



# Colloque francophone du carbone

Du 22 au 26 Mai 2023  
Gosier, Guadeloupe (971)

Organisé par :



## RECUEIL DES RESUMES



## MOT DE BIENVENUE

C'est la première fois que le colloque francophone du carbone se tient en Guadeloupe. C'est pour nous l'occasion de valoriser encore davantage les travaux de recherche qui sont menés dans les Antilles et la Guyane françaises.

C'est aussi la reconnaissance que les institutions académiques d'outre-mer participent à l'effort national de recherche au même titre que les institutions métropolitaines.

C'est donc avec beaucoup de plaisir que nous accueillons les jeunes chercheurs, les chercheurs confirmés, les ingénieurs et les industriels venus de tous horizons, pour discuter avec nous des problématiques carbonées actuelles et à venir, qui intéressent directement le département et la région Guadeloupe et/ou s'inscrivent dans les enjeux de développement mondial.

Les objectifs scientifiques en termes d'échange et de partage de savoir, les objectifs académiques pour la formation, l'inspiration, l'emploi des jeunes, seront sans aucun doute atteints car nous les partageons.

Nous remercions chaleureusement Thibaud Aumond, jeune chercheur talentueux, Nicolas Batisse, Philippe Hapiot, Cécilia Ménard-Moyon et Fabrice Piazza d'avoir accepté notre invitation. Ils contribueront à donner un cachet particulier à cet événement scientifique.

**BIENVENUE A TOUS, NOU CONTAN VWE ZOT !  
BON TRAVAIL !**

Lucie Largitte pour

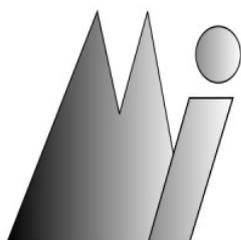
Le comité local d'organisation du colloque



## PLAN DU RECUEIL

1. Les sponsors	3
2. Le comité scientifique	4
3. Le comité d'organisation	4
4. Le programme	5
5. Les résumés des communications orales par ordre de passage	10
6. Les résumés des posters	52

## LES SPONSORS



## LE COMITE SCIENTIFIQUE



Laboratoire de l'Université des Antilles

Lucie Largitte



Laboratoire de l'Université des Antilles

Philippe Thomas



Société savante

Nathalie Job, Marc Monthieux

## LE COMITE D'ORGANISATION



Laboratoire de l'Université des Antilles

Lucie Largitte, Régine Dondon, Christelle Yacou, Leila Nouville, Mylena Robertin, Pau Reig Rodrigo, Benoît Foucan Pérafide, Innocent Adou, Yolaine Duchaudé



Laboratoire de l'Université des Antilles

Philippe Thomas, Thierry Césaire, Anny Flory, Joelle Levalois, Audrey Molza



Laboratoire de l'Université des Antilles

Raphaël Pasquier



Société savante

Nathalie Job, Laurent Duclaux, Marc Monthieux, Alain Pénicaud

## LE PROGRAMME

### LUNDI 22 Mai

15h-19h	Transfert des participants de l'aéroport à l'hôtel/ Accueil des congressistes à l'hôtel
19h30	Pot de bienvenue dans les jardins de l'hôtel
20h	Dîner

### MARDI 23 Mai

8h-8h15	Ouverture du colloque : Nathalie Job (SFEC), Marie-Ange Arsène (COVACHIM M2E), Lucie Iargitte (COVACHIM M2E) et Philippe Thomas (GTSI)	
<i>Session 1</i>	<i>Carbones pour l'énergie. 1 : Batteries;</i> <i>Responsables de session: M. Dubois/ S. Gaspard;</i> <i>Techniciens: Pau et Benoît</i>	
<b>8h15- 8h55</b>	<b>Conférencier invité, N. Batisse : Impulsions laser femtoseconde pour l'élaboration de surfaces carbonées fonctionnelles</b>	<b>11</b>
8h55-9h15	La réversibilité des graphites fluorés en batterie au lithium, M. Colin/ M. Dubois	12
9h15-9h35	Anodes de carbones durs pour batteries sodium-ion : effet de la pression de pyrolyse sur le matériau et son comportement électrochimique, L. Raspado/ C. Herold	13
9h35-9h55	Analyse de cycle de vie du graphite pour batteries Li-ion, B. Allard/ A. Borja	14
9h55-10h15	Caractérisation de coques graphités pour applications industrielles diverses, A. Borja	15
10h15-10h45	Pause-café	
<i>Session 2</i>	<i>Carbones pour l'énergie. 2 : PEMFC et électrochimie;</i> <i>Responsables de session: A. Pénicaud/ L. Romana;</i> <i>Techniciens: Pau et Benoît</i>	
10h45-11h05	Supports carbonés optimisés pour des électrodes de PEMFC durables et performantes, B. Carré/ N. Job	16
11h05-11h25	Importance du précurseur azoté sur les caractéristiques de catalyseurs Fe-N-C pour PEMFC, H. Ge/ S. Berthon-Fabry	17
11h25-11h45	Nouveaux supports carbonés mésoporeux pour catalyseurs de pile à combustible à membrane échangeuse de protons durables, M. Heitzmann	18
11h45-12h05	Peut-on mesurer l'activité de catalyseurs Pt/carbone nanostructurés sur électrode à disque rotative ?, N. Job	19
12h05-12h25	L'impédance électrique d'électrodes hiérarchiques de xérogels de carbone, C. J. Gommès	20
12h25-14h	Déjeuner	

<i>Session 3</i>		
<i>Chimie de surface, porosité; Responsables de session: C. Yacou/ R. Gadiou; Techniciens: Pau et Benoît</i>		
<b>14h-14h40</b>	<b>Conférencier invité, P. Hapiot : Interfaces de carbone fonctionnelles. Mise au point, utilisation et intérêt pour l'électrochimie: du stockage de l'énergie à l'analyse chimique.</b>	<b>21</b>
14h40-15h	Electrochemical Reduction of CO <sub>2</sub> : discriminating the roles of porosity and surface chemistry of carbon electrodes, E. Amaterz/ C. O. Ania	22
15h-15h20	Effet du ratio d'activation dans le processus d'élaboration des carbones activés à l'acide phosphorique via un traitement hydrothermal modifié, P. Samba/ B. Cagnon	23
15h20-15h40	Déformations induites par adsorption : simulation moléculaire de l'adsorption d'Ar sur un carbone microporeux, K. Potier/ J.M. Leyssale	24
15h40-16h	Ecoulement moléculaire dans un Nano-silo Réconcilie la Physique Granulaire et la Thermodynamique, R. Pellenq	25
16h-16h30	Pause-café	
16h30-18h30	Temps libre	
18h30-20h	Présentation des posters :	
	Impression 3D de composites cellulaires C/C-SiC, P. David	53
	Etude de matériaux carbonés enrichis en azote pour la réalisation de préleveurs passifs des gaz du sol, L. Duclaux	54
	Étude du mouillage de xérogels de carbone par diffusion des rayons-X aux petits angles, C. J. Gommès	55
	Modélisation des interactions entre charbons actifs et pesticides organochlorés prépondérants aux Antilles françaises, F. Goudou (UA)	56
	Impact de la fenêtre de cyclage sur la capacité de carbones poreux dans les batteries Li-ion, N. Job	57
	Extraction de molécules d'intérêts de l'algue sargasse et valorisation des résidus d'extraction pour la synthèse de biochars pour la dépollution des eaux, W. B Mainviel (UA)	58
	Étude des transformations physico chimiques des nanoparticules de graphite exfolié dans un contact tribologique par micro-spectrométrie Raman in situ, A. Molza (UA)	59
	N-rich porous carbon materials using g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> as a porogen agent, J. Parmentier	60
	Joints en graphite souple à usage industriel : étude de l'oxydation et prédiction du vieillissement, L. Reinert	61
	Carbon dots pour la détection de la chlordécone, M. Robertin, L. Largitte (UA)	62
	Development of a new thermoplastic composite with recycled carbon black from waste tire pyrolysis: durability and multi-scale properties, L. Romana (UA)	63
Development of multi-media environmental sensors coupling graphene and field effect transistor, C. Vautrin-UI	64	
20h	Dîner	

## MERCREDI 24 Mai : JOURNEE DES AMERIQUES FRANCOPHONES

<i>Session 4</i>	<i>Carbones et environnement; Responsables de session: S. Berthon-Fabry/ A. Celzard; Techniciennes: Mylena et Leila</i>	
8h30-8h50	Développement d'un composite polymère à base de noir de carbone issu de la pyrolyse des pneus usagés : durabilité et propriétés multi-échelles, A. Flory (UA)	26
8h50-9h10	Etude des propriétés tribologiques de carbones issus de la pyrolyse des algues sargasses, A. Molza (UA)	27
9h10-9h50	Conférence d'entrée au G30, Présentation du laboratoire COVACHIM M2E, L. Largitte, M.A. Arsène (UA)	28
9h50-10h10	Développement d'électrodes en carbone, dérivées d'algues Sargasse pour la déionisation capacitive, C. Yacou (UA)	29
10h10-10h40	Pause-café	
<i>Session 5</i>	<i>Carbones et environnement; Responsables de session: C. Ania/ L. Duclaux; Techniciennes: Mylena et Leila</i>	
10h40-11h	Élimination d'antibiotiques par adsorption et ozonation catalytique par des charbons actifs magnétiques préparés à partir d'algues Sargassum sp., M. Francoeur (UA)	30
11h-11h20	Carbon materials for chlordecone contaminated water treatment and its sequestration in soils, S. Gaspard (UA)	31
11h20-11h40	Élimination des métaux lourds par les matériaux carbonés, L. Largitte (UA)	32
11h40-12h	Prédiction électrothermodynamique des émissions de CO <sub>2</sub> et de CO lors de l'électrolyse de l'aluminium dans une perspective de décarbonisation métallurgique, P. Ouzilleau (McGill University)	33
12h-13h30	Déjeuner	
13h30-18h30	Visites de l'île	
18h30-20h	Dégustation de rhum	
20h	Dîner	
20h30	Réunion du G30/ Démonstrations de danse traditionnelle GWO KA	

**JEUDI 25 Mai**

<i>Session 6</i>	<i>Nanocarbones 1 : 2D; Responsables de session: M. Monthioux/ N. Job; Techniciens: Innocent et Yolaine</i>	
<b>8h30-9h10</b>	<b>Conférencier invité, F. Piazza : Matériaux de carbone 2D (&lt; 10 nm), riches en C-sp<sup>3</sup>, éventuellement hydrogénés : un bilan</b>	<b>34</b>
9h10-9h30	Études théoriques de l'hydrogénation du graphène monocouche et bicouche, N. Andriambelaza/ J.M. Leyssale	35
9h30-9h50	Electropolymérisation du polypyrrole sur graphène CVD et graphène épitaxié pour le développement de capteurs environnementaux, C. Vautrin-UI	36
9h50-10h10	Edge Raman Modes in Crumpled Few-Layer Turbostratic Graphene, D. Nikolaievskyi/ C. Pardanaud	37
10h10-10h40	Pause-café	
<i>Session 7</i>	<i>Nanocarbones 2 : du 2D au 0D; Responsable de session: J. M. Leyssale; Techniciens: Innocent et Yolaine</i>	
10h40-11h	Couches de pyrocarbone sur substrats d'alumine, S. Jacques	38
11h-11h20	Un peu de sel dans mon (nano)carbone, A. Pénicaud	39
11h20-11h40	Friction dans les nanotubes de carbone : Interactions hôte-invité et friction dépendante de la chaleur dans les nanopeapods de carbone, C. Bousige	40
11h40-12h	Etudes de cristaux de C60 à haute pression et haute température, K. Hakim/ R. Pellenq	41
12h-12h20	Correlation between surface chemistry and optical features of carbon quantum dots synthesized via electrochemical and thermal treatments, G. Perrin/ C. O. Ania	42
12h20-14h	Déjeuner	
<i>Session 8</i>	<i>Carbones biocompatibles, carbones biosourcés; Responsables de session: B. Allard/ T. Césaire; Techniciens: Innocent et Yolaine</i>	
<b>14h-14h40</b>	<b>Conférencière invitée, C. Ménard-Moyon : Fonctionnalisation de nanotubes de carbone avec des peptides pour le diagnostic et le traitement du cancer</b>	<b>43</b>
14h40-15h	Biocompatibility and biodegradability of graphene-related materials, A. Bianco	44
15h-15h20	Un patch à base de tissu de fibres de carbone/hydroxyapatite pour la reconstruction osseuse, S. Bonnamy	45
15h20-15h40	Chars dérivés de la pyrolyse des rafles de maïs microstructure, composition et morphologie, M. Drané	46
15h40-16h	Carbones à base de chitosane pour l'élimination des micropolluants dans les eaux de consommation, L. Duclaux	47
16h-16h30	Pause-café	
16h30-18h30	Temps libre	
18h30-19h	Assemblée générale de la SFEC	
19h-23h	Soirée de gala à la cabane du pêcheur avec Rony Théophile et le groupe carnavalesque Guimbo all stars/ Remise du prix du <b>meilleur poster</b> du colloque à <b>Audrey Molza</b> par R. Dondon (UA) et F. Ferrer (SARA) et du <b>prix du jeune chercheur de la SFEC</b> à <b>Thibaud Aumond</b> par N. Job (SFEC)	

**VENDREDI 26 Mai**

Session 9	<i>Procédés atypiques de formation de carbones; Responsables de session: L. Largitte/ P. Thomas; Techniciennes: Mylena et Leila</i>	
8h30-9h10	<b>Conférencier invité, T. Aumond : Synthèse et caractérisation de Zeolite-Templated Carbons : Elucidation du mécanisme de formation</b>	<b>48</b>
9h10-9h30	Hexagonal arrays of carbon micropyrramids formed by self-assembly of soot nanoparticles on the surface of resistively heated carbon filaments in the low-oxygen atmosphere, V. Malesys/ V. A. Luchnikov	49
9h30-9h50	Carbones à surfaces minimales triplement périodiques imprimés en 3D par jet de liant, A. Celzard	50
9h50-10h10	Élaboration et caractérisation d'un composite ZrO <sub>2</sub> /C par mécanosynthèse, A. Saury/ R. Gadiou	51
10h10-10h40	Pause-café	
10h40-12h	Table ronde sur la décarbonation animée par : - Frédéric Ferrer de la Société anonyme de raffinerie aux Antilles (SARA) - Cynthia Bonine du pôle d'innovation Synergîles Guadeloupe.	
12h-12h20	Restitution des tables rondes	
12h20-12h30	Clôture du colloque : - Nathalie Job (Présidente de la SFEC) - Lucie Largitte (COVACHIM M2E) - Philippe Thomas (Directeur du laboratoire GTSI)  En présence de : - Louis Galantine, VP du conseil départemental - Gisèle Mophou, VP Recherche de l'Université des Antilles - Frédéric Ferrer, SARA  Remise de prix du <b>meilleur oral</b> du colloque à <b>Samba Paixan</b> par N. Job (SFEC)	
12h30	Déjeuner	
14h30	Départ de l'hôtel vers l'aéroport	
18h30	Conférence tout public à l'amphithéâtre Alex Méril, Campus de Fouillole, Université des Antilles :  Du carbone sinon rien! par le Dr Marc Monthieux, directeur de recherches émérite au CNRS	

**LES RESUMES DES COMMUNICATIONS ORALES PAR  
ORDRE DE PASSAGE**

# Impulsions laser femtoseconde pour l'élaboration de surfaces carbonées fonctionnelles

Nicolas BATISSE<sup>a</sup>, Michael HERRAIZ<sup>a</sup>, Tomy FALCON<sup>a</sup>, Nicolas SUCHET<sup>a</sup>, Marc DUBOIS<sup>a</sup>,  
Eric TOMASELLA<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université Clermont Auvergne, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand

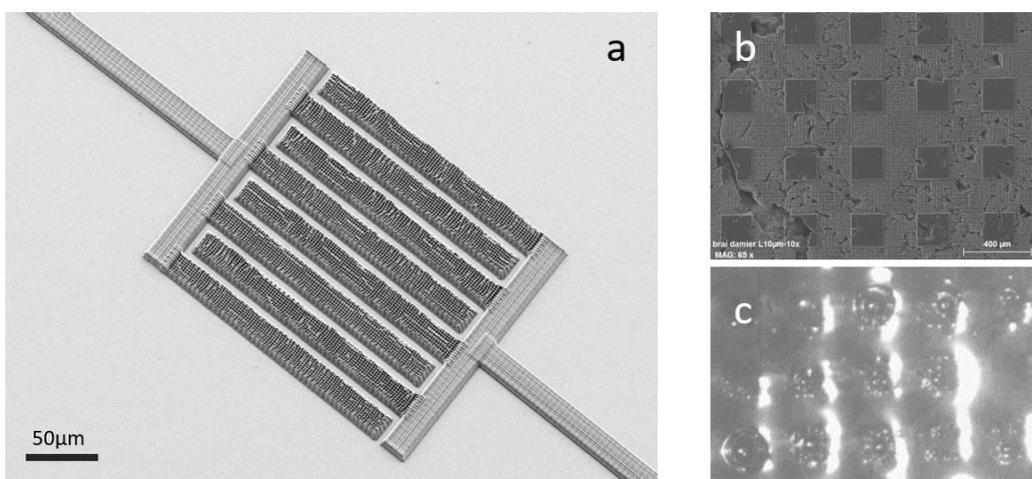
e-mail : nicolas.batisse@uca.fr

Les lasers à impulsions ultrabrèves, notamment dans le régime femtoseconde, permettent d'accéder à une source d'énergie interagissant avec la matière de manière singulière à travers des processus physiques athermiques. Appliqués à l'élaboration de matériaux carbonés fonctionnels, ces lasers peuvent être employés selon différentes approches (soustractive par ablation de matière, réduction chimique sélective ou exfoliation de matériaux 2D, fabrication additive de microsystèmes carbonés) qui feront l'objet de cette présentation à travers différents exemples.

Par exemple, le fluor moléculaire gazeux est produit par électrolyse en milieu KF-2HF et ce gaz tend classiquement à interagir avec l'anode en carbone dont il est issu, en s'étalant à sa surface en de larges bulles et en formant des structures fluorocarbonées dont certaines sont isolantes, deux facteurs nuisibles aux performances électrochimiques. Néanmoins, en contrôlant spécifiquement la microstructuration de l'anode de carbone par ablation laser femtoseconde, il est possible de changer radicalement la dynamique de formation des bulles de fluor moléculaire et de contraindre spatialement leurs germinations et leurs expansions, ceci améliorant significativement les performances de l'électrolyse.

L'interaction lumière-matériau induite par des lasers focalisés peut aussi être mise à profit pour photoréduire des surfaces fluorées comme des graphites fluorés, ceci afin de pouvoir créer des motifs conducteurs non fluorés à l'échelle micrométrique sur une surface fluorée électriquement isolante. Cette approche, lorsque que l'énergie dispensée par le laser à la surface du matériau irradié est supérieure, peut même permettre l'exfoliation du graphite fluoré en graphène multicouches.

Enfin, la stratégie de fabrication additive basée sur la polymérisation radicalaire de résines photosensibles par absorption multi-photons permet d'atteindre des résolutions submicrométriques pour la fabrication de microsystèmes (comme des microélectrodes). L'optimisation de paramètres comme la formulation de la résine précurseur ou les conditions de conversion thermique de celle-ci (une fois polymérisée) en carbone, permettent in fine la réalisation de microsUPERCONDENSATEURS hautement fonctionnels.



a) Microsupercondensateurs par approche polymérisation multiphotons ; b) urface microstructurée d'anode carbonée pour l'électrolyse ; c) formations spatialement contrôlées de bulles de F<sub>2</sub>(g)

# La réversibilité des graphites fluorés en batterie au lithium

Marie Colin<sup>1</sup>, Katia Guérin<sup>1,3</sup>, Killian Henry<sup>2</sup>, Elodie Petit<sup>1</sup>, Marc Dubois<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Université Clermont Auvergne, CNRS, 24 Avenue Blaise Pascal, 63178 Aubière, France

<sup>2</sup> Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy, France

<sup>3</sup>MINES Paris, PSL University, PERSEE, CS 10207 rue Claude Daunesse 06904 Sophia Antipolis Cedex, France

e-mail: marie.colin@uca.fr

Les piles au lithium à électrode positive de carbone fluoré (Li/CF<sub>x</sub>) démontrent une densité d'énergie théorique de 2180 Wh/kg, supérieure aux systèmes Li/SOCl<sub>2</sub> et Li/MnO<sub>2</sub><sup>1</sup>. Avec très peu d'auto-décharge, elles fonctionnent sur une large gamme de températures d'utilisation et présentent une durée de vie longue. La tension de la cellule est stable et peut être modulée selon l'application envisagée grâce à la versatilité des liaisons C-F et la teneur en fluor ajustable. Connus principalement comme électrode positive dans des piles, c'est-à-dire des systèmes non rechargeables, les CF<sub>x</sub> ont tout de même démontré de la réversibilité en batterie au sodium<sup>2</sup> et au potassium<sup>3</sup>. Récemment, leur réversibilité en batterie au lithium a été atteinte avec un électrolyte liquide entre 0,5 et 4,8 V mais une forte polarisation est observée.<sup>4</sup>

Dans ces travaux, une batterie Li/CF<sub>x</sub> avec un électrolyte polymère composé du sel LiTFSI dissout dans une matrice de poly(oxyde d'éthylène) (POE) est utilisée. Le matériau d'électrode positive est un graphite fluoré (GF) présentant des liaisons C-F affaiblies (semi-covalentes) et un taux de fluoration F/C de 0,48 avec des résidus d'espèces catalytiques iodées intercalées, résultant de l'atmosphère catalytique utilisée pour la synthèse, à savoir un mélange F<sub>2(g)</sub>, HF<sub>(g)</sub> et IF<sub>5(g)</sub>. Cette batterie démontre de la réversibilité dans la gamme de potentiel 1,5 – 4,2 V avec une polarisation réduite et une bonne tenue en cyclage. (Figure 1) Afin d'observer chaque processus de réduction et d'oxydation, une analyse *ex situ* des matériaux d'électrode par RMN du solide sur les noyaux <sup>19</sup>F a été effectuée après arrêt à différents potentiels de réduction et d'oxydation. Les propriétés électrochimiques sont discutées en relation avec la caractérisation (RMN, EELS) du matériau de cathode.

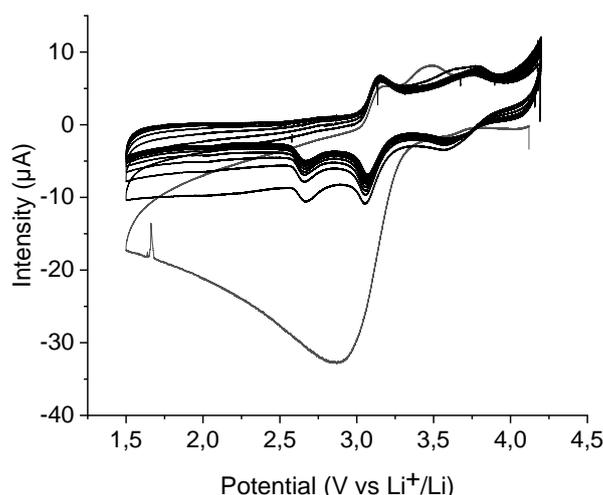


Figure 1 : Voltampérogrammes d'une batterie Li/CF<sub>x</sub> avec électrolyte polymère LiTFSI/POE

## References

1. Q. Zhang *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 22504-22518.
2. Y. Shao *et al.*, *Chem. Mater.*, **2016**, *28*, 1026-1033.
3. H. Yue *et al.*, *J. Energy Chem.*, **2021**, *53*, 347-353.
4. P. Chen *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*, 30576-30582.

# Anodes de carbones durs pour batteries sodium-ion : effet de la pression de pyrolyse sur le matériau et son comportement électrochimique

Loris Raspado, Lucie Speyer, Sébastien Cahen, Sébastien Fontana, Claire Hérold.

Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS - Université de Lorraine, 2 allée André Guinier, 54011 Nancy, France

e-mail: [loris.raspado@univ-lorraine.fr](mailto:loris.raspado@univ-lorraine.fr)

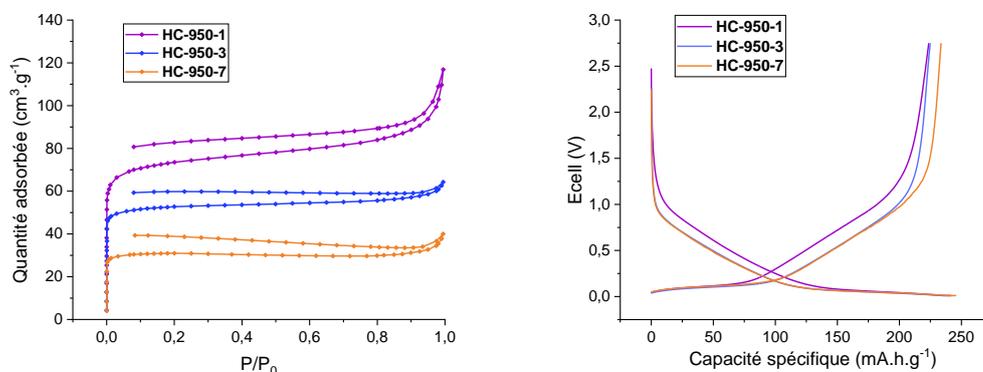
À l'heure où les technologies électriques deviennent de plus en plus énergivores, il est essentiel de développer des méthodes de stockage de l'énergie propres et durables afin de palier à l'utilisation de batteries coûteuses contenant des matériaux dits « stratégiques ». La technologie sodium-ion, déjà étudiée depuis de nombreuses années, représente une alternative fiable afin de constituer un mix énergétique pouvant répondre à la demande mondiale actuelle.

S'il est communément admis que le graphite classiquement utilisé en batterie Li-ion n'est pas compatible avec une bonne insertion du sodium pour des raisons thermodynamiques<sup>1</sup>, l'un des meilleurs candidats comme anode pour les batteries sodium-ion (SIB) reste le carbone dur : un matériau carboné désorganisé et poreux, performant de par son bas potentiel (vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ) et sa capacité massique élevée.

Même si les méthodes d'élaboration de carbones durs à partir de différents précurseurs sont très étudiées, leur comportement en batterie conserve quelques zones d'ombre. En effet, les mécanismes de sorption du sodium sont toujours sujets à débats au sein de la communauté scientifique, car les résultats fournis par les nombreuses techniques d'analyse mises en œuvre dans la littérature sont parfois en contradiction.<sup>2</sup> Par ailleurs, les différentes caractéristiques (texturales, structurales, chimiques) des carbones durs sont le plus souvent interdépendantes, de sorte qu'il est très difficile d'isoler un paramètre seul.<sup>3</sup> Un choix judicieux doit donc être fait concernant les facteurs d'élaboration de ces carbones.

Le travail présenté ici est l'étude de la pression appliquée lors de l'élaboration de carbones durs à partir de saccharose, dont l'effet escompté est une modification de la texture poreuse sans modification majeure de la teneur en carbone. Pour cela des échantillons pressurisés de 1 à 12 bar ont été préparés puis analysés grâce à une approche multitechnique et multiéchelle afin de caractériser au mieux les composés obtenus (Figure 1).

Dans un deuxième temps, ces mêmes matériaux ont été introduits en piles bouton face à une électrode de sodium métallique, puis caractérisés par des méthodes électrochimiques afin de pouvoir établir une corrélation entre les propriétés physico-chimiques des carbones et leur comportement en cyclage.



**Figure 1** : Isothermes d'adsorption  $\text{N}_2$ -77K (gauche) et courbes de cyclage galvanostatique (droite) de carbones durs élaborés à différentes pressions

## Références

1. Y. Li, Y. Lu, P. Adelhelm, M.-M. Titirici, Y.-S. Hu, *Chemical Society Reviews*, **2019**, *48*, 4655.
2. D. Saurel, B. Orayech, B. Xiao, D. Carriazo, X. Li, T. Rojo, *Advanced Energy Materials*, **2018**, *8* (17), 1703268.
3. F. Xie, Z. Xu, Z. Guo, M. Titirici, *Progress in Energy*, **2020**, *2*, 042002.

