



HAL
open science

Matériaux carbonés pour l'énergie et l'environnement : apport de l'analyse texturale

Sébastien Fontana

► **To cite this version:**

Sébastien Fontana. Matériaux carbonés pour l'énergie et l'environnement : apport de l'analyse texturale. Chimie. Université de Lorraine (France); Institut Jean Lamour, 2022. tel-03867756

HAL Id: tel-03867756

<https://hal.science/tel-03867756v1>

Submitted on 23 Nov 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

Habilitation à Diriger des Recherches

Spécialité : chimie

Mémoire présenté par :

Sébastien FONTANA

Maître de conférences – Université de Lorraine

Matériaux carbonés pour l'énergie et l'environnement :
apport de l'analyse texturale

Soutenu publiquement le 15 novembre 2022 à 14 h à Nancy devant le jury composé de :

François Lopicque	DR CNRS, LRPG – Université de Lorraine	Président
Nathalie Job	Professeur, Laboratoire NCE – Université de Liège	Rapporteur
Frédéric Maillard	DR CNRS, LEPMI – Grenoble INP	Rapporteur
Pascaline Pré	Professeur, GEPEA – IMT Atlantique	Rapporteur
Laurent Duclaux	Professeur, EDYTEM – Université Savoie Mont Blanc	Examineur
Julien Parmentier	Maître de conférences – HDR, IS2M – Université de Haute Alsace	Examineur
Claire Hérold	DR CNRS, IJL – Université de Lorraine	Marraine scientifique

IJL, Campus Artem, 2 allée André Guinier, BP 50840, 54011 Nancy Cedex

Université de Lorraine – Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique

Table des Matières

AVANT-PROPOS.....	7
CURRICULUM VITAE	9
I. RAPPORT D'ACTIVITE SYNTHETIQUE	11
1 Chronologie synthétique du parcours professionnel.....	11
2 Présentation des activités d'enseignement.....	12
2.1 Présentation	12
2.2 Responsabilités et activités en lien avec la pédagogie	13
2.2.1 Responsabilités pédagogiques dans des instances locales	13
2.2.2 Activités en lien avec la pédagogie	14
2.2.3 Innovation pédagogique	14
2.2.4 Interventions au cours de manifestations destinées aux scolaires et au grand public.....	14
3 Présentation synthétique des activités de recherche	15
3.1 Bilan des activités de recherche	15
3.2 Liste des thèses codirigées et co-encadrées et des masters encadrés.....	16
3.2.1 Codirection d'étudiants en thèse de doctorat	16
3.2.2 Co-encadrement d'étudiant en thèse de doctorat	17
3.2.3 Participation à l'encadrement d'étudiants en thèse de doctorat	17
3.2.4 Encadrement d'étudiants en master ou d'élèves-ingénieurs	18
3.3 Participation à des jurys	19
3.3.1 Jury de thèse	19
3.3.2 Comités de suivi de thèse.....	19
3.3.3 Jury de master 2	20
3.4 Activité d'expertise.....	20
3.4.1 Participation à l'activité de référé.....	20
3.4.2 Participation à l'expertise de projet	20
3.4.3 Participation à des jurys de recrutement.....	20
3.5 Responsabilités scientifiques.....	20
3.5.1 Projets de recherche en tant que porteur ou copporteur	20
3.5.2 Participation à des projets de recherche	21
3.6 Responsabilité dans des instances locales	21
3.7 Organisation de manifestations scientifiques	21
3.8 Collaborations internationales ayant conduit à des publications ou communications communes....	22
II. BILAN DES TRAVAUX DE RECHERCHE	23
1 Introduction.....	23
2 Elaboration de nanomatériaux carbonés	24
2.1 Contexte des recherches et démarches expérimentales	24
2.2 Elaboration de matériaux graphéniques tridimensionnels par voie solvothermale	25
2.2.1 Elaboration et caractérisation du produit solvothermal	25
2.2.2 Etude de la pyrolyse sous azote	28

2.2.2.1	Microscopie électronique en transmission	29
2.2.2.2	Diffraction des Rayons X.....	30
2.2.2.3	Spectroscopie Raman	30
2.2.2.4	Analyse thermogravimétrique.....	32
2.2.2.5	Volumétrie d'adsorption	33
2.2.3	Mécanisme de formation de structures graphéniques tridimensionnelles	34
2.2.4	Influence de la nature de l'alcool.....	36
2.2.5	Elaboration de composés d'intercalation avec les structures graphéniques tridimensionnelles ...	36
2.3	Exfoliation et fonctionnalisation de graphite en phase liquide par plasma	38
2.3.1	Montage expérimental.....	39
2.3.2	Caractérisations du traitement par plasma.....	39
2.3.2.1	Comportement global du procédé	39
2.3.2.2	Caractérisation des impulsions électriques.....	40
2.3.2.3	Composition du plasma	41
2.3.2.4	Evolution du milieu réactionnel	42
2.3.2.5	Mécanisme	43
2.3.3	Caractérisation des particules de graphite.....	43
2.3.3.1	Observation par microscopie électronique	43
2.3.3.2	Diffraction des rayons X	44
2.3.3.3	Spectroscopie Raman	44
2.3.3.4	Analyse par spectroscopie XPS.....	45
3	Fabrication et caractérisation d'encres à base de graphène pour l'électronique souple	47
3.1	Contexte des recherches et démarches expérimentales	47
3.2	Production d'encre à base de graphène pour revêtement par pulvérisation	48
3.2.1	Propriétés physiques des encres à base de vernis polyester et de matériaux graphéniques.....	48
3.2.2	Propriétés électriques des encres à base de vernis polyester et de matériaux graphéniques	49
3.3	Stabilité d'une encre à base de structures graphéniques tridimensionnelles (GF) et d'encres hybrides nanoparticules d'argent (AgNPs)/GF et PEDOT-PSS/GF	51
3.3.1	Observation macroscopique	51
3.3.2	Spectroscopie UV-Visible	51
3.3.3	Propriétés physiques des encres GF et des encres hybrides GF/AgNPs et GF/PEDOT-PSS.....	52
3.3.4	Propriétés électriques des encres GF et des encres hybrides GF/AgNPs et GF/PEDOT-PSS.....	53
3.3.5	Capteur de déformation obtenu par impression à partir de l'encre hybride GF/PEDOT-PSS.....	55
4	Développement de nouveaux supports carbonés et de nouveaux catalyseurs pour électrodes de pile à combustibles à membrane échangeuse de protons (PEMFC)	56
4.1	Contexte des recherches et démarches expérimentales	56
4.2	Élaboration et propriétés électrocatalytiques de carbures de tungstène et de mixtes platine-carbures de tungstène.....	57
4.2.1	Elaboration de catalyseurs de carbure de tungstène et de mixtes platine-carbure de tungstène .	58
4.2.1.1	Préparation de nanoparticules de carbure de tungstène supportée sur GEC.....	58
4.2.1.2	Préparation de nanoparticules mixtes de platine carbure de tungstène supportées.....	58
4.2.2	Caractérisations morphologiques et structurales	59
4.2.3	Analyse par spectroscopie XPS.....	61
4.2.4	Etude électrochimique	62
4.2.4.1	Préparation des assemblages membrane électrode (AME)	62
4.2.4.2	Principe de fonctionnement de la demi-pile.....	62
4.2.4.3	Performances des catalyseurs supportés.....	63
4.3	Carbone fonctionnalisé pour une meilleure performance des piles à combustibles	64
4.3.1	Fonctionnalisation par un sel de diazonium	65
4.3.2	Fonctionnalisation par des polymères	65
4.3.3	Caractérisation des matériaux fonctionnalisés	66

4.3.4	Performances électrochimiques des matériaux fonctionnalisés	67
4.3.4.1	Catalyseurs supportés fonctionnalisés par les sels de diazonium	67
4.3.4.2	Catalyseurs supportés fonctionnalisés par des polymères	68
4.4	Elaboration de matériaux graphéniques tridimensionnels dopés à l'azote : vers des catalyseurs pour l'électroréduction de l'oxygène sans platine	71
4.4.1	Elaboration et caractérisation du produit solvothermal	72
4.4.1.1	Protocole d'élaboration	72
4.4.1.2	Etudes des rendements réactionnels et des suppressions	72
4.4.1.3	Caractérisation de la phase gazeuse : spectrométrie de masse in situ	73
4.4.1.4	Caractérisation de la phase solide	74
4.4.1.5	Proposition d'un mécanisme réactionnel	75
4.4.2	Etude de la pyrolyse sous azote	76
4.4.2.1	Microscopie électronique en transmission	76
4.4.2.2	Analyse thermogravimétrique	78
4.4.2.3	Etude par spectroscopie Raman	79
4.4.2.4	Etude de la physisorption de N ₂ à 77 K	80
4.4.2.5	Etude par XPS	80
4.4.3	Analyse des propriétés electrocatalytiques	82
4.4.3.1	Préparation des assemblages membrane électrode	82
4.4.3.2	Influence des conditions de pyrolyse	83
4.4.3.3	Corrélation avec les propriétés physicochimiques	85
5	Dégradation d'électrolytes au contact de matériaux d'électrode positive de batterie Li-ion	87
5.1	Contexte des recherches et démarches expérimentales	87
5.2	Protocole expérimental	88
5.3	Etude du système EC-LiPF ₆	89
5.4	Influence des matériaux d'électrode positive sur la dégradation de l'électrolyte	90
5.5	Influence de l'eau sur la dégradation de l'électrolyte	90
6	Caractérisation de surface de nanotubes de carbone purifiés et désassemblés	92
6.1	Contexte des recherches et démarches expérimentales	92
6.2	Influence des traitements de purification	93
6.2.1	Surface spécifique	94
6.2.2	Distribution en tailles des pores	95
6.2.3	Attribution d'une taille de pores à un type de site d'adsorption	95
7	Elaboration par voies thermochimiques de charbons actifs dérivés de la biomasse	96
7.1	Contexte des recherches et démarches expérimentales	96
7.2	Elaboration des charbons actifs	97
7.3	Caractérisations physicochimiques et texturales des matériaux carbonés élaborés	98
7.3.1	Analyse thermogravimétrique	98
7.3.2	Caractérisations texturales	98
7.3.3	Caractérisation chimique de surface	100
III.	PROJET DE RECHERCHE	103
1	Elaboration de graphène par des procédés d'exfoliation originaux	103
2	Matériaux et Energie	106
2.1	Pile à combustibles	106
2.2	Batteries alcalin-ions	108
3	Elaboration de couches d'oxyde conductrices lors du procédé d'oxydation plasma électrolytique	110

IV. PRODUCTION SCIENTIFIQUE	113
1 Articles dans des revues avec comité de lecture	113
2 Autres publications	116
3 Brevets	117
4 Chapitre de livre	117
5 Liste des communications orales ou par affiches dans des congrès nationaux et internationaux.....	117
5.1 Orales.....	117
5.1.1 Conférences internationales	117
5.1.2 Conférences nationales	121
5.2 Par affiches	123
5.2.1 Conférences internationales	123
5.2.2 Conférences Nationales	124
5.3 Séminaires	125
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	127

Avant-Propos

Le présent mémoire a pour objectif de dresser un bilan de mes activités d'enseignement et de recherche réalisées ces douze dernières années en qualité de maître de conférences à l'université de Lorraine. Ainsi, depuis le 1^{er} octobre 2010, date de ma nomination, j'exerce le métier d'enseignant à la faculté des sciences et technologies (FST) et le métier de chercheur à l'Institut Jean Lamour (IJL – UMR 7198 CNRS – université de Lorraine).

Mon activité d'enseignement, pleinement rattachée à la section CNU 33 et qui se déroule exclusivement à la FST est effectuée sous forme de cours magistraux, d'enseignements intégrés, de travaux dirigés et de travaux pratiques en chimie inorganique et chimie des matériaux de la première année de licence à la deuxième année du master. Je suis par ailleurs responsable des stages du master de chimie. Mon service moyen annuel sur ces 4 dernières années est de 300 heures équivalent TD au sein du département de chimie.

J'effectue mes recherches à l'Institut Jean Lamour, laboratoire de recherche dédié à l'élaboration de nouveaux matériaux et à la mise au point de nouveaux procédés de traitement et de transformation des matériaux. Je travaille au sein de l'équipe « matériaux carbonés » du département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces (CP2S). Ces matériaux présentent une grande diversité et un fort potentiel applicatif dans des domaines très variés. Plus précisément, mes thématiques de recherche portent sur l'élaboration de nouveaux nanomatériaux carbonés (graphène, structures graphéniques tridimensionnelles) et le développement de traitements chimiques et physiques spécifiques, ainsi que la valorisation de certains d'entre eux. Je m'intéresse également à l'étude des surfaces carbonées par adsorption de gaz (tels que N₂ ou CO₂). Avec Claire Hérold, directrice de recherche au CNRS et marraine scientifique de la présente demande d'habilitation à diriger des recherches, nous tentons de mieux comprendre les différents mécanismes mis en jeu par une approche expérimentale originale. Cela a notamment pu se faire dans le cadre de thèses dont j'ai assuré la codirection ou le co-encadrement.

Le présent mémoire est organisé en quatre chapitres. Le chapitre I est un bilan d'activités rédigé de manière synthétique où le lecteur trouvera les mots et les chiffres clés des différentes missions menées jusqu'à présent. Sa lecture permet ainsi de mieux appréhender le chapitre II qui dresse un bilan détaillé de mes travaux de recherche et de la manière dont ils ont été menés. Sur la base de ce bilan, le chapitre III propose une suite à ces travaux sous la forme d'un projet de recherche pour les prochaines années. Le chapitre IV liste l'intégralité de ma production scientifique.

Curriculum Vitae

Sébastien FONTANA

Né le 09/01/1983 à Manosque (04), divorcé, deux enfants (9 et 13 ans)

Laboratoire de rattachement :

Institut Jean Lamour
UMR 7198 CNRS – Université de Lorraine
Département CP2S - Equipe 205
2 Allée André Guinier, Campus Artem
54 000 Nancy

Tel : +33 (0)3 72 74 25 40

Grade : Maître de conférences de classe normale

Affectation d'enseignement :

Faculté des Sciences et Technologies
Secteur PGCM – Département de chimie
Campus Victor Grignard
Boulevard des Aiguillettes
54 500 Vandœuvre-lès-Nancy

Mail : sebastien.fontana@univ-lorraine.fr

CNU : section 33

Déroulement de carrière

- 2020 – 2023 Titulaire de la **Prime d'Encadrement Doctoral** et de **Recherche**.
- Depuis Oct. 2010 **Maître de conférences 33^{ème} section du CNU** à l'Université de Lorraine.
- Mars – Sept. 2010 **Stage post-doctoral à l'Université de Gênes, Italie**. Ce stage entre dans le cadre du projet européen IDEAL CELL.
- Février 2010 **Qualification MCF aux sections du Conseil National des Universités :**
31 Chimie théorique, physique, analytique
33 Chimie des matériaux
- Oct. 2009 – Fév. 2010 **½ Attaché Temporaire d'Enseignements et de Recherche** à l'ESIREM.
- Oct. 2006 – Sept 2009 **Doctorat en chimie – physique**.
- Oct. 2006 – Sept 2009 **Moniteur** en section 33 à l'ESIREM – Université de Bourgogne.

Cursus Universitaire

- Octobre 2009 **Thèse de doctorat** de l'Université de Bourgogne en chimie – physique (direction : S. Chevalier – G. Caboche ; bourse CNRS – région Bourgogne).
Interconnecteurs métalliques de piles à combustible de type SOFC. Résistance à la corrosion et conductivité électrique à haute température.
- Septembre 2006 **Ingénieur ESIREM** : Ecole Supérieure d'Ingénieur de Recherche en Matériaux, Université de Bourgogne.
- Juin 2006 **Master Recherche** : « Chimie des Interfaces et des Matériaux », Université de Bourgogne.
- 2001 – 2003 **Classes préparatoires aux grandes écoles filières MP**, Lycée Carnot de Dijon.
- Juin 2001 **Baccalauréat série S spécialité Physique-Chimie**, Beaune.

I. Rapport d'activité synthétique

1 Chronologie synthétique du parcours professionnel

Après l'obtention du diplôme d'ingénieur de l'ESIREM en 2006, complété par l'obtention d'un master en chimie des interfaces et matériaux à l'université de Bourgogne, j'ai réalisé une thèse de doctorat à l'Institut Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne de 2006 à 2009 sous la direction des Pr. S. Chevalier et G. Caboche. Je me suis intéressé à l'évaluation d'alliages métalliques pour les interconnecteurs de piles à combustible de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). L'objectif de ce travail était de réaliser des dépôts d'oxydes d'éléments réactifs (La_2O_3 , Y_2O_3) par CVD sur des aciers en évaluant la résistance à l'oxydation et la conductivité électrique à haute température. Bien que thématiquement très éloignée de l'activité que je mène aujourd'hui, cette période de ma carrière reste déterminante tant du point de vue de l'apprentissage à conduire un projet scientifique que du point de vue de la valorisation des résultats.

En tant qu'ATER de l'université de Bourgogne (octobre 2009 – février 2010) j'ai souhaité élargir le spectre de mes compétences dans le cadre de l'ANR ICARE en m'intéressant à l'impact de revêtements de type spinelle ou pérovskite sur la résistance à l'oxydation d'alliages métalliques. J'ai ensuite effectué, dans le cadre du projet Européen Ideal Cell, un post-doctorat (mars – septembre 2010) à l'université de Gênes sous la direction du Dr. P. Piccardo. Mes travaux de recherche se sont articulés autour d'une stratégie visant à joindre la partie anodique d'une PCFC (Protonic Ceramic Fuel Cell) avec la partie cathodique d'une SOFC par l'intermédiaire d'une membrane centrale où l'eau est produite, puis évacuée.

Depuis octobre 2010 et ma nomination en qualité de maître de conférences à l'université de Lorraine, j'ai orienté mes activités de recherche vers l'étude des matériaux carbonés, thématique centrale de mon équipe d'accueil. Selon la propriété visée, un matériau carboné doit répondre à des critères de plus en plus précis au niveau des paramètres texturaux et de la chimie de surface. Les recherches que je mène, à fort caractère expérimental, ont pour objectif de développer de nouvelles méthodologies permettant d'obtenir des matériaux carbonés présentant des propriétés spécifiques. Aujourd'hui, trois axes de recherche se dégagent, le premier portant sur l'élaboration de nouveaux nanomatériaux, le second sur la préparation de matériaux d'électrode pour pile à combustible de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) et le troisième sur la caractérisation fine de la texture poreuse des matériaux carbonés.

Mes premières années à Nancy, de 2010 à 2013, furent une période d'intégration pendant laquelle j'ai notamment participé à l'encadrement de la thèse de N. Hugot dont le sujet a porté sur le remplacement du platine par du carbure de tungstène comme catalyseur dans les PEMFC. J'ai également contribué fortement au projet Focus financé par l'Institut Carnot ICEEL (encadrement d'un post-doctorant) en développant la fonctionnalisation de matériaux carbonés afin d'obtenir une bonne conductivité ionique pour améliorer l'efficacité du catalyseur. J'ai accompagné ces différents travaux en portant un projet scientifique dans le cadre du « soutien aux projets de recherche » de l'appel d'offre 2011 de la Région et de l'université de Lorraine (70 000 €). Cette période m'a permis de préparer les conditions favorables à la codirection de la thèse de L. Speyer dont le sujet a porté sur l'élaboration de structures tridimensionnelles à base de graphène. L'intérêt majeur de ce type de

structure est la combinaison des propriétés du graphène avec une surface accessible élevée. Cette thèse a été soutenue en octobre 2016.

A partir de 2016, j'ai repris les travaux menés par l'équipe sur l'élaboration de graphène par exfoliation sonochimique. J'ai mis en place une collaboration avec l'université Sains Malaysia (Pr. Mariatti) conduisant à la codirection de la thèse en cotutelle de D. S. Saidina (soutenue en août 2019) et accompagnée par un second projet scientifique (« projet de recherche interne UL » – 17 000 €). Cela a conduit au développement d'encres conductrices pour l'impression de capteurs électroniques souples. En parallèle de cette thématique, j'ai coencadré la thèse de L. Moumaneix à partir de 2017. Son sujet a porté sur l'élaboration de structures graphéniques tridimensionnelles dopées à l'azote en vue d'éliminer le platine dans les PEMFC. Le financement de cette thèse a reposé sur le projet de recherche que j'ai porté auprès de « Lorraine Université d'Excellence » (120 000 €). La thèse a été soutenue en 2020. Aujourd'hui, cet axe de recherche se poursuit avec ma participation au projet HYPE porté par l'IJL (FRCR – 2 millions €).

Plus récemment, j'ai mis en place une collaboration interne entre plusieurs équipes de l'IJL. Mon expertise sur les matériaux carbonés a permis de développer une méthode tout à fait originale d'exfoliation du graphite et de fonctionnalisation du graphène à partir d'un procédé plasma en milieu liquide dans le cadre de la thèse d'A. Letoffé (soutenance juillet 2020 – participation à l'encadrement). Ce procédé breveté en 2020 fait l'objet d'un soutien de la Satt Sayens (financement d'un projet maturation de 280 000 €) et de l'Institut Carnot ICEEL (financement Intra DA de 40 000 €) en vue de la création d'une start-up.

Par ailleurs, conscient de l'importance de la caractérisation de la texture poreuse des matériaux carbonés, j'ai pris l'initiative dès mon arrivée de mettre en place dans l'équipe un équipement permettant des mesures par adsorption de gaz. Cela m'a permis de développer de nombreuses collaborations, notamment internationales (Algérie, Maroc, Bénin), et me conduit à codiriger la thèse en cotutelle avec le Bénin de E. Sogbochi qui sera soutenue à l'automne 2022 et qui porte sur l'élaboration de charbons actifs à partir de la biomasse locale.

Parallèlement à ces activités de recherche, je me suis également fortement investi dans les activités d'enseignement. J'ai participé ou animé plusieurs groupes de travail, j'ai contribué à l'innovation pédagogique (numérique, montage d'une plateforme de TP) et depuis 2017, je suis responsable des stages du master de chimie.

2 Présentation des activités d'enseignement

2.1 Présentation

Depuis ma nomination le 1^{er} octobre 2010 en tant que Maître de Conférences à la Faculté des Sciences et Technologies de Nancy – l'université Henry Poincaré Nancy 1 (devenue Université de Lorraine le 1^{er} janvier 2012) en section CNU33, je réalise l'essentiel de mon service (CM, TD, EI et TP) en chimie minérale et chimie du solide dans divers niveaux et filières. J'ai en effet dispensé des enseignements en 1^{ère}, 2^{ème} et 3^{ème} année du diplôme de licence physique-chimie, en 1^{ère} et 2^{ème} année de licence sciences de la terre ainsi qu'en 1^{ère} et 2^{ème} année de master de chimie et enfin en 1^{ère} et 2^{ème} année du master génie civil. La figure 1 présente mon volume horaire annuel depuis la rentrée 2010. Bien qu'effectuant lors de mon recrutement, la majeure partie de mon service au cours de séances de travaux pratiques (> 74 %), mon enseignement en cours magistral représente aujourd'hui 45 % de mon service.

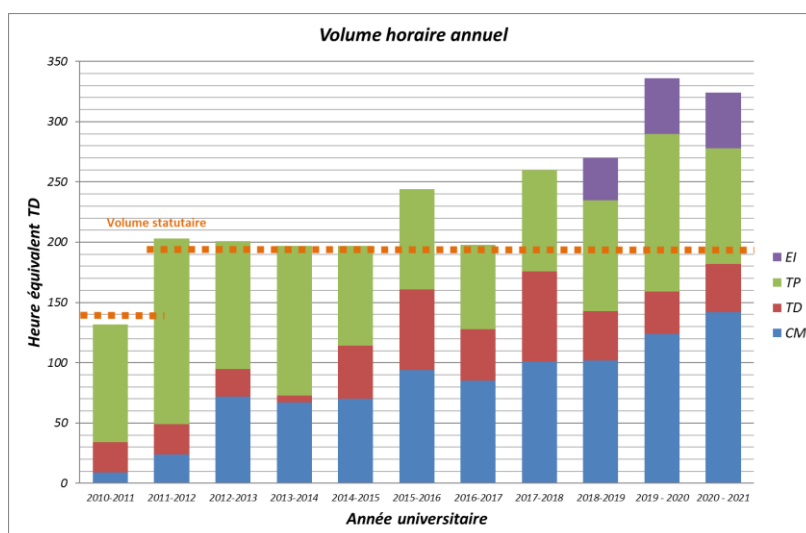


Figure 1 : volume horaire annuel des enseignements.

En travaux pratiques, j'enseigne la chimie minérale en solution aqueuse (éléments normaux), la chimie des éléments de transition (fer, manganèse, cobalt, vanadium, ...), la chimie du solide (élaboration de métaux à partir des minerais naturels, synthèse et caractérisation de céramique supraconductrice – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ –, synthèse et caractérisation de spinelle), la caractérisation des matériaux par diffraction des rayons X et la chimie des matériaux du génie civil. Et cela de la première année de licence physique-chimie à la première année du master de chimie et du master de génie civil.

En travaux dirigés et en enseignement intégré, l'essentiel de mon enseignement concerne la chimie minérale et la cristallographie des composés inorganiques. J'interviens également en chimie générale, en première année de licence dans le cadre du parcours ORE (Orientation et Réussite des Etudiants).

Enfin, en cours magistral, je dispense des cours sur la chimie des éléments normaux et de transition, la non-stœchiométrie dans les solides ioniques, l'électrochimie dans les solides et la caractérisation des matériaux poreux et pulvérulents par adsorption physique de gaz.

Dans le cadre de l'innovation pédagogique, j'interviens dans le master de chimie à distance : des fondamentaux aux applications. L'objectif de parcours est de répondre à l'attente des entreprises en matière de formation continue, avec une spécialisation dans des domaines qui constituent des sources d'emplois (analyse chimique, production d'énergie par des voies innovantes, ingénierie des matériaux, traitements de surface, biomatériaux, préservation de l'environnement par la prise en compte de l'analyse du cycle de vie ou du traitement des déchets...).

Les enseignements que j'ai eu à préparer sont dans la majorité des cas en relation avec ma formation universitaire ou mes thématiques de recherche (chimie inorganique, chimie du solide et matériaux, adsorption). L'enseignement que j'ai ainsi pu dispenser s'appuie donc sur des connaissances en lien avec la recherche actuellement menée dans les laboratoires de chimie du solide.

2.2 Responsabilités et activités en lien avec la pédagogie

2.2.1 Responsabilités pédagogiques dans des instances locales

Depuis 2017 : responsable des stages de 1^{ère} année du master de chimie de l'Université de Lorraine (effectif moyen de 25 étudiants) ; 20 heures de référentiel pour l'année 2020 – 2021.

Depuis 2020 : responsable d'un doctorant chargé de mission d'enseignement au département de chimie de la FST – Université de Lorraine.

Depuis 2018 : membre élu du conseil de département de chimie de la FST – Université de Lorraine (50 enseignants – chercheurs).

Depuis 2018 : membre de la CLHSCT de la FST (Commission Locale d'Hygiène, de Sécurité et des Conditions de Travail).

Depuis 2015 : conseiller en Radio Protection (CRP) au département de chimie : gestion d'un appareil de diffraction des rayons X et des produits chimiques émettant des rayonnements ionisants.

2018 – 2022 : responsable d'Unités d'Enseignement : remise à niveau en chimie (L1 physique-chimie) ; chimie minérale (L1 et L2 sciences de la terre) ; caractérisation par adsorption (M2 chimie – parcours-type chimie du solide pour l'énergie) ; stockage électrochimique de l'énergie (M2 chimie – parcours-type chimie du solide pour l'énergie) ; Oxyde métallique (M1 chimie – parcours-type Cadfa).

2013 – 2017 : responsable d'Unités d'Enseignement : remise à niveau en chimie (L1 physique-chimie) ; chimie minérale (L2 sciences de la terre et environnement).

2014 – 2016 : coordinateur du groupe de travail « Transition Lycée – Université » en chimie.

2.2.2 Activités en lien avec la pédagogie

Depuis 2022 : membre du groupe de travail « *Accréditation Master de chimie UL 2024 – 2028* ».

Depuis 2017 : membre de l'équipe de formation du master de chimie.

2016 – 2017 : membre du groupe de travail « *Habilitation Licence de chimie UL 2018 – 2022* ».

Depuis 2014 : président de jury de baccalauréat.

2.2.3 Innovation pédagogique

2021 : porteur du projet DRX – Mise en place d'une plateforme de diffractométrie des rayons X pour l'enseignement. Budget de 95 000 €

Le projet concerne la mise en place d'une plateforme expérimentale de caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) au sein du secteur PGCM de la FST. La caractérisation par DRX est une technique éminemment pluridisciplinaire, utilisée en physique, chimie, géologie, biologie... L'acquisition d'un appareil de diffractométrie de rayons X sur poudres permet de nouvelles pratiques pédagogiques, rendant possible l'aspect expérimental dans les enseignements de cristallographie en complément des cours fondamentaux.

2.2.4 Interventions au cours de manifestations destinées aux scolaires et au grand public

Depuis 2020 : membre du comité scientifique français des Olympiades Européennes des Sciences Expérimentales (EOES).

2019 : membre du comité d'organisation de l'exposition itinérante : « *Elémentaire : hommage à Dmitri I. Mendeleïev* »

2018 – 2019 : membre du comité d'organisation de « *l'année de la chimie : de l'Ecole à l'Université* » à l'Université de Lorraine.

Depuis 2016 :

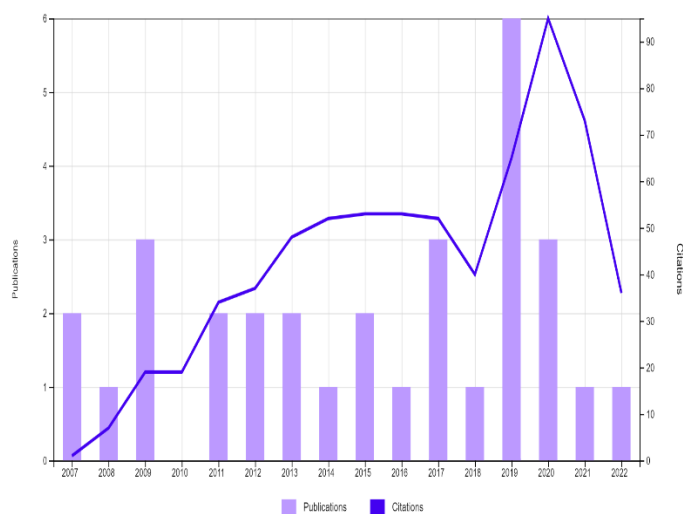
- ✓ Cap vers l'enseignement supérieur, *Conférence à la Faculté des Sciences et Technologies (FST), Vandœuvre-lès-Nancy* ;
- ✓ Cordées de la réussite à la FST, *atelier autour des matériaux carbonés*.
- ✓ Journée d'immersion à la FST auprès de lycéens lorrains de 1^{ère} : *atelier annuel de chimie inorganique sous forme de travaux pratiques*.
- ✓ Fête de la science, villages des sciences (Vandœuvre-lès-Nancy), *atelier autour des matériaux carbonés et de chimie inorganique sous forme de travaux pratiques*.
- ✓ Fête de la science, carrefour des sciences (Bouxurulles), *atelier autour des matériaux carbonés et de la chimie inorganique*.
- ✓ ARTEM fête la science (Nancy), *atelier autour des matériaux carbonés*.
- ✓ Sensibilisation aux sciences en écoles maternelle et élémentaire. *Ateliers découverte « les états de la matière » ; « le magnétisme » ; « les cristaux » ; « le chou rouge »*.

