

# Graphene dispersion in water: formulation and stability

Luna BOULBET<sup>a</sup>, Alain PENICAUD<sup>a</sup>, Carlos DRUMMOND<sup>a</sup>

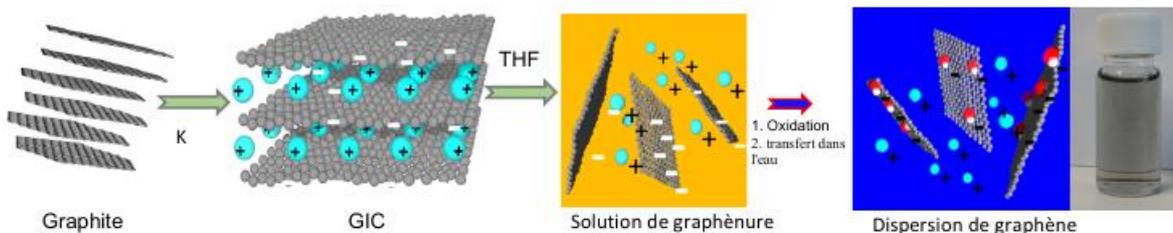
<sup>a</sup> Université de Bordeaux, Centre de Recherche Paul Pascal UMR 5031 CNRS, 3600 Pessac

e-mail: [luna.boulbet@u-bordeaux.fr](mailto: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 2004<sup>1</sup>. As graphene is presenting exceptional mechanical, electrical, thermal and barrier properties<sup>2</sup>, 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 CRPP<sup>3</sup> 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<sup>a,b</sup>, Gérard L. Vignoles<sup>a,c</sup>, Francis Rebillat<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS), 3 Allée de La Boétie, 33600 Pessac, FR

<sup>b</sup> ArianeGroup, Les Cinq Chemins, 5 Rue de Touban, 33185, Le Haillan

<sup>c</sup> Université de Bordeaux

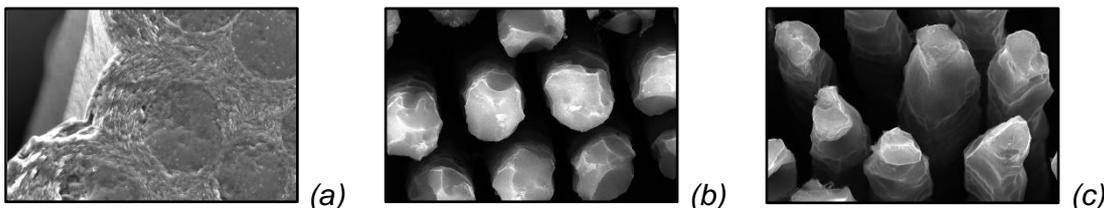
e-mail: fradin@lcts.u-bordeaux.fr

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 ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $HO$ ,  $O_2$ )<sup>1</sup>. Les différents phénomènes physico-chimiques engendrés (érosion chimique et mécanique, transports de masse et de chaleur) sont couplés et regroupés sous le terme d' « ablation<sup>1</sup> ».

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  $\mu m$ )<sup>2</sup>, 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 carbone<sup>3</sup>.

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 analytique<sup>4</sup>. 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<sup>a</sup>, Mathilde Jeanningros<sup>a</sup>, Marc Monthieux<sup>a</sup>

<sup>a</sup> CEMES, CNRS, Université de Toulouse, Toulouse, France

e-mail: [pascal.puech@cemes.fr](mailto:pascal.puech@cemes.fr)

Certains graphites naturels peuvent présenter des domaines importants en empilement ABA (Bernal) ou ABC (rhomboédrique)<sup>1</sup>. 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 empilements<sup>2</sup>, nous avons généré des fonctions *ad-hoc* pour pouvoir ajuster les diffractogrammes expérimentaux et explorer différentes hypothèses.

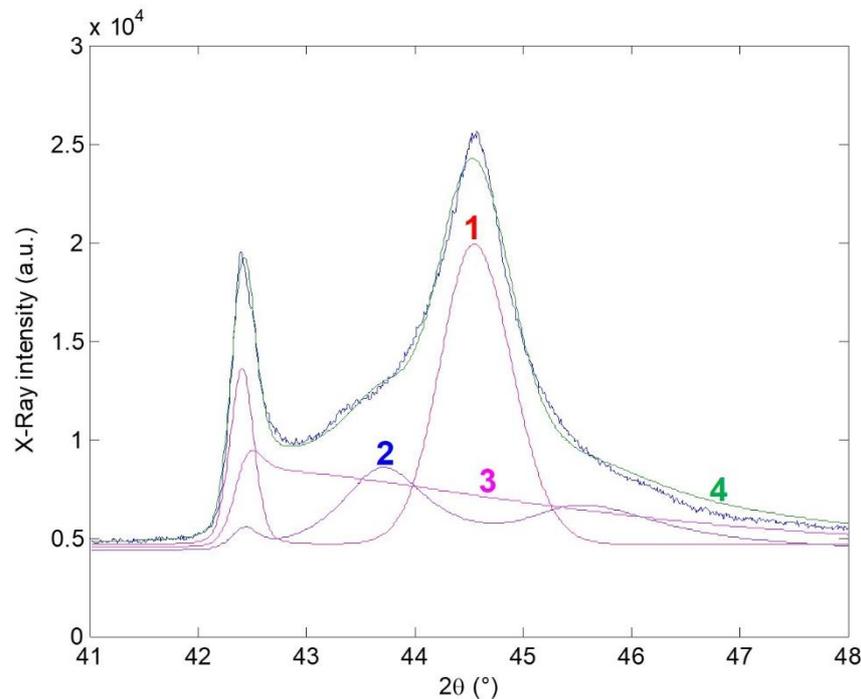


Figure : diffractogramme expérimental d'un graphite commercial (Fischer, courbe bruitée bleue) ; décomposition possible en composantes de type Bernal (1-rouge), rhomboédrique (ABC) et AB avec défauts C (2-bleu), et paires AB (3-magenta) ; ajustement résultant (4-vert).

Le regain d'intérêt pour les phases du graphite se retrouve dans la communauté Raman<sup>3</sup> et dans les projets actuellement financés par l'ANR<sup>4</sup>. 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<sup>a,b</sup>, Kana Maïga<sup>b</sup>, Nestor Tancredi<sup>a</sup>, Alejandro Amaya<sup>a</sup>, Conchi Ania<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Química, Udelar, Gral. Flores 2124, Montevideo 11800, Uruguay

<sup>b</sup> 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 biodegradation<sup>1</sup>. 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 pH<sup>2</sup>, ionic strength<sup>3,4</sup>, 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<sup>a,b</sup>, Jean-Marc LEYSSALE<sup>a</sup>, Paul LAFOURCADE<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux, Talence, France

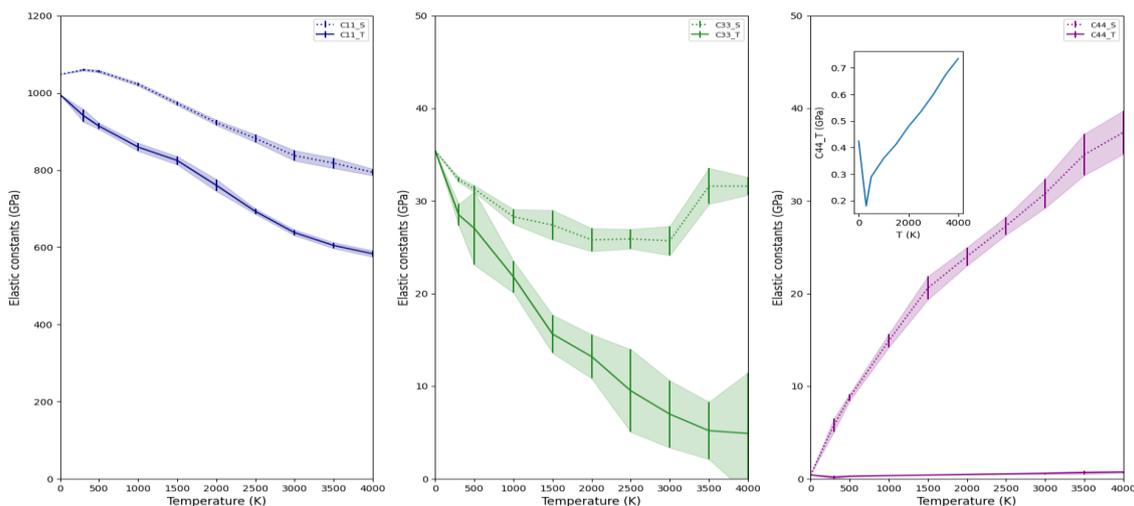
<sup>b</sup> CEA/DAM DIF, Bruyères-le-Châtel, France

e-mail: [franck.polewczyk@u-bordeaux.fr](mailto: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 ambiante<sup>1</sup>.

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 LCBOPII<sup>2</sup>. 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<sup>a</sup>, Laurence REINERT<sup>a</sup>, Laurent DUCLAUX<sup>a</sup>,  
François HYVRARD<sup>b</sup>, Baptiste ANCEAUME<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Université Savoie Mont-Blanc, EDYTEM, F-7300 Chambéry, France

<sup>b</sup> Laboratoire Direction Technique et Innovation, SARP Industries, 78520 Limay, France

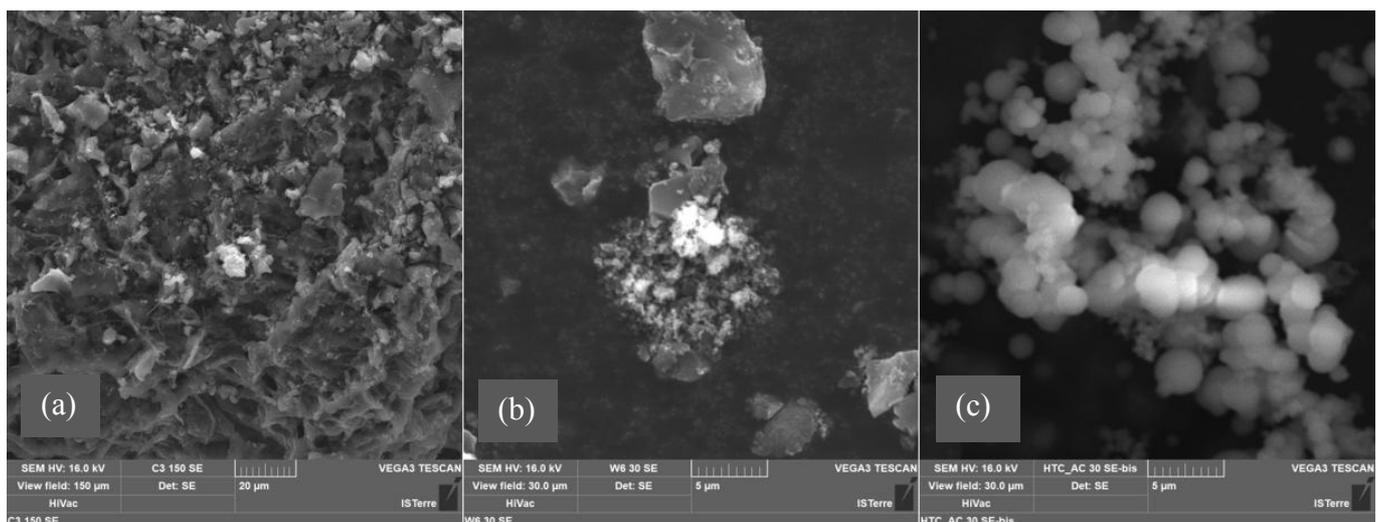
e-mail : [laurence.reinert@univ-smb.fr](mailto:laurence.reinert@univ-smb.fr)

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 (CO<sub>2</sub>), 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 H<sub>2</sub>O/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 N<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub> (à 77 K) et d'adsorption de CO<sub>2</sub> (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 m<sup>2</sup>/g par activation à la vapeur d'eau à 800°C (durée 2h25, 1,5 mol H<sub>2</sub>O/mol C, gaz vecteur N<sub>2</sub> (100mL/min)), 919 m<sup>2</sup>/g par activation au CO<sub>2</sub> à 900°C (durée 1h30, N<sub>2</sub> (100mL/min) + CO<sub>2</sub> (50mL/min)) et 36 m<sup>2</sup>/g par la voie hydrothermale (240°C, durée 2h, 9 g H<sub>2</sub>O/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 CO<sub>2</sub> (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 CO<sub>2</sub> (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<sup>a</sup>, Elsa WEISS-HORTALA<sup>a</sup>, Ange NZIHOU<sup>a</sup>

<sup>a</sup> RAPSODEE UMR CNRS 5302, IMT Mines Albi, Albi, France

e-mail: [theotime.bequerie@mines-albi.fr](mailto: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<sup>1,2</sup>. Un char de pyrolyse sera dit graphitisable s'il s'organise naturellement en structures graphitiques lorsque soumis à une forte température de pyrolyse.

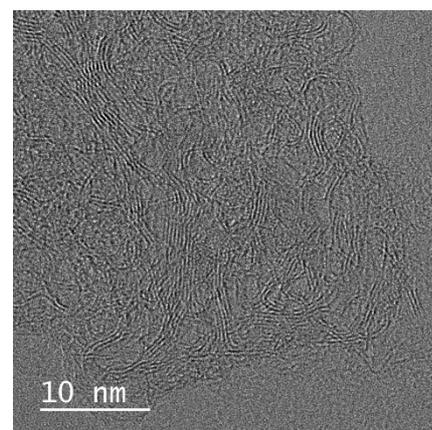
La biomasse lignocellulosique, c.-à-d. constituée de cellulose, hémicellulose et lignine, est de plus en plus utilisée comme précurseur du fait de sa grande disponibilité et de sa nature renouvelable. La lignine est le deuxième biopolymère le plus abondant après la cellulose et contient naturellement de nombreux cycles aromatiques, constitutifs des feuillets de graphène<sup>3</sup>. 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.

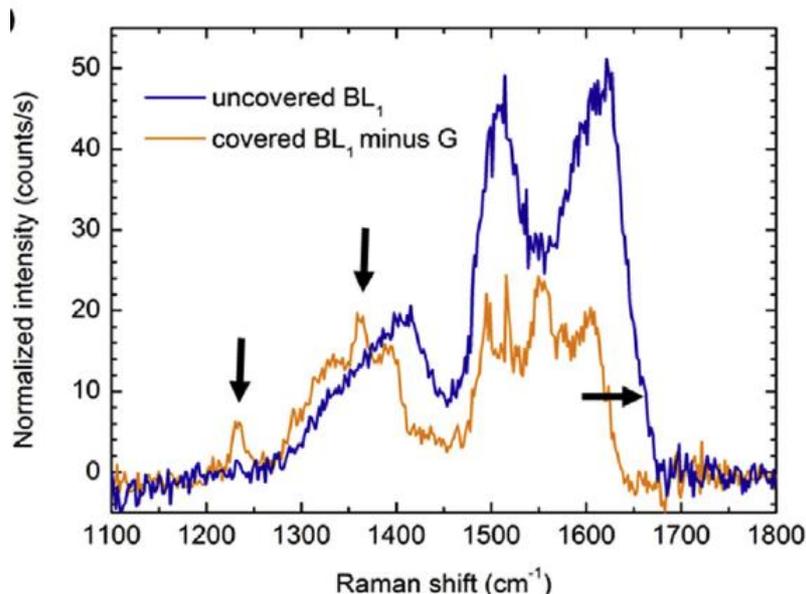
# Inhomogénéité de la couche tampon et son couplage avec le graphène mis en évidence par spectroscopie Raman

Haitham HRICH<sup>a</sup>, Tianlin WANG<sup>a</sup>, Matthieu PAILLET<sup>a</sup>, Jean Manuel DECAMS<sup>b</sup>, Sylvie CONTRERAS<sup>a</sup>, Périne LANDOIS<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Charles Coulomb, UMR 5221, Univ Montpellier, CNRS, Montpellier, France  
<sup>b</sup> Annealsys, 139 rue des Walkyries, 34000 Montpellier, France

e-mail: [perine.landois@umontpellier.fr](mailto: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 épitaxié<sup>1-4</sup>. 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 époxy<sup>5</sup> ou de nickel<sup>6</sup>. 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<sup>7,8</sup>. De plus, deux pics fins (1235, 1360 cm<sup>-1</sup>) 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 BL<sup>9</sup>.



**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<sup>-1</sup>. 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

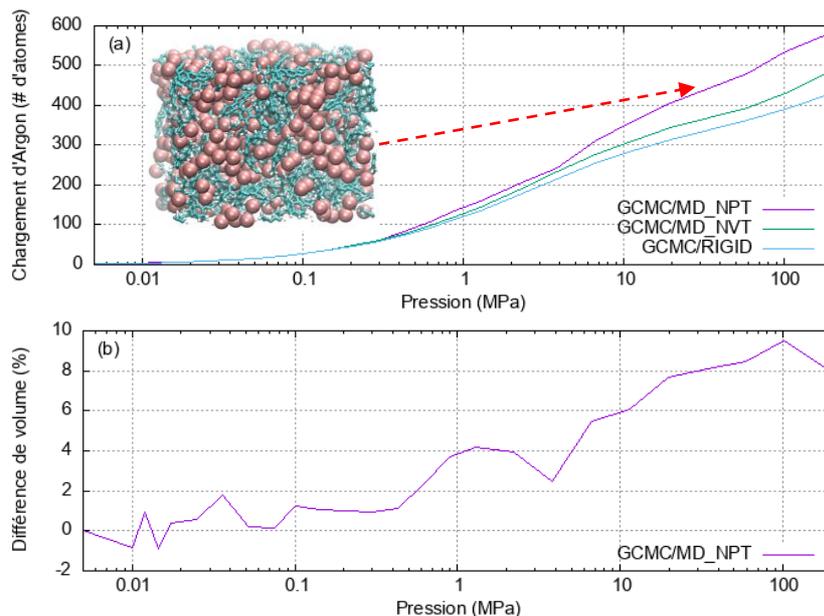
Kévin Potier<sup>a</sup>, Jean-Marc Leyssale<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 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 lignine<sup>1</sup>, mis en contact avec de l'Argon à 243 K, dans une gamme de pression allant de  $5 \times 10^{-3}$  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<sup>b</sup>, Laurence REINERT<sup>a</sup>, Dominique Fontvielle<sup>b</sup>, Philippe AZAIS<sup>c</sup>, Yasushi SONEDA<sup>d</sup>, Laurent DUCLAUX<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université Savoie Mont-Blanc, EDYTEM, F-73000 Chambéry, France

<sup>b</sup> Laboratoire Abiolab-Asposan, 60 Allée Saint-Exupéry, 38330 Montbonnot-Saint-Martin, France

<sup>c</sup> CEA-LITEN, DEHT, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

<sup>d</sup> AIST, Energy Process Research Institute, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japon

e-mail: [laurent.duclaux@univ-smb.fr](mailto: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 surface<sup>1</sup>. 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 perçage<sup>2</sup>. 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 N<sub>2</sub> à 77 K, par adsorption de CO<sub>2</sub> 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 10<sup>8</sup> ug/mL ou 10<sup>7</sup> 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 5.10<sup>7</sup> 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<sup>a</sup>, Ahmed Amine Azzaz<sup>a</sup>, Laurence Reinert<sup>a</sup>, Sylvie Guittonneau<sup>a</sup>, Nathalie Cottin<sup>a</sup>, Sandrine Delpoux<sup>b</sup>, Fabienne Favre Boivin<sup>c</sup>, Bahareh Zareeipolgardani<sup>c</sup>, Laurent Duclaux<sup>a</sup>

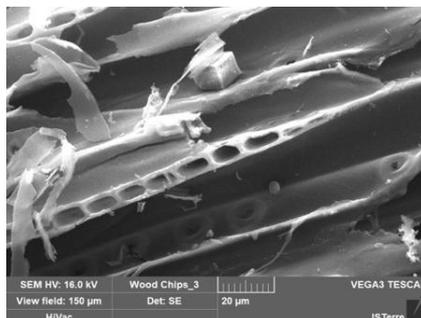
<sup>a</sup> Université Savoie Mont-Blanc, EDYTEM, F-7300 Chambéry, France

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

<sup>c</sup> 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 (N<sub>2</sub>, 77K) sont d'environ 720 m<sup>2</sup>/g, à l'exception de celle de l'échantillon « Wood Chips » qui possède une surface plus élevée d'environ 1000 m<sup>2</sup>/g. Les biochars activés sont à la fois micro et mésoporeux (volume poreux total de 0,42 à 0,92 cm<sup>3</sup>/g). L'adsorption de CO<sub>2</sub> (273K) montre également la présence d'ultramicropores (~ 0,15 cm<sup>3</sup>/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 CaCO<sub>3</sub> 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<sub>pzc</sub>), déterminés par la méthode de dérive du pH<sup>1</sup> 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 Boehm<sup>2</sup> 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<sup>a</sup>, Olivier Sublemontier<sup>a</sup>, Pierre Lonchambon<sup>a</sup>, Vincent Mertens<sup>a</sup>, Jérémie Descarpentries<sup>b</sup>, Martine Mayne - L'Hermite<sup>a</sup>, Mathieu Pinault<sup>a</sup>,

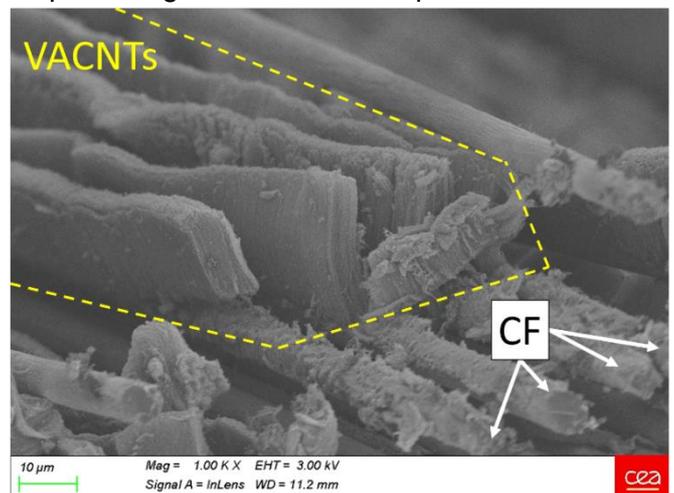
<sup>a</sup> Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, 91191, Gif sur Yvette Cedex, France

<sup>b</sup> NAWA Technologies, Chez STMicroelectronics, 190 avenue Célestin Coq, Cedex 13106 Rousset, France

e-mail: [blagoj.karakashov@cea.fr](mailto: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 DBL<sup>1</sup>, 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 nanoparticles<sup>2</sup>. Thus, the growth of VACNTs have been reported on different conductive DBL materials, such as aluminium<sup>3</sup>, molybdenum aluminide<sup>4</sup>, tantalum nitride<sup>5</sup>, titanium aluminide<sup>6</sup> or titanium nitride<sup>7</sup>. 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)<sup>8</sup>.

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<sup>a</sup>, Marc FLORENT<sup>b</sup>, Teresa J. BANDOSZ<sup>b</sup>

<sup>a</sup> COVACHIM M2E, Université des Antilles, Pointe-à-Pitre, France

<sup>b</sup> Department of Chemistry and Biochemistry, The City College of New York, New York, USA

e-mail: [llargitt@univ-ag.fr](mailto:llargitt@univ-ag.fr)

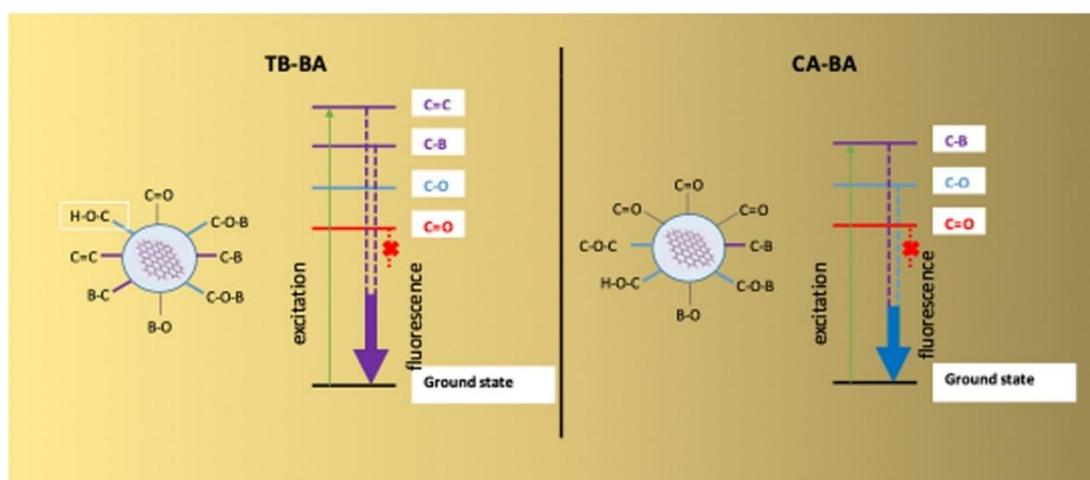
Les carbon dots sont des nanoparticules de carbone sphériques et fluorescentes<sup>1-5</sup>. Leurs propriétés physico-chimiques telles la stabilité chimique, la solubilité en milieu aqueux, la biocompatibilité, la photoluminescence, la résistance au photoblanchiment ou encore la faible toxicité les rendent particulièrement intéressants pour des applications en médecine, en imagerie et en catalyse<sup>1-5</sup>. 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<sup>4,5</sup>, 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<sup>a</sup>, Laurence Maillé<sup>a</sup>, Francis Rebillat<sup>a</sup>, Alexandre Allemand<sup>b,a</sup>, Damien Brandt<sup>b</sup>, Nicolas Teneze<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Université de Bordeaux, CNRS, Safran Ceramics, CEA,  
Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS), UMR 5801, 3 Allée de La Boétie, 33600 Pessac, FR  
<sup>b</sup> 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<sup>1,2</sup>. 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.

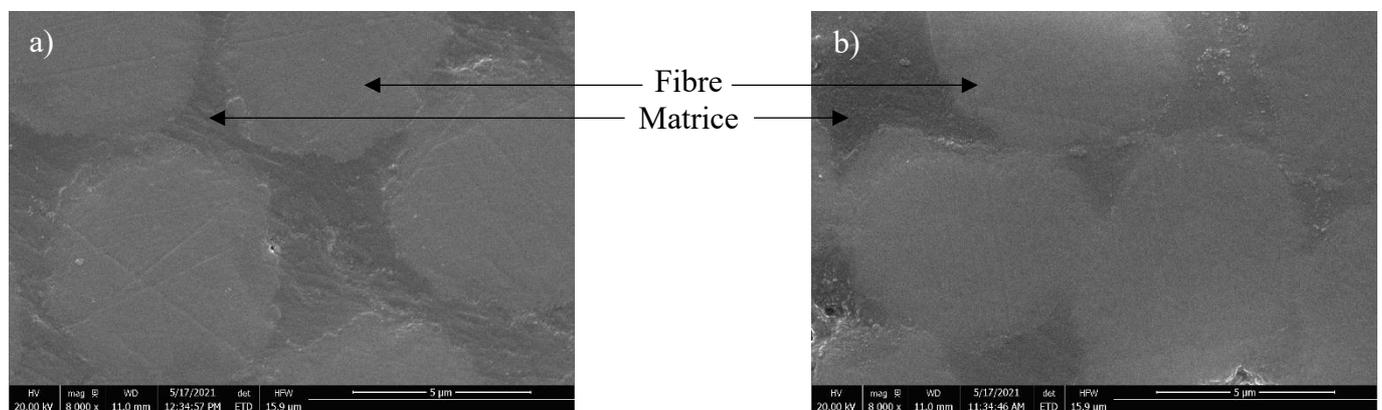


Figure 1 : Micrographies MEB à 8K d'un composite C/Furolite avant pyrolyse (a) et après pyrolyse (b)

## 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<sup>a</sup>, DAVID DAMIANI<sup>a</sup>, RENE PAILLER<sup>a</sup>, GEORGES CHOLLON<sup>a</sup>, DAMIEN BRANDT<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des Composites Thermostructuraux, CNRS, 3 allée de la Boétie, 33600 Pessac, France

<sup>b</sup>CEA-DAM Le Ripault BP 16, 37260 Monts

e-mail: [damiani@lcts.u-bordeaux.fr](mailto: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<sup>a</sup>, Marie-Anne DOURGES<sup>a</sup>, G.R. A. KUMARA<sup>b</sup>, Ludmila COJOCARU<sup>a</sup>

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

<sup>b</sup> 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 renouvelable<sup>1</sup>. Les carbones activés issus de la biomasse sont adaptés à la réalisation de super-condensateur<sup>2</sup>. 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 m<sup>2</sup>/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 matériaux<sup>3</sup>.

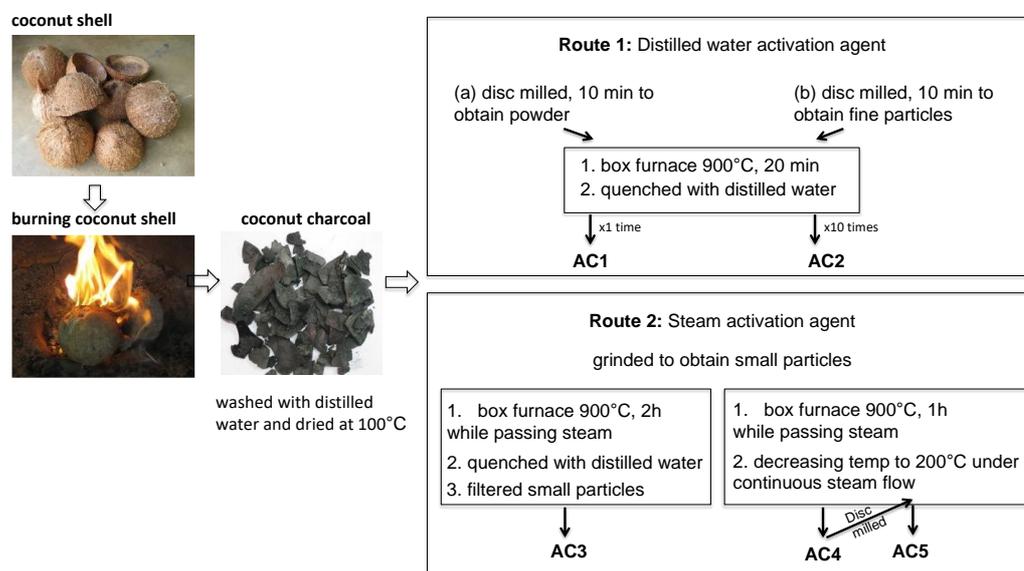


Figure 1 : Le schéma de préparation des carbones activés

**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<sup>a</sup>, Dorine VOITURET<sup>a</sup>, Marjorie ROULET<sup>a</sup>, Sylvie BONNAMY<sup>a</sup>, Benoît CAGNON<sup>a</sup>, Christine VAUTRIN-UL<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 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](mailto: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<sup>1,2</sup>.

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<sub>pzc</sub>, 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. HENRY<sup>1</sup>, M. EMO<sup>1</sup>, T. GAUDISSION<sup>2</sup>, V. PISCHEDDA<sup>2</sup>, S. LE FLOCH<sup>2</sup>,  
V. NESVIZHEVSKY<sup>3</sup>, K.ZHERNENKOV<sup>4,5</sup>, A. BOSAK<sup>6</sup>, B. VIGOLO<sup>1</sup>, M. DUBOIS<sup>7</sup>

e-mail: [killian.henry@univ-lorraine.fr](mailto:killian.henry@univ-lorraine.fr)

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

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

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

<sup>4</sup> Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot Curie, Ru-141980 Dubna, Russia

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

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

<sup>7</sup> 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. <sup>[1,2]</sup> This is mainly due to the nature of neutron reflectors, as they are composed of atoms generally spaced of  $\sim 1 \text{ \AA}$ , 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. <sup>[1-3]</sup> 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 <sup>[2]</sup>, 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.