# Analyse de Cycle de Vie du graphite pour batteries Li-ion

Bénédicte Allard<sup>a</sup>, Mourad Bouzidi<sup>a</sup>, Tristan Carrère<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Tokai COBEX Savoie, Centre R&D, 30 rue Louis Juvet, 69200 VENISSIEUX, France

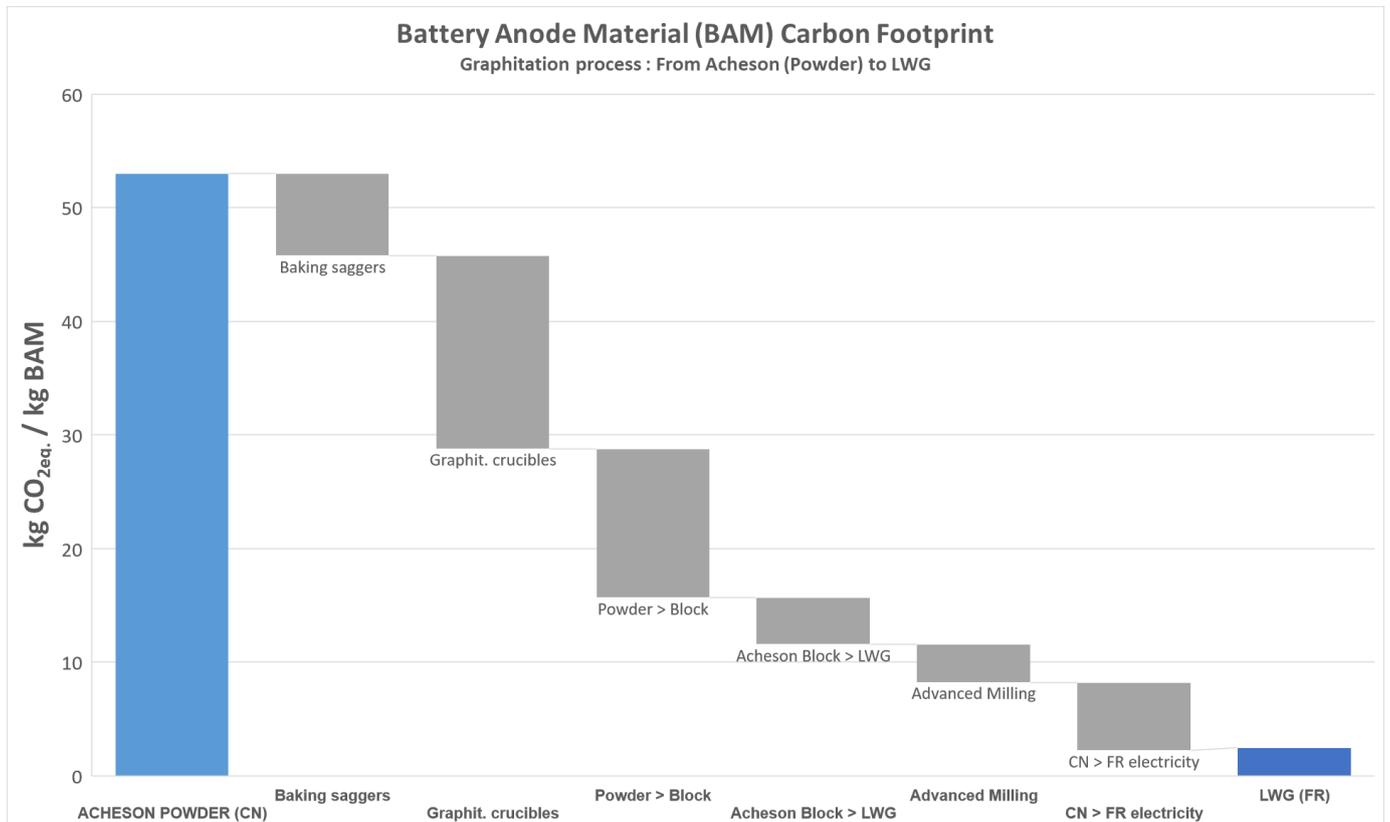
e-mail: [benedicte.allard@tokaicobex.com](mailto:benedicte.allard@tokaicobex.com)

Tokai Cobex Savoie est un producteur de carbones et graphites utilisées comme matériaux massifs dans diverses applications hautes températures : cuves d'électrolyse de l'aluminium, fours électriques à arc pour produire différents métaux et alliages... Depuis quelques années Tokai Cobex Savoie a consacré une grande partie de sa recherche à développer un graphite artificiel pour batteries Li-ion utilisées dans les véhicules électriques européens.

Contrairement au procédé conventionnel qui conserve le matériau à l'état de poudre tout au long des étapes de production, nous avons choisi de développer une route spécifique passant par la mise en forme d'un bloc qui va être traité à haute température (3000°C) avant d'être broyé.

L'Analyse du Cycle de Vie de ce produit a été réalisée et certifiée par une tierce partie (Revue Critique).

Une présentation du procédé de production et de l'Analyse du Cycle de vie sera faite, et la comparaison avec les procédés conventionnels, notamment en ce qui concerne le traitement de graphitisation sera discutée.



**Figure:** Empreinte carbone du produit BAM selon le type de route et le procédé de graphitisation

# Caractérisation de coques graphités pour applications industrielles diverses

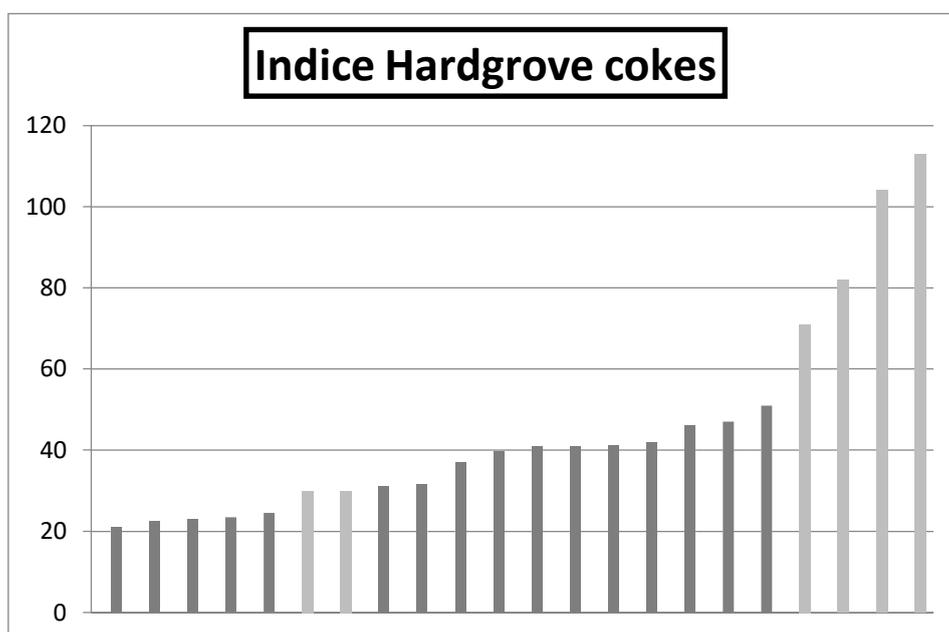
Antoine Borja<sup>a</sup>, Bénédicte Allard<sup>a</sup>, Corinne Exartier<sup>a</sup>, Florent Figura<sup>a</sup>, Xavier Fleury<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Tokai COBEX Savoie, Centre R&D, 30 rue Louis Jovet, 69200 VENISSIEUX, France

e-mail: [antoine.borja@tokaicobex.com](mailto:antoine.borja@tokaicobex.com)

Les coques de pétrole ou de brai sont des matières premières essentielles à la production des graphites artificiels. Ces derniers sont utilisés dans des applications industrielles très variées<sup>1</sup>, que ce soit comme cathodes pour les cuves d'électrolyse de l'aluminium, comme électrodes pour les fours à arc de production de métaux et ferro-alliages, comme spécialités dans des domaines chimiques et hautes températures et comme anodes dans les batteries Li-ion.

Après avoir présenté le procédé de fabrication de ces graphites artificiels, nous nous attacherons à la caractérisation des coques et à leur comparaison vis-à-vis de propriétés essentielles comme l'aptitude à la graphitisation, leur coefficient de dilatation, leur broyabilité. Les techniques de caractérisation utilisées seront exposées et les résultats obtenus seront discutés.



**Figure :** Indice Hardgrove (indice de broyabilité) de coques crus (gris clair) et calcinés (gris foncé)

## Référence

1. Les Céramiques Industrielles, Chapitre 6 Les Matériaux Carbonés, p 187-214, Ed DUNOD, 2013

# Supports carbonés optimisés pour des électrodes de PEMFC durables et performantes

Bryan CARRE<sup>a</sup>, Berke KARAMAN<sup>a</sup>, Nathalie JOB<sup>a</sup>

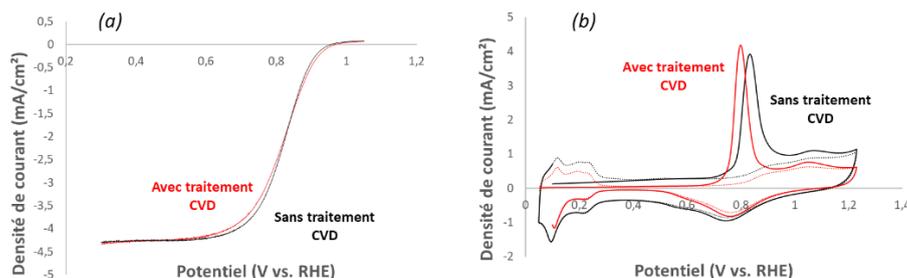
<sup>a</sup> Département de Chemical Engineering - NCE (Nanomaterials, Catalysis, Electrochemistry), Université de Liège, 4000 Liège, Belgique

e-mail : [bryan.carre@uliege.be](mailto:bryan.carre@uliege.be) ; [nathalie.job@uliege.be](mailto:nathalie.job@uliege.be)

La pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC) est un système électrochimique utilisant les réactions d'oxydation de H<sub>2</sub> (HER) et de réduction de O<sub>2</sub> (ORR) pour générer un courant électrique. Cependant, l'ORR est une réaction particulièrement lente cinétiquement rendant nécessaire la présence d'une couche catalytique. Cette dernière est constituée le plus souvent d'un catalyseur métallique (généralement Pt) sous forme de nanoparticules supportées sur un matériau conducteur (carbone) et d'un ionomère (Nafion®). Ici, les xérogels de carbone sont étudiés comme substituts aux noirs de carbone classiquement utilisés comme support carboné dans l'industrie.

Ces gels de carbone sont constitués de nodules sphériques dont la taille est contrôlable via les paramètres réactionnels, ce qui permet un ajustement de la texture poreuse qui n'est pas possible avec les noirs de carbone. Cependant, la surface amorphe des xérogels leur confère une faible résistance à la corrosion dans les conditions de fonctionnement de la pile. Il est cependant possible d'améliorer les performances de ce type de support. Pour ce faire, la surface des xérogels peut être couverte par une couche de carbone graphitique via un dépôt chimique en phase vapeur (CVD). La couche déposée devrait être plus résistante à la corrosion. Une seconde manière de rendre les catalyseurs plus résistants au vieillissement est d'ancrer les nanoparticules métalliques par interaction avec des groupements azotés. La couche sera donc dopée par des atomes d'azote qui auront pour but de promouvoir la dispersion du catalyseur platine et d'accroître la force de liaison support – catalyseur.

Les performances catalytiques des catalyseurs sans et avec dépôt CVD ont été étudiées par voltampérométrie cyclique en présence de N<sub>2</sub>, de O<sub>2</sub> et de CO [Figure 1]. L'activité catalytique massique et spécifique, ainsi que la surface de platine électrochimiquement active (ECSA) de la couche catalytique peuvent être déterminées par ces méthodes. Ainsi, l'ECSA passe de 125 m<sup>2</sup>/g<sub>Pt</sub> pour un xérogel de carbone non traité à 98 m<sup>2</sup>/g<sub>Pt</sub> pour un échantillon traité par CVD. Cependant, les activités spécifiques et massiques augmentent respectivement de 0,114 A/m<sup>2</sup><sub>Pt</sub> à 0,165 A/m<sup>2</sup><sub>Pt</sub> et de 13,6 A/g<sub>Pt</sub> à 15,8 A/g<sub>Pt</sub>, indiquant ainsi que la nouvelle couche de carbone couvrant le xérogel ne dégrade pas les performances catalytiques du matériau. La résistance à la corrosion est à présent évaluée par des tests de vieillissement accélérés. Le dopage des matériaux par l'azote est également en cours.



**Figure 1:** Voltampérométrie cyclique en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M. (a) sous O<sub>2</sub>, à vitesse de balayage de 1 mV.s<sup>-1</sup> et rotation de l'électrode à 1600 rpm, et (b) CO stripping à vitesse de balayage de 20 mV.s<sup>-1</sup>

# Importance du précurseur azoté sur les caractéristiques de catalyseurs Fe-N-C pour PEMFC

Hongxin Ge (a), Kavita Kumar (b), Keyla Teixeira Santos (b), Nicolas Bibent (c), Laetitia Dubau, Frédéric Jaouen (c), Frédéric Maillard (b), Sandrine Berthon-Fabry (a)

<sup>a</sup> MINES ParisTech, PSL University PERSEE - Centre procédés, énergies renouvelables et systèmes énergétiques, CS 10207 rue Claude Daunesse F-06904 Sophia Antipolis Cedex, France.

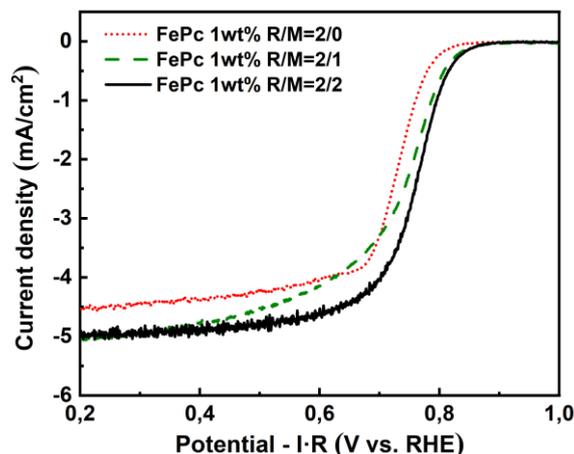
<sup>b</sup> LEPMI, Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

<sup>c</sup> ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, 34273 Montpellier, France

e-mail: [sandrine.berthon-fabry@minesparis.psl.eu](mailto:sandrine.berthon-fabry@minesparis.psl.eu)

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont des dispositifs de conversion d'énergie utilisant de l'hydrogène. La cinétique de la réaction cathodique étant lente, des nanoparticules de platine sont utilisées comme catalyseur mais leur coût représente environ 40% de celui du stack [1]. Afin d'en réduire l'utilisation, pour limiter le coût et l'emploi de matériaux critiques, des catalyseurs à base de métaux non précieux (NPMC) ont été évalués et se sont révélés prometteurs pour les remplacer, en particulier la sous-classe des catalyseurs fer-azote-carbone (Fe-N-C) [2,3]. Dans ces catalyseurs, les sites actifs sont formés d'un atome de fer lié à 4 azotes (Fe-N<sub>4</sub>) où le fer est complexé par des azotes sous forme pyridinique ou pyrrolique.

Dans cette étude nous avons mis en avant l'importance du précurseur azoté sur les caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques du catalyseur en PEMFC. Nous avons synthétisé des catalyseurs Fe-N-C de type aérogel à partir d'hydrogels de résorcinol, formaldéhyde avec ou sans mélamine (apport d'azote dans le bulk) et de phtalocyanine de fer (précurseur de fer présentant des sites pré-existants Fe-N<sub>4</sub>) en utilisant la méthode sol-gel "one pot" suivie d'un séchage supercritique au CO<sub>2</sub> et de post-traitements thermiques (atmosphères N<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>) [3]. Nous montrons que la présence et la teneur en mélamine dans le sol modifie la morphologie des aérogels Fe-N-C, limitent le nombre de nanoparticules de fer en favorisant la formation des sites actifs Fe-N<sub>4</sub> et par conséquent accroissent les performances catalytiques obtenues dans la configuration RDE et en PEMFC.



**Figure :** Courbes de polarisation de catalyseurs contenant différentes quantités de mélamine (0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, saturé O<sub>2</sub>, 1600 rpm, 10 mVs<sup>-1</sup>). R/M est le rapport molaire entre le résorcinol et la mélamine.

## References

1. Thompson S.T. *et al.*, *J. Power Sources*, **2018**, 399, 304
2. Mehmood A. *et al.*, *Nat Catal*, **2022**, **5**, 311–323
3. Ge H. *et al.*, *ACS Catal.* **2023**, 13,2 1149-1163

Ce travail a été soutenu par l'Agence Nationale de la Recherche (projet ANIMA ANR-19-CE05-0039).

# Nouveaux supports carbonés mésoporeux pour catalyseurs de pile à combustible à membrane échangeuse de protons durables

Marie Heitzmann<sup>a</sup>, Eugénie Perrin<sup>a</sup> et Caroline Celle<sup>b</sup>

<sup>a</sup> CEA/DRT/LITEN/DEHT/STP/LCP, 17 rue des martyrs, 38000, Grenoble, France

<sup>b</sup> CEA/DRT/LITEN/DEHT/STB/LM, 17 rue des martyrs, 38000, Grenoble, France

e-mail: [marie.heitzmann@cea.fr](mailto:marie.heitzmann@cea.fr)

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) est une option sérieuse dans de nombreuses applications notamment pour décarboner le secteur du transport. Parmi les obstacles, le coût et la durabilité représentent les deux principaux défis à relever pour réaliser des systèmes de piles à combustible propres, fiables et rentables. Face à ces enjeux environnementaux et économiques, des efforts supplémentaires doivent être déployés pour réduire le chargement des électrodes, développer le processus de recyclage et augmenter la stabilité à long terme<sup>1</sup>. Il est bien connu que le traitement thermique du support catalytique et l'utilisation de carbones mésoporeux ont un impact positif sur la longévité du catalyseur<sup>2 3 4</sup>.

L'objectif de cette étude est de comprendre les mécanismes de dégradation mis en jeu en utilisant des supports carbonés de catalyseurs robustes vis-à-vis de la corrosion afin d'améliorer la durabilité des couches actives de PEMFC. En effet, les PEMFC sont soumises à une perte de performance en fonction du temps en partie due à la perte d'ESCA (surface active électrochimique) des nanoparticules de platine sur supports carbonés à la cathode. Les principaux mécanismes mis en jeu au sein de la couche active cathodique sont la dégradation des nanoparticules de platine par migration, par coalescence, par dissolution électrochimique ou maturation dite d'Ostwald et par corrosion du carbone qui va rapprocher les nanoparticules de platine et diminuer la conduction électrique<sup>5</sup>.

Basée sur une approche matériaux, cette étude s'est déroulée en 3 temps : dans un premier temps, des dépôts de platine ont été effectués sur deux types de carbones mésoporeux (synthèses des catalyseurs par voie polyol). Dans un second-temps, différentes techniques d'analyses physico-chimiques ont été réalisées avec pour objectif de caractériser les structures des catalyseurs synthétisés. Enfin, pour évaluer la durabilité, des montages membrane/électrodes ont été fabriqués pour pouvoir tester les catalyseurs en cellule différentielle, système simulant des conditions réelles de fonctionnement. Après avoir soumis les AMEs (assemblages membranes électrodes) à des ASTs (« Accelerated stress tests », conditions provoquant une dégradation accélérée des couches actives de l'AME), des analyses électrochimiques ont été conduites afin de quantifier et de qualifier la durabilité de chaque catalyseur utilisé.

## References

1. M. Uchida, *Current Opinion in Electrochemistry*, **21**, 209–218 (2020).
2. T. Yoshizumi, H. Kubo, and M. Okumura, *Development of High-Performance FC Stack for the New MIRAI*, SAE International, Warrendale, PA, (2021) <https://www.sae.org/publications/technical-papers/content/2021-01-0740/>.
3. F. Forouzandeh et al., *J. Electrochem. Soc.*, **165**, F3230–F3240 (2018).
4. M. Sakthivel and J.-F. Drillet, *Applied Catalysis B: Environmental*, **231**, 62–72 (2018).
5. J. C. Meier et al., *Beilstein J. Nanotechnol.*, **5**, 44–67 (2014).

# Peut-on mesurer l'activité de catalyseurs Pt/carbone nanostructurés sur électrode à disque rotative ?

Fabien L. Deschamps<sup>a</sup>, Julien G. Mahy<sup>a</sup>, Alexandre F. Léonard<sup>b</sup>, Nathalie Job<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université de Liège, Département de Chemical Engineering – Nanomatériaux, Catalyse, Electrochimie (NCE), Quartier Agora (B6a), Sart-Tilman, allée du 6 août 11, 4000 Liège, Belgique

<sup>b</sup> Université de Liège, CARPOR, Quartier Agora (B6a), Sart-Tilman, allée du 6 août 11, 4000 Liège, Belgique

e-mail : [Nathalie.Job@uliege.be](mailto:Nathalie.Job@uliege.be)

Dans le domaine des piles à combustible de type PEM (Proton Exchange Membrane), les carbones nanostructurés tels que les gels de carbone constituent une alternative intéressante aux noirs de carbone en tant que support de catalyseur. En effet, cette nanostructuration permet un meilleur contrôle des phénomènes de transfert de matière, ainsi que des contacts entre le support et l'ionomère (Nafion®), tout en permettant une excellente dispersion de la phase active (généralement des nanoparticules à base de platine). Ainsi, une taille de pores de l'ordre d'une centaine de nm semble optimale pour le transport de matière dans les électrodes assemblées avec la membrane<sup>1</sup>. Cependant, afin de maintenir la nanostructure interne des supports, ceux-ci doivent être utilisés sous la forme de particules de relativement grande taille (de l'ordre du micron). Par ailleurs, les gels de carbone sont difficiles à broyer de manière homogène à des tailles submicroniques<sup>2</sup>. Par conséquent toutes les caractérisations sont réalisées sur des poudres de carbones poreux dont les particules ont une taille de l'ordre de 1-10  $\mu\text{m}$ .

Cette configuration pose problème notamment pour réaliser la caractérisation des catalyseurs en électrolyte liquide, sur électrode tournante, étape préalable à la fabrication des assemblages membrane-électrodes. Ces caractérisations ont pour but de déterminer notamment la surface active des nanoparticules métalliques (par CO stripping) et l'activité spécifique des catalyseurs, dans une situation exempte de limitations diffusionnelles. Or, si le transfert de matière externe peut être minimisé via la vitesse de rotation de l'électrode, le transfert interne ne peut être éliminé que dans le cas de couches catalytiques minces, avec des chargements en platine faibles. Dans le cas des gels carbonés, il est généralement impossible de travailler avec des couches suffisamment minces, ce qui remet en question les conditions de caractérisation classiques des catalyseurs sur électrode rotative.

L'étude présentée<sup>3</sup> a pour but de vérifier si des mesures précises d'activité restent possible pour des couches épaisses de particules de grande taille ( $\sim 5 \mu\text{m}$ ). Pour ce faire, la réduction de l'oxygène a d'abord été réalisée sur un catalyseur Pt/noir de carbone commercial, sur une couche fine classique et sur une couche épaisse (37 and 370  $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ ). L'impact des limitations diffusionnelles sur les mesures de cinétique a été déterminé. Le même protocole a ensuite été appliqué à un catalyseur supporté sur des particules de gels de carbone poreux de 5  $\mu\text{m}$  (épaisseur de couche  $\sim 15 \mu\text{m}$ , 370  $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Les résultats et calculs montrent que, pour les deux couches épaisses, le courant cinétique devrait être mesuré à un potentiel plus élevé que d'habitude (1.00 or 1.05  $V_{\text{ESH}}$ ) pour éviter les limitations diffusionnelles. La vitesse de balayage devrait également être diminuée à 0.5 ou 1  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  pour diminuer l'impact de la capacité de double couche. Néanmoins, une caractérisation correcte est possible.

## Références

1. N. Job, J. Marie, S. Lambert, S. Berthon-Fabry, P. Achard, *Energy Conversion and Management*, **2008**, 49, 2461-2470.
2. M.-L. Piedboeuf, A.F. Léonard, K. Traina, N. Job, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2015**, 471, 124-132.
3. F.L. Deschamps, J.G. Mahy, A.F. Léonard, N. Job. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2023**, 933, 117279.

# L'impédance électrique d'électrodes hiérarchiques de xérogels de carbone

Cédric J. Gomme, François Chaltin

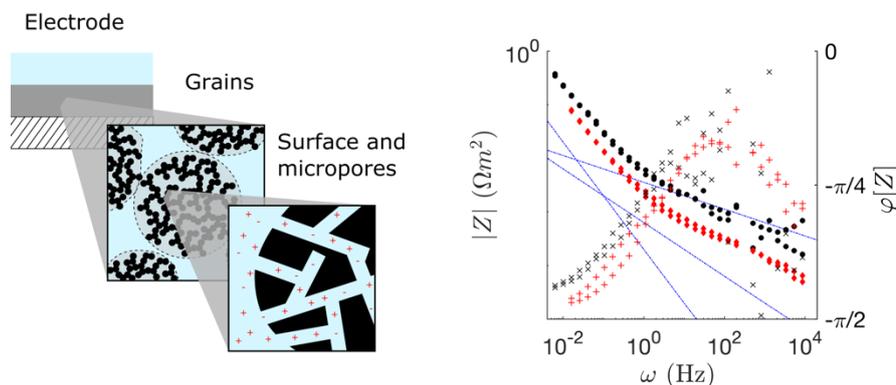
Département de Chemical Engineering, Université de Liège B6A, Allée du Six Août 3, B-4000 Liège, Belgique

e-mail: [cedric.gomme@uliege.be](mailto:cedric.gomme@uliege.be)

Les électrodes utilisées en pratique pour le stockage électrochimique de l'énergie ont souvent une structure hiérarchique. C'est notamment le cas des supercondensateurs à base de xérogels de carbone. A grande échelle la structure de leurs électrodes est celle d'une couche macroscopique homogène. A une échelle intermédiaire, leur structure est celle de grains micrométriques. L'échelle la plus petite est celle du squelette nanostructuré qui constitue les grains. C'est à cette échelle la plus petite, sur la surface mésoporeuse et dans les micropores, que les charges électriques sont stockées, mais leur transport s'opère à toutes les échelles simultanément.

Dans cette communication, nous utilisons des mesures d'impédance électrique en solutions aqueuses de KCl pour étudier expérimentalement et par voie de modélisation le stockage et le transport des charges électriques (ions et électrons) dans ce type de structure<sup>1</sup>. Nous étudions différents xérogels de carbone, synthétisés à différents pH, activés ou non. Nous utilisons par ailleurs l'adsorption de nonane pour boucher sélectivement les micropores pendant la préparation des électrodes, et ainsi distinguer leur contribution de celle des mésopores. Le modèle mathématique utilisé pour analyser les données est basé sur une capacité de double couche pour les surfaces mésoporeuses, et un modèle de Donnan pour les micropores. Le transport des ions est quant à lui modélisé par une équation de Nernst-Planck.

Les mesures d'impédance à basse fréquence présentent un comportement capacitif en  $Z \sim (i\omega)^{-1}$  et montrent que c'est principalement la surface mésoporeuse qui contribue à la capacité des électrodes. Les ions pénètrent peu dans les micropores, et la modélisation permet d'évaluer à  $\sim 70$  meV leur énergie de désolvatation. Les mesures d'impédance à haute fréquence éclairent quant à elles les mécanismes de transport des charges. Un régime asymptotique de type  $Z \sim (i\omega)^{-1/4}$  est observé, qui diffère du régime de Warburg en  $(i\omega)^{-1/2}$  généralement décrit dans la littérature. Cet exposant inhabituel  $1/4$  est dû à la structure hiérarchique des électrodes. Il correspond à un régime dans lequel le transport des ions est limitant simultanément à deux échelles, celle de la couche macroscopique et celle des grains.



**Figure :** Structure hiérarchique des électrodes à base de xérogels de carbone (gauche), et exemple d'impédance électrique mesurée sur une telle électrode imprégnée de deux solutions aqueuses de KCl à 10 mM et 100 mM (droite, noir et rouge). Les symboles pleins sont le module et les croix sont la phase. Les trois droites sont des lois de puissance  $\omega^{-1}$ ,  $\omega^{-1/2}$  et  $\omega^{-1/4}$ .

## References

1. C. Gomme, F. Chaltin, *Electrochimica Acta*, **2022**, 433, 141203.

# Interfaces de carbone fonctionnelles. Mise au point, utilisation et intérêt pour l'électrochimie: du stockage de l'énergie à l'analyse chimique.

Philippe Hapiot <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université de Rennes 1, Institut des Sciences Chimiques de Rennes (MaCSE), CNRS, UMR 6226, Campus de Beaulieu, Bat 10C, 35042 Rennes Cedex, France.

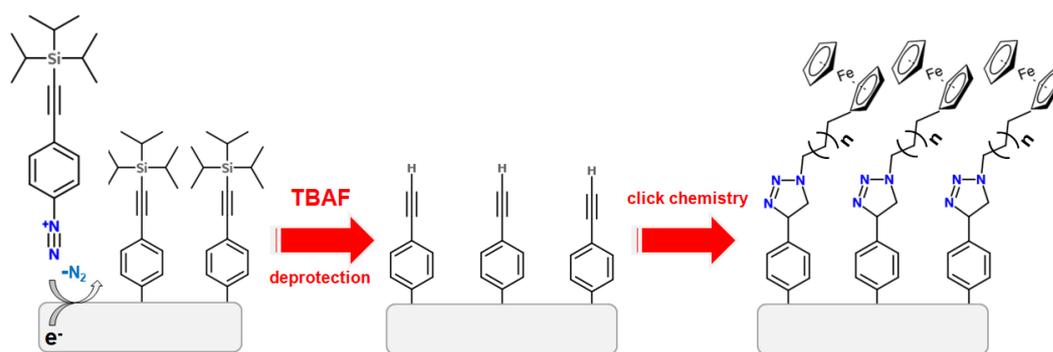
philippe.hapiot@univ-rennes1.fr

Les électrodes en carbone présentent de nombreux avantages pour des applications allant des capteurs bio- ou chimiques à l'électronique moléculaire ou le stockage de l'énergie, telles qu'un faible coût, une inertie chimique, une biocompatibilité et de larges fenêtres de potentiel. Toutefois, elle souffrent souvent de caractéristiques électrochimiques dégradées par rapport celles des électrodes métalliques souvent dues à un mauvais contrôle de leur surface. Obtenir des surfaces fonctionnelles de carbone avec des structures bien ordonnées est donc d'une importance primordiale. Les méthodes électrochimiques permettent de répondre à ces enjeux.

Dans ce contexte, l'électro-greffage de sels d'aryldiazonium aujourd'hui reconnu comme une technique de modification de surface, est bien adapté à la fonctionnalisation de surface des matériaux carbonés.<sup>1</sup> Cette méthode permet l'immobilisation covalente de nombreux types de groupements fonctionnels et sur une grande variété de substrats carbonés grâce à l'électro-génération de radicaux aryles hautement réactifs obtenus par la simple réduction d'un sel de diazonium.<sup>1</sup>

Sur la base de ces concepts, notre équipe a développé différentes méthodes pour obtenir des monocouches denses qui servent de plateformes pour immobiliser des molécules sur divers substrats de carbone avec une sélectivité et des propriétés morphologiques contrôlées.<sup>2,3,4.</sup>

Ces approches ont pu être utilisées avec succès notamment dans le domaine des supercapacités (stockage de l'énergie)<sup>5</sup> ou l'analyse avec la mise au point d'électrode composites pour la bioanalyse.<sup>6</sup>



## Références

1. M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5883-5884.
2. Y.R. Leroux YR, F. Hui, J.-M. Noel, C. Roux, P. Hapiot, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14039-14041.
3. A. Mattiuzzi, I. Jabin, C. Mangeney, C. Roux, O. Renaud, L. Santos, J.-F. Bergamini, P. Hapiot, C. Lagrost, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1130.
4. P. Hapiot, C. Lagrost, Y.R. Leroux, *Current Opinion Electrochemistry*, **2018**, *7*, 103-108.
5. Y. Aceta, Y.R. Leroux, P. Hapiot, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 1704-1710.
6. K. E. Berg, Y. R. Leroux, P. Hapiot, C.S. Henry, *Anal. Chem.* **2021**, *93*, 1304-1309.

# Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>: discriminating the roles of porosity and surface chemistry of carbon electrodes

Elhassan Amaterz<sup>a</sup>, Alicia Gomis-Berenguer<sup>b</sup>, Jesus Iniesta<sup>b</sup>, Conchi Ania<sup>a</sup>

<sup>a</sup> CEMHTI, CNRS (UPR 3079), Université d'Orléans, 45071 Orléans, France

<sup>b</sup> Instituto Universitario de Electroquímica, Universidad de Alicante, 03080 Alicante, Spain

e-mail: [elhassan.amaterz@cnsr-orleans.fr](mailto:elhassan.amaterz@cnsr-orleans.fr)

In a world that urgently needs to redress the balance of energy derived from fossil fuels, an efficient and selective conversion of CO<sub>2</sub> into fuels and chemicals appears as a promising solution. Among different technological approaches, the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>ER) is a versatile strategy to address global climate change by converting excessive CO<sub>2</sub> in the atmosphere into useful feedstocks (e.g., CO, CH<sub>4</sub>, methanol...), which can be further used as building blocks for further chemical and fuel synthesis through current commercial technologies<sup>1</sup>. Main challenges are related to the search for sustainable electrocatalysts with high activity and controlled selectivity towards C2 products. Known electrocatalysts for this reaction are mainly noble metals and metal alloys, but their multiple disadvantages (cost, scarcity, durability) have led research efforts towards exploring metal-free abundant catalysts. In this context, carbon materials have received attention in CO<sub>2</sub>RR field owing to their low-cost, high conductivity, high surface area, sustainability and electrochemical activity<sup>2-4</sup>.

In this study, we report the application of nanoporous carbons with different physicochemical features as cathodes for the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>RR. Our findings show that carbon electrodes with capacity to catalyze the reduction of CO<sub>2</sub> to CO, with faradaic efficiencies of ca. 81% and selectivity of ~60% (i.e., avoiding the formation of hydrogen upon decomposition of the electrolyte). Furthermore, the onset potentials were more favorable (i.e., lower) for hydrophilic carbons. In contrast, hydrophobic carbons showed larger current densities for the reduction of CO<sub>2</sub> than hydrophilic ones, pointing out to the positive effect of low functionalization and large micropore volumes. Overall productions over 6000 mmol CO/g h were obtained with the best carbon cathodes, with CO to H<sub>2</sub> ratios between 50-60 for the most selective carbon electrodes after 6 hours of electrolysis.

We have performed a rational analysis of the electrocatalytic performance of the studied carbons considering their complete characterization, so as to understand the real impact on the faradaic efficiency of products from CO<sub>2</sub> conversion and on the selectivity of the reaction. The practical feasibility of nanoporous carbons for CO<sub>2</sub>RR should take into account two major directions: i) improving the understanding of the factors governing the CO<sub>2</sub>-carbon interactions through exploring the preferential CO<sub>2</sub> adsorption sites on carbon surfaces as potential electroactive sites for the reaction: ii) reporting the electrocatalytic data of different materials considering faradaic efficiencies, production rates and long-term stability and operation performance of the electrodes. In this study, special attention has been paid to the normalization of the electrochemical parameters to allow a proper comparison and screening of porous carbon electrocatalysts.

**Acknowledgments:** The financial support of the European Research Council through a Consolidator Grant (684161) is acknowledged.

## References

1. X. Duan, J. Xu, Z. Wei, J. Ma, S. Guo, S. Wang, H. Liu, S. Dou., *Advanced Materials*, **2017**, 29, 1701784.
2. W. Zhang, Y. Hu, L. Ma, G. Zhu, Y. Wang, X. Xue, R. Chen, S. Yang, Z. Jin, *Advanced. Science*, **2018**, 5, 1700275.
3. S. Jin, Z. Hao, K. Zhang, Z. Yan, J. Chen, *Angewandte Chemie*. **2021**, 133, 20795–20816.
4. S. Messias, M.N. da Ponte, A.S. Reis-Machado, C. **2019**, 5, 83.

# Effet du ratio d'activation dans le processus d'élaboration des carbones activés à l'acide phosphorique via un traitement hydrothermal modifié

Paixan SAMBA<sup>a</sup>, Sébastien SCHAEFER<sup>a</sup>, Benoît CAGNON<sup>a</sup>

<sup>a</sup> ICMN (Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures), UMR 7374 - CNRS, Université d'Orléans, 45071 Orléans, France

E-mail : [paixan.samba@cnrs-orleans.fr](mailto:paixan.samba@cnrs-orleans.fr)

Dans le cadre de ce travail ayant trait à la valorisation de la biomasse lignocellulosique, des résidus agricoles sont utilisés comme matière première pour l'élaboration de carbones poreux par l'usage successif de traitements thermiques en voie-humide (traitement hydrothermal dit HTC) et en voie sèche (pyrolyse). A des fins de comparaison, cette biomasse lignocellulosique, ainsi que ses trois constituants (cellulose, hémicelluloses et lignine) sont traités par HTC à 180 °C durant 24 h. Ce procédé permet la conversion de la biomasse lignocellulosique en hydrochar et a pour but d'augmenter les propriétés texturales (surfaces spécifiques etc.) avant la pyrolyse finale. La comparaison des analyses thermogravimétriques de la matière première, des trois constituants et des hydrochars produits met en évidence une dégradation importante des hémicelluloses lors de l'HTC, tandis que des analyses élémentaires (CHNOS) mettent en évidence l'augmentation du taux de carbone dans les hydrochars par rapport à leurs précurseurs. Ces hydrochars subissent ensuite une activation par de l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ). Les carbones activés (CA) ainsi élaborés ont une surface BET maximale de 1452 m<sup>2</sup>/g (1279 m<sup>2</sup>/g NLDFT). Une optimisation de la voie de synthèse par application d'une HTC en milieu acide (en présence de  $H_3PO_4$ )<sup>1,2</sup> suivie d'un traitement thermique à 800 °C (Figure) permet une amélioration significative des propriétés texturales des carbones finaux (surface BET maximale de 1647 m<sup>2</sup>/g pour 1429 m<sup>2</sup>/g NLDFT). Des ratios d'activations différents sont également étudiés et les résultats comparés à ceux du procédé conventionnel d'activation à l'acide phosphorique. Les carbones poreux ainsi synthétisés sont ensuite utilisés à des fins d'élimination de micropolluants organiques (ex : ibuprofène) en milieu aqueux.

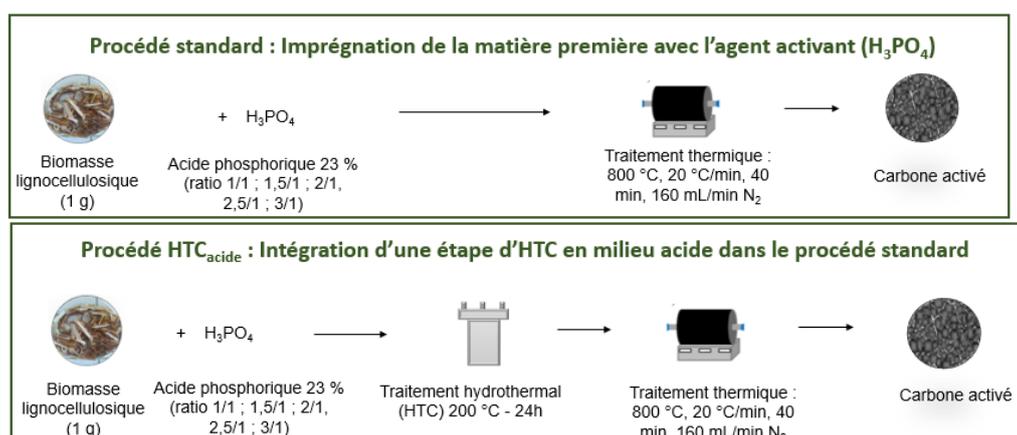


Figure : Schéma des procédés de synthèse des carbones activés avec et sans HTC

## References

1. Quesada Plata, F. E., Ruiz-Rosas, R., Morallon, E. & Cazorla-Amorós, D. Activated Carbons Prepared through  $H_3PO_4$ -Assisted Hydrothermal Carbonisation from Biomass Wastes: Porous Texture and Electrochemical Performance. *ChemPlusChem* **81**, (2016).
2. Hao, W., Björkman, E., Lilliestråle, M. & Hedin, N. Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for  $CO_2$ . *Applied Energy* **112**, 526–532 (2013).

# Déformations induites par adsorption : simulation moléculaire de l'adsorption d'Ar sur un carbone microporeux

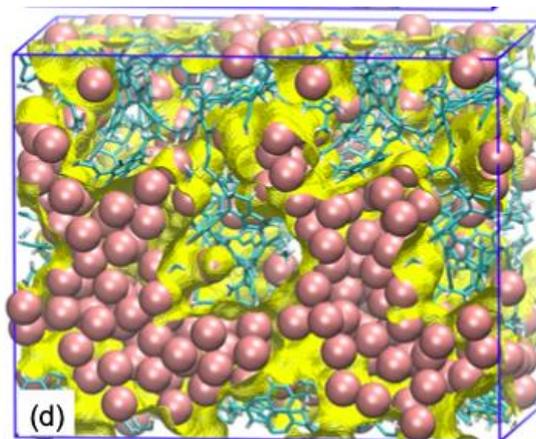
Kévin Potier<sup>a</sup>, Kristina Ariskina<sup>b</sup>, Amaël Obliger<sup>a,b</sup>, Jean-Marc Leyssale<sup>a</sup>

<sup>a</sup> ISM, UMR 5255, Université de Bordeaux, CNRS, Institut Polytechnique de Bordeaux, 345 Cours de la Libération, 33400 Talence, France

<sup>b</sup> LFCR, E2S, UMR 5150, Université de Pau et des Pays de l'Adour, CNRS, TOTAL, 64000 Pau, France

e-mail: [jean-marc.leyssale@u-bordeaux.fr](mailto:jean-marc.leyssale@u-bordeaux.fr)

Longtemps négligées dans les simulations moléculaires de l'adsorption et du transport des fluides dans les carbones microporeux, les déformations de la matrice induites par l'adsorption se sont récemment révélées avoir des effets importants sur les isothermes d'adsorption<sup>1</sup> et les coefficients de diffusion<sup>2</sup>. Nous étudions ici en détail le comportement d'un modèle de carbone microporeux aromatique au rapport atomique H/C=0.5, en équilibre chimique et mécanique avec de l'argon à 243 K sur une plage de pression étendue. Nous montrons que dans ces conditions, le matériau présente une certaine viscoélasticité et que des simulations de centaines de nanosecondes sont nécessaires pour déterminer avec précision les volumes d'équilibre et les quantités adsorbées. Nous montrons également que le fait de négliger les déformations internes de la matrice et le gonflement peut conduire à une sous-estimation de la charge allant jusqu'à 19 (gonflement uniquement) et 28 (gonflement et déformations internes) %. Cela correspond à une augmentation du volume jusqu'à environ 8 % à la plus grande pression considérée (210 MPa), ce qui induit une augmentation d'environ 33 % du volume des pores et de la surface spécifique, via la création de pores supplémentaires, sans pour autant modifier de manière significative la distribution normalisée de la taille des pores. Le gonflement du volume est également rationalisé à l'aide d'un modèle microporomécanique linéarisé bien connu<sup>1</sup>. Enfin, nous montrons que le coefficient d'autodiffusion de l'Ar diminue avec la pression appliquée, en suivant une évolution presque parfaitement linéaire avec le volume libre. D'un point de vue quantitatif, le fait de négliger le gonflement et les déformations internes tend à réduire les diffusivités calculées.



**Figure** : Ar adsorbé dans un carbone microporeux à 243 K et 59 MPa. bleu : C ; rose : Ar, jaune : surface des micropores.

## References (Arial 9)

1. L. Brochard, M. Vandamme, R. J.-M. Pellenq, T. Fen-Chong, *Langmuir* **2012**, 28, 2659–2670.
2. A. Obliger, P.-L. Valdenaire, F.-J. Ulm, R. J.-M. Pellenq, J.-M. Leyssale, *J. Phys. Chem. B* **2019**, 123, 5635–5640.

# Écoulement Moléculaire dans un Nano-silo Réconcilie la Physique Granulaire et la Thermodynamique

Yann Magnin<sup>1</sup>, Emmanuel Villermaux<sup>2</sup>, Roland J.-M. Pellenq<sup>3</sup>

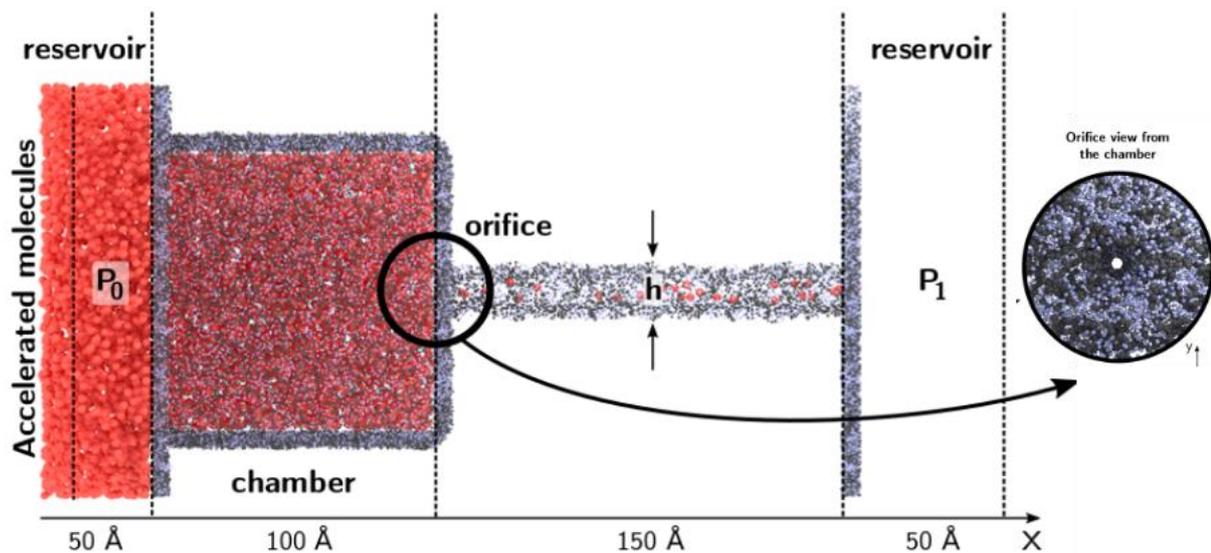
<sup>1</sup> OneTech Upstream, TotalEnergies, CSTJF - Avenue Larribau, 64018 Pau Cedex, France.

<sup>2</sup> Aix Marseille Université, CNRS, Centrale Marseille, IRPHE UMR 7342, Marseille 13384, France.

<sup>3</sup> Epidapo Lab - CNRS / George Washington University, Children's National Medical Center | Children's Research Institute, 111 Michigan Ave. NW | Washington, DC 20010, USA, US et Institut Européen des Membranes, CNRS-U. Montpellier, Montpellier, 34000, France.

e-mail : [roland.pellenq@cnrs.fr](mailto:roland.pellenq@cnrs.fr)

Alors que l'écoulement des fluides dans les milieux macroporeux est bien décrit par la loi de Darcy, cette dernière ne fonctionnant plus pour les pores dans le domaine sub-nanométrique en raison des interactions fluides/solides qui deviennent dominantes. Entre les mondes macro et nano, Il est donc essentiel de comprendre le transport moléculaire dans un système poreux présentant des pores de taille intermédiaire (mésopores) incluant des nano-constrictions car cette topologie poreuse est omniprésente dans les carbones poreux naturels mais aussi pour des systèmes basés sur des matériaux carbonés synthétiques et multi-échelles comme ceux utilisés pour la filtration, le dessalement de l'eau de mer ou encore comme matériaux d'électrodes dans des applications supercondensateurs. Nous montrons tout d'abord, à partir de la dynamique moléculaire, que le méthane supercritique de faible densité qui s'écoule à travers une mésopores ayant une nano-constriction obéit au principe de Bernoulli-Venturi : on observe une chute de pression au passage à travers la constriction, accompagnée d'une augmentation brutale de la vitesse dans la nano-constriction. La « packing fraction » du fluide dans la partie le mésopore en amont de la nano-constriction, augmente avec le gradient de pression et peut-être décrite par l'équation de van der Waals. Nous montrons ensuite que le fluide qui s'écoule à l'entrée de la nano-constriction est étonnamment bien décrit par l'équation de Beverloo pour des écoulements de milieux granulaires denses à travers un orifice (silo), dans laquelle le flux de masse est proportionnel à la racine carrée du gradient de pression. La convolution des comportements de van der Waals dans le mésopore et de Beverloo (au passage dans la nano-constriction) permet alors de retrouver théoriquement l'équation de transport globale du fluide à travers le système (qui devient l'équation de Poiseuille-Darcy pour les faibles gradients de pression), en bon accord avec les simulations atomistiques.



# Développement d'un composite polymère à base de noir de carbone issu de la pyrolyse des pneus usagés : durabilité et propriétés multi-échelles

Catherine Billotte <sup>a,b</sup>, Anny Flory <sup>a</sup>, Edu Ruiz <sup>b</sup>, Laurence Romana <sup>a</sup>

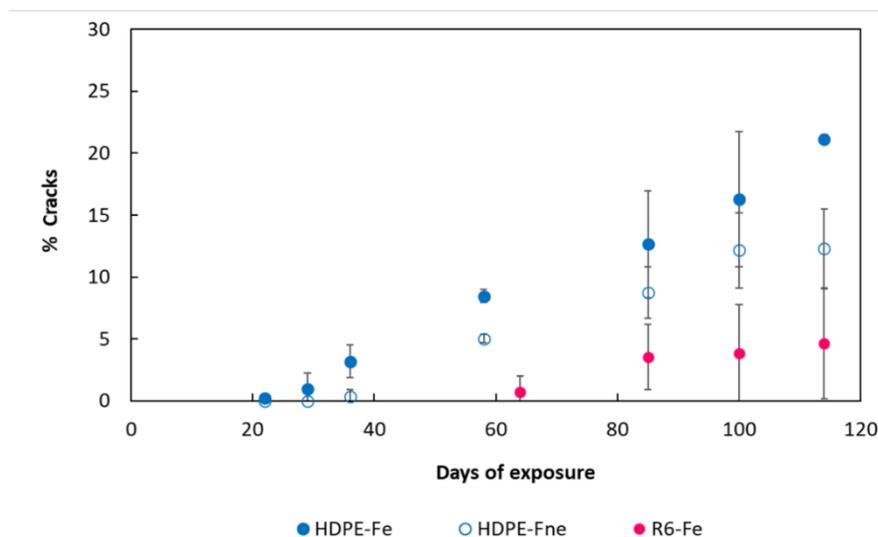
<sup>a</sup> Groupe de Technologie des Surfaces et Interfaces, Université des Antilles, Campus de Fouillole, 97159 Pointe à Pitre Cedex, Guadeloupe, French West Indies

<sup>b</sup> Polytechnique Montréal, Département de Génie Mécanique, C.P. 6079, succ. Centre-Ville, Montréal (Québec), H3C 3A7, Canada

e-mail: [anny.flory@univ-antilles.fr](mailto:anny.flory@univ-antilles.fr)

Cette étude s'inscrit dans l'enjeu mondial du recyclage des pneumatiques usagés. Elle consiste à valoriser le noir de carbone récupéré des pneus usés, un pneumatique en contenant 25-30 wt%. Ce noir de carbone est provient de la pyrolyse sous vide des pneumatiques, un processus de décomposition autothermique, sans effluents, et générant une empreinte carbone négligeable. Le noir de carbone valorisé par pyrolyse peut alors servir de protection UV dans les polymères pour des applications extérieures. Cette étude a pour objectif d'optimiser le noir de carbone de pyrolyse et de réaliser un composite de qualité commerciale pour une application en climat tropical. Le noir de carbone d'origine fossile serait remplacé par du noir de pyrolyse et la matrice polymère est un thermoplastique polyéthylène haute densité (HDPE). Des études de vieillissement accéléré avec exposition UV ont été réalisées sur des composites de différentes compositions en noir de carbone. Des essais mécaniques multi-échelles ont été menés pour étudier l'impact du noir de carbone de pyrolyse sur l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux durant le vieillissement. L'évolution de la topographie des échantillons vieillis ainsi que l'oxydation de la surface et dans l'épaisseur des matériaux ont été étudiées. Ce travail démontre que le noir de carbone recyclé par la pyrolyse sous vide des pneus usés peut effectivement être utilisé pour la protection UV des polymères et des composites.

**Mots clés:** pneus usés, noir de carbone recyclé, HDPE, pyrolyse, photooxydation, vieillissement accéléré, FTIR, propriétés mécaniques multi-échelles



**Figure :** Évolution des fissures en fonction du vieillissement sur la surface exposée aux UV (Fe) et sur la surface non exposée aux UV (Fne) d'échantillons de HDPE (HDPE-Fe, HDPE-Fne) et de composite contenant 6 wt.% de noir de carbone recyclé (R6-Fe).

*Note: pas de fissure sur le R6-Fne.*

# Etude des propriétés tribologiques de carbones issus de la pyrolyse des algues sargasses

Audrey Molza<sup>a</sup>, Thierry Césaire<sup>a</sup>, Philippe Thomas<sup>a</sup>,

<sup>a</sup> GTSI, Université des Antilles, Campus de Fouillole, 97110 Pointe-à-Pitre, France

e-mail : [audrey.molza@univ-antilles.fr](mailto:audrey.molza@univ-antilles.fr)

Les lubrifiants conventionnels sont composés d'une base lubrifiante (huile ou graisse) à laquelle sont ajoutés des additifs conférant des propriétés spécifiques au lubrifiant. Les additifs utilisés pour réduire l'usure et le frottement dans le régime de lubrification limite agissent en formant des tribofilms protecteurs sur les surfaces de frottement par réaction, dans les conditions physico-chimiques de l'interface de glissement, avec les surfaces métalliques [1,2]. L'efficacité de ces additifs moléculaires dépend de la réactivité des surfaces et, par conséquent, de la cinétique de formation du tribofilm. Ils sont par ailleurs néfastes pour l'environnement en raison de la présence de phosphore et de soufre.

Afin de surmonter les limites de ces additifs, de nouvelles stratégies, utilisant des nanoparticules solides comme nano-additifs (graphite, MoS<sub>2</sub>, nitrure de bore) ont été récemment développées [3, 4].

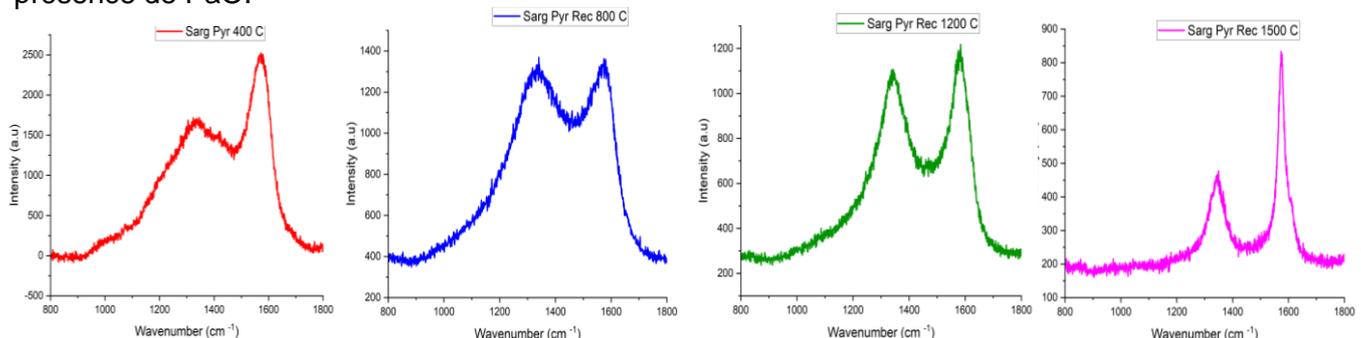
Dans les îles des Caraïbes, l'échouement de tonnes d'algues sargasses se produit régulièrement depuis 2011, générant d'importantes nuisances pour l'environnement et la santé. Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un projet de valorisation des algues sargasses dans le domaine de la lubrification. L'étude porte sur la synthèse d'une nouvelle famille d'additifs carbonés réducteurs de frottement et d'usure par pyrolyse des sargasses. Une attention particulière est portée sur la caractérisation physico-chimique des carbones obtenus après pyrolyse des algues sargasses sous différentes températures (400°C, 800°C, 1200°C et 1500°C) par spectrométrie Raman et microscopie électronique à balayage. Les analyses par spectrométrie Raman révèlent que l'organisation structurale des carbones obtenus augmente progressivement avec l'augmentation de la température de pyrolyse (fig1).

Les propriétés tribologiques de ces différents biochars seuls et en présence d'une huile lubrifiante de type polyalphaoléfine (PaO) sont évaluées à l'aide d'un tribomètre alternatif à géométrie sphère/plan.

Comme pour les additifs moléculaires, le processus de réduction du frottement est associé à la formation d'un tribofilm entre les surfaces en mouvement [3,4]. L'effet de la structure sur les propriétés réductrices de frottement intrinsèques des phases carbonées est étudié.

La topographie, la morphologie et la structure des tribofilms obtenus après frottement, sont déterminées par profilométrie optique, microscopie électronique à balayage et microspectrométrie Raman.

Ces différents résultats sont comparés à ceux obtenus dans le cas de particules de graphite exfolié en présence de PaO.



**Figure :** Spectres Raman collectés sur les carbones issus de la pyrolyse des algues sargasses à 400°C, 800°C, 1200°C et 1500°C.

## References

1. Martin, J.M., Mansot, J.L., Berbezier, I., Belin, M., "Microstructural aspects of lubricated mild wear with zinc dithiophosphate", *Wear*, 107, **1986**, 355-366.
2. Spikes, H., "The history and mechanisms of ZDDP". *Tribol. Lett.*, 17, 3, **2004**, 469-489,
3. Mansot, J.L., Hallouis, M., Martin, J.M. *Colloidal antiwear additives. Part two: Tribological behaviour of colloidal additives in mild wear regime*, *Colloids and Surfaces A*, 75, **1993**, 25-31.
4. Mansot J.L., Martin J.M., Bercion Y., Romana L., *Nanolubrication*, *Brazil. J. of Phys.*, 39, 1, **2009**,

# ENTREE AU G30

## Présentation du laboratoire COVACHIM M2E

Lucie Largitte, Marie-Ange Arsène  
Université des Antilles, 97157 Pointe-à-Pitre Cedex

e-mails : [lucie.largitte@univ-antilles.fr](mailto:lucie.largitte@univ-antilles.fr); [marie-ange.arsene@univ-antilles.fr](mailto:marie-ange.arsene@univ-antilles.fr)

Le laboratoire « Connaissance et Valorisation : Chimie des Matériaux, Environnement, Energie » COVACHIM-M2E, de l'Université des Antilles est situé sur le campus de Fouillole à l'UFR Sciences Exactes et Naturelles, en Guadeloupe. Il est dirigé par le Professeur Marie-Ange Arsène. Il compte quatorze enseignants chercheurs titulaires, un personnel technique ainsi que six doctorants.

Les travaux développés au sein du laboratoire ont pour thème commun l'élaboration de matériaux à partir des ressources naturelles tropicales. L'utilisation de résidus lignocellulosiques issus de l'industrie agricole et agro-alimentaire locale permet d'obtenir des matériaux à forte valeur ajoutée.

Ainsi l'activité de recherche du laboratoire COVACHIM-M2E se développe autour de 4 grands axes, les uns pouvant alimenter les autres :

- **Axe 1** : Les matériaux poreux pour la dépollution
- **Axe 2** : Les composites renforcés par des fibres végétales (à matrice cimentaire (CFVC) ou polymère)
- **Axe 3** : La connaissance et la valorisation des agro-ressources dans les domaines de l'agro-alimentaire et de la santé - Qualification des produits agro-transformés
- **Axe 4** : Eco-matériaux enrichis en principes actifs issus de la biodiversité pour la construction et la lutte anti-vectorielle..

# Développement d'électrodes en carbone, dérivées d'algues *Sargasse* pour la deionization capacitive

Yeray Álvarez-Galván<sup>a,b</sup>, Léa Zozo<sup>a</sup>, Élodie Oxybel<sup>a</sup>, Marckens Francoeur<sup>a</sup>, Corine Jean-Marius<sup>a</sup>, Nicolas Brehm<sup>b</sup>, Ulises J. Jáuregui-Haza<sup>c</sup>, Sarra Gaspard<sup>a</sup>, Christelle Yacou<sup>a</sup>

<sup>a</sup> COVACHIM M2E, Université des Antilles, Campus de Fouillole, 97110 Pointe-à-Pitre, France

<sup>b</sup> NBC SARL Company, 8, Rue Saint Cyr, résidence Océane - Apt n°5 – 97300, Cayenne

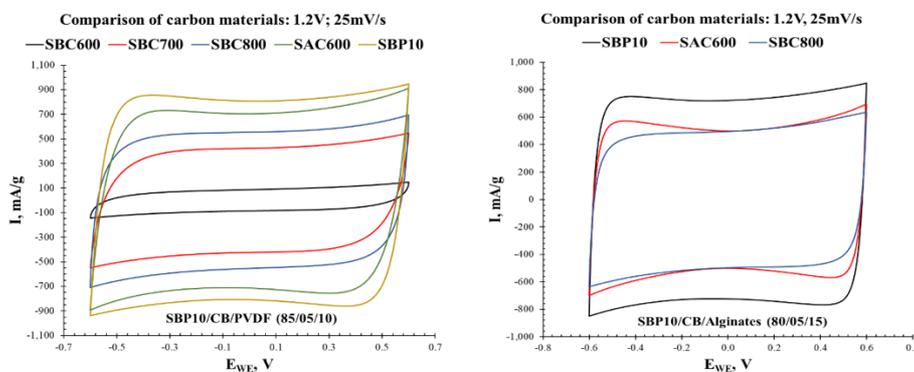
<sup>c</sup> Instituto Tecnológico de Santo Domingo (INTEC), Dominican Republic

e-mail: [christelle.yacou@univ-antilles.fr](mailto:christelle.yacou@univ-antilles.fr)

Les échouements récurrents d'algues *Sargasse spp.* affectant le littoral caribéen depuis 2011 sont devenus des enjeux environnementaux, économiques et sanitaires majeurs<sup>1</sup>. L'objectif de ce travail est de transformer ces nuisances végétales en matière active carbonée pour la synthèse d'électrodes poreuses adaptées au dessalement de l'eau par déionisation capacitive (CDI).

Ainsi, des biochars (SBC) et des charbons actifs (SAC) dérivés de *Sargasses spp.* ont été (i) synthétisés par pyrolyse thermique (ii) caractérisés puis (iii) mis sous forme d'électrodes. Les algues activées chimiquement et pyrolysées à différentes températures ont donné lieu à des échantillons de SAC présentant des surfaces spécifiques allant jusqu'à 1761 m<sup>2</sup>/g. Pour les biochars (algues simplement pyrolysées), les meilleures surfaces spécifiques s'élevaient à 960 m<sup>2</sup>/g, en faisant varier la température de pyrolyse de 600°C à 800°C. L'analyse des propriétés de surface de ces matériaux a mis en évidence des groupements chimiques bien distincts pouvant par la suite impacter leurs performances électrochimiques. Les électrodes ont été mises en forme sur des collecteurs en graphite par tape-casting en utilisant deux types de liants : le fluorure de polyvinylidène (liant fluoré conventionnel) et des alginates (liant vert original pouvant lui même être extrait de ces algues).

Afin d'évaluer l'utilisation potentielle de ces électrodes dans des applications électrochimiques notamment en CDI, des analyses de voltamétrie cyclique (CV), de charge/décharge galvanostatique (GCD) et de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été effectuées (figure 1). Ces études ont révélé que les électrodes de SAC préparées avec le liant PVDF posaient un problème de mouillabilité rendant leur utilisation difficile mais envisageable. Dans le cas des électrodes à base d'alginates, les essais ont montré : une meilleure mouillabilité, une signature électrochimique capacitive avec des valeurs de capacités comparables à celle de la littérature (~ 43 F/g), même si la tenue mécanique de ces dernières reste un point à améliorer. Enfin, les essais préliminaires en cellule de dessalement CDI seront présentés dans le cadre de ce travail.



**Figure 1 :** Comparaison d'électrodes préparées avec du PVDF (gauche) et des alginates (droite) [CV : fenêtre de potentiel 1,2 V, vitesse de balayage de 25 mV·s<sup>-1</sup> et une solution de NaCl 1M]

## References

1. D. Devault et al., Journal of Applied Phycology, **2021**, 33, 567–602

# Élimination d'antibiotiques par adsorption et ozonation catalytique par des charbons actifs magnétiques préparés à partir d'algues *Sargassum sp.*

Marckens Francoeur<sup>a,b,\*</sup>, Christelle Yacou<sup>a</sup>, Eddy Petit<sup>c</sup>, Dominique Granier<sup>d</sup>, Valérie Flaud<sup>d</sup>, Sarra Gaspard<sup>a</sup>, Stephan Brosillon<sup>c</sup>, André Ayrat<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratory COVACHIM-M2E, EA 3592 Université des Antilles, BP 250, 97157 Pointe-à-Pitre, Cedex, Guadeloupe

<sup>b</sup> URE, Université d'État d'Haïti, Port-au-Prince, Haïti

<sup>c</sup> Institut Européen des Membranes, IEM – UMR 5635, ENSCM, CNRS, Univ Montpellier, Place Eugène Bataillon, Montpellier, France

<sup>d</sup> Institut Charles Gerhardt Montpellier, ICGM – UMR 5253, CNRS, ENSCM, Univ Montpellier, 1919 route de Mende, Montpellier, France

e-mail : [Marckens.Francoeur@etu.univ-antilles.fr](mailto:Marckens.Francoeur@etu.univ-antilles.fr)

Cette étude a été réalisée afin de déterminer les conditions optimales pour la préparation de charbons actifs magnétiques (CAMs) à partir d'algues *Sargassum sp.* qui seront utilisés à la fois comme adsorbants et supports catalytiques. Le couplage de l'adsorption et de l'ozonation catalytique pour l'élimination et la dégradation des antibiotiques a été mis en œuvre et la réalisation de plusieurs cycles d'utilisation a permis d'évaluer l'efficacité et la stabilité de ces CAMs. Le CAM préparé par la méthode de post-imprégnation (charbon actif à base de *Sargassum sp.* +  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  pyrolysé à 200 °C pendant 120 minutes) a montré une meilleure capacité d'adsorption que le CAM préparé par la méthode de pré-imprégnation (*Sargassum sp.* +  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  pyrolysé à 664 °C pendant 65 minutes) pour une solution mixte d'antibiotiques (respectivement 95,3 mg g<sup>-1</sup> pour la tétracycline (Tc), 48,3 mg g<sup>-1</sup> pour la pénicilline (Pen) et 13,4 mg g<sup>-1</sup> pour l'érythromycine (Ery), après 3 cycles d'utilisation). L'évaluation de la dégradation sous ozone après saturation du CAM par adsorption a par ailleurs montré une meilleure dégradation après 3 cycles de réutilisation. Elle est supérieure à 96% pour l'Ery, et à 99% pour le Tc et le Pen pour le CAM préparé par la méthode de pré-imprégnation. Les propriétés physicochimiques des matériaux préparés ont été déterminées par différentes techniques, en particulier la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS), l'analyse des groupes acido-basiques de surface par la méthode de Boehm, l'analyse des pores et la mesure de la surface spécifique (en utilisant la méthode Brunauer-Emmett-Teller) par adsorption d'azote, la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse thermogravimétrique (TGA). Cette étude a montré que l'utilisation de la sargasse est donc prometteuse pour la préparation de CAMs biosourcés efficaces pour l'élimination des polluants organiques des eaux polluées.

# Carbon materials for chlordecone contaminated water treatment and its sequestration in soils

Sarra Gaspard<sup>a</sup>, Ronald Ranguin<sup>a</sup>, Axelle Durimel<sup>a</sup>, Sandro Altenor<sup>a</sup>, Perrine Stephan, Matthieu Delannoy<sup>b</sup>, Guido Rychen<sup>b</sup>, Christelle Yacou<sup>a</sup>

<sup>a</sup> COVACHIM M2E, Université des Antilles, Campus de Fouillole, 97110 Pointe-à-Pitre, France

<sup>b</sup> Université de Lorraine-INRA URAFPA, 54500 Vandoeuvre-lès-Nancy

e-mail: [sarra.gaspard@univ-antilles.fr](mailto:sarra.gaspard@univ-antilles.fr)

From the 1960s to the 1990s, the large-scale production of banana in the French West Indies required an intensive use of chlorinated pesticides, such as chlordecone (Kepone), resulting in the diffuse contamination of soils and surface waters in the banana-producing areas<sup>1</sup>. It is now a challenge to find local adsorbents for the sustainable management of water treatment plants and for CLD sequestration in soil in order to limit impregnation through food consumption. Another environmental issue in the French West Indies is related to massive and irregular arrivals of *Sargassum spp.* These events cause negative economic impacts since they affect tourism economy<sup>2</sup>. In this paper, the adsorption of chlordecone (CLD) on activated carbons (ACs) prepared from sugar cane bagasse is studied, aiming to understand the mechanism of CLD adsorption on the AC surface. It is proposed that chlordecone adsorption mechanism onto ACs is mainly governed by interaction with carboxylic groups<sup>3</sup>. The use of biochars (BC) and activated carbons (AC) as a way to sequester pollutants such as CLD in soil is as well studied. AC and BC are prepared from different biomass, *sargassum spp.*, coconut shells<sup>4</sup>. BCs result from pyrolysis of biomass, they can further on be activated by physical or AC can be prepared by chemical activated, involving a first step where the precursor is impregnated followed by a pyrolysis. The aim of the second part of his study is to study CLD environmental availability in soils using BC and AC<sup>5</sup>. CLD transfer is as well assessed via *in vitro* bioaccessibility assay and an *in vivo* relative bioavailability assay using piglets<sup>6</sup>. As well, the effect on CLD sequestration of various particle sizes and of the amendment rate Sargassum BC and AC on the CLD environmental availability in Nitisol and Andosol is studied<sup>7</sup>.

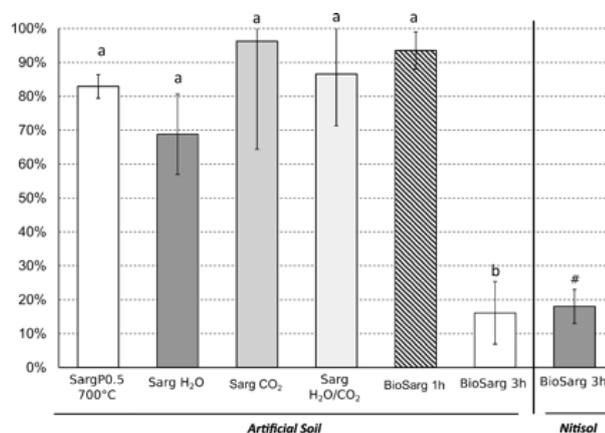


Figure 1. CLD availability in artificial soil and Nitisol.

## References

- <sup>1</sup>Y.-M. Cabidoche, R. Achard, P. Cattan, C. Clermont-Dauphin, F. Massat, J. Sansoulet, Environ. Pollut. 157, **2009**, 1697–1705
- <sup>2</sup>J.P. Maréchal, C. Hellio, C. Hu, Remote Sens. Appl. Soc. Environ. 5 **2017** 54–63.
- <sup>3</sup>A. Durimel, S. Altenor, R. Miranda-Quintana, P. Dumesnil, U. Jauregui-Haza, R. Gadiou, S. Gaspard. **2013**. Chemical engineering journal, 229, 239-249.
- <sup>4</sup>Ranguin, R., Jean-Marius, C., Yacou, C., Gaspard, S., Feidt, C., Rychen, G., Delannoy, M. Environmental Science and Pollution Research, **2020**, 27 (33), pp. 41093-41104.
- <sup>5</sup>R. Ranguin, M. Delannoy, C. Yacou, C. Jean-Marius, C. Feidt, S. Gaspard, Journal of Environmental Chemical Engineering, **2021**, 9 (4),
- <sup>6</sup>Feidt C., El Wanny N, Ranguin R., Gaspard S., Baroudi M., Yacou C, Rychen G, Delannoy M. Environmental Geochemistry and Health, **2021**
- <sup>7</sup>P. Stephan, Y. Le Roux, S. Gaspard, F. Michaux, Cyril Feidt, et al. Environmental Science and Pollution Research, **2022**,

# Compilation des résultats pour l'assainissement d'une eau contaminée en métaux lourds par des matériaux carbonés

Lucie Largitte<sup>a</sup>, Mylena Robertin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université des Antilles, Laboratoire COVACHIM M2E

e-mail : lucie.largitte@univ-antilles.fr

Les charbons actifs, les charbons et les biochars sont classiquement utilisés pour éliminer les métaux lourds contenus dans l'eau. Le mode d'élimination du métal lourd, la quantité de métaux lourds adsorbée, la facilité avec laquelle ceux-ci sont adsorbés dépendent de la paire adsorbant-adsorbat en jeu. La figure 1 présente les différents modes d'élimination des métaux lourds par les matériaux carbonés.

Lors de l'étude de l'assainissement de l'eau par les matériaux carbonés, le travail de recherche se décompose généralement en cinq parties pour un adsorbant donné :

- L'étude de la cinétique d'élimination où l'on étudie la quantité de métaux lourds adsorbée en fonction du temps
- L'étude de l'équilibre d'adsorption où l'on étudie la quantité de métaux lourds adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration de métaux lourds restant à l'équilibre dans la solution.
- L'étude des différents paramètres pouvant influencer les résultats d'adsorption à savoir :
  - o L'influence de la température
  - o L'influence de la dose de matériaux carbonés
  - o L'influence du pH initial de la solution de métaux lourds
  - o L'influence de la force ionique dans la solution de métaux lourds
  - o L'influence de la salinité de la solution de métaux lourds
  - o L'influence de la présence d'acides humiques dans la solution de métaux lourds
  - o L'influence de la présence d'autres métaux lourds
- L'étude du recyclage du matériau carboné
- La capacité à prédire les résultats d'adsorption pour la paire adsorbant/adsorbat dans des conditions opératoires différentes.

Les résultats obtenus pour la cinétique sont ensuite fittés à des modèles cinétiques, le pseudo ordre 1, le pseudo ordre 2, ce qui permet de déterminer la constante de vitesse du processus d'élimination. Plus celle-ci est grande et plus l'élimination du métal lourd est facile.

Les résultats obtenus pour l'équilibre sont ensuite fittés à des isothermes modèles, Langmuir, Freundlich, Langmuir Freundlich ce qui permet d'obtenir la constante d'équilibre du processus d'élimination. Plus celle-ci est grande et plus la quantité de métal lourd adsorbée à l'équilibre se rapproche de la quantité maximale adsorbable à la monocouche.

Ces constantes de vitesse et d'équilibre ont été compilé et comparé pour plusieurs adsorbants et plusieurs adsorbats.

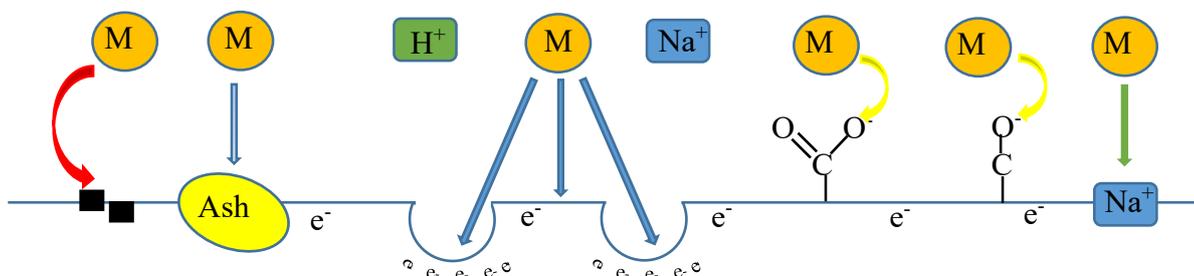


Figure 1 : Les types d'assainissement d'une eau polluée en métaux lourds (M) par les matériaux carbonés

## Références

1. Abdul Ahad Khan et al, Chemosphere, Volume 316, 137826 (2023)
2. Lagergren S., Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar 24, 1–39. (1898)
3. Langmuir I., J. Am. Chem. Soc. 40, 1361–1403 (1918)

# Prédiction électrothermodynamique des émissions de CO<sub>2</sub> et de CO lors de l'électrolyse de l'aluminium dans une perspective de décarbonisation métallurgique

Philippe OUZILLEAU<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Materials Engineering department, McGill University, Canada

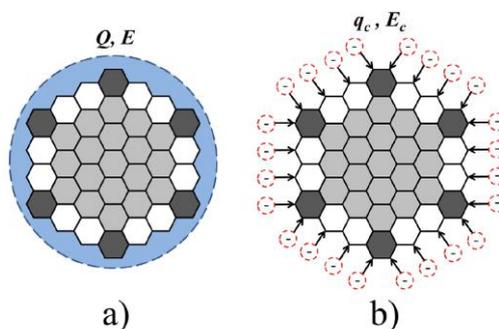
E-mail : [philippe.ouzilleau@mcgill.ca](mailto:philippe.ouzilleau@mcgill.ca)

La production industrielle de l'aluminium se base sur le principe électrochimique élémentaire qu'il est possible d'extraire l'aluminium métallique d'un cristal d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) au sein d'une cellule d'électrolyse haute température (~1000°C) en combinant le pouvoir réducteur intrinsèque des carbones graphéniques (par exemple, les cokes pétrochimiques) et un flux important d'énergie électrique (~15 000 kWh par tonne d'aluminium<sup>1</sup>). Il est connu<sup>2</sup> qu'une hausse de la tension d'électrolyse dans la cellule diminue la demande en carbone du procédé (ce dernier se présentant sous la forme d'anodes de carbone turbostratique). Deux réactions électrochimiques gouvernent le processus de réduction primaire de l'alumine en aluminium; primaire signifiant ici que les produits initiaux de l'électrolyse n'ont pas encore subi de transformations chimiques ou électrochimiques secondaires lors de leur transport dans la cellule.



Sous haute tension d'électrolyse, la Réaction 1 est dominante et consomme (théoriquement) ~330 kg de carbone par tonne d'aluminium produit. À basse tension, la Réaction 2 est favorisée et consomme ~660 kg de carbone par tonne d'aluminium. Le problème à résoudre consiste à harmoniser la prédiction par la thermodynamique traditionnelle<sup>3</sup> que la Réaction 2 devrait être en tout temps le processus dominant dans la cellule (qu'importe la tension d'électrolyse) et la réalité empirique qui s'oppose à cette prédiction. De plus, le monoxyde de carbone est un contributeur indirect<sup>4</sup> au réchauffement climatique dont l'impact relatif est approximativement le double de celui du CO<sub>2</sub>. Il existe donc un intérêt industriel pour modéliser la consommation primaire de carbone en fonction de la tension d'électrolyse dans le but éventuel de minimiser les émissions globales de gaz à effet de serre du procédé.

Le présent modèle<sup>3</sup> développe une nouvelle approche théorique pour cette interaction sur la fondation de principes électrochimiques simplifiés du carbone et de la thermodynamique (formalisme électrothermodynamique). Le formalisme suppose que le potentiel chimique des cristallites graphéniques de l'anode de carbone peut être modifiée par la capture d'une densité de charge  $Q$  sous une tension d'électrolyse  $E$  (Figure 1a). Le ratio  $Q/E$  est calculé par une approche effective de capture de charge  $q_c$  (généralisant un potentiel électrochimique  $E_c$ ) qui est intrinsèque à la structure anodique (Figure 1b).



**Figure 1** : Approche électrothermodynamique modélisant le ratio charge/potentiel ( $Q/E$ ) durant l'électrolyse de manière effective par la réduction d'un graphène générant un ratio  $q_c/E_c$

## Références

1. W. Cai et al., *Energy Policy*. **2009**, 37, 2283.
2. J. Thonstad, *J. Electrochem. Soc.* **1964**, 111, 959.
3. P. Ouzilleau et al., *Electrochimica Acta*. **2018**, 259, 916.
4. O. Badr, S.D. Probert, *Applied Energy*. **1995**, 50, 339.

# Matériaux de carbone 2D (< 10 nm), riches en C-sp<sup>3</sup>, éventuellement hydrogénés : un bilan

Fabrice Piazza

<sup>a</sup> Pontificia Universidad Católica Madre y Maestra, Santiago de los Caballeros, République Dominicaine

fpiazza@pucmm.edu.do

Alors que le graphène a occupé le devant de la scène dans la recherche sur les matériaux nanocarbonés depuis son isolement en 2004, les matériaux 2D que sont les films de carbone d'une épaisseur nanométrique dans lesquels au moins une partie des atomes de carbone sont hybridés sp<sup>3</sup> (sp<sup>3</sup>C2D), n'ont pas suscité un tel intérêt. Ces matériaux sont le carbone amorphe (hydrogéné ou non), le diamant nanocristallin (NCD), le graphane, les diamanes et les diamanoïdes (Figure). Cependant, en raison de leur composition, de leur structure, de leurs propriétés physiques et chimiques et de leurs méthodes de fabrication dont certaines sont compatibles avec l'industrie des semi-conducteurs, ces nanomatériaux présentent des caractéristiques compétitives qui devraient être prises en compte pour le développement de futures technologies durables se basant sur des matériaux 2D<sup>1-2</sup>. Les principales applications potentielles incluent les matériaux hôtes pour l'émission de photons uniques, les matériaux structuraux pour les dispositifs nano-électromécaniques (diamanoïdes, diamane, NCD), les matériaux diélectriques à faible constante diélectrique et conductivité thermique très élevée pour les interconnexions métalliques des puces électroniques, les matériaux à large bande interdite pour les transistors (diamanoïdes), les revêtements de protection pour la technologie des disques durs (NCD, diamanoïdes) et les résonateurs de très haute fréquence pour les télécommunications (diamane). L'intérêt du carbone amorphe dans certaines applications pourrait diminuer au profit des diamanoïdes, si ces derniers peuvent présenter une stabilité thermique appropriée. Au cours des quatre dernières années, le domaine des sp<sup>3</sup>C2D a connu diverses percées importantes, notamment la synthèse de couches continues de NCD, de carbone amorphe monocouche (MAC) ainsi que de diamant 2D (diamanes et diamanoïdes). Ces avancées ont complété les réalisations plus anciennes obtenues dans le domaine des films de carbone amorphe tétraédriques, qui sont utilisés dans la technologie des disques durs depuis de nombreuses années et qui ont été explorés en tant que matériaux diélectriques à faible constante diélectrique pour les puces électroniques. L'objectif de cette conférence est de fournir un aperçu des principales avancées dans la synthèse de films riches en C-sp<sup>3</sup> dont l'épaisseur est inférieure à 10 nm. Les principales propriétés physiques et applications (existantes ou potentielles) de ces matériaux seront également mises en avant. Finalement, la conférence se terminera par quelques perspectives.

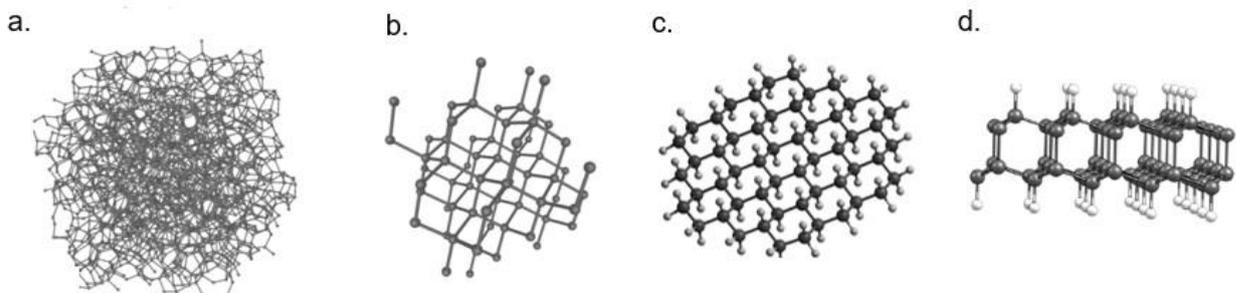


Figure : Matériaux de carbone 2D, riches en C-sp<sup>3</sup> :  
(a) carbone amorphe ; (b) diamant nanocristallin ; (c) graphane ; (d) diamane.

## Références

1. F. Piazza, M. Monthieux, *C: J. Carbon Research*, **2021**, 7(2), 30 (1-6).
2. F. Piazza, M. Monthieux, P. Puech, *Carbon Trends*, **2022**, 9, 100219.

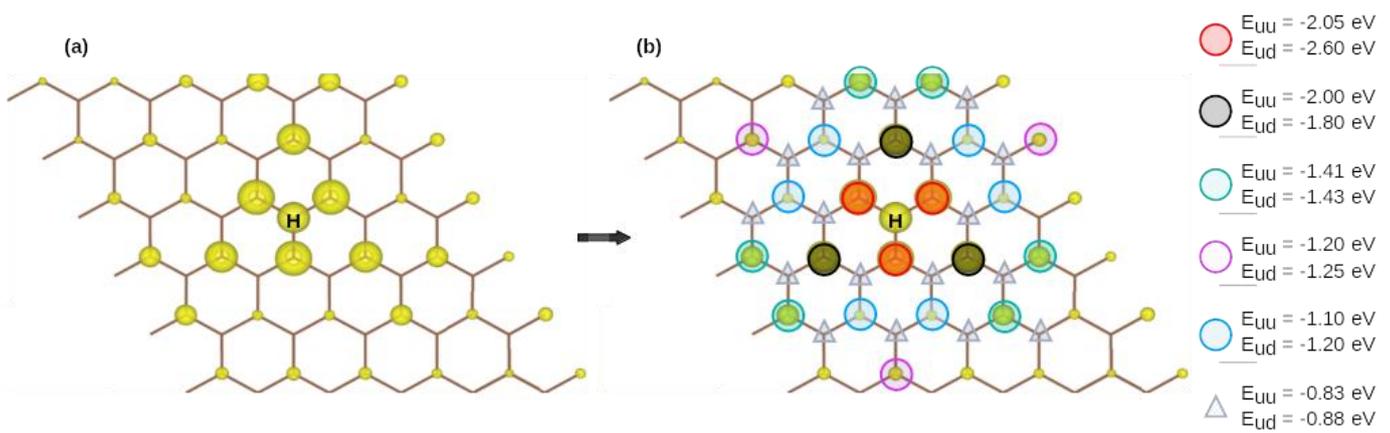
# Études théoriques de l'hydrogénation du graphène monocouche et bicouche

Noeliarinala Felana Andriambelaza<sup>a</sup>, Cédric Crespos<sup>a</sup>, Jean-Marc Leyssale<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux - CNRS UMR 5255, 351 cours de la libération, 33405 TALENCE cedex, France

e-mail: [noeliarinala-felana.andriambelaza@u-bordeaux.fr](mailto:noeliarinala-felana.andriambelaza@u-bordeaux.fr)

La préparation de feuillets de carbone  $sp^3$  - graphane et diamane par hydrogénation de mono et double couches de graphène - et notamment d'hybrides  $sp^2/sp^3$ , pourrait permettre la réalisation de nouveaux nanomatériaux aux propriétés électroniques originales et contrôlées. L'hydrogénation par la technique du filament chaud a permis récemment la synthèse du diamane<sup>1</sup>. Cependant, l'optimisation des conditions de synthèse de ces matériaux nécessite une meilleure compréhension des différents mécanismes réactifs conduisant à l'hydrogénation (tels que l'adsorption, la désorption et la migration de H) et à la production de graphane et de diamane sans défauts. Dans ce travail, nous utilisons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour étudier le mécanisme d'hydrogénation, de la première adsorption de H à l'hydrogénation complète. À l'aide de la méthode Nudged Elastic Band nous avons calculé les profils énergétiques correspondants à l'adsorption successive de plusieurs atomes d'hydrogène, de part et d'autre de mono et bicouches de graphène. Nous avons constaté que l'adsorption d'un seul atome d'hydrogène sur le graphène présente une barrière d'énergie plus élevée que l'adsorption d'un dimère d'hydrogène. Nous avons également observé que la stabilité du second H adsorbé dépend fortement de la distribution de la densité de spin. Cette dernière est fortement liée à la symétrie du système. Pour établir une relation générale entre la densité de spin et l'énergétique de l'adsorption d'atomes H sur le graphène, la densité de spin correspondant à une plus grande couverture d'atomes H est prise en compte. Ce travail est également étendu au cas du graphène bicouche avec un empilement AA et AB, permettant de conduire à la formation du diamane.



**Figure :** (a) Densité de spin après adsorption d'un atome d'hydrogène sur le graphène. (b) Énergie d'adsorption du second atome d'hydrogène sur différents sites.  $E_{uu}$  correspond à l'énergie d'adsorption pour deux H attachés au sommet tandis que  $E_{ud}$  dénote celle des configurations avec un H adsorbé en haut et un H en bas.

## Référence

1. Piazza, F., Cruz, K., Monthieux, M., Puech, P., and Gerber, I. (2020). Raman evidence for the successful synthesis of diamane. *Carbon*, 169, 129-133.

# Electropolymérisation du polypyrrole sur graphène CVD et graphène épitaxié pour le développement de capteurs environnementaux

Yves Pain<sup>a,b</sup>, Mohamed-Ramzi Ammar<sup>a</sup>, Jimmy Nicolle<sup>a</sup>, Marylène Vayer<sup>a</sup>,  
Christophe Coillot<sup>a</sup>, Vincent Astié<sup>c</sup>, Périne Landois<sup>a</sup>,  
Sylvie Contreras<sup>a</sup>, Christine Vautrin-UI<sup>a</sup>

<sup>a</sup> ICMN (Interfaces, Confinement, Matériaux, Nanostructures), CNRS- Université d'Orléans,  
45071 Orléans, France

<sup>b</sup> L2C (Laboratoire Charles Coulomb), CNRS/Université de Montpellier,  
34095 Montpellier, France

<sup>c</sup> Annealsys, 139 rue des Walkyries, 34000 Montpellier, France

e-mail : [christine.vautrin-ul@univ-orleans.fr](mailto:christine.vautrin-ul@univ-orleans.fr)

Au sein du laboratoire ICMN, nos travaux portent sur le développement d'électrodes de carbone (carbone vitreux, graphènes, encre de carbone sérigraphiées) dont la fonctionnalisation permet le développement de capteurs électrochimiques permettant la détection de micropolluants dans l'eau. Dans ce contexte, la fonctionnalisation des électrodes est un outil puissant pour améliorer la sensibilité et la sélectivité de la détection électrochimique<sup>1</sup> tout en assurant des liaisons fortes entre le matériau de l'électrode et la couche fonctionnelle permettant ainsi de proposer des solutions robustes. La fonctionnalisation des électrodes permet la préconcentration du micropolluant à l'interface électrode/eau qui est suivi par une analyse électrochimique *in-situ*. Le contrôle des propriétés des couches fonctionnelles est crucial pour assurer la reproductibilité et la répétabilité des mesures du capteur, et est donc essentiel pour que ses performances analytiques soient compatibles avec les exigences de l'application visée.

Les travaux présentés porteront sur le couplage de polymères à empreintes moléculaires (MIP) avec deux sources de graphène monocouche : le graphène épitaxié sur substrat carbure de silicium et le graphène obtenu par croissance CVD sur cuivre. L'objectif est de tirer parti des excellentes performances offertes par les polymères à empreintes moléculaires (MIP) de type polypyrrole (reconnaissance sélective, limite de détection) et des propriétés du graphène (conductivité électrique, rapport surface-volume élevé, large fenêtre de potentiel).

L'étude de l'électro-polymérisation sur les deux types de graphène monocouche a pour objectif d'améliorer notre compréhension des corrélations entre : chimie de surface/nanostructure du graphène et l'électrodéposition du poly-pyrrole. A cette fin, une caractérisation combinant une approche macroscopique (XPS, mesures électriques et électrochimiques) et une approche microscopique (AFM, Raman) sera réalisée pour mieux comprendre l'impact des défauts de surface du graphène sur les propriétés de la couche fonctionnelle poly-pyrrole.

## Référence :

1. I. Sadriu, S. Bouden, J. Nicolle, F. Podvorica, V. Bertagna, C. Berho, L. Amalric, C. Vautrin-UI, **2020**, *Talanta*, 120222.

## Remerciements:

*Nous remercions vivement le soutien financier apporté par la Région Centre - Val de Loire aux programmes JUNON et CPER CONEX ainsi que le soutien de l'Agence Nationale de la Recherche au projet MIGRASENS.*

# Edge Raman Modes in Crumpled Few-Layer Turbostratic Graphene

Dmytro NIKOLAIEVSKYI<sup>a</sup>, Olivier CHUZEL<sup>a</sup>, Jean-Luc PARRAIN<sup>a</sup>,  
Pascale ROUBIN<sup>b</sup>, Cédric PARDANAUD<sup>b</sup>

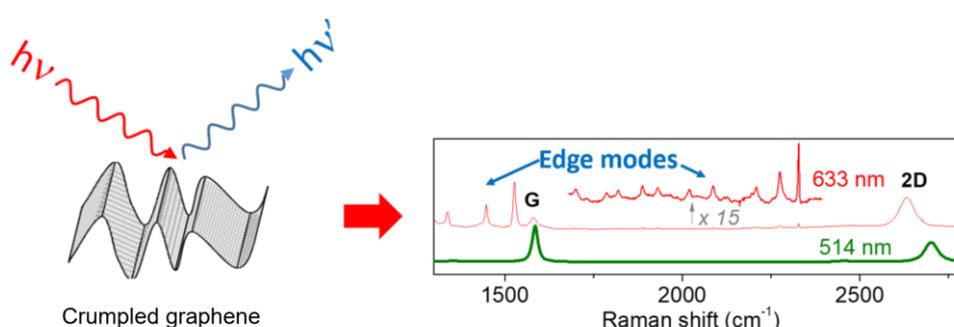
<sup>a</sup>Aix Marseille Univ, CNRS, Centrale Marseille, iSm2, Marseille, France

<sup>b</sup>Aix Marseille Univ, CNRS, PIIM, Marseille, France

e-mail: [dmytro.nikolaievskyi@univ-amu.fr](mailto:dmytro.nikolaievskyi@univ-amu.fr)

Graphene is often imagined as a perfectly flat single layer 2D material possessing famous outstanding properties. But graphene samples occurring in laboratory and industrial practice often contain various defects, mechanical strain, wrinkles, crumples and are not single layer. In the recent years, the influence of twist angle between graphene layers as well as wrinkles and corrugations on graphene's electronic properties have been in the focus of material scientists and gave rise to emerging fields of twistrionics<sup>1</sup>, straintronics<sup>2</sup> etc.

In present work<sup>3</sup>, we have studied turbostratic few- and multilayer CVD graphene samples with crumples introduced in different ways: by modifying the topography of substrate surface, by changing the wet transfer process and by using the AFM-assisted cut and fold method.<sup>4</sup> Their Raman spectra acquired with a 633 nm excitation wavelength, besides traditionally present D, G and 2D bands, contain a plethora of 23 low intensity bands between 600 and 3100  $\text{cm}^{-1}$ . Twelve of these bands are situated between 600 and 1200  $\text{cm}^{-1}$ , and, interestingly, the other eleven laying at higher wavenumbers can be explained as their second harmonics or combinations. Basing on literature data, we discuss on different explanations of their origin such as chemical impurities potentially implying GERS mechanism; twist angle between graphene layers; electron resonance; various defects of graphene layers; and edge phonons. Any of these phenomena is not completely suitable to explain all the found bands, but experimental and theoretically predicted edge-related vibrational modes provide the best global match. In addition, we show that the intensity of described bands is related to the density of crumpling/wrinkles on the graphene surface evidenced by scanning electron microscopy. Finally, we believe that complete elucidation of physical mechanism behind the reported bands will allow to use them as supplementary tool for evaluation of graphene quality.



**Figure 1:** New edge Raman modes detected in crumpled graphene

## References

1. Y. Cao, et al. *Nature* **2018**, 556, 43.
2. B. Amorim et al. *Phys. Rep.* **2016**, 617, 1.
3. C. Pardanaud et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, 10, 3571.
4. D. Nikolaievskyi et al., *Carbon*, **2023**, 203, 650

# Couches de pyrocarbone sur substrats d'alumine

Sylvain Jacques<sup>a</sup>, Jean Boucansaud<sup>a</sup>, Justine Lespiaux<sup>a</sup>, Joachim Napias<sup>a</sup>, Thierry Piquero<sup>b</sup>

<sup>a</sup> LCTS UMR 5801, CNRS – Université de Bordeaux, 3 allée de la Boétie, 33600 Pessac, France

<sup>b</sup> CEA, DAM, Le Ripault, F-37260 Monts, France

e-mail: [jacques@lcts.u-bordeaux.fr](mailto:jacques@lcts.u-bordeaux.fr)

Des pièces en alumine recouvertes d'une couche mince de pyrocarbone (PyC) par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sont utilisées dans des applications électriques sous haute tension. L'adhérence mécanique des couches sur les substrats ainsi que leur résistance électrique doivent être maîtrisées. Dans cette étude, des couches de PyC de 3-5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ont été déposées par CVD à basse pression sur des disques en alumine de différentes rugosités de surface. Deux précurseurs ont été utilisés, le méthane et le propane. Avec le méthane, la température de dépôt était de 1300 °C pour un temps de séjour ( $t_s$ ) du gaz dans la zone chaude de 0,1 s. L'anisotropie structurale du PyC ex-méthane mesurée selon une méthode optique numérique<sup>1</sup> est faible et correspond à une texture laminaire sombre (LS). L'adhérence mesurée par essai de traction en arrachant le PyC du substrat en alumine augmente avec la rugosité de ce dernier, la contrainte à la rupture de l'interface couche/substrat passant de 3,3 à 7,3 MPa. La résistivité électrique du PyC ex-méthane mesurée par la méthode 4 pointes<sup>2</sup> est de  $2,2 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ . Avec le propane, les revêtements de PyC ont été déposés par CVD à 975 °C avec deux valeurs de  $t_s$ . Ils présentent un aspect gris métallisé alors que les revêtements de PyC ex-méthane sont plus sombres et sans éclat métallique (Fig. 1). La texture du PyC ex-propane déposé avec  $t_s = 0,5$  s est de type LS, proche de celle du PyC ex-méthane, alors qu'avec  $t_s = 5,7$  s l'anisotropie augmente pour atteindre une texture de type laminaire régénéré (LRe). Les analyses par microspectroscopie Raman montrent que les PyC ex-propane présentent plus de défauts structuraux que le PyC ex-méthane. Ces défauts diminuent après traitement thermique (TT) de 6 h à 1300 °C. Les résistivités électriques des PyC ex-propane sont plus faibles que celle du PyC ex-méthane, allant de  $1,6 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$  pour le LRe à  $1,2 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$  pour le LS. Elles diminuent encore légèrement après TT. La teneur en hydrogène analysée par spectrométrie à décharge lumineuse (GD-OES) et par détection de noyaux de recul élastique (ERDA) diminue depuis la surface des revêtements vers l'interface avec les substrats. Elle est la plus élevée dans le PyC ex-propane LRe (6,9 % at en surface, 2,2 % at sous la surface), puis dans le PyC ex-propane LS (3,2 % at en surface, 0,4 % at sous la surface) et est la plus faible dans le PyC ex-méthane (0,3 % at). Le TT abaisse la teneur en hydrogène dans les PyC ex-propane pour atteindre celle du PyC ex-méthane. Dans le cas des couches ex-propane, l'adhérence ne semble ni influencée par la texture du PyC, ni par la rugosité du substrat et est meilleure qu'avec les PyC ex-méthane sur substrat faiblement rugueux. La contrainte à la rupture est de  $7,5 \pm 1$  MPa, diminuant de  $\sim 1$  MPa après TT. Les comportements des couches de PyC et notamment la nature adhésive ou cohésive de la rupture lors des tests d'adhérence sont discutés.



**Figure 1** : Photographie d'échantillons de PyC sur alumine ( $\varnothing = 3$  cm) après test d'adhérence

## References

1. A.P. Gillard *et al.*, *Carbon*, **2015**, *91*, 423-435, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.005>

2. F.M. Smits, *Semiconductor Devices: Pioneering Papers*, **1991**, 183-190, [https://doi.org/10.1142/9789814503464\\_0018](https://doi.org/10.1142/9789814503464_0018)

# Un peu de sel dans mon (nano)carbone

Alain Penicaud

Centre de Recherche Paul Pascal, CRPP UMR 5031-CNRS, Université de Bordeaux , France

e-mail: [alain.penicaud@crpp.cnrs.fr](mailto:alain.penicaud@crpp.cnrs.fr)

L'élément carbone, riche de ces quatre électrons de valence et des nombreuses hybridations qui en découlent est au coeur de la chimie du vivant quand combiné à d'autres éléments, principalement l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Pour ce qui est des combinaisons avec lui même, les différentes hybridations permettent d'imaginer une infinie variété de variétés allotropiques de carbone au-delà du graphite, du diamant et des formes plus récentes que sont les fullerènes, nanotubes de carbone, etc.

Je présenterai un aperçu très personnel et subjectif de ma modeste contribution au domaine dans les vingt et quelques dernières années, de la cristallisation de sels de  $C_{60}$  à la dissolution de sels de nanotubes et de graphène.



**Figure** : comment diable dissoudre ce caillou ? (Nacional de Graphite, Minas Gerais, Brésil, 2009)

## References

1. Electrocrystallizing  $C_{60}$ : Synthesis, single crystal X-ray structure and magnetic (ESR, SQUID) characterization of  $[C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][I]_x$ , A. Pénicauud et al., **J. Am. Chem. Soc.**, 1993, 115, 10392-10393.
2. Spontaneous Dissolution of a Single Wall Carbon Nanotube Salt, A. Pénicauud et al., **J. Am. Chem. Soc.**, 2005, 127,8-9
3. Solutions of Negatively Charged Graphene Sheets and Ribbons, C. Vallés et al., **J. Am. Chem. Soc.**, 2008, 130, 15802–15804.
4. Portrait of Carbon Nanotube Salts as Soluble Polyelectrolytes, D. Voiry et al. **Soft Matter**, 2011, 7, 7998
5. Deconstructing Graphite: Graphenide Solutions, A. Pénicauud & C. Drummond, **Acc. Chem. Res.**, 2013, 46, 129-137.
6. Surfactant Free Single Layer Graphene in Water, G. Bepete, E. Anglaret, L. Ortolani, V. Morandi, K. Huang, A. Pénicauud, C. Drummond, **Nature Chemistry**, 9, 347-352 (2017)
7. Graphenide solutions: A chemical platform for nanoparticle nanocarbon composites, F. Hof & A. Pénicauud, **Chemistry, a European Journal** 2018, 24, 16246 – 16250.
10. Hydroxide Ions Stabilize Open Carbon Nanotubes in Degassed Water, G. Bepete et al., **ACS Nano** 2018, 12, 8606–8615
11. Intense Raman D Band Without Disorder in Flattened Carbon Nanotubes, E. Picheau et al., **ACS Nano**, 2021,

# Friction dans les nanotubes de carbone : Interactions hôte-invité et friction dépendante de la chaleur dans les nanopeapods de carbone.

C. Bousige<sup>1,2,3</sup>, P. Launois<sup>2</sup>, S. Rols<sup>1</sup>

1. Institut Laue Langevin, Grenoble

2. Solid State Physics Laboratory, Orsay

3. Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, Lyon

e-mail: colin.bousige@cnrs.fr

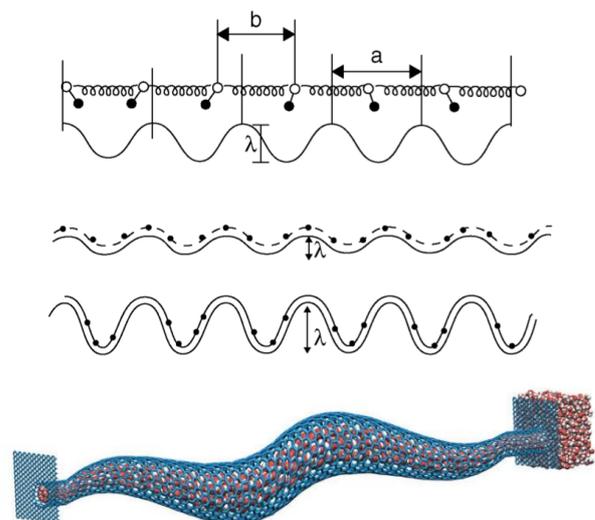
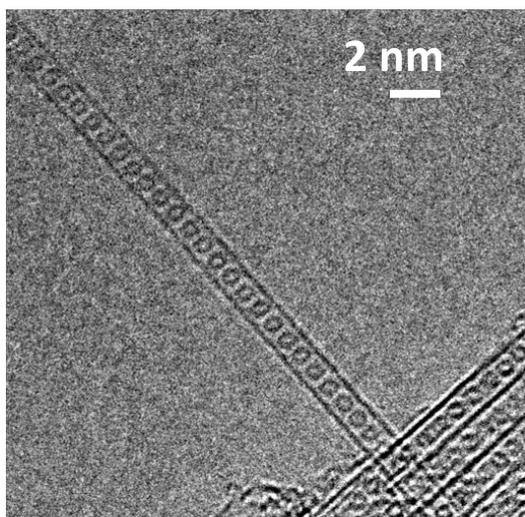
La diffusion de molécules à travers les canaux internes des nanotubes de carbone – et son ampleur largement sous-estimée par les modèles classiques – est un sujet encore mal compris. En effet, de nombreux paramètres peuvent jouer sur cette diffusion, tels que l'interaction entre le nanotube et la molécule adsorbée, la présence ou l'absence de commensurabilité entre les sous-réseaux, les phonons des nanotubes, une friction dépendante de la courbure des nanotubes, etc. Dans ce contexte, nous rapportons une étude complète par diffusion neutronique et dynamique moléculaire de la structure et de la dynamique des phases monomères et polymères des peapods de carbone  $C_{60}$ .

Nous montrons que lorsque la température est abaissée en dessous de 300 K, l'évolution en température des données des monomères reflète une augmentation continue des corrélations entre orientations des molécules de  $C_{60}$  adjacentes, ce qui reflète le fort couplage rotation-translation présent dans ce système. Cette transition n'est pas observée dans les données des polymères – les orientations de ces fullerènes étant verrouillées par des ponts covalents.

Au-dessus de 200 K, la physique de la chaîne confinée peut être entièrement décrite sans jamais tenir compte du nanotube, ce dernier jouant simplement le rôle de contenant pour un système 1D. Cependant, lorsque la température est abaissée en dessous de 200 K, l'effet de l'interaction chaîne-tube est finalement observé à travers l'amortissement progressif du phonon acoustique 1D – effet qui est mesuré à la fois dans les données des monomères et celles des polymères.

Nous suggérons que cet amortissement provient de la friction entre la chaîne confinée et le nanotube hôte, friction qui apparaît à basse température en raison de l'immobilisation de la chaîne de  $C_{60}$  sur un réseau incommensurable – le nanotube.

Ces résultats sont étayés par des simulations de dynamique moléculaire et sont discutés dans le cadre de la transition d'Aubry par rupture d'analicité.



# Etudes de cristaux de C<sub>60</sub> à haute pression et haute température

Karim Hakim<sup>a</sup>, Christophe Bichara<sup>a</sup> et Roland Pellenq<sup>b</sup>

<sup>a</sup> CINAM, CNRS et Aix Marseille Université, Campus de Luminy, 13009 Marseille, France

<sup>b</sup> Institut Européen des Membranes, CNRS et Université de Montpellier, 34000, Montpellier, France

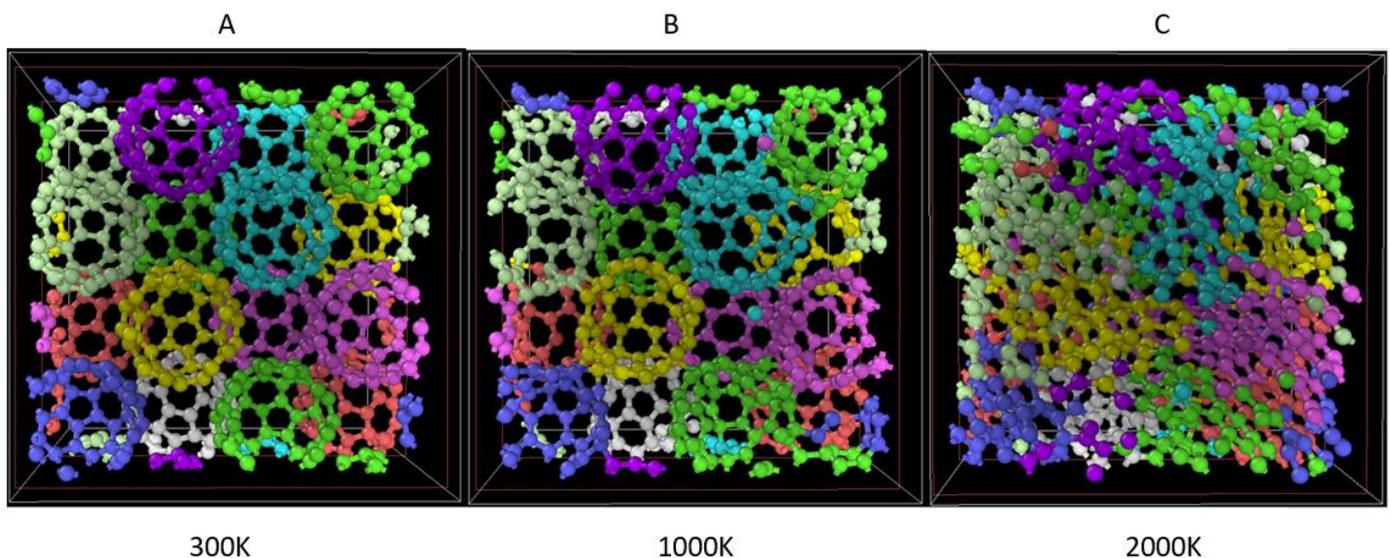
e-mail: karim.hakim@etu.univ-amu.fr

Délaissées depuis la fin du siècle dernier, les études sur des cristaux de fullerènes C<sub>60</sub> sous conditions extrêmes connaissent un regain d'intérêt récent<sup>1,2,3</sup>, lié en particulier à la (re-) découverte de propriétés mécaniques intéressantes. Notre étude porte sur l'étude des propriétés mécaniques et les transitions de phases d'un cristal FCC de C<sub>60</sub> sous différentes conditions de pression (1 à 35 GPa) et de température (800 à 2000 K) par simulations de Dynamique Moléculaire dans l'ensemble statistique (N,P,T) avec le potentiel réactif (bond-order) REBO.

À faibles pression et température ( $P < 1 \text{ GPa}$ ,  $T < 800 \text{ K}$ ), le cristal reste moléculaire, et le volume du système augmente à mesure que la température augmente, ce qui est conforme aux attentes. Cependant, à des pressions et températures plus élevées ( $P > 1 \text{ GPa}$ ,  $T > 800 \text{ K}$ ), le volume du système diminue avec la température, présentant une expansion thermique négative qui s'explique par la polymérisation du cristal, initialement moléculaire. À pression et température encore plus élevée ( $P < 35 \text{ GPa}$ ,  $T < 2000 \text{ K}$ ), la structure cristalline disparaît et le système s'amorphise, perd la trace des fullerènes d'origine et forme un carbone amorphe.

Nous avons caractérisé différentes phases (moléculaire, polymère et amorphe) présentes dans ces conditions d'un point de vue textural (densité,  $g(r)$ ) et mécanique. Nous montrons en particulier l'existence d'un pic dans la fonction de corrélation de pair C-C à 2 Å caractéristique de pontages entre molécules de C<sub>60</sub> lors de la polymérisation en accord avec les données expérimentales. Nous avons montré que les propriétés élastiques de ces phases varient considérablement, la phase polymère étant plus rigide et résistante à la déformation que les phases moléculaire et amorphe.

Le diagramme de phase obtenu par nos résultats de simulation est en bon accord avec les données expérimentales récentes<sup>1,2,3</sup> et montre le potentiel des simulations atomistiques pour étudier le comportement des matériaux en conditions extrêmes.



**Figure :** Différentes phase de fullerènes C<sub>60</sub> dans un cristal FCC sous une pression constante de 25 GPa à différentes températures.

## References

1. Elena Meirzadeh et al., *Nature* | Vol 613 | 5 January 2023
2. C. Ugwumadu et al., *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 2023, 64 (1), 16–22
3. Yuchen Shang, Zhaodong Liu et al., *Nature* | Vol 599 | 25 November 2021

# Correlation between surface chemistry and optical features of carbon quantum dots synthesized via electrochemical and thermal treatments

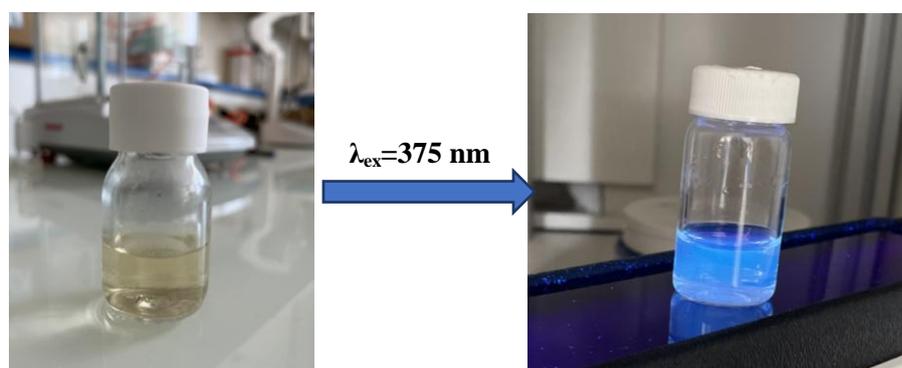
Guido Perrin, Elhassan Amaterz, Conchi O. Ania

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

e-mail: [guido.perrin@cnrs-orleans.fr](mailto:guido.perrin@cnrs-orleans.fr)

The context of global warming and mass consumerism has obliged industries to completely modify and reconsider their way of producing at large scale. In a few years, attractive materials will become those that could be produced through green procedures, at large quantities and with low costs. In this regard, carbon quantum dots have caught the attention of the scientific community in many fields for their advantageous properties: the tunability of optical properties, synthesis from biomass precursors (including wastes), their non-toxicity and their biocompatibility. All these properties make them suitable materials with great potential in different application fields like medicine, sensing, optoelectronics, catalysis or photovoltaics<sup>1,2,3</sup>. Furthermore, CQDs properties can be effectively adjusted through modifying their chemical composition<sup>4</sup>. However, a major challenge remains in understanding the core and surface contributions to optical and electronic transitions.

In this study, we have synthesized carbon quantum dots from various precursors (graphite, biomass and an organic compound) and protocols (electrochemical exfoliation, thermal annealing). A thorough characterization of the obtained CQDs was carried out in order to correlate their optical photoluminescence features with their chemical and structural characteristics. All the materials exhibited blue photoluminescence emission features when exposed to UV-visible light. Comparatively, higher optical responses were obtained with the CQDs obtained from thermal annealing than upon electrochemical exfoliation. This has been correlated to the different surface moieties (particularly conjugated C–O/C=O bonds) rather than with the size of the obtained materials, as it is also strongly depending on the precursor used. Investigation of the absorption spectra has revealed the correlation of the optical properties; the CQDs prepared from biomass absorbed over a broader range than those obtained from graphite. All of them displayed a photoluminescence emission over a broad blue range (400–600 nm), which can be tuned depending on the material from which the quantum dot is made and the size of the quantum dot.



**Figure 1:** Example of blue photoluminescence emission of a dispersion of carbon dots from pine needles in distilled water after excitation at 375 nm.

## References

1. I. B. Mistry, H. K. Machhi and al, Sustainable energy fuels (2019), 3, 3182-3190
2. J. Li, H. Zhao and al, Nanoscale (2021), 13, 9561-9569
3. J. Chen, H. Zhao and al, Energy Environ. Sci. (2022), 15, 799-805
4. Z. Sun, X. Li, Y. Wu, C. Wei, H. Zeng. Haynes, New J. Chem, **2018**,42, 4603–4611

# Fonctionnalisation de nanotubes de carbone avec des peptides pour le diagnostic et le traitement du cancer

Cécilia Ménard-Moyon<sup>a</sup>

<sup>a</sup> CNRS, Immunologie, Immunopathologie et Chimie Thérapeutique, UPR 3572, Université de Strasbourg, 67000 Strasbourg, France

e-mail : [c.menard@ibmc-cnrs.unistra.fr](mailto:c.menard@ibmc-cnrs.unistra.fr)

En raison de leurs propriétés physicochimiques exceptionnelles, les applications des nanotubes de carbone (NTC) en nanomédecine ont été largement explorées.<sup>1</sup> Grâce à leur rapport d'aspect élevé et à leur forme tubulaire, ils ont la capacité de franchir facilement les barrières biologiques et d'être internalisés dans les cellules. La fonctionnalisation chimique des NTC est une étape clé pour augmenter leur dispersabilité et leur biocompatibilité, conjuguer des molécules bioactives et également leur conférer de nouvelles propriétés.<sup>2</sup> L'une des caractéristiques fondamentales du cancer est la dérégulation des mécanismes de prolifération cellulaire, associée à l'amplification génique, à la surexpression ou à l'hyperactivation de différents régulateurs du cycle cellulaire. En particulier, il est bien établi que l'hyperactivation des kinases cycline-dépendantes (CDK) contribue à la prolifération cellulaire dans plusieurs cancers humains. Ainsi, compte tenu de leur rôle dans la coordination de la division cellulaire, et de leur valeur pronostique, ces enzymes constituent des cibles pharmacologiques de choix pour le développement de thérapies anti-cancéreuses. Dans ce contexte, nous avons fonctionnalisé des NTC avec un peptide fluorescent spécifique de la kinase mitotique CDK1, en collaboration avec l'équipe de May Morris (Institut des Biomolécules Max Mousseron, Montpellier) qui a développé plusieurs familles de biosenseurs peptidiques fluorescents pour la détection de l'abondance relative des CDK/cyclines et la mesure de leur activité kinase. Le conjugué combine ainsi la sensibilité d'un biocapteur fluorescent avec les propriétés physico-chimiques et biologiques uniques des NTC, assurant une pénétration efficace du conjugué au sein des cellules. Nous avons pu quantifier l'activité de CDK1 de manière sensible et dose-dépendante dans des environnements biologiques complexes, dans des cellules cancéreuses, ainsi qu'*in vivo* dans des xénogreffes tumorales chez la souris par imagerie de fluorescence, en collaboration avec l'équipe de Véronique Josserand à la Plateforme Optimal Grenoble de l'Institut Albert Bonniot (Figure 1). Une stratégie de quantification ratiométrique tenant compte de la réponse par rapport à la concentration dans l'espace et dans le temps a été rendue possible grâce à la multi-fonctionnalisation des NTC avec un fluorophore contrôle, en plus du peptide fluorescent. Cette technologie devrait fournir un moyen direct de sonder l'hyperactivation de kinases, et à plus long terme de guider les interventions/décisions thérapeutiques, contribuant ainsi au diagnostic du cancer, à l'aide aux programmes thérapeutiques et à la surveillance de la réponse des patients aux thérapies. Dans cet exposé, je montrerai également comment la fonctionnalisation des NTC avec un peptide bioactif peut améliorer le traitement du cancer et réduire la formation de métastases.

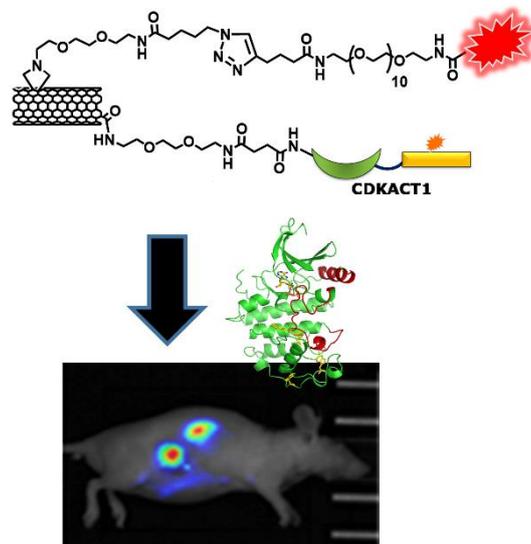


Figure 1. Conjugué NTC/biosenseur peptidique fluorescent pour détecter l'activité kinase de CDK1 dans des xénogreffes tumorales chez la souris

## Références

1. R, Soltani, S, Guo, A, Bianco, C, Ménard-Moyon, *Adv. Therap.*, **2020**, 3, 2000051.
2. B, Dinesh, A, Bianco, C, Ménard-Moyon, *Nanoscale*, **2016**, 8, 18596.
3. C M, Tilmaciu, B, Dinesh, M, Pellerano, S, Diot, M, Guidetti, J, Vollaie, A, Bianco, C, Ménard-Moyon, V, Josserand, M C, Morris, *Small*, **2021**, 17, 2007177.

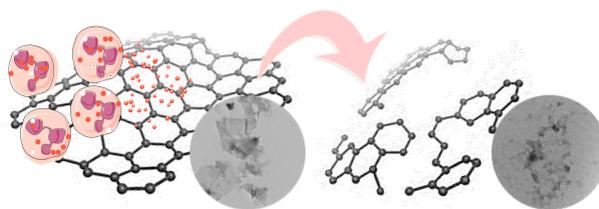
# Biocompatibility and biodegradability of graphene-related materials

Alberto BIANCO

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

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

In the last ten years, the work package Health and Environment of the Graphene Flagship has focused on the investigations of the physicochemical properties and the bio-interactions of graphene-related materials (GRMs) following their introduction into biological systems, taking into account the potential routes of exposure [1]. The assessment of the potential impact of graphene, graphene oxide and other two-dimensional materials on health and the environment is a key step on the development of current and future technologies based on these materials. In this presentation, I will highlight the potential risks of using GRMs and the solutions to overcome them [2], in view of their REACH registration as new and “safe” chemicals [3].



**Figure:** Graphene can be degraded by human myeloperoxidase secreted by activated neutrophils [4].

## References

1. B. Fadeel, C. Bussy, S. M. Guijarro, E. Vazquez, E. Flahaut, F. Mouchet, L. Evariste, L. Gauthier, A. J. Koivisto, U. Vogel, C. Martín, L. G. Delogu, T. Bürki, P. Wick, D. Beloin-Saint-Pierre, R. Hirschier, M. Pelin, F. Candotto Carniel, M. Tretiach, F. Cesca, F. Benfenati, D. Scaini, L. Ballerini, K. Kostarelos, M. Prato, A. Bianco, *ACS Nano*, **2018**, *12*, 10582.
2. B. Ma, M. Martin, R. Kurapati, A. Bianco, *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, *49*, 6224.
3. [https://euon.echa.europa.eu/documents/2435000/3268573/echa\\_2021\\_286\\_graphene\\_study.pdf/16cc871b-ca06-caf4-fdb0-3c14113b3e2a?t=1670235623023](https://euon.echa.europa.eu/documents/2435000/3268573/echa_2021_286_graphene_study.pdf/16cc871b-ca06-caf4-fdb0-3c14113b3e2a?t=1670235623023)
4. R. Kurapati, S. P. Mukherjee, C. Martín, G. Bepete, E. Vazquez, A. Pénicaud, B. Fadeel, A. Bianco, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 11722.

# Un patch à base de tissu de fibres de carbone/hydroxyapatite pour la reconstruction osseuse

Florian Olivier<sup>a</sup>, Sylvie Bonnamy<sup>a</sup>, Nathalie Rochet<sup>b</sup>

<sup>a</sup> ICMN, CNRS, Université d'Orléans, UMR 7374, 45071 Orléans, France

<sup>b</sup> iBV, CNRS, INSERM, Univ. Côte d'Azur, 06107 Nice, France

e-mail: [sylvie.bonnamy@cns-orleans.fr](mailto:sylvie.bonnamy@cns-orleans.fr)

Le dépôt de couches actives de type phosphates de calcium en surface d'un tissu de fibres de carbone vise à répondre aux besoins actuels de développement de matériaux composite flexibles et biocompatibles pouvant être utilisés conjointement pour la reconstruction osseuse et le traitement de pathologies infectieuses, grâce à l'adsorption/désorption sélective et contrôlée de molécules actives (anti-inflammatoire, antalgiques ...).

Dans cette étude, la mise au point d'un procédé de de sono-électrodéposition a permis d'élaborer des revêtements d'hydroxyapatite déficitaire en calcium, carbonatée, de structure plaquettaire ordonnée au cœur et désordonnée en surface, organisation caractéristique d'un biomatériau biomimétique. Cette organisation du revêtement apatitique nous a incité à étudier la possibilité de substituer, de manière contrôlée, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  par des cations à visée thérapeutique (en particulier  $\text{Sr}^{2+}$ ). La substitution des ions  $\text{Ca}^{2+}$  par des ions  $\text{Sr}^{2+}$  a montré de faibles modifications structurales mais aucun changement de l'organisation et le microtexture des nanocristaux a été observé en HR-MET.

Des tests biologiques ont été réalisés à l'Institut de Biologie Valrose à Nice. Les tests *in vitro* de viabilité cellulaire utilisant des ostéoblastes humains primaires ont montré une amélioration notable de la prolifération cellulaire sur les biomatériaux dopés au  $\text{Sr}^{2+}$ . Les tests *in vivo* d'ostéointégration et de biorésorbabilité, réalisés dans un modèle de large défaut osseux chez le rat, ont permis de valider le concept de patchs osseux et de quantifier l'accélération du processus de reconstruction osseuse en présence de ces biomatériaux<sup>1</sup>.

La possibilité d'ajouter de nouvelles propriétés thérapeutiques à ces biomatériaux par adsorption de principes actifs ciblés au sein de chaque constituant du patch a été étudiée<sup>2</sup>. Selon la nature du principe actif, une adsorption sélective ainsi que des cinétiques de relargage différentes ont été observées. Les tests *in vitro* ont mis en évidence une meilleure viabilité cellulaire au contact des patchs osseux dopés en principes actifs. Les tests *in vivo* ont montré un effet significatif de ces principes actifs sur la cinétique de reconstruction osseuse.

## Références

1. F. Olivier, V. Sarou-Kanian, F. Fayon, S. Bonnamy, N. Rochet, J Biomed Mater Res. Part B, 2021, 1-11.
2. F. Olivier, S. Bonnamy, N. Rochet, C. Drouet, Int. J. Mol. Sci., 2021, 22, 12247.

# Chars dérivés de la pyrolyse des rafles de maïs microstructure, composition et morphologie

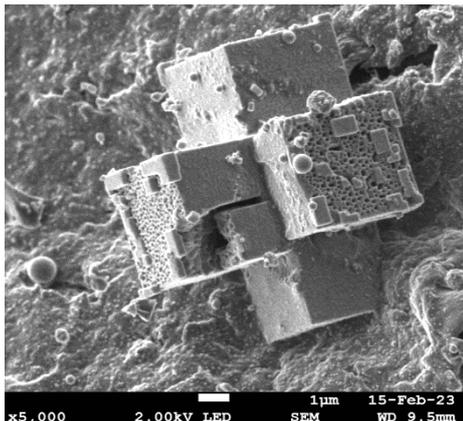
Méghane Drané<sup>a</sup>, Mohamed Zbair<sup>a</sup>, Lionel Limousy<sup>a</sup>, Simona Bennici<sup>a</sup>

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

e-mail: [meghane.drane@uha.fr](mailto:meghane.drane@uha.fr)

Les chars peuvent être obtenus, en tant que produits principaux ou secondaires, dans divers procédés (pyrolyse, carbonisation, carbonisation hydrothermale, thermolyse, torréfaction, gazéification) à partir d'une variété de matières premières (biomasse forestière, agricole et aquatique, déchet d'élevage et municipaux). La technique de production la plus courante est la pyrolyse lente, un processus de décomposition thermique opéré en absence d'oxygène ou dans une atmosphère pauvre en oxygène, à des températures comprises entre 400 et 700 °C. La pyrolyse produit un mélange de produits gazeux, liquides (goudron ou bio-huile) et solides (biochar) et peut être réalisée dans des réacteurs basés sur différentes technologies. Ces installations peuvent avoir des dimensions et des conditions de fonctionnement différentes (vitesse de chauffage, temps de séjour, température de pyrolyse, atmosphère de réaction). En fonction de ces paramètres une large gamme de matériaux carbonés peut être élaborée, l'application finale dépend fortement de la qualité et des caractéristiques physico-chimiques obtenues<sup>1</sup>.

Les principaux objectifs de cette étude étaient 1) d'évaluer le potentiel des rafles de maïs en tant que matière première pour la production de char, 2) d'examiner les effets de la température de pyrolyse sur les propriétés physico-chimiques des biochars produits et 3) de caractériser les espèces inorganiques présents dans les biochars (en particulier les métaux alcalins et alcalino-terreux). Ce dernier point sera essentiel dans l'étude pour l'utilisation de ces matériaux comme adsorbants vis-à-vis de différents composés gazeux (NO, NO<sub>2</sub>...). L'objectif est de comprendre l'influence des espèces inorganiques sur l'adsorption de molécules modèles. L'influence des composés inorganiques sur l'adsorption de composés gazeux demeure en effet une question ouverte. Les métaux alcalins et alcalino-terreux, ainsi que les métaux tels que Fe ou Ni, améliorent généralement la réactivité des chars en milieu oxydant. Cependant, leur impact sur l'adsorption de composés gazeux n'est que rarement discuté.



**Figure 1** : Image MEB

Dans le cadre de ces travaux, les rafles de maïs ont été traitées thermiquement à différentes températures dans une unité de pyrolyse travaillant en continu sous atmosphère d'azote. Les biochars obtenus ont été caractérisés par diverses techniques physico-chimiques complémentaires afin d'obtenir des informations sur leur microstructure et composition chimique. Les biochars présentaient une microporosité et une macroporosité accrues, mesurées respectivement par adsorption du CO<sub>2</sub> et intrusion de mercure. Contrairement à d'autres chars précédemment étudiés, les chars produits à partir de rafles de maïs possédaient des agrégats cubiques de KCl sur leur surface, caractérisés par une structure poreuse régulière, comme le montre la figure 1.

Des nanotubes de carbone recouverts de SiO<sub>2</sub> ont également été détectés.

De telles caractéristiques font de ces chars un matériau de choix pour l'étude de l'adsorption de NO et de NO<sub>2</sub>. En perspective, l'étude de l'influence de certains minéraux sur l'adsorption de composés gazeux permettra de comprendre en quoi les minéraux présents initialement sur des biomasses brutes peuvent influencer sur l'adsorption de composés gazeux dans des configurations particulières.

<sup>1</sup> Mejdi Jeguirim, Lionel Limousy, Char and Carbon from Biomass – Production, Characterization and Applications, ISBN 978-0-12-814893-8, Elsevier, 2019

# Carbones à base de chitosane pour l'élimination des micropolluants dans les eaux de consommation

Nirav P. RAVAL<sup>a, b</sup>, Nathalie COTTIN<sup>a</sup>, Noriko YOSHIZAWA<sup>c</sup>, Fabrice MULLER<sup>d</sup>, Jimmy NICOLLE<sup>d</sup>, Laurence REINERT<sup>a</sup>, Laurent DUCLAUX<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université Savoie Mont Blanc, EDYTEM, CNRS UMR-5204, 73376 Le Bourget du Lac Cedex, France

<sup>b</sup> Department of Earth and Environmental Science, KSKV Kachchh University, Bhuj-Kachchh, Gujarat 370001, Inde

<sup>c</sup> Global Zero Emission Research Center, AIST, 16-1 Onogawa, Tsukuba 305-8569, Japon

<sup>d</sup> ICMN, CNRS-Université d'Orléans, 1B Rue de la Férollerie CS 40059, F45071, Orléans Cedex 2, France

e-mail: [laurent.duclaux@univ-smb.fr](mailto:laurent.duclaux@univ-smb.fr)

Certains micropolluants peuvent rester présents à des concentrations de l'ordre du ppb, voire du ppt dans les eaux de surface ou de nappe phréatique. Des matériaux adsorbants poreux, aux fonctionnalités de surface adéquates, facilement récupérables, voire recyclables, sont recherchés pour remédier à ce problème.

Dans ce cadre, le chitosane, polymère bio-sourcé, a été utilisé comme précurseur pour l'élaboration de billes de carbone activé. Quatre types de carbones activés ont été élaborés : des carbones à partir de chitosane seul (C-CS), de chitosane dopé par des nanoparticules de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (C-CSF), de chitosane dopé par de l'oxyde de graphène (C-CSG) et de chitosane dopé à la fois par Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et l'oxyde de graphène (C-CSGF). L'introduction de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a pour but de permettre une récupération aisée des billes après adsorption grâce à ses propriétés magnétiques et d'étudier la possibilité de dégradation catalytique des micropolluants, alors que l'oxyde de graphène pourrait donner des propriétés conductrices intéressantes aux adsorbants permettant une régénération par induction ou micro-onde.

Les nanoparticules de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ont été préparées par ajout d'une solution d'ammoniaque dans un mélange Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> maintenu à 80°C, puis ajout d'acide oléique, permettant ainsi d'éviter l'agglomération des nanoparticules formées<sup>1</sup>. L'oxyde de graphène a été obtenu par la méthode de Hummers<sup>2</sup>.

Les billes de carbone activé ont été préparées par projection de gouttes de solutions acides de chitosane contenant ou non Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et/ou l'oxyde de graphène dans un bain de gélification basique (NaOH, 1 à 6 h, rapports d'imprégnation de 9 à 20 %), suivie d'une pyrolyse (700-1000°C, 1 h) des billes d'hydrogels résultantes.

Les billes de carbone élaborées ont été caractérisées par adsorption-désorption de N<sub>2</sub> (77K), CO<sub>2</sub> (273K), diffraction des rayons X, microscopies électroniques à balayage et par transmission et spectroscopie XPS. Elles présentent toute une porosité multi-échelle avec la présence de micro, méso et macropores. Les surfaces spécifiques BET des billes C-CS, C-CSF, C-CSG et C-CSGF sont respectivement de 776, 401, 540 et 372 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Les images de microscopie électronique par transmission ont montré une dispersion inhomogène de nanoparticules de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (agglomérats de particules de 50-100 nm) et/ou de l'oxyde de graphène.

Les cinétiques d'adsorption des billes vis-à-vis du bisphénol-A (BPA), du carbofurane (CBF), de la carbamazépine (CBZ), du diclofénac (DCF), du diméthoate (DMA) et de l'imidaclopride (ICP) ont été étudiées pour des solutions d'eau de source (Source Grand Barbier, pH 7,3) contenant un mélange de ces différentes molécules (C<sub>i</sub> = 10 µg.L<sup>-1</sup> pour tous les polluants, sauf pour CBZ et DCF pour lesquels C<sub>i</sub> = 100 µg.L<sup>-1</sup>). Les concentrations en polluants ont été mesurées par LC-MS/MS. Les billes de C-CSF ont présenté les meilleures capacités d'adsorption pour l'élimination de tous les micropolluants (≥ 60 %) à pH 7, pour un temps de contact de 4 heures. Près de 90 % des polluants ont été adsorbés après un jour de contact. L'affinité de ces populations de billes suit l'ordre : ICP>BPA>DCF>CBZ>CBF>DMA.

Des isothermes d'adsorption en mélange ont été obtenues pour C-CSF, pour des concentrations initiales de chaque polluant inférieures à 250 ppb. Ce matériau a également été testé vis-à-vis de la dégradation catalytique des polluants cibles.

## References

1. D, Maity, DC, Agrawal, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2007**, 308, 46-55.
2. WS, Hummers Jr, RE, Offeman, R. E. (1958). *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 1339.

# Synthèse et caractérisation de Zeolite-Templated Carbons : Elucidation du mécanisme de formation

Thibaud Aumond,<sup>a</sup> Yannick Pouilloux,<sup>a</sup> Alexander Sachse<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), Université de Poitiers, UMR7285 – CNRS, Bât B27, 4 rue Michel Brunet, 86073 Poitiers Cedex, France

e-mail : thibaud.aumond@ircelyon.univ-lyon1.fr

Les Zeolite-Templated Carbons (ZTC) sont des matériaux carbonés structurés, hautement microporeux et conducteurs électriques. Malgré leur intérêt incontestable pour le stockage d'hydrogène et pour le développement d'outils de transformation de l'énergie, beaucoup de questions restent ouvertes concernant leur structure, composition et mécanisme de formation [1]. Cette communication est consacrée essentiellement à l'étude du mécanisme de formation des ZTC à l'intérieur de la porosité de la zéolithe template.

Dans un premier temps, le choix de la température de synthèse est discuté pour la synthèse de ZTC à partir d'éthylène. En fonction de la température appliquée, le composé alors obtenu possède des propriétés chimiques, structurales et morphologiques qui lui sont propres. Le rôle primordial des sites acides de la zéolithe utilisée est également mis en évidence.

Après élucidation des conditions opératoires optimales, une étude cinétique *ex situ* de leur formation est réalisée. La caractérisation des matériaux hybrides (zéolithe/carbone) et des ZTC finaux obtenus après différents temps de synthèse permet de dresser un tableau complet de l'évolution des ZTC en termes de propriétés chimiques, électroniques, texturales et morphologiques. Trois étapes clés ont pu être clairement identifiées : (i) nucléation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), (ii) croissance de ces HAP, et (iii) condensation finale [2]. Au cours de la première étape, des HAP individuels se développent par aromatisation de l'éthylène. Ces HAP présentent une forte concentration de spin et réagissent lors de la dissolution de la zéolithe, conduisant à des particules de carbone non structurées de morphologie indéfinie. Au cours de la seconde étape dite croissance, les HAP évoluent pour former des molécules plus complexes de type rylènes. Les caractéristiques structurales, texturales et morphologiques typiques des ZTC commencent à émerger. La conductivité électrique des matériaux hybrides indique une connexion partielle des HAP dans les micropores des cristaux de zéolithe. Les matériaux carbonés obtenus au cours de cette deuxième étape peuvent être décrits comme des composites de ZTC et de HAP condensés arbitrairement. Enfin, la condensation finale induite par pyrolyse thermique et correspondant à la troisième étape, déclenche la polycondensation du réseau ZTC. Les caractéristiques texturales, morphologiques, structurales et électroniques finales qui résultent directement du templating de la zéolithe se développent principalement au cours de cette dernière étape.

Finalement, la synthèse de ZTC à partir d'autres précurseurs carbonés tels que l'antracène est réalisée [3]. Le mécanisme de formation, également étudié, permet d'expliquer les différences de composition, de structure et de texture entre un ZTC obtenu à partir d'antracène et d'éthylène.

Les conditions opératoires utilisées lors de la synthèse de ZTC mènent à l'obtention de matériaux carbonés avec des compositions, des propriétés texturales et des propriétés structurales différentes. L'étude du mécanisme de formation, en caractérisant à la fois les hybrides (zéolithe + espèces carbonées) et les ZTC finaux (après dissolution de la zéolithe) permet de comprendre d'où proviennent ces différences. Il est alors possible de faire varier les conditions opératoires dans le but d'obtenir un matériau présentant les caractéristiques requises pour une application donnée.

## Références

1. H. Nishihara, T. Kyotani, *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 5648-5673.
2. T. Aumond, I. Batonneau-Gener, Y. Pouilloux, L. Pinard, D. Wisser, M. Moreau, H. Vezin, A. Moissette, A. Sachse, *Materials Today Chemistry*, **2022**, 26, 101053.
3. T. Aumond, A. Le Person, I. Batonneau-Gener, H. Vezin, A. Sachse, A. Moissette, *J. Phys. Chem. C*, **2023**, 127, 3486–3496.

# Hexagonal arrays of carbon micropiramids formed by self-assembly of soot nanoparticles on the surface of resistively heated carbon filaments in the low-oxygen atmosphere

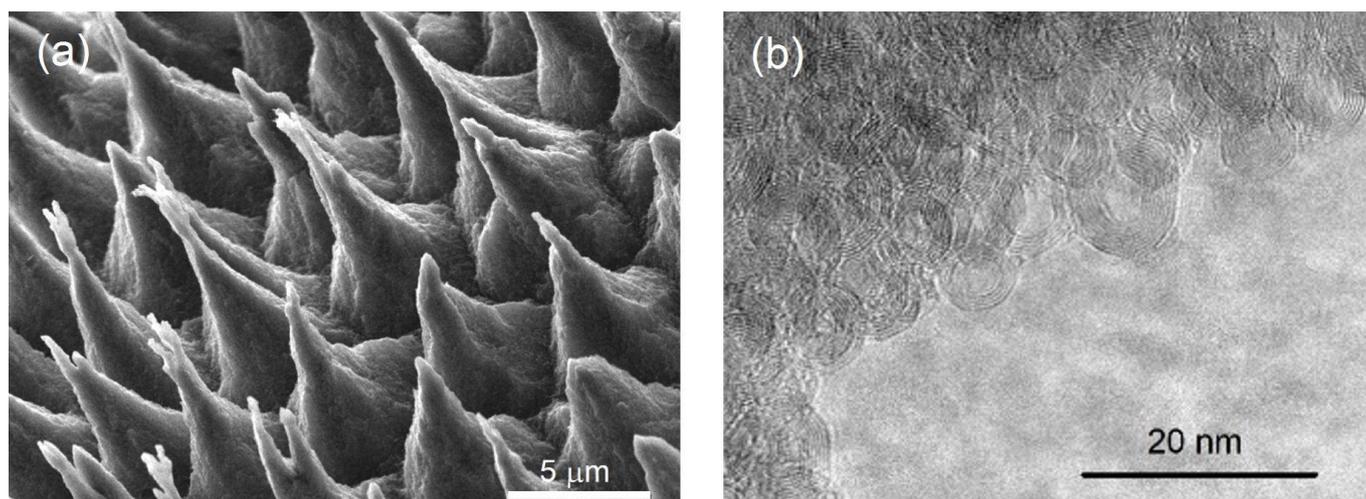
V. A. Luchnikov<sup>a</sup>, Y. Saito<sup>b</sup>, Luc Delmotte<sup>a</sup>, J. Dentzer<sup>a</sup>, E. Denys<sup>a</sup>, V. Malesys<sup>a</sup>, L. Josien<sup>a</sup>, L. Simon<sup>a</sup>, S. Gree<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université de Haute-Alsace, CNRS, IS2M, UMR 7361, Mulhouse F-68057, France

<sup>b</sup> Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo, Tokyo 113-8657, Japan

e-mail: [valeriy.luchnikov@uha.fr](mailto:valeriy.luchnikov@uha.fr); [aysaito@g.ecc.u-tokyo.ac.jp](mailto:aysaito@g.ecc.u-tokyo.ac.jp)

Almost regular hexagonal arrays of microscopic pyramids consisting of soot nanoparticles are formed on the surface of graphitized filaments of chitosane, which are resistively heated to  $\sim 1800\text{--}2400\text{ }^{\circ}\text{C}$  under an Ar atmosphere containing trace amounts of oxygen ( $\sim 300\text{ ppm}$ )<sup>1</sup>. At higher temperatures ( $T > 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , approximately) the soot particles are represented mainly by multishell carbon nano-onions. The height and width of the pyramids are strongly dependent on the temperature of the resistive heating, diminishing from 5 to 10  $\mu\text{m}$  at  $T \approx 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$  at  $2300\text{--}2400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The pyramids always point normally to the surface of the filaments. The pyramids are soft and can be easily destroyed by touching them but can be hardened by heating them under an oxygen-free atmosphere. The thermophoretic force generated by a strong temperature gradient near the tubes may be the cause of the micropiramide formation. The regular mutual arrangement and the sharp extremities of the micropiramids allow to consider them as prospective microstructures for advanced applications. We have demonstrated that the individual carbon micropiramids emit a tunneling current upon application of a local electrical field. This indicates the principal possibility to create field emitter arrays on the base of the micropiramide ensembles. The pyramids arrays may be also investigated for the creation of superhydrophobic and bactericidal coatings, as well as ultrablack materials.



**Figure :** (a) SEM image of an array of the micropiramids (view at  $45^{\circ}$  to the filament surface). (b) Soot nanoparticles (carbon nano-onions) from which the micropiramids consist.

## References

1. V. A. Luchnikov, Y. Saito, L. Delmotte, J. Dentzer, E. Denys, V. Malesys, L. Josien, L. Simon, S. Gree, Self-Assembly of Soot Nanoparticles on the Surface of Resistively Heated Carbon Microtubes in Near-Hexagonal Arrays of Micropiramids., *ACS Nano* 2023, 17, 3, 1906–1915

# Carbones à surfaces minimales triplement périodiques imprimés en 3D par jet de liant

Alain Celzard<sup>a,b</sup>, Marco Pelanconi<sup>c</sup>, Pauline Blyweert<sup>a</sup>, Giovanni Bianchi<sup>c</sup>, Vincent Nicolas<sup>a</sup>, Davide Viganò<sup>c</sup>, Samuele Bottacin<sup>c</sup>, Vanessa Fierro<sup>a</sup>, Alberto Ortona<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Université de Lorraine, CNRS IJL, F-88000 Epinal, France

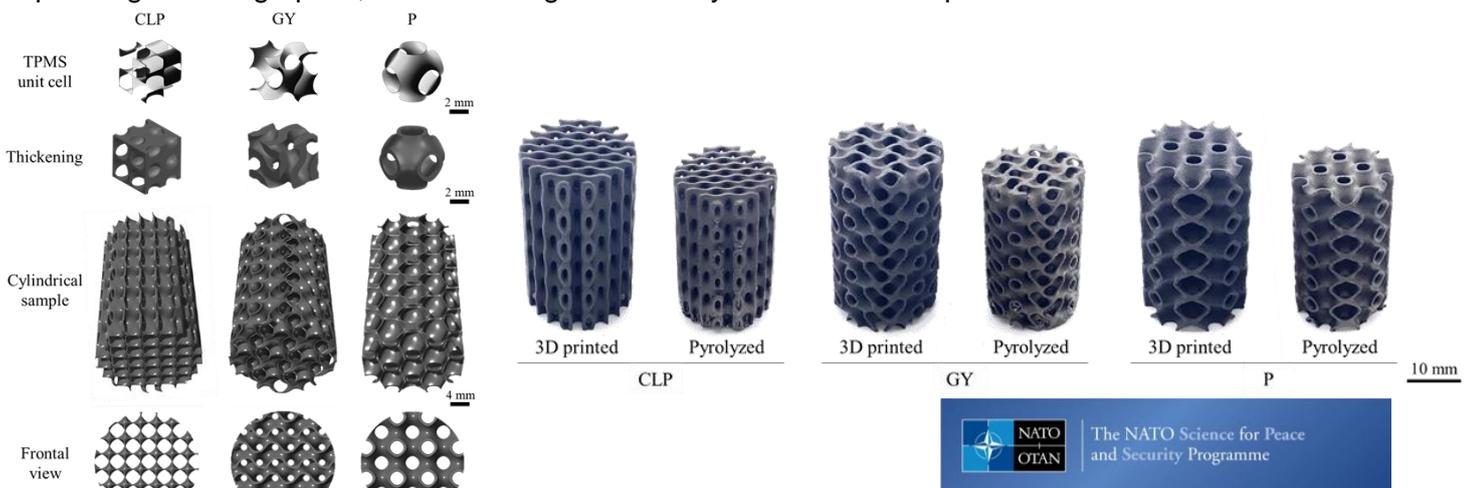
<sup>b</sup> Institut Universitaire de France (IUF), F-75231 Paris, France

<sup>c</sup> University of Applied Sciences (SUPSI): Mechanical Engineering and Materials Technology Institute (MEMTi), Polo Universitario Lugano, 6962 Lugano, Switzerland

e-mail: [alain.celzard@univ-lorraine.fr](mailto:alain.celzard@univ-lorraine.fr)

Les ondes impliquées dans l'internet par satellite et les télécommunications spatiales, mais aussi dans des questions de défense liées à la furtivité ou aux armes électromagnétiques, sont principalement des ondes centimétriques<sup>1</sup>. La nécessité de développer des matériaux pour manipuler ces ondes, qu'il s'agisse de dispositifs de focalisation, de blindage ou de guidage, fait alors le plus souvent appel à des matériaux architecturés avec des motifs périodiques de dimensions compatibles avec les longueurs d'onde concernées<sup>2</sup>. Le carbone est un matériau conducteur électrique, mais pas autant qu'un métal, ce qui lui permet de présenter des pertes Ohmiques et donc une absorption importante, encore favorisée par la possibilité de structures poreuses, d'où une meilleure atténuation et des résonances possibles selon la taille des pores. Enfin, de multiples géométries peuvent être produites pour la réalisation d'un grand nombre de systèmes. Ici, nous proposons des architectures graphitiques préparées par fabrication additive sous la forme de surfaces minimales triplement périodiques (TPMS), et leur caractérisation.

Dans ce but, la technique par jet de liant (Binder Jetting) de poudres graphite – noir de carbone a été utilisée pour imprimer en 3D trois TPMS avec différentes topologies et porosités géométriques. Leur infiltration par une résine furanique et leur pyrolyse ont ensuite été effectuées pour densifier les pièces. Des matériaux composites, comprenant une matrice de carbone hautement désordonné liant des grains de graphite, ont alors été obtenus. Les échantillons imprimés et pyrolysés sont des cylindres TPMS très poreux dont le diamètre, la hauteur et l'épaisseur de surface sont respectivement de ~19 mm, ~33 mm et 0,76 mm (Fig. 1). Bien que pouvant être encore davantage densifiés, les échantillons présentent de meilleures propriétés mécaniques que les composites carbone-graphite préparés par compression, ou que les carbones 3D obtenus par impression directe d'encre ou par stéréolithographie laser. Des essais à haute température ont montré que, bien que la matrice de carbone amorphe soit plus sujette à l'oxydation que les grains de graphite, la résistance globale à l'oxydation reste exceptionnellement élevée<sup>3</sup>.



**Figure 1** : À gauche : Structures basées sur des TPMS (taille de cellule 6,48 mm, épaisseur de paroi 0,75 mm): crossed layers of parallels (CLP), gyroïde (GY) et primitive (P), depuis les cellules unitaires (en haut) jusqu'aux structures solides finales (en bas); à droite : Les trois structures après impression 3D et pyrolyse.

## References

- <https://www.youtube.com/watch?v=iEXh53DDZVg>
- P. Kuzhir, A. Paddubskaya, D. Bychanok, A. Liubimau, A. Ortona, V. Fierro, A. Celzard. *Carbon* **2021**, 171, 484 – 492.
- M. Pelanconi, P. Blyweert, G. Bianchi, V. Nicolas, D. Viganò, S. Bottacin, V. Fierro, A. Celzard, Alberto Ortona. *En préparation*, **2023**

# Élaboration et caractérisation d'un composite ZrO<sub>2</sub>/C par mécanosynthèse

Saury Antoine<sup>a</sup>, Gadiou Roger<sup>a</sup>

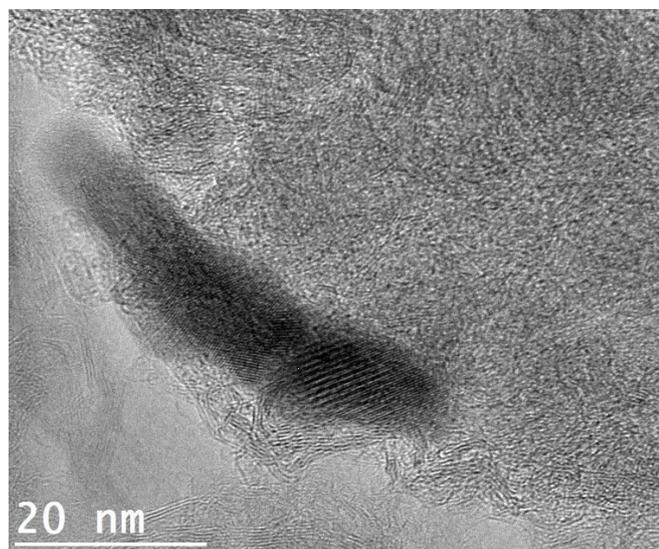
<sup>a</sup> Université de Haute-Alsace, IS2M-CNRS UMR 7361, F-68100 Mulhouse, France

e-mail: [antoine.saury@uha.fr](mailto:antoine.saury@uha.fr) ; [roger.gadiou@uha.fr](mailto:roger.gadiou@uha.fr)

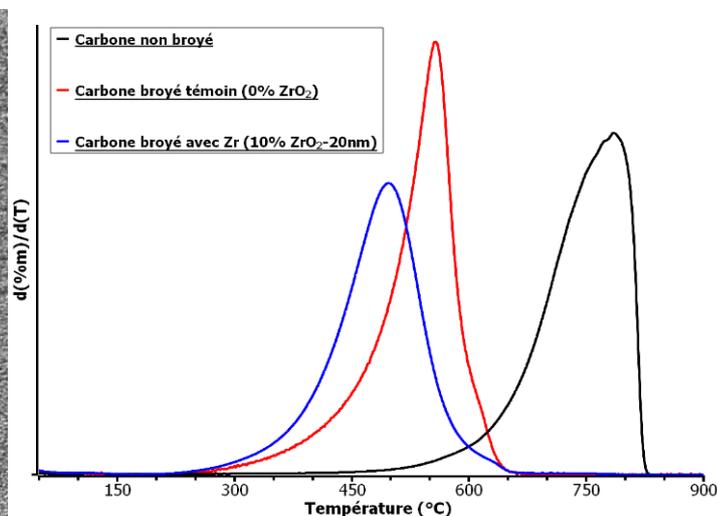
L'oxyde de zirconium est utilisé comme catalyseur dans de nombreuses applications<sup>1</sup>, et il a été montré que l'utilisation de composites ZrO<sub>2</sub>/C permettait d'améliorer les propriétés de ces catalyseurs<sup>2</sup> : stabilisation de cristaux plus petits, propriétés chimiques de surface modifiées. L'objectif de cette étude est d'élaborer un matériau comportant des nanoparticules de zircone de taille contrôlée dispersées sur un support carboné.

Les nanoparticules ont été obtenues par synthèse hydrothermale. Les propriétés physico-chimiques de ces nanoparticules de zircone ont été étudiées, structure cristalline, taille, et interaction avec l'eau et le CO<sub>2</sub>.

Le composite C/ZrO<sub>2</sub> a ensuite été obtenu par mécanosynthèse, ce qui permet d'une part de modifier la structure et la texture du carbone, et d'autre part de créer des interactions fortes entre les nanoparticules et le carbone. L'influence de la durée de broyage et de la composition du gaz dans le broyeur sur l'évolution du composite ont été étudiées. Les matériaux obtenus après broyage ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission, diffraction de rayons X, spectrométrie Raman, manométrie d'adsorption, etc. L'étude de l'oxydation du matériau par analyse thermogravimétrique a montré que l'on créait des interactions fortes entre la zircone et le carbone, ce qui conduit à une oxydation catalytique du carbone. Ces réactions interviennent lors de la mécanosynthèse, les propriétés des matériaux obtenus sont donc différentes en présence de zircone par rapport aux matériaux témoins à base de carbone.



**Figure 1** : Cliché TEM – Composite C/ZrO<sub>2</sub> avec forte interaction C/Zr



**Figure 2** : DTG des carbones initiaux (noir), témoins (rouge) et imprégnés (10% m ZrO<sub>2</sub>) (bleu)

## References

1. Yamaguchi, T. Application of ZrO<sub>2</sub> as a Catalyst and a Catalyst Support. *Catalysis Today* 1994, 20 (2), 199–217. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)80003-0](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)80003-0). Yamaguchi, T. Application of ZrO<sub>2</sub> as a Catalyst and a Catalyst Support. *Catalysis Today* 1994, 20 (2), 199–217.

2. Godino-Ojer, M.; Milla-Diez, L.; Matos, I.; Durán-Valle, C. J.; Bernardo, M.; Fonseca, I. M.; Pérez Mayoral, E. Enhanced Catalytic Properties of Carbon Supported Zirconia and Sulfated Zirconia for the Green Synthesis of Benzodiazepines. *ChemCatChem* 2018, 10 (22), 5215–5223.

## **LES RESUMES DES POSTERS**

# Impression 3D de composites cellulaires C/C-SiC

Patrick David<sup>a</sup>, Félix Bunel<sup>a</sup>, Cédric Sauder<sup>b</sup>, James Braun<sup>b</sup>

<sup>a</sup> CEA, DAM, Le Ripault, BP16, F-37260 Monts, France <sup>b</sup> CEA, DES, DMN, SRMA F-91191 Gif sur Yvette, France

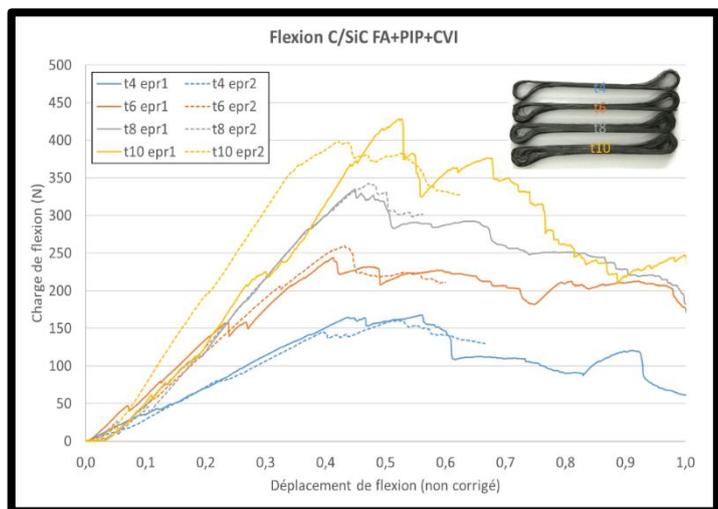
e-mail : [patrick.david@cea.fr](mailto:patrick.david@cea.fr)

Le domaine des matériaux alvéolaires, ou cellulaires, correspond à une famille de matériaux qui fait l'objet de nombreuses études, en raison de la diversité des structures, propriétés et applications possibles (isolation, échangeurs, tenue à l'impact, structuration légère, support de catalyseurs)<sup>1</sup>. Le développement des techniques de Fabrication Additive a permis la réalisation de structures complexes (organiques, métalliques ou céramiques), périodiques ou non, qu'il n'était pas possible de réaliser avec les techniques classiques. En ce qui concerne la réalisation de pièces composites avec des renforts de fibres longues, les machines sont plutôt de type prototype, délicates d'emploi, avec des contraintes importantes sur le type de fibres et conception des renforts, mais présentent néanmoins un intérêt pour la fabrication de certains types de structures 2D, tels que les nids d'abeille, non réalisables avec les procédés textiles classiques.

Nous présentons les résultats d'un travail post doctoral sur la réalisation par impression 3D de fil fondu de matériaux composites C/plastique, et leur transformation, par post-traitements (pyrolyse, imprégnation de résine éventuelle, densification par Infiltration Chimique en Phase Vapeur) en matériaux C/C-SiC. Des éprouvettes ont également été réalisées afin de déterminer le comportement en flexion des matériaux obtenus.



**Figure 1** : structure composite C/C-SiC de type kagomé



**Figure 2** : comportement en flexion d'éprouvettes C/C-SiC

## References

- « Cellular solids – Scalling of properties », Michael F. Ashby, dans « Cellular Ceramics », M. Scheffler and Paolo Colombo, Wiley-VCH, 2004
- « Complex geometry macroporous SiC ceramics obtained by 3D-printing, polymer impregnation and pyrolysis (PIP) and chemical vapor deposition (CVD) », A.Baux, S.Jacques, A.Allemand, G.L.Vignoles, P.David, T.Piquero, M.Stempin, Journal of the European Ceramic Society, Volume 41, Issue 6, Pages 3274-3284 (2021)

# Etude de matériaux carbonés enrichis en azote pour la réalisation de préleveurs passifs des gaz du sol

Laurent Duclaux<sup>a</sup>, Laurence Reinert<sup>a</sup>, Bernard David<sup>a</sup>, Jimmy Nicolle<sup>b</sup>, Jean-Luc Besombes<sup>a</sup>, Fatou Condé<sup>b</sup>, Sandrine Delpeux<sup>b</sup>, Gaël Plassart<sup>c</sup>, Marine Quiers<sup>c</sup>, Priscillia Semaoune<sup>c</sup>, Guillaume Pascal<sup>d</sup>, Dhoha Korsia<sup>d</sup>, Magali Baboud<sup>d</sup>, Karim Medimagh<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Université Savoie Mont Blanc, EDYTEM, CNRS UMR5204, Le Bourget du Lac cedex F-73376, France

<sup>b</sup> ICMN, CNRS-Université d'Orléans UMR7374, 1 B Rue de la Férollerie, 45071 Orléans cedex, France

<sup>c</sup> ENVISOL, 2-4 Rue Hector Berlioz, 38110 La Tour-du-Pin, France

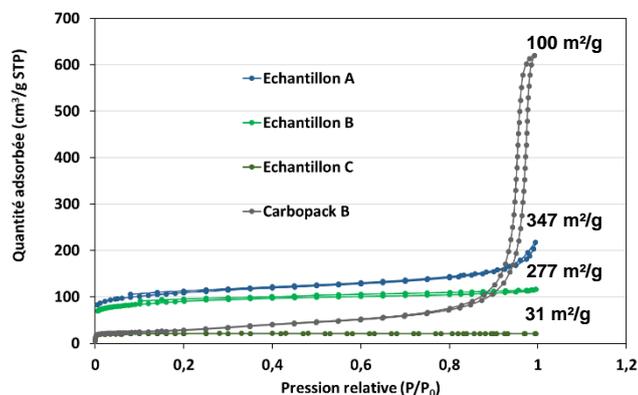
<sup>d</sup> EXPLORAIR, 608 Chem. de l'Isilon Hector Berlioz, 38670 Chasse-sur-Rhône, France

e-mail: [laurent.duclaux@univ-smb.fr](mailto:laurent.duclaux@univ-smb.fr)

Les préleveurs passifs de gaz du sol sont des dispositifs contenant un matériau adsorbant, choisi en fonction de son affinité pour les Composés Organiques Volatils cibles (COVs). Celui-ci est généralement introduit dans un support (tube) et protégé par une membrane ou capsule. Dans les sols, les préleveurs passifs sont introduits au sein des piézomètres pour une durée définie afin de piéger les gaz du sol après diffusion et adsorption. L'émission des gaz du sol dépend du degré de contamination du milieu et des conditions météorologiques. Leur analyse s'effectue en laboratoire par chromatographie couplée à la spectrométrie de masse après thermo-désorption du matériau adsorbant (TD-GC/MS). Le prélèvement passif permet avantageusement d'intégrer des niveaux de concentrations sur une période déterminée qui rend mieux compte de l'état de contamination des sols bien que ce type d'analyse puisse souffrir d'une sous-estimation des concentrations en contaminant<sup>1</sup> du fait de la nature de l'adsorbant, de la nature des composés piégés et des conditions d'humidité et de température.

L'objectif de ces travaux est de préparer des carbones adsorbants enrichis en azote et potentiellement applicables dans des préleveurs pour l'analyse des gaz du sol tels que des BTEX (Benzène, Toluène, Éthylbenzène et Xylènes), des HAP légers (Naphtalène, etc.) et des Composés Organiques Halogénés Volatils (COHVs) (1,2-Dichloroéthane, trichloro-Toluène, etc.).

Des carbones activés issus de divers précurseurs biosourcés ou synthétiques ont été préparés par pyrolyse ou par activation thermo-chimique à l'ammoniac, puis caractérisés par adsorption-désorption de gaz (N<sub>2</sub> à 77 K, CO<sub>2</sub> à 273 K) (Figure 1), adsorption de vapeur d'eau (HR : 98 %), analyse élémentaire (CHONS) et par spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Des études de thermo-désorption ont permis de sélectionner les matériaux émettant des concentrations minimales en COVs résiduels. Les performances des carbones préparés pour la thermo-désorption ont été mesurées après imprégnation préalable avec un mélange de COVs de concentration connue (analyses par TD-GC/MS) et comparées avec celles d'un adsorbant commercial couramment utilisé dans les préleveurs passifs.



**Figure 1 :** Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> à 77 K et surfaces BET de trois carbones préparés (A, B, C) et d'un échantillon commercial utilisé en prélèvement passif de gaz de sol (Carbopack B).

**Remerciement :** Les auteurs remercient la région Auvergne-Rhône-Alpes pour le financement du projet R&D Booster PREPAG (appel à projets 2021).

## References

1. D. Urupina, T. Leonardis, S. Crunaire, N. Locoge, *Environmental Technology & Innovation*, **2022**, 28, 102711.

# Étude du mouillage de xérogels de carbone par diffusion des rayons-X aux petits angles

François Chaltin, Cédric J. Gommès

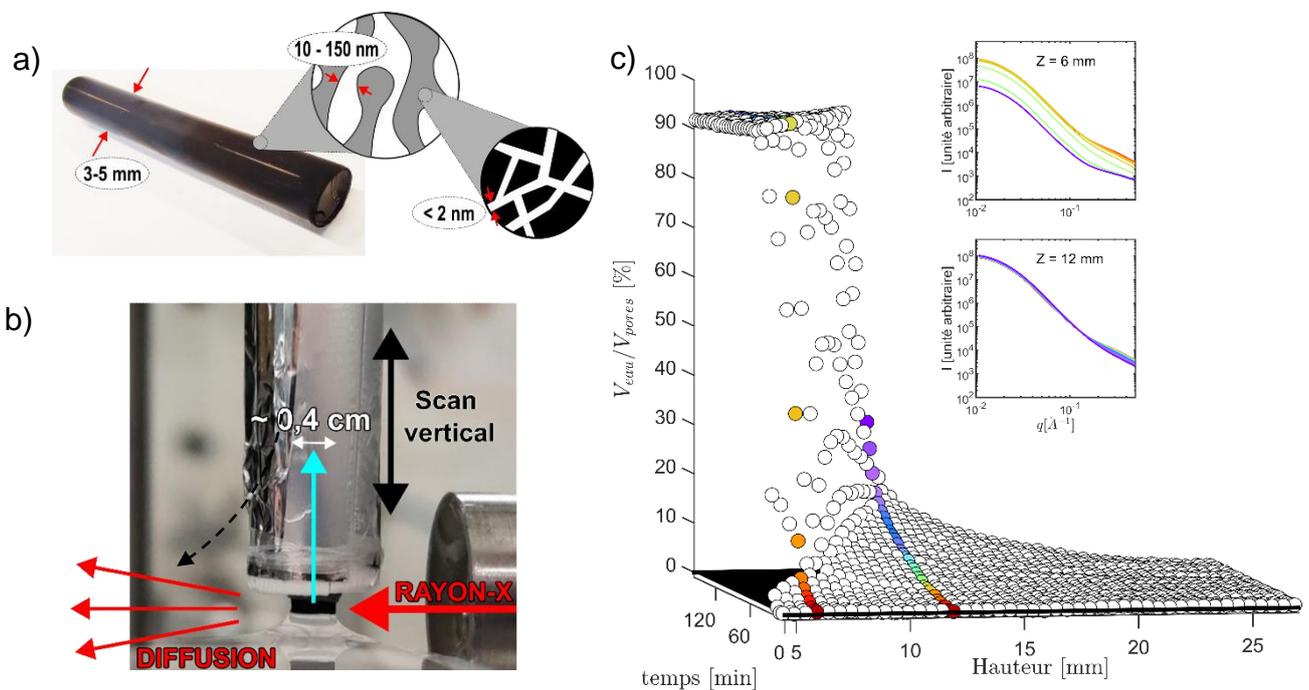
Département de Chemical Engineering, Université de Liège B6A, Allée du Six Août 3, B-4000 Liège, Belgique

e-mail: [cedric.gommès@uliege.be](mailto:cedric.gommès@uliege.be)

De nombreuses applications des matériaux nanoporeux, notamment en électrochimie et en catalyse, nécessitent que leur porosité soit imprégnée d'un liquide. Dans tous ces cas, il est important de déterminer si la porosité est uniformément remplie, ou si le liquide est exclu de certains pores. Les conditions de mouillage à l'échelle nanométrique sont encore mal comprises. En particulier, l'applicabilité des concepts physiques macroscopiques (énergies de surface, angles de contact, etc.) n'est pas certaine à des échelles proches de dimensions moléculaires. Par ailleurs, la géométrie des matériaux poreux est souvent complexe, ce qui ajoute à la difficulté du problème.

Notre étude porte sur le mouillage de xérogels de carbone, micro- et méso-poreux. Nous utilisons la diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS) pour suivre de manière résolue en temps l'ascension capillaire de l'eau dans des bâtonnets de xérogels. Ces expériences ont été réalisées à la station belge DUBBLE (BM26) de l'European Synchrotron Radiation Facility.

Les données révèlent un processus de mouillage en deux étapes. La montée de l'eau dans les mésopores est précédée par un front de mouillage diffus correspond au remplissage partiel des micropores. De manière surprenante, le front microporeux s'étale jusqu'à 1 cm en amont du front mésoporeux.



**Figure :** a) Structure méso- et micro-poreuse des échantillons utilisés, b) schéma du dispositif expérimental, et c) évolution spatio-temporelle de l'eau dans un échantillon témoignant de la présence de deux fronts successifs, l'un diffus l'autre abrupt. Les données SAXS en cartouche permettent d'attribuer le front diffus à la présence d'eau dans les micropores.

# Modélisation des interactions entre charbons actifs et pesticides organochlorés prépondérants aux Antilles françaises

F. Goudou<sup>a</sup>, A. Duro<sup>a</sup>, K. Melchor-Rodríguez<sup>b</sup>, C. Carmenate-Rodríguez<sup>b</sup>, A. Ferino-Pérez<sup>b</sup>, J. J. Gamboa-Carballo<sup>b</sup>, B. Minofar<sup>c</sup>, S. Gaspard<sup>a</sup>, U. J. Jáuregui-Haza<sup>b,d</sup>.

<sup>a</sup>Laboratoire COVACHIM-M2E, EA 3592, Université des Antilles, 97157 Pointe à Pitre Cedex, Guadeloupe.

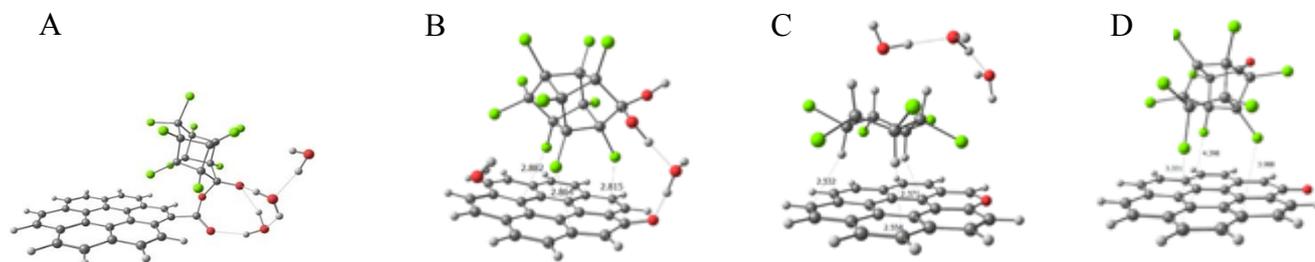
<sup>b</sup>INSTEC, University of Havana, Avenida Salvador Allende, 1110, Quinta de los Molinos, Plaza de la Revolución, A.P. 6163, La Habana, Cuba.

<sup>c</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, University of South Bohemia, Branišovská 1760, 37005 České Budějovice, Czech Republic

<sup>d</sup>Instituto Tecnológico de Santo Domingo, Ave. de los Próceres, Santo Domingo, República Dominicana

e-mail: [francesca.goudou@univ-antilles.fr](mailto:francesca.goudou@univ-antilles.fr)

La pollution des sols des Antilles françaises par des pesticides organochlorés, chlordécone et lindane, découle d'une utilisation intempestive de ces derniers dans les bananeraies de 1950-1991. Par ruissellement, cette pollution s'est étendue au cours des années aux eaux de surface et/ou souterraines mais aussi à d'autres sols que ceux des bananeraies<sup>1</sup>. De ces pesticides, les plus persistants dans l'environnement aujourd'hui sont le chlordécone (CLD) et le  $\beta$ -hexachlorocyclohexane ( $\beta$ -HCH ; un des isomères de l'hexachlorocyclohexane). De précédents travaux en modélisation moléculaire ont montré, à pH neutre, une chimisorption du CLD par un charbon activé avec des groupements de surface (GS) acides mais une physisorption pour un charbon actif par des GS basiques azotés<sup>2,3</sup>. Dans le prolongement de ces travaux, une autre étude théorique est menée ici afin mettre en évidence les interactions des pesticides mentionnés ci-dessus avec du charbon actif comportant des GS basiques oxygénés. Ce CA a été modélisé par une molécule de coronène sur laquelle a été greffée en surface soit un groupement pyrone, chromène ou encore cétone. La méthodologie de l'hypersurface à minima multiples (MMH), utilisant l'hamiltonien semi-empirique PM7, et la théorie de la fonction de densité (DFT) ont montré la présence ou l'absence d'interactions entre le CLD (ou le  $\beta$ -HCH) et les GS basiques oxygénés du CA, en considérant les effets du pH et de l'hydratation. La théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM) a été utilisée ensuite pour caractériser les types d'interactions dans les systèmes pesticide-CA sélectionnés, à l'aide des critères de Nakanishi. Aucune interaction avec le CA n'a été observée à un pH acide pour les deux polluants alors que des interactions dispersives ont été trouvées à des pH neutres et basiques, indiquant ainsi un processus de physisorption. Des simulations de dynamique moléculaire ont également permis de visualiser cette physisorption ainsi qu'une compétition entre les molécules de  $\beta$ -HCH et de CLD, pour les sites d'adsorption de ce CA.



**Figure** : différents types d'interactions (**A**: donneur-accepteur ; **B**: électrostatique ; **C** et **D**: dispersive) entre charbons actifs et chlordécone (CLD ; **A** et **D**), chlordécone hydratée (CLDh ; **B**) ou  $\beta$ -HCH (**C**)

## Références

1. Y.-M. Cabidoche, R. Achard, P. Cattan, C. Clermont-Dauphin, F. Massat, J. Sansoulet, *Environ. Pollut.*, **2009**, *157*, 1697–1705.
2. K. Melchor-Rodríguez, S. Gaspard, U. J. Jáuregui-Haza, *Quím. Nova.*, **2021**, *44*, 172-179.
3. K. Melchor-Rodríguez, C. Carmenate-Rodríguez, A. Ferino-Pérez, S. Gaspard, U. J. Jáuregui-Haza, *Molecules*, **2021**, *26*, 6969.

# Impact de la fenêtre de cyclage sur la capacité de carbones poreux dans les batteries Li-ion

Alexandre F. Léonard<sup>a</sup>, Nathalie Job<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Université de Liège, CARPOR, Quartier Agora (B6a), Sart-Tilman, allée du 6 août 11, 4000 Liège, Belgique

<sup>b</sup> Université de Liège, Département de Chemical Engineering – Nanomatériaux, Catalyse, Electrochimie (NCE), Quartier Agora (B6a), Sart-Tilman, allée du 6 août 11, 4000 Liège, Belgique

e-mail : [Nathalie.Job@uliege.be](mailto:Nathalie.Job@uliege.be)

Les xérogels de carbone (CXs) sont des matériaux modèle intéressants pour étudier le comportement des carbones poreux lorsque ceux-ci sont utilisés comme matériaux d'électrodes négatives de batteries Li-ion. Ainsi, le fait qu'il soit possible d'ajuster séparément leur microporosité et leur méso/macroporosité a permis de mettre en évidence les mécanismes d'insertion-désinsertion des ions Li<sup>+</sup>, et d'établir un lien avec le potentiel maximum d'extraction (désinsertion) de ceux-ci<sup>1</sup>. Les données disponibles jusqu'ici ne concernaient cependant qu'un nombre limité de cycles d'insertion-désinsertion étant donné les contraintes de temps et d'utilisation des équipements. Mais le confinement dû à la pandémie de COVID-19, malgré son impact fort sur la société en général, s'est, en ce qui concerne ces expériences, transformé en une opportunité unique de soumettre ces matériaux à un cyclage de longue durée. Ainsi, durant le confinement, plusieurs cellules ont continué à être cyclées suivant un programme répétitif de charge-décharge galvanostatique à vitesse variable.

Une série de XCs présentant des tailles de méso/macropores différentes, comprises entre 65 et 240 nm, a été synthétisée. Les carbones poreux obtenus ont été revêtus d'une couche de carbone secondaire graphitisé par Dépôt Chimique en phase Vapeur (CVD). Les matériaux, revêtus ou non, ont été utilisés pour produire des électrodes par un procédé de spray-coating en milieu aqueux utilisant la gomme de xanthane comme liant<sup>2</sup>. Ces électrodes ont été assemblées en demi-cellules avec une électrode de lithium métal comme contre-électrode (et référence), avec un électrolyte classique (LiPF<sub>6</sub> dans un mélange de solvants organiques).

Les résultats montrent que les XCs, en particulier ceux revêtus par CVD, présentent une stabilité exceptionnelle au cyclage : jusqu'à 800 cycles sous des densités de courant répétées de 50, 100, 200 et 500 mA/g, et ce pour autant que le potentiel maximum de désinsertion reste limité à 1.5 V vs. Li<sup>+</sup>/Li. Cependant, et comme cela est très souvent pratiqué dans la littérature, des cellules ont également été soumises à un cyclage jusqu'à 3.0 V vs. Li<sup>+</sup>/Li. De manière surprenante, pour cette tension maximale, la capacité augmente linéairement avec le nombre de cycles, et ce jusqu'à pratiquement tripler après 800 cycles ! Cela suggère que le matériau carboné se restructure profondément, et qu'une quantité de plus en plus importante d'ions Li<sup>+</sup> sont insérés et désinsérés lors de cyclages répétés, un phénomène qui intervient entre 1.5 V and 3.0 V vs. Li<sup>+</sup>/Li. Bien que de telles valeurs de potentiel n'aient pas d'intérêt pratique pour les batteries Li-ion, ces observations peuvent aider à comprendre les phénomènes de vieillissement des carbones en général lorsqu'ils sont utilisés comme matériau de batterie Li-ion. On note également que ce phénomène a parfois été rapporté dans la littérature<sup>3</sup>, sans que la raison de cette augmentation de capacité au cyclage soit clairement expliquée.

## Références

1. M.-L. C. Piedboeuf, A. F. Léonard, C. Scherdel, G. Reichenauer, N. Job, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2019**, 275, 278-287.
2. A.F. Léonard, N. Job, *Materials Today Energy*, **2019**, 12, 168-178.
3. K. Zhou, S. Wang, S. Zhang, F. Kang, B. Li, *Journal of Materials Chemistry A*, **2020**, 8, 14031.

# Extraction de molécules d'intérêts de l'algue sargasse et valorisation des résidus d'extraction pour la synthèse de biochars pour la dépollution des eaux.

W. B Mainviel<sup>a</sup>, S. Narayanin-Richenapin, M. Francoeur, C. Jean-Marius, G. Cebrián-Torrejón, C. Yacou, S. Gaspard\*

<sup>a</sup> COVACHIM-M2E laboratory, EA 3592, Université des Antilles, BP 250, 97157 Pointe à Pitre Cedex. Guadeloupe, French West-Indies.

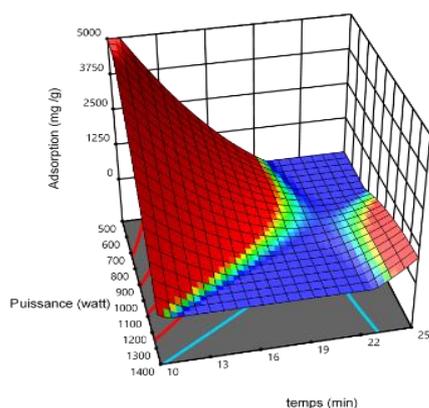
\*e-mail: [sarra.gaspard@univ-antilles.fr](mailto:sarra.gaspard@univ-antilles.fr)

Trouver de nouvelles méthodes et procédures pour mettre à profit les algues sargasses, afin d'en atténuer leurs impacts négatifs et en faire une opportunité, est devenu un objectif majeur pour l'ensemble des territoires du bassin Caraïbéen et du golfe du Mexique.

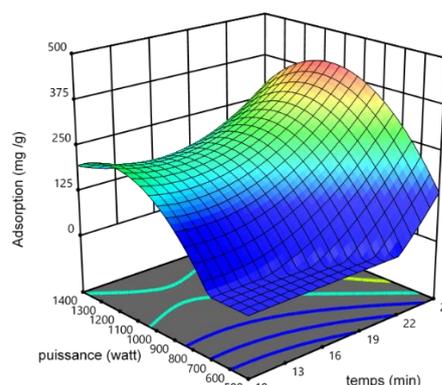
Cette étude s'est concentrée sur les algues sargassum *fluitans* et *natans*, afin de démontrer que les sargasses sont une source riche de molécules bioactives<sup>1</sup>. Actuellement, différentes méthodes d'extraction sont mises à profit pour cela ; la macération, l'extraction Soxhlet ou encore l'extraction assisté par micro-onde (EAM). Tous les extraits subiront une analyse moléculaire et des tests de bioactivité.

Afin d'approfondir notre quête vers la valorisation de la sargasse, la synthèse de biochars à base de résidus d'extraction a été réalisée à partir de deux premiers résidus d'extraction ; ceux issus de la macération avec l'éthanol et des résidus récupérés de l'extraction EAM. Des analyses texturales, de caractérisation ont été réalisées et les capacités d'adsorption (Figure 1) d'une molécule modèle (la caféine) ont été déterminées pour ces deux charbons préparés à partir des résidus d'extraction<sup>2, 3</sup>.

a)



b)



**Figure 1:** Surfaces de réponse pour l'optimisation des biochars. a) biochars avec les résidus éthanoliques, b) biochars avec les résidus EAM

## Références

1. Outtara, A. *et al.* Teneur en Composés Phénoliques et Activités Antioxydantes de Sargassum Fluitans et Sargassum Natans, deux Algues Brunes Invasives des Côtes Ivoiriennes. *ESI Prepr.* **10**, 1–1 (2022).
2. Francoeur, M. *et al.* Activated carbon synthesized from Sargassum (sp) for adsorption of caffeine: Understanding the adsorption mechanism using molecular modeling. *J. Environ. Chem. Eng.* **9**, 104795 (2021).
3. Alvarez-Galvan, Y. *et al.* Adsorption of Hexavalent Chromium Using Activated Carbon Produced from Sargassum ssp.: Comparison between Lab Experiments and Molecular Dynamics Simulations. *Mol. Basel Switz.* **27**, 6040 (2022).

# Étude des transformations physico chimiques des nanoparticules de graphite exfolié dans un contact tribologique par micro-spectrométrie Raman in situ

Audrey Molza<sup>a</sup>, Jean-Louis Mansot<sup>a,b</sup>, Y.Bercion<sup>b</sup>

<sup>a</sup> GTSI, Université des Antilles, Campus de Fouillole, 97110 Pointe-à-Pitre, France  
<sup>b</sup>(C<sup>3</sup>MAG), Université des Antilles, Campus de Fouillole, 97110 Pointe-à-Pitre, France

e-mail : [audrey.molza@univ-antilles.fr](mailto:audrey.molza@univ-antilles.fr)

L'introduction de nanoparticules dans les huiles et graisses lubrifiantes<sup>1</sup> a fait l'objet de nombreuses études au cours des dernières décennies afin de comprendre les mécanismes d'action de ces nanoparticules dans les processus de frottement et de réduction de l'usure.

La micro-spectrométrie Raman est une technique puissante pour effectuer des analyses physiques et chimiques dans les contacts tribologiques<sup>2</sup>.

Dans ce présent travail, la micro-spectrométrie Raman in situ est la technique utilisée pour étudier les paramètres physico-chimiques existant dans une interface sphère/plan lubrifiée avec des nanoparticules de graphite exfolié dispersées dans une huile de base, la 5P4E. Cette méthode permet d'étudier quantitativement les effets de la présence des nanoparticules dans la dispersion lubrifiante sur les distributions de pression et d'épaisseur du film lubrifiant et de suivre les évolutions de la composition du film lubrifiant et de la structure des nanoparticules en fonction de la localisation dans le contact.

Les spectres Raman acquis à l'extérieur et à l'intérieur de la zone de contact nous ont permis de déduire simultanément les distributions de pression (décalage de la bande Raman 5P4E de  $1000\text{ cm}^{-1}$ ), d'épaisseur du film lubrifiant (intensité de la bande Raman 5P4E de  $1000\text{ cm}^{-1}$ )<sup>2</sup> et d'étudier l'évolution structurelle des nanoparticules de graphite exfolié (rapport des intensités des bandes de graphite  $I_G(1580\text{ cm}^{-1})/I_D(1350\text{ cm}^{-1})$ )<sup>3</sup> au cours de leur passage dans la zone de contact de glissement.

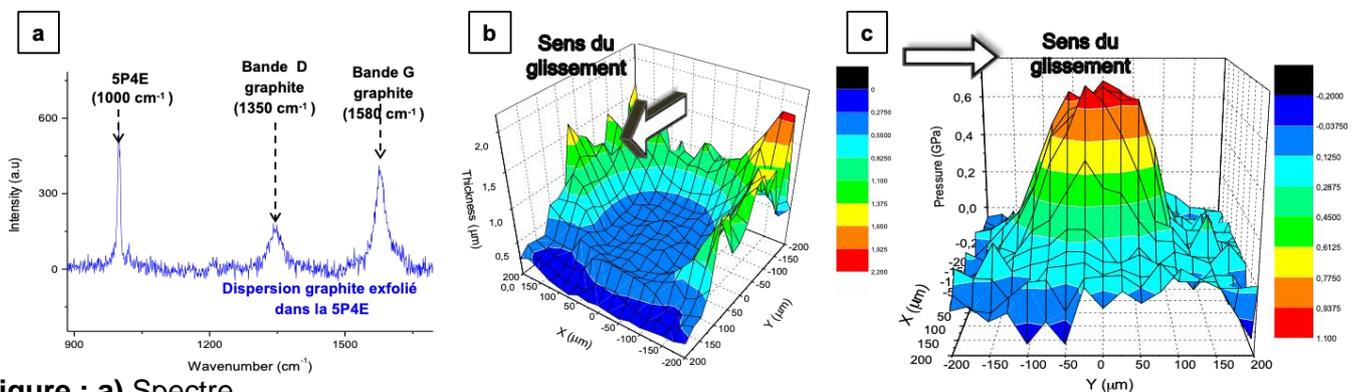


Figure : a) Spectre

Raman collectés sur une dispersion à 5 % de graphite exfolié dans la 5P4E.

(b) Cartographie en épaisseur d'un contact lubrifié avec la dispersion de graphite exfolié

(c) Cartographies de pression dans le cas des dispersions de graphite exfolié b

## References

1. Martin, J.M., Ohmae O. "Nanolubricants" ed. Wiley, New York, (2008).
2. Himmel, D., Mansot, J.L., Bercion, Y., Lubrecht, A.A., "In situ Raman Microspectrometry of lubricated tribologic contacts. Part two: Simultaneous measurements of Pressure, Lubricant Film thickness and Temperature distributions in a running EHD contact". Tribology Letters 41(1), p. 131-144 (2011).
3. Tuinstra, F., and Koenig, J.L., "Raman spectrum of graphite", J. Chem. Phys ; 53(3) :1126-1130 (1970).

# N-rich porous carbon materials using g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as a porogen agent

Arianit Gashi,<sup>a,b,c</sup> Philippe Fioux,<sup>a</sup> Cyril Vaultot,<sup>a</sup> Roman Marsalek,<sup>b</sup> Julien Parmentier<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), Université de Strasbourg, Université de Haute-Alsace 15 rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse Cedex, France

<sup>b</sup> Department of Chemistry University of Ostrava 30. Dubna 22, Ostrava, 701 03, Czech Republic

<sup>c</sup> Universum College, Main Road Prishtine-Ferizaj km 10, 14000, Kosovo

e-mail: [julien.parmentier@univ-mulhouse.fr](mailto:julien.parmentier@univ-mulhouse.fr)

N-rich porous carbons (> 20 wt % N) materials are difficult to prepare without any activation process due to their low thermal stability and trend to yield poorly porous materials. Since these materials have potential applications as metal-free catalytic and for gas separation, we have developed a new route for the synthesis of N-rich porous carbon materials (30 > wt % N > 20) having a BET surface area ranging from 280 to 600 m<sup>2</sup>/g. For that purpose, nanocomposites composed of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and C-rich nanodomains were prepared.<sup>1</sup> Graphitic carbonitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) is a lamellar compound with semiconductor properties largely studied for photocatalysis applications. Owing to its low thermal stability compared to carbon materials and its different reactivity with O<sub>2</sub> compared to C domains, it was used as a porogen agent during the controlled oxidation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / C nanocomposites. It led to N-rich carbon materials with micro- and mesoporosity without the need of any activation agents. These materials were further characterized by physicochemical techniques (N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption, XPS, TEM, and FTIR).

## Reference

<sup>1</sup> Gashi, A., Parmentier, J., Fioux, P., Marsalek, R.,. Tuning the C/N Ratio of C-Rich Graphitic Carbon Nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) Materials by the Melamine/Carboxylic Acid Adduct Route. *Chemistry – A European Journal* n/a, e202103605. **2022**, <https://doi.org/10.1002/chem.202103605>

# Jointes en graphite souple à usage industriel : étude de l'oxydation et prédiction du vieillissement

Laurence REINERT<sup>a</sup>, Laurent DUCLAUX<sup>a</sup>, Alexandre MOUTTE<sup>b</sup>, Yasushi SONEDA<sup>c</sup>, Marie Anne DOURGES<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Université Savoie Mont Blanc, EDYTEM, CNRS UMR-5204, 73376 Le Bourget du Lac Cedex, France

<sup>b</sup> TECHNETICS Group France, Laboratoire d'étanchéité Maestral, 2 rue James Watt, 26700 Pierrelatte, France

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

<sup>d</sup> Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux, CNRS UMR 5255, 351 cours de la libération, 33405 Talence Cedex, France

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

La tenue en température des joints en graphite souple en atmosphère oxydante est une problématique industrielle importante notamment puisqu'ils sont utilisés dans des environnements sévères dans les domaines nucléaire, pétrolier, etc. Il est connu que les graphites commencent à s'oxyder vers environ 400°C dans l'air par la réaction avec le dioxygène de l'air produisant du CO<sub>2</sub>. Du point de vue thermodynamique, cette réaction est prépondérante jusqu'à 700°C. Les études sur l'oxydation des joints en graphite souple à des températures modérées (proches de 400°C) ont pour but de prédire la tenue en étanchéité de ces joints dans les conditions d'utilisation et dans le temps. Pouvoir corrélérer oxydation, vieillissement en service et taux d'étanchéité est alors un enjeu majeur.

Notre étude porte sur du graphite de grade nucléaire (taux de soufre < 200 ppm et taux d'halogènes < 200 ppm). Des joints en graphite souple matricés bruts, recompressés sous bride (acier inoxydable 316L) à température ambiante, ainsi que ces mêmes joints chauffés à 360°C et 400°C ont été étudiés. Les traitements thermiques ont été réalisés dans deux configurations différentes : en posant les joints sur grilles inox, en vue d'amplifier le contact à l'air et en les enfermant sous bride, afin de limiter le contact à l'air et de se rapprocher d'une situation réelle d'utilisation.

La détermination des températures seuil d'oxydation (~ 450°C) a été réalisée par analyse thermogravimétrique (rampe : 0,1°C.min<sup>-1</sup>) et des études de cinétiques d'oxydation isothermes sous air ont été menées à des températures proches des températures seuil déterminées. Des mesures de perte de masse (cinétiques d'oxydation) sur des essais de vieillissements ont également été réalisées à différentes températures (360, 400, 450°C) pour des durées allant jusqu'à 3 mois.

Les isothermes d'adsorption - désorption d'azote (77K) des joints ont permis de déterminer une augmentation de la surface spécifique suite aux traitements thermiques. Les échantillons chauffés à 350°C ou 400°C présentent des surfaces spécifiques proches (33-38 m<sup>2</sup>/g<sup>-1</sup>). Les plus fortes variations par rapport aux joints non chauffés (jusqu'à 55%) ont été mesurées pour les traitements effectués sous brides. Les isothermes de tous les échantillons montrent la présence de larges hystérésis, avec une augmentation du volume poreux (BJH) également plus marquée pour les joints chauffés sous bride. Les variations de volumes poreux ont pu être corrélées avec celles mesurées par pycnométrie Hélium.

Des particules métalliques (Fe, Cr et Ni) ont été observées par microscopie électronique à balayage et identifiées par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) et spectroscopie XPS. Elles sont en présence abondante sur les joints oxydés sous bride à 400°C.

Ces différentes caractérisations suggèrent que les joints s'oxydent plus rapidement lorsqu'ils sont maintenus entre les brides. L'hypothèse d'une catalyse de l'oxydation par des particules métalliques provenant de la méthode de fabrication et/ou du contact avec la bride a été formulée pour expliquer cette oxydation plus rapide.

Une première approche sur la prédiction de la perte de masse du graphite dans le temps (projection à plusieurs années) a été établie en se basant sur divers modèles issus de la littérature<sup>1</sup>.

## References

1. JJ, Kane, C, Karthik, R, Ubig, WE, Windes, DP, Butt, *Carbon*, **2013**, 59, 49-64.

# Des points carbones pour la quantification de la chlordécone dans l'eau et le sol

Mylena Robertin <sup>a</sup>, Lucie Largitte <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire COVACHIM M2E, Université des Antilles, Campus de Fouillole, 97157 Pointe-à-Pitre Cedex

e-mail : [lucie.largitte@univ-antilles.fr](mailto:lucie.largitte@univ-antilles.fr)

Le chlordécone est un insecticide organochloré toxique, écotoxique et persistant. Il a été utilisé pour lutter contre le charançon (*Cosmopolites sordidus*) et autres insectes attaquant le bananier <sup>[1]</sup>. Il fut utilisé de 1972 à 1993 dans les bananeraies de Guadeloupe et de Martinique.<sup>[1]</sup> Au vu de la nocivité de la chlordécone, il est donc nécessaire de pouvoir le détecter et le quantifier dans l'écosystème, les aliments, les boissons et l'homme.

Les points quantiques carbone (PQC) sont des nanostructures possédant un noyau à base de carbone graphitique <sup>[2, 3]</sup>. Ce sont des matériaux photoluminescents dont la luminescence pourrait être sensible à l'environnement dans lequel ils se trouvent. L'utilisation des points carbone en tant que détecteur et quantificateur de la chlordécone est analysée.

Des points carbones ont été fabriqués par synthèse hydrothermale à partir de différents précurseurs (la sargasse, la graine de goyave et le bois carré) et dans différents milieux (eau, ammoniacque, soude, éthanol). La sargasse est une algue brune de la famille des Sargassaceae dont les frondes de certaines espèces peuvent atteindre jusqu'à 12 mètres de long. Ces sargasses s'échouent massivement sur les côtes des Antilles et en se dégradant, elles produisent de l'hydrogène sulfuré, un gaz toxique et ayant une odeur nauséabonde. Il était donc intéressant d'explorer la possibilité d'une valorisation de ces algues en tant que précurseur pour la synthèse de PQC.

Les résultats montrent que les points quantiques carbone sont sensibles à la présence de chlordécone et à la variation de la concentration de chlordécone dans l'environnement. Les solutions de PQC ayant pour solvant respectivement l'éthanol et la soude sont les plus appropriées pour la détection de ce polluant dans l'eau. En revanche, pour la détection de chlordécone dans le sol, les solutions de PQC ayant pour solvant respectivement l'éthanol et l'ammoniacque sont les plus adaptées.

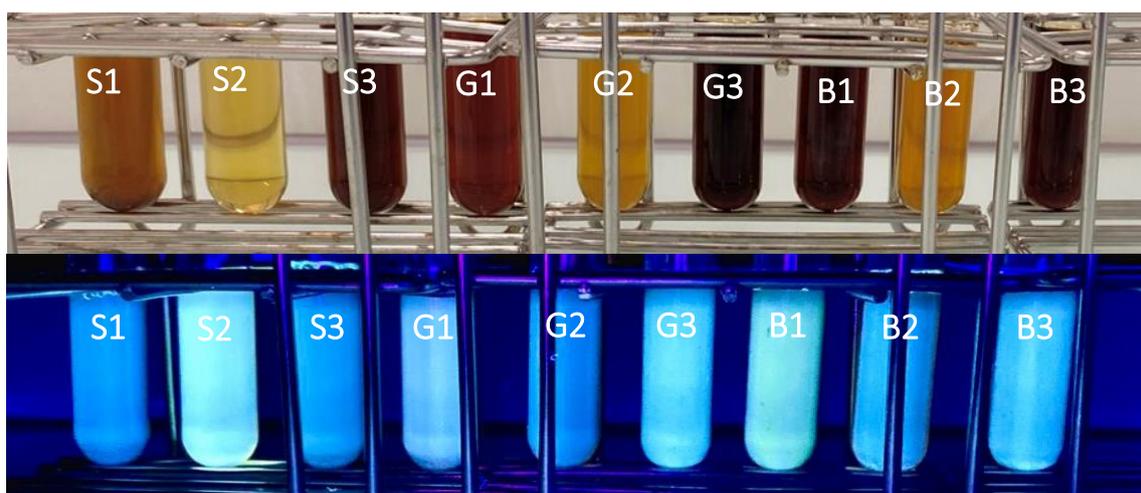


Figure 1 : Solution de PQC sous lumière naturelle et UV

Légende : S : sargasse ; G : graines de goyave ; B : bois carré ; 1 : éthanol ; 2 : soude ; 3 : ammoniacque

## Références

1. Y.-M. Cabidoche, R. Achard, P. Cattan, C. Clermont-Dauphin, F. Massat, J. Sansoulet, *Environ. Pollut.*, **2009**, 157, 1697–1705.
2. M. Nasrollahzadeh et al, *Interface Science and Technology*, **2019**
3. L. Largitte et al, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 405, **2021**, 112903

# Caractérisations multi-échelles de polyoléfines vieilles en milieu tropical

T.Pertin <sup>a</sup>, Anny Flory <sup>a</sup>, P. Bilas <sup>a</sup>, L. Beraud <sup>b</sup>, C. Cecutti <sup>c</sup>, T. Parrat <sup>a</sup>, Laurence Romana <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Groupe de Technologie des Surfaces et Interfaces, Université des Antilles, Campus de Fouillole, 97159 Pointe à Pitre Cedex, Guadeloupe, French West Indies

<sup>b</sup> SEVAR, 75 rue Cuvier 83150 Bandol

<sup>c</sup> LCAI, Institut National Polytechnique de Toulouse, 4 rue Emile Monso, 31030 Toulouse

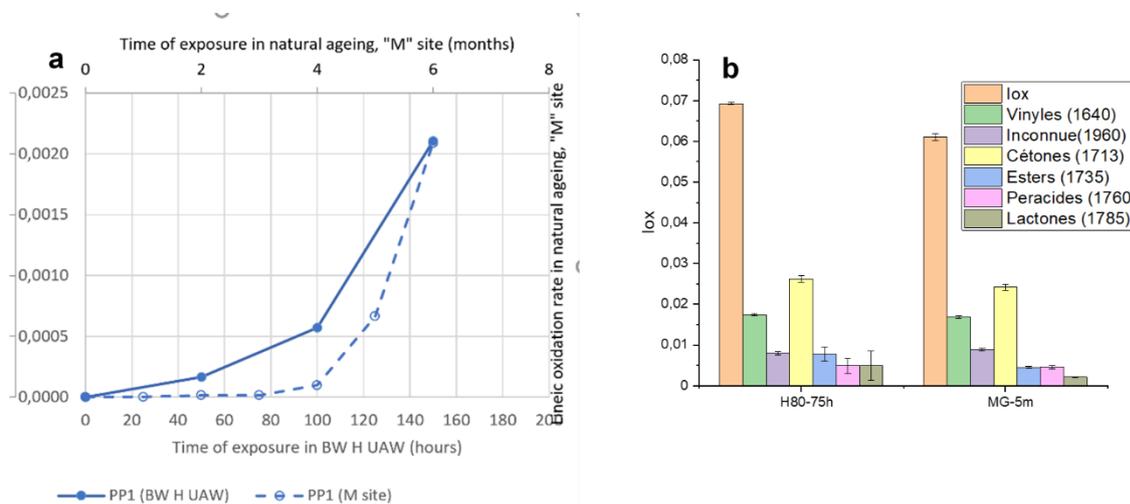
e-mail: [laurence.romana@univ-antilles.fr](mailto:laurence.romana@univ-antilles.fr)

Les matériaux polymériques sont sensibles aux paramètres climatiques tels que l'irradiation, la température et l'humidité. Le milieu tropical est donc un environnement particulièrement agressif pour ces matériaux conduisant souvent à leur dégradation accélérée.

Dans cette étude des échantillons de polypropylène et polyéthylène ont été exposés à un vieillissement naturel (VN) et à un vieillissement artificiel (VA). Plusieurs protocoles ont été utilisés pour le VA avec un objectif double : mettre au point une méthode de vieillissement ultra-acceléré et s'assurer que les mécanismes de dégradations observés en VA et VN soient bien identiques.

La cinétique d'oxydation pour les deux polyoléfines a été suivie par spectroscopie infra-rouge avec une attention particulière portée au groupement carbonyle localisé vers  $1730\text{ cm}^{-1}$ . La déconvolution de ce groupement en fonction des différentes espèces le constituant a permis de montrer que les mécanismes de dégradations obtenus en VA reproduisent le comportement du matériau en exposition naturelle, validant ainsi l'ensemble des protocoles utilisés en enceinte artificielle dont l'ultra accéléré.

**Keywords** : vieillissement naturel, vieillissement artificiel, infra-rouge, polymères



**Figure** : Evolution de l'indice d'oxydation en fonction du temps de vieillissement pour un échantillon vieilli dans la Bandol Wheel (courbe pleine et échelle du temps inférieure) ou vieilli en milieu naturel (très en pointillé et échelle de temps supérieure); b) distribution des produits d'oxydation obtenue par spectroscopie infra-rouge sur un échantillon vieilli dans la Bandol Wheel (H80-75h) ou en milieu naturel (MG-5m)

# Development of multi-media environmental sensors coupling graphene and field effect transistor

Abed Albaset TALEB<sup>a,b</sup>, Jimmy NICOLLE<sup>a</sup>, Arnaud STOLZ<sup>b</sup>, Mohamed-Ramzi AMMAR<sup>a</sup>, Vincent Astié<sup>c</sup>, Jean-Manuel DECAMPS<sup>c</sup>, Nadjib SEMMAR<sup>b</sup>, Christine VAUTRIN-UL<sup>a</sup>

<sup>a</sup> ICMN, UMR 7374, CNRS/Université Orléans, 1b rue de la Férollerie, CS 40059, 45071 Orléans cedex 2, France

<sup>b</sup> GREMI, UMR7344 Université d'Orléans/CNRS, 14 rue d'Isoudun BP 6744, 45067 Orléans Cédex

<sup>c</sup>Annealsys, 139 Rue des Walkyries, 34000 Montpellier

e-mail: abed-al-baset.taleb@cnr-orleans.fr

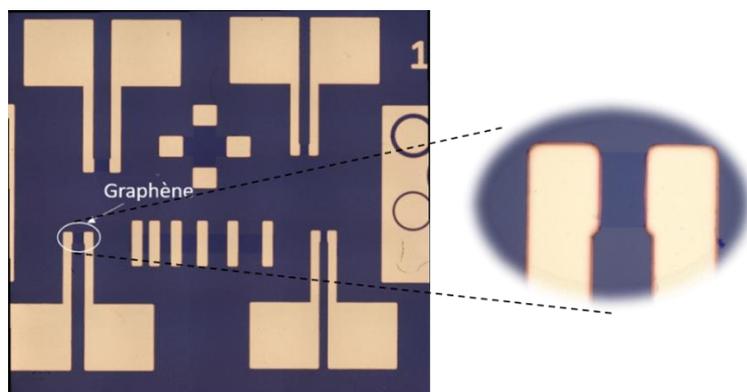
European environmental standards in the field of water pollution require frequent chemical controls of waters at different sites. The currently used analysis techniques are costly, and do not allow to make the numerous analysis needed for a good monitoring. It is therefore essential to develop new devices, dedicated to micropollutants detection, portable and more adapted to on-site monitoring of aquatic environments. Sensors devices combining graphene with Field Effect Transistor configuration can give these specifications.

The objective is to make use of graphene's exceptional properties (high electrical conductivity, fast electron transfer rate, ...) with FET configuration in order to develop micro-sensors.

First of all, the development of the FET based on CVD graphene (AS-One, Annealsys) will be presented with X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy. Characterizations are performed at each step of conception in order to follow surface chemistry and defect rate evolution induced by lithography steps. A fully electrical FET characterization highlighted a variation of the Dirac point position related to a doping of graphene surface induced by the adsorption of molecules, therefore showing the high sensibility of our sensor.

Then, a new design of Graphene FET sensor for metallic micropollutants detection using one droplet of water will be presented. This sensor has been tested and calibrated in water, in presence of a controlled amount of pollutant in order to evaluate the sensibility of the sensors.

The study used a combination of macroscopic characterization techniques (XPS, electrical measurement) and microscopic characterization techniques (AFM, Raman) in order to perform a global evaluation of the evolution of the surface chemistry, morphology, and crystallographic structure of the graphene layer. Overall, this study demonstrates the potential of using CVD graphene coupled with FET for fast, in-situ detection of micropollutants in water.



**Figure :** Graphene FET made on SiO<sub>2</sub>/Si substrates, Between the two surrounded electrodes is the active surface acting as the FET channel.

This work was supported by the region Centre-Val de Loire