3 Présentation synthétique des activités de recherche

3.1 Bilan des activités de recherche

L'ensemble des travaux de recherche a conduit à :

- 35 articles dans des revues avec comité de lecture
- 3 autres types de publications ;
- 1 brevet ;
- 2 chapitres de livre ;
- 72 communications orales ou par affiche dans des congrès nationaux ou internationaux ;
- 8 conférences invitées (dont 5 en tant qu'orateur) ;
- 2 distinctions ;
- 7 séminaires (dont 5 en tant qu'orateur)
- 3 co-directions d'étudiants en thèse ;
- 1 co-encadrement d'étudiant en thèse ;
- 5 participations à l'encadrement d'étudiants en thèse ;
- 1 encadrement de post-doctorant ;
- 7 encadrements d'étudiants en Master 2 recherche ou élève-Ingénieur ;
- 6 projets de recherche en tant que porteur principal ;
- membre de 3 comités de suivi de thèse ;
- membre élu du conseil de laboratoire de l'IJL ;
- **octroi de la prime d'encadrement doctoral et de recherche (2020 – 2024)**.

Données bibliométriques sur l'ensemble de la carrière – Analyse effectuée sur Web of SciencePublications: **35**IF moyen: **4,290**h-index: **13**Average Citations per Item: **22.06**Sum of the Times Cited: **684**Sum of Times cited without self-citations: **650**Citing Articles: **591**Citing Articles without self-citations: **571****3.2 Liste des thèses codirigées et co-encadrées et des masters encadrés****3.2.1 Codirection d'étudiants en thèse de doctorat**Le nom de l'étudiant encadré est souligné lorsque le travail est achevé et soutenu.**SOGBOCHI Elie** (thèse en cotutelle avec l'Université d'Abomey-Calavi, Bénin)Thèse : *Elaboration par voies thermochimiques de charbons actifs dérivés de coproduits de Lophira lanceolata et Hibiscus sabdariffa : essais d'adsorption de micropolluants de l'eau.*

Date début : 01/12/2018 Date fin : 30/06/2022 % encadrement : 25

Nom et % des co-directeurs : ROGAUME Yann (25) – SOHOUNHLOUE Dominique (50)

Lien theses.fr : <http://www.theses.fr/s216546>

Soutenance prévue début 2023

DANDAN SATIA Mohd Saidina (thèse en cotutelle avec l'Universiti Sains Malaysia, Malaisie – publications associées n°P23, P25, P26 et P27)Thèse : *Synthesis and Characterization of Graphene/Conductive Polymer Inks*

Date début : 01/10/2016 Date fin : 31/08/2019 % encadrement : 33

Nom et % des co-directeurs : HEROLD Claire (33) – JAAFAR Mariatti (34)

Lien theses.fr : <http://www.theses.fr/2019LORR0091>

Situation actuelle : Ingénieur en CDI en R&D chez Lumileds® (Penang, Malaisie)

SPEYER Lucie (allocation ministérielle – publications associées n° P15, P18, P20, P22 et P29)Thèse : *Elaboration de mousses de graphène par voie solvothermale et modification de leurs propriétés physico-chimiques*

Date début : 01/10/2013 Date fin : 30/09/2016 % encadrement : 50

Nom et % des co-directeurs : HEROLD Claire (50)

Lien theses.fr : <http://www.theses.fr/2016LORR0120>

Situation actuelle : Maître de conférences à l'Université de Lorraine

3.2.2 Co-encadrement d'étudiant en thèse de doctorat

Cette thèse a été financé dans le cadre du projet « *Elaboration and electrocatalytical properties of Nitrogen-doped graphenic foams as oxygen reduction reaction materials for proton exchange membrane fuel cells* » dont j'étais le co-porteur (Appel à projet Lorraine Université d'Excellence listé ci-dessous). Ce projet était porté par deux laboratoires de l'UL : l'IJL et le LRGP. L'école doctorale a souhaité une codirection par deux HDR (1 de chaque laboratoire). J'ai encadré de manière très importante l'étudiant : participation active au travail expérimental, au dépouillement des données, à la rédaction du manuscrit et des publications et présentation à plusieurs reprises des travaux.

MOUMANEIX Lilian (allocation projet ISITE Lorraine Université d'Excellence – publications associées n°P28, P30, P32)

Thèse : *De l'élaboration de matériaux graphéniques tridimensionnels dopés à l'azote : vers des catalyseurs pour l'électro-réduction de l'oxygène sans platine*

Date début : 01/10/2017 Date fin : 30/09/2020

Nom et % des co-directeurs : HEROLD Claire (50) – LAPICQUE François (50)

Lien theses.fr : <http://www.theses.fr/s186799>

Situation actuelle : post-doctorant à l'université d'Aalto (Finlande)

3.2.3 Participation à l'encadrement d'étudiants en thèse de doctorat

Ci-dessous sont répertoriées les thèses pour lesquelles j'ai participé à l'encadrement (taux de l'ordre de 20 %), bien que non co-directeur officiel. Mon apport est lié à mes compétences en chimie des matériaux carbonés et en caractérisation par adsorption. Le nom de l'étudiant encadré est souligné lorsque le travail est achevé et soutenu.

LETOFFE Adrien (allocation ministérielle – brevet associé n° B1 – chapitre de livre associé n°L1 – publication associée n°P33, P34)

Thèse : *Elaboration et caractérisation d'une matrice polypropylène chimiquement modifiée et chargée GNP/graphène fonctionnalisés*

Date début : 01/10/2016 Date fin : 31/08/2020

Noms et % des co-directeurs : ROYAUD Isabelle (50) – PONCOT Marc (50)

Lien theses.fr : <http://www.theses.fr/2020LORR0076>

Situation actuelle : post-doctorant chez Ikea (Suède)

GAULUPEAU Bertrand (contrat CIFRE Renault – publication associée n°P19)

Thèse : *Apport de la spectrométrie de masse en temps réel à l'étude de la dégradation thermique d'électrolytes de batteries lithium-ion au contact de matériaux d'électrode positive*

Date début : 01/02/2014 Date fin : 31/07/2017

Noms et % des co-directeurs : HEROLD Claire (50) – CAHEN Sébastien (50)

Lien theses.fr : <http://www.theses.fr/2017LORR0120>

Situation actuelle : ingénieur de recherche au CEA

XIA Yuzhen (allocation du ministère des affaires étrangères chinois – publication associées n°P14 et P17)

Thèse : *Functionalized carbon materials for higher performances of PEM fuel cells*

Date début : 01/10/2011 Date fin : 30/09/2014

Noms et % des co-directeurs : LAPICQUE François (50) – BONNET Caroline (50)

Lien theses.fr : <http://theses.fr/181380188>

Situation actuelle : inconnue

REMY Emeline (allocation du ministérielle – publication associées n°P12 et P16)

Thèse : *Purification, recuit et désassemblage d'échantillons de nanotubes de carbone : propriétés structurales et caractérisations de surface*

Date début : 01/11/2010 Date fin : 31/10/2013

Noms et % des co-directeurs : HEROLD Claire (50) – VALSAQUE Fabrice (50)

Lien theses.fr : <http://www.theses.fr/2013LORR0262>

Situation actuelle : Ingénieur process traitement chimique des métaux chez Minitubes

HUGOT Nathalie (allocation ministérielle – publication associée n° P11)

Thèse : *Élaboration et caractérisation de nouveaux matériaux d'électrodes pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons : catalyseurs à base de tungstène supportés sur un dérivé du graphite expansé*

Date début : 01/10/2009 Date fin : 30/06/2013

Noms et % des co-directeurs : HEROLD Claire (50) – FURDIN Guy (50)

Lien theses.fr : <https://www.theses.fr/171128826>

Situation actuelle : coordinatrice pédagogique à Medisup Sciences

3.2.4 Encadrement d'étudiants en master ou d'élèves-ingénieurs

LAHMIDI Zakaria

Master 2 de chimie, parcours type Chimie du Solide, Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine – *Etude de la fonctionnalisation du graphite par plasma en milieu aqueux*

Date début : 01/03/2021 Date fin : 31/07/2021 % encadrement : 100

RASPADO Loris

Master 2 de chimie, parcours type Chimie du Solide, Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine – *Elaboration et caractérisation de carbones durs pour électrodes de batteries sodium-ion*

Date début : 01/02/2021 Date fin : 09/07/2021 % encadrement : 50

DA SILVA TOUSCH Corentin

5ème année de l'Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux – *Pulsed discharge plasma for graphite exfoliation in liquid nitrogen*

Date début : 01/09/2019 Date fin : 31/01/2020 % encadrement : 50

LIEBGOTT Quentin

5ème année de l'Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux – *Study of the exfoliation and functionalization of graphene from graphite flakes with plasma discharge in solution*

Date début : 01/09/2019 Date fin : 31/01/2020 % encadrement : 50

GUERRERO PARRA Jenifer

Master 2 – Sciences et Génie des Matériaux – Advances Materials Science and Engineering (AMASE – EEIGM) – *Nitrogen-doped graphenic foams prepared by solvothermal-based process*

Date début : 01/02/2019 Date fin : 30/06/2019 % encadrement : 100

RATEFIARISON Lucie

5ème année de l'Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux – *Elaboration par voie solvothermale de mousses de graphène dopées à l'azote et influence des conditions d'élaboration.*

Date début : 01/09/2016 Date fin : 31/01/2017 % encadrement : 100

SPEYER Lucie

Master 2 chimie du solide et sciences des matériaux, Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine – *Préparation et caractérisation d'échantillons de graphène*

Date début : 01/02/2013 Date fin : 31/07/2013 % encadrement : 100

3.3 Participation à des jurys

3.3.1 Jury de thèse

MOUMANEIX Lilian – Soutenance le 14/09/2020 à l'Université de Lorraine

De l'élaboration de matériaux graphéniques tridimensionnels dopés à l'azote : vers des catalyseurs pour l'électroréduction de l'oxygène sans platine

Composition du jury : C. Hérold, F. Lopicque, L. Duclaux, F. Maillard, S. Bonnamy, **S. Fontana**

DANDAN SATIA Mohd Saidina – Soutenance le 22/08/2019 à l'Université de Lorraine

Synthesis and Characterization of Graphene/Conductive Polymer Inks

Composition du jury : C. Hérold, M. B. Jaafar, **S. Fontana**, J. Santos Pena, I. Bin Ahmad, F. Ahmad, T. K. Abdullah, S. Ahmad Zubir

GAULUPEAU Bertrand – Soutenance le 11/07/2017 à l'Université de Lorraine

Apport de la spectrométrie de masse en temps réel à l'étude de la dégradation thermique d'électrolytes de batteries lithium-ion au contact de matériaux d'électrode positive

Composition du jury : S. Laruelle, P. Moreau, L. Monconduit, B. Delobel, C. Hérold, S. Cahen, **S. Fontana**

SPEYER Lucie – Soutenance le 14/10/2016 à l'Université de Lorraine

Elaboration de mousses de graphène par voie solvothermale et modification de leurs propriétés physico-chimiques

Composition du jury : P. Pré, K. Guérin, P. Lagrange, C. Laurent, A. Léonard, C. Hérold, **S. Fontana**, S. Cahen

XIA Yuzhen – Soutenance le 16/10/2014

Functionalized carbon materials for higher performances of PEM fuel cells

Composition du jury : D. Bégin, B. Kokoh, D. Jones, **S. Fontana**, G. Maranzana, C. Bonnet, F. Lopicque

HUGOT Nathalie – Soutenance le 3/06/2013

Élaboration et caractérisation de nouveaux matériaux d'électrodes pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons : catalyseurs à base de tungstène supportés sur un dérivé du graphite expansé

Composition du jury : D. Bégin, P. Mailley, A. Albiniak, F. Lopicque, G. Furdin, C. Hérold, **S. Fontana**

3.3.2 Comités de suivi de thèse

DA SILVA TOUSCH Corentin

Elaboration de couches d'oxyde conductrices lors du procédé d'oxydation par plasma électrolytique

Date début : 01/10/2020 Date fin : 30/09/2023

Noms et % des co-directeurs : CZERWIEC Thierry (50) – MARTIN Julien (50)

Lien theses.fr : <https://www.theses.fr/s283813>

FRANCOIS Mathilde

Potentialités des MOFS pour l'épuration de l'air vis-à-vis de mélanges de composés organiques volatils en présence d'humidité

Date début : 01/11/2019 Date fin : 31/01/2023

Noms et % des co-directeurs : VALLIERES Cécile (50) – SIGOT Léa (50)

Lien theses.fr : pas de lien trouvé

JIANREN Wang

Nanostructured redox-active mesoporous silica films based on an electron-hopping mechanism: charge transfer behaviors and energy storage potentials

Date début : 01/10/2017 Date fin : 31/12/2020

Noms et % des co-directeurs : WALCARIUS Alain (50) – VILA Neus (50)

Lien theses.fr : <http://www.theses.fr/2020LORRO216>

3.3.3 Jury de master 2

En plus de ma participation à des jurys de thèse ou de mon activité en tant que membre de comités de suivi de thèse, j'ai participé en tant qu'encadrant ou rapporteur au **jury de soutenance de 20 étudiants** en fin de 5^{ème} année d'études supérieures.

3.4 Activité d'expertise

3.4.1 Participation à l'activité de référé

Activité de rapporteur auprès des journaux *International Journal of Hydrogen Energy* (IF=4,084), *Journal of Solid State Chemistry* (IF=2,291), *Electrochemistry Communications* (IF=4,274), *Molecules* (IF = 4,412), *Sensor* (IF=2,245).

3.4.2 Participation à l'expertise de projet

- Expert ANR du programme générique 2020 – Axe Ce08 : Matériaux métalliques et inorganiques et procédés associés.
- Expert régional « Pack Ambition Recherche 2021 » de la Région Auvergne – Rhône-Alpes.

3.4.3 Participation à des jurys de recrutement

2018 : Président d'un jury ITRF pour l'Université de Lorraine. Concours ASI BAP B Externe – assistant ingénieur en Science des matériaux / caractérisation.

3.5 Responsabilités scientifiques

3.5.1 Projets de recherche en tant que porteur ou copporteur

- ✓ **2011-2012 : porteur** du projet « Soutien aux projets de recherche », Elaboration et caractérisation de Supports Carbonés fonctionnalisés par l'Azote pour électrodes de pile à combustibles de type PEMFC (Escale) ; Appel Région Lorraine – UHP ; budget de 70 000 € (équipement).
- ✓ **2017-2020 : co-porteur** du projet « Thèse LUE », Elaboration and electrocatalytical properties of Nitrogen-doped graphenic foams as oxygen reduction reaction materials for proton exchange membrane fuel cells ; Appel LUE ; budget de 120 000 € (doctorant + fonctionnement) ; partenaire : LRGP.

- ✓ **2018** : **porteur** du projet « projet de recherche interne », Elaboration de Graphène par Exfoliation Sonochimique (EdGES) ; appel UL – pôle M4 ; budget de 17 000 € (équipement).
- ✓ **2020-2021** : **porteur** du projet « pré-maturation », Exfoliation de graphite et fonctionnalisation de graphite en phase liquide par procédé plasma (ExFoGraPh) ; appel UL ; budget de 45 000 € (ingénieur d'étude).
- ✓ **Début 2023** : **porteur** du projet « maturation », Procédé d'Exfoliation et Fonctionnalisation de Graphite en phase liquide par Plasma (ExFoGraP) ; appel SATT Sayens ; budget de 283 000 € (post-doctorant de 18 mois, équipement et fonctionnement).
- ✓ **2023-2025** : **porteur** du projet EGRAPPLI (Exfoliation du GRAPhite par Plasma en phase Liquide) ; contrat ICEEL Carnot intra domaine d'un budget de 40 000 € (stagiaire, équipement et fonctionnement).

3.5.2 Participation à des projets de recherche

- **2011-2012** : participation au projet FOCUS (FONctionnalisation du Carbone pour une UtiliSation plus efficace des électrodes dans les piles à combustible) ; contrat ICEEL Carnot d'un budget de 160 000 € (post-doctorant de 12 mois, équipement et fonctionnement) ; partenaire : LRGP, LEMTA.
- **2013-2014** : participation au projet COMPLETE (Composition Optimale des MPL pour les transferts Electronique et ThermiquE dans les PEMFC) ; contrat ICEEL Carnot d'un budget de 150 000 € (équipement et fonctionnement) ; partenaire : LRGP, LEMTA.
- **2014-2017** : participation au contrat Reginov (dégradation d'électrolyte de batterie en conditions abusives) ; thèse CIFRE ANR-t / Renault ; budget de 90 000 €.
- **2020-2021** : participation au projet EBNAR (Elaboration de Batteries Na-ion Recyclables) ; contrat ICEEL Carnot d'un budget 50 000 € (fonctionnement, 3 stages de M2) ; partenaire : Géoressources.
- **2021-2024** : participation au projet HYPE (Production et stockage d'Hydrogène décarboné et son utilisation pour la Production d'Energie dans des dispositifs sans métaux nobles) ; Fonds regional de cooperation pour la recherche (Région Grand Est) ; budget de 2 Millions € (thèse, équipement, fonctionnement).
- **2022-2025** : participation au projet ANR CAMFRE (Croissance d'AluMine à Faible Résistivité Electrique par oxydation micro-arc) ; budget de 661 000 €. Participation à l'encadrement de la thèse de la tâche T2 et **responsable de la tâche ST4.1**.

3.6 Responsabilité dans des instances locales

2018 – 2023 : membre élu au conseil de laboratoire de l'Institut Jean Lamour (UMR UL-CNRS 7198)

3.7 Organisation de manifestations scientifiques

2017 : membre du comité d'organisation du colloque franco-japonais sur les matériaux carbonés à Lyon (69), du 26 – 28 octobre 2017.

2017 : membre du comité d'organisation du colloque du Groupe Français d'Etudes des Composés d'Insertion GFECI 2017 à la Bolle (88), du 20 – 23 mars 2017.

3.8 Collaborations internationales ayant conduit à des publications ou communications communes

- Collaboration internationale avec la Professeure Mariatti Binti Jaafar (Universiti Sains Malaysia, Penang, Malaisie) – 1 thèse en cotutelle – 5 publications communes (publications P23, P25, P26, P27, AP1) et 2 communications communes orales (communications O24, O25) dans des congrès internationaux.
- Collaboration internationale avec le Professeur Dominique Sohounhloue (Université d'Abomey-Calavi, Bénin) – 1 thèse en cotutelle (communication O30).
- Collaboration internationale avec le Docteur Mounir Daoud (Ecole Normale Supérieure Taleb Abderrahmane de Laghouat, Algérie) – 3 publications communes (publications P24, P31, P35).

II. Bilan des travaux de recherche

1 Introduction

Le bilan de mes travaux de recherche sera présenté en six parties correspondant à chacune de mes activités de recherche passées.

La première partie est consacrée à l'élaboration de nanomatériaux carbonés et plus particulièrement aux nanostructures graphéniques. Ces matériaux suscitent depuis une vingtaine d'années un grand engouement de la part de la communauté scientifique en raison de leurs propriétés remarquables. Leur élaboration est donc un enjeu très important ; plusieurs méthodes ont été développées, chacune menant à des échantillons très différents selon qu'ils sont déposés sur un substrat, pulvérulents ou en suspension en milieu liquide. Ils possèdent donc des caractéristiques texturales et structurales ainsi que des propriétés chimiques et physiques variables, et leur obtention est plus ou moins adaptable à une échelle industrielle. C'est dans ce contexte que j'ai développé depuis une dizaine d'années des voies d'élaboration utilisant différents procédés originaux : réactions solvothermales et traitements plasma en milieu liquide.

La seconde partie présente la fabrication et la caractérisation d'encres à base de graphène pour l'électronique souple. Cette dernière est devenue une alternative crédible au circuit imprimé rigide en raison de sa légèreté, de sa capacité à s'adapter à différentes formes et de son faible coût de fabrication. Ces circuits souples sont en général obtenus par impression à jet d'encre et nécessitent l'utilisation d'encres à base de matériaux conducteurs. Le graphène et ses dérivés ont été récemment utilisés en raison de leurs propriétés électroniques exceptionnelles. Mes travaux s'intéressent aux interactions solvant – graphène et aux propriétés de surface des particules de graphène, et a conduit à l'impression de capteurs souples.

La troisième partie porte sur le développement de nouveaux supports carbonés et de nouveaux catalyseurs pour électrodes de piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Ce type de dispositif permet de convertir le dihydrogène en électricité sans rejets nocifs, à des températures peu élevées. Les catalyseurs actuels sont majoritairement constitués de nanoparticules de platine, déposées sur un matériau carboné. Or, ce métal est source de problèmes environnementaux et sociétaux, et son approvisionnement est soumis à des tensions géopolitiques. Les travaux présentés explorent ainsi différentes solutions alternatives : remplacement total ou partiel du platine en l'associant à de l'hémicarbure de tungstène, modification de la chimie de surface du support carboné et développement de matériaux graphéniques tridimensionnels dopés à l'azote.

Dans une quatrième partie, l'étude de la dégradation thermique d'électrolytes de batteries lithium-ion au contact de matériaux d'électrode positive sera présentée. Ces batteries sont largement utilisées dans le cadre de la transition énergétique et sont notamment utilisées dans les véhicules électriques. Les fortes densités de puissance et d'énergie mises en jeu nécessitent une attention particulière à la sécurité de ces systèmes, de sorte que la gestion de ces batteries et de leur sécurité est un point clé. L'objectif de ce travail a été de développer une technique *in situ* capable d'analyser les gaz émis pendant la dégradation de l'électrolyte dans des conditions thermiques abusives correspondant au début d'un emballement thermique.

La cinquième partie de ce mémoire aura trait à la caractérisation de surface de nanotubes purifiés et désassemblés. Les nanotubes de carbone (CNT) suscitent un vif intérêt en raison de leurs propriétés intrinsèques remarquables. Cependant, les méthodes de préparation conduisent à des échantillons le plus souvent impurs, hétérogènes et enchevêtrés. L'équipe a mis au point un traitement de purification s'appuyant sur un traitement thermique sous flux de dichlore. Au cours de ces travaux, j'ai porté une attention particulière à l'analyse des surfaces qui a été menée par volumétrie d'adsorption, cette technique étant sensible aux modifications de surfaces liées aux traitements chimiques mis en œuvre.

Enfin, la sixième et dernière partie est dédiée à l'élaboration par voie thermochimique de charbons actifs dérivés de la biomasse et à leur caractérisation. La pollution des ressources en eaux de surface et souterraines est liée aux activités humaines. Plusieurs techniques d'adsorption sont développées afin d'éliminer les effluents des eaux polluées. Les charbons actifs sont à l'heure actuelle les plus utilisés en raison de leur coût faible et de leurs propriétés remarquables telles qu'une surface spécifique très importante, une texture poreuse développée et une capacité à adsorber plusieurs composés chimiques. L'objectif de cette étude a été d'élaborer et de caractériser des charbons actifs à partir de la biomasse africaine.

Précisons que pour chaque partie traitée, il ne s'agit pas de décrire dans le détail l'ensemble des résultats recueillis jusqu'à aujourd'hui, mais bien de rendre compte de la démarche scientifique adoptée. À chaque partie seront associés les étudiants encadrés ainsi que les publications et communications correspondantes.

2 Elaboration de nanomatériaux carbonés

2.1 Contexte des recherches et démarches expérimentales

En raison de ses propriétés exceptionnelles qui pourraient conduire à différentes applications dans divers domaines, le graphène, plan unique d'atomes de carbone en arrangement hexagonal, est actuellement l'un des matériaux les plus étudiés. En effet, le graphène présente une mobilité de porteurs de charge supérieure à $200\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [1], une conductivité thermique atteignant $5\,300\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [2], un module de Young de 1 TPa associé à une bonne flexibilité [3], une grande transparence [4] et une surface spécifique théoriquement élevée [5]. Ces propriétés donnent lieu à un large éventail d'applications, par exemple en nanoélectronique [6], dans la fabrication d'électrodes souples et transparentes [7], en photonique [8], dans l'énergie [9], dans l'élaboration de matériaux composites [10] ou en biomédecine [11].

D'un point de vue théorique, les premières études datent de Wallace en 1947 [12] lorsqu'il en calcule la structure de bande. La première élaboration de graphène est attribuée à Boehm, en 1962, par réduction chimique et thermique d'oxyde de graphite [13]. Depuis 2010 et l'attribution du prix Nobel de physique à Novoselov et Geim pour leurs travaux de 2004, ce champ de recherche a connu un vif regain d'intérêt. Plusieurs méthodes ont été développées pour élaborer le graphène. L'exfoliation du graphite est l'une des techniques les plus courantes et consiste à l'individualisation d'une couche atomique de carbone en brisant les liaisons de Van der Waals entre elles. Cette séparation peut être réalisée par clivage mécanique (méthode « Scotch-tape ») : les couches de graphène sont séparées du graphite massif à l'aide d'un ruban adhésif, ce qui donne une excellente qualité structurale [14]. Le graphite peut être exfolié en phase liquide avec un solvant organique adapté [15] ou en solution aqueuse contenant un surfactant [16]. Une autre voie possible consiste en l'exfoliation de l'oxyde de graphite après oxydation de celui-ci. Ce dernier devient hydrophile grâce aux fonctions de surface

oxygénées ; le matériau obtenu, appelé oxyde de graphène, est ensuite réduit chimiquement [17] ou thermiquement [18] pour éliminer les fonctions de surface. Les feuilles de graphène des composés d'intercalation du graphite peuvent également être séparées par dispersion dans un solvant polaire [19], ou par exfoliation thermique [13]. L'exfoliation en phase liquide est donc une méthode simple qui permet d'obtenir de grandes quantités de matériau, mais seule une faible quantité des échantillons est constituée d'une seule couche, car les feuillets peuvent se réagréger [17]. De plus ces méthodes introduisent des défauts dans les couches de graphène [20]. Une autre méthode importante de préparation du graphène est la croissance supportée, réalisée par décomposition d'un précurseur de carbone sur une surface métallique [21] ou par chauffage de carbure de silicium et vaporisation d'atomes de silicium [22]. Le graphène supporté présente une grande qualité structurale, mais reste coûteux en énergie à produire [23]. Malgré une recherche intensive sur l'élaboration du graphène, l'obtention de grandes quantités de matériau de haute qualité reste difficile, ce qui constitue un frein à son utilisation à grande échelle.

Dans ce contexte, depuis une dizaine d'année, je participe au développement de techniques alternatives d'élaboration utilisant différents procédés originaux : voie solvothermale et traitement plasma en milieu liquide.

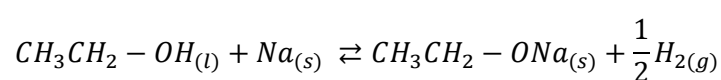
2.2 Elaboration de matériaux graphéniques tridimensionnels par voie solvothermale

Cette étude a été menée au cours du stage de master 2 et de la thèse de Lucie Speyer que j'ai codirigés (allocation de recherche ; soutenance le 14/10/2016 ; co-directeur de la thèse). Ces travaux ont conduit à 5 publications (P15, P18, P20, P22, P29), 4 communications orales (O14, O17, O23 – ON12) et 7 communications par affiche (A6, A8, A9, A10 – AN5, AN3, AN2). Ce travail s'inspire des travaux de Choucair [24] et s'attache à l'étude de l'élaboration de structures graphéniques tridimensionnelles par voie solvothermale.

Ces structures graphéniques tridimensionnelles sont constituées de feuillets de graphène interconnectés de manière à former un matériau tridimensionnel à une échelle macroscopique. L'intérêt majeur de ce type de structure est la combinaison des propriétés du graphène (notamment les propriétés de transport électronique et thermique) avec une surface accessible élevée (>1500 m².g⁻¹), développée par leur caractère tridimensionnel. Les applications visées se situent essentiellement dans le domaine de l'énergie : matériaux d'électrodes pour supercondensateurs et support de catalyseur pour piles à combustible de type PEMFC.

2.2.1 Elaboration et caractérisation du produit solvothermal

La première étape du procédé est une réaction entre du sodium métallique (réducteur) et de l'éthanol (précurseur carboné) en proportions équimolaires pendant 72 heures à 220°C et sous une pression d'environ 200 bar, dans un autoclave de 500 mL. Dans ces conditions quasi supercritiques, le produit obtenu est de l'éthanolate de sodium selon la réaction :



Dans la littérature, malgré quelques données relatives à la caractérisation des alcoxydes de sodium obtenus par voie solvothermale, il n'existe pas de comparaison avec son homologue élaboré en conditions classiques, certainement en raison de leur sensibilité à l'air qui rend leur analyse difficile. Cela constitue une lacune assez importante, surtout dans la mesure où la structure du composé solvothermal est décrite dans la littérature comme étant indispensable à la formation d'une structure

graphénique tridimensionnelle. Dans la suite de cette partie, l'éthanolate de sodium solvothérmal et commercial est désigné comme EtONa-s et EtONa-c respectivement. La figure 2 montre les diffractogrammes des rayons X des échantillons EtONa-c et EtONa-s, normalisés par rapport au pic le plus intense de l'éthanolate de sodium.

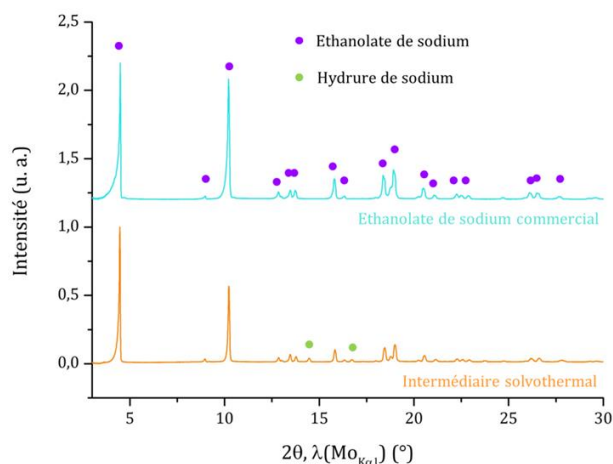


Figure 2 : diffractogrammes ($\lambda(\text{Mo}_{K\alpha 1}) = 0,70930 \text{ \AA}$) de l'éthanolate de sodium commercial et du composé solvothérmal. Indexation : éthanolate de sodium (fichier PDF n°00-031-1885), hydrure de sodium NaH (fichier PDF n°00-054-0409). Reproduit à partir de la référence [25].

Les deux diffractogrammes attestent de la pureté du composé commercial, et confirment la nature chimique de l'éthanolate de sodium solvothérmal. Ce dernier contient une petite fraction d'hydrure de sodium NaH, qui sera discutée plus tard. La spectroscopie Raman a été réalisée afin de vérifier la présence d'éthanol et/ou d'eau dans le composé solvothérmal, comme indiqué dans la littérature [24, 26]. Dans ce but, nous avons examiné la région spectrale $3400 - 3800 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux bandes de vibrations d'étirement O – H (figure 3). Les spectres sont normalisés par rapport à l'intensité de la bande de vibration d'étirement C – C située à 800 cm^{-1} et non représentée ici.

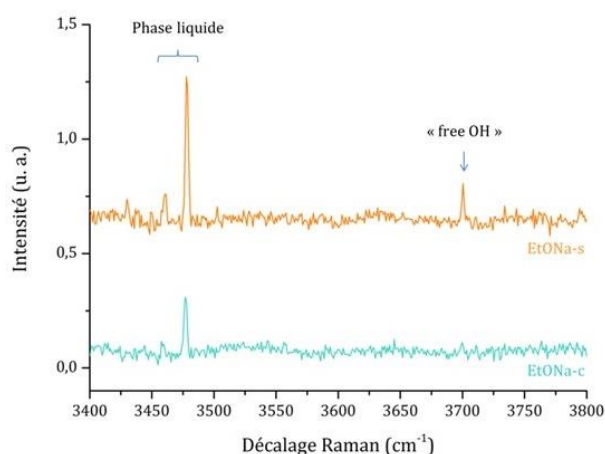


Figure 3 : spectres Raman ($\lambda = 633 \text{ nm}$) normalisés de l'éthanolate de sodium commercial et du composé solvothérmal. Reproduit à partir de la référence [25].

Plusieurs bandes de vibrations sont observées pour les deux échantillons. Pour EtONa-c, deux bandes à 3460 cm^{-1} et 3480 cm^{-1} sont visibles. Pour EtONa-s, ces bandes sont plus intenses et une troisième apparaît clairement à 3700 cm^{-1} . Pour l'eau et les alcools, la région d'étirement O – H est directement liée au réseau de liaisons hydrogène entre les molécules. Elle présente plusieurs composantes,

chacune correspondant à un comportement particulier des groupes – OH : ils peuvent être donneurs de liaisons H, accepteurs de liaisons H ou les deux [27, 28, 29]. Ces composantes, en particulier la configuration donneur et accepteur, sont prédominantes pour l'eau et les alcools en phase liquide, car la plupart des molécules sont interconnectées par des liaisons hydrogène. Une dernière configuration, appelée « free OH » et décalée vers des énergies plus élevées (autour de 3650 cm^{-1}), est liée aux monomères de l'eau ou des alcools. Lorsque la température augmente, et surtout lorsque l'eau ou les alcools passent à l'état gazeux ou à l'état supercritique, cette configuration « free OH » devient prédominante car le réseau de liaisons hydrogène est beaucoup moins développé que pour la phase liquide [30, 31, 32, 33]. Dans le cas des alcoxydes de sodium, les deux premières bandes à 3460 cm^{-1} et 3480 cm^{-1} peuvent donc être attribuées, de par leur position, à l'éthanol et/ou à l'eau en phase liquide. La présence d'éthanol et/ou d'eau peut être expliquée par une légère contamination des échantillons par l'air. Les bandes de vibrations sont plus intenses pour le composé solvothermal, ce qui pourrait bien sûr être attribué à une contamination comme pour le commercial, mais aussi à une présence intrinsèque. Le signal le plus intéressant pour l'EtONa-s est la bande à 3700 cm^{-1} , qui n'apparaît pas pour l'homologue commercial : étant donné sa position, cette bande est attribuée à la configuration « free OH ». Lors de sa formation pendant la réaction, l'éthanolate de sodium peut piéger des inclusions d'éthanol quasi-supercritique, ce qui explique la présence de cette bande. Ce résultat est donc en accord avec la littérature [24, 26]. Le piégeage d'éthanol peut également expliquer la présence d'hydruure de sodium NaH mis en évidence par DRX : l'éthanol piégé qui n'a pas réagi laisse du sodium liquide en excès, qui réagit avec le dihydrogène pour former ce sous-produit.

Afin d'obtenir des informations quantitatives sur l'éthanol et l'eau contenus dans les deux échantillons, des analyses thermogravimétriques sous hélium couplée à la spectrométrie de masse ont été réalisées. D'après la littérature [34], les alcoxydes de sodium se décomposent en libérant des hydrocarbures et en formant du carbone, de l'hydroxyde de sodium et du carbonate de sodium. Au cours de cette décomposition, les signaux de spectrométrie de masse correspondant à l'eau ($m/z = 18$, fragment H_2O^+), à l'éthanol ($m/z = 31$, fragment CH_2OH^+) et à divers fragments d'hydrocarbures ont été enregistrés. Concernant ces derniers et par souci de clarté, seul le signal du fragment éthylène ($m/z = 28$, fragment C_2H_4^+) est montré. Ce dernier pourrait également être attribué au monoxyde de carbone, mais il a été démontré que le monoxyde de carbone n'est pas libéré lors de la décomposition des alcoxydes de sodium [34]. Les thermogrammes et les signaux de spectrométrie de masse pour EtONa-c et EtONa-s sont représentés sur la figure 4.

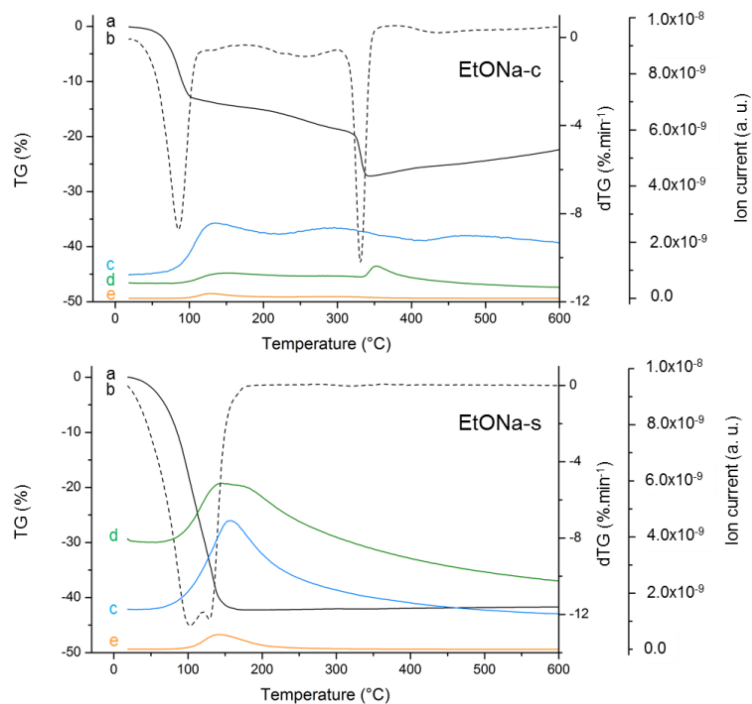


Figure 4 : courbes TG (a) et dTG (b) de EtONa-c et EtONa-s, évolution correspondante des signaux de spectroscopie de masse : eau, $m/z = 18$ (c) ; hydrocarbure, $m/z = 28$ (d) ; éthanol, $m/z = 31$ (e). Reproduit à partir de la référence [25].

L'éthanolate de sodium commercial EtONa-c présente une première perte de masse (13 %) autour de 95°C et une seconde (14 %) autour de 325°C. Au cours de la première perte de masse, il se produit un faible dégagement d'hydrocarbures, d'éthanol et d'eau. La seconde est accompagnée d'une libération d'hydrocarbures uniquement. Pour l'éthanolate de sodium solvothérmal, il n'y a qu'une perte de masse située autour de 100°C : la décomposition atteint 40 % et s'accompagne d'un dégagement d'hydrocarbures, d'eau et d'éthanol. La quantité d'éthanol libérée pour EtONa-s est deux fois plus importante que celle libérée pour EtONa-c, et six fois plus importante pour l'eau : cette différence ne semble pas pouvoir être attribuée uniquement à un phénomène de contamination. La différence de stabilité thermique entre les deux composés pourrait être expliquée par cette différence de teneur en éthanol et en eau mise en évidence par la spectroscopie Raman. L'éthanolate de sodium commercial, légèrement contaminé par l'éthanol et l'eau, commence à se décomposer vers 100°C lorsque ces deux espèces disparaissent. Vers 325°C, le reste du composé se décompose uniquement en libérant des hydrocarbures, comme indiqué dans la littérature [34]. L'éthanolate de sodium solvothérmal est plus riche en éthanol et en eau, ce qui conduit à sa décomposition complète autour de 100°C seulement. La vaporisation de l'éthanol et de l'eau provoquerait alors la décomposition prématurée de l'éthanolate de sodium, comme le laissait déjà envisager la littérature. Une comparaison des thermogrammes et des signaux de spectrométrie de masse donne une valeur approximative de 10 % d'éthanol et d'eau pour l'intermédiaire solvothérmal, une teneur relativement faible mais qui provoque d'importantes modifications de la stabilité thermique.

2.2.2 Etude de la pyrolyse sous azote

La seconde étape de l'élaboration consiste en une pyrolyse sous azote du composé solvothérmal. Les conditions de traitement thermique ont été déterminées grâce à une vaste étude de deux paramètres essentiels : la température et la durée. Nous nous focaliserons ici uniquement sur l'influence de la température. La plage de température de pyrolyse est étroite : 800°C – 900°C. La réalisation d'une

pyrolyse à une température inférieure à 800°C conduit à l'obtention de structures carbonées très désordonnées alors qu'un traitement à une température de plus de 900°C conduit à un matériau très proche du graphite contenant une quantité de carbonate de sodium Na_2CO_3 trop importante. Après lavage des produits de pyrolyse, les matériaux obtenus à différentes températures (800, 825, 850, 875 et 900°C) ont été étudiés à l'aide de techniques de caractérisation complémentaires et multi-échelles.

2.2.2.1 Microscopie électronique en transmission

La figure 5 présente les micrographies MET en champ clair des échantillons pyrolysés entre 800°C et 900°C. Les matériaux obtenus sont caractérisés par des particules carbonées fines plus ou moins ordonnées. De nettes différences structurales sont observées lorsque la température de pyrolyse augmente. Dans le cas des pyrolyses réalisées à 800°C et 825°C, la cristallisation apparaît incomplète, alors qu'à partir de 850°C, les échantillons présentent une meilleure qualité cristalline avec des régions planes plus ordonnées. Pour ces températures, les micrographies montrent une structure graphénique tridimensionnelle : des empilements de plans de feuillets de graphène froissés et recourbés formant des cavités de taille nanométrique. Un peu de carbone amorphe peut être observé pour tous les échantillons. Il faut remarquer que la microscopie ne fournit que des informations locales sur une petite fraction de l'échantillon, elle n'est donc pas suffisante pour définir une tendance générale concernant l'influence de la température de la pyrolyse.

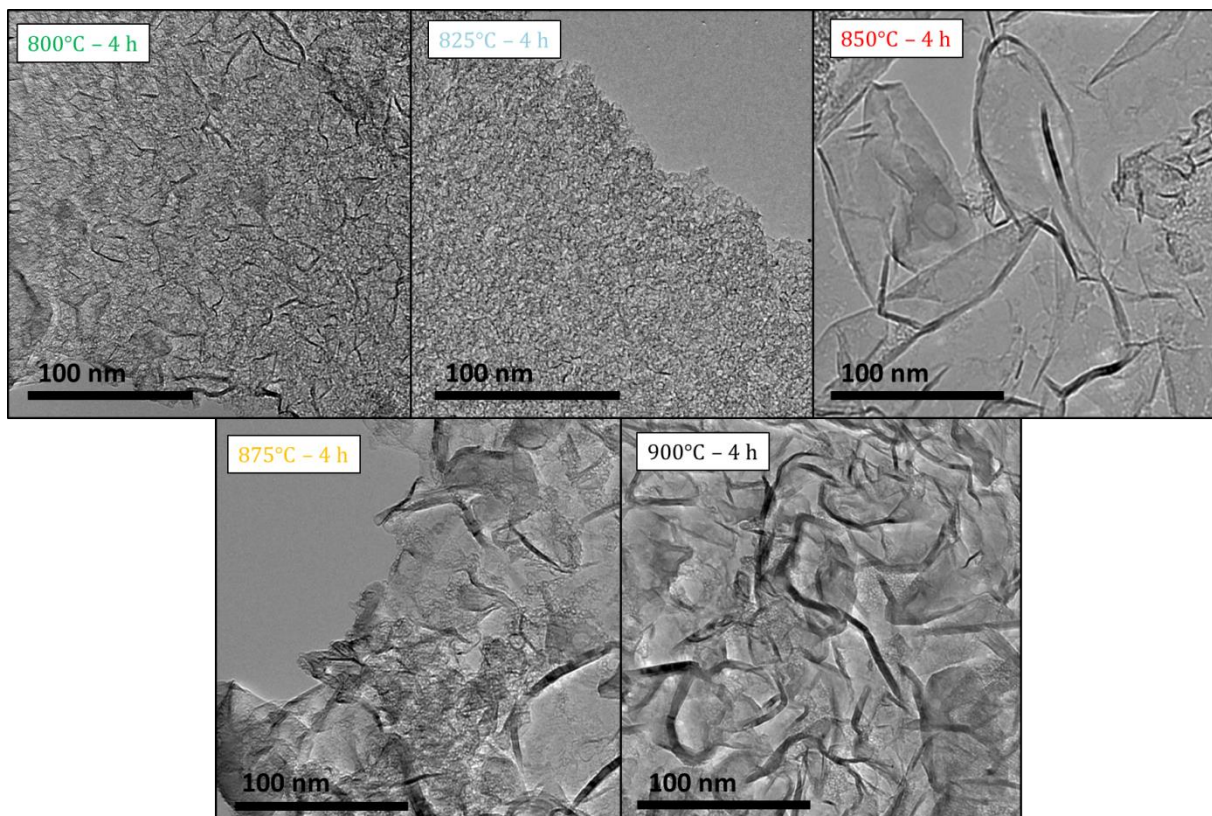


Figure 5 : micrographies MET en champ clair des échantillons pyrolysés à 800°C, 825°C, 850°C, 875°C et 900°C. Reproduit à partir de la référence [25].

2.2.2.2 Diffraction des Rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des cinq échantillons sont présentés figure 6.

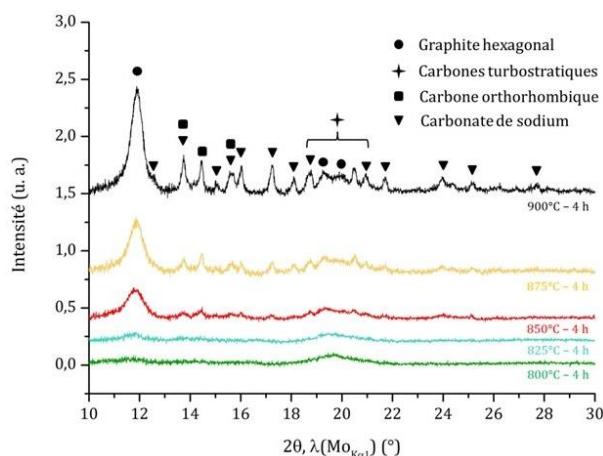


Figure 6 : diffractogrammes ($\lambda(\text{MoK}\alpha_1) = 0,70930 \text{ \AA}$) des échantillons pyrolysés pendant 4 h à 800°C, 825°C, 850°C, 875°C et 900°C. Indexation : graphite hexagonal (fichier PDF n° 04-007-2081), carbones turbostratiques [35], carbone orthorhombique [36] et carbonate de sodium (fichier PDF n° 04-010-2762). Reproduit à partir de la référence [25].

Ils révèlent la présence de trois phases carbonées : le graphite hexagonal, un ensemble de structures turbostratiques et du carbone orthorhombique [36]. A partir de 850°C, les diffractogrammes révèlent également la présence de carbonate de sodium, résultant de la réaction de pyrolyse. Malgré l'étape de lavage, le carbonate de sodium reste présent dans les échantillons, certainement lié à son piégeage dans les cavités des structures graphéniques. Lorsque la température augmente, l'intensité du pic (002) du graphite hexagonal augmente, ce qui indique une nette amélioration de la cristallinité le long de l'axe \vec{c} . Ceci est confirmé par le calcul de la taille des cristallites le long de l'axe \vec{c} , à l'aide de l'équation de Scherrer (tableau 1). Les calculs n'ont pas été effectués pour les échantillons pyrolysés à 800°C et 825°C puisque les raies de diffraction sont très larges et très peu intenses. Comme attendu, le nombre de feuillets empilés selon l'axe \vec{c} augmente avec la température de pyrolyse.

Tableau 1 : taille de cristallite L_c selon l'axe \vec{c} pour le graphite hexagonale et nombre de plans de graphène correspondants.

Température de pyrolyse (°C)	L_c (nm)	Nombre correspondant de plans de graphène
850	3,8	11
875	5,3	16
900	7,5	22

Au regard du diffractogramme de l'échantillon pyrolysé à 800 °C, dont le pic 002 à 12° est difficilement discernable, il est clair que la DRX atteint ses limites et n'est pas adaptée à l'étude des structures graphéniques tridimensionnelles.

2.2.2.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de choix pour l'étude des matériaux carbonés. Elle permet d'évaluer d'une part la qualité cristalline des feuillets et d'autre part l'ordre d'empilement dans la direction \vec{c} . Les spectres correspondant aux cinq échantillons sont présentés figure 7. Ils présentent 4 composantes :

- la bande G (autour de 1580 cm^{-1}) qui correspond à la vibration des atomes dans le plan [37] ;
- les bandes D et D' (autour de 1335 et 1620 cm^{-1}), liées aux défauts et aux bords de feuillets [37, 38] ;
- une bande autour de 1180 cm^{-1} , appelée ici bande A, correspondant aux défauts de type sp^3 [39] ;
- une bande autour de 1490 cm^{-1} , appelée ici bande B, correspondant aux clusters aromatiques dans du carbone désordonné [40] ou au graphite nanocristallin [41].

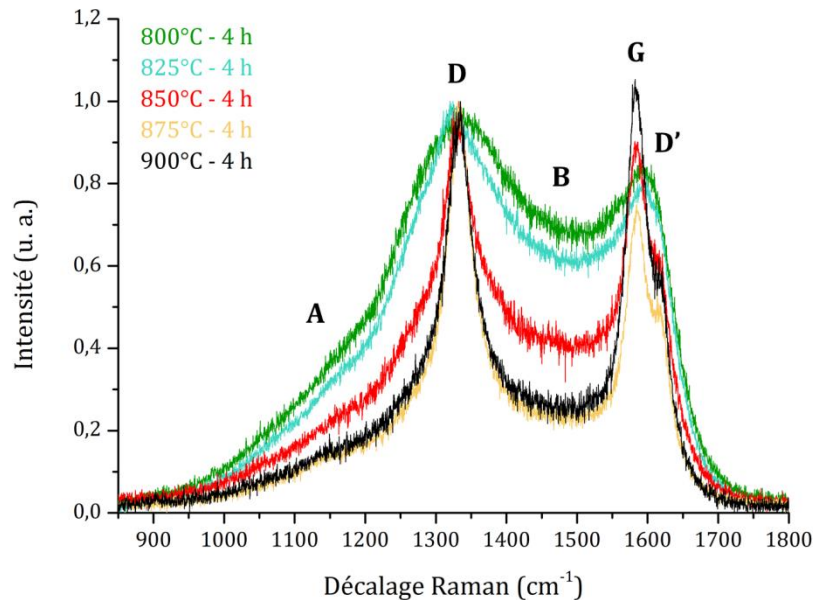


Figure 7 : région D-G des spectres Raman ($\lambda = 633\text{ nm}$) normalisés des échantillons pyrolysés pendant 4 h à 800°C , 825°C , 850°C , 875°C et 900°C . Reproduit à partir de la référence [25].

Le spectre Raman de chaque échantillon montre les bandes de vibration caractéristiques. Ces dernières sont fortement élargies, en particulier pour les températures de pyrolyse les plus basses. L'ajustement des courbes a été effectué sur la région $900 - 1800\text{ cm}^{-1}$ en utilisant des courbes Lorentziennes pour les bandes A, D et G, une courbe Gaussienne pour la bande B [42] et une contribution de Breit-Wigner-Fano pour la bande D' [38]. La qualité cristalline des plans de graphène est étudiée à travers l'évolution conjointe du rapport d'intensité I_D/I_G des bandes D et G, et de la largeur totale à mi-hauteur de la bande G [40]. L'augmentation de la température améliore la qualité cristalline dans le plan et élimine les phases désordonnées, en particulier à partir de 850°C .

L'étude des spectres dans la région $2600 - 2800\text{ cm}^{-1}$ fournit des informations sur l'ordre d'empilement des feuillets (figure 8). Les bandes 2D des échantillons obtenus à 800°C et 825°C sont quasiment inexistantes ce qui rappelle les raies de diffraction très faibles. A ces températures, une seule composante turbostratique suffit pour modéliser la bande 2D de façon satisfaisante (figure 9). Pour les échantillons pyrolysés à partir de 850°C , la modélisation correcte de la bande 2D n'est souvent possible qu'avec la prise en compte de trois termes (deux propres au graphite hexagonal, un lié au graphite turbostratique). Ainsi, avec l'augmentation de la température de pyrolyse, les plans de graphène passent d'une orientation aléatoire à un empilement structuré de type ABAB.

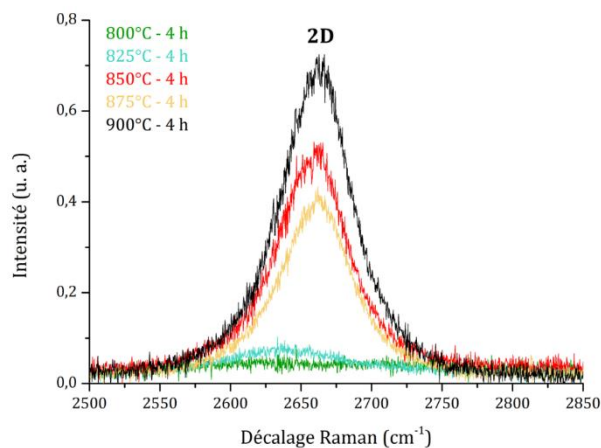


Figure 8 : bande 2D des spectres Raman ($\lambda = 633 \text{ nm}$) normalisés par rapport à la bande D des échantillons pyrolysés pendant 4 h à 800°C, 825°C, 850°C, 875°C et 900°C. Reproduit à partir de la référence [25].

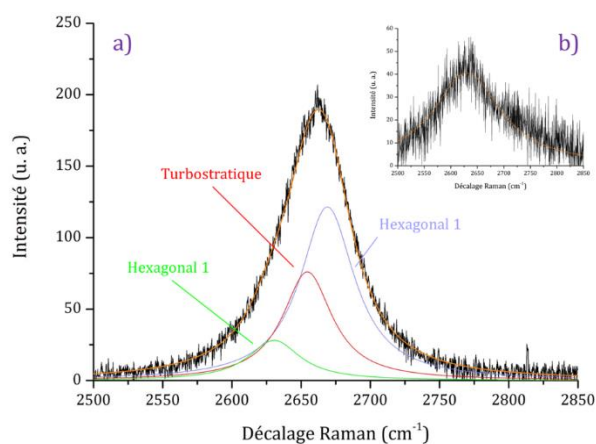


Figure 9 : décomposition des bandes 2D normalisées par rapport à la bande D des échantillons pyrolysés pendant 4 h à 875°C (a) et à 825°C (b). Reproduit à partir de la référence [25].

2.2.2.4 Analyse thermogravimétrique

Une analyse thermogravimétrique sous air sec a été réalisée pour évaluer la pureté et la température d'oxydation des différentes phases carbonées. Les thermogrammes correspondants (figure 10) des cinq échantillons montrent une perte de masse principale entre 400°C et 500°C attribuée à l'oxydation des phases carbonées. Bien que les mesures DRX et Raman montrent la présence de plusieurs structures de carbone, une seule perte de masse est observée, indiquant que ces structures ont des températures d'oxydation très similaires. Seul l'échantillon pyrolysé à 900°C conduit à une oxydation en deux étapes. Pour tous les échantillons, la perte de masse finale n'atteint pas 100 %, contrairement à ce qui est attendu pour un matériau carboné pur dont l'oxydation est achevée à 1000°C. Ce phénomène est attribué à la présence de carbonate de sodium résiduel détecté par DRX, progressivement dégradé au-delà de 850°C en oxyde de sodium Na_2O . Lorsque la température de traitement par pyrolyse augmente, les échantillons deviennent moins purs, en raison de la stabilité accrue du carbonate de sodium dont la teneur en masse peut atteindre 25 % à 900°C.

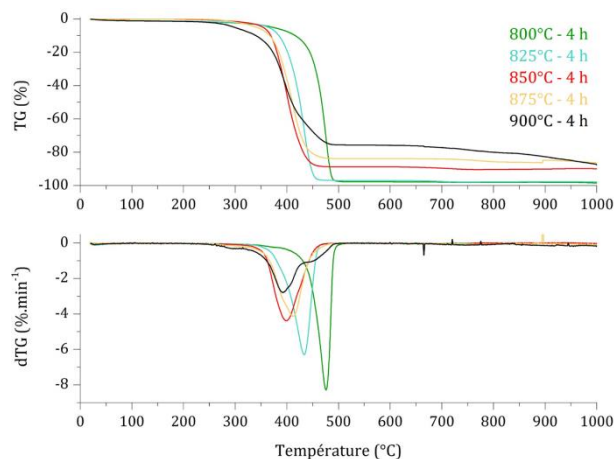


Figure 10 : courbes TG et dTG (air sec, $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) des échantillons pyrolysés pendant 4 h à 800°C , 825°C , 850°C , 875°C et 900°C . Reproduit à partir de la référence [25].

2.2.2.5 Volumétrie d'adsorption

La volumétrie d'adsorption du diazote à 77K a été réalisée afin de caractériser la structure poreuse des échantillons (figure 11 (a)). Les distributions de la taille des pores sont présentées sur la figure 11 (b) ; les surfaces spécifiques et les volumes de pores sont présentés dans le tableau 2. Les cinq isothermes sont de type I, II et IV selon la classification IUPAC [43]. L'augmentation importante du gaz adsorbé à très basse pression (type I) est due à la présence de micropores, qui peuvent être attribués au carbone amorphe et à la tortuosité des échantillons. Le type II est lié à la surface du graphène et les boucles d'hystérésis caractérisent l'existence de mésopores.

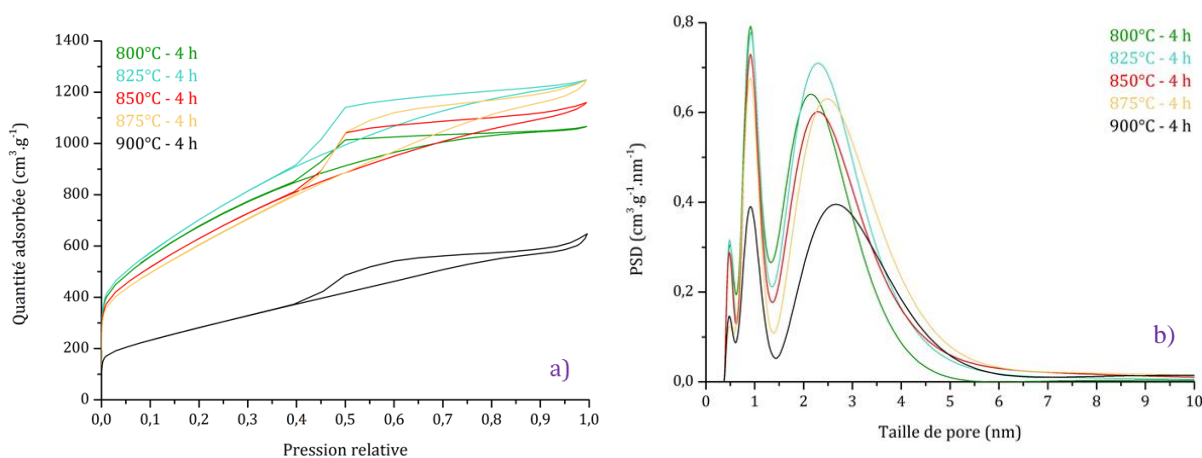


Figure 11 : isothermes d'adsorption (N_2 77 K) (a) et distributions de taille de pores (b) des échantillons pyrolysés pendant 4 h à 800°C , 825°C , 850°C , 875°C et 900°C . Reproduit à partir de la référence [25].

Les surfaces spécifiques et les volumes microporeux des échantillons ont été calculés à l'aide du modèle 2D-NLDFT, par l'utilisation du logiciel SAIEUS, et les surfaces spécifiques ont également été évaluées selon le modèle BET corrigé selon Rouquerol *et al.* [44]. Les surfaces spécifiques des cinq échantillons sont très élevées et indiquent une grande surface développée par la structure graphénique tridimensionnelle.

Tableau 2 : surface spécifique (modèles BET et 2D-NLDFT), volume microporeux et volume poreux total (modèle 2D-NLDFT) des échantillons pyrolysés pendant 4 h.

Température (°C)	Surface spécifique BET (m ² .g ⁻¹)	Surface spécifique 2D-NLDFT (m ² .g ⁻¹)	Volume microporeux 2D-NLDFT (cm ³ .g ⁻¹)	Volume poreux total 2D-NLDFT (cm ³ .g ⁻¹)
800	2493	1908	0,71	1,52
825	2579	1997	0,66	1,79
850	2316	1809	0,59	1,67
875	2229	1722	0,49	1,79
900	1370	1108	0,28	1,23

Les surfaces sont, pour la plupart des températures de pyrolyse, supérieures aux valeurs reportées dans la littérature pour ce type de matériau. Lorsque la température de pyrolyse augmente, une diminution de la surface spécifique et du volume des pores, plus prononcée au-dessus de 850°C, est observée. Ce phénomène est attribué à la diminution de la teneur en carbone amorphe, en accord avec la spectroscopie Raman. De plus, l'augmentation de la taille des cristallites le long de l'axe \vec{c} lorsque la température de pyrolyse augmente tend à diminuer les sites d'adsorption. Les distributions de taille sont en accord avec la forme des isothermes : elles présentent une distribution bien définie à 0,5 nm et 0,9 nm, et une distribution plus large entre 1,5 et 7 nm. Elles sont de forme similaire, quelle que soit la température de pyrolyse.

2.2.3 Mécanisme de formation de structures graphéniques tridimensionnelles

L'étude fine de l'éthanolate de sodium préparé par voie solvothermale et l'étude de l'influence des paramètres de pyrolyse ont permis d'élaborer un mécanisme de formation de ces structures graphéniques tridimensionnelles. L'éthanolate de sodium se décompose thermiquement autour de 300°C pour former du carbone, de l'hydroxyde de sodium et du carbonate de sodium. Le mécanisme proposé ici repose sur les interactions entre le carbone et les composés du sodium, qui n'ont pas été considérées dans la littérature. Quatre réactions majeures influencent la formation et l'évolution du réseau carboné au cours de la pyrolyse (tableau 3).

Tableau 3 : interactions carbone/composés du sodium.

Equation	Températures ou plages de températures	Reference
$2\text{C} + 6\text{NaOH} \rightleftharpoons 2\text{Na} + 3\text{H}_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3$ (I)	quelques centaines, maximum 600°C pour les carbones désordonnés	[45, 46]
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{O} + 2\text{CO}$ (II)	au-dessus de 500°C pour les carbones désordonnés	[47]
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (III)	851°C	[48]
$\text{Na}_2\text{O} + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{Na} + \text{CO}$ (IV)	946°C (Approximation d'Ellingham)	

La réaction (I), l'activation du carbone par l'hydroxyde de sodium, est la première à se produire. Elle est probablement responsable de la forte microporosité des matériaux élaborés à basse température, qui sont totalement désordonnés et ne présentent pas de carbone graphitique. Comme indiqué dans

le tableau 3, la totalité de l'hydroxyde de sodium est consommée autour de 600°C. Le carbonate de sodium n'est pas considéré comme un agent activant et n'influence pas significativement la structure ou la porosité du carbone [48]. À partir de 500°C, selon la réaction (II), le carbonate de sodium réagit avec le carbone pour former de l'oxyde de sodium, qui est un composé fortement oxydant et réagit avec le carbone en suivant la réaction (IV). La teneur en oxyde de sodium du milieu réactionnel augmente au-delà de 851°C avec la décomposition du carbonate de sodium (réaction (III)). Le paragraphe précédent met clairement en évidence un effet important de la température de pyrolyse sur les caractéristiques des matériaux finaux, et notamment la formation de structure graphénique tridimensionnelle au-dessus de 850°C. Cette tendance peut également être observée sur le rendement final de l'ensemble du processus d'élaboration qui diminue avec l'augmentation de la température de pyrolyse, surtout au-dessus de 850°C.

En dessous de 850°C, qui correspond à la température de décomposition du carbonate de sodium, le rendement final diminue faiblement lorsque la température augmente en raison de la réaction (II) entre le carbone et le carbonate de sodium. Au-dessus de 850°C, la diminution du rendement est clairement accentuée. Il est intéressant de noter que 850°C correspond à la température de décomposition du carbonate de sodium et donc, à l'augmentation de la quantité d'oxyde de sodium dans le milieu réactionnel pendant la pyrolyse. Selon l'approximation d'Ellingham, l'oxydation du carbone par l'oxyde de sodium commence à 946°C. Cependant, les structures graphéniques tridimensionnelles sont moins ordonnées que le graphite utilisé pour les calculs d'Ellingham et la réaction (IV) peut commencer à plus basse température. L'oxydation du carbone commence probablement à partir de 850°C, la quantité d'oxyde de sodium devenant significative. Le carbone le plus désordonné est consommé en premier, ce qui peut favoriser l'assemblage du carbone sp^2 dans un réseau graphénique poreux.

Ce mécanisme de formation proposé repose uniquement sur les interactions entre le carbone et les composés du sodium formés lors de la pyrolyse. Ce mécanisme est très différent de ceux proposés dans la littérature [24, 26] : ceux-ci font intervenir l'éthanol contenu dans l'éthanolate de sodium préparé par voie solvothermale, qui crée une surpression lors du traitement thermique, empêchant l'agrégation des couches de graphène et permettant la formation d'une structure tridimensionnelle. Ce mécanisme suggère également que la pyrolyse de l'éthanolate de sodium commercial ne conduit pas à une structure tridimensionnelle. Nous avons pu montrer que dans des conditions de traitement thermique identique, l'éthanolate de sodium commercial conduit au même type d'échantillons que le composé solvothermal. Cela ne peut être expliqué que par le mécanisme proposé ici. D'une part, la formation du réseau tridimensionnel est uniquement conditionnée par les interactions entre le carbone et les sous-produits de la pyrolyse à base de sodium, et d'autre part, la caractérisation comparée de l'éthanolate de sodium commercial et solvothermal a montré que ce dernier ne contient que 10 % en masse d'éthanol et d'eau piégés. Cette dernière remarque est particulièrement intéressante pour aller vers une production à grande échelle de structure graphénique tridimensionnelle à partir d'éthanolate de sodium commercial. En effet, elle permet d'éviter l'étape de synthèse solvothermale, difficilement extensible à l'échelle industrielle : un simple traitement thermique d'un précurseur commercial serait suffisant pour obtenir facilement de grandes quantités de matériaux et faciliter leur intégration dans divers domaines d'application.

2.2.4 Influence de la nature de l'alcool

Au cours de cette thèse, nous nous sommes enfin focalisés sur l'influence de la nature de l'alcool précurseur. L'utilisation de l'éthanol, l'alcool le plus couramment utilisé dans la littérature, a été comparée à celle du méthanol et du butanol : l'effet du changement d'alcool a été exploré. Les trois alcools conduisent à une structure graphénique tridimensionnelle, même si certaines différences ont été soulignées. La variation de la longueur de la chaîne carbonée de l'alcool conduit à une forte modification de la forme des isothermes d'adsorption et des distributions de taille de pores (figure 12).

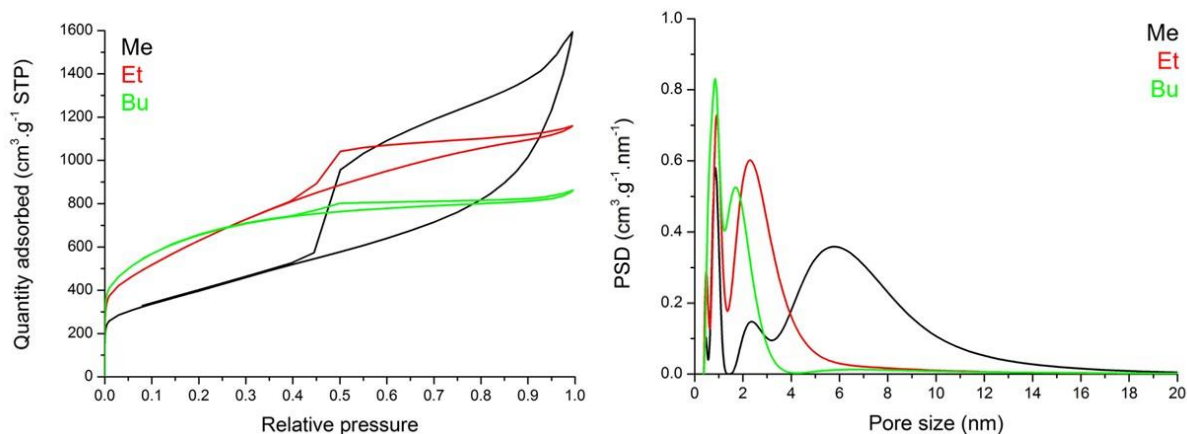


Figure 12 : isotherme d'adsorption (N_2 à 77,35 K) et distribution de taille de pores des échantillons graphéniques préparés à partir d'éthanol, méthanol et butanol. Reproduit à partir de la référence [49].

Pour l'échantillon à base de méthanol, la microporosité est moins développée et la boucle d'hystérésis est très grande. Pour l'échantillon à base de butanol, la disparition quasi complète de la boucle d'hystérésis indique une forte réduction de la mésoporosité, et le volume de la microporosité est plus important. Les distributions de la taille des pores montrent la présence de micropores et de petits mésopores. Comme on peut s'y attendre d'après la forme des isothermes, l'alcool précurseur a une forte influence sur la distribution de la taille des pores. Lorsque la longueur de la chaîne carbonée augmente, le volume des mésopores diminue au profit du volume des micropores. Pour l'échantillon obtenu à partir de butanol, la microporosité est prédominante. Pour l'échantillon à base d'éthanol, le volume des mésopores et des micropores est presque similaire, et la mésoporosité devient prédominante pour l'échantillon à base de méthanol.

2.2.5 Elaboration de composés d'intercalation avec les structures graphéniques tridimensionnelles

La réactivité des structures graphéniques tridimensionnelles vis-à-vis de la vapeur de trois métaux alcalins (sodium, potassium et césium) a été étudiée par la technique du réacteur bitherme. La diffraction des rayons X est une technique de choix pour l'analyse des composés d'intercalation du graphite : elle permet notamment de déterminer la distance interplanaire caractéristique des composés d'intercalation. Les diffractogrammes ont été indexés avec le composé d'intercalation du graphite le plus stable correspondant au métal alcalin : stade 1 pour K et Cs et stade 8 pour Na. La spectroscopie Raman est un outil puissant qui vient en complément de la diffraction des rayons X [50]. Les spectres Raman des échantillons intercalés par le potassium (MLG-K) et le césium (MLG-Cs) sont représentés figure 13.

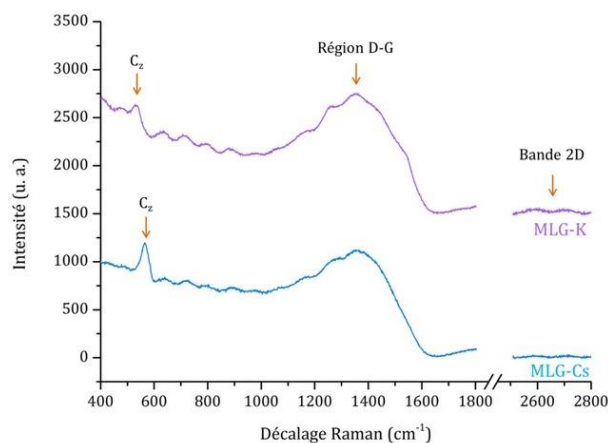


Figure 13 : spectres Raman ($\lambda = 633 \text{ nm}$) des échantillons MLG-K et MLG-Cs. Reproduit à partir de la référence [25].

Les spectres Raman sont très similaires. Premièrement, les deux spectres présentent une bande autour de 560 cm^{-1} dénotée bande C_2 et liée aux vibrations le long de l'axe \vec{c} . Cette bande n'est observée que pour les composés d'intercalation du graphite de stade 1. Son intensité augmente avec la taille de l'atome intercalé, ce qui est clairement observé ici [51]. La bande 2D observée pour les structures graphéniques tridimensionnelles brutes disparaît complètement pour les échantillons MLG-K et MLG-Cs, ce qui indique également la formation de composés de stade 1. En effet, la présence d'un insérât dans chaque espace interfeuille de l'empilement graphénique entrave le processus de double résonance qui donne naissance à la bande 2D dans les matériaux graphéniques [50]. La dernière modification des spectres est le remplacement des bandes A, B, D, G et D' par un signal très large et asymétrique. Cette caractéristique est une fois de plus une signature du stade 1 et peut être décomposée en quatre composantes (D, GD, E_{2g1} , E_{2g2}) (figure 14) [52, 53].

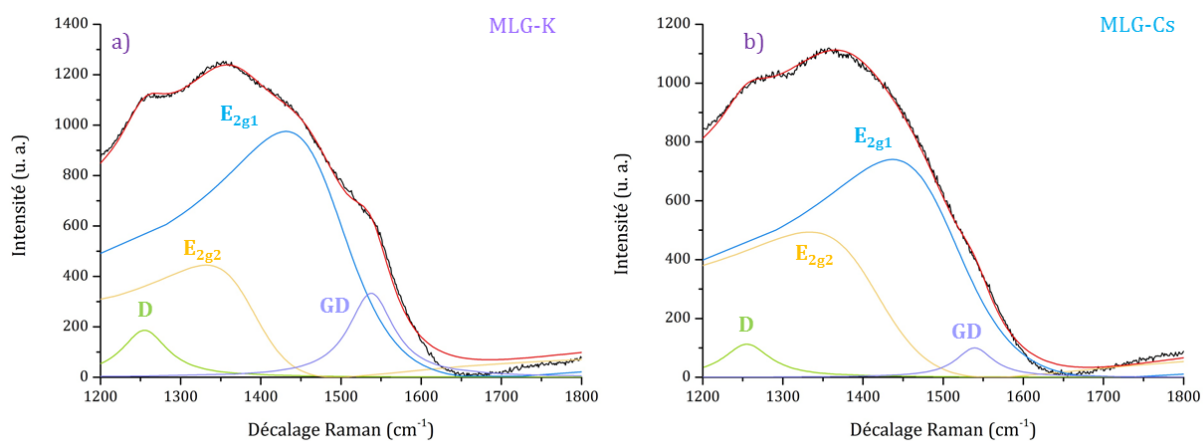


Figure 14 : décomposition de la région D-G du spectre Raman des échantillons MLG-K (a) et MLG-Cs (b). Reproduit à partir de la référence [25].

La figure 15 présente les spectres Raman enregistrés sur plusieurs particules (de 1 à $10 \mu\text{m}$) de l'échantillon intercalé par le sodium (MLG-Na). Contrairement aux échantillons MLG-K et MLG-Cs, les spectres Raman de MLG-Na dépendent de la zone où ils sont enregistrés.

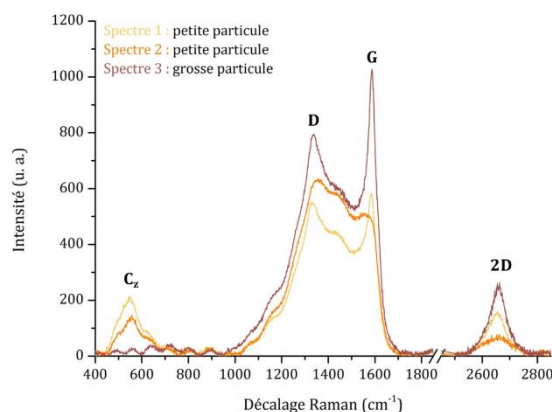


Figure 15 : spectres Raman ($\lambda = 633 \text{ nm}$) de l'échantillon MLG-Na enregistrés sur des particules de taille variable. Reproduit à partir de la référence [25].

Pour les particules les plus petites (spectres (1) et (2)), la région D-G montre clairement l'émergence des bandes D et G de l'échantillon de départ. Entre elles, une bande asymétrique est visible et peut correspondre à la présence d'une petite quantité de sodium intercalé. Il est intéressant de noter que pour ces deux spectres, une coexistence de la bande C_z et de la bande 2D est observée. Elle pourrait être attribuée à de petits domaines de NaC_8 de stade 1, donnant naissance à la bande C_z , et à de petits domaines graphitiques ou de composés d'intercalation de stade élevé donnant lieu à la bande 2D. Dans le cas de grande particule (spectre (3)), la bande C_z est absente, la bande 2D est assez intense et les bandes D et G sont présentes. Les grandes particules sont donc faiblement intercalées, et le sodium est principalement intercalé dans les plus petites particules.

Les composés dont le caractère anisotrope est exacerbé en comparaison de CIG massifs obtenus sur des plaquettes de pyrographite pourraient conduire à une modification des propriétés physiques pour des échantillons de basse dimensionnalité ce qui n'a pas été montré au cours de ces travaux.

2.3 Exfoliation et fonctionnalisation de graphite en phase liquide par plasma

Cette activité s'amorce au cours de la [thèse d'Adrien Letoffe](#) (allocation de recherche ; soutenance le 19/07/2020) à laquelle j'ai grandement participé. Ces travaux ont pour but d'élaborer un composite polypropylène chargé de particules de graphite afin d'en améliorer les propriétés mécaniques et électriques. Ils ont conduit à 1 brevet (B1), 2 publications (P33, P34), 1 communication orale (ON18), un projet thématique de l'IJL, 1 financement par la cellule pré-maturation de l'Université de Lorraine et l'obtention d'un [projet maturation auprès de la Satt Sayens](#) (280 000 € – début 2023) et d'un [projet ICEEL](#) (40 000 € – 2023-2025).

Afin d'améliorer la dispersion des charges carbonées, d'augmenter la compatibilité charge/matrice et d'assurer une percolation mécanique et électrique à faible concentration, une nouvelle méthode d'exfoliation/fonctionnalisation du graphite par décharges plasma pulsées en surface d'un liquide a été mise au point.

Au cours de ces dernières décennies, un nouveau type de traitements utilisant les interactions plasma – liquide a été développé. Les plasmas générés par décharge électrique dans ou en contact avec les liquides, tels que présentés par Bruggeman *et al.* [54], peuvent prendre différentes formes en fonction de la configuration et des conditions expérimentales. Nous avons fait le choix de nous concentrer sur les décharges plasma gazeux en contact direct avec le liquide par couplage électrique. L'interaction du plasma gazeux avec le liquide permet la production et l'introduction dans le liquide de différentes

espèces chimiques [55, 56, 57]. Un autre effet intéressant de la réalisation d'une décharge en surface des liquides est la déformation de la surface du liquide par l'application du plasma. L'application d'un champ électrique à l'interphase plasma/liquide implique la déformation de la surface de ce dernier, voire dans le cas de décharges pulsées à la formation d'ondes acoustiques et d'ondes de choc au sein du liquide. Ces ondes se rapprochent des ultrasons employés dans de nombreuses méthodes d'exfoliation du graphite. [58, 59].

2.3.1 Montage expérimental

La figure 16 présente le montage expérimental développé au cours de ces travaux. Le dispositif est placé dans une enceinte en plexiglass permettant un contrôle de l'atmosphère dans laquelle est réalisée l'expérience. Ici, le gaz choisi est l'air à la pression atmosphérique. Une électrode circulaire en graphite, jouant le rôle d'anode, est immergée dans l'eau distillée au fond d'un bécher, l'autre électrode en tungstène en forme de pointe, jouant le rôle de cathode, est placée à quelques millimètres au-dessus de la surface du liquide. 25 mg de graphite sont introduits dans l'eau. Les décharges électriques en surface sont produites à l'aide d'un générateur de haute tension couplé à un hacheur nanoseconde amenant ainsi à la formation d'un plasma pulsé. L'amplitude, la fréquence et le rapport cyclique des impulsions haute tension sont fixés respectivement à 6 kV, 6 kHz et 0,6 % (durée d'impulsion de 1 μ s).

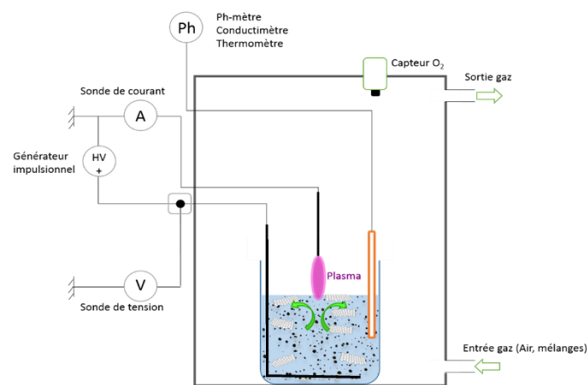


Figure 16 : montage expérimental pour le traitement du graphite par plasma en phase liquide. Reproduit à partir de la référence [60].

2.3.2 Caractérisations du traitement par plasma

2.3.2.1 Comportement global du procédé

Une modification du type de décharge (figure 17) plasma peut être observé pendant les quinze premières minutes de traitement : la forme et la couleur du plasma changent radicalement, passant d'un plasma violet et colonnaire à un plasma rose/rouge filamentaire.

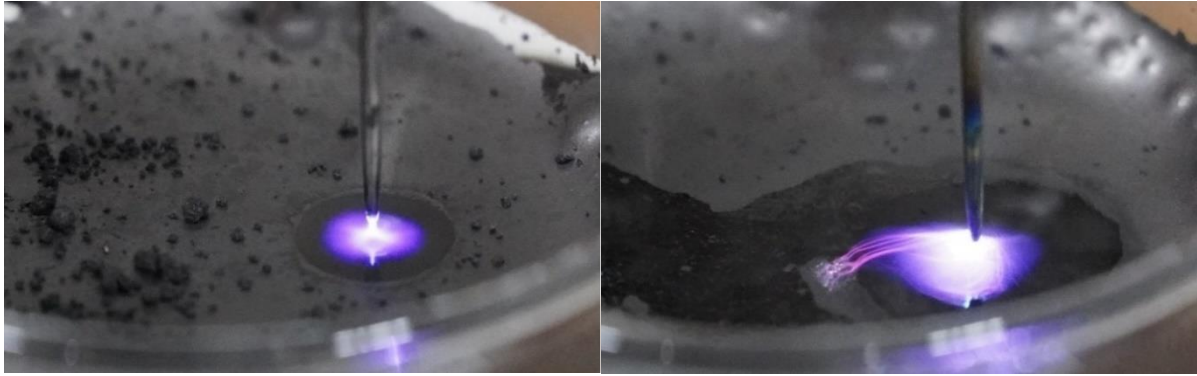


Figure 17 : images des décharges plasma à la surface du liquide : (gauche) plasma colonnaire après 5 min de traitement et (droite) plasma filamentaire après 40 min. Reproduit à partir de la référence [60].

Par ailleurs, une modification du comportement des particules de graphite dans la solution est également constatée. En effet, la nature hydrophobe des paillettes de graphite implique un taux d'agglomération et de sédimentation élevé en début de traitement alors qu'après quinze minutes de traitement, une mise en suspension homogène des particules est observée. D'après ces premières observations, la dispersion des paillettes de graphite avec le liquide semble être améliorée grâce au plasma. Afin de comprendre ces évolutions et de caractériser le traitement plasma, les analyses se sont focalisées sur trois aspects différents : la caractérisation de l'impulsion électrique, la composition du plasma par spectroscopie d'émission optique et les évolutions physico-chimiques du milieu (pH, température et conductivité).

2.3.2.2 Caractérisation des impulsions électriques

L'étude des grandeurs électriques a montré que les impulsions de courant évoluent au cours du traitement en deux phases (figure 18). Dans un premier temps, jusqu'à typiquement 15 minutes de traitement, la forme des impulsions de courant reste sensiblement carrée et leur amplitude augmente progressivement de ~ 0 A à ~ 1 A. A partir de 15 minutes les impulsions de courant présente une forte composante capacitive et leur amplitude augmente fortement pour atteindre ~ 5 A à 60 minutes de traitement. En parallèle, l'amplitude des impulsions de tension diminue d'environ 16 % du fait d'une limitation du générateur qui n'est plus en mesure de maintenir les 6 kV imposés pour une densité de courant aussi élevée. Ces variations des grandeurs électriques au-delà de 15 minutes correspondent également à la modification de l'aspect du plasma.

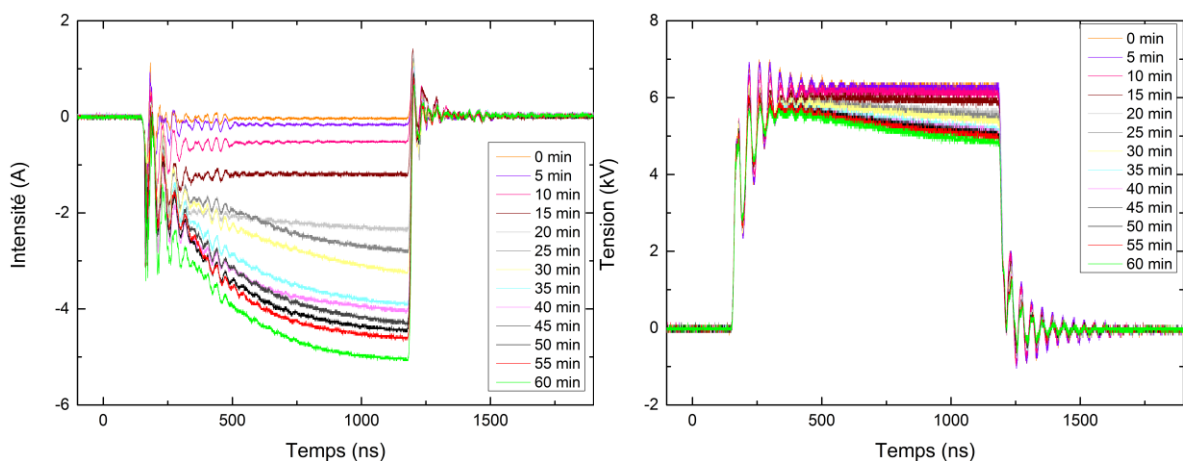


Figure 18 : évolution a) du courant et b) de la tension appliquée lors de la décharge au cours du traitement plasma. Reproduit à partir de la référence [60].

2.3.2.3 Composition du plasma

La figure 19 montre l'évolution des spectres d'émission du plasma en fonction du temps de traitement. Afin de mieux comprendre l'évolution du procédé, deux spectres d'émission pris à 5 min et 40 min de temps de traitement sont également extraits (figure 20). Comme prévu par les résultats précédents, certaines évolutions importantes peuvent être observées tout au long du temps de traitement.

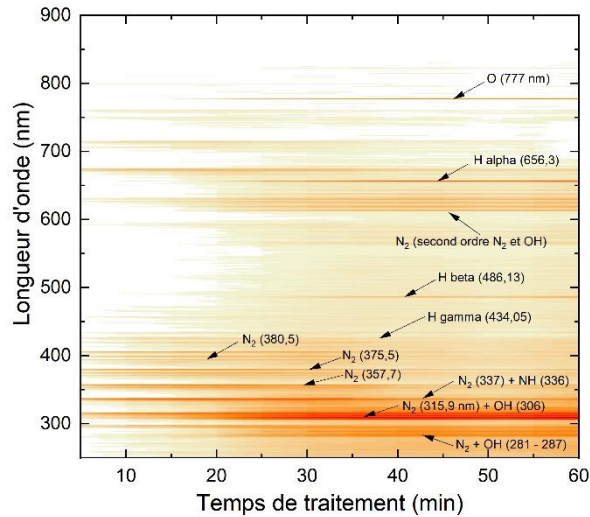


Figure 19 : évolution du spectre d'émission intégré du plasma au cours du traitement. Reproduit à partir de la référence [60].

L'indexation des spectres d'émission indique la présence de nombreuses bandes moléculaires appartenant au spectre de N_2 et de OH, ainsi que des raies atomiques de O et H. Pendant les quinze premières minutes des traitements, les bandes de N_2 et les raies de O et H sont les plus intenses. Au début du traitement, les décharges se produisent dans l'air contenant un peu de vapeur d'eau. Le spectre d'émission du plasma extrait à 5 min (figure 20a) confirme la nature du plasma de l'air et correspond aux décharges colonnaires violettes. L'observation de bandes d'azote moléculaire dans le plasma pourrait impliquer la présence d'espèces azotées hautement réactives qui peuvent interagir avec la solution liquide et conduire à la formation de nombreuses espèces chimiques contenant de l'azote [54, 61, 62, 63].

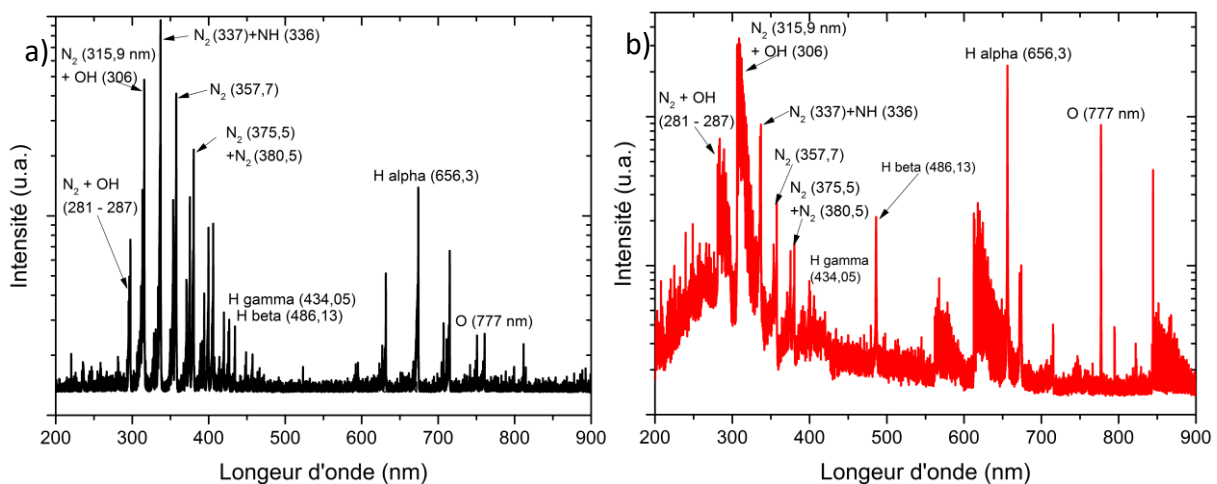


Figure 20 : spectres d'émission du plasma gazeux après a) 5 minutes et b) 40 minutes de traitement. Reproduit à partir de la référence [60].

A partir de 15 min environ et au-delà, on observe une forte augmentation de l'intensité de la bande OH et des raies H et O au détriment des bandes d'émission de N₂. Cela traduit une transition vers un plasma de vapeur d'eau contenant quelques traces d'oxygène et d'azote. Cette forte concentration en vapeur d'eau est liée à l'évaporation du milieu réactionnel liée à son chauffage. Ce résultat coïncide remarquablement bien avec le changement observé de la forme du courant de décharge et la transition d'un plasma colonnaire vers un plasma filamentaire. Ces espèces émissives provenant du plasma pourraient interagir avec la solution liquide contenant les particules de graphite. Néanmoins, aucune espèce contenant du carbone (par exemple CO, CN ou CH) n'est observée dans les spectres tout au long du procédé, même en fin des traitements. L'absence de ces espèces radiatives pourrait être interprétée comme une absence de dégradation des particules de graphite.

2.3.2.4 Evolution du milieu réactionnel

Le suivi des propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel au cours du procédé a montré une forte acidification de la solution dont le pH diminue jusqu'à une valeur de 2,8 après 60 minutes de traitement (figure 21). Cette acidification résulte de nouvelles espèces issues de l'interaction du plasma avec l'eau, qui pourraient être des ions nitrites et nitrates [61, 62, 63]. La présence d'ions dans le liquide affecte également sa conductivité qui augmente jusqu'à atteindre une valeur de 450 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; ceci est cohérent avec l'augmentation du courant de décharge au cours du temps de traitement. La dispersion du graphite qui est observée à partir de 15 minutes de traitement et qui présente une conductivité électrique élevée pourraient également expliquer l'augmentation de la conductivité. Enfin, conséquence directe de l'augmentation du courant de décharge, la température de la solution à l'interface plasma/liquide augmente également rapidement, presque jusqu'à ébullition, du fait de l'effet Joule plus important.

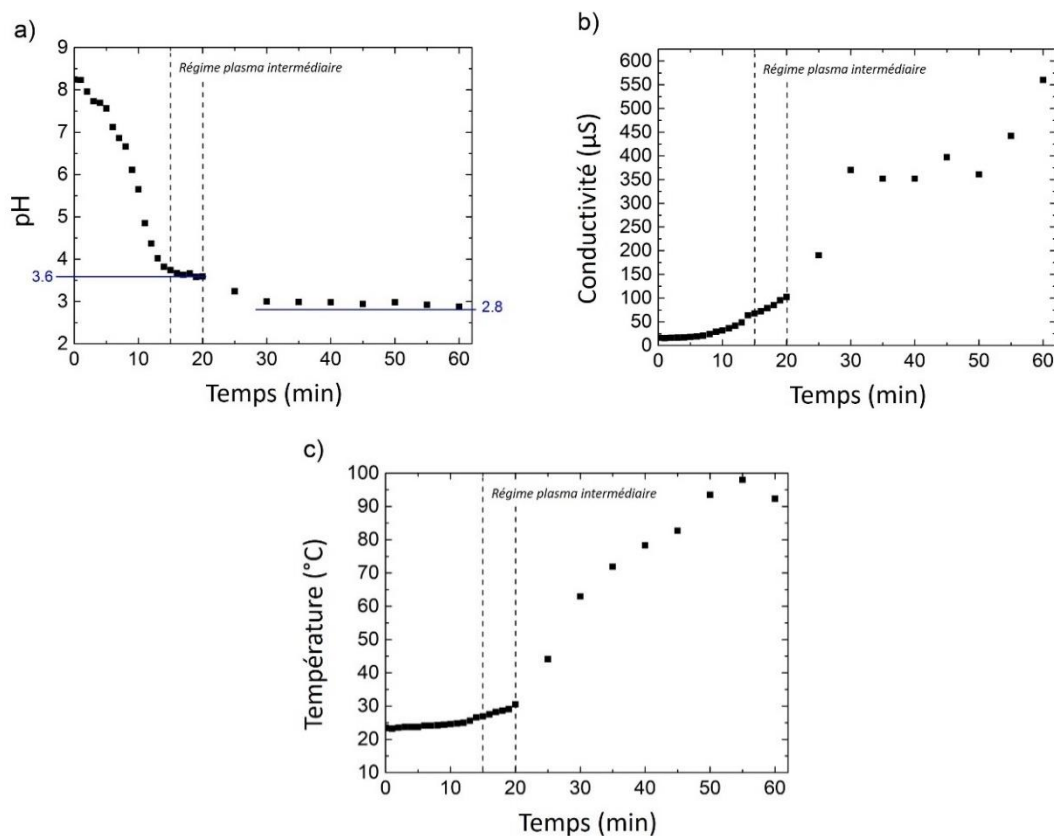


Figure 21 : évolution temporelle du pH (a), de la conductivité électrique (b), et de la température (c) au cours du traitement. Reproduit à partir de la référence [60].

2.3.2.5 Mécanisme

A partir de ces premiers résultats, il est possible de proposer un mécanisme du traitement. Dans un premier temps, l'application des décharges plasma pulsées d'air en surface de l'eau mène à la formation d'espèces azotées (NO_2^- , NO_3^-) et à une acidification du milieu réactionnel permettant une mise en dispersion progressive des particules de graphite. Après 10 à 15 minutes de traitement, cette dispersion conduit à une augmentation de la conductivité du milieu réactionnel et permet alors la formation d'un courant de décharge de plus en plus intense. Le plasma va alors chauffer localement le liquide par effet Joule, ce qui conduit à l'évaporation de l'eau. Un changement dans le spectre d'émission du plasma est alors observé, indiquant que la décharge électrique ne se produit plus dans une atmosphère d'air, mais dans une atmosphère d'air et de vapeur d'eau. Les espèces chimiques produites par la dégradation des molécules d'eau sont alors observées (H, O, OH). La production d' $\text{OH}\cdot$ en surface du liquide par la dissociation de l'eau conduirait à la formation de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Ce peroxyde permettrait, selon Rao *et al.*, la fonctionnalisation et l'exfoliation des charges de graphite [64]. La formation d'ondes de choc lors du traitement plasma conduirait également à l'exfoliation du graphite.

2.3.3 Caractérisation des particules de graphite

Afin de mettre en évidence l'effet du traitement plasma sur le graphite, les charges carbonées initiales et les charges traitées ont été caractérisées au niveau de leur structure, de leur cristallinité et de leurs propriétés chimiques par des techniques complémentaires et multi-échelles. Les échantillons traités ont été lyophilisés avant caractérisation afin d'extraire l'eau et d'éviter autant que possible le ré-empilement des feuillets de graphène. Il est intéressant de noter qu'après traitement plasma et lyophilisation, l'échantillon traité présente une meilleure compatibilité avec l'eau. Même après plusieurs heures, les particules de graphite traitées restent en suspension alors que les particules de graphite brutes sédimentent après seulement quelques minutes.

2.3.3.1 Observation par microscopie électronique

La figure 22 montre des micrographies MEB et MET des deux matériaux graphitiques, avant et après traitement. De minces paillettes de graphite sont observées, avec une large distribution de taille allant de quelques μm à plus de 25 μm de diamètre. Que ