Visible-Light-Driven CO2 Reduction by TiO2/C Catalysts - <i>Amaterz Elhassan</i>
18:00 - 19:30	Posters - Posters 
19:30 - 21:00	Dîner
21:00 - 22:00	Assemblée Générale - Assemblée Générale

jeudi 23 septembre 2021

HEURES	ÉVÉNEMENT
08:30 - 10:20	Mono-session (salle principale) - Colin Bousige
08:30 - 09:05	› Le noir de carbone chez Michelin - <i>Pierre LAURENT</i>
09:05 - 09:20	› Carbones poreux par impression 3D de résine à base de tanin - <i>Pauline Blyweert</i>
09:20 - 09:35	› Nouvelle technique de fluoration statique pour le control de la teneur en eau des aerogels de carbones - <i>Yasser AHMAD</i>
09:35 - 09:50	› Développement de carbones durs à partir de polyphénols naturels comme anodes des batteries Na-ion - <i>Angel Escamilla-Perez</i>
09:50 - 10:05	› Détermination de la nature des défauts dans les carbones sp ² polis par spectroscopie Raman polarisée - <i>Yassine Hbiriq</i>
10:05 - 10:20	› Formation of 3D Turbostratic Graphene Structures by Atomic Force Microscope Nanolithography - <i>Dmytro Nikolaievskyi</i>
10:20 - 10:50	Pause
10:50 - 12:30	Mono-session (salle principale) - Pascal Puech
10:50 - 11:05	› Réflecteurs de neutrons lents utilisant des nanodiamants fluorés - <i>Valery Nesvizhevsky</i>
11:05 - 11:20	› Synthesis pathway of carbon nanohorns by inductively coupled plasma - <i>Fanny Casteignau</i>
11:35 - 11:50	› Bio(electro)catalytic overview of the reduction of CO ₂ using formate dehydrogenases immobilized on nanoporous carbons - <i>Jesus Iniesta</i>
11:50 - 12:05	› Unveiling the contribution of surface chemistry of activated carbons in the pressure range relevant for CO ₂ storage and separation - <i>Rafael Luan Canevesi</i>
12:05 - 12:30	› Simulation moléculaire de l'évolution géologique de la matière organique de type I et III - <i>Jean-Marc Leyssale</i>
12:30 - 14:00	Déjeuner
14:00 - 19:30	Sortie Touristique - Sortie Touristique
19:30 - 21:30	Banquet - Remise des prix oral et poster

vendredi 24 septembre 2021

HEURES	ÉVÉNEMENT
08:15 - 10:25	Mono-session (salle principale) - Sandrine Berthon-Fabry
08:15- 08:50	› L'Oxydation thermique de nanomatériaux carbonés revisitée : évidence d'un changement de mécanisme - <i>Emmanuel Picheau</i>
08:50 - 09:05	› Etude tribologique de PEEK chargés en graphite - Influences des nano et micro charges - <i>Karl Delbé</i>
09:05 - 09:30	› Pressure-induced strain and doping in graphene layers probed by in-situ Raman spectroscopy - <i>Colin BOUSIGE</i>
09:30 - 09:55	› Evidence, comportement, et rôle d'une phase liquide au cours du dépôt de pyrocarbone sur nanotube - <i>Marc Monthieux</i>
09:55 - 10:10	› Propriétés électromagnétiques de structures poreuses en carbone - <i>Alain Celzard</i>
10:10 - 10:25	› Dispersions stables de graphène dans l'eau, et ensuite ? - <i>Thomas Bottein</i>
10:25 - 10:50	Pause
10:50 - 12:05	Mono-session (salle principale) - Alberto Bianco

HEURES	ÉVÉNEMENT
10:50 - 11:25	› Instabilité dynamique de la croissance de nanotubes de carbone individuels révélée par l'imagerie optique in situ - <i>Vladimir Pimonov</i>
11:25 - 11:50	› Photoelectrochemical properties of semiconductor/carbon photoanodes for dye sensitized solar cells - <i>Conchi ANIA</i>
11:50 - 12:05	› Modélisation des instabilités de croissance des nanotubes de carbone monoparoi - <i>Christophe BICHARA</i>
12:05 - 14:00	Panier repas ou sur place et départs

Communications orales

Multifunctional carbon nanomaterials for therapy and imaging

Alberto Bianco

CNRS, Immunology, Immunopathology and Therapeutic Chemistry, UPR 3572, University of Strasbourg, ISIS, 67000 Strasbourg, France

Graphene and other related materials are considered unique systems for many applications in different fields, including biomedicine [1]. They are offering the possibility of original chemical functionalization and design of complex multifunctional systems that allow further their exploitation in therapy, imaging and diagnosis. In this lecture, I will present the chemical strategies to functionalize different types of graphene-based nanomaterials with appropriate functional groups and therapeutic molecules in view of their biomedical applications. I will present few examples of their use in cancer therapy and imaging [2-4]. I will also describe how it is possible to enhance their biodegradability and tune their toxic effects [5, 6].

1. Reina, G.; González-Domínguez, J. M.; Criado, A.; Vázquez, E.; Bianco, A.; Prato, M. Promises, facts and challenges for graphene in biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4400-4416.
 2. Martín, C.; Ruiz, A.; Keshavan, S.; Reina, G.; Murera, D.; Fadeel, B.; Nishina, Y.; Bianco A. A Biodegradable Multifunctional Graphene Oxide Platform for Targeted Cancer Therapy. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1901761
 3. Lucherelli, M. A.; Yu, Y.; Reina, G.; Abellán, G.; Miyako, E.; Bianco, A. Rational chemical multifunctionalization of graphene interface enhances targeting cancer therapy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 14034–14039
 4. Ji, D.-K.; Reina, G.; Guo, S.; Eredia, M.; Samorì, P.; Ménard-Moyon, C.; Bianco A. Controlled Functionalization of Red-emissive Carbon Nanodots for Targeted Intracellular Production of Reactive Oxygen Species. *Nanoscale Horiz.* **2020**, *5*, 1240-1249
 5. Ma, B.; Martín, C.; Kurapati, R.; Bianco, A. "Degradation-by-design: how chemical functionalisation enhances the biodegradability and safety of 2D materials. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 6224-6247.
 6. Kurapati, R.; Mukherjee, S. P.; Martín C.; Bepete, G.; Vazquez, E.; Pénicaud, A.; Fadeel, B.; Bianco, A. Degradation of Single-Layer and Few-Layer Graphene by Neutrophil Myeloperoxidase. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11722-11727
-

La diffraction électronique à basse tension : un nouvel outil pour la caractérisation des carbones 2D

Pascal PUECH^a, Iann C. GERBER^b, Fabrice PIAZZA^c, Marc MONTHIOUX^a

^a Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES), CNRS, Université de Toulouse, France

^b Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO), CNRS, INSA, Université de Toulouse, France

^c Laboratorio de Nanociencia, Pontificia Universidad Católica Madre y Maestra, Santiago, République Dominicaine

e-mail: puech@cemes.fr, marc.monthioux@cemes.fr

Un gros effort de recherche est actuellement consenti à l'échelle internationale sur les structures 2D, en particulier celles à base de carbone, essentiellement du fait de leurs propriétés électroniques particulières, et leur intérêt potentiel pour une électronique nanométrique. Dans de telles structures, être capable d'identifier la nature des séquences d'empilement peut être cruciale du fait de leurs conséquences sur ces propriétés électroniques. Et cette préoccupation n'est plus seulement de principe maintenant que l'on est près de contrôler la nature des séquences en les empilant une par une. A ce jour cependant, les méthodes capables de faire cette identification de séquences en même temps que du nombre de couches n'existent pas. La diffraction électronique à tension modérée (~60-100 kV) peut apporter quelques éléments de réponse, en particulier pour distinguer entre un monographe et un empilement graphitique (de type Bernal, AB), mais elle est très vite limitée voire susceptible d'endommager la structure pour des tensions supérieures à 80 kV. De plus, sitôt que le matériau inclut des éléments encore plus légers que le carbone, par exemple l'hydrogène, comme dans le cas du diamane, la structure est irrémédiablement altérée et modifiée, même à 60 kV. La spectroscopie Raman peut identifier dans une certaine mesure le nombre de couche dans un empilement graphitique, mais ne fait pas la distinction entre des empilements ABA, AAA, et ABC, sitôt que le nombre de couches dépasse 3.

Le recours à la diffraction électronique à basse tension (< 10 kV) apporte une solution à double titre : d'une part elle n'endommage pas les structures même incluant des atomes d'hydrogène, et d'autre part elle induit des intensités relatives des différents taches de diffraction dont la combinaison et les rapports, parfois associés aux résultats de la diffraction à tension modérée quand c'est possible, est spécifique du nombre de couches et de la séquence d'empilement. La méthode, confirmée par une modélisation des diffractogrammes selon un principe original, a été testée sur des graphènes jusqu'à plus de 6 couches (au-delà, le matériau n'a plus de comportement spécifique par rapport au graphite de toute façon), et sur des diamanoïdes.

Ces résultats viennent d'être publiés dans Applied Physics A¹.

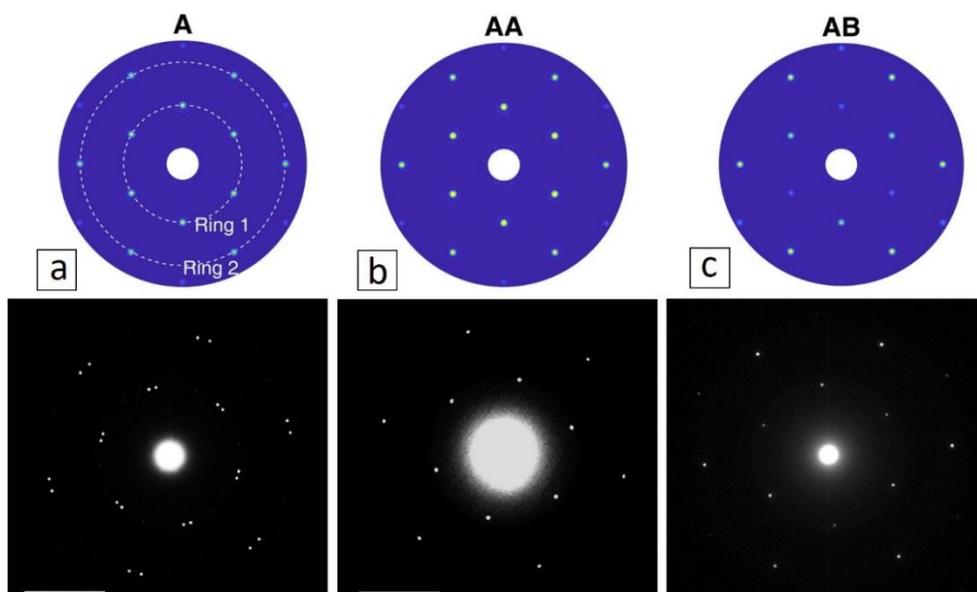


Figure : Diagrammes de diffraction électronique à 5keV calculés (en haut) et expérimentaux (en bas) pour des bigraphènes **(a)** en empilement turbostratique (la modélisation montre une seule couche) ; **(b)** un empilement AA ; **(c)** un empilement AB. Des variations d'intensités sont visibles au sein d'un même anneau ou entre les anneaux interne et externe qui sont des signatures de ces empilements

Chimie de surface et propriétés des nanoparticules de diamant

Jean-Charles ARNAULT, Florent DUCROZET, Lorris SAOUDI, Hugues GIRARD

NIMBE UMR CEA-CNRS 3685, Paris Saclay University, 91191 Gif sur Yvette, France

e-mail: jean-charles.arnault@cea.fr

Depuis une dizaine d'années, les nanoparticules de diamant (ou nanodiamants) font l'objet de recherches actives dans les laboratoires et les entreprises. En effet, ces nanoparticules possèdent un éventail de propriétés physico-chimiques très variées. L'échelle nanométrique leur confère de nouvelles propriétés qui s'ajoutent à celles héritées du diamant massif. Les nanodiamants sont donc aujourd'hui étudiés pour des domaines d'applications divers : biologie et nanomédecine¹, catalyse², lubrifiants³ et composites innovants⁴. Pour toutes ces applications, la chimie de surface joue un rôle majeur sur les performances obtenues.

Après avoir présenté les différentes voies de synthèse des nanodiamants et leurs caractéristiques, cet exposé se focalisera sur leurs propriétés de surface. A partir des travaux de notre équipe, nous illustrerons comment ces propriétés peuvent être modulées par des traitements de surface. Ainsi, les nanodiamants hydrogénés par recuit ou par plasma peuvent être utilisés comme des vecteurs cationiques efficaces pour la délivrance de siRNA⁵. Ces nanodiamants hydrogénés présentent aussi des propriétés de radiosensibilisation qui conduisent à la sénescence de cellules radiorésistantes⁶. Nous cherchons à comprendre actuellement les mécanismes physico-chimiques se produisant à l'interface nanodiamants hydrogénés / molécules d'eau lors de l'irradiation de suspensions aqueuses⁷.

Enfin, nous aborderons l'étude fine de la graphitisation de surface des nanodiamants par recuit qui permet de faire varier la quantité de carbone sp² à leur surface tout en conservant un cœur de particule hybridé sp³. Les propriétés catalytiques de telles particules sont extrêmement sensibles à la quantité de carbone sp² et à sa structure cristalline⁸. De telles particules sont aussi intéressantes pour greffer des molécules organiques d'intérêt biologique par la réaction de Bingel–Hirsch⁹.

References

1. K. Turcheniuk, V. N. Mochalin, Biomedical applications of nanodiamond, *Nanotechnology* **2017**, 28, 252001.
2. S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, Diamond nanoparticles in heterogeneous catalysis, *Chemistry of Materials* **2020**, 32, 4116.
3. M. Ivanov, O. Shenderova, Nanodiamond-based nanolubricants for motor oils, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2017**, 221, 17.
4. Y. Zhang, K. Y. Rhee, D. Hui, S. J. Park, A critical review of nanodiamond based nanocomposites: Synthesis, properties and applications, *Composites Part B* **2018**, 143, 19.
5. S. Claveau, E. Nehlig, S. Garcia-Argote, S. Feuillastre, G. Pieters, H. A. Girard, J. C. Arnault, F. Treussart, J. R. Bertrand, Delivery of siRNA to Ewing sarcoma tumor xenografted on mice using hydrogenated detonation nanodiamond: treatment efficacy and tissue distribution, *Nanomaterials* **2020**, 10, 553.
6. R. Grall, H. A. Girard, L. Saad, T. Petit, C. Gesset, M. Combis-Schlumberger, V. Paget, J. Delic, J. C. Arnault, S. Chevillard, Impairing the Radioresistance of Cancer Cells by Hydrogenated Nanodiamonds *Biomaterials*, **2015**, 61, 290.
7. E. Brun, H. A. Girard, J. C. Arnault, M. Mermoux, C. Sicard-Roselli, Hydrogen plasma treated detonation nanodiamonds, but not oxidized, lead to an overproduction of hydroxyl radicals and solvated electrons in solution under ionizing radiation, *Carbon* **2020**, 162, 510.
8. Y. Lin, X. Sun, D. S. Su, G. Centi, S. Perathoner, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 8438.
9. P. Betz, A. Krueger, Surface Modification of Nanodiamond under Bingel–Hirsch Conditions, *ChemPhyschem* **2012**, 13, 2578.

Mise en évidence de feuillets d'anions aurure intercalés dans le graphite

Lucie SPEYER^a, Inass EL HAJJ^a, Sébastien CAHEN^a, Yasuhiro KOBAYASHI^b,
Philippe LAGRANGE^a, Makoto SETO^b, Claire HEROLD^a

^a Institut Jean Lamour, Université de Lorraine, Nancy, France

^b Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University, Osaka, Japon

e-mail: lucie.speyer@univ-lorraine.fr

La structure lamellaire du graphite et son caractère amphotère lui permettent d'accueillir dans ses espaces inter-feuillets diverses espèces chimiques pour former des composés d'intercalation du graphite (CIG) par le biais de réactions d'oxydo-réduction¹. L'intercalation de métaux (alcalins, alcalino-terreux, lanthanoïdes...) donne lieu à une grande variété de CIG binaires ou ternaires, étudiés pour leurs propriétés physiques diverses : anisotropie, magnétisme et, dans certains cas, supraconductivité.

Ces travaux sont focalisés sur l'intercalation de l'or, dont l'électronégativité est la plus élevée parmi tous les métaux. Cette particularité est intéressante au regard du transfert de charge attendu qui se met en place entre les plans de graphène et les espèces insérées. Par ailleurs, des composés d'intercalation supraconducteurs ont pu être préparés à base de mercure et de thallium, métaux voisins de l'or dans le tableau périodique^{2,3}, laissant espérer des propriétés similaires. L'intercalation de ce dernier a été réalisée grâce à la méthode de synthèse en milieu alliage fondu. Le système graphite-potassium-or a ainsi été exploré dans de précédentes études⁴ et parmi les composés d'intercalation qui ont été mis en évidence, une phase γ pure et stable a pu être isolée. L'étude structurale de cette dernière indique l'existence d'un feuillet inséré dont l'empilement le long de l'axe c est pentacouche, selon la séquence C-K-Au-Au-Au-K-C (figure 1).

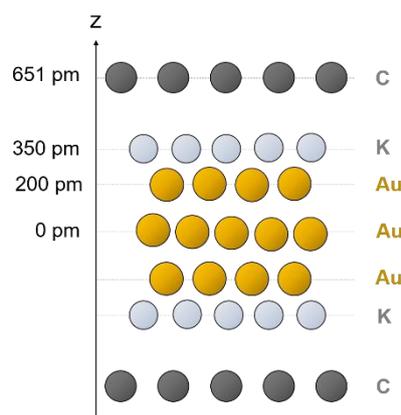


Figure 1 : Séquence d'empilement selon l'axe c du composé γ

Cette séquence d'empilement présente une spécificité au regard du transfert de charge prévisible entre les différentes couches intercalées. En effet, le potassium étant plus électropositif que le carbone, les feuillets de potassium acquièrent une charge partielle positive. Afin d'assurer la stabilité électrostatique du composé, une charge partielle négative peut alors être envisagée pour les feuillets d'or centraux. Des mesures de spectroscopie Mössbauer ¹⁹⁷Au effectuées sur le composé γ révèlent effectivement un état de valence négatif pour l'or. Ces résultats originaux sont en accord avec l'électronégativité particulièrement élevée de l'or, ainsi qu'avec plusieurs études mettant en évidence l'existence de l'anion aurure Au⁻ lorsque l'or est associé à un élément très électropositif tel qu'un métal alcalin⁵.

Références

1. S. Cahen *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 4798.
2. M. G. Alexander *et al.*, *Bull. Am. Phys. Soc.* **1981**, 26, 483.
3. R. A. Wachnik *et al.*, *Sol. St. Comm.* **1982**, 43, 5.
4. M. Fauchard *et al.*, *Carbon.* **2019**, 145, 501.
5. M. Jansen, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1826.

Nouveau film transparent de graphène fluoré autosupporté

Marie COLIN^a, Xianjue CHEN^b, Katia GUERIN^a, Marc DUBOIS^a

^a Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France

^b UNSW, 2/89 Dangar Street, Randwick NSW 2031, Australie

e-mail: marie.colin@uca.fr

L'oxyde de graphène (GO), synthétisé par l'oxydation et l'exfoliation de graphite par la méthode de Hummers, possède différents groupements fonctionnels oxygénés comme les époxy, hydroxyls et acides carboxyliques. Contrairement au graphène, les GO sont connus pour être des composés adsorbants polaires et hydrophiles qui peuvent donc être utilisés pour l'extraction en phase solide par adsorption d'ions métalliques.¹ Les films autosupportés d'oxyde de graphène sont constitués d'un empilement de feuillets de GO par filtration sous vide d'une dispersion de GO ; ils servent de précurseurs pour l'élaboration de films de graphène fluoré.

La fluoration à basse température (70°C) des films de GO sous fluor moléculaire gazeux permet d'obtenir des films de graphène fluoré (FGO) transparents, qui ont gardé leur forme originale. Au cours de la fluoration, la majorité des atomes d'oxygène sont remplacés par des atomes de fluor en formant des liaisons covalentes carbone-fluor. La quantité de fluor dépend de la durée et de la température de fluoration et de la quantité de fluor qui a été introduite dans le réacteur. La force de la liaison C-F a été étudiée par spectroscopie infra-rouge, par RMN MAS ¹³C, ¹⁹F et CP-MAS ¹⁹F → ¹³C. De plus, la liaison C-F et les ratios atomiques F/C, F/O et O/C ont été estimés par XPS. Le mécanisme de fluoration a été suivi par des analyses RPE in-situ et par spectroscopie infra-rouge. Les changements des propriétés chimiques de surface et d'énergies de surface de ces composés par la fluoration ont été étudiés par des mesures d'angles de contact et de coefficient de frottement. Les films de FGO ont également été testés en batterie primaire au lithium en tant que cathode autosupportée. Le caractère particulier de la liaison C-F et le taux important de fluor ont été mis en évidence au travers de ces analyses.

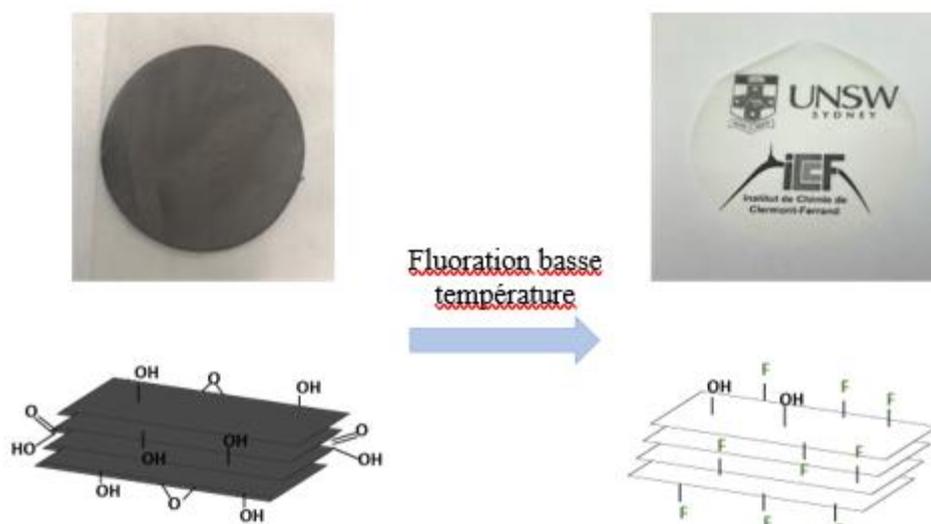


Figure 1 : Modifications du film de GO après fluoration

References

1. R. Sitko, B. Zawisza, E. Malicka, Graphene and Derivatives: Sample Handling. In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2018, p340-343

Matériaux carbonés ultra-poreux pour stockage électrochimique d'énergie et captage de CO₂

Ouassim Boujibar^{a, b}, Ouafe Achak^b, Tarik Chafik^b and Fouad Ghamouss^a

^aLaboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie (PCM2E), Tours, France

^bLaboratoire LGCVR, Faculté des Sciences and Techniques, Tanger, Maroc

E-mail: boujibar.ouassim@gmail.com

Nous présentons ici une étude sur la valorisation énergétique des carbones activés préparés d'une matière première issue d'une biomasse locale. En effet, ces matériaux ont été obtenus à partir de la coque d'argan considérée comme déchet de fruit d'argan et d'antracite (charbon minéral), deux ressources naturelles largement disponibles au Maroc. Nous avons ainsi montré qu'une combinaison de méthode et d'agent d'activation conduite à des matériaux ultra-poreux possédant des surfaces spécifiques très élevées due à une texture essentiellement ultramicroporeuse avec un volume total de pore allant jusqu'au 1,33 cm³/g. Une distribution judicieuse de la taille des pores combinée à une physico-chimie de surface particulière permet la valorisation de ces matériaux dans des applications telles que le stockage capacitif de l'énergie et le captage de CO₂.

En tant que matériau d'électrode, le carbone activé développé présente une capacité spécifique élevée et une densité d'énergie très compétitive avec les systèmes de l'état de l'art, à savoir 35 Wh/kg dans un électrolyte standard à base d'acetonitrile, et 82 Wh/kg dans un liquide ionique aprotique^{1,2}. Nous avons montré par ailleurs le potentiel intéressant de notre carbone biosourcé vis-à-vis du captage de CO₂. Nos résultats montrent en effet une capacité d'adsorption de l'ordre de 5,88 mmol/g dans des conditions ambiantes (1 bar et 25°C)^{3,4}. Ces résultats ont été discutés et interprétés sur la base de différentes caractérisations physicochimiques des matériaux, notamment, texturales en termes de surface spécifique importante et porosité appropriée ainsi que la présence significative de fonctions de surface azotées et oxygénées justifiant vraisemblablement cette capacité de captage. L'ensemble des résultats obtenus, démontre le potentiel intéressant des matériaux carbonés développés à partir de ces déchets dans des technologies à haute valeur ajoutée au service du développement durable.

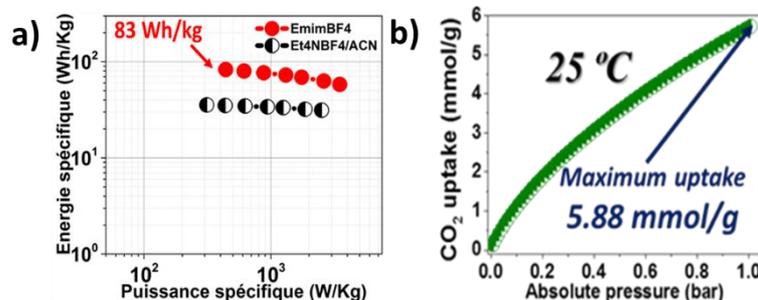


Figure : Digramme de Ragone (a) et isotherme d'adsorption de CO₂ obtenue avec le carbone préparé.

References

1. O. Boujibar et al., Journal of Energy Storage, 26, **2019**, 100958.
2. O. Boujibar et al., Journal of Power Sources, 436, **2019**, 226882.
3. O. Boujibar et al., Chemical Engineering & Technology 44 (1), **2021**, 148-155.
4. O. Boujibar et al., Journal of Environmental Chemical Engineering 6 (2), **2018**, 1995-2002.

Utilisation des (nano)carbones pour la mise au point de nouvelles générations de lubrifiants

Philippe THOMAS^a, Philippe BILAS^a, Nadiège NOMEDE-MARTYR^a, Audrey MOLZA^a, Yoan DEBAUD^a, Thierry CESAIRE^a, Laurence ROMANA^a, Yves BERCION^b, Marc DUBOIS^c, Katia GUERIN^c

^a Groupe de Technologie des Surfaces et Interfaces, Université des Antilles, Pointe à Pitre, France

^b Centre Commun de Caractérisation des Matériaux, Université des Antilles, Pointe à Pitre, France

^c Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, ICCF, Clermont-Ferrand, France

e-mail: philippe.thomas@univ-antilles.fr

Les phénomènes de frottement et d'usure sont les causes principales des pertes de performance et de durabilité des systèmes mécaniques. Le recours à la tribologie (science qui étudie les phénomènes de frottement, d'usure et de lubrification) constitue donc un enjeu économique important pour la réduction de ces pertes et participe aujourd'hui au programme de développement de technologies durables et d'utilisation rationnelle de l'énergie. On estime en France à 26 milliards d'euros par an, soit environ 1% du PIB, l'économie potentiellement réalisable en appliquant dans l'industrie toutes les connaissances acquises en tribologie¹. La lubrification consiste à minimiser le frottement et l'usure en introduisant entre les surfaces frottantes un lubrifiant (solide, liquide ou gazeux) dont le principal objectif est d'empêcher le contact direct entre les surfaces.

Un lubrifiant liquide ou gélifié est composé d'une base (huile minérale ou de synthèse) à laquelle sont ajoutés des additifs conférant au lubrifiant ses propriétés. Les additifs réducteurs de frottement et d'usure conventionnels (dialkyl dithiophosphates de métaux de transition) qui présentent une efficacité remarquable dans le cas de pièces frottantes en alliage ferreux², deviennent peu efficaces dans le cas de matériaux peu réactifs. De plus, les surfaces subissent une usure sévère durant la période de formation du film tribologique protecteur. Enfin, ces lubrifiants sont peu respectueux de l'environnement. Pour pallier ces insuffisances, de nouvelles stratégies de lubrification utilisent des particules colloïdales en dispersion dans la base. Celles-ci doivent constituer instantanément le film tribologique sans réaction chimique avec les substrats². Partant du fait que le graphite et le graphite fluoré sont des composés bien connus pour leurs propriétés tribologiques, les travaux menés au laboratoire visent à optimiser les performances des (nano)carbones afin de les envisager comme additifs (réducteurs de frottement et anti-usure) pour lubrifiants. Nous avons ainsi pu définir les paramètres clés conduisant à cette optimisation et identifier les mécanismes à l'origine de la réduction du frottement en fonction des caractéristiques des structures carbonées (morphologie, taux de graphitisation, état de surface,...)^{3,4}.

Fort de ces résultats, l'objectif est à présent de formuler des lubrifiants éco-responsables utilisant des additifs issus de la biomasse locale. La recherche de nouvelles générations d'additifs carbonés réducteurs de frottement est menée suivant deux axes de travail : le premier consiste à synthétiser des nanocarbones à partir de solutions glycoliques obtenues avec du sucre de canne. Le deuxième concerne la valorisation de résidus de produits végétaux (considérés comme des déchets) terrestres (bagasse de canne à sucre, tronc de bananier,...) ou marins (algues). Les études sont menées tant sur les biochars obtenus après carbonisation que sur les charbons actifs obtenus par activation chimique ou physique. La sélection judicieuse du précurseur ainsi que des conditions de synthèse et leur fonctionnalisation démontre le fort potentiel de cette nouvelle famille d'additifs pour lubrifiants.

References

1. J.M. Belot, B. Rigaut, *Cetim Inf.* **1004**, 141.
2. H. Spikes, *Tribology Lett.* **2004**, 17, 469.
3. K. Delbé, P. Thomas, D. Himmel, J.L. Mansot, M. Dubois, K. Guérin, C. Delabarre, A. Hamwi, *Tribology Lett.* **2010**, 37, 31.
4. P. Thomas, P. Bilas, A. Molza, L. Legras, J.L. Mansot, K. Guérin, M. Dubois, in *New Fluorinated Carbons : Fundamentals and Applications*. Fluorinated carbons for lubrication. O.V. Boltalina and T. Nakajima Eds. **2016**, 14, 325.

A photochemical approach for the regeneration of spent activated carbons

Nadia El Ouahedy^a, Asmae ADNANE^a, Yolanda BALLESTEROS^b, Roberto TORIO^b, Conchi ANIA^a

^a CEMHTI, CNRS (UPR 3079), Université d'Orléans, 45071 Orléans, France

^b SOCAMEX SAU (Grupo URBASER), Valladolid, Spain

conchi.ania@cnrs-orleans.fr

Adsorption on nanoporous porous carbons is a mature technology, and liquid phase end-uses are by far the largest application of these materials, with water treatment as the largest individual market of activated carbons [1]. The regeneration of the spent carbon adsorbent is a crucial aspect for boosting the upgrade of waste water treatment existing plants, as technological end-of-pipe solutions are expected to deal with new pollutants -guaranteeing the quality of the treated water- as well as being economically feasible. The most common method for the regeneration of spent activated carbons is a thermal treatment, and it is generally carried out off-site. The high costs associated to energy consumption and transportation to the reactivation factory [1] as well as the losses in the reutilization capacity of the carbon upon several reactivation cycles still represent a challenge [2-4]. This work evaluates the photoassisted regeneration of spent activated carbons using a photochemical approach. The combination of adsorption and advanced oxidation processes (e.g., photochemical, photocatalytic) has been explored as an alternative to conventional thermal treatments for the regeneration of the spent activated carbons. The use of light to trigger the regeneration of saturated activated carbons presents important advantages compared to conventional regeneration methods: a lower the energy consumption, possibility to use daylight and to carry out the regeneration on-site [5]. The activated carbon was provided by a wastewater treatment plant equipped with activated sludge treatment technology, and has been used as a final purification treatment of the receiving waters after the biological degradation. The spent carbons were dispersed in the receiving waters of the facility (with a low TOC content) and exposed to various illuminations (UV and daylight) for different periods. Data showed a gradual regeneration of the carbons upon the different illumination conditions; simultaneously, a fraction of the retained pollutants is released to the solution, undergoing photodegradation. Moreover, even though complete reactivation of the carbon is not yet fully achieved, the carbon is returned to a reusable quality, which is the key to extend the reusability of carbon adsorbent and on-site (even if partial) reactivation. The long-term performance is discussed in terms of the quality of the regenerated carbons and their reutilization in the wastewater treatment plant.

Acknowledgments. This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the grant agreement N° 776816.

References

1. Roskill Report. Activated Carbon, Global Industry, Markets and Outlook, **2017**.
2. Caliskan E, Bermudez JM, Parra JB, Menéndez JA, Mahramanlioglu M, Ania CO, *J. Environ. Manag.*, **2012**, *102*, 134.
3. Cabal B, Tsyntsarski B, Budinova T, Petrov N, Parra JB, Ania CO, *J. Haz. Mater.* **2009**, *166*, 1289.
4. Ania CO, Parra JB, Menéndez JA, Pis JJ, *Microp. Mesop. Mat.* **2005**, *85*, 7.
5. L.F. Velasco, R.J. Carmona RJ, J. Matos, C.O. Ania, *Carbon*, **2014**, *73*, 206

Utilisation des tanins comme précurseurs de carbones durs pour électrodes négatives de batteries sodium-ion

Hélène TONNOIR^a, Da HUO^a, Rafael L. S. CANEVESI^b, Vanessa FIERRO^b, Alain CELZARD^b et Raphaël JANOT^a

^a Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, UMR7314 CNRS, Université de Picardie Jules Verne, Amiens, France

^b Institut Jean Lamour, UMR7198 CNRS, Université de Lorraine, Épinal, France

E-mail : helene.tonnoir@u-picardie.fr

Le contexte de la transition énergétique induit une forte augmentation de la demande en dispositifs de stockage électrochimiques efficaces et peu coûteux. La technologie des batteries sodium-ion présente alors de nombreux avantages. Le sodium a des propriétés similaires au lithium tout en étant plus abondant, uniformément réparti sur Terre et est donc moins coûteux. Ainsi, cette technologie apparaît comme une bonne alternative aux batteries lithium-ion, notamment pour les applications stationnaires.

Parmi les différents matériaux étudiés comme électrodes négatives de batteries Na-ion, les carbones durs ont montré de bonnes performances électrochimiques, avec une capacité réversible comprise entre 250 et 300 mAh/g, un faible potentiel de travail (vs. Na⁺/Na) et une bonne tenue en cyclage.¹⁻³ De plus, ces matériaux peuvent être synthétisés à partir de précurseurs très variés, pouvant aussi être issus de la biomasse. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux tanins.

Les tanins sont des biomolécules polyphénoliques très abondantes dans la nature et qui présentent une réactivité similaire aux molécules issues de la pétrochimie telles que phénol et résorcinol.^{4,5} De plus, leur extraction est peu coûteuse. Dans notre étude, des carbones durs ont été synthétisés à partir de tanins issus de l'écorce du mimosa (*Acacia mearnsii*), desquels une résine thermodurcissable a été produite sous la forme d'une mousse rigide. Cette mousse a alors été pyrolysée à différentes températures sous azote. Les matériaux ont ensuite été caractérisés finement de manière structurale, texturale et électrochimique. Nous discuterons de l'impact de la température de pyrolyse sur les propriétés (i.e. nature de la méso/microporosité...) du matériau et nous montrerons que le contrôle des paramètres de synthèse est un facteur clé pour l'optimisation des performances électrochimiques des carbones durs.

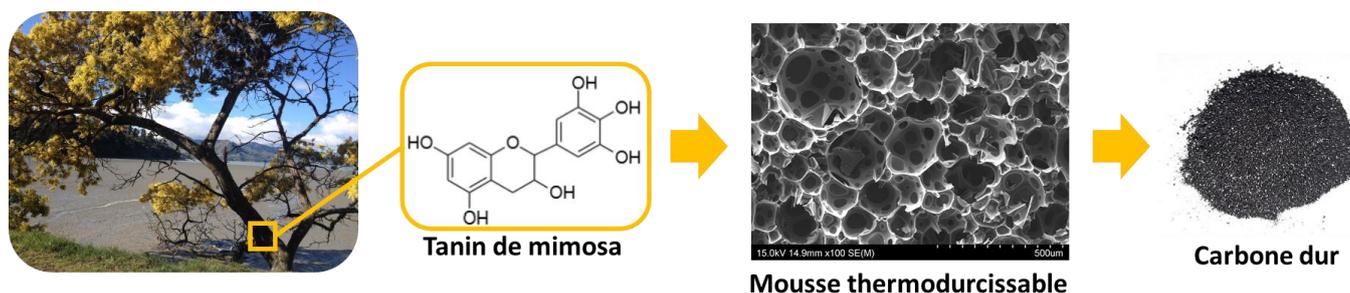


Figure 1 : Obtention d'un carbone dur à partir de tanins extraits de l'écorce du mimosa.

Références

- 1 X. Dou, I. Hasa, D. Saurel, C. Vaalma, L. Wu, D. Buchholz, D. Bresser, S. Komaba and S. Passerini, *Mater. Today*, 2019, **23**, 87–104.
- 2 A. Gomez-Martin, J. Martinez-Fernandez, M. Rutttert, M. Winter, T. Placke and J. Ramirez-Rico, *Chem. Mater.*, 2019, **31**, 7288–7299.
- 3 N. Daher, D. Huo, C. Davoisne, P. Meunier and R. Janot, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, **3**, 6501–6510.
- 4 G. Tondi, W. Zhao, A. Pizzi, G. Du, V. Fierro and A. Celzard, *Bioresour. Technol.*, 2009, **100**, 5162–5169.
- 5 G. Tondi, V. Fierro, A. Pizzi and A. Celzard, *Carbon N. Y.*, 2009, **47**, 1480–1492.

Fonctionnalisation covalente et non-covalente de nanotubes de carbone avec du P3HT et un copolymère dérivé

Felipe WASEM KLEIN^{*,a}, Jean-Philippe LAMPS^b, Matthieu PAILLET^a, Jean-Louis SAUVAJOL^a
Philippe J. MESINI^b, Pierre PETIT^b

^a Laboratoire Charles Coulomb (L2C), CNRS, Université de Montpellier, Montpellier, France

^b Université de Strasbourg, CNRS, Institut Charles Sadron UPR22, F67000 Strasbourg, France

e-mail: felipe.wasem-klein@umontpellier.fr

La fonctionnalisation de nanotubes de carbone est encore beaucoup étudié, ces procédures pouvant apporter de nouvelles propriétés aux matériaux hybrides formés.¹ Parmi les molécules utilisées pour cette fonctionnalisation, des polymères conjugués tels le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) ont un intérêt grâce aux propriétés optiques et électroniques des hybrides obtenus.^{2,3} L'interaction les deux composants est assez forte pour permettre la dispersion des nanotubes de carbone dans du THF et entraîne la formation d'agrégats de P3HT sur la surface des nanotubes de carbone. Un copolymère dérivé du P3HT portant des groupements aniline a aussi été utilisé pour la fonctionnalisation non-covalente et covalente des nanotubes de carbone. Tandis que la fonctionnalisation non-covalente avec le copolymère résulte en hybrides semblables à ceux obtenus avec le homopolymère, la fonctionnalisation covalente n'entraîne pas la formation d'agrégats de polymère, les chaînes adoptant une conformation proche de celle observée en solution.⁴ Ces résultats démontrent une nouvelle méthode de fonctionnalisation covalente de nanotubes de carbone avec du polymère sans besoin d'une étape intermédiaire, ainsi comme la possibilité de modifier l'interface entre les nanotubes avec les polymères conjugués, générant des hybrides avec des nouvelles propriétés.

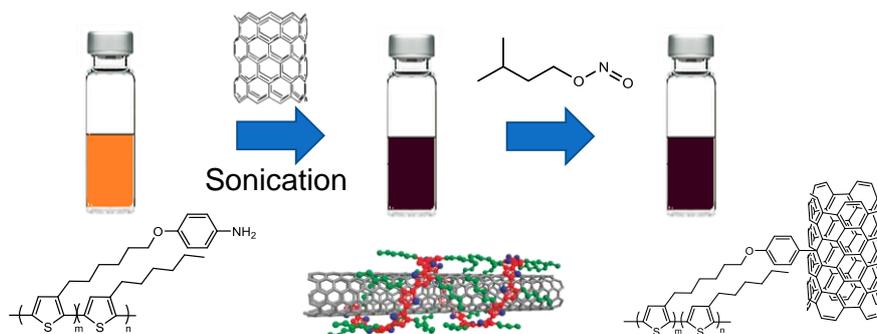


Figure : Étapes de la synthèse des nanohybrides

References

1. Y. Chen, L. Marty, N. Bendiab, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1902917.
2. K. Nishimra, M. Fujii, R. Jono, K. Yamashita, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 26258.
3. S. Qu, M. Wang, Y. Chen, Q. Yao, L. Chen, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 33855.
4. F. Wasem Klein, J.-P. Lamps, M. Raoui, M. Paillet, J.-L. Sauvajol, P. J. Mésini, P. Petit, *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 6319

Capteurs électrochimiques carbonés nanostructurés pour la détection de micropolluants dans l'eau

Oumayma LOURHZAL¹, Marylène VAYER¹, Agnès PETIT², Jimmy NICOLLE¹, Valérie BERTAGNA¹, Christine VAUTRIN-UL¹

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

² GREMI (Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés) UMR 7344, CNRS-Université d'Orléans, France

e-mail: oumayma.lourhzal@cnrs-orleans.fr

L'activité humaine génère un grand nombre de substances chimiques dans l'environnement, notamment dans les milieux aquatiques. La présence de ces polluants dans les eaux à faibles concentrations, de l'ordre du $\mu\text{g/L}$, peut potentiellement engendrer des conséquences néfastes sur la santé des êtres vivants. Dans ce contexte, la Directive Cadre européenne sur l'Eau (DCE) a fixé les règles de la surveillance de la qualité des eaux et a dressé la liste des micropolluants prioritaires.

Nos travaux, menés au sein de l'ICMN, portent sur le développement de capteurs électrochimiques environnementaux à base de matériaux carbonés fonctionnalisés, présentant des performances liées à leur sélectivité, leur sensibilité ainsi qu'à leur robustesse et permettant des analyses in-situ en temps réel de la qualité des eaux. Une des voies d'élaboration de ces capteurs repose sur la technologie des polymères à empreintes moléculaires (*MIP* : *Molecularly Imprinted Polymer*)^{1,2}. Des *MIP* à base de polypyrrole sont obtenus par électropolymérisation du Pyrrole en présence du polluant (*MIP*) ou en absence de ce dernier (*NIP*), sur une électrode support. Après la phase d'extraction électrochimique du micropolluant, le capteur est capable de détecter, par reconnaissance de forme et interactions sélectives, la molécule cible à de très faibles concentrations.

Les travaux que nous présenterons traitent du développement d'un capteur carbone vitreux/*MIP* pour la détection de pesticides ou d'hydrocarbures polycycliques aromatiques (*HAP*), en milieux aqueux. L'étude porte le développement d'un *MIP* nanostructuré. Les différents points abordés porteront sur l'élaboration du polymère nanostructuré, puis sur le développement de l'électroanalyse pour la détection d'un micropolluant prioritaire. Le film sera caractérisé par différentes techniques telles que l'*AFM*, la microbalance à quartz *EQCM*, et le *MEB*. Dans une perspective d'optimisation des performances de la détection (limite de détection, limite de quantification) du capteur *MIP*, nous discuterons de l'influence des conditions de préparation des électrodes modifiées.

Remerciements :

Cette opération est cofinancée par l'Union européenne. Nous tenons à remercier le soutien financier apporté au projet PIVOTS et CAP-EL-MIP par la Région Centre - Val de Loire (programme ARD 2020 et CPER 2015-2020) et le ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (CPER 2015-2020 et la subvention de service public du CNRS et de l'université d'Orléans).

References

- (1) Sadriu, I.; Bouden, S.; Nicolle, J.; Podvorica, F. I.; Bertagna, V.; Berho, C.; Amalric, L.; Vautrin-UI, C. Molecularly Imprinted Polymer Modified Glassy Carbon Electrodes for the Electrochemical Analysis of Isoproturon in Water. *Talanta* **2020**, *207*, 120222. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120222>.
- (2) Mathieu-Scheers, E.; Bouden, S.; Grillot, C.; Nicolle, J.; Warmont, F.; Bertagna, V.; Cagnon, B.; Vautrin-UI, C. Trace Anthracene Electrochemical Detection Based on Electropolymerized-Molecularly Imprinted Polypyrrole Modified Glassy Carbon Electrode. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *848*, 113253. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113253>.

Zeolite-Templated Carbon: a Promising Material for Supercapacitors

Sara AMAR¹, Alain DERRE¹, Alain PENICAUD¹

¹Université de Bordeaux, Centre de Recherche Paul Pascal UMR 5031 CNRS, 33600 Pessac, FRANCE

e-mail: sara.amar@u-bordeaux.fr

Chemical vapor infiltration (CVI) of a hydrocarbon in a molecular sieve is a synthesis technique used to generate a crystalline structure of carbon that remains up to now purely theoretical: Schwarzite [1-2]. This structure has indeed been foreseen as a promising material to manufacture electrodes for supercapacitors. Nonetheless, many technological challenges still have to be overcome in order to make this synthesis technique more accessible [1].

The molecular sieve that was selected for this study is zeolite, for its extraordinary adsorption properties. Zeolite is used as a template: the aim is to replicate its structure by infiltrating carbon atoms inside the nanopores [3]. The idea is to obtain, after zeolite dissolution by means of hydrofluoric acid treatment, a material that is exclusively composed of carbon, with a 3D porosity network consisting of nano-sized pores and thus displaying a high specific surface (see figure 1).

SEM observation shows that the obtained material has a very similar structure to that of the initial zeolite (see figure 2) which augurs well for the successful replication of the zeolite structure.

Therefore, the presentation will focus on the synthesis and characterization of these materials, using thermogravimetric analysis, X-Ray diffraction, Raman, etc.

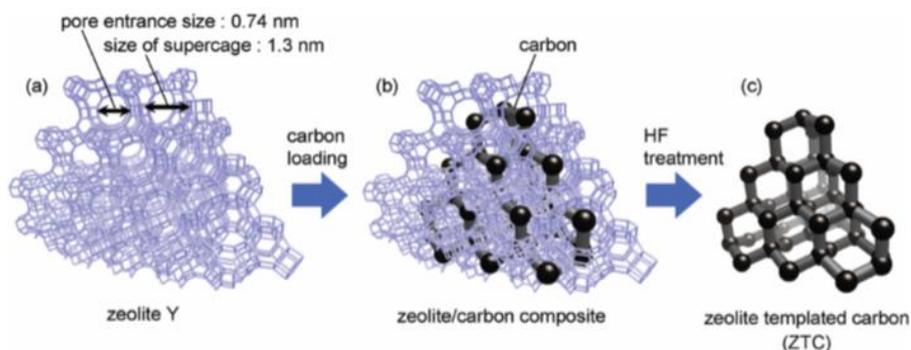


Fig. 1 : Schematic Zeolite-Templated Carbon (ZTC) Synthesis [3]

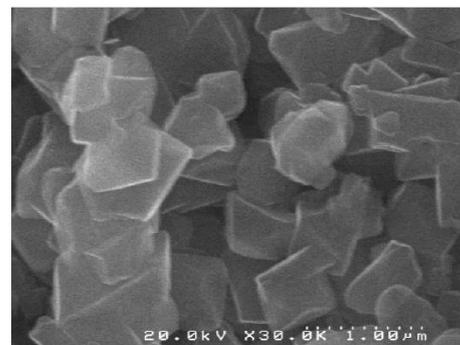


Fig. 2 : SEM image of carbon material obtained after zeolite dissolution with hydrofluoric acid

References

- [1] : E. Braun, Y. Leeb, S. M. Moosavib, S. Barthelb, R. Mercadod, I. A. Baburine, D. M. Proserpiof,g, and B. Smit, *Generating carbon schwarzites via zeolite-templating*, E8116–E8124 | PNAS | vol. 115 | no. 35
- [2] : M. Tagami, Y. Liang, H. Naito, Y. Kawazoe, M. Kotani, *Negatively curved cubic carbon crystals with octahedral symmetry*, Carbon 76, **2014**, 266-27
- [3]: H. Nishihara and T. Kyotani, *Zeolite-templated carbons – three-dimensional microporous graphene frameworks*, Chem. Commun., **2018**, 54, 5648

Applications de la spectroscopie d'absorption X résolue temporellement et spatialement en sciences des matériaux carbonés

Valérie BRIOIS

Synchrotron SOLEIL, UR1-CNRS, L'Orme des Merisiers, Saint Aubin, BP48, 91192 Gif-sur-Yvette cedex, France

e-mail: briois@synchrotron-soleil.fr

La Spectroscopie d'Absorption X (XAS) est une technique de caractérisation particulièrement puissante pour l'étude des matériaux et dont le développement a été étroitement associé à celui du rayonnement synchrotron. Sélective sur l'élément sondé par le choix de l'énergie des rayons X utilisés pour irradier le matériau, cette technique permet de caractériser la structure électronique et l'ordre local de matériaux complexes, d'états physiques variés (solide, liquide ou gaz), sans ordre à grande distance prérequis et à des niveaux de concentration allant du massif à l'ultra-dilué.

Sur une machine de 3^{ème} génération comme SOLEIL, une résolution temporelle à l'échelle de la centaine de millisecondes en mode d'enregistrement dit Quick-EXAFS est accessible permettant de décrire finement les transformations subies par un catalyseur, une batterie ... dans une approche dite *operando*¹. La brillance, figure de mérite des sources synchrotrons, a également permis le développement d'imageries dite hyper-spectrale, avec des résolutions spatiales de quelques microns en mode d'enregistrement plein champ sur la ligne ROCK² ou de l'ordre de la dizaine de nanomètres au seuil K du carbone en mode d'enregistrement STXM (Scanning Transmission X-ray Microscopy) sur la ligne HERMES³.

Après une brève introduction sur le rayonnement synchrotron et la spectroscopie d'absorption X, nous présenterons sa mise en œuvre pour l'étude de quelques matériaux carbonés. L'état de l'art dans l'utilisation de la technique pour l'étude *operando* sera illustré par la caractérisation d'hydroxydes doubles lamellaires utilisés comme retardateur de feu dans des nanocomposites à base de PMMA⁴. La résolution temporelle sera combinée à la résolution spatiale en mode imagerie plein champ pour l'étude de la régénération de catalyseurs cokés utilisés pour le vapo-réformage de l'éthanol vers la production d'hydrogène⁵. Enfin l'étude par STXM de l'encapsulation de nanoparticules de fer dans des nanotubes de carbone⁶ illustrera la puissance de la microscopie X pour appréhender les interactions entre catalyseur et support. Les potentialités offertes par la mise à niveau de SOLEIL vers une source de 4^{ème} génération seront brièvement abordées en guise de conclusion.

References

1. V. Briois, C. La Fontaine, S. Belin, L. Barthe, T. Moreno, V. Pinty, A. Carcy, R. Girardot, E. Fonda, *J. Phys. Conf. Series*. **2016**, 712, 012149.
2. C. La Fontaine, S. Belin, L. Barthe, O. Roudenko, V. Briois, *Synchrotron Rad. News*, **2020**, 33, 20.
3. S. Swaraj, R. Belkhou, S. Stanescu, M. Rioult, A. Besson, A. Hitchcock, *J. Phys. Conf. Series*. **2017**, 849, 012046.
4. H. W. P. Carvalho, F. Leroux, V. Briois, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, *RSC Advances* **2018**, 8, 34670.
5. A. Ribeiro Passos, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, V. Briois, *Catalysis Today*, **2019**, 336, 122.
6. X. Chen, J. Xiao, J. Wang, D. Deng, Y. Hu, J. Zhou, L. Yu, T. Heine, X. Pan, X. Bao, *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 3262.

Vers la croissance de monocouche de graphène sur de larges marches de 4H-SiC (0001)

Haitham HRICH^a, Matthieu MORET^a, Olivier BRIOT^a, Matthieu PAILLET^a, Jean Manuel DECAMS^b, Sylvie CONTRERAS^a, Périne LANDOIS^a

^a Laboratoire Charles Coulomb, UMR 5221, Univ Montpellier, CNRS, Montpellier, France

^b Annealsys, 139 rue des Walkyries, 34000 Montpellier, France

e-mail: haitham.hrich@umontpellier.fr

A haute température, le carbure de silicium (SiC) subit une reconstruction de surface appelée « step bunching ». Au cours de ce phénomène, les marches du SiC, ayant différentes énergies de surface, ont tendance à se regrouper afin de minimiser l'énergie totale de surface¹. Au cours de la croissance épitaxiale du graphène sur 4H-SiC (0001), le « step bunching » se produit jusqu'à ce que la couche tampon (buffer layer : BL) soit formée^{2,3}. L'influence de plusieurs facteurs sur la largeur et la hauteur de ces marches a été étudiée. Tout d'abord, l'angle de coupe du SiC (miscut) a été étudié par une méthode combinée d'alignement optique et de diffraction des rayons X. Cette méthode⁴, inhabituelle pour les substrats SiC, nous a permis de révéler des angles inférieurs à 0,07° pour nos substrats de SiC rendant l'effet de ce paramètre négligeable dans notre étude. Ensuite, l'effet de la gravure au dihydrogène, sur la largeur des marches formées lors de la croissance du graphène sur le 4H-SiC (0001) a été mis en évidence. De larges marches, jusqu'à 20 µm, ont été observées en utilisant à la fois la microscopie optique (MO) et la microscopie à force atomique (AFM). La présence de H₂ entraîne un retard de la formation de la couche tampon et donc du graphène⁵. Cette affirmation est confirmée par les cartographies Raman qui ont montré majoritairement la présence de la couche tampon sur nos échantillons. Un isotherme couplé à l'arrêt de H₂ au cours de la recette, a permis de réaliser la croissance du graphène monocouche (1LG). Ce processus reproductible et contrôlé, sous un mélange de gaz Ar-H₂, permet une distribution homogène de marches rectilignes jusqu'à 15 µm. La cartographie Raman de la figure 1 montre que nos échantillons sont majoritairement recouverts de 1LG (jusqu'à 70% de la surface). Le nombre de couches de graphène a été estimé en utilisant le rapport de l'intensité intégrée de la bande G du graphène sur l'intensité intégrée de la bande G d'un graphite pyrolytique hautement orienté utilisé comme référence (AG-Gr/AG-HOPG)⁶. Un potentiel effet d'anisotropie lié au substrat peut alors être étudié. Les propriétés notamment électriques de ces 1LG sur de larges marches de SiC pourront alors être comparées à l'échelle microscopique (disposition barre de Hall) et macroscopique (mesures 4 pointes type van der Pauw) à des 1LG sur marches étroites également maîtrisées au laboratoire⁷.

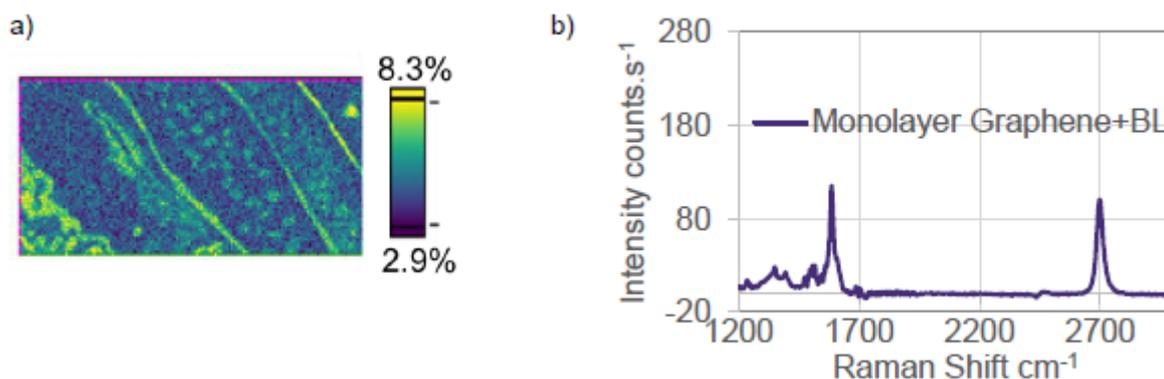


Figure : Analyses Raman d'un échantillon cru sous environnement Ar-H₂ jusqu'à 1500°C puis uniquement sous Ar. (a) Cartographie Raman de 45 µm x 21 µm du rapport d'intensité intégrée du pic G + couche tampon (1540 à 1640 cm⁻¹), sur celle du pic G du HOPG de référence. (b) Spectre Raman moyen (>7000 points ; ≈70% de la carte) correspondant à un ratio AG-Gr/AG-HOPG d'environ 3,7%.

References

1. H. Matsunami et al., *J. Mater Res.*, **1994**, 9, 940.
2. G. R. Yazdi et al., *Carbon*, **2013**, 57, 477.
3. T. Wang et al., *Carbon*, **2020**, 163, 224.
4. Enslin et al., *Phys. Status Solidi A*, **2019**, 216, 1900682.
5. Kruskopf et al., *Thin Solid Films*, **2018**, 659, 7.
6. N. Camara et al., *Phys Rev. B*, **2009**, 80, 125410.
7. P. Landois et al., *PCCP*, **2017**, 19, 15833.

Effets d'un traitement de fluoration sur des fibres de carbone ensimées

Jean-Charles AGOPIAN^a, Marc DUBOIS^b, Elodie PETIT^b, Nicolas BATISSE^b, Samar HAJJAR-GARREAU^c, Karine CHARLET^a

^a Institut Pascal, Université Clermont Auvergne, Clermont-Ferrand, France

^b Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Université Clermont Auvergne, Clermont-Ferrand, France

^c Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR7361 Université de Haute Alsace/CNRS, 15 rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse, France

E-mail : jean-charles.agopian@sigma-clermont.fr

Du fait de leurs propriétés mécaniques remarquables, les fibres de carbone sont couramment utilisées dans les matériaux composites « hautes performances » [1]. Les propriétés finales de ces matériaux dépendent des propriétés initiales des matériaux constitutifs de base, mais également de la qualité de l'interface fibres/matrice [2].

Dans ces conditions, il est indispensable d'optimiser cette interface, sans pour autant dégrader les propriétés mécaniques des constituants initiaux. C'est par exemple l'un des rôles des traitements d'ensimage appliqués sur les fibres de carbone : le greffage de l'agent couplant de l'ensimage sur les fibres permet d'améliorer le transfert de charges entre la matrice et les fibres tout en réduisant la porosité aux interfaces [3].

Divers traitements ont déjà été appliqués sur des fibres de carbone pour améliorer leur imprégnation par des résines, comme par exemple le greffage de polymères, l'attaque des fibres par oxydation dans l'air, ou encore des traitements à l'acide nitrique. Certains d'entre eux peuvent dégrader la fibre et sont donc inenvisageables selon les applications ultérieures des composites [4].

Dans ce contexte, la fluoration semble être un traitement alternatif approprié. En effet, la fluoration de fibres de carbone ensimées permet, selon la température de fluoration choisie, le greffage covalent de fluor sur l'ensimage ou sur la fibre en elle-même. Dans les deux cas, ce greffage obtenu par fluoration directe sous F₂ dilué a été confirmé par de nombreuses caractérisations, et permet une augmentation significative des propriétés d'hydrophobie des fibres fluorées, tout en conservant des propriétés mécaniques satisfaisantes.

Les fluorations réalisées ont drastiquement diminué la composante polaire des fibres. Cela conduit à une augmentation du rapport de la composante dispersive de l'énergie de surface γ_S^D sur l'énergie de surface totale γ_S , et pourrait mener à une augmentation de la force de cisaillement interfacial (IFSS) entre une résine époxy et une fibre de carbone [5], améliorant ainsi la qualité de l'interface fibre-matrice.

La fluoration devrait ainsi permettre d'obtenir un matériau composite doté de propriétés mécaniques supérieures et plus résistant aux vieillissements humides qu'un composite renforcé à l'aide de fibres de carbone non-fluorées. La première partie de cette étude se focalise sur la fluoration de l'ensimage des fibres de carbone. L'impact de la température de fluoration sur les réactions de fluoration sera discuté dans une seconde partie.

Références

- [1] G. Dupupet, 'Fibres de carbone', 2008.
- [2] B. Y. Low, S. D. Gardner, C. U. Pittman, and R. M. Hackett, *Composites Science and Technology*, vol. 52, no. 4, pp. 589–606, Jan. 1994, doi: 10.1016/0266-3538(94)90042-6.
- [3] M. A. Alexandre, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2017.
- [4] Y. Chong and H. Ohara, *J. Fluor. Chem.*, vol. 57, no. 1–3, pp. 169–175, Apr. 1992, doi: 10.1016/S0022-1139(00)82829-8.

Cristallochimie de composés d'intercalation graphite – baryum

Inass El HAJJ^a, Lucie SPEYER^a, Sébastien CAHEN^a, Philippe LAGRANGE^a,
Ghouti MEDJAHDI^a, Pascal BERGER^b, Claire HEROLD^a

^a Institut Jean Lamour, Université de Lorraine, Nancy, France
^b NIMBE, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, Gif sur Yvette, France

e-mail: inass.el-hajj@univ-lorraine.fr

Depuis l'avènement du graphène comme matériau bidimensionnel idéal, une recherche soutenue relative aux matériaux de basse dimensionnalité fait l'objet de nombreux travaux fondamentaux et appliqués, parmi lesquels certains concernent les composés d'intercalation du graphite (CIG). La synthèse de ce type de composés est réalisée par le biais d'une réaction d'oxydo-réduction faisant intervenir l'insertion d'une espèce chimique étrangère donneur ou accepteur d'électrons entre les feuillets de graphène du matériau hôte. Le présent travail s'intéresse à l'intercalation du baryum au moyen d'un milieu réactionnel de sels fondus LiCl-KCl dont l'efficacité a déjà été démontrée à diverses reprises^{1,2}.

Les synthèses sont réalisées dans une boîte à gants sous argon purifié. Le mélange eutectique LiCl-KCl est porté à une température de 450°C, puis 2% atomique de baryum sont dissous dans ce milieu liquide qui est soigneusement homogénéisé. Une plaquette de pyrographite est finalement immergée dans la solution, le réacteur est fermé puis l'ensemble est placé dans un four hors de la boîte à gants dans des conditions de durée et de température préalablement déterminées.

Jusqu'ici, le seul composé connu dans ce système était le composé binaire de premier stade BaC₆³. Nos expérimentations ont cependant mis en évidence deux nouvelles phases, qui ont pu être caractérisées individuellement au regard de leur structure et de leur composition chimique. Les diffractogrammes 00/ de ces deux phases sont représentés Figure 1.

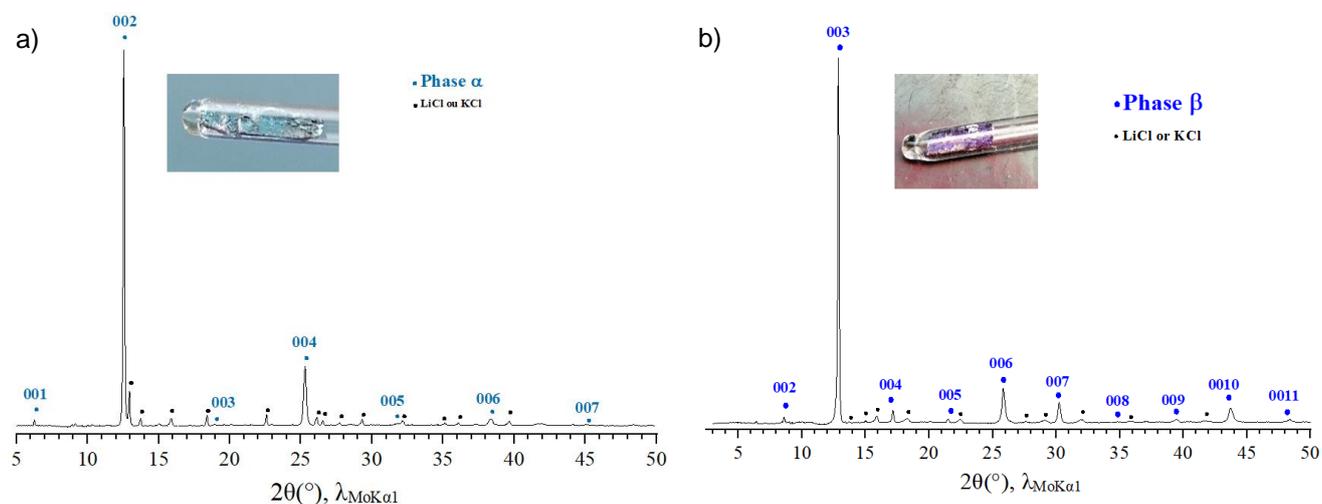


Figure 1 : Diffractogrammes 00/ a) du composé α ($I_C = 650$ pm) et b) du composé β ($I_C = 950$ pm) à base de baryum

Les différentes analyses réalisées par diffraction des rayons X ont permis la détermination des mailles planes de ces deux phases ainsi que celle de leurs empilements atomiques le long de l'axe \vec{c} . Les analyses par faisceau de protons ont permis l'étude de l'homogénéité de ces deux composés ainsi que la détermination de leur composition chimique.

Références

1. M. Bolmont *et al.*, *Carbon*, **2018**, 133, 379.
2. I. El Hajj *et al.*, *Carbon*, **2020**, 168, 732.
3. S. Cahen *et al.* *New J. Chem.*, **2020**, 44, 10050

Bois de pin et d'épicéa : d'un déchet à un matériau carboné pour le traitement des eaux

Ahmed Amine Azzaz^a, Laurence Reinert^a, Sylvie Guittonneau^a, Nathalie Cottin^a, Sandrine Delpoux^b, Fabienne Favre Boivin^c, Bahareh Zareepolgardani^c, Laurent Duclaux^a

^a Université Savoie Mont-Blanc, CNRS, EDYTEM, F-73000 Chambéry, France

^b Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Université d'Orléans, ICMN UMR 7374, F-45071 Orléans, France

^c Université de Sciences Appliquées de Suisse Occidentale,

Institut des technologies de l'environnement construit de Fribourg, Bd de Pérolles 80 CH-1700 Fribourg, Suisse

E-mail : ahmed-amine.azzaz@univ-smb.fr

Des carbones activés produits à partir d'un mélange de branches d'épicéa (*Picea abies*) et de pin (*Pinus sylvestris*) ont été utilisés pour l'élimination de molécules pharmaceutiques en solution aqueuse. Les biochars activés, appelés « Wood chips » (Wc), « Biochar 2 » (B2) et « Wood bark » (Wb), pyrolysés à 600°C puis activés à 900°C par la vapeur d'eau, sous atmosphère de N₂, possèdent respectivement des surfaces spécifiques (N₂, 77K) de 1001, 732 et 718 m²/g. L'analyse des isothermes d'adsorption/désorption de N₂ (à 77K, Figure 1) et d'adsorption de CO₂ (à 273K) par des modèles utilisant la théorie fonctionnelle de la densité suggère que les biochars sont caractérisés par des structures poreuses assez hétérogènes avec la présence d'ultra et super-micropores, ainsi que de mésopores. Les caractérisations par DRX, FTIR, ATG, MEB/EDS et les analyses chimiques des cendres (ICP-AES) ont souligné l'aspect hétérogène des biochars activés avec la présence de groupes fonctionnels oxygénés et de nombreux minéraux. Des cinétiques d'adsorption en mode batch ont été réalisées à 25°C avec 10 mg/L de biochar activé en poudre. Pour cette étude, Wc a été introduit dans des solutions aqueuses d'eau de source naturelle (1 L, pH = 7.3) contenant chacune 1 mg/L (concentration vérifiée à l'aide d'une unité LCMS/MS, Perkin Elmer) d'un des contaminants suivants : Carbamazépine (CZP), Clarithromycine (CTM), Cétirizine (CTZ), Ofloxacine (OFX), Diclofénac (DCF), Acide diatrizoïque (DTA), Ibuprofène (IBF), Métoprolol Tartrate (MET), Benzotriazole (BZT), Diuron (DIR) et Acésufame K (ACE). Les résultats ont montré une efficacité d'élimination variable (rendements d'élimination de 0% à 96,4%, Figure 2) selon les molécules, en lien avec leurs propriétés physico-chimiques. Les cinétiques d'adsorption sur Wc sont bien ajustées par le modèle de second ordre et l'état d'équilibre a été atteint après 240 min de temps de contact. D'autres investigations sont actuellement entreprises pour compléter les caractérisations physico-chimiques des carbones activés et pour faire varier les conditions expérimentales d'adsorption (concentration initiale, nature du carbone activé, granulométrie, ...) des cinq contaminants suivants détectés dans les eaux usées : DCF, CTZ, CZP, IBF et DIR.

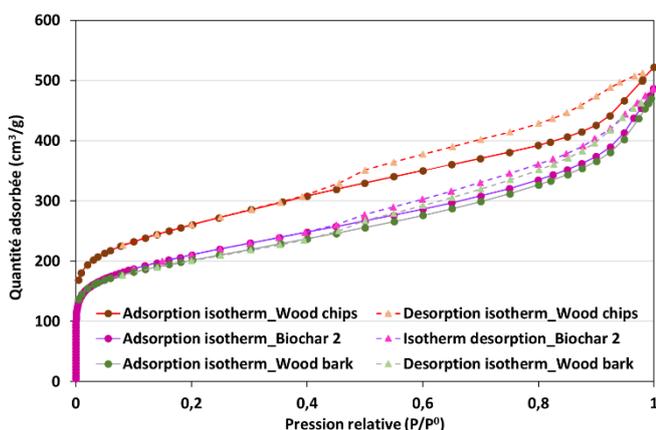


Figure 1 : Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ à 77K

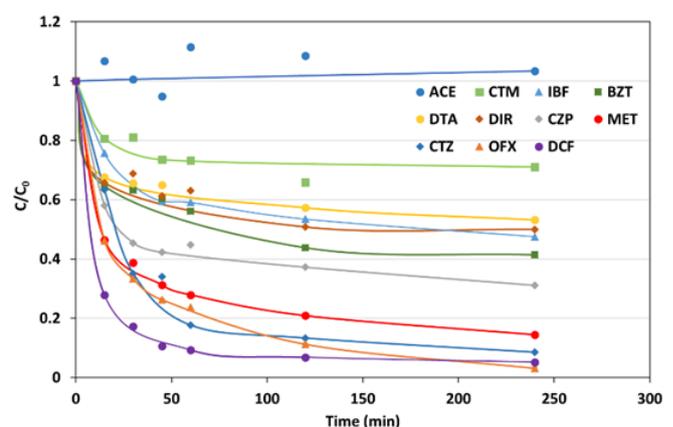


Figure 2 : Cinétique d'adsorption des 11 contaminants seuls sur le biochar « Wood chips »

Remerciement : Projet Interreg France-Suisse Sylvo supporté par le fond européen de développement régional, la Confédération Suisse, les Cantons de Fribourg et de Vaud.

Structuration du carbone vitreux: de superhydrophile à superhydrophobe

Caroline FRANCOLLE DE ALMEIDA^a, Fayçal BELLAREDJ^b, Frederic SARRY^b, Denis BEYSSEN^b, Yannick COFFINIER^c, Maude JIMENEZ^d, Vanessa FIERRO^a, Alain CELZARD^a

^a Institut Jean Lamour, Université Lorraine, Epinal, France

^b Institut Jean Lamour, Université Lorraine, Nancy, France

^c Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie, Université de Lille, France

^d Univ. Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, UMR 8207 - UMET - Unité Matériaux et Transformations, F-59000 Lille, France

e-mail: caroline.francolle-de-almeida@univ-lorraine.fr

De nos jours, les surfaces superhydrophobes (angle de contact $CA > 150^\circ$ et hystérésis d'angle de contact $CAH < 10^\circ$) sont très étudiées en raison de nombreuses applications (autonettoyantes, anti-encrassantes, anticorrosives, etc.) dans divers domaines (automobiles, pétrochimie, alimentaire, etc.). Ces surfaces peuvent être produites en contrôlant leur chimie de surface et leur topographie. Le carbone vitreux (CV) est un matériau très intéressant de ce point de vue, car il présente une rugosité nanométrique (poli miroir) et chimiquement réactive dans certaines conditions. Diverses méthodes ont été déjà utilisées pour structurer le carbone vitreux^{1,2}, telles que l'ablation laser, la lithographie par faisceau d'électrons (EBL)³ et la gravure ionique réactive (RIE)⁴. Cependant, la mouillabilité de ces surfaces n'a pas été évaluée.

La mouillabilité est influencée par la chimie et la rugosité de la surface, donc pour obtenir une surface superhydrophobe il faut une faible rugosité et une faible énergie de surface. Pour modifier la rugosité, deux techniques ont été choisies : (1) la lithographie par faisceau d'électrons (EBL) et (2) la gravure ionique réactive. La première consiste en l'application d'un masque pour graver des structures (carrées, à piliers) à la surface du CV. D'autre part, la RIE a été réalisée sans utilisation d'un masque (gravure désordonnée). Après structuration par EBL, le CV ($CA = 90^\circ$) a perdu un peu de son hydrophobicité ($CA = 75^\circ$), mais le CV traité par RIE est devenu superhydrophile ($CA = 0^\circ$). Finalement, les surfaces ont été greffées avec un perfluorosilane pour les rendre superhydrophobes. Avec la RIE, le CV est donc passé de superhydrophile à superhydrophobe, avec aussi un changement drastique de réflectivité. Cela rend le CV très prometteur par exemple pour des applications capteur.

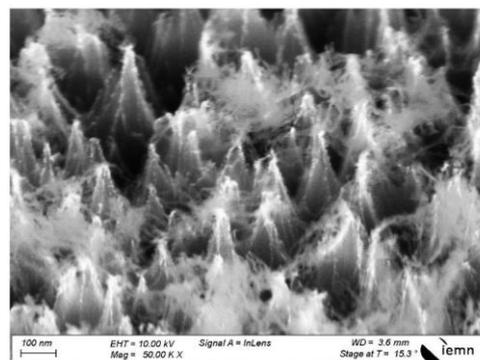
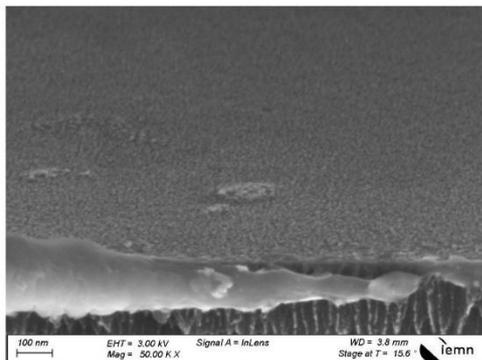


Figure : CV avant structuration (à gauche), et après 5 minutes de RIE (à droite).

References

1. Schneller, O. J. A., Brittain, S. T. & Whitesides, G. M. Fabrication of glassy carbon microstructures by soft lithography. *Sensors Actuators, A Phys.* **72**, 125–139 (1999).
2. Fredriksson, H., Chakarov, D. & Kasemo, B. Patterning of highly oriented pyrolytic graphite and glassy carbon surfaces by nanolithography and oxygen plasma etching. *Carbon N. Y.* **47**, 1335–1342 (2009).
3. Taniguchi, J., Yamauchi, E. & Nemoto, Y. Fabrication of antireflection structures on glassy carbon surfaces using electron beam lithography and oxygen dry etching. *J. Phys. Conf. Ser.* **106**, 012011 (2008).
4. Kuhnke, M., Lippert, T., Scherer, G. G. & Wokaun, A. MicroFabrication of flow field channels in glassy carbon by a combined laser and reactive ion etching process. *Surf. Coatings Technol.* **200**, 730–733 (2005).

3D microsupercapacitors elaborated by multi-photons polymerization

Nicolas BATISSE, Marc DUBOIS, Eric TOMASELLA

^a Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France

e-mail: nicolas.batisse@uca.fr

Microdevices are currently attracting considerable attention in the fields of biosensors or in energy storage, among others. More interestingly, Carbon microelectromechanical systems (C-MEMS) have the benefits of good mechanical, electrical, electrochemical properties and superior biocompatibility. Their fabrications are generally based on lithographic techniques including UV, electron beam or nanoimprint approaches. The polymeric resins used in these techniques lead after deposition and carbonization at high temperatures to carbon thin films (or microstructures) with good intrinsic electronic conductivities and low surface areas. The latter could be a huge drawback in microsystems for energy storage such as microsupercapacitors, where high surface area is generally required for energy density. At the opposite, the deposition of thin films of carbon materials used in full scale supercapacitors such as activated carbons remains challenging for typical thickness in the micrometer range.

Here we use three-photons polymerization of photoresist formulations with carbon-rich acrylate monomers to design interdigitated structures with enhanced surface to volume ratios. The thermal conversion of such microstructures into carbon allows to obtain conductive patterns which act as electrodes of microsupercapacitors.

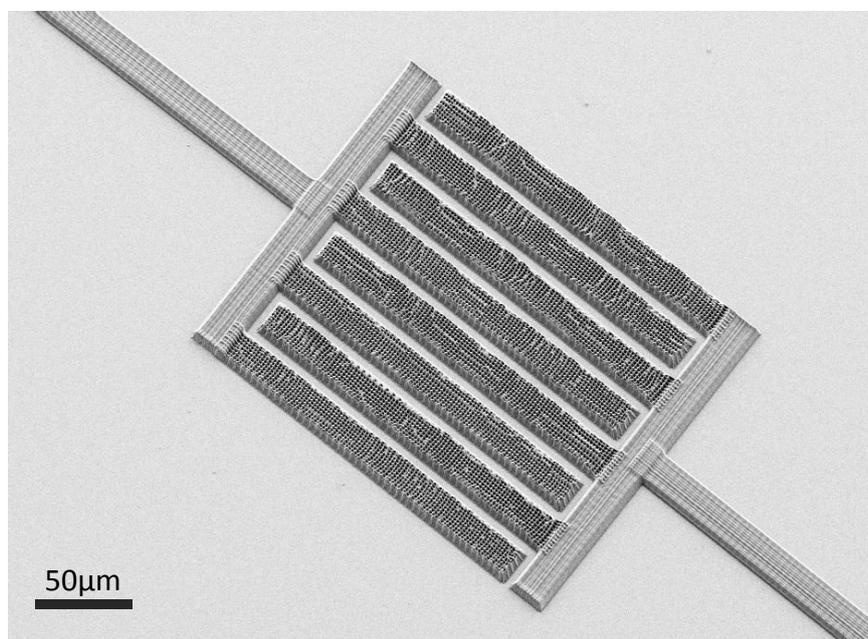


Figure 1 : Carbon microsupercapacitors

Les aérogels carbonés comme matériaux d'électrode dans les PEMFC

Sandrine BERTHON-FABRY

^a MINES ParisTech, PSL University, Centre procédés, énergies renouvelables et systèmes énergétiques (PERSEE), CS 10207 rue Claude Daunesse 06904 Sophia Antipolis Cedex, France

e-mail: sandrine.berthon-fabry@mines-paristech.fr

La politique actuelle mondiale pousse au développement de toute la filière hydrogène. La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) est un convertisseur d'énergie propre déjà utilisé dans des applications portables ou de transport. Il produit de l'énergie électrique et de la chaleur grâce à la conversion électrochimique de l'hydrogène et de l'oxygène en eau. Dans ce domaine, les objectifs actuels des recherches sont d'augmenter la durabilité et la fiabilité tout en diminuant le coût.

Un aérogel est un matériau monolithique nanostructuré tridimensionnel à porosité ouverte. La synthèse se fait par chimie douce et consiste en une réaction sol-gel, séchage du gel résultant pouvant être suivis de traitements thermiques selon l'application. La composition et la texture des aérogels peuvent être adaptées, ce qui rend ces matériaux très intéressants dans de nombreux domaines d'application et en particulier comme supports de catalyseurs et matériaux d'électrodes de PEMFC.

Ce travail présente l'intérêt des aérogels carbonés comme supports de catalyseurs, les différentes voies explorées pour augmenter la durabilité (fluoruration du carbone [1,2], composite oxyde métallique / carbone [3] (Fig.1) et la solution proposée pour réduire le coût en élaborant des catalyseurs à base d'aérogel de carbone sans platine (Fe-N-C) [4].

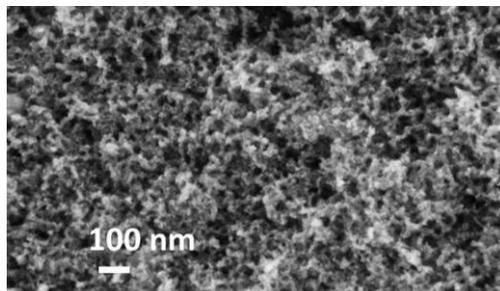


Figure 1 : composite aérogel de carbone/SnO₂

References

1. S. Berthon-Fabry, L. Dubau, Y. Ahmad, K. Guerin, M. Chatenet, *Electrocatalysis* Volume 6, Issue 6 (2015), Page 521-533
2. F. Labbé, E. Disa, Ya. Ahmad, K. Guérin, T. Asset, F. Maillard, M. Chatenet, R. Metkemeijer and S. Berthon-Fabry, *Microporous and Mesoporous Materials* 271 (2018) 1–15,
3. T Asset, R Chattot, F Maillard, L Dubau, Y Ahmad, N Batische, M Dubois, K Guérin, FLabbé, R Metkemeijer, S Berthon-Fabry and M Chatenet, Activity and durability of platinum-based electrocatalysts supported on bare or fluorinated nanostructured carbon substrates, *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (6) F3346-F3358 (2018)
4. Y. Wang, S. Berthon-Fabry, One-pot synthesis of Fe-N-containing carbon aerogel for oxygen reduction reaction, *Electrocatalysis*, 12(1), 78-90 2021

Remerciements

Ces travaux ont reçu le soutien des programmes EU H2020-JTI-FCH Pegasus, FP7 FCH-JU Nanocat, ANR Corecat, ANR Anima. L'auteur remercie toutes les personnes qui ont participé à ces recherches.

Texture et défauts structuraux de cônes de carbone

Germercy PAREDES^{a,b}, Pascal PUECH^a, Rongrong WANG^{a,c}, Marc MONTHIOUX^a, Aurélien MASSEBOEUF^a, Raul ARENAL^{c,d,e}, Fabrice PIAZZA^b

^a Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES), CNRS, Université de Toulouse, France

^b Laboratorio de Nanociencia, Pontificia Universidad Católica Madre y Maestra, Santiago, République Dominicaine

^{c,d,e} Laboratorio Microscopias Avanzadas (LMA)-U - Fundacion ARAID - INMA, CSIC-U, Zaragoza, Espagne

e-mail : germercyparedes@hotmail.com, marc.monthioux@cemes.fr

Des morphologies uniques incluant des micro/nanocônes de carbone sont préparées depuis plusieurs années par dépôt de pyrocarbone sur des nanotubes de carbone individuels et étudiées¹⁻⁶ jusque pour leurs applications potentielles^{2,6}. Le procédé est un craquage thermique d'un mélange de méthane et d'hydrogène à haute température (1400°C), incluant un long parcours de la phase gaz qui permet recombinaisons et craquage multiple. Les mécanismes de croissance viennent d'être compris⁷. Un premier travail par microscopie électronique par transmission avait étudié les texture, nanotexture, et structure de ces objets, et était déjà parvenu à certaine conclusions⁵ : La texture des parties coniques à surface lisse et des parties à surface rugueuse est concentrique, sous forme de cylindres de graphène à nanotexture parfaite pour les parties coniques, et sous forme de paquets de graphène froissés et pour les parties rugueuses, et la structure est en général turbostratique, sauf pour les cylindres de graphène à grands rayons de courbure où la structure peut être graphitique.

Un nouvel épisode de ce travail a consisté à étudier ces objets par microscopie électronique à balayage à haute résolution, microscopie électronique par transmission à aberration corrigée et tension modérée (80 kV), ainsi que par spectroscopie Raman. La plupart des conclusions antérieures restent valables, mais ces nouvelles méthodes apportent des informations nouvelles sur les aspects texturaux (hélicoïdale plutôt que concentrique, au niveau des cônes) et structuraux. Pour ce dernier point, un nouveau type de défaut ("zip") en bordure de graphènes est identifié, dont la spectroscopie Raman fournit une signature spécifique⁸. Dans la continuité du travail de Eckmann *et al.*⁹, ces résultats mettent l'accent sur l'intérêt de la bande D', souvent négligée parce que peu intense, dans l'identification des défauts.

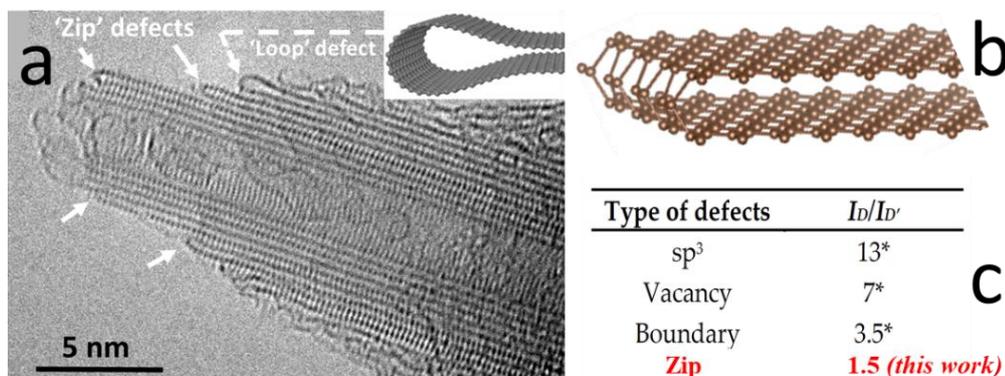


Figure : (a) image MET (corrigée, 80 kV) de l'apex d'un cône de carbone montrant deux types de défauts ("loop" et "zip"). (b) modèle possible d'une terminaison "zip". (c) Rapport d'intensités $I_D/I_{D'}$ spécifiques de différents défauts (les valeurs marquées d'un astérisque sont issues de Eckmann *et al.*⁹).

References

1. R. L. Jacobsen, M. Monthioux, *Nature*, **1997**, 385, 211.
2. H. Allouche, M. Monthioux, T. Ondarçuhu, R. Jacobsen, in : *Electronic Properties of Molecular Nanostructures* (eds. H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth), American Institute of Physics Conference Proceedings, **2002**, 633, 153.
3. H. Allouche, M. Monthioux, R. Jacobsen, *Carbon*, **2003**, 41, 2897.
4. H. Allouche, M. Monthioux, *Carbon*, **2005**, 43, 1265.
5. M. Monthioux, H. Allouche, R. Jacobsen, *Carbon*, **2006**, 44, 3183.
6. G. Paredes, G. Seine, R. Cours, F. Houdellier, H. Allouche, T. Ondarçuhu, F. Piazza, M. Monthioux, *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, **2020**, 27, 1091.
7. G. Paredes, T. Ondarçuhu, M. Monthioux, F. Piazza, ce Colloque (SFEC-2021).
8. P. Puech, M. Kandara, G. Paredes, L. Moulin, E. Weiss-Hortola, A. Kundu, N. Ratel-Ramond, J.-M. Plewa, R. Pellenq, M. Monthioux, *J. Carbon Res. "C"*, **2019**, 5, 69.
9. A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K. S. Novoselov, C. Casiraghi, *Nanolett.* **2012**, 12, 3925.

Suspended graphene at high temperature: implications of Raman spectral oscillations

Wolfgang BACSA^a, Marc MISCEVIC^b, Frédéric TOPIN^{b,c}, James M. HILL^d, Yuan HUANG^e,
Rodney S. RUOFF^f

^a CEMES-CNRS, Université de Toulouse, France

^b LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

^c IUSTI, Aix-Marseille Université, CNRS, AMU, Marseille, France

^d University of South Australia, Adelaide, Australia

^e Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China

^f Institute of Basic Science (IBS), Ulsan, Republic of Korea

e-mail: wolfgang.bacsa@cemes.fr

Graphene bubbles form spontaneously when heating graphene on a substrate¹. They can be as large as 30 μm and constitute an ideal system to study the thermal and elastic properties of graphene at high temperature. When illuminating a surface with a laser beam, interference with the reflected wave leads to the formation of surface standing waves. If the laser beam is scanned across the bubble, this leads to non-uniform laser heating and causes oscillations of the temperature induced Raman shifts of the G band. Since the fringe spacing of the surface standing wave is half the wavelength, it becomes possible to map the bubble profile from Raman spectral oscillations when the bubble is illuminated and heated with a laser beam. The obtained bubble profile shows a pronounced swelling at the center where the temperature is highest. The higher curvature of the swelling implies that the elastic modulus is significantly reduced at high temperatures. Quantifying the temperature induced Raman shift while taking into account doping and strain, shows that the elastic modulus of graphene is greatly reduced above 1000°C. Experimental findings of the temperature in the illuminated region as a function of the illumination location are compared with model calculations carried out using the heat equation for symmetric and asymmetric laser illumination. Isotherms on the bubble surface are also deduced. Implications on how to determine the temperature above 1000 °C from Raman shifts, and how to estimate the reduction in elastic modulus and thermal conductivity at elevated temperature will be discussed. Acknowledgment: YH and RSR appreciate support from IBS (IBS-R019-D1), WB was supported by NEXT (ANR-10-LABEX-0037).

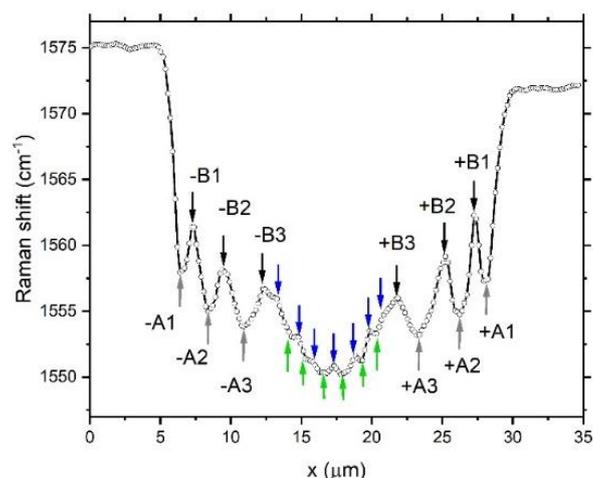


Figure : Raman spectral oscillation of G band across graphene bubble. A and B denote the position of the minima and maxima.

References

1. Y. Huang, X. Wang, X. Zhang, X. Chen, B. Li, B. Wang, M. Huang, C. Zhu, Xuewei Zhang, W.S. Bacsa, F. Ding, and R. S. Ruoff, *Physical Review Letters*, 120 (2018) 186104

Sphères de carbone activé enrichies en azote pour l'adsorption d'un micropolluant de l'air intérieur : le formaldéhyde

F. Guy^{a,b}, L. Duclaux^a, L. Reinert^a, M. Ondarts^b, E. Gonze^b, B. Golly^b, E. Planes^c, Y. Soneda^d

^a Université Savoie Mont-Blanc, EDYTEM, F-73000 Chambéry, France

^b Université Savoie Mont-Blanc, LOCIE, F-73000 Chambéry, France

^c Université Savoie Mont-Blanc, LEPMI, F-73000 Chambéry, France

^d AIST, Energy Process Research Institute, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japon

e-mail: fabrice.guy@univ-smb.fr

La pollution de l'air intérieur est une préoccupation sanitaire majeure. A l'origine de cette pollution, le formaldéhyde issu principalement de l'intérieur est un des polluants classés prioritaires parmi d'autres. Pour améliorer la qualité de l'air intérieur des systèmes de purification par adsorption sont développés, par exemple sur des carbones activés. La préparation des carbones activés peut s'effectuer sous forme de sphères à partir de polymères naturels (alginate, chitosane, lignine, cellulose...)^{1,2}. Parmi ces bio-polymères, le chitosane (CS), un polysaccharide issu des déchets de crustacés, est un précurseur de matériau carboné intéressant du fait de son abondance et de sa forte teneur en azote. En effet, sa carbonisation génère des groupes azotés, augmentant l'affinité vis-à-vis de du formaldéhyde par rapport à un carbone activé sans azote³. L'objectif de ce travail est d'étudier la purification de l'air par adsorption sur des sphères de carbone activé issu de CS, pouvant inclure des nanoparticules (Cu et CuO).

Les sphères de carbone activé sont préparées par activation thermique de billes d'hydrogel de CS enrichies ou non en CuCl₂ et imprégnées par des solutions de KOH ou de NH₃. Cette activation s'opère à 700°C sous flux d'azote (1h, 5°C.min⁻¹, 100 mL.min⁻¹) pour les hydrogels imprégnés par KOH, et par pyrolyse rapide à 900°C pour ceux imprégnés par NH₃. KOH et NH₃ ont un double rôle de gélification du CS et d'agent activant thermo-chimique générant de la microporosité. La nature de la porosité des carbones activés préparés varie en fonction du rapport massique d'imprégnation en KOH et NH₃ ($m_{\text{activant}}/m_{\text{CS}}$). Dans cette étude, ces rapports ont été variés de 20,5% à 135%. Un rapport optimal à 63% a été déterminé, rapport maximisant la porosité. Le dopage du CS précurseur par du CuCl₂ permet en outre de former des nanoparticules de cuivre et d'oxyde de cuivre après activation thermique.

Les surfaces spécifiques (mesurées par adsorption-désorption de N₂ à 77 K) des carbones activés synthétisés (avec ou sans Cu) varient respectivement de 800 à 1150 m².g⁻¹ et de 634 à 1340 m².g⁻¹ pour l'activation par KOH et par NH₃. Les carbones activés sont essentiellement microporeux (\varnothing pores < 2 nm). Les analyses XPS montrent que les échantillons préparés possèdent des groupes azotés de type pyridine, pyrole, amide et amine. L'analyse élémentaire indique une quantité de groupes azotés plus importante pour les échantillons activés par NH₃ et une teneur en groupes oxygénés moins importante.

Les compétitions d'adsorption vapeur d'eau/formaldéhyde étant un point crucial quant à l'efficacité du traitement, les isothermes de sorption d'eau par les carbones activés ont été établies. Les résultats ont montré que les carbones activés par NH₃ ont une affinité significativement inférieure avec la vapeur d'eau que ceux activés par KOH. Les courbes de perçage du formaldéhyde (850 ppb) ont été étudiées en variant l'humidité relative (HR) au contact des carbones activés obtenus au rapport d'imprégnation 63% avec et sans dopage par Cu.

La quantité maximale éliminée atteint environ 40 mg.g⁻¹ pour le carbone activé par NH₃. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il possède une plus grande quantité de groupes azotés à sa surface. Pour tous les carbones préparés sans Cu, un optimum d'adsorption est atteint sous air sec (HR 0%). Cela s'explique par l'adsorption dans les micropores d'eau condensée bloquant l'accès de formaldéhyde à la microporosité et entraînant une diminution de son élimination. La présence de nanoparticules induit une dégradation catalytique du formaldéhyde en CO₂ et H₂O quelle que soit l'humidité relative testée. Mais un optimum de dégradation est atteint pour HR=20%, pouvant s'expliquer par la formation de radicaux libres en présence d'eau, améliorant ainsi l'effet catalytique.

Références

1 Nasrullah et al. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, 107, 1792.

2 Matei Ghimbeu, Luchnikov. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2018**, 63, 42.

3 Song et al. *Appl. Polym. Sci.* **2007**, 106, 2151.

Particules « cœur-coquille » de diamant synthétisées par MPCVD

Hugues GIRARD, Kamilia Henni, Jean-Charles Arnault

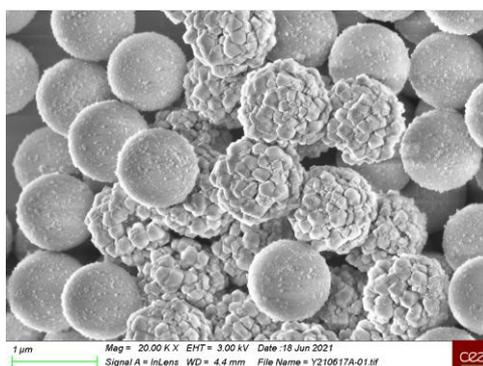
NIMBE UMR CEA-CNRS 3685, Paris Saclay University, 91191 Gif sur Yvette, France

e-mail: hugues.girard@cea.fr

Les particules submicroniques de diamant sont aujourd'hui très étudiées dans les domaines de l'énergie, de la physique quantique et de la nanomédecine pour leurs propriétés semi-conductrices (photo(électro)catalyse)¹, chimiques (surface carbonée fonctionnalisable)² et optiques (centres colorés type NV ou SiV)³.

Pour ces applications où la qualité cristalline du cœur diamant des particules est importante, les particules utilisées actuellement sont majoritairement celles issues du broyage d'un matériau diamant massif. Ce matériau massif est en général soit (i) synthétisé par un procédé « haute pression haute température » (HPHT), disponible en quantité à bas coût mais avec des taux d'impuretés non contrôlés et élevés, soit (ii) synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) dont les taux et la nature des impuretés sont contrôlables, mais dont les volumes de production sont faibles et les coûts élevés. Par ailleurs, cette approche par broyage induit une forte anisotropie de taille et de forme des particules résultantes, ce qui limite la pleine exploitation de ces particules de diamant pour les applications précitées.

Nous développons au NIMBE une approche alternative et innovante, basée sur la synthèse de particules type « cœur/coquille », formées de noyaux sphériques de SiO₂ et d'une coque de diamant nanocristallin que nous faisons croître par MPCVD dans un réacteur spécialement conçu à cet effet. Par cette approche « bottom-up », nous pouvons ainsi finement contrôler la qualité du diamant et la présence d'impuretés telles que le bore pour conférer au diamant des propriétés de conduction et électrochimiques, ou l'azote pour la génération de centres colorés type NV, tout en maîtrisant le diamètre et la polydispersité de nos particules. Durant cet exposé, nous détaillerons la technique de synthèse de ces particules, les types de morphologies obtenues ainsi que les caractérisations associées (Raman, FEG-SEM, HRTEM).



Particules de silice de 1 μm recouvertes de diamant nanocristallin intrinsèque crû par MPCVD

References

¹Yu, S., Yang, N., Liu, S., & Jiang, X. (2021). Electrochemical and photochemical CO₂ reduction using diamond. *Carbon*, 175, 440–453. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.01.116>

²Navalón, S., Dhakshinamoorthy, A., Álvaro, M., & García, H. (2020). Diamond Nanoparticles in Heterogeneous Catalysis. *Chemistry of Materials*, 32(10), 4116–4143. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00204>

³Zhang, T., Liu, G. Q., Leong, W. H., Liu, C. F., Kwok, M. H., Ngai, T., Liu, R. B., & Li, Q. (2018). Hybrid nanodiamond quantum sensors enabled by volume phase transitions of hydrogels. *Nature Communications*, 9(1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05673-9>

Mise en œuvre et caractérisation de matrices nanocarbonées pour le développement de microcapteurs dédiés à la surveillance de polluants gazeux.

Jerome BRUNET^a, Alain PAULY^a, Amadou L. NDIAYE^a, Marc DUBOIS^b, K. Araujo DA SILVA^b, Bruno SANCHES DE LIMA^c

^a Université Clermont Auvergne, CNRS, Institut Pascal, F-63000 CLERMONT-FERRAND, France

^b Université Clermont Auvergne, CNRS, ICCF, F-63000 CLERMONT-FERRAND, France

^c Sao Carlos Institute of Physics, University of Sao Paulo, São Carlos, SP, Brazil

e-mail: jerome.brunet@uca.fr

En raison de leurs grandes surfaces spécifiques et de leurs cinétiques d'adsorption rapides, les charbons actifs sont les matériaux carbonés les plus utilisés pour piéger les polluants gazeux et en général pour le traitement de l'air¹. L'ajout de groupements fonctionnels (métalliques, organiques ou inorganiques) susceptibles de modifier leurs propriétés physicochimiques permettent de moduler leurs capacités d'adsorption et d'optimiser leurs performances de filtration². Outre les charbons actifs, d'autres matériaux carbonés nanostructurés, fonctionnalisés ou non, comme les nanofibres, les nanotubes ou les nanocônes présentent, de par leurs propriétés morphologiques, structurales, et chimiques, des facultés d'adsorption singulières. Celles-ci peuvent être exploitées pour la conception de micro-capteurs chimiques mais également pour le développement de matrices de filtration spécifiques.

Au cours de cette conférence sera présentée une revue des résultats les plus aboutis sur les matériaux carbonés nanostructurés mis en couches minces pour la conception de micro-capteurs dédiés à la métrologie de polluants atmosphériques. Parfois fonctionnalisés de manière non-covalente, caractérisés par MEB, TEM, DRX, ATG et exposés aux gaz cibles mais aussi aux espèces interférentes, différentes matrices nanocarbonées déposées sur divers transducteurs (conductimétriques, acoustiques) ont montré de grandes performances pour la détection des polluants à basses concentrations. Cette présentation se focalisera sur 3 développements majeurs :

- Des matrices nanocarbonées pour la mesure de NO₂ dans l'atmosphère,
- Des nanotubes de carbone fonctionnalisés pour la mesure des BTEX en phase gazeuse,
- Des matériaux hybrides rGO-MOx pour la mesure d'O₃ et de H₂S dans l'air.

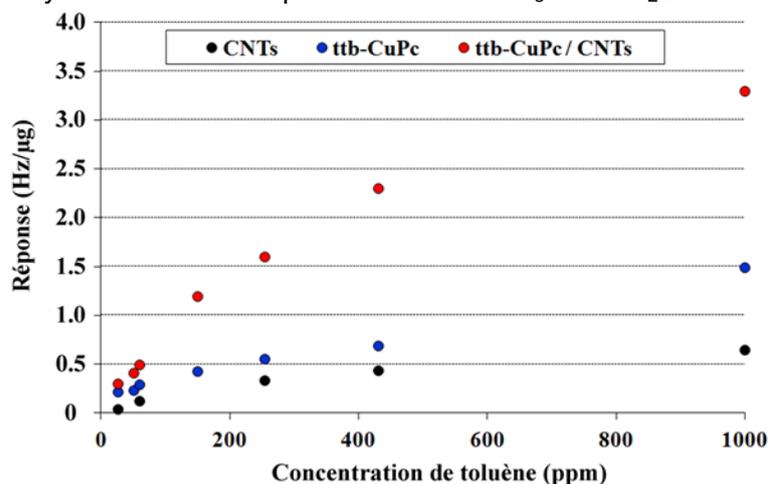


Figure : Réponses de microbalances à quartz QCM revêtues de nanotubes de carbone (●), de phthalocyanine tert-butylée (●) ou de matériau hybride (●) à différentes concentrations de toluène

La grande réactivité des nanocarbone avec certaines espèces gazeuses est également exploitable pour concevoir des éléments de filtration spécifique. Employées sous forme pulvérulente, des matrices carbonées non fonctionnalisées ou fonctionnalisées par de l'indigo possèdent une capacité de filtration totale et sélective vis-à-vis d'O₃. Un verrou des capteurs de NO₂ peut ainsi être levé : la sélectivité.

References

1. PP. Bhave, D. Yeleswarapu, Global Challenges in Energy and Environment. **2020** Chapter 7, Springer, Singapore.
2. A. Gopinath, K. Kardivelu, Environ Chem Lett **2018**, 16, 1137.

Modélisation des systèmes poreux à l'échelle atomique

Romain DUPUIS^{a,b}, Roland PELLENQ^c, Guillaume MAURIN^a, Mihail BARBOIU^b

^a ICGM, Montpellier, France

^b IEM, Montpellier, France

^c EPIDAPO, CNRS-George Washington U., USA

e-mail: romain.dupuis@umontpellier.fr

Capter le CO₂ et recycler les produits carbonés est un enjeu sociétal majeur. A l'aide de méthodes de simulations à l'échelle atomique, nous avons étudié l'adsorption d'ions sous l'effet d'un champ électrique dans des supercondensateurs à base de charbons activés et en particulier dans les pores de tailles inférieures au nanomètres. Nous proposons un nouveau modèle pour appliquer le champ électrique qui consiste à distribuer l'excès de charges dans les électrodes en fonction du degré d'hybridation des atomes de carbones¹. Nous avons montré que c'est le seul modèle permettant de simuler l'adsorption d'ions dans les pores de petite taille. L'adsorption des ions dans les pores subnanométriques est majoritaire par rapport à l'adsorption en surface, ce qui est confirmé expérimentalement. De plus, le mécanisme d'adsorption implique une déshydratation des ions à la surface des électrodes et crée une asymétrie dans le supercondensateur. Une partie des ions adsorbés peut être emprisonnée et ne participe donc pas à la capacitance du supercondensateur.

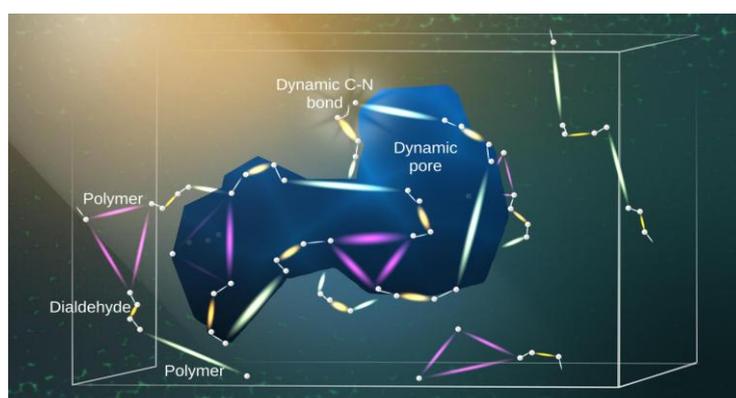


Figure – représentation de la formation de pores dans les dynamères

D'autre part, nous avons étudié la formation de structure poreuses et évolutives, formant des pores de très petites tailles. Les polymères dynamiques moléculaires covalents (dynamers) récemment synthétisés montrent des performances prometteuses pour l'adsorption sélective du CO₂ vers différentes molécules de gaz². Ces polymères sont formés par auto-assemblage de macromonomères bi- et trifonctionnalisés par des groupements amines et des agents connecteurs porteurs de fonctions aldéhydes (voir Figure). Ils sont dynamiques du fait de la réversibilité de leurs liaisons covalentes, ce qui leur confère un caractère adaptatif unique. Les mécanismes de formation de cette famille de polymères et leurs propriétés structurales restent à ce jour inconnus du fait de leur complexité et de leur caractère évolutif. Pour nous permettre de décrire pour la première fois des modèles structuraux de ces assemblages, nous avons développé une méthode de simulation moléculaire intégrant des approches quantiques et champs de force permettant de rendre compte de la réactivité chimique de ces systèmes, étape cruciale dans l'étude de la formation de ces assemblages en solution.

Dans cette présentation, les différentes méthodes utilisées dans ces deux études seront présentées ainsi que les résultats que nous avons pu obtenir grâce aux simulations à l'échelle atomique.

1. R. Dupuis et al. (en préparation)

2. M. Barboiu, Constitutional Dynameric Networks for Membranes, Membrane Materials, and Module Design, 2013

Matériaux graphéniques dopés à l'azote : application à la catalyse de la réaction de réduction de l'oxygène

Sébastien FONTANA^a, Lilian MOUMANEIX^a, François LAPICQUE^b, Claire HEROLD^a

^a Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS – Université de Lorraine, Nancy, France

^b Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UMR 7274 CNRS – Université de Lorraine, Nancy, France

e-mail: sebastien.fontana@univ-lorraine.fr

Les nanoparticules de platine dispersées sur des supports carbonés poreux sont encore largement utilisées comme catalyseurs de la réaction de réduction de l'oxygène dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Les matériaux graphéniques dopés à l'azote sont étudiés comme une alternative au platine puisque l'azote est capable de catalyser la réduction de l'oxygène en redistribuant partiellement les charges électriques des atomes de carbone voisins¹.

Une méthode de préparation originale de matériaux graphéniques dopés à l'azote a été développée² ; elle conduit à un matériau présentant à la fois une bonne cristallinité avec une surface allant jusqu'à 2200 m².g⁻¹, et des propriétés électrochimiques apportées par le dopage à l'azote (1-3 % at.).

Récemment, nos matériaux ont été testés dans un montage complet de PEMFC par des mesures d'impédance et de potentiométrie, afin d'évaluer leurs performances électrochimiques (Figure 1). Les premiers tests ont montré que les matériaux graphéniques dopés à l'azote et utilisés comme catalyseurs à la cathode permettent d'obtenir une densité de courant supérieure à 30 mA.cm⁻², une densité de puissance de 3,2 mW.cm⁻², environ 50 fois plus importante qu'avec un matériau équivalent non dopé. Si les atomes d'azote semblent essentiels à l'activité catalytique, la nature intrinsèque des défauts, la taille des pores ou la teneur en fonctions oxygénées pourraient également jouer un rôle essentiel pour la catalyse et sont autant de paramètres à ajuster pour améliorer les performances.

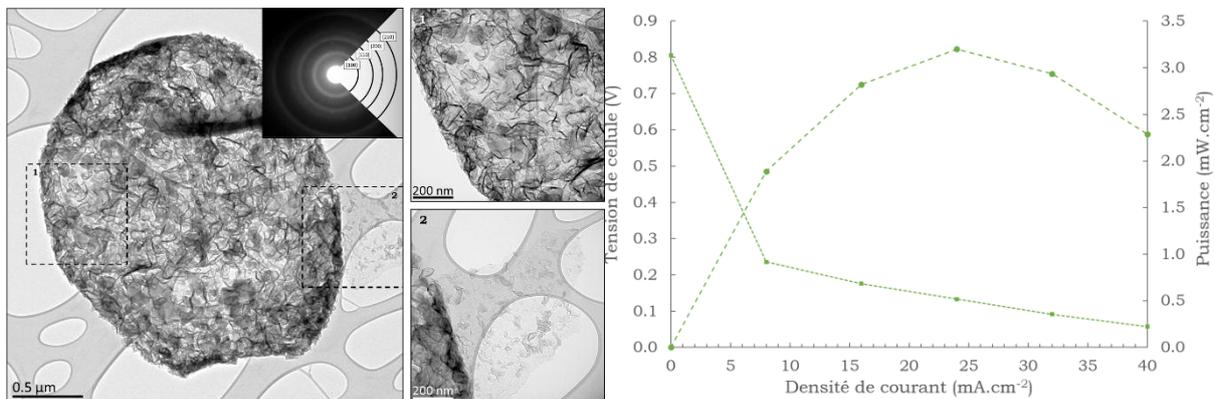


Figure 1 : Micrographie MET du matériau graphénique dopé à l'azote et performances électrochimiques de ce matériau en tant que cathode pendant le fonctionnement de la PEMFC

Références

1. L. Zhang, Z. Xia, *J. Phy. Chem.*, **2011**, 115,11170.
2. L. Moumaneix, S. Fontana, M. Dossot, F. Lopicque, C. Hérold *Microporous and Mesoporous Materials*, **2020**, 300, 110165.

Hard carbon micro-spheres negative electrodes preparation and performance for K-ion batteries

Louiza LARBI¹, Adrian BEDA¹, Laure MONCONDUIT^{2,3}, Camélia MATEI GHIMBEU^{1,3}

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

² ICGM, Université de Montpellier, CNRS, Montpellier, France

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

E-mail: louiza.larbi@uha.fr; camelia.ghimbeu@uha.fr

The growing demand for lithium-ion batteries has raised concerns about the future availability of lithium resources. To address this problem, the development of alternative electrochemical energy storage systems is necessary. Sodium-ion batteries (NIBs) have been studied for a few years while potassium-ion batteries (KIBs) are currently under evaluation.

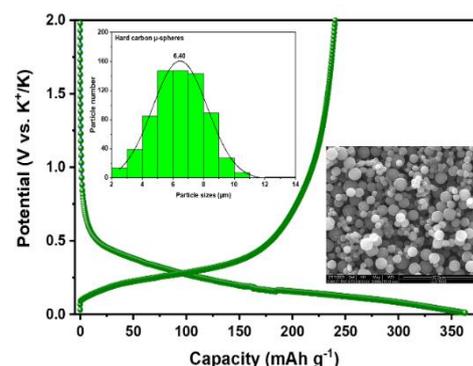
Recently, increased attention has been paid to KIBs, because of the abundance and low cost of potassium resources, as well as the similarity of the properties of potassium and lithium ions. Furthermore, K^+ presents a low chemical potential, a low desolvation energy and a higher diffusion coefficient in electrolyte comparing to Li^+ , which make leading KIB a very promising system¹.

Graphite, the common anode material in lithium ion batteries (LiBs), allows the insertion of K^+ to form KC_8 , corresponding to a gravimetric capacity still limited (279 mAh g^{-1}) compared to the insertion of Li^+ in graphite (373 mAh g^{-1}). Moreover, the formation of intercalated graphite compounds triggers large volume expansion in KIBs which induces the capacity fading during the electrochemical cycling and a limited life span of the battery. A promising alternative to graphite is represented by hard carbon (HC): its higher $d_{(002)}$ interlayer spacing compared to graphite is expected to decrease the volume change during cycling, thus leading to good long-term cycling stability.

Herein, we explored HCs with disordered structure as anodes for KIBs. In particular, HC micro-spheres derived from phenolic-resin with different properties (i.e., controlled morphology and particle size, structure and texture) were investigated². In particular, a systematic study of the influence of the pyrolysis temperature on the nature of the synthesized materials was performed, in order to establish a correlation between their properties and their electrochemical performance, and thus find the appropriate anode candidate for K-ion batteries.

The synthesis of the HC micro-spheres involves a two steps pyrolysis process, the first at 900°C and the second at 1500° , 1700° or 1900°C under Argon atmosphere. A disordered structure confirmed by HRTEM with a high $d_{(002)}$ graphitic interlayer spacing (3.69 \AA), which might be favorable for insertion/extraction of K^+ . A decrease of $d_{(002)}$ by increasing the temperature was observed and the graphitization degree was determined using RAMAN spectroscopy by calculating the I_D/I_G ratio. In addition, very low BET surface areas ($< 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and active surface areas were obtained, which should allow limiting the irreversible reactions with the electrolyte in the battery. Preliminary electrochemical tests performed in half-cells with a 0.8M KPF_6 in EC:DEC electrolyte, showed an initial Coulombic efficiency of $\sim 70\%$ and more than 230 mAh g^{-1} reversible capacity, during the 1st cycle. Long term cycling is under evaluation.

Figure: First galvanostatic discharge/ charge profiles between 2.0 and 0.01 V at C/10 and SEM image with the particle size distribution of one of the synthesised HC materials.



¹ C Zhang & al, Energy Environ.Mater: 3 (105-120) (2020)2

² A Beda & al, Journal of Material Chemistry A: 9 (1743-1758) (2021)

Graphitic N enrichment of activated carbon for ORR electrocatalysis

Javier QUILEZ-BERMEJO, Daniel TORRES, Sara PEREZ-RODRIGUEZ, Rafael CANEVESI, Alain CELZARD, Vanessa FIERRO

Institut Jean Lamour, UMR CNRS, University of Lorraine, ENSTIB, 27 rue Philippe Séguin, BP 21042, 88051 Epinal Cedex 9, France

e-mail: javier.quilez-bermejo@univ-lorraine.fr

Carbon materials have proven to be excellent electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR), which occurs in the cathode of fuel cells and metal-air batteries. However, the catalytic activity of pure carbon materials is far from the commercial performance of platinum. This is because the non-doped carbon layers have a homogeneous distribution of electron density, which makes chemisorption of oxygen molecules difficult. In order to overcome this limitation, the introduction of heteroatoms or defects is mandatory¹. Heteroatoms and defects disrupt the charge density distribution along the carbon matrix, locating large positive and negative charge densities in their vicinity. The location of these high charge densities has been shown to be a pathway for the creation of active sites in carbon materials.

Out of all heteroatoms, nitrogen (N) seems to create the most promising catalytic activities in carbon materials. N atoms produce an electron-withdrawal effect in the adjacent carbon atom, creating a positive charge density in the carbon atoms that can act as active sites in this electrochemical reaction. Although it is known that nitrogen doping can increase the catalytic activity towards the ORR, only a few N-doped carbon materials have proven to be highly effective in reducing oxygen molecules². This is because there are several N functional groups in carbon materials and not all of them are active. Indeed, species such as pyrroles, oxidized nitrogens, amines, imines, among others, have been proposed as non-active towards the ORR. On the other hand, graphitic N species have proven to increase the catalytic activity of carbon materials up to platinum-like performance in alkaline media³. Nevertheless, graphitic N is mainly found in N-doped carbon materials that have been obtained by carbonization of N-containing precursors, while post-functionalization of carbon materials often leads to edge-type N functionalities, such as pyridines or pyrroles.

In this work, we prepared highly active carbon-based catalysts by selectively doping a commercial activated carbon with graphitic N species. The pristine porous carbon was first functionalized with urea under different conditions and then heat-treated at high temperatures to tailor the N functional groups. The extensive characterization shows that the different conditions of the nitrogen functionalization processes and the temperatures of the heat treatment result in a wide range of functionalization degrees and nitrogen species. The resultant N-doped carbon materials displayed promising catalytic activity towards the oxygen reduction reaction, high resistance to methanol poisoning and high stability under working conditions.

References

1. J. Quílez-Bermejo, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, *Carbon*. **2020**, 165, 434.
2. L. Dai, Y. Xue, L. Qu, H. J. Choi, J. B. Baek, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 4823-4892.
3. K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, *Science* **2009**, 323, 760-764.

Valorisation of recovered carbon black

Petros MUBARI^{a,b}, Elsa WEISS-HORTALA^a, Pascal PUECH^b

^a Centre RAPSODEE, IMT Mines Albi, Albi, France

^b CEMES, Université de Toulouse, Toulouse, France

e-mail: petros.mubari@mines-albi.fr

Key words

Carbon black, Recycling, Bio-based materials, functionalization.

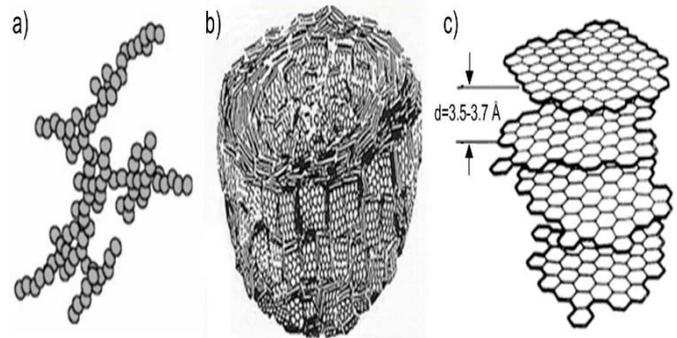


Figure 1: Multiscale structure of carbon black¹

Highlights

- The current researches and developments on recovered carbon black (rCB) limitations in rubber formulations are reviewed
- We studied the differences between graphite, pristine carbon black (CB) and rCB issued from steam thermolysis of a tyre rubber formulation using powder rheology to determine Cohesivity
- Microstructural properties of CB and rCB were determined
- CB and rCB was functionalised with crystalline nanocellulose (CNC) with the aim of minimising agglomeration
- Promising applications of rCB will be explored

Context

Recovered Carbon black issued from the pyrolysis of scrap tires has been long compared with pristine carbon black, there has been a consensus these two materials are not the same^{2,3}, with the main points raised to support this argument being: differences in specific surface, carbon structure, structural properties, primary particle size as well as elemental composition. When it comes to reformulation in elastomers, these differences were not enough to explain the big gap when it comes to dispersion in rubber matrixes⁴, rCB tends to agglomerate therefore rendering it difficult to effectively disperse in the former. Since some rubber formulations containing only carbon black and trace amounts of vulcanizing agents were pyrolyzed in other studies and the rCB which was issued resulted in the same problematic, we can be assured that ash content is not the main contributor to the dispersibility problem. Carbonaceous deposits are not projected to be in great quantity, considering that almost all the elastomer is vaporized, that being said, these deposits are hard to put into evidence with traditional techniques since we are talking about carbon which is deposited on carbon albeit in very small quantities. There have been many efforts of late to find explanations concerning this matter, one promising aspect is powder rheology, whereby the cohesive nature of recovered carbon black can be proven and used to explain the formation of agglomerations hindering dispersion. To solve the dispersibility issue, the interface between the rubber matrix and the recovered carbon black needs to be modified and for this purpose, nanocellulose crystals are being used to functionalize the rCB. Plans are currently underway to compare the electrical properties of both carbon black and recovered carbon black for their application in electronics, similar studies can also be conducted on ink and paints to diversify the portfolio of applications.

References

1. Jurkiewicz, K., Pawlyta, M., & Burian, A. (2018). Structure of Carbon Materials Explored by Local Transmission Electron Microscopy and Global Powder Diffraction Probes. *C*, 4(4), 68.
2. V. Shulman, Introduction to tyre recycling, Bruxelles, 2018.
3. J. D. Martínez, N. Cardona-Urbe, R. Murillo, T. García, J. M. López, Carbon black recovery from waste tire pyrolysis by demineralization: Production and application in rubber compounding, *Waste Management* 85 (2019) 574–584.
4. L. Moulin, Vapothermolyse des pneus usagés. Valorisation du noir de carbone récupéré, relation procédé-produit, Thèse IMT Mines Albi, 2018.

Effect of the surface chemistry on the photoluminescence properties of boron doped carbon dots

Lucie LARGITTE^a, Marc FLORENT^b, Teresa J. BANDOSZ^b

^a COVACHIM M2E, Université des Antilles, Pointe-à-Pitre, France

^b Department of Chemistry and Biochemistry, The City College of New York, New York, USA

e-mail: llargitt@univ-ag.fr

Les carbon dots sont des nanoparticules de carbone sphériques et fluorescentes¹⁻⁵. Leurs propriétés physico-chimiques telles la stabilité chimique, la solubilité en milieu aqueux, la biocompatibilité, la photoluminescence, la résistance au photoblanchiment ou encore la faible toxicité les rendent particulièrement intéressants pour des applications en médecine, en imagerie et en catalyse¹⁻⁵. Cependant, le mécanisme expliquant la photoluminescence de ces carbon dots reste encore sujet à questionnement.

Deux carbon dots dopés au bore, CA-BA et TB-BA, ont été préparés au laboratoire à partir de divers précurseurs carbonés et borés en utilisant la méthode bottom-up.

La structure de ces carbon dots dopés au bore (BCDs) a été caractérisée par IR, XPS et MET. La surface des BCDs étudiés a montré qu'elle était riche en liaisons C-B, B-O, C-O et C=O.

Les propriétés optiques de ces BCDs ont été ensuite analysées par spectroscopie UV-visible et par spectroscopie d'excitation et d'émission de fluorescence. Quand les solutions de carbon dots sont excitées à 350 nm, elles émettent de la fluorescence avec un pic unique dont le maximum est situé à 420-430 nm (dans le violet). Le pic d'excitation de fluorescence des BCDs a pu être déconvolué en trois pics d'excitation avec pour chacun un maximum situé respectivement à 250 nm, à 320 nm et à 350 nm. Le pic d'excitation à 250 nm est lié à l'excitation de la double liaison C=C dans les BCDs^{4,5}, celui à 320 nm à celle de la liaison C-B et la dernière à 350 nm à celle de la liaison C-O/C=O. Les rendements quantiques de fluorescence des BCDs synthétisés au laboratoire varient entre 1,7 et 9,5 % ce qui les range parmi les meilleurs rendements quantiques de carbon dots dopés au bore de la littérature.

Cette étude démontre l'importance fondamentale de la chimie de surface et particulièrement celle des liaisons C-B et C-O/C=O dans la compréhension des mécanismes régissant la photoluminescence des carbon dots dopés au bore. En effet, le meilleur rendement quantique a été obtenu pour le carbon dot présentant la plus large contribution en liaisons C-B et C-O et la plus faible en liaisons C=O. Un mécanisme a pu être suggéré pour expliquer la photoluminescence de ces carbon dots dopés au bore.

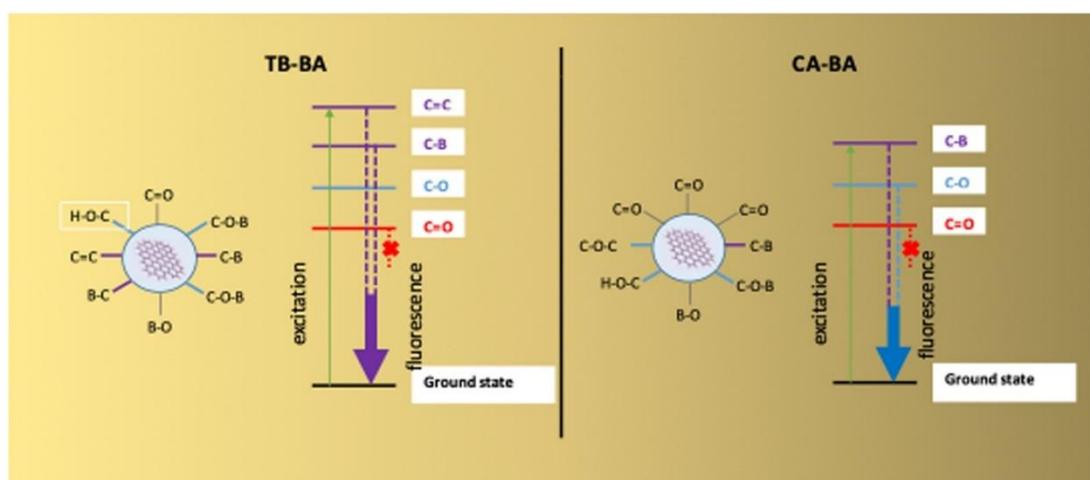


Figure 1: Photoluminescence mechanism suggested for the boron doped carbon dots

References

1. K. O. Boakye-Yiadom, S. Kesse, Y. Opoku-Damoah, M. S. Filli, B. Wang, , *Int. J. Pharm.*, **2019**, 564, 308
2. M. J. Molaei, *Talanta*, **2019**, 196, 456
3. P. Devi, S. Saini, K. Kim, *Biosens. Bioelectron.*, **2019**, 141, 111158
4. L. Chen, C. Wu, P. Du, X. Feng, P. Wu, C. Cai, *Talanta*, **2017**, 164, 100
5. S. Dey, A. Govindaraj, K. Biswas, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.*, **2014**, 595, 203

Carbon/Co₃O₄ nanocomposites synthesis and characterization for supercapacitor applications

Sirine ZALLOUZ^{a,b}, Bénédicte RETY^{a,b,c}, Jean-Marc LE MEINS^{a,b}, Camélia MATEI GHIMBEU^{a,b,c}

^a Université Haute Alsace, CNRS, Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M) UMR 7361, F-68100 Mulhouse, France

^b Université de Strasbourg, F-67081 Strasbourg, France

^c Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E), FR CNRS 3459, 80039 Amiens Cedex, France

e-mail : sirine.zallouz@uha.fr , camelia.ghimbeu@uha.fr

The great interest in using supercapacitors is their high-power density and fast charging-discharging performance. However, their energy density still needs improvement. Among a supercapacitor's key components the electrode material plays a crucial role in storing the energy. Two categories are mainly explored, i.e., carbon electrodes operating via an electrochemical double layer (EDL), and pseudo-capacitive materials such as metal oxides operating by redox reactions. Among the different metal oxides, cobalt oxide (Co₃O₄) has been studied in different forms but limited works have investigated the effect of small particle size (< 10 nm). The combination of cobalt oxide and carbon is a promising approach as it allows benefiting from both materials advantages. For this, we targeted obtaining nano-scaled Co₃O₄ using carbon precursors as a matrix. In this context, a one pot synthesis was implemented to synthesize confined Co₃O₄ nanoparticles in mesoporous carbon¹. The advantage relies in the presence of carbon enclosing the metal oxide particles, hence, inhibiting the particle size growth. The preparation consists in the co-assembly of green and eco-friendly carbon precursors with a cobalt precursor by an evaporation induced self-assembly approach. The formed polymer/metal salt assembly is then pyrolyzed under an inert atmosphere to obtain C/Co composites, then oxidized under air to achieve the C/Co₃O₄ materials. The impact of pyrolysis and oxidation temperature was investigated and several analyses were conducted to evaluate the modification of the material structure and particle size. Carbon/Co₃O₄ was successfully formed and very small and well dispersed particles (2 to 7 nm) were obtained (Figure 1, inset). An increase in the particles size was noticed with the increase of the temperature (Figure 1, left) as well in the porosity and electronic conductivity. Thermogravimetric analysis permitted to quantify the percentage of Co₃O₄ in the materials, which varied from 43 to 59%. The pyrolysis and oxidation temperature had a crucial impact on the electrochemical performance. Galvanostatic cycling with potential limitation was used for capacitance and rate capability calculations (Figure 1, right). The intermediate material treated at 750°C showed the best behavior and a rate handling of 48.7% at 10 A g⁻¹ due to a good compromise between high specific surface area, small particles and good conductivity.

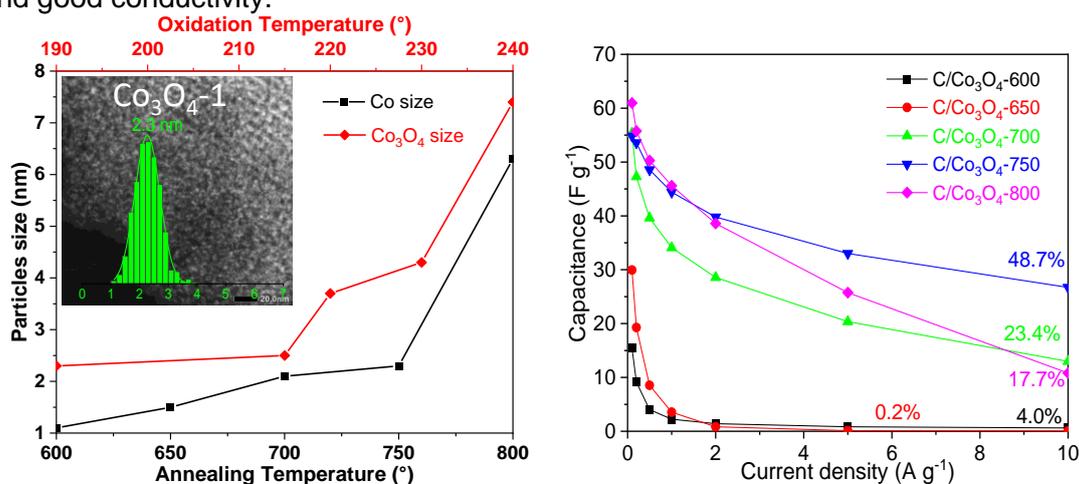


Figure: (left) Evolution of particle size based on STEM analyses of C/Co composites as a function of annealing temperature and of C/Co₃O₄ as a function of oxidation temperature; (inset): STEM picture with particle size distribution of C/Co₃O₄-1 treated at 600°C. (right) Capacitance vs current density for the different C/Co₃O₄ materials. The percent value presents the capacitance fading at 10 A g⁻¹.

References

1. Zallouz, S.; Réty, B.; Vidal, L.; Le Meins, J.-M.; Matei Ghimbeu, C. ACS Appl. Nano Mater. 2021, 4, 5, 5022–5037.

Etude du mouillage de xérogel de carbone par spectroscopie d'impédance

François CHALTIN^a, Cedric J. GOMMES

Département de Chemical Engineering, Université de Liège, Bât. B6a Allée du Six Août, 9-11 B-4000 Liège, Belgique

^ae-mail: fchaltin@uliege.be

De nombreuses applications de carbones poreux nécessitent leur imprégnation par un liquide. C'est souvent le cas pour des applications en électrochimie et en catalyse. Dans tous les cas, il est important de déterminer si la porosité est uniformément mouillée ou si le liquide est exclu de certains types de pores, vraisemblablement selon des critères de taille¹⁻². Dans cette communication, nous présentons des mesures de spectroscopie d'impédance visant à l'étude du mouillage à l'échelle nanométrique de xérogel de carbone macro- méso- et microporeux³.

Les mesures d'impédance sont effectuées via un système à trois électrodes (Figure 1-a) sur des couches de xérogels broyés et liés par du Nafion, et immergées dans des solutions aqueuses de KCl. Un spectre d'impédance typique est présenté à la Figure 1-e, sous la forme de l'impédance (module $|Z|$ et phase φ) en fonction de la fréquence f . En principe, les informations sur le mouillage du solide est contenue dans le comportement à basse fréquence. Dans cette limite, l'impédance est dominée par la capacité de double couche (tendance en $1/f$), proportionnelle à l'aire de la surface de contact entre le liquide et le solide⁴. Afin d'extraire des données des informations plus fines, un modèle hiérarchique a été développé qui tient compte de la conductivité finie des ions et des électrons (tendance en $1/\sqrt{f}$), ainsi que des mécanismes différents de stockage des charges dans les macro- et méso-pores, et dans les micropores.

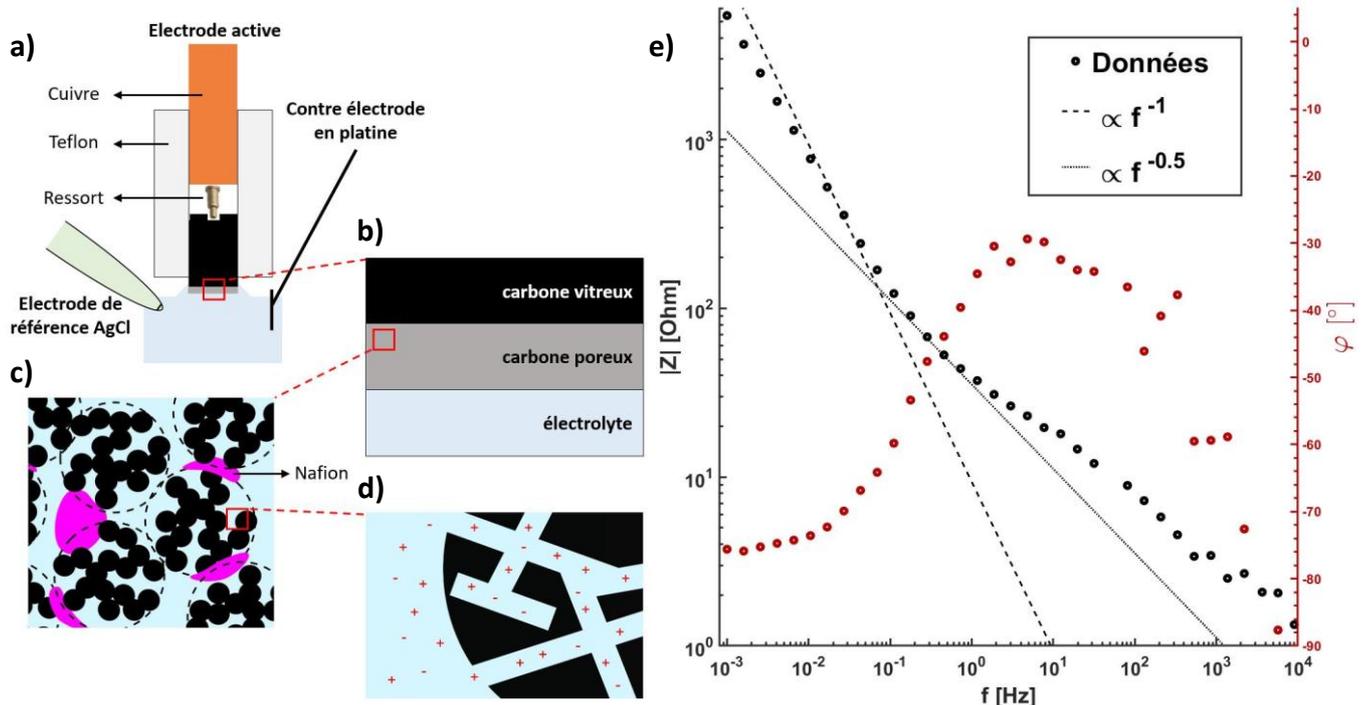


Figure 1 : Système de mesure à trois électrodes (a); couche de xérogel broyé et liée par du Nafion immergé dans l'électrolyte (b), avec une structure macro/méso-poreuse (c) et micro-poreuse (d); spectre d'impédance typique (e).

Références :

1. B. Lefevre, A. Saugey, J.L. Barrat, L. Bocquet, E. Charlaix, P.F. Gobin, G. Vigier, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2004**, 241, 265
2. S. Gravelle, C. Ybert, L. Bocquet, L. Joly, *Physical Review E*, **2016**, 93, 033123
3. S.A. Al-Muthaseb, J.A. Ritter, *Advanced Materials*, **2003**, 15, 101.
4. H.J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *John Wiley & Sons*, **2013**

Dopage et adsorption au sein du matériau hybride tissu de fibres de carbone / phosphates de calcium pour accélérer la régénération osseuse

Florian OLIVIER^a, Nathalie ROCHET^b, Sylvie BONNAMY^a

^a CNRS, Univ. Orléans, ICMN UMR 7374, 45071 Orléans, France

^b Univ. Côte d'Azur, CNRS, Inserm, Institut de Biologie Valrose, 06107 Nice, France

e-mail: florian.olivier@cnrs-orleans.fr

Les tissus de fibres de carbone, de par leur architecture, flexibilité et caractéristiques physico-chimiques, s'avèrent être des matériaux prometteurs et innovants pouvant être utilisés comme pansements osseux facilement adaptables à de nombreuses problématiques cliniques en chirurgie orthopédique et reconstructive. Dans cet objectif, les tissus de fibres de carbone sont revêtus de phosphates de calcium (CaP), revêtement hautement biomimétique, par procédé de sono-électrodéposition. En premier lieu, l'étude a porté sur l'influence de paramètres expérimentaux sur l'uniformité, l'homogénéité, la composition chimique, la microtexture et la structure de ce revêtement. Les caractérisations (IRTF, DRX, MEB, MET, RMN du ¹H et ³¹P en rotation à l'angle magique) ont montré que le procédé de sono-électrodéposition est très versatile permettant d'obtenir des microtextures et structures variées^{1,2}. Les revêtements de CaP sont constitués soit d'une phase de phosphate octocalcique (OCP) et/ou d'une phase d'hydroxyapatite carbonatée déficiente en calcium (CDA) sous forme de plaquettes et/ou d'aiguilles. Il est montré que ces phases de structure désordonnée sont hydratées, carbonatées et fortement biomimétiques.

Dans un deuxième temps, le dopage du matériau hybride par des cations à visée thérapeutique, tel que le strontium, a été étudié. Ce dopage engendre la formation de revêtements de CDA où il est possible de substituer, de manière contrôlée, les ions Ca²⁺ par des ions Sr²⁺.

La possibilité d'apporter de nouvelles propriétés au matériau hybride par adsorption de principes actifs ciblés au sein de chaque constituant du matériau hybride a également été étudiée. Selon la nature du principe actif, une adsorption sélective ainsi que des cinétiques de libération différentes sont observés.

Les tests biologiques de culture *in vitro* d'ostéoblastes humains ont mis en évidence la biocompatibilité des matériaux³. Une amélioration de la prolifération cellulaire est notable pour les matériaux à base de CDA dopés au strontium ou en molécules actives telles que l'aspirine. Des études *in vivo* ont été réalisées chez le rat en créant un défaut osseux sur la partie distale de leurs deux fémurs. Les résultats montrent : 1) une très bonne biocompatibilité des matériaux après 26 jours d'implantation ; 2) une accélération de la vitesse de régénération osseuse en présence des matériaux ; 3) une amélioration de la régénération osseuse en présence de strontium ; 4) la possibilité d'utiliser ce matériau comme vecteur *in situ* de molécules actives.

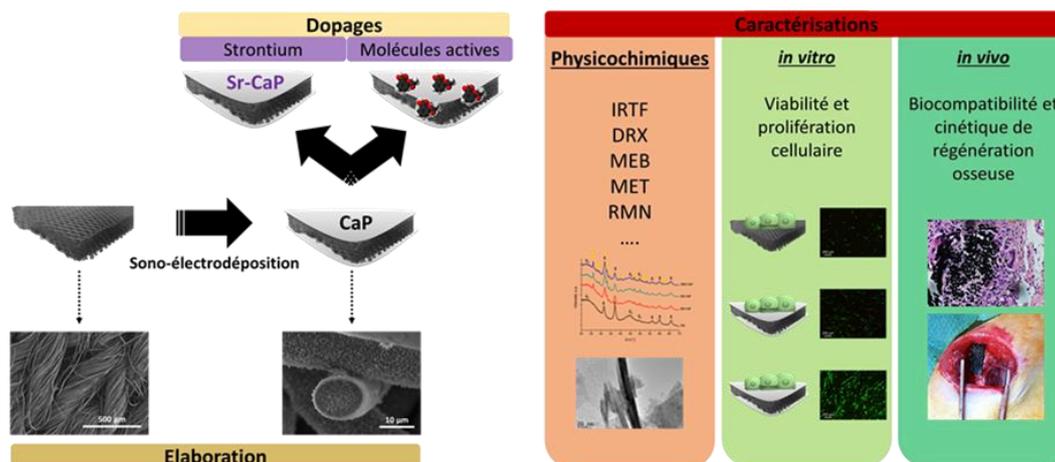


Figure : Démarche de l'étude

Références

1. Q. Picard, F. Olivier, S. Delpeux, J. Chancolon, F. Warmont, S. Bonnamy, C. **2018**, 4, 25.
2. F. Olivier, Q. Picard, S. Delpeux-Ouldriane, J. Chancolon, F. Warmont, V. Sarou-Kanian, F. Fayon, S. Bonnamy, Surf. Coat. Technol. **2020** 125507.
3. F. Olivier, N. Rochet, S. Delpeux-Ouldriane, J. Chancolon, V. Sarou-Kanian, F. Fayon, S. Bonnamy, Mater. Sci. Eng. C. **2020** 111192.

Visible-Light-Driven CO₂ Reduction by TiO₂/C Catalysts

Silvia Gailly^{a,b}, Elhassan Amaterz^a, Getaneh Gesesse^a, Conchi ANIA^a

^a CEMHTI, CNRS (UPR 3079), Université d'Orléans, 45071 Orléans, France

^b Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal

e-mail: elhassan.amaterz@cns-orleans.fr

The depletion of fossil fuels and rising atmospheric levels of carbon dioxide have led to an increasing interest in artificial photosynthesis technologies. Among them, photocatalytic and photoelectrocatalytic CO₂ reduction into valuable fuels (e.g., CH₄, HCOOH, HCOH, and CH₃OH) is considered one of the best strategies for facing both energy and environmental issues simultaneously [1,2]. However, photocatalytic CO₂ reduction is limited by the refractory character of the molecule and the low solar conversion efficiency of most photocatalysts due to fast recombination of photogenerated charge carriers, slow charge consumption during reduction-oxidation reaction and low light harvesting of the catalysts. Due to their low cost and eco-friendliness, carbon-based materials have been proven to be a good alternative to avoid the already-mentioned issues [3]. In this sense, the objective of this work is to explore the impact of carbon materials as additives to TiO₂ for the photocatalytic reduction of CO₂ under simulated solar light. For this purpose, catalysts with increasing amounts of a carbon material obtained upon hydrothermal carbonization of a polysaccharide have been synthesized and characterized. The photocatalytic performance was explored in gas phase in a flow reactor.

The optical characterization of the semiconductor/carbon composite showed an enhancement in the light absorption of the catalysts in the visible range, with a light increase in the bandgap energy value, compared to the bare semiconductor. The photoelectrochemical characterization under varied illumination sources (340 nm, 470 nm, solar light simulator) also demonstrated higher photocurrent responses in the photocatalysts upon the incorporation of the carbon additive. This is attributed to the ability of the carbon matrix to delocalize the photogenerated charge carriers upon illumination of the semiconductor. The catalysts were tested for the photocatalytic reduction of CO₂, showing higher performance in terms of conversion than the bare semiconductor. Data will be discussed in terms of the amount of carbon additive incorporated, the impact on the speciation of the products generated during the photocatalytic reduction, and the consumption of water as sacrificial agent.

Acknowledgements. This project has received funding from the European Research Council through the Consolidator Grant program under the grant agreement N° 648161. SG thanks the Erasmus plus program for funding her internship in France.

References

- [1] J. Wang et al., "New heterojunctions of CN/TiO₂ with different band structure as highly efficient catalysts for artificial photosynthesis," *Appl. Catal. B Environ.*, 2021.
- [2] P. Yao, Y. Qiu, T. Zhang, P. Su, X. Li, and H. Zhang, "N-Doped Nanoporous Carbon from Biomass as a Highly Efficient Electrocatalyst for the CO₂ Reduction Reaction," *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019.
- [3] T. J. Bandosz and C. O. Ania, "Origin and Perspectives of the Photochemical Activity of Nanoporous Carbons," *Advanced Science*. 2018.

Le noir de carbone chez Michelin

Pierre Laurent

Michelin

Carbones poreux par impression 3D de résine à base de tanin

Pauline BLYWEERT^a, Vincent NICOLAS^a, Vanessa FIERRO^a, Alain CELZARD^a

^a Institut Jean Lamour, Université de Lorraine, Epinal, France

e-mail: pauline.blyweert@univ-lorraine.fr

Les carbones poreux issus de la biomasse sont des matériaux présentant un grand potentiel de développement et d'excellentes performances dans de multiples applications.¹ Les voies conventionnelles d'élaboration de ces matériaux (monolithes poreux, sphères, objets de formes diverses, etc.) peuvent présenter plusieurs limitations telles que la définition des pièces ou encore la liberté de structure. L'impression 3D s'affranchit de ces verrous techniques et pourrait ainsi permettre de fabriquer, à la demande, des pièces carbonées complexes après une étape de traitement thermique. Des polymères non-fusibles, imprimables en 3D et avec un rendement en carbone suffisant après pyrolyse sont donc d'un grand intérêt.

Notre approche consiste à imprimer par stéréolithographie des structures à base de tanin condensé et de liant organique photopolymérisable. Celles-ci sont ensuite pyrolysées afin d'obtenir des architectures carbonées poreuses. L'influence du taux initial de tanin sur les propriétés des carbones ainsi fabriqués a été étudiée par la détermination de propriétés physiques et texturales des structures finales.

Nous avons ainsi pu obtenir des architectures carbonées poreuses présentant des déformations et des retraits modérés à la pyrolyse, et pour lesquelles de nombreuses applications peuvent être explorées.



Figure : Structure 3D avant (à gauche) et après pyrolyse (à droite).

References

1. A. Celzard, V. Fierro, *Carbon* **2020**, 167, 792

Nouvelle technique de fluoration statique pour le control de la teneur en eau des aerogels de carbones

Yasser AHMAD^a, Sandrine Berthon-Fabry^b, Marian Chatenet^c, Guillaume Monier^d, Marc Dubois^e, Katia Guerin^e

^a Fahad Bin Sultan University, P. O Box 15700, Tabuk, 71454, Saudi Arabia

^b MINES ParisTech, PSL University, PERSEE - Centre procédés, énergies renouvelables et systèmes énergétiques, CS 10207 rue Claude Daunesse, 06904, Sophia Antipolis Cedex, France

^c Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering Univ. Grenoble Alpes) LEPMI, 38000, Grenoble, France

^d Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, Institut Pascal, F-63000, Clermont-Ferrand, France

^e Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, ICCF, F-63000, Clermont-Ferrand, France

e-mail: yahmad@fbsu.edu.sa

Le présent travail présente une méthode de fluoration sûre et efficace, appelée fluoration RT-pulsée, procédant sous gaz fluor pur. La fluoration RT-pulsée permet de modifier la chimie de surface des aérogels de carbone (AC), des matériaux qui souffrent du piégeage de l'eau dans leur porosité et leur faible degré de graphitisation, limitant ainsi leur application. Cette nouvelle voie de fluoration a été développée pour atteindre plusieurs objectifs, tels que prévenir la génération de défauts structurels, maintenir la texture poreuse adaptée de l'aérogel, favoriser la liaison covalente C-F sans promouvoir les groupes CF₂ et CF₃, et repousser le piégeage de l'eau dans la porosité. L'impact de la fluoration pulsée par RT sur la conductivité sera également discuté.

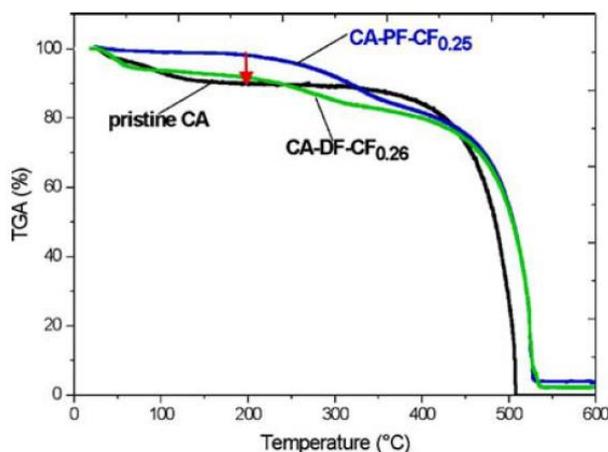


Figure 1. Courbes ATG des aérogels vierges et fluorés. La flèche indique la diminution de la rétention d'eau pour l'échantillon issu de la fluoration statique

Développement de carbones durs à partir de polyphénols naturels comme anodes des batteries Na-ion

Adrian BEDA^{a,b}, Angel ESCAMILLA-PEREZ^a, Loïc SIMONIN^c, Camélia MATEI GHIMBEU^{*a,b,d}

^a Université de Haute-Alsace, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), CNRS, UMR 7361, F-68100 Mulhouse, France

^b Université de Strasbourg, F-67081 Strasbourg, France

^c Université Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DEHT, LM 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 9, France

^d Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), HUB de l'Energie, FR CNRS 3459, 80039 Amiens, France

e-mail: angel.escamilla@uha.fr; camelia.ghimbeu@uha.fr

Les batteries Li-ion dominent le marché actuel de stockage d'énergie, cependant les principales ressources utilisées dans cette technologie sont limitées, coûteuses et inégalement distribuées sur Terre. C'est pour cela que les recherches se focalisent sur l'étude de technologies alternatives telles que les batteries Na-ion. Cette technologie est prometteuse due à la similarité des propriétés chimiques et électrochimiques des ions Li et Na, de même que l'abondance de ce dernier.¹ Cependant, un des majeurs enjeux de cette technologie réside dans le développement de matériaux d'anodes. Contrairement aux batteries Li-ion, le graphite (principale anode des batteries Li-ion) peut intercaler seulement des faibles quantités de Na due au rayon ionique de Na plus grand et à la formation de composés d'intercalation de graphite instables.^{2,3} Les carbones durs sont alors des candidats prometteurs comme matériaux d'anodes des batteries Na-ion car ils peuvent atteindre des capacités spécifiques autour de 300 mAh·g⁻¹ et un bas potentiel de travail vis-à-vis du Na ; en plus, ils peuvent être synthétisés à partir d'un large nombre de précurseurs bio-sourcés.⁴⁻⁶ Les carbones durs sont constitués par des domaines pseudo-graphitiques orientés de manière aléatoire, des régions amorphes et des pores ; alors, la maîtrise de leurs propriétés physico-chimiques (morphologie, texture, structure et chimie de surface) devient d'une importance capitale afin de contrôler leurs caractéristiques électrochimiques, notamment l'insertion des ions Na.^{7,8} Dans ce contexte, cinq polyphénols d'origine naturelle ont été utilisés pour l'obtention de carbones durs après une seule étape de pyrolyse sous Ar. Le taux de formation de carbone a été déterminé par ATG (~40 %) ; les micrographies MEB ont permis d'élucider la morphologie de ces matériaux ; leur structure a été analysé par DRX, spectroscopie Raman et microscopie TEM ; les tests d'adsorption de N₂ et CO₂ ont apporté des informations par rapport à la texture de ces matériaux. Finalement leurs performances électrochimiques (insertion-désinsertion de Na) ont été évaluées par des essais galvanostatiques en demi-piles (vs. Na) ; ces carbones présentent une bonne stabilité lors du cyclage, des efficacités coulombiques initiales autour du 90 % et des capacités spécifiques autour de 280 mAh·g⁻¹ pour une densité de courant de 304 mA·g⁻¹.

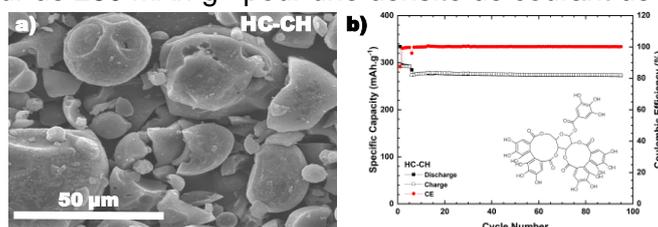


Figure 1 : Carbone dur obtenu à partir d'un polyphénol naturel : a) micrographie MEB montrant la morphologie du matériau ; b) performances électrochimiques dans la fenêtre de potentiel 0,01-2,5 V vs. Na⁺/Na, principal constituant du précurseur inséré dans le graph.

References

1. Bommier, C.; Surta, T. W.; Dolgos, M.; Ji, X. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 5888.
2. Wang, Z.; Selbach, S. M.; Grande, T. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 4069.
3. Moriwake, H.; Kuwabara, A.; Fisher, C. A. J.; Ikuhara, Y. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 36550.
4. Matei Ghimbeu, C.; Zhang, B.; Martinez de Yuso, A.; Réty, B.; Tarascon, J.-M. *Carbon N. Y.* **2019**, *153*, 634.
5. Beda, A.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Matei Ghimbeu, C. *Carbon N. Y.* **2018**, *139*, 248.
6. Beda, A.; Le Meins, J.-M.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Matei Ghimbeu, C. *Sustain. Mater. Technol.* **2020**, *26*, e00227.
7. Anji Reddy, M.; Helen, M.; Groß, A.; Fichtner, M.; Euchner, H. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 2851.
8. Matei Ghimbeu, C.; Górká, J.; Simone, V.; Simonin, L.; Martinet, S.; Vix-Guterl, C. *Nano Energy* **2018**, *44*, 327.

Détermination de la nature des défauts dans les carbones sp^2 polis par spectroscopie Raman polarisée.

Y. Hbirig^{a*}, L. Henne^{a,b}, A. Canizarès^a, N. Raimboux^a, Ignacio Cameán Martínez^d, Ana Beatriz García Suárez^d, M.R. Ammar^{a,b}

^a CNRS CEMHTI UPR3079, Université d'Orléans, F-45071 Orléans, France

^b CNRS ICMN UMR7374, Université d'Orléans, F-45071 Orléans, France

^d Institut des sciences et technologies du carbone CSIC, 33011 OVIEDO, Espagne

*e-mail: yassine.hbirig@cnrs-orleans.fr

Les matériaux carbonés présentent un grand intérêt dans différents domaines tels que l'aéronautique, l'électronique et la conversion ou le stockage d'énergie. Leur caractérisation structurale fiable est d'une importance cruciale et la spectroscopie de diffusion Raman est devenue de nos jours une technique de choix pour ces matériaux. L'étude structurale Raman est généralement basée sur l'utilisation du rapport d'intensité $\frac{D}{G}$, un indicateur de la densité des défauts. Il peut s'agir par exemple des défauts « linéaires » présents lors de la transformation de certains précurseurs en carbone sp^2 , ou des défauts « ponctuels » introduits par irradiations neutronique ou ionique. Ces deux types de défauts produisent un changement important dans le spectre Raman et peuvent être identifiés séparément¹⁻². Cependant, il existe une différence fondamentale en terme du signal Raman lorsque les carbones sp^2 subissent une modification de surface telle que le polissage et cela semble suggérer la présence d'autres types de défauts.

Dans le cadre de ce travail, des analyses vibrationnelles par Raman polarisé, en configuration de rétrodiffusion, ont été réalisées sur un carbone sp^2 traité thermiquement à 2000°C et ayant subi une préparation de surface par polissage. Une configuration spécifique de la direction de polarisation de la lumière incidente et de la lumière diffusée combinée à la rotation de l'échantillon permet de mieux comprendre la nature du défaut induit dans ces matériaux. Ces résultats expérimentaux ont été confirmés par les calculs théoriques.

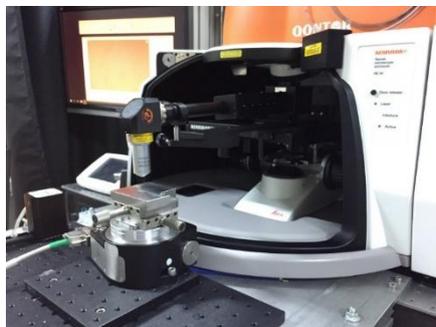


Figure : Illustration du système rotatif à l'extérieur du spectromètre Raman

References

1. M.R. Ammar et al, Carbon, **2015**, 95, 364-373.
2. L.G Cançado et al, 2D Mater, **2017**, 4, 025039.

Formation of 3D Turbostratic Graphene Structures by Atomic Force Microscope Nanolithography

Dmytro NIKOLAIEVSKYI^{a,b}, Cédric PARDANAUD^b, Sylvain CLAIR^c, Olivier CHUZEL^a, Jean-Luc PARRAIN^a, Pascale ROUBIN^b

^aAix Marseille Univ, CNRS, Centrale Marseille, iSm2, Marseille, France

^bAix Marseille Univ, CNRS, PIIM, Marseille, France

^cAix Marseille Univ, Toulon Univ, CNRS, IM2NP, Marseille, France

e-mail: dmytro.nikolaievskiy@univ-amu.fr

Recently, prominent electronic and phononic properties of few-layer graphene (FLG) as well as its simpler availability in comparison with single layer graphene (SLG) have drawn a vivid attention of the 2D-materials scientific community and motivated numerous investigations¹. This interest also relies upon the variety of promising phenomena (e.g. superconductivity, enhanced chemical reactivity) exhibited by twisted bilayer graphene and FLG². Recently, we have reported on the scanning probe nanolithography (SPL) induced formation of the weakly interacting multilayer graphene (wiMLG)³. We created 3D stacked multilayer graphene structures on silicon substrate by cut and push zigzag motion of a silicon AFM tip. The Raman microspectrometry and HR-TEM analysis of the formed structures showed graphite-like interlayer distance (~0,33 nm) and misoriented stacking of the graphene layers.

In the present research, we are continuing the investigation in this field to discover the detail of the folding process and to study the correlation between spectroscopic and structural properties of the formed MLG structures.

First, we have revealed by HR-TEM analysis that initial silicon-supported graphene samples were FLG (2-5 layers), contrary to expected SLG. That proved conventional Raman criteria (I_{2D}/I_G ratio, 2D-band symmetrical Lorentzian profile) to be an insufficient tool to discriminate SLG and FLG. This also explained why the number of folded layers was higher than expected. Second, we have studied the influence of various AFM parameters such as tip vertical force, speed, the dimensions of scanned rectangles (2x2, 2x4, 4x4 μm) and chosen the ones giving the most reproducible results (128 lines/ μm , 1 line/s, 6 μN). Raman analysis confirmed the absence of well-organized stacking (AA or Bernal-type), which allowed us to consider it as turbostratic graphene and matches well with previously proposed weak-interaction model. Remarkably, the analysis of $\text{FWHM}_{2D}/\text{FWHM}_G$ plot suggested some regions of created folded structures coincides with the superconductivity region in twisted graphene as recently reported by Jorio and co-workers⁴, which requires further experimental investigations.

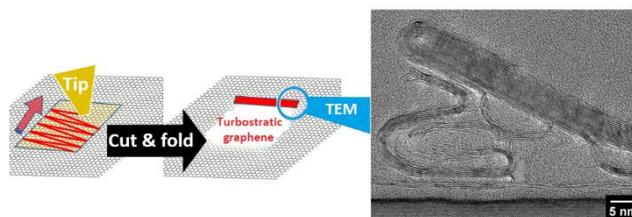


Figure 1: AFM assisted formation of turbostratic graphene

References

1. A. A. Balandin, *ACS Nano* **2020**, *14*, 5170.
2. U. Mogera, G. U. Kulkarni, *Carbon* **2020**, *156*, 470.
3. C. Pardanaud et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 3571.
4. A.C. Gadelha, D.A. Ohlberg, C. Rabelo, et al. *Nature* **2021**, *590*, 405.

Réflecteurs de neutrons lents utilisant des nanodiamants fluorés

A. ALEKSENSKII¹, M. BLEUEL², A. BOSAK³, A. CHUMAKOVA³, A. DIDEIKIN¹, M. DUBOIS⁴, T GAUDISSON⁵, HENRI⁶, E. KOROBKINA⁷, S. LE FLOCH⁵, E. LYCHAGIN^{8,9,10}, A. MUZYCHKA⁸, G. NEKHAEV⁸, V. NESVIZHEVSKY^{11,*}, A. NEZVANOV⁸, V. PISCHEDDA⁵, R. SCHWEINS¹¹, A. SHVIDCHENKO¹, A. STRELKOV⁸, K. TURLYBEKULY⁸, B. VIGOLO⁵, A. VUL'1, K.ZHERNENKOV^{12,8}

e-mail: nesvizh@ill.fr

1 Ioffe Institute, Polytechnicheskaya str. 26, Ru-194021 St. Petersburg, Russia
2 National Institute of Standards and Technology, MD-20899 Gaithersburg, USA
3 European Synchrotron Radiation Facility, 71 av. des Martyrs, F-38042 Grenoble, France
4 Université Clermont Auvergne, CNRS, ICCF UMR 6296, 24 av. Blaise Pascal, F-63178 Aubière, France
5 Université Claude Bernard - Lyon 1, Institut Lumière matière, UMR5306 10 rue Ada Byron 69622 Villeurbanne, France
6 Université de Lorraine, Institut Jean Lamour, UMR 7198, allée André Guinier 545000 Nancy, France
7 The University of North Carolina, NC-27599 Chapel Hill, USA
8 Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot Curie, Ru-141980 Dubna, Russia
9 Lomonosov Moscow State University, GSP-1, Leninskie Gory, Ru-119991 Moscow, Russia
10 Dubna State University, Universitetskaya 19, Ru-141982 Dubna, Moscow reg., Russia
11 Institut Max von Laue – Paul Langevin, 71 av. des Martyrs, F-38042 Grenoble, France
12 JCNS at Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ), Forschungszentrum Julich GmbH, 1 Lichtenbergstrasse, Garching G-85748, Germany

Le progrès en neutronique est limité par la chute des flux de neutrons lents (NLs) disponibles. La clé pour l'utilisation des NLs réside dans le développement de réflecteurs efficaces. Une nouvelle classe de réflecteurs composés de nanodiamants (ND) purifiés en H, C sp² et particules métalliques fournira une continuité de hautes réflectivités, en minimisant le gap existant actuellement. L'objectif est de développer le premier réflecteur efficace pour les neutrons lents, définis comme possédant une longueur d'onde inférieure à 1 nm. Les NLs ne sont pas réfléchis par des milieux continus. Pour la constitution d'un réflecteur de neutrons lents (RNL), il n'y a pas actuellement d'alternative à la méthode développée dans ce projet. Il s'agit de mimer le fonctionnement conventionnel d'un réflecteur en remplaçant les atomes/noyaux par des nanoparticules de faibles absorptions neutroniques et donc de changer l'échelle de dimension de l'angström au nanomètre. L'objectif des projets européen CREMLIN+ (H2020-INFRA-SUPP, 2020-2024) et ANR NERF (2021-2024) est d'améliorer l'état de l'art et de tendre vers le maximum théorique de réflectivité possible, comblant ainsi le gap entre 160 et 700 m/s. Les caractéristiques requises d'un RNL idéal sont : C1 une réflectivité élevée dans un domaine étendu de vitesses, C2 une stabilité sous irradiation et C3 une faible activation sous flux neutronique. Des ND de diamètre moyen 4-5 nm, issus d'un procédé par détonation, sont les meilleurs réflecteurs connus (C1) ; ils sont disponibles en quantités industrielles et extrêmement stables sous flux de neutrons (C2). L'hydrogène localisé dans une couche surfacique formée de carbones hydridés sp² sont défavorables par leur forte absorption des neutrons, supérieure aux C diamant sp³. Les NDs bruts et désagglomérés ont été fluorés pour éliminer ces deux absorbants de neutrons et supprimer l'absorption d'eau par un caractère hydrophobe amené par le fluor (critère C1). L'efficacité des NDs purifiés a été évaluée par réflexion quasi-spéculaire de NLs et estimée pour d'autres configurations et conditions expérimentales par des calculs de diffusion des neutrons [1-3]. La validité des calculs est vérifiée en comparant avec les données expérimentales de réflectivité. L'objectif final est d'initier une nouvelle technologie de RNLs qui s'avère hautement désirée et accélérera à la fois l'instrumentation et les applications des neutrons.

References

- [1] a) Nesvizhevsky et al., Phys. Rev. A 97, 023629 ; b) Nesvizhevsky et al. Carbon, 130 (2018) 799 – 805.
[2] a) Dubois et al. Solid State NMR 40 (2011) 144; b) Dubois et al. J. Phys. Chem. C 113 (2009) 10371.
[3] Herraiz et al J. Phys. Chem. C 2020 124 (26), 14229-14236

Synthesis pathway of carbon nanohorns by inductively coupled plasma

Fanny Casteignau^{a,b}, Richard Martel^c, Christian Ricolleau^d, Nadi Braïdy^{a,b}

^a Département de génie chimique et génie biotechnologique, Université de Sherbrooke, 2500 Boul. de l'Université, Sherbrooke, Qc, J1K 2R1.

^b Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada

^c Département de chimie, Université de Montréal, 2900 Boul. Édouard-Montpetit, Montréal, Qc, H3C 3J7.

^d Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, Université de Paris, UMR 7162, 75013, Paris, France

e-mail: fanny.casteignau@usherbrooke.ca

Carbon nanohorns (CNHs) are conical structures that are closed on one side by a fullerene hemisphere with a diameter between 2 nm for the top and 5 nm for the base with 50 nm of length for 'dahlia-like' aggregates. Currently, there are three main CNHs synthesis pathway: (i) by CO₂ laser ablation method, (ii) by direct current (DC) arc-discharge and (iii) by direct vaporization of graphite. Contrary to carbon nanotubes (CNTs), all these syntheses of CNHs do not require any catalyst. Here, we present a novel pathway for the synthesis of CNHs in a reactor by using inductively coupled thermal plasma (ICTP) and gaseous precursors. Thermal plasma synthesis is known for the synthesis of different carbon allotropes such as carbon nanoflakes, carbon nanotubes, fullerenes, or graphitic capsules. We will discuss the impact of various parameters such as pressure, precursor composition on the CNHs formation affecting the carbon nanostructures formed. The various morphologies were determined by TEM and aberration-corrected HREM. In some cases, molecular dynamics combined to multi-slice simulation helped assess the size, orientation and the nature of defects found in these CNTs.

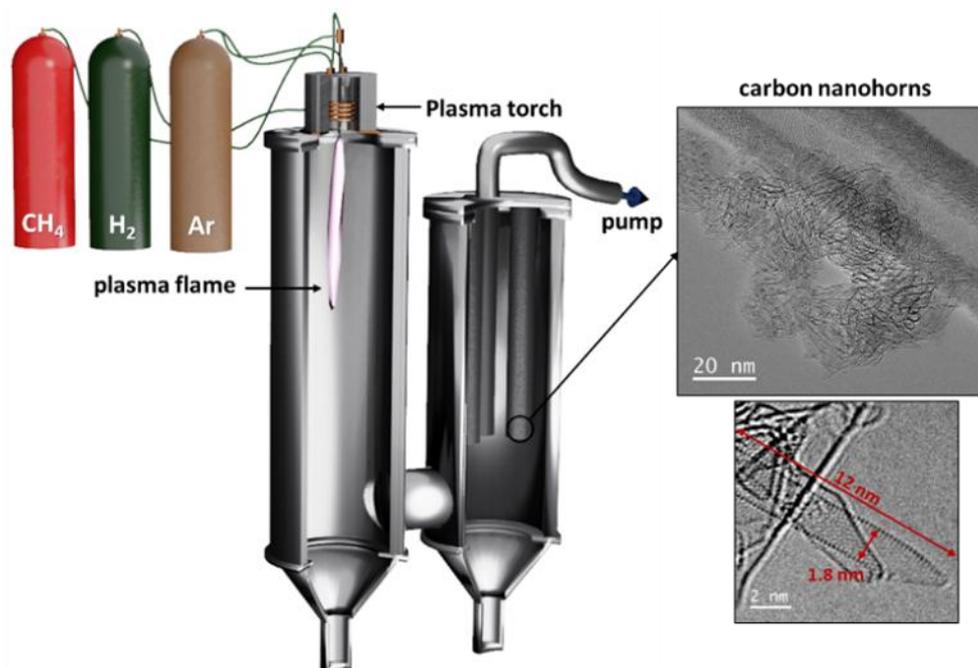


Figure: Schematic of inductively coupled thermal plasma reaction set-up and high-resolution TEM micrographs of a typical CNH aggregates in the shape of a toroid and a horn at high magnification

Bio(electro)catalytic overview of the reduction of CO₂ using formate dehydrogenases immobilized on nanoporous carbons

Jesús INIESTA^a and Conchi ANIA^b

^a Instituto Universitario de Electroquímica, Universidad de Alicante, 03080 Alicante, Spain

^b CEMHTI, CNRS (UPR 3079), Université d'Orléans, 45071 Orléans, France

jesus.iniesta@ua.es

This communication deals with the immobilization of the non-metallic enzyme formate dehydrogenase from *Candida boidinii* (cbFDH) into nanoporous carbons with appropriate pore structure which was explored for the biochemical and bioelectrochemical conversion of CO₂ to formic acid (FA). Higher FA production rates were obtained upon immobilization of cbFDH compared to the performance of the enzyme in solution, despite the lower nominal cbFDH to nicotinamide adenine dinucleotide (NADH) cofactor ratio and the lower amount of enzyme immobilized¹.

The biocatalytic reduction of CO₂ using cbFDH towards FA was evaluated for the nanoconfined protein in the presence of NADH. The carbons displayed different cbFDH uptake capacity, governed by the dimensions of the main mesopore cavities and their accessibility through narrow pore necks. The catalytic activity of nanoconfined cbFDH was largely improved. Regardless the carbon support used, the production of formic acid was higher upon immobilization with lower nominal FDH:NADH ratios.

As far the bioelectrochemical reduction of CO₂ is concerned, the co-immobilization of the enzyme and a rhodium complex as mediator in the nanoporous carbon allowed the electrochemical regeneration of the cofactor. Preparative electrosynthesis of FA carried out on biocathodes of relatively large dimensions (ca. 3 x 2 cm²) confirmed the higher production rate of FA for the immobilized enzyme; furthermore, the incorporation of a Nafion binder in the biocathodes did not modify the immobilization uptake of the cbFDH in the carbon support. Coulombic efficiencies close to 46 % were obtained for the electrosynthesis carried out at -0.8 V vs AgCl/Ag for the electrodes prepared using the lowest Nafion binder content.

The use of enzymes and their immobilisation on nanoporous carbon materials continue to provide solutions for the global Earth warming control through the development of novel materials, procedures and scaling processes in terms of CO₂ reduction emissions, production of high added value compounds, sustainability and cost²⁻⁴. In this regard, this communication will combine and critically discuss the authors results and those reported in the literature using the FDH enzyme systems immobilised on nanoporous materials from the bio(electro)catalytic point of view.

Acknowledgments. This work has received funding from the European Research Council through the Consolidator Grant program under the grant agreement N° 648161. Likewise, this research was supported by the Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities with the grant PID2019-108136RB-C32.

References

1. N. Hernández-Ibáñez, V. Montiel, A. Gomis-Berenguer, CO. Ania, J. Iniesta, *J. Bioprocess Biosyst Eng.* 2021. <https://doi.org/10.1007/s00449-021-02553-3>
2. A.M. Appel, J.E. Bercaw, A.B. Bocarsly, H. Dobbek, D.L. Dubois, M. Dupuis, J.G. Ferry, E. Fujita, R. Hille, P.J.A. Kenis, C.A. Kerfeld, R.H. Morris, C.H.F. Peden, A.R. Portis, S.W. Ragsdale, T.B. Rauchfuss, J.N.H. Reek, L.C. Seefeldt, R.K. Thauer, G.L. Waldrop, *Chem. Rev.* 113(8) **2013** 6621-6658.
3. H. Hwang, Y.J. Yeon, S. Lee, H. Choe, M.G. Jang, D.H. Cho, S. Park, Y.H. Kim, *Bioresour. Technol.* 185, 2015, 35-39.
4. K. Sakai, Y. Kitazumi, O. Shirai, K. Takagi, K. Kano, *Electrochem. Commun.* 84 **2017**, 75-79.

Unveiling the contribution of surface chemistry of activated carbons in the pressure range relevant for CO₂ storage and separation

Rafael CANEVESI; Sébastien SCHAEFER; Alain CELZARD; Vanessa FIERRO

Institut Jean Lamour, UMR CNRS, University of Lorraine,
ENSTIB, 27 rue Philippe Séguin, BP 21042, 88051 Epinal Cedex 9, France

e-mail: rafael-luan.sehn-canevesi@univ-lorraine.fr; vanessa.fierro@univ-lorraine.fr

Anthropogenic carbon emissions, mainly composed by carbon dioxide (CO₂) from the combustion of fossil fuels, are the main contributor to the greenhouse effect. Several methodologies have been applied to mitigate the increase of CO₂ in the atmosphere, including the adsorption process, which has proven to be a promising technology. Carbon materials (CM) have been widely used as adsorbents in CO₂ sequestration and separation processes. The main advantages of their use are their low cost, high surface area and micropore volume¹. Additionally, certain specific characteristics are required to achieve good performance in this type of process. Among these characteristics, it is possible to highlight a high mechanical, chemical and thermal stability, high tapped density and, above all, high adsorption capacity and selectivity for carbon dioxide. Several strategies have been applied to optimize the selectivity of these materials by modifying their surface chemistry² and texture³. However, while almost all doping methodologies increase the heteroatom content, they simultaneously induce a decrease in surface area and pore volume, which negatively affects the adsorption capacity⁴. Because of this last point, there is a strongly need for systematic research on the joint effect of surface chemistry and texture on CO₂ adsorption capacity and selectivity.

Thus, the main objective of this study is to decorrelate and understand the effect of texture and surface chemistry on carbon dioxide adsorption. To this end, three commercial activated carbons were doped with nitrogen and oxygen using urea and hydrogen peroxide. The resulting materials were subjected to textural characterization by H₂ and N₂ adsorption at 77K. In addition, high-pressure CO₂ adsorption experiments (up to 32 bar) at three temperatures (273, 298 and 323K) were carried out. The results obtained showed that the surface chemistry and the volume of the narrowest pores (<0.7 nm) have a major contribution on the adsorption at sub-atmospheric pressures. From 1 to about 5 bar, the heteroatom content still has an effect but the textural properties begin to have a greater effect on adsorption capacity. At pressures of 10 bar and above, the CO₂ adsorption capacity becomes solely a function of the textural characteristics (mainly the total available pore volume and the surface area) and the adsorbed density reaches values close to that of liquid CO₂.

References

- (1) Yue, L.; Xia, Q.; Wang, L.; Wang, L.; DaCosta, H.; Yang, J.; Hu, X. CO₂ Adsorption at Nitrogen-Doped Carbons Prepared by K₂CO₃ Activation of Urea-Modified Coconut Shell. *Journal of Colloid and Interface Science* **2018**, *511*, 259–267. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.040>.
- (2) Kossmann, J.; Piankova, D.; Tarakina, N. V.; Heske, J.; Kühne, T. D.; Schmidt, J.; Antonietti, M.; López-Salas, N. Guanine Condensates as Covalent Materials and the Concept of Cryptopores. *Carbon* **2021**, *172*, 497–505. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.10.047>.
- (3) García-Díez, E.; Schaefer, S.; Sanchez-Sanchez, A.; Celzard, A.; Fierro, V.; Maroto-Valer, M. M.; García, S. Novel Porous Carbons Derived from Coal Tar Rejects: Assessment of the Role of Pore Texture in CO₂ Capture under Realistic Postcombustion Operating Temperatures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (40), 36789–36799. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b13247>.
- (4) Wang, L.; Rao, L.; Xia, B.; Wang, L.; Yue, L.; Liang, Y.; DaCosta, H.; Hu, X. Highly Efficient CO₂ Adsorption by Nitrogen-Doped Porous Carbons Synthesized with Low-Temperature Sodium Amide Activation. *Carbon* **2018**, *130*, 31–40. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.003>.

Simulation moléculaire de l'évolution géologique de la matière organique de type I et III

Lea Atmani^{a,b}, Pierre-Louis Valdenaire^a, Christophe Bichara^{a,b}, Roland. J.-M. Pellenq^{a,c}, Henri Van Damme^a, Adri C. T. van Duin^d, F. J. Ulm^{a,c}, Jean-Marc Leyssale^{a,e}

^a MultiScale Materials Science for Energy and Environment, CNRS/MIT/Aix Marseille University, Cambridge, USA

^b Centre Interdisciplinaire des Nanosciences de Marseille, CNRS, Marseille, France

^c Dept. of Civil & Environmental Eng., Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA

^d Dept. of Mechanical & Nuclear Eng., The Pennsylvania State University, University Park, USA

^e Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux/CNRS, Talence, France

e-mail: jean-marc.leyssale@u-bordeaux.fr

La dégradation thermique de résidus organiques en couche géologique donne lieu à la formation de kérogène (carbone poreux) et d'un relâchement de fluide. En couplant de la dynamique moléculaire réactive à une technique d'échantillonnage accéléré, la méthode « Replica Exchange Molecular Dynamics (REMD) » nous avons pu simuler la conversion géologique de trois classes importantes de matière organique : la cellulose¹ et la lignine², deux composantes importantes du bois, ainsi que d'un mélange d'acides gras comme modèle simplifié d'algues marines.

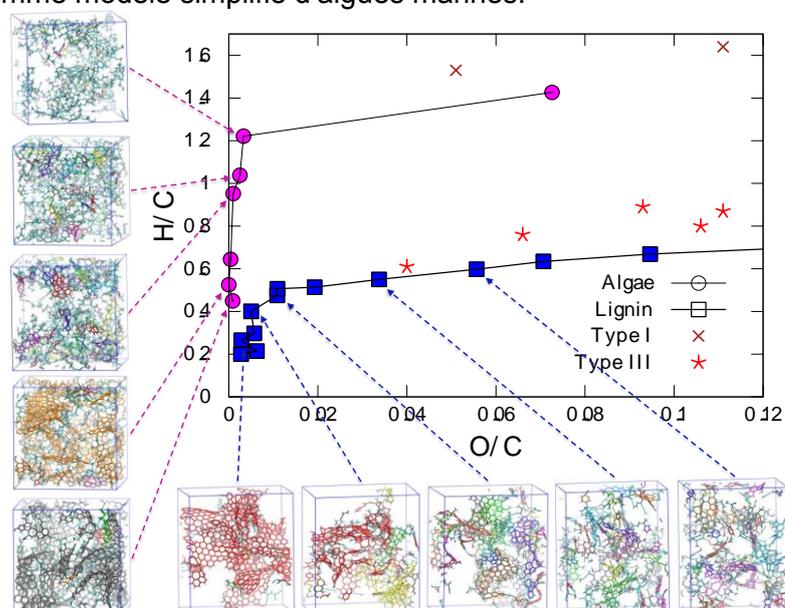


Figure : Simulation REMD de l'évolution géologique de kérogènes issus de la lignine et d'algues marines. Au cours de l'évolution, la partie solide (kérogène) libère de l'hydrogène et de l'oxygène tout en évoluant d'une structure aliphatique à une structure aromatique.

Les kérogènes obtenus suivent relativement bien les évolutions attendues pour des kérogènes de type III (OM terrestre) et I (algues) jusqu'à des maturités élevées. Les kérogènes issus de la cellulose et de la lignine développent rapidement un caractère aromatique dominant lors de leur évolution, jusqu'à percolation en un unique cluster en fin de fenêtre à gaz. Le kérogène issu des acides gras retient un caractère aliphatique prononcé malgré la présence de quelques domaines aromatiques de petite taille. Les fluides produits sont principalement inorganiques (eau, CO, H₂, etc...) et du méthane pour le type III, la production de méthane étant ~ cinq fois plus élevée, à maturités égales, avec la lignine qu'avec la cellulose. La production d'eau et d'oxyde de carbone est plus faible avec les acides gras et des hydrocarbures, saturés et oléfines, sont produits abondamment, leur taille diminuant avec la maturité.

References

1. L. Atmani, C. Bichara, R. J.-M. Pellenq, H. Van Damme, A. C. T. van Duin, Z. Raza, L. A. Truflandier, A. Obliger, P. G. Kralert, F. J. Ulm, J.-M. Leyssale, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 8325.
2. L. Atmani, P.-L. Valdenaire, R. J.-M. Pellenq, C. Bichara, H. Van Damme, A. C. T. van Duin, F. J. Ulm, J.-M. Leyssale, *Energy Fuels* **2020**, sous presse.

L'Oxydation thermique de nanomatériaux carbonés revisitée : évidence d'un changement de mécanisme

Emmanuel PICHEAU,^a Ferdinand HOF,^a Alain Derré,^a Barbara Daffos,^b Alain Pénicaud^a

^a CRPP UMR5031 CNRS, Université de Bordeaux, Bordeaux, France

^b CIRIMAT UMR5085-CNRS Université Paul Sabatier Toulouse III, Toulouse, France

e-mail: emmanuel.picheau@crpp.cnrs.fr

Ayant beaucoup d'applications concrètes pour l'humanité, la réaction de combustion du carbone a été énormément étudiée depuis plus d'un siècle, sur toute sorte de matériaux et dans de nombreuses conditions expérimentales.¹⁻³ Ces études ont généralement pour but de comprendre les phénomènes fondamentaux associés, de déterminer l'étape limitante, et d'en déduire les paramètres cinétiques tels que l'énergie d'activation E_a et l'ordre de réaction n pour l'oxygène. Un consensus clair échappe cependant toujours aux scientifiques aujourd'hui. La nature hétérogène de la réaction, qui implique des processus d'adsorption des réactifs, des réactions chimiques sur les sites actifs, et la désorption des produits permet en partie d'expliquer la difficulté que représente l'étude de cette réaction.^{2,4} Il est notamment connu que les phénomènes de diffusions associés ne permettent pas, en général, de déduire les valeurs intrinsèques de E_a et n , mais que seules des valeurs apparentes sont accessibles.²

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est l'une des méthodes les plus employées pour étudier la cinétique de la réaction. Plusieurs mesures (isothermes ou rampes constantes) sont en général nécessaires pour obtenir les paramètres apparents de manière fiable.⁵ Nous proposons une nouvelle technique, la méthode des isothermes successives (SIS)⁶ illustrée sur la figure ci-dessous, afin d'obtenir de manière fiable et précise un diagramme d'Arrhenius (et donc une valeur de E_a apparente) en une seule mesure.

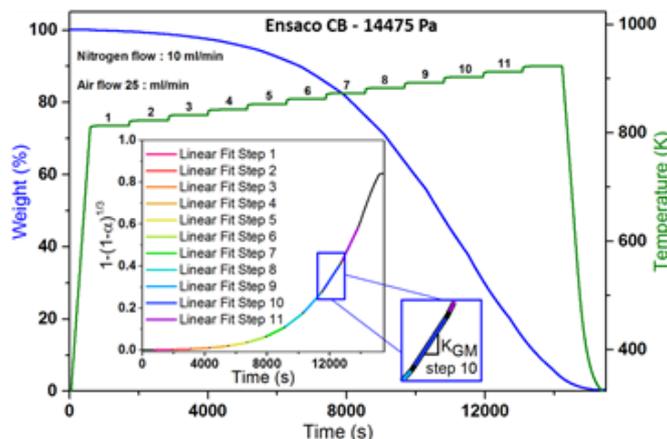


Figure : Exemple d'un programme SIS. Insert : Analyse utilisant le shrinking core modèle.

En appliquant cette méthode à quatre matériaux puis en analysant les résultats sur la base du modèle des particules rétrécissantes, nous sommes parvenus aux conclusions suivantes : 1) selon les paramètres expérimentaux, notamment la pression partielle d'oxygène, il est possible de mesurer des E_a apparentes variant énormément pour un même matériau (variations jusqu'à 300 KJ/mol), expliquant la diversité des valeurs reportées dans la littérature ; 2) sous certaines conditions, il a été possible de déterminer une E_a intrinsèque; 3) environ 90% des points expérimentaux obtenus se situent dans des régimes de transition de zones diffusives ; 4) il a été noté une évolution systématique de n avec la température, ce qui indique un changement progressif du mécanisme réactionnel. Il n'a pas été possible de relier ce changement de mécanisme à une évolution des produits de réaction.

Enfin, la méthode des SIS est directement transposable à d'autres disciplines nécessitant l'acquisition rapide et précise de données cinétiques.

References

1. Deitz, V. R. *et al.* U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1956.
2. Walker, Jr., P. L., Rusinko, J. F. & Austin, L. G. Gas Reactions of Carbon. *Adv. Catal.* **11**, 133–221 (1959).
3. Kane, J. J., Contescu, C. I., Smith, R. E., Strydom, G. & Windes, W. E. *J. Nucl. Mater.* **493**, 343–367 (2017).
4. Radović, L. R., Walker, P. L. & Jenkins, R. G. *Fuel* **62**, 849–856 (1983).
5. Vyazovkin, S. *et al. Thermochim. Acta* **520**, 1–19 (2011).
6. Picheau, E., Hof, F., Derré, A., Daffos, B. & Pénicaud, A. *Angew. Chemie Int. Ed.* **58**, 16013–16017 (2019).

Étude tribologique de PEEK chargés en graphite – influence des nano et micro charges

K. Delbé^a, M. Doumeng^{a,b}, F. Chabert^a, F. Berthet^b, O. Marsan^c, T. Mérian^a, J. Denape^a

^a Laboratoire Génie de Production (LGP), Université de Toulouse, INP-ENIT, Tarbes, France

^b Institut Clément Ader (ICA); Université de Toulouse; CNRS, IMT Mines Albi, INSA, ISAE-SUPAERO, UPS; Campus Jarlard, F-81013 Albi, France

^c CIRIMAT, Université de Toulouse, INP-ENSIACET, Toulouse, France

e-mail : karl.delbe@enit.fr

L'amélioration des propriétés réductrice de frottement et d'usure de pièces mécanique en contact dynamique prend en compte une approche systémique. Cette recherche de performance peut être atteinte dès la conception des parties mécaniques en contact, soit par le choix de matériaux, ou encore par la lubrification. Dans ce dernier cas, un troisième corps est installé volontairement à l'interface des deux pièces pour diminuer le frottement et protéger les surfaces. Cependant, dans des conditions atmosphériques sévères telles que la haute température ou le vide, le choix des lubrifiants se restreint. Nous avons concentré nos efforts sur les matériaux qui forment les premiers corps en visant d'une part, des propriétés de volumes élevées comme une faible densité, un module d'Young élevé et une bonne conductivité thermique. D'autre part, nous avons envisagé que l'émission par le composite de particules à la fois lubrifiantes et protectrices dans l'interface de contact peut se révéler bénéfique. Nous recherchons ainsi l'autolubrification du contact.

Avec cette idée, notre équipe a imaginé des matériaux composites à matrice polymère renforcée avec des lubrifiants solides comme le nitrure de bore hexagonal ou le graphite. Le polymère de cet étude est polyétheréthércétone (PEEK), un thermoplastique semicristallin^{1,2}. Il est chargé avec du graphite. Les propriétés volumiques des composites à matrice varient selon la teneur et la nature des particules³. Quatre teneurs, de 2,5 à 10 % vol., et deux tailles de particules : micrométrique (-m) et nanométrique (-n), ont été investiguées pour vérifier leur effet sur le comportement tribologique. Les mélanges sont préparés au LGP par voie fondue de granulés de PEEK avec des poudres de graphite. L'adhésion interfaciale entre la charge et la matrice est contrôlée avec l'analyse mécanique dynamique (DMA). Cette adhésion diminue avec l'élévation de la teneur en graphite, et, sans distinction de la tailles des charges.

Les essais tribologiques ont permis d'explorer le comportement en frottement et la cinétique d'usure dans les conditions normales du laboratoire. Le contact est réalisé avec une sphère en acier 100Cr6, dont le diamètre vaut 10 mm, sur un plan en composite. La charge normale vaut 25 N ce qui conduit à une pression moyenne de contact de 105 MPa au début de l'essai. Les pièces glissent en translation alternative et une fréquence de 5 Hz et sur un débattement de 10 mm. Il n'y a aucune lubrification.

Lors du glissement, un tribofilm chargé de graphite est émis dans le contact. Par rapport au contact avec du PEEK ($\mu=0,38$), le coefficient de frottement avec du composite à une teneur de 2,5 % vol. de graphite-m est significativement réduit ($\mu=0,33$). Par contre, le coefficient de frottement est supérieur à celui du PEEK pour toutes les autres teneurs. Les taux d'usure sont comparables à ceux du PEEK tant que les teneurs en graphite (-m ou -n) restent de l'ordre de 2,5 %, voire avec 5 % de graphite-m. Au-delà, la production de débris est conséquente et les taux d'usure deviennent excessifs.

Ce changement de comportement, qui est essentiellement fonction de la teneur en graphite, semble être corrélé avec l'affaiblissement de l'interaction entre le renfort et matrice observé en DMA. Elle conduit à des déplacements de matière par déformation plastique plus prononcés, à une dissipation d'énergie plus importante et à une production de débris qui progressent avec le taux de renfort. Les performances tribologiques optimales sont atteintes avec 2,5 % de graphite micrométrique.

References

1. Jin L. et al, *Polymer*, **55** (2014), pp. 5255-5265
2. Sinmazçelik T. et al, *Materials & Design*, **28** (2007), pp. 641–648
3. Lai Y.H. et al, *Materials Science and Engineering*, **458** (2007), pp. 158–169

Pressure-induced strain and doping in graphene layers probed by *in-situ* Raman spectroscopy

Alexis Forestier¹, Colin Bousige², Ian Amaral^{1,3}, Denis Machon¹, Alfonso San Miguel¹

1 – Institut Lumière Matière, Lyon, France

2 – Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, Lyon, France

3 – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brazil

Fine-tuning the electronic properties of graphene and other 2D systems is at the forefront of both fundamental and applied research in nanoscience and nanotechnology. These properties can be tuned by chemical or electrical doping, but also be the application of strain, strain that can induce a doping of the atomic layer – this is called *straintronics*. For straintronics in graphene to become a thing, we need however a very fine understanding of the response of graphene to strain application, and its dependence to the direct environment of the graphene layer. In this context, I will present two related studies of graphene layers under large strain.

The first study concerns the modulation of electronic properties of bilayer materials through the strain and doping mismatch between layers, which opens new opportunities in 2D material straintronics. We present here a new approach allowing generating asymmetric strain or doping between layers and a method to quantify it using a supported isotopically labeled bilayer graphene studied by in situ Raman spectroscopy. Strain differences up to $\sim 0.1\%$ between the two graphene layers have been obtained by applying pressures of up to 10 GPa with nonpolar solid environments. However, when immersed in a liquid polar environment (a mixture of ethanol and methanol), a piezo-doping mismatch between layers is observed. This approach thus allows disentangling strain and doping effects in high-pressure experiments, evidencing the asymmetries of these phenomena and comforting isotopic bilayer graphene as a benchmark system for the study of asymmetric effects in devices or composite surfaces.

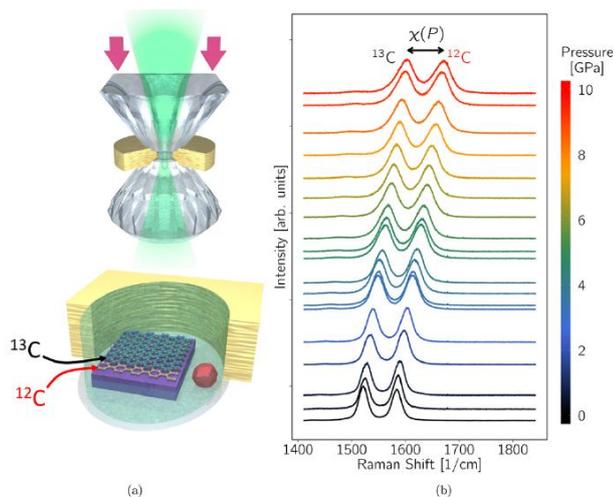


Figure 1: (a) Sketch of the isotopically labeled bilayer sample loaded in the DAC. (b) Raman spectrum of the double-layer system (G-band region) at various pressures in nitrogen PTM.

The second study [2] concerns the mechanical response of graphene to large strain. There is a need to find new paths for van der Waals 2D-systems detachment and transfer, or to control their adhesion state in different environments. In this context, we have observed that supported multilayer graphene immersed in a fluid can be detached from a substrate *through pressure application*, which could be counter intuitive, as one might think that pressure application should rather increase the graphene adhesion to its substrate. We explain this process by the development of wrinkles originated by the difference of in-plane-compressibility between the graphene stacks and the substrate. These results should also be of practical use in high-pressure experiments of van der Waals systems.

References

- [1] Forestier *et al.* *Strain and Piezo-Doping Mismatch between Graphene Layers*, J. Phys. Chem. C **124**, 11193–11199 (2020)
 [2] Amaral *et al.*, *Delamination of multilayer graphene stacks from its substrate through wrinkle formation under high pressures*, Carbon (2021)

Evidence, comportement, et rôle d'une phase liquide au cours du dépôt de pyrocarbone sur nanotube

Germercy PAREDES^{a,b}, Thierry ONDARÇUHU^c, Marc MONTHIOUX^a, Fabrice PIAZZA^b

^a Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES), CNRS, Université de Toulouse, France

^b Laboratorio de Nanociencia, Pontificia Universidad Católica Madre y Maestra, Santiago, République Dominicaine

^c Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT), CNRS, Université de Toulouse, France

e-mail : germercyparedes@hotmail.com, marc.monthioux@cemes.fr

Des morphologies uniques incluant des micro/nanocônes de carbone (Figure) sont préparées depuis plusieurs années par dépôt de pyrocarbone sur des nanotubes de carbone individuels et étudiées¹⁻⁶ jusque pour leurs applications potentielles^{2,6}. Le procédé est un craquage thermique d'un mélange de méthane et d'hydrogène à haute température (1400°C), incluant un long parcours de la phase gaz qui permet recombinaisons et craquage multiple. Un travail préliminaire⁵ avait suggéré que la formation transitoire d'une phase liquide organique issue des espèces générées dans la phase gaz était à l'origine de l'aspect très particulier de ces morphologies.

Un nouvel épisode de ce travail a consisté à confronter les données expérimentales de la synthèse avec la littérature traitant des mécanismes physiques du mouillage des fils par des liquides. L'étude a confirmé l'hypothèse de la phase liquide, dont la composition est assimilée à celle d'un brai, et a permis d'établir un mécanisme de formation complet dans lequel des phénomènes comme l'instabilité de Plateau-Rayleigh et la pression de Laplace jouent un rôle primordial.

Au-delà de l'intérêt qu'il y a toujours, pour la science du carbone, à comprendre des mécanismes de formation, le travail suggère que la gestion contrôlée d'une telle phase liquide et de son comportement (en contrôlant notamment sa rhéologie, et l'énergie de surface du substrat) pourrait être utilisée pour modifier les caractéristiques de surface de nanotubes de carbone, voire d'autres types de nanofils, voire dans d'autres systèmes chimiques. Il constitue aussi un exemple pour l'instant unique de la mise en évidence de phénomènes de mouillage à l'échelle nanométrique et à très haute température.

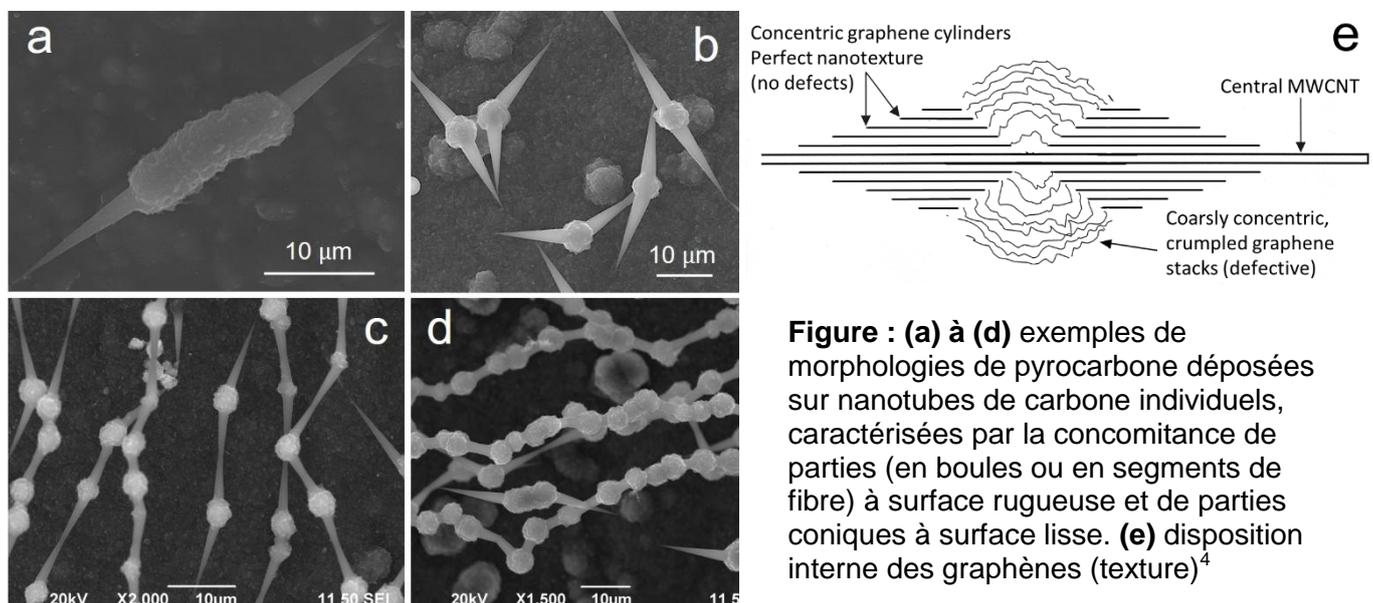


Figure : (a) à (d) exemples de morphologies de pyrocarbone déposées sur nanotubes de carbone individuels, caractérisées par la concomitance de parties (en boules ou en segments de fibre) à surface rugueuse et de parties coniques à surface lisse. (e) disposition interne des graphènes (texture)⁴

References

1. R. L. Jacobsen, M. Monthioux, *Nature*, **1997**, *385*, 211.
2. H. Allouche, M. Monthioux, T. Ondarçuhu, R. Jacobsen, in : *Electronic Properties of Molecular Nanostructures* (eds. H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth), American Institute of Physics Conference Proceedings, **2002**, *633*, 153.
3. H. Allouche, M. Monthioux, R. Jacobsen, *Carbon*, **2003**, *41*, 2897.
4. H. Allouche, M. Monthioux, *Carbon*, **2005**, *43*, 1265.
5. M. Monthioux, H. Allouche, R. Jacobsen, *Carbon*, **2006**, *44*, 3183.
6. G. Paredes, G. Seine, R. Cours, F. Houdellier, H. Allouche, T. Ondarçuhu, F. Piazza, M. Monthioux, *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, **2020**, *27*, 1091.

Propriétés électromagnétiques de structures poreuses en carbone

Alain CELZARD^a, Alexander ZHAROV^a, Pauline BLYWEERT^a, Dzimtry BYCHANOK^b, Jan MACUTKEVIC^c, Vanessa FIERRO^a, Polina KUZHIR^{b,d}

^a Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS and Université de Lorraine, Épinal, France

^b Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus

^c Faculty of Physics, Radiophysics Department, Vilnius University, Vilnius, Lithuania

^d Institute of Photonics, Department of Physics and mathematics, University of Eastern Finland, Joensuu, Finland

e-mail: alain.celzard@univ-lorraine.fr

La réponse électromagnétique de structures périodiques en carbone imprimées en 3D a été étudiée numériquement et expérimentalement dans les gammes de fréquences micro-ondes (26 - 37 GHz) et térahertz (0,2 - 1,2 THz). Les spectres de réflexion, de transmission et d'absorption, ainsi que les effets de la concentration des ondes électromagnétiques, ont été analysés et discutés. Une absorption large bande élevée a été observée pour les structures cellulaires imprimées en 3D basées sur un squelette modérément conducteur (1 - 30 S/m), tandis qu'une absorption résonnante parfaitement accordable a pu être obtenue par des réseaux 3D en carbone vitreux hautement conducteur (1200 - 2000 S/m) (Figure 1). Nous montrons que la technique d'impression 3D soit par stéréolithographie laser (SLA) soit par dépôt de filament fondu (FDM) doit être privilégiée selon les performances électromagnétiques requises prédéfinies en fonction de l'application visée.

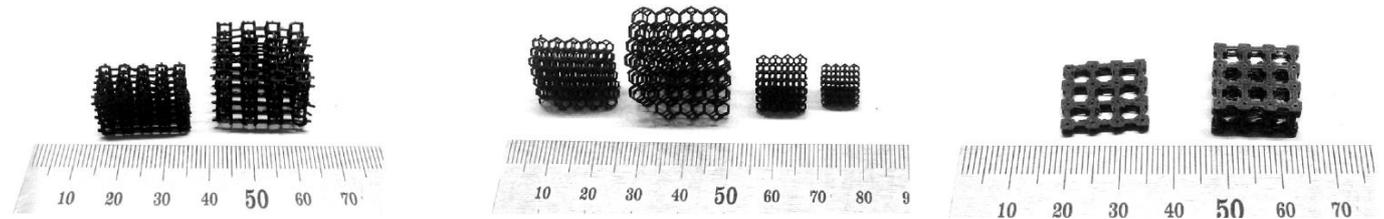


Figure 1: Architectures 3D périodiques en carbone produites par SLA (à gauche et au centre) ou par FDM (à droite), à base de cellules de Gibson-Ashby (à gauche et à droite) ou de Kelvin (au centre).

Des données relatives à la réponse électromagnétique de sphères creuses de carbone de même géométrie mais de différentes conductivité électrique d'une part, et de sphères creuses de carbone de même conductivité mais de différents diamètres d'autre part, seront aussi présentées (Figure 2).



Figure 2: Sphères creuses de carbone : de même diamètre (0.8 – 1 mm) et de différentes conductivités (de 3.5×10^{-6} à 15×10^3 S/m) d'une part (à gauche), et de différents diamètres (5, 4, 3, 2, 1 et 0.8 mm) mais de même conductivité (125 S/m) d'autre part (à droite).

Cette recherche a été financée par le programme OTAN pour la science au service de la paix et de la sécurité [subvention G5697 CERTAIN "Globular carbon-based structures and metamaterials for enhanced electromagnetic protection"], et par Horizon 2020 EC [subvention H2020 RISE 734164 Graphene 3D].

Dispersions stables de graphène dans l'eau, et ensuite ?

Thomas BOTTEIN^a

^a Carbon Waters, 14 Avenue Pey Berland. 33607 PESSAC – France

e-mail: thomas.bottein@carbon-waters.com

Ces dernières années, de nombreuses entreprises productrices de graphène ont été créées dans le monde. Les techniques de production à grande échelle du graphène correspondent majoritairement à des approches top-down centrées sur la synthèse de l'oxyde de graphène (GO) ou sur l'exfoliation en phase liquide assistée par l'utilisation de tensioactifs¹. En fonction de la méthode de synthèse, les propriétés des matériaux obtenus peuvent être drastiquement différentes selon la taille latérale, le nombre de couches ou la proportion de défauts. Chacun de ces matériaux présentent ces avantages et désavantages propres qui le destine à un certain type d'applications.

Carbon Waters développe une approche radicalement différente pour obtenir du graphène hautement exfolié en dispersion aqueuse. En dissolvant des composés d'intercalations du graphite dans des solvants organiques aprotiques, du graphène chargé négativement est obtenu en solution (graphénure)². Celle-ci est ensuite transférée dans l'eau par un procédé spécifique³. La dispersion finale, « Eau de Graphène » présente des propriétés exceptionnelles par rapport aux autres graphènes disponibles commercialement. Contenant moins de dix couches et un niveau extrêmement faible de défauts, la dispersion de graphène Carbon Waters se distingue par son absence de solvants organiques et de tensioactifs. La dispersion de graphène dans l'eau est stable pendant six mois sans perte de qualité. L'Eau de Graphène est donc un matériau d'intérêt pour concrétiser le potentiel du graphène dans des applications industrielles.



Partant de ce constat, l'entreprise est désormais focalisée sur le passage de ce matériau prometteur, issu de recherches académiques au CNRS, en un produit concret et industriel répondant aux attentes du marché. Les développements techniques ont pu mettre en valeur les multiples propriétés du graphène (barrière aux gaz, management thermique, résistance mécanique) dans des domaines d'applications variés (bâtiments, aéronautique, énergie ...). La montée en échelle de la production est également une étape cruciale pour être en adéquation avec les besoins du marché et répondre à la demande croissante.

Carbon Waters cherche ainsi à répondre à la demande toujours renouvelée de matériaux novateurs permettant d'améliorer ou remplacer les matériaux existants, dans un souci de réduire leur impact environnemental.

References

1. Kauling, A. P., Seefeldt, A. T., Pisoni, D. P., Pradeep, R. C., Bentini, R., Oliveira, R. V., Castro Neto, A. H, *Advanced Materials*, 30 (2018), 1803784
 2. Catheline, A., Ortolani, L., Morandi, V., Melle-Franco, M., Drummond, C., Zakri, C., Pénicaud, A., *Soft Matter*, 30 (2012), 7882
 3. Bepete, G., Anglaret, E., Ortolani, L., Morandi, V., Huang, K., Pénicaud, A., Drummond, C., *Nature Chemistry*, 9 (2017), 347
-

Instabilité dynamique de la croissance de nanotubes de carbone individuels révélée par l'imagerie optique in situ

Vladimir Pimonov¹, Huy-Nam Tran¹, Léonard Monniello¹, Saïd Tahir¹, Thierry Michel¹, Renaud Podor², Michaël Odorico², Christophe Bichara³, Vincent Jourdain^{1*}

¹ Laboratoire Charles Coulomb (L2C), UMR 5221 CNRS-Université de Montpellier, Montpellier, FR-34095, France.

² ICSM, Univ Montpellier, CEA, CNRS, ENSCM, Bagnols sur Cèze, France.

³ Aix Marseille Univ, CNRS, Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille, Marseille, France

e-mail: vincent.jourdain@umontpellier.fr

Les nanotubes de carbone (CNT), en raison de leurs propriétés optiques et électriques uniques, sont un matériau prometteur pour les dispositifs électroniques (1). Toutefois, pour passer à leur utilisation massive, il faut d'abord mettre au point des méthodes de production de nanotubes présentant les caractéristiques requises (telles que le diamètre et la conductivité). Il existe essentiellement deux approches pour y parvenir : la séparation des nanotubes après la synthèse et la synthèse sélective. La seconde approche est préférable pour la production de masse en raison du nombre réduit d'étapes. Le développement de méthodes de synthèse sélective nécessite d'abord une compréhension fondamentale de la nature de la sélectivité cinétique de la croissance des nanotubes.

Pour répondre à cette question, de nombreuses expériences ont été réalisées (2–4) et des théories ont été développées (5, 6). Cependant, les approches expérimentales actuelles présentent certains inconvénients : faible résolution temporelle, incapacité à accéder à la cinétique de croissance à l'échelle du tube unique, zone d'observation limitée... Dans notre travail, nous avons utilisé un système optique original (7) basée sur la technique récemment développée de la microscopie à polarisation homodyne (8). Cette approche, combinée à une analyse vidéo assistée par IA que nous avons développée, permet d'accéder à la cinétique d'un seul nanotube avec une résolution temporelle jusqu'à 40 millisecondes et de recueillir des statistiques sur des centaines de tubes individuels.

Le principal résultat de nos premiers travaux est que les nanotubes individuels présentent une instabilité dynamique au cours de leur croissance malgré des conditions constantes (telles que la température, la pression et la composition gazeuse). Cette instabilité dynamique comprend non seulement des changements stochastiques de la vitesse de croissance (observés dans presque la moitié des cas), mais aussi des phénomènes tels que des pauses avec des re-croissances successives et des transitions stochastiques entre croissance et rétrécissement. Une telle variété de modes de croissance montre que la croissance des CNT peut encore surprendre et que les modèles actuels doivent être révisés afin d'expliquer cette instabilité dynamique.

References

1. M. He, S. Zhang, J. Zhang, Horizontal Single-Walled Carbon Nanotube Arrays: Controlled Synthesis, Characterizations, and Applications. *Chemical reviews*. **120**, 12592–12684 (2020), doi:10.1021/acs.chemrev.0c00395.
2. K. Otsuka *et al.*, Digital Isotope Coding to Trace the Growth Process of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *ACS nano*. **12**, 3994–4001 (2018), doi:10.1021/acsnano.8b01630.
3. Matthieu PICHER, Eric Anglaret, Raul Arenal, Vincent Jourdain, Self-deactivation of single-walled carbon nanotube growth studied by in situ Raman measurements Supporting information. *Nano letters*. **9**, 542–547 (2009).
4. H. Yoshida, S. Takeda, T. Uchiyama, H. Kohno, Y. Homma, Atomic-scale in-situ observation of carbon nanotube growth from solid state iron carbide nanoparticles. *Nano letters*. **8**, 2082–2086 (2008), doi:10.1021/nl080452q.
5. V. I. Artyukhov, E. S. Penev, B. I. Yakobson, Why nanotubes grow chiral. *Nature communications*. **5**, 4892 (2014), doi:10.1038/ncomms5892.
6. H. Amara, C. Bichara, Modeling the Growth of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Topics in current chemistry (Cham)*. **375**, 55 (2017), doi:10.1007/s41061-017-0141-8.
7. L. Monniello *et al.*, Comprehensive model of the optical spectra of carbon nanotubes on a substrate by polarized microscopy. *Phys. Rev. B*. **99**, 1251 (2019), doi:10.1103/PhysRevB.99.115431.
8. K. Liu *et al.*, High-throughput optical imaging and spectroscopy of individual carbon nanotubes in devices. *Nature nanotechnology*. **8**, 917–922 (2013), doi:10.1038/nnano.2013.227.

Photoelectrochemical properties of semiconductor/carbon photoanodes for dye sensitized solar cells

Zakariae M'Qaddem^a, Elhassan Amaterz^a, Jesus Iniesta^b, Conchi ANIA^a

^a CEMHTI, CNRS (UPR 3079), Université d'Orléans, 45071 Orléans, France

^b Instituto Universitario de Electroquímica, Universidad de Alicante, 03080 Alicante, Spain

conchi.ania@cnsr-orleans.fr

The increasing rate of energy consumption has led to an accelerated depletion of fossil fuels. This impending depletion has stimulated the development of renewable energy technologies. Among all renewable energy technologies, photovoltaic technology is particularly interesting for the direct conversion of sunlight into high quality electricity without environmental pollution. The low cost and ease of implementation make dye-sensitized solar cells (DSSCs) the next generation of photovoltaic technology. Conventional DSSCs are built on a conductive substrate with a dye sensitized TiO₂ or ZnO layer as photoanode, although their performance has not yet achieved the minimum requirement for commercialization. Among the different strategies to improve the performance, the incorporation of high conductivity carbon-based materials (such as graphene, carbon nanotubes, graphene oxide, carbon quantum dots) in the photoanode layer has received much attention¹⁻³.

Based on our earlier studies reporting the increased photocatalytic response of semiconductor/carbon mixtures in various photocatalytic applications (e.g., CO₂ photoreduction, water photoreforming, pollutants degradation)⁴, we have explored their use as additives to ZnO and TiO₂ photoanodes operating in dye sensitized solar cells. For this purpose, we have investigated the photoelectrochemical response of thin film semiconductor/carbon anodes under different illumination conditions (simulated solar light and LEDs). Data has shown that the performance of the photoanodes is strongly related to the physicochemical characteristics of the carbon matrix: origin and structure of the carbon phase, porosity, optical features, surface composition, electronic conductivity, and to the interactions of the carbon matrix with the dye sensitizer. The photoanodes prepared using amorphous carbon materials characterized by a moderate electronic conductivity and a surface chemistry decorated with O-, N- and S- moieties showed an increased photoelectrochemical response compared to graphite or carbon nanotubes. This is attributed to the light absorbing features of the composite photoanodes inherited by the carbon material.

Acknowledgments. This project has received funding from the European Research Council through the Consolidator Grant program under the grant agreement N° 648161.

References

- [1] Mehra, Bishnoi, Jaiswal, Jagadeeswararao, Srivastava, Sharma, Vashishtha, *Energy Storage* 2 (2020) e120
- [2] Singh, Nalwa, *Sci. Adv. Mater.* 7 (2015) 1863.
- [3] Ahmad, Pandey, Rahima, *Renew. Sust. Energy Rev.* 77 (2017) 89.
- [4] Gomis-Berenguer, Ania, "Metal-free nanoporous carbons in photocatalysis", Ch. 6, in *Carbon-Based Metal-Free Catalysts. Design and Applications*, 2 vol. (Dai, Edt.), 760 pp. Wiley-VHC, Sept. 2018.

Modélisation des instabilités de croissance des nanotubes de carbone monoparoi

Daniel G. Förster ^a, Vladimir Pimonov ^b, Vincent Jourdain ^b, Christophe Bichara ^a

a) Aix-Marseille Université et CNRS, CINaM, UMR 7325, Marseille, France

b) Laboratoire Charles Coulomb (L2C), UMR 5221 CNRS-Université de Montpellier, France.

e-mail: xtof@cinam.univ-mrs.fr

Après près de 30 ans de recherches consacrées à l'étude des mécanismes de croissance des nanotubes de carbone monoparoi, on peut encore être surpris !

Une étude récente par le groupe de V. Jourdain à Montpellier¹ révèle que les cinétiques de croissance, mesurées individuellement sur des échantillons statistiquement significatifs, sont plus complexes que prévu. Dans des conditions de croissance constantes et bien contrôlées, une large minorité de tubes croît à vitesse constante, en général différente pour chacun des tubes, puis s'arrête de croître. En revanche une majorité de tubes montre un comportement plus surprenant : certains tubes croissent, s'arrêtent puis reculent, par gravage catalytique (à partir du contact avec le catalyseur) ou repartent simplement après quelques minutes de latence; d'autres enfin poussent avec des changements brutaux de vitesse de croissance qui alternent entre des valeurs manifestement corrélées (rapport de vitesse de croissance l'ordre de 1.7), et pour une bonne partie d'entre eux sans changer de structure (chiralité (n,m) constante de part et d'autre de la transition). C'est à ce dernier cas que nous nous intéressons du point de vue théorique.

L'absence de corrélation des comportements entre tubes voisins, le caractère brutal, parfois réversible des changements des vitesses de croissance nous poussent à écarter le rôle éventuel des conditions de CVD qui pourraient fluctuer et de possibles changements de phases du catalyseur. Nous proposons donc un modèle intrinsèque à la structure des bords de tube en contact avec le catalyseur, en nous inspirant de ce qui a été vu et interprété lors de la croissance catalytique de nanofils^{2,3,4}. Nous utilisons des simulations de Monte Carlo Cinétique⁵ pour reproduire les cinétiques en ligne brisées et proposons un modèle simplifié qui permet de comprendre l'origine du rapport de vitesses de croissance autour de 1.7.

Références

- 1) Vladimir Pimonov, Huy-Nam Tran, Léonard Monniello, Saïd Tahir, Thierry Michel, Renaud Podor, Michaël Odorico, Christophe Bichara, Vincent Jourdain, *Dynamic instability of individual carbon nanotube growth revealed by in situ optical imaging*, soumis, mai 2021
- 2) Oh S. H. et al. *Oscillatory Mass Transport in Vapor-Liquid-Solid Growth of Sapphire Nanowires*. *Science*, 330 (6003), 489–493, 2010.
- 3) Chou, Y. C. et al. *Atomic-scale variability and control of III-V nanowire growth kinetics*. *Science*, 343 (6168), 281–284, 2014.
- 4) Schwarz, K. W., et al. *Jumping-Catalyst Dynamics in Nanowire Growth*. *Physical Review Letters*, 113 (5), 055501, 2014.
- 5) Förster, G. D., Swinburne, T. D., Jiang, H., Kauppinen, E., & Bichara, C. (2021). *A semi-grand canonical kinetic Monte Carlo study of single-walled carbon nanotube growth*. *AIP Advances*, 11(4), 045306, 2021

Posters

Graphene dispersion in water: formulation and stability

Luna BOULBET^a, Alain PENICAUD^a, Carlos DRUMMOND^a

^a Université de Bordeaux, Centre de Recherche Paul Pascal UMR 5031 CNRS, 3600 Pessac

e-mail: luna.boulbet@u-bordeaux.fr

Graphene, a monolayer of graphite, is a hexagonal lattice of carbon and atomic thickness. Formalized in the 1940s, it was first obtained by mechanical exfoliation of graphite by the so-called adhesive tape method in 2004¹. As graphene is presenting exceptional mechanical, electrical, thermal and barrier properties², a lot of scientific research is channelled on its production. Techniques as the adhesive-tape method or chemical vapour deposition (CVD) produce good quality graphite but are not suitable for scaling-up to industrial quantities. For this reason, as for facilitating the incorporation of graphene into different final products, numerous research focus on the development of liquid formulation of graphene.

The process that was developed by the CRPP³ and adapted by the company Carbon Waters is based on the dissolution of graphite intercalated compounds (GIC) leading to a graphenide solution in an organic media. This solution is then oxidized and transferred into water where neutral graphene is dispersed and stabilized by adsorbed hydroxide ions, this dispersion is called “Eau de Graphène” (EdG)(Fig.1). The stabilization of graphene in water without surfactants is still not fully understood: other ions could preferably be adsorbed on the surface of the graphene, thus improving the stability and the concentration of the EdG.

The stability of the EdG prepared with different ions such as tetraphenylborate, hexafluorophosphate or tetrafluoroborate will be investigated using electrophoretic mobility while the dispersions and their aging will fully be characterized using Raman and UV-Visible spectrometry, Dynamic Light Scattering and Atomic Force Microscopy.

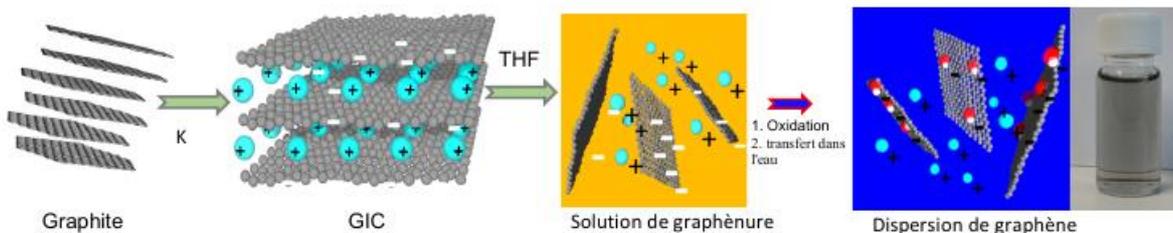


Figure 1: Preparation of aqueous graphene dispersion, adapted from Ref.3

References

1. Novoselov, K. S., et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 2004, 306, pp. 666-669.
2. Novoselov, K. S., et al. A Roadmap for Graphene. *Nature*. 2013, 490, pp. 192-200.
3. Bepete, G., et al. Surfactant-Free Single-Layer Graphene in Water. *Nat. Chem.* 2017, 9, pp. 347-352.

Etude de l'oxydation de composites Carbone/ Carbone poreux : cinétique, transport, morphologies

Marina Fradin^{a,b}, Gérard L. Vignoles^{a,c}, Francis Rebillat^{a,c}

^a Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS), 3 Allée de La Boétie, 33600 Pessac, FR

^b ArianeGroup, Les Cinq Chemins, 5 Rue de Touban, 33185, Le Haillan

^c Université de Bordeaux

e-mail: fradin@lcts.u-bordeaux.fr

Les matériaux composites à fibre et matrice de carbone (C/C) sont largement utilisés dans le secteur de l'aérospatial pour leurs propriétés de résistance thermique, chimique et mécanique. Ils sont notamment employés pour former certaines pièces des moteurs à propergol solide. Dans ce domaine d'application, les C/C sont soumis à des conditions extrêmes : très hautes températures (2500-3500K), vitesses de gaz et pressions élevées (1-80 bar), présence d'espèces oxydantes (H_2O , CO_2 , HO , O_2)¹. Les différents phénomènes physico-chimiques engendrés (érosion chimique et mécanique, transports de masse et de chaleur) sont couplés et regroupés sous le terme d' « ablation¹ ».

De par leur architecture fibreuse et le procédé de fabrication utilisé pour les densifier, les C/C présentent un taux de porosité certain (tailles 10-100 μm)², même pour les plus denses. Ce taux est variable entre la surface et le cœur de la pièce. Les transports de chaleur et de matière (diffusion) et l'érosion chimique (oxydation) ne se limitent donc pas à leur surface, mais se déroulent aussi en volume.

La part de matériau affecté en volume est fonction de la température, de la pression partielle en espèces oxydantes, des propriétés cinétiques intrinsèques des constituants du matériau et de son architecture (pores). Le régime de transport de matière (pilotage par la réaction ou la diffusion) et les propriétés cinétiques effectives du matériau en sont alors fortement dépendants. Ceci a déjà été montré pour des préformes et amas de fibres de carbone³.

Nous proposons une méthode pour déterminer l'influence de la variation de porosité des C/C sur leurs performances de résistance à l'oxydation au cours du phénomène d'ablation. L'objectif est de pouvoir la quantifier cinétiquement et la caractériser morphologiquement pour, à long terme, anticiper les évolutions de surface de C/C poreux (Figure 1). Les moyens expérimentaux utilisés sont une ATG (Analyse Thermogravimétrique) à basse température (450-900°C) et un Four à Images d'Arcs (750-2500°C) en air sec dans l'enceinte ou, à terme, avec d'autres compositions (avec CO_2 , H_2O). La caractérisation morphologique multi-échelle (de la fibre au matériau) s'appuie sur la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie optique et la micro-tomographie à rayons X. La modélisation des transferts se fait à plusieurs niveaux : (i) un modèle CFD permet de récupérer la pression partielle à la surface du matériau, de déterminer la réactivité effective de la surface macroscopique et d'évaluer le régime de compétition réaction/diffusion dans l'enceinte autour du matériau ; (ii) une approche à des échelles inférieures (fil, fibre/matrice), alimentée par les caractérisations morphologiques, permet de déterminer la réactivité intrinsèque de chaque composant. Cette approche est développée sur le plan numérique (avec une méthode de marches aléatoires) et sur le plan analytique⁴. Ces modèles permettront d'anticiper les évolutions de surface d'après les données intrinsèques du matériau et les conditions physico-chimiques environnementales.

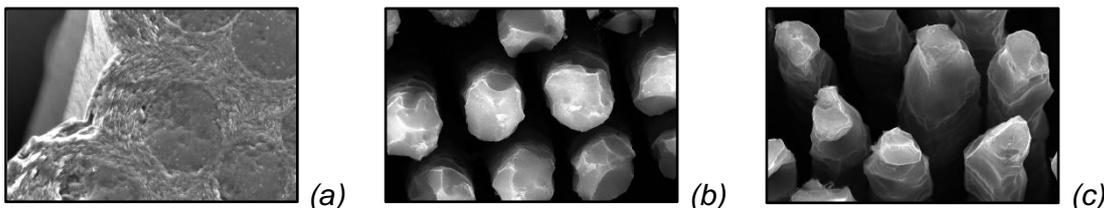


Figure 1 : Micrographies MEB d'un C/C vierge (a) et après oxydation en ATG sous air sec à 800°C pendant 30min (b) et 1h30 (c)

Références

1. Y. Aspa. Modélisation de l'Ablation des Composites C/C dans les Tuyères. Thèse de doctorat, Univ. Bordeaux, **2006**.
2. O. Coindreau, G. L. Vignoles, *J. Mater. Res.* **2005**, 20, No. 9, 2328-2339.
3. F. Panerai et al., *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. **2014**, 28(2), 181-190.
4. J. Lachaud, G. L. Vignoles, *Computational Materials Science*. **2009**, 44(4), 1034-1041.

Graphites Bernal, rhomboédrique et hybride

Pascal Puech^a, Mathilde Jeanningros^a, Marc Monthieux^a

^a CEMES, CNRS, Université de Toulouse, Toulouse, France

e-mail: pascal.puech@cemes.fr

Certains graphites naturels peuvent présenter des domaines importants en empilement ABA (Bernal) ou ABC (rhomboédrique)¹. Alors que cette situation conduit à des pics de diffraction clairement séparés, des graphites fabriqués par recuit ou d'autres ne présentent pas une ségrégation claire en termes de phase.

En modélisant les différentes composantes structurales de base et les mélanges dans les empilements², nous avons généré des fonctions *ad-hoc* pour pouvoir ajuster les diffractogrammes expérimentaux et explorer différentes hypothèses.

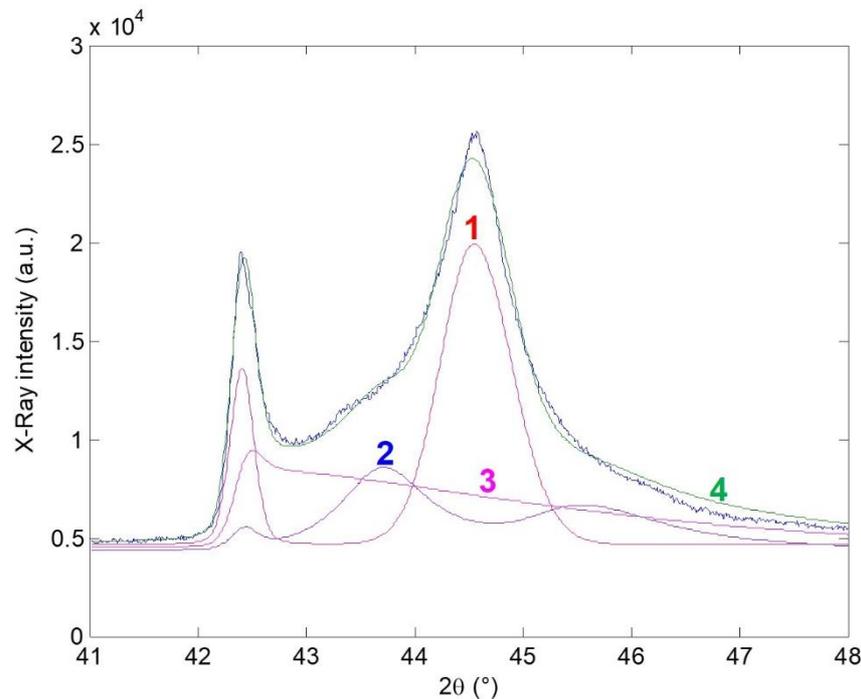


Figure : diffractogramme expérimental d'un graphite commercial (Fischer, courbe bruitée bleue) ; décomposition possible en composantes de type Bernal (1-rouge), rhomboédrique (ABC) et AB avec défauts C (2-bleu), et paires AB (3-magenta) ; ajustement résultant (4-vert).

Le regain d'intérêt pour les phases du graphite se retrouve dans la communauté Raman³ et dans les projets actuellement financés par l'ANR⁴. La comparaison des différentes techniques montre qu'il est possible d'aller plus loin dans la compréhension à l'échelle atomique d'un graphite.

References

1. C. E. Precker, P. D. Esquinazi, A. Champi, J. Barzola-Quiquia, M. Zoraghi, S. Muiños-Landin, H. Beth, *New J. Phys.* **2016**, *18*, 113041.
2. P. Puech, A. Dabrowska, N. Ratel-Ramond, G. L. Vignoles, M. Monthieux, *Carbon* **2019**, *147*, 602.
3. S. L. Ramos, M. A. Pimenta, A. Champi, *Carbon* **2021**, *179*, 683.
4. J. P. Nery, M. Calandra, F. Mauri, *2D Materials* **2021**, *8*, 035006.

Competitive adsorption of pharmaceutical compounds on wool-derived activated carbon fibres

Ana Claudia PINA^{a,b}, Kana Maïga^b, Nestor Tancredi^a, Alejandro Amaya^a, Conchi Ania^b

^a Facultad de Química, Udelar, Gral. Flores 2124, Montevideo 11800, Uruguay

^b CEMHTI, CNRS (UPR 3079), Université d'Orléans, 45071 Orléans, France

acpina@fq.edu.uy; kana.maiga@cnsr-orleans.fr

Pharmaceutically active compounds (PAC's) are emerging contaminants that have become a risk to the environment and to human health in recent years. Sulfamethoxazole (SMZ) and metronidazole (MNZ) are widely consumed prescribed antibiotics, which presence is regularly detected in watercourse ecosystems because of the ineffectiveness of conventional processes (i.e., biological treatment) to treat polluted waters, and because of their often very slow natural biodegradation¹. Therefore, it is imperative to find more efficient technologies that allow the complete removal of such contaminants from treated effluents, before they are discharged to watercourses. Adsorption onto activated carbons is a well-known technology typically used as tertiary treatment in water and wastewater effluents processing. Its effectiveness to remove water pollution depends on several factors such as solution pH², ionic strength^{3,4}, presence of various pollutants, temperature, as well as the physicochemical characteristics of the carbon adsorbent. In this regard, the simultaneous adsorption of various pollutants is a scarcely investigated issue, despite it may affect the overall uptake of the pollutants due to the competition for the adsorption sites on the adsorbent. Hence, establishing the extent of this interdependence is of paramount importance for a successful adsorption.

In this context, the main objective of this work was to investigate the competitive adsorption of metronidazole and sulfamethoxazole on carbon fibers prepared from the activation of natural wool wastes to establish the removal efficiencies from equilibrium adsorption tests on single component solutions and binary mixtures, taking into account the effects of pH and ionic strength. Single component solutions and several binary mixtures with different molar ratios were prepared in order to investigate the uptake of both components and to assess the kinetic and adsorption models, as well as the influence of the solution pH and ionic strength on the overall adsorption capacity of both pollutants. Data showed that the equilibrium adsorption capacity recorded from single component solutions for MNZ was higher than that recorded from binary solutions, regardless the composition of the mixtures. In contrast, SMZ showed an opposite trend: the uptake of this compound from a binary solution in the presence of MNZ was almost completely suppressed at low concentrations of the pollutant indicating a clear preferential adsorption of MNZ over SMZ. A concentration threshold was needed to trigger the competitive adsorption of SMZ in the binary solutions. Regarding the effect of pH and ionic strength, the former decreased the uptake of SMZ and had no effect on MNZ adsorption, while the increase in the ionic strength decreased the uptake of MNZ, indicating a salting-out effect.

Acknowledgments. This work has received funding from ANII through a scholarship fund for national postgraduates (POS_NAC_2016_1_130887, PEDECIBA) and Region Centre Val de Loire (APR-IA, MOSAIK project).

References

1. Grenni P, Ancona V, Barra Caracciolo A. *Micochemical J.* 136, **2018**, 25-39.
2. Kyriakopoulos G, Doulia, D. *Anal. Chem.* 86, **2006**, 3-4, 207-214.
3. Endo S, Pfennigsdorff A. *Environmental Sci. Technol.* 46, **2012**, 496 – 1503.
4. Mansouri H, Carmona RJ, Gomis-Berenguer A, Souissi-Najar S, Ouederni A, Ania CO, J. Colloids, Interf. Sci 449, **2015**, 252-260.
5. Leyva-Ramos R, Bernal-Jerome L. *Sep. Sci. Technol.* 36 (16) **2001**, 3673 – 3687.

Calcul des propriétés mécaniques du graphite monocristallin à haute température

Franck POLEWCZYK^{a,b}, Jean-Marc LEYSSALE^a, Paul LAFOURCADE^b

^a Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux, Talence, France

^b CEA/DAM DIF, Bruyères-le-Châtel, France

e-mail: franck.polewczyk@u-bordeaux.fr

De par leur poids, leur point de fusion élevé et leur bonne tenue mécanique, les carbones denses, fibres et composites, sont des matériaux structurels de choix pour des applications impliquant de très hautes températures dans l'aéronautique, l'aérospatiale ou le nucléaire. Néanmoins, le comportement mécanique de ces matériaux est difficile à caractériser aux hautes et très hautes températures (THT). Même dans le cas du graphite monocristallin, seule une poignée d'articles reporte le tenseur d'élasticité complet, et uniquement à température ambiante¹.

Nous calculons ici l'évolution de ce tenseur de la température ambiante jusqu'au voisinage du point de fusion par dynamique moléculaire à l'aide du code STAMP développé au CEA/DAM, utilisant le potentiel interatomique LCBOPII². Nous comparons notamment deux méthodes de calcul : i) l'approche isentropique, peu coûteuse, consistant à imposer une déformation instantanée de la matière lors d'une trajectoire stable en température sans relaxation des positions atomiques ; ii) l'approche isotherme, plus coûteuse, simulant la déformation d'un matériau à vitesse de déformation constante.

Quelque soit la méthode utilisée, les résultats (cf Figure) montrent que l'anisotropie élastique du graphite est maintenue sur tout l'intervalle de température et que bien que diminuant significativement avec la température, la rigidité du graphite est maintenue jusqu'aux THT ($C_{11(T)} = 580$ GPa à 4000K contre $C_{11(T)} = 941$ GPa à 300 K). A basse température, les valeurs des constantes entre les deux approximations sont relativement proches même si elles sont quantitativement différentes. A haute température, on observe une divergence entre les valeurs des constantes isothermes et isentropiques signifiant que l'approximation isentropique n'est pas adaptée pour le calcul des propriétés mécaniques du graphite à THT. L'approximation isentropique met également en évidence une forte augmentation de la valeur de la constante élastique C_{44} contrairement à l'approximation isotherme où les valeurs des constantes en température restent dans une plage de données comprises entre [0 GPa ; 1 GPa].

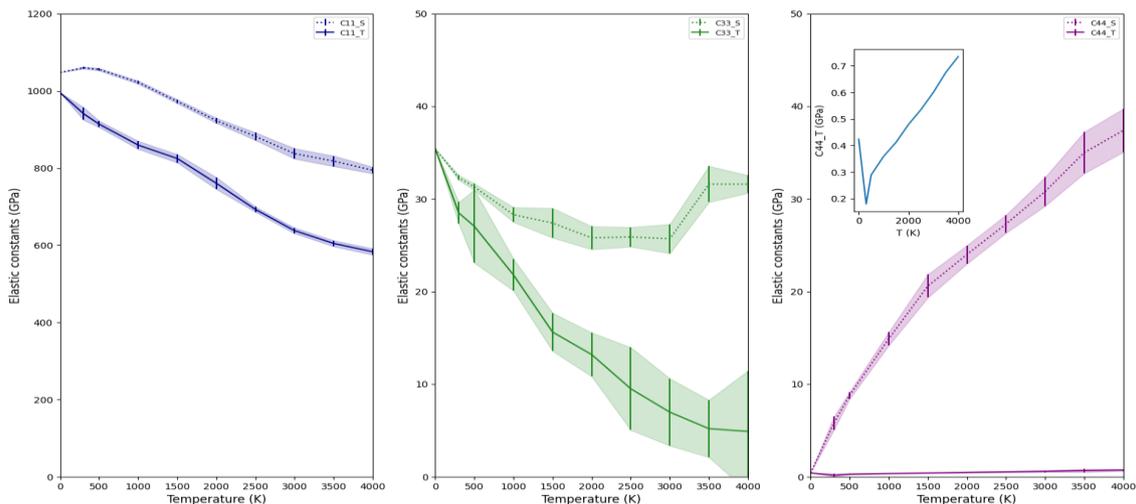


Figure : Evolution des constantes C_{11} , C_{33} et C_{44} isothermes(T)/isentropiques(S) en fonction de la température.

References

1. A. Bosak and *al.* Phys. Rev. B **75**, (2007), 153408.
2. J. H. Los and *al.* Phys. Rev. B **72**, (2005), 214102.

Exploration de méthodes d'activation du marc de café

Clément PITHON^a, Laurence REINERT^a, Laurent DUCLAUX^a,
François HYVRARD^b, Baptiste ANCEAUME^b

^a Université Savoie Mont-Blanc, EDYTEM, F-7300 Chambéry, France

^b Laboratoire Direction Technique et Innovation, SARP Industries, 78520 Limay, France

e-mail : laurence.reinert@univ-smb.fr

Des méthodes de transformation du marc de café en carbone poreux ont été étudiées dans le but de produire des matériaux aptes à la dépollution de différents effluents. Deux méthodes d'activation physique ont été utilisées : l'activation à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone (CO₂), en variant les températures, les durées d'activation et les débits, afin d'ajuster les quantités d'agent activant. Des traitements du marc de café en autoclave par voie hydrothermale ont aussi été étudiés en faisant varier la température, le rapport H₂O/marc de café et la durée de traitement, en présence ou non d'agent chimique (acide citrique, urée, etc.).

Les surfaces spécifiques des carbones activés obtenus ont été mesurées par adsorption de N₂ à 77 K par la méthode BET. Les indices d'iode ont été mesurés suivant la norme ASTM D4607. Les carbones produits ont été caractérisés par analyse élémentaire (CHONS) et MEB/EDS. L'étude des isothermes d'adsorption/désorption de N₂ (à 77 K) et d'adsorption de CO₂ (à 273 K) sur les carbones les plus poreux a permis de déterminer les distributions de tailles de pores.

Les plus grandes surfaces BET obtenues sont : 926 m²/g par activation à la vapeur d'eau à 800°C (durée 2h25, 1,5 mol H₂O/mol C, gaz vecteur N₂ (100mL/min)), 919 m²/g par activation au CO₂ à 900°C (durée 1h30, N₂ (100mL/min) + CO₂ (50mL/min)) et 36 m²/g par la voie hydrothermale (240°C, durée 2h, 9 g H₂O/1 g marc).

Des analyses MEB/EDS montrent que les carbones produits par voie hydrothermale sont beaucoup plus purs que ceux produits par activation physique et pratiquement uniquement composés de carbone et d'oxygène. Les carbones activés physiquement au CO₂ (Figure a) et à la vapeur d'eau (Figure b) contiennent également des impuretés de sodium, de potassium, de calcium, de phosphore, de silicium et d'aluminium. Des billes de carbone de diamètre variable (< 3 µm) ont été produites par traitement hydrothermal d'un mélange de marc de café et d'acide citrique (Figure c).

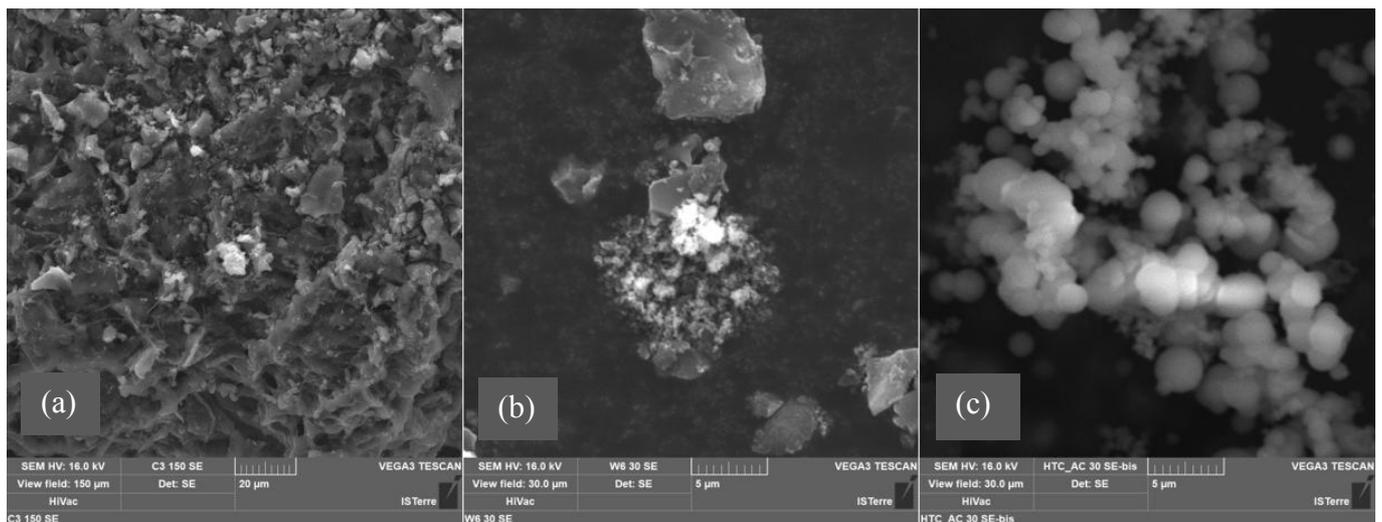


Figure : Image MEB d'un charbon activé au CO₂ (a), à la vapeur d'eau (b), et de la structure sphérique d'un carbonisat produit par traitement hydrothermal avec ajout d'acide citrique (c).

Étude comparative de la graphitisation de chars de pyrolyse de lignine par analyse Raman et TEM

Théotime BÉGUERIE^a, Elsa WEISS-HORTALA^a, Ange NZIHOU^a

^a RAPSODEE UMR CNRS 5302, IMT Mines Albi, Albi, France

e-mail: theotime.bequerie@mines-albi.fr

Introduction

Le graphite est une forme cristalline du carbone constitué d'un empilement de feuillets de graphène. Outre son application pour l'écriture, ses propriétés physico-chimiques particulières lui confèrent de nombreuses applications industrielles. Le graphite peut soit être extrait de roches ou être synthétisé à partir d'une source carbonée, le plus généralement lors d'une pyrolyse à haute température.

Les feuillets de graphène contenus dans un char de pyrolyse peuvent être fortement ordonnés dans une structure graphitique ou orientés aléatoirement dans une structure dite turbostratique^{1,2}. Un char de pyrolyse sera dit graphitisable s'il s'organise naturellement en structures graphitiques lorsque soumis à une forte température de pyrolyse.

La biomasse lignocellulosique, c.-à-d. constituée de cellulose, hémicellulose et lignine, est de plus en plus utilisée comme précurseur du fait de sa grande disponibilité et de sa nature renouvelable. La lignine est le deuxième biopolymère le plus abondant après la cellulose et contient naturellement de nombreux cycles aromatiques, constitutifs des feuillets de graphène³. La lignine apparaît alors comme un précurseur de choix pour la synthèse de graphite par pyrolyse.

Matériel et méthodes

Dans cette étude, l'évolution de la graphitisation de chars de lignine de pyrolyse entre 1000°C et 1800°C a été étudiée de façon qualitative et quantitative par spectroscopie Raman et par l'acquisition d'images au Microscope Electronique à Transmission (TEM). Le pourcentage de carbone organisé en structures graphitiques a notamment été évalué par déconvolution des spectres Raman.

Résultats et discussion

L'analyse Raman a montré une forte diminution du pourcentage de carbone amorphe dans les chars de lignine lors de l'augmentation de température. À 1800°C, la matière carbonée ne présentait presque plus de carbone amorphe mais possédait une structure fortement turbostratique. Cette observation a été confirmée par les images TEM, montrant une absence d'orientation commune des feuillets de graphène à 1800°C malgré une forte croissance des structures graphéniques. Cela semblerait confirmer le caractère non graphitisable de la lignine et la nécessité d'employer un catalyseur pour produire un graphite fortement ordonné à partir de lignine.

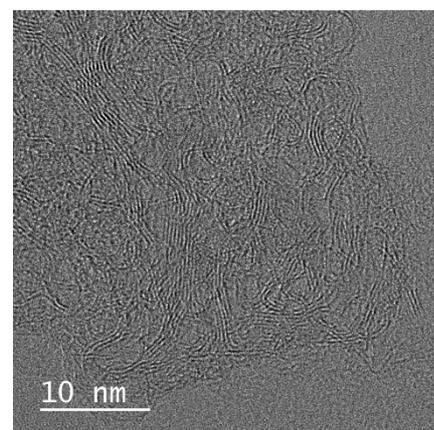


Figure : Image TEM de char de lignine à 1800°C

1. S. Berhanu, M. Hervy, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2018**, vol. 130, p.79.
2. J. Hoekstra, A. Beale, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, vol. 119, p.10653.
3. W. Fang, S. Yang, *Green Chem.*, **2017**, vol. 19, p.1794.

Inhomogénéité de la couche tampon et son couplage avec le graphène mis en évidence par spectroscopie Raman

Haitham HRICH^a, Tianlin WANG^a, Matthieu PAILLET^a, Jean Manuel DECAMS^b, Sylvie CONTRERAS^a, Périne LANDOIS^a

^a Laboratoire Charles Coulomb, UMR 5221, Univ Montpellier, CNRS, Montpellier, France
^b Annealsys, 139 rue des Walkyries, 34000 Montpellier, France

e-mail: perine.landois@umontpellier.fr

La couche tampon (ou buffer layer : BL) est une couche reconstruite riche en carbone formée lors de la sublimation du carbure de silicium SiC (0001). Les liaisons covalentes entre certains atomes de carbone de cette couche et les atomes de silicium sous-jacents la rendent différente du graphène épitaxié¹⁻⁴. Nous rapportons une étude systématique et statistique de la signature du BL et son couplage avec le graphène épitaxié par spectroscopie Raman. Trois BL différents sont étudiés : couche tampon nue obtenue par croissance directe (BL0), couche tampon à l'interface graphène/SiC (c-BL1) et la couche tampon d'interface sans graphène ci-dessus (u-BL1). Pour obtenir ce dernier, nous avons adapté une exfoliation mécanique du graphène à l'aide d'une couche de résine époxy⁵ ou de nickel⁶. Les BL sont ordonnés sur l'ensemble de la plage de température de croissance de cette couche tampon. La signature BL0 Raman peut différer d'un échantillon à l'autre mais forme des zones sur une même terrasse. La signature Raman de u-BL1 montre des propriétés similaires avec BL0, bien qu'avec plus de variabilité. Ces BL (BL0 et u-BL1) ont une intensité globale étonnamment plus grande que les BL avec du graphène au-dessus (c-BL1). Le décalage du signal Raman vers les hautes fréquences lors de la couverture de graphène ne peut s'expliquer par un simple effet de contrainte^{7,8}. De plus, deux pics fins (1235, 1360 cm^{-1}) sont présents dans le cas de la monocouche épitaxiale et absents sur le signal du BL et du graphène transféré. Ces résultats indiquent un couplage entre le graphène et le BL⁹.

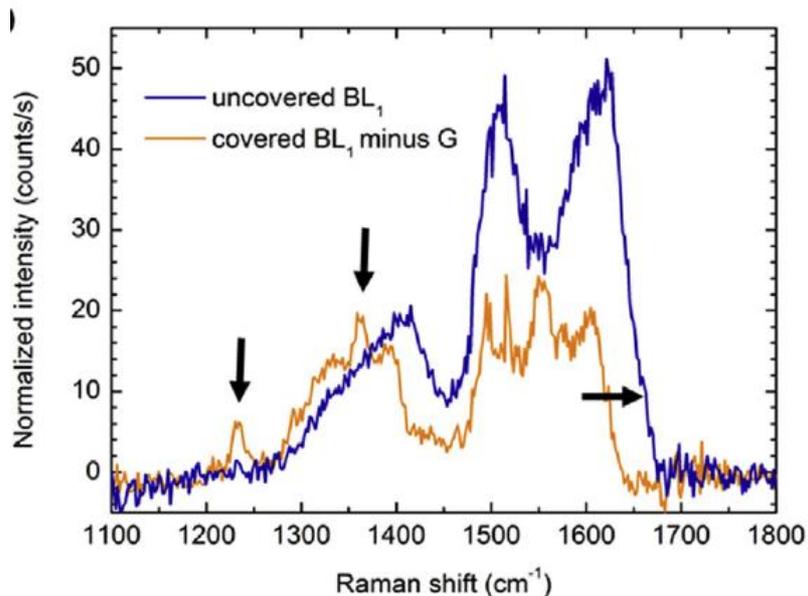


Figure : Spectre Raman moyen du u-BL1 en bleu marine. Le spectre orange résulte de la soustraction d'un pic G monocouche du spectre graphène épitaxié. Les flèches verticales marquent les deux pics fins à environ 1233 et 1363 cm^{-1} . La flèche horizontale indique le décalage Raman après l'exfoliation du graphène.

References

1. C. Riedl et al., *PRB*. **2007**, *76*, 245. 2. K. V. Emtsev et al., *PRB*. **2008**, *77*, 155303. 3. F. Varchon et al., *PRL*. **2007**, *99*, 126805. 4. S. Goler et al., *Carbon*. **2013**, *51*, 249. 5. V. Huc et al., *Nanotechnology*. **2008**, *19*, 455601. 6. J. Kim et al., *Science*. **2013**, *342*, 833. 7. T. Schumman et al., *PRB*. **2014**, *90*, 041403. 8. N Ferralis et al., *PRL*. **2008**, *101*, 156801. 9. T. Wang et al., *Carbon*. **2020**, *163*, 224

Simulation moléculaire de l'adsorption d'argon dans un kérogène mature : effets de la flexibilité et du gonflement

Kévin Potier^a, Jean-Marc Leyssale^a

^a Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux/CNRS, Talence, France

e-mail: kevin.potier@u-bordeaux.fr

Les simulations moléculaires permettent de s'affranchir de certaines contraintes expérimentales et facilitent la caractérisation de l'adsorption de fluides dans des carbones poreux. Cependant, pour des raisons pratiques, ces simulations sont souvent effectuées en négligeant les déformations du carbone induites par l'adsorption.

Nous présenterons des simulations hybrides Monte Carlo Grand Canonique (GCMC) couplées à de la dynamique moléculaire isotherme-isobare (MD NPT) permettant de simuler l'adsorption en conditions dites « unjacketted », c'est-à-dire un échantillon de kérogène mature (H/C = 0.5) obtenu en simulant l'évolution géologique de la lignine¹, mis en contact avec de l'Argon à 243 K, dans une gamme de pression allant de 5×10^{-3} à 200 MPa. Les résultats sont comparés aux approximations usuelles dans lesquelles i) seules les déformations à volume constant (MD NVT) ; ii) ou aucune déformation (RIGID) du carbone ne sont prises en compte.

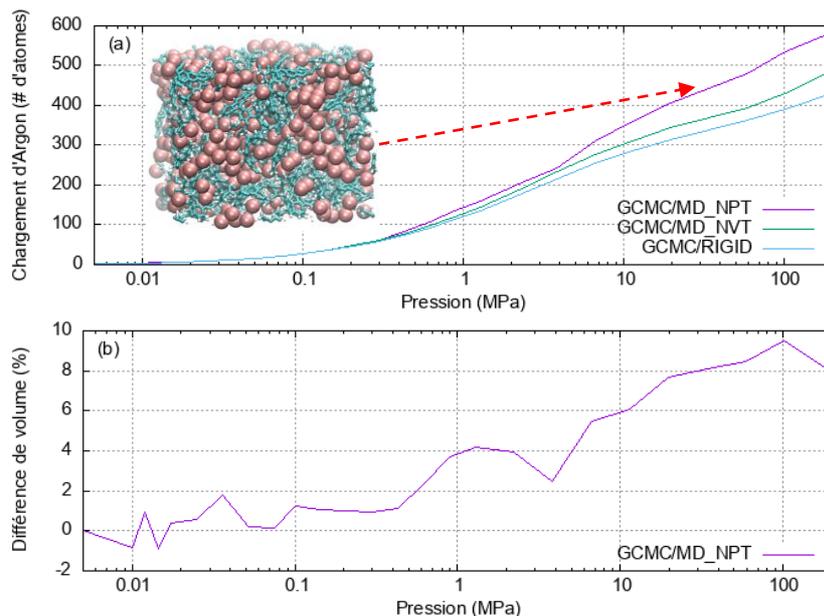


Figure 1: (a) Isothermes d'adsorption de l'argon calculées avec les approches GCMC/MD_NPT, GCMC/MD_NVT et GCMC/RIGID. (b) Isotherme représentant la variation de volume induite par adsorption dans le cas GCMC/MD_NPT.

On constate (Figure 1(a)) que la prise en charge des couplages poromécaniques n'a que très peu d'effet à basse pression. Par contre, à plus hautes pressions, les approximations de volume constant (NVT) et de matrice rigide (RIGID) entraînent une importante sous-estimation de la quantité adsorbée. Par exemple, à des pressions d'intérêt en pétrochimie (10-50 MPa), les quantités adsorbées sont sous-estimées d'environ 17 et 24 % dans les approches NVT et RIGID, respectivement. Dans cette gamme de pressions on observe un gonflement assez significatif, de 6 à 8%, du kérogène (Figure 1(b)).

References

1. L. Atmani, P.-L. Valdenaire, R. J.-M. Pellenq, C. Bichara, H. Van Damme, A. C. T. van Duin, F. J. Ulm, J.-M. Leyssale, *Energy & Fuels*. **2020**, *34*(2), 1537-47.

Adsorption de norovirus murins sur du carbone activé

Doriane DELAFOSSE^b, Laurence REINERT^a, Dominique Fontvielle^b, Philippe AZAIS^c, Yasushi SONEDA^d, Laurent DUCLAUX^a

^a Université Savoie Mont-Blanc, EDYTEM, F-73000 Chambéry, France

^b Laboratoire Abiolab-Asposan, 60 Allée Saint-Exupéry, 38330 Montbonnot-Saint-Martin, France

^c CEA-LITEN, DEHT, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

^d AIST, Energy Process Research Institute, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japon

e-mail: laurent.duclaux@univ-smb.fr

Les norovirus humains responsables de la gastroentérite peuvent être assimilés à des particules électriquement chargées (diamètre d'environ 30 nm) qui sont susceptibles de s'adsorber sur les surfaces des matériaux. Ils sont émis à partir des fèces humaines, circulent dans les eaux usées et sont acheminés vers les stations d'épuration. Ces virus peuvent en partie être captés par adsorption dans les boues activées et aussi lors des étapes de floculation et de filtration. Les carbones activés utilisés dans certains procédés de filtration des eaux usées sont connus pour leurs propriétés d'adsorption de virus. Cette adsorption dépend de la distribution de taille de pores (pores entre 20 nm et 30 nm requis) et est favorisée par l'hydrophilicité de la surface¹. La mise en forme des carbones activés sous forme de grains ou de fibres influence aussi les quantités adsorbées à l'équilibre ou en dynamique, via des courbes de perçage². Dans ce travail, nous avons étudié les capacités d'adsorption de norovirus murins par deux carbones activés. Les norovirus murins sont non pathogènes pour l'homme et acceptés en tant que modèles des norovirus humains.

Le carbone activé Norit GAC 1240 a été utilisé sous forme de poudre ou sous forme pastilles (comprenant aussi 15% de polytétrafluoroéthylène et 5% de noir de carbone) pressées à 50 MPa. Le carbone activé CNovel 50 nm (carbone mésoporeux de Toyo Tanso) a été utilisé sous forme de films supportés sur du Nylon (comprenant 14% de polytétrafluoroéthylène ou polyfluorure de vinylidène et 6% de noir de carbone). Les carbones activés ont été caractérisés par adsorption-désorption de N₂ à 77 K, par adsorption de CO₂ à 273 K et par des mesures de potentiel zêta.

Des études de cinétique d'adsorption ont été réalisées par mise en contact des matériaux préalablement hydratés en poudre (0,1 g) et mis en forme (pastille ~0,1 g, film ~1 g), avec environ 50 mL d'une suspension de particules virales (norovirus murins dans tampon phosphate à pH 7,5) aux concentrations d'environ 10⁸ ug/mL ou 10⁷ ug/mL (ug : unité génome), sous une agitation constante. Une isotherme d'adsorption à 25°C a été étudiée sur les pastilles de carbone activé (100 mg) agitées pendant 48h, dans 50 mL de suspension virale dans un tampon phosphate (pH 7,5) pour des concentrations comprises entre 5.10⁷ ug/mL et 25 ug/mL. Les concentrations en norovirus murins ont été mesurées par des techniques d'analyse moléculaire (RT-qPCR, « Quantitative Reverse Transcription Polymerase Chain Reaction ») sur des prélèvements d'échantillons (1 mL) effectués à des intervalles de temps définis.

Les cinétiques ont été confrontées à différents modèles (cinétique de pseudo premier et second ordre). Le temps de contact pour atteindre l'équilibre est d'environ 4 h sur les poudres et pastilles de Norit GAC 1240 et plus de 24 h sur les films de CNovel 50 nm supportés. L'isotherme d'adsorption est mieux simulée par le modèle de Freundlich que par le modèle Langmuir. Dans les conditions étudiées, les pourcentages d'adsorption (quantité de virus adsorbés/quantité initiale × 100) des norovirus murins sont proches de 100%.

References

1. T. Matsushita, H. Suzuki, N. Shirasaki, Y. Matsui, K. Ohno, *Separation and Purification Technology*. **2013**, 10, 779–84.
2. T. Powell, G. Brion, M. Jagtoyen, F. Derbyshire, *Adsorption, Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 2779-2783.

Caractérisation physico-chimique de biochars activés issus de la valorisation des déchets de l'industrie du bois

Clément Gibeaux^a, Ahmed Amine Azzaz^a, Laurence Reinert^a, Sylvie Guittonneau^a, Nathalie Cottin^a, Sandrine Delpoux^b, Fabienne Favre Boivin^c, Bahareh Zareeipolgardani^c, Laurent Duclaux^a

^a Université Savoie Mont-Blanc, EDYTEM, F-7300 Chambéry, France

^b Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Université d'Orléans, ICMN UMR 7374, F-45071 Orléans, France

^c Haute Ecole Spécialisée de Suisse occidentale, iTEC Fribourg, Pérolles 80, CH-1700 Fribourg Suisse

e-mail : laurent-duclaux@univ-smb.fr

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet Interreg France-Suisse SylvO dont le but est de valoriser les déchets de l'industrie du bois en les transformant en biochars activés, qui seront utilisés pour la purification des eaux usées (adsorption de polluants organiques). Des carbonisats ont été obtenus par pyrolyse à 600°C (10°C/min, 1 h) des précurseurs (issus d'épicéa et de pin sylvestre). Leur activation par la vapeur d'eau (1 mL/min, 900°C, 12 min) a permis l'obtention de 4 biochars différents nommés « Wood Bark » (issu d'écorces d'épicéa), « Biochar 2 » (issu de branches d'épicéa), « Wood Chips » (issu de copeaux de pin et épicéa, d'épines et pommes de pin broyées) et « Wood Pellet » (obtenu par compression mécanique avant pyrolyse de Wood Chips). Les surfaces spécifiques des biochars (N₂, 77K) sont d'environ 720 m²/g, à l'exception de celle de l'échantillon « Wood Chips » qui possède une surface plus élevée d'environ 1000 m²/g. Les biochars activés sont à la fois micro et mésoporeux (volume poreux total de 0,42 à 0,92 cm³/g). L'adsorption de CO₂ (273K) montre également la présence d'ultramicropores (~ 0,15 cm³/g). Une macroporosité très développée a été mise en évidence par microscopie électronique à balayage (Figure 1). L'analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie associée a montré la présence de nombreuses impuretés, dont principalement du CaCO₃ et des oxydes métalliques. Les impuretés (4,7 à 24 mass. % au total, majoritairement Ca, K, Mg, Fe, Si, P, Mn, Al) ont été quantifiées par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES), elles sont en partie responsables de la basicité des biochars activés. Ainsi, les pH de point de charge nulle (pH_{pzc}), déterminés par la méthode de dérive du pH¹ sont compris entre 8,3 et 9,6. Ces valeurs sont proches des pH déterminés après dispersion dans l'eau déionisée des biochars activés, montrant également un caractère basique pour ces matériaux (10,3 < pH < 11,5). Les charges de surface des biochars activés lavés à l'eau ont été mesurées par Zetamétrie en fonction du pH ; le potentiel Zeta des matériaux est nul pour des valeurs de pH comprises entre 5,5 et 5,9. Les groupes acido-basiques de surface (carboxyles, lactones, phénols, carbonyles, basiques) ont été caractérisés semi-quantitativement par la méthode de Boehm² et mis en évidence par spectroscopie infra-rouge. L'étude du caractère hydrophile par analyse thermogravimétrique a montré que « Biochar 2 » possède la teneur en eau la plus élevée (3,2% en masse) et c'est aussi l'échantillon qui, avec « Wood Chips », possède la capacité d'adsorption d'eau la plus élevée (jusqu'à ~30% en masse à 98% HR). Ces caractérisations permettront d'anticiper l'affinité des carbones activés avec les micropolluants organiques cibles présents dans les eaux usées, et de sélectionner celui qui possède les meilleures caractéristiques pour cette application.

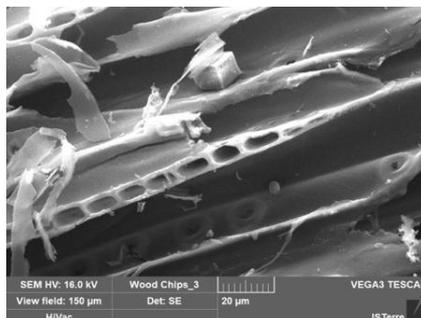


Figure 1 : Image MEB du biochar activé « Wood chips » (x 2000)

References

1. M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, *Carbon*, **1999**, 37, 1215.
2. H.P. Boehm, *Carbon*, **2002**, 40, 145.

Remerciement : le projet Interreg France-Suisse SylvO est supporté par le fond européen de développement régional, la Confédération Suisse, les Cantons de Fribourg et de Vaud.

Vertically Aligned Carbon Nanotubes Grown on Fibrous Carbons - Towards Novel Applications

Blagoj Karakashov^a, Olivier Sublemontier^a, Pierre Lonchambon^a, Vincent Mertens^a, Jérémie Descarpentries^b, Martine Mayne - L'Hermite^a, Mathieu Pinault^a,

^a Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, 91191, Gif sur Yvette Cedex, France

^b NAWA Technologies, Chez STMicroelectronics, 190 avenue Célestin Coq, Cedex 13106 Rousset, France

e-mail: blagoj.karakashov@cea.fr

Different scientific groups have evidenced the need to pre-deposit nanometric diffusion barrier layers (DBL), as the most promising and commercially sustainable way, to successfully grow VACNTs (vertically aligned carbon nanotubes) on carbonaceous materials. Aside of well-studied insulating DBL¹, anticipated conductive DBL show higher activity with the catalyst layer (required for the growth of VACNTs), such as interdiffusion and alloy formation, which further affects the microstructure of the DBL and dewetting of the catalyst layer into dense network of nanoparticles². Thus, the growth of VACNTs have been reported on different conductive DBL materials, such as aluminium³, molybdenum aluminide⁴, tantalum nitride⁵, titanium aluminide⁶ or titanium nitride⁷. Imperatively, the introduction of a conductive DBL is shown to support the growth of VACNTs and boost the conductive/mechanical properties of the overall composite. Nowadays, different techniques are studied for the deposition of DBL, such as, chemical vapour deposition (CVD), physical vapour deposition (PVD), or atomic layer deposition (ALD)⁸.

The upper-cited DBL have already been used on various flat or 3-D substrates, and potentially can be re-/investigated for the growth of VACNTs on carbon fibres (CF). Within the scope of development and application of high-performance all-carbon materials, one issue is to distinguish suitable solutions to achieve advanced 3-D carbon composites with enhanced conductive and mechanical properties for energy storage application. For the purpose, we have examined the competence of CVD/PVD ways to deposit conductive DBL for the growth of tuneable VACNTs on CF substrates via aerosol-assisted CVD (AACVD), at low temperatures (600 °C). As one of the used solutions, PVD was carried out for the deposition of bi-metal conductive DBL on CF, followed by AACVD for the growth of VACNTs. The resultant composite morphologies (Fig.1) have been examined by scanning electron microscopy (SEM) with the aim of understanding the effect of the performed modification on the final hybrid material. Finally, we highlight the importance of the initial materials/precursors, DBL deposition technique, and VACNTs' CVD growth technique, all playing extremely important role for producing VACNTs-CF composite.

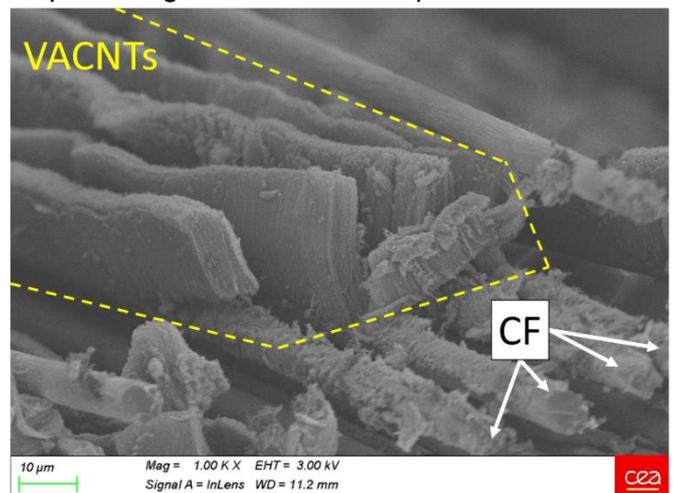


Figure 1: SEM images of VACNTs on CF with conductive DBL

References

1. Delmas, M.; Pinault, M.; Patel, S.; Porterat, D.; Reynaud, C.; Mayne-L'Hermite, M. *Nanotechnology* 2012, 23, 105604.
2. Nessim, G.D.; Seita, M.; O'Brien, K.P.; Hart, A.J.; Bonaparte, R.K.; Mitchell, R.R.; Thompson, C.V. *Nano Lett.* 2009, 9, 3398–3405.
3. Pozegic, T.R.; Anguita, J.V.; Hamerton, I.; Jayawardena, K.D.G.I.; Chen, J.-S.; Stolojan, V.; Balocchi, P.; Walsh, R.; Silva, S.R.P. *Sci. Rep.* 2016, 6.
4. Jiang, Y.Q.; Zhou, Q. *Proceedings of the 2009 IEEE 22nd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems* 2009, 587–590.
5. Bouchet-Fabre, B.; Fadjé-Djomkam, A.; Fernandez-Pacheco, R.; Delmas, M.; Pinault, M.; Jegou, P.; Reynaud, C.; Mayne-L'Hermite, M.; Stephan, O.; Minéa, T. *Diam. Relat. Mater.* 2011, 20, 999–1004.
6. Fontana, M.; Ramos, R.; Morin, A.; Dijon, J. *Carbon* 2020.
7. Tas, M.O. Ph.D., University of Surrey, 2020.
8. Sharma, P.; Pavelyev, V.; Kumar, S.; Mishra, P.; Islam, S.; Tripathi, N. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2020, 31, 4399–4443.

Effect of the surface chemistry on the photoluminescence properties of boron doped carbon dots

Lucie LARGITTE^a, Marc FLORENT^b, Teresa J. BANDOSZ^b

^a COVACHIM M2E, Université des Antilles, Pointe-à-Pitre, France

^b Department of Chemistry and Biochemistry, The City College of New York, New York, USA

e-mail: llargitt@univ-ag.fr

Les carbon dots sont des nanoparticules de carbone sphériques et fluorescentes¹⁻⁵. Leurs propriétés physico-chimiques telles la stabilité chimique, la solubilité en milieu aqueux, la biocompatibilité, la photoluminescence, la résistance au photoblanchiment ou encore la faible toxicité les rendent particulièrement intéressants pour des applications en médecine, en imagerie et en catalyse¹⁻⁵. Cependant, le mécanisme expliquant la photoluminescence de ces carbon dots reste encore sujet à questionnement.

Deux carbon dots dopés au bore, CA-BA et TB-BA, ont été préparés au laboratoire à partir de divers précurseurs carbonés et borés en utilisant la méthode bottom-up.

La structure de ces carbon dots dopés au bore (BCDs) a été caractérisée par IR, XPS et MET. La surface des BCDs étudiés a montré qu'elle était riche en liaisons C-B, B-O, C-O et C=O.

Les propriétés optiques de ces BCDs ont été ensuite analysées par spectroscopie UV-visible et par spectroscopie d'excitation et d'émission de fluorescence. Quand les solutions de carbon dots sont excitées à 350 nm, elles émettent de la fluorescence avec un pic unique dont le maximum est situé à 420-430 nm (dans le violet). Le pic d'excitation de fluorescence des BCDs a pu être déconvolué en trois pics d'excitation avec pour chacun un maximum situé respectivement à 250 nm, à 320 nm et à 350 nm. Le pic d'excitation à 250 nm est lié à l'excitation de la double liaison C=C dans les BCDs^{4,5}, celui à 320 nm à celle de la liaison C-B et la dernière à 350 nm à celle de la liaison C-O/C=O. Les rendements quantiques de fluorescence des BCDs synthétisés au laboratoire varient entre 1,7 et 9,5 % ce qui les range parmi les meilleurs rendements quantiques de carbon dots dopés au bore de la littérature.

Cette étude démontre l'importance fondamentale de la chimie de surface et particulièrement celle des liaisons C-B et C-O/C=O dans la compréhension des mécanismes régissant la photoluminescence des carbon dots dopés au bore. En effet, le meilleur rendement quantique a été obtenu pour le carbon dot présentant la plus large contribution en liaisons C-B et C-O et la plus faible en liaisons C=O. Un mécanisme a pu être suggéré pour expliquer la photoluminescence de ces carbon dots dopés au bore.

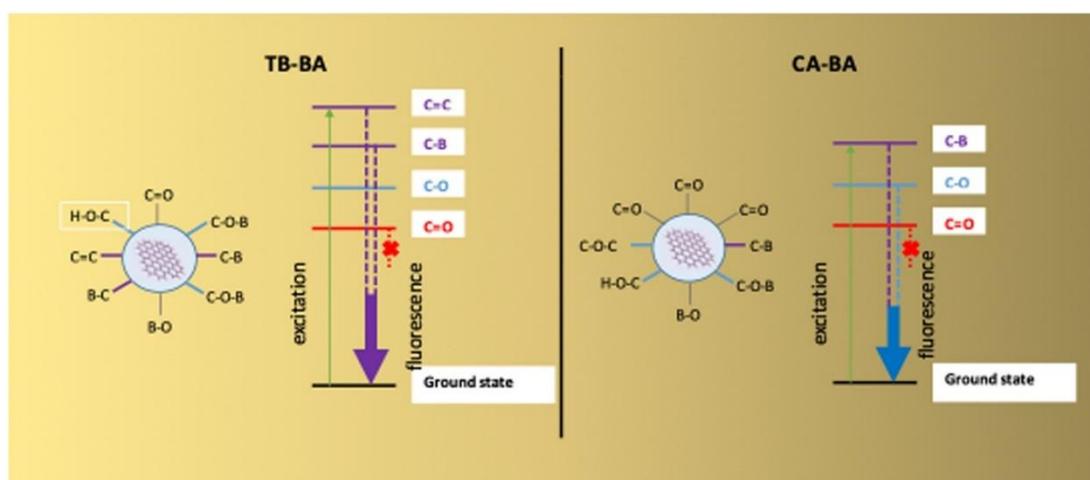


Figure 1: Photoluminescence mechanism suggested for the boron doped carbon dots

References

1. K. O. Boakye-Yiadom, S. Kesse, Y. Opoku-Damoah, M. S. Filli, B. Wang, , *Int. J. Pharm.*, **2019**, 564, 308
2. M. J. Molaei, *Talanta*, **2019**, 196, 456
3. P. Devi, S. Saini, K. Kim, *Biosens. Bioelectron.*, **2019**, 141, 111158
4. L. Chen, C. Wu, P. Du, X. Feng, P. Wu, C. Cai, *Talanta*, **2017**, 164, 100
5. S. Dey, A. Govindaraj, K. Biswas, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.*, **2014**, 595, 203

Compréhension des mécanismes de pyrolyse de résine Furolite dans les composites C/C

Lorie David^a, Laurence Maillé^a, Francis Rebillat^a, Alexandre Allemand^{b,a}, Damien Brandt^b, Nicolas Teneze^b

^a Université de Bordeaux, CNRS, Safran Ceramics, CEA,
Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS), UMR 5801, 3 Allée de La Boétie, 33600 Pessac, FR
^b CEA-DAM, Le Ripault, 37260 Monts, FR

e-mail: lorie.david@lcts.u-bordeaux.fr

Aujourd'hui, de nombreuses résines couramment utilisées dans l'élaboration de composites C/C subissent une forte pression réglementaire concernant les aspects toxicologiques des matières premières et intermédiaires de synthèse des réglementations telles que REACH. Face à ces contraintes, les industries doivent faire face aux problèmes d'obsolescence de résine, notamment la résine phénolique, en les remplaçant par des résines biosourcées dont les propriétés répondent aux exigences du marché.

La résine furane biosourcée de Transfuran (nommée Furolite), produit issu de la biomasse végétale, présente une mise en œuvre facile et des propriétés intéressantes pour remplacer la résine phénolique dans diverses applications^{1,2}. Les premières observations au microscope à balayage de la figure 1, ont montré une bonne adhérence fibre matrice avant/après pyrolyse et ont été confirmées par des essais de push-out. Cependant, l'optimisation des propriétés mécaniques du composite C/C n'est faisable que si les mécanismes de pyrolyse de la Furolite sont compris.

Une analyse approfondie de la dégradation thermique de la résine est ainsi réalisée à différentes vitesses de chauffe à partir de différents moyens tels que l'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à de la spectroscopie infrarouge (FTIR), de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et de la spectrométrie de masse (SM). Simultanément, la caractérisation physico-chimique de la structure a été menée par de la réflectance totale diffuse (ATR) et de la micro-spectrométrie Raman. Issu de cette analyse cinétique, un mécanisme à 3 étapes est déterminé et les dégradations physico-chimiques ont été corrélés aux différents domaines de retrait volumique observés en analyse thermo-mécanique (TMA). L'analyse de la pyrolyse de cette résine a mis en évidence que : (i) la force des liaisons F/M était plus importante après pyrolyse, (ii) il n'y a aucun dégagement de molécules pouvant être toxiques comme d'éventuels cycles aromatiques après une recombinaison d'espèces volatiles, la protégeant ainsi d'une future obsolescence. L'ensemble de ces résultats confirme le caractère prometteur de cette résine.

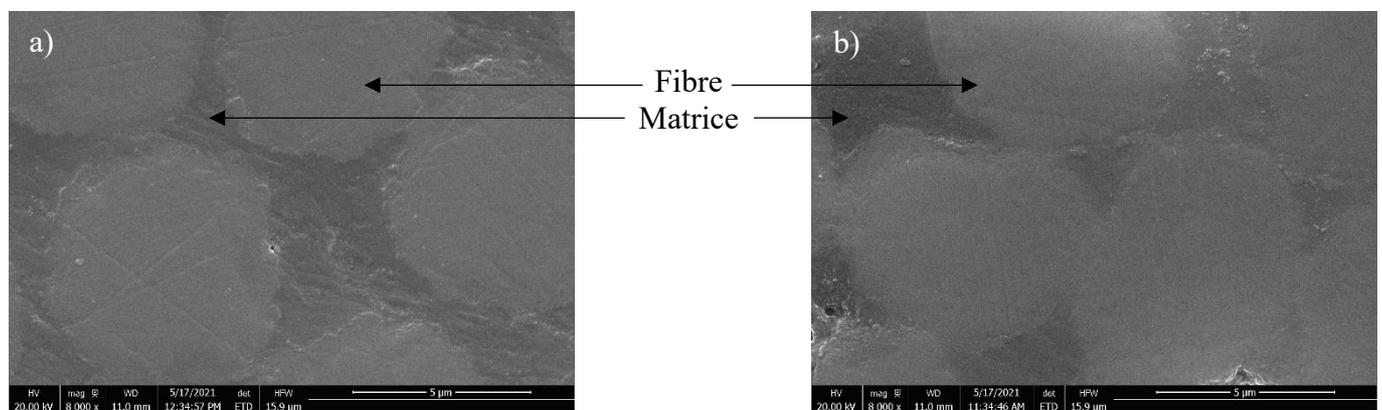


Figure 1 : Micrographies MEB à 8K d'un composite C/Furolite avant pyrolyse (a) et après pyrolyse (b)

References

1. K. Gondra, *Comunicación en TRANSFAC'06*. **2006**
2. XIA Lun-gang et al., *J. Central South University Technology*. **2008**, 15 :735-756

Influence des conditions de pyrolyse sur les propriétés de fibres de carbone ex-cellulose

FERDAOUS BEN ROMDHANE^a, DAVID DAMIANI^a, RENE PAILLER^a, GEORGES CHOLLON^a,
DAMIEN BRANDT^b

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

^bCEA-DAM Le Ripault BP 16, 37260 Monts

e-mail: damiani@lcts.u-bordeaux.fr

Les fibres de carbone sont majoritairement utilisées comme renfort pour les matériaux composites. Ces fibres sont utilisées dans des applications qui nécessitent de concilier légèreté et performances mécaniques comme l'aéronautique et l'aérospatiale mais aussi dans des domaines d'activité plus communs, par exemple les sports et loisirs.

Selon les précurseurs choisis (brai, PAN ou cellulose) les propriétés thermomécaniques sont très diverses. Les fibres de carbone obtenues à partir d'un précurseur cellulosique sont particulièrement utilisées dans le domaine de la protection notamment. Cependant, pour ces fibres il est indispensable de maîtriser les conditions de pyrolyse afin de garantir des propriétés mécaniques suffisantes et une faible conduction thermique.

Nous présentons des travaux de pyrolyse de fibres de cellulose commerciale en continue en vue d'optimiser les propriétés des fibres ex-cellulose. La combinaison d'un traitement chimique préalable, du cycle de pyrolyse, de carbonisation et de la force appliquée pendant la pyrolyse conduit à des fibres à propriétés contrôlées. La pyrolyse est réalisée sur la base d'analyses thermogravimétrique (ATG). La morphologie est obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée avec une sonde de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). La structure des fibres est investiguée par analyse micro Raman et microscopie électronique en transmission (MET). Enfin la mesure de traction sur un monofilament fournit les propriétés mécaniques des fibres.

Caractérisation de carbones activés issus de coques de noix de coco adaptés à la réalisation de supercondensateurs

Nilanka M KEPPEPITOLA^a, Marie-Anne DOURGES^a, G.R. A. KUMARA^b, Ludmila COJOCARU^a

^a Institut des Sciences Moléculaires, Univ. de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ISM, UMR 5255, F-33400, Talence, France

^b National Institute of Fundamental Studies, Hantana Road, 20000 Kandy, Sri-Lanka

e-mail: marie-anne.dourges@u-bordeaux.fr

Dans le cadre d'un projet de réalisation de dispositifs de conversion-stockage d'énergie, des carbones activés issus de la biomasse sont mis en œuvre. De nombreuses applications valorisent la biomasse comme source d'énergie renouvelable¹. Les carbones activés issus de la biomasse sont adaptés à la réalisation de super-condensateur². Dans ce projet les carbones obtenus à partir de coques de noix de coco sont activés par divers procédés simples utilisant l'eau ou la vapeur d'eau (Figure 1). Ces carbones activés ont été préparés dans le cadre d'une collaboration avec le «National Institute of Fundamental Studies», Sri Lanka (Prof. G.R. A. Kumara). Les cinq types d'échantillons de carbones disponibles ont été caractérisés par adsorption d'azote, microscopie électronique à balayage, analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse, diffraction des rayons X, spectroscopie Raman et par mesures de résistivité. Les différentes méthodes d'activation produisent des carbones de surfaces spécifiques variant de 550 à 2000 m²/g. Les caractérisations par spectroscopie Raman et par diffraction des rayons X mettent bien en évidence l'effet du procédé d'activation sur l'organisation de ces matériaux avec un caractère amorphe plus prononcé pour l'échantillon présentant la plus forte surface spécifique. Les valeurs de résistivité obtenues sont corrélées aux propriétés texturales. Les propriétés de stockage des dispositifs super-condensateurs utilisant ces carbones activés sont directement corrélées aux caractéristiques texturales et morphologiques des matériaux³.

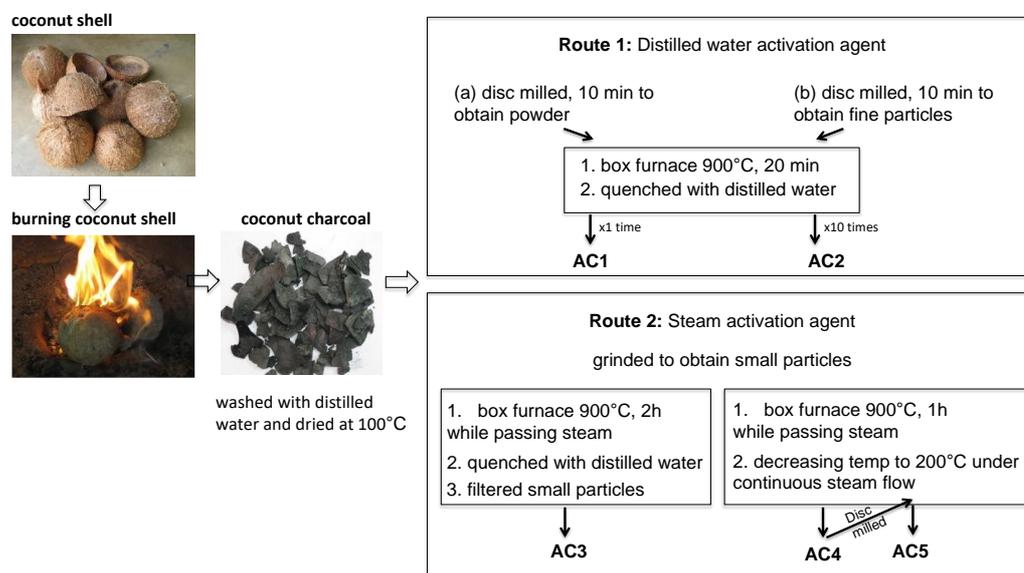


Figure 1 : Le schéma de préparation des carbones activés

Remerciements: Ce travail est financé par l'Agence Nationale de la Recherche dans le cadre des "Programme d'Investissements d'Avenir" avec la référence ANR-19-MPGA-0006.

References

1. S. Kim and R.E Dale, Biomass Bioenergy, 2015, 29, 426-439
2. L. Lyu, K.-D. Seong, D. Ko, J. Choi, C. Lee, T. Hwang, Y. Cho, X. Jin, W. Zhang, H. Pang and Y. Pio, Mater. Chem. Front., 2019, 3, 2543–2570
3. N. M. Keppetipola, M. Dissanayake, P. Dissanayake, B Karunarathne, M-A Dourges, D. Talaga, L. Servant, C. Olivier, T. Toupance, S. Uchida, K. Tennakone, G. R. A. Kumara and L. Cojocar, RSC Adv., 2021, 11, 2854-2865

Etude de carbones activés greffés par des sels de diazonium : application à l'adsorption de polluants

Céline GRILLOT^a, Dorine VOITURET^a, Marjorie ROULET^a, Sylvie BONNAMY^a, Benoît CAGNON^a, Christine VAUTRIN-UL^a

^a ICMN (Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures), UMR 7374, CNRS/Université Orléans, 1b rue de la Férollerie, CS 40059, 45071 Orléans cedex 2, France

e-mail: celine.grillot@cnrs-orleans.fr

Les procédés actuels de dépollution des eaux dans les STEP (STation d'EPuration des eaux usées) ou sur sites industriels sont insuffisants pour traiter un grand nombre de polluants organiques et inorganiques comme les nitrates ou les pesticides. Les carbones activés (CA) utilisés couramment dans les procédés de traitement des eaux, seuls ou en association avec des procédés d'oxydation avancée, restent la solution économiquement la plus viable actuellement. Dans un contexte sociétal et environnemental où la qualité de l'eau est un enjeu majeur, il est nécessaire de développer des adsorbants efficaces et éventuellement sélectifs qui permettront d'améliorer les procédés actuels en éliminant des polluants majeurs comme les nitrates mais aussi des micropolluants organiques. Les recherches menées à l'ICMN dans ce domaine visent à la fois à produire des carbones activés issus de la biomasse par des procédés permettant de moduler leurs propriétés poreuses et leur chimie de surface et à optimiser les procédés de traitement basés sur l'adsorption sur CA couplée ou non avec des procédés d'oxydation avancée^{1,2}.

Le greffage de sels de diazonium sur les carbones est une méthode simple à mettre en œuvre qui permet de fonctionnaliser par liaisons covalentes la surface des CA. Par cette méthode, il est ainsi possible de contrôler finement la chimie de surface des CA, toutefois leurs propriétés poreuses sont aussi modifiées.

La présentation portera sur l'étude du greffage de sels de diazonium sur un CA micro- et mésoporeux commercial et sur un CA issu de plants de tomates après activation chimique à l'acide phosphorique. Le greffage est réalisé en milieu aqueux en présence de nitrite de sodium en effectuant la synthèse *in-situ* de deux sels de diazonium, l'un portant un groupement carboxyphényle et l'autre une fonction méthyl-amino- phényle,. Après avoir été lavés dans différents types de solvants, les CA greffés ont été caractérisés en termes de propriétés poreuses par adsorption gazeuse d'azote à 77 K, et de chimie de surface par distribution de pKa, pH_{pzc}, ATG et IRTF. Les capacités d'adsorption des CA greffés ont ensuite été évaluées à différentes valeurs de pH en présence de nitrates par la chimiluminescence (COT mètre) puis en présence d'un pesticide par spectrométrie UV/visible.

1. T. Ferreira de Oliveira, O. Chedeville, H. Fauduet, B. Cagnon, Use of ozone/activated carbon coupling to remove diethyl phthalate from water: Influences of activated carbon textural and chemical properties, *Desalination*, 276, (2011), 359-365.

2. H. Moussounda Boundzanga, B. Cagnon, M. Roulet, S. de Persis, C. Vautrin-UI and S. Bonnamy, Contributions of hemicellulose, cellulose, and lignin to the mass and the porous characteristics of activated carbons produced from biomass residues by phosphoric acid activation, *Biomass Conversion and Biorefinery*, (2020).

New generation of slow neutron reflectors using purified nanodiamonds

K. HENRY¹, M. EMO¹, T. GAUDISSION², V. PISCHEDDA², S. LE FLOCH²,
V. NESVIZHEVSKY³, K.ZHERNENKOV^{4,5}, A. BOSAK⁶, B. VIGOLO¹, M. DUBOIS⁷

e-mail: killian.henry@univ-lorraine.fr

¹ Université de Lorraine, Institut Jean Lamour, UMR 7198, allée André Guinier 545000 Nancy, France

² Université Claude Bernard - Lyon 1, Institut Lumière matière, UMR5306 10 rue Ada Byron 69622 Villeurbanne, France

³ Institut Max von Laue – Paul Langevin, 71 av. des Martyrs, F-38042 Grenoble, France

⁴ Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot Curie, Ru-141980 Dubna, Russia

⁵ JCNS at Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ), Forschungszentrum Julich GmbH, 1 Lichtenbergstrasse, Garching G-85748, Germany

⁶ European Synchrotron Radiation Facility, 71 av. des Martyrs, F-38042 Grenoble, France

⁷ Université Clermont Auvergne, CNRS, ICCF UMR 6296, 24 av. Blaise Pascal, F-63178 Aubière, France

Advances in neutronics are of great importance in fundamental science in many fields, from biology to physics. However, with the current global trend to increase the range of useful slow neutrons (SNs), progress in this area is limited by the sharp decrease in the flux of available SNs. ^[1,2] This is mainly due to the nature of neutron reflectors, as they are composed of atoms generally spaced of ~ 1 Å, as soon as the neutron wavelength reaches this value the neutrons are almost no longer diffracted, drastically limiting neutron research and nuclear applications. The key to increasing the efficiency of the SNs flux therefore lies in the development of efficient reflectors for such neutrons.

To create these reflectors, the strategy of the present work is to mimic standard reflectors and replace the atoms/nuclei with nanoparticles of highly scattering materials with low absorption - thus changing the characteristic length scale. A new class of reflectors based on nanodiamonds (NDs) and fluorine graphite intercalation compounds (F-GIC) will provide a virtually continuous reflectivity curve, with a high albedo minimising the so-called neutron reflectivity gap. ^[1-3] NDs with a mean diameter of 4-5 nm, synthesized by detonation (DND), are available in an industrial scale and extremely stable under neutron fluxes. However, the purification treatments used after their synthesis lead to some impurities that are unfavourable for neutron applications because of their high neutron absorption (e.g. hydrogen, sp^2 C, other surface functional groups or metallic impurities). Thus, ultrapure DNDs are highly required for this application.

With the aim of selectively purify DNDs, our approach is based on a combination of gas phase purification treatments: chlorination, oxidation, inert atmosphere annealing and fluorination. Chlorination will be used to remove the metallic impurities at the surface and within the DNDs. Oxidation will emphasize the remaining impurities left after total combustion of DNDs. The annealing of DNDs under a nitrogen atmosphere will determine their thermal stability and distinguish the influence of temperature on the chlorination treatment. Fluorination has two features, first is to eliminate the surface functional groups and sp^2 C shell ^[2], then to increase the interplanar distance between graphite layers. A multitude of structural, morphological and chemical characterization techniques are involved to deeply characterize the treated DNDs and their impurities. In addition, the design of a unique neutron experimental set-up at the PF1B line at the ILL aims to record simultaneously reflectivity and diffraction of neutrons with a wide range of wavelengths, including slow and very slow neutrons. Data on various powdered DNDs and F-GICs (powders and papers with different F/C ratio and C-F bonding) were recorded as well on the precursors before fluorination.

References

[1] Bosak et al. *Materials* 2020, 13(15), 3337

[2] Nesvizhevsky et al. *Carbon*, 130 (2018) 799 – 805

[3] Herraiz et al *J. Phys. Chem. C* 2020 124 (26), 14229-14236.

[4] a) Dubois et al. *Solid State NMR* 40 (2011) 144

[5] Dubois et al. *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 10371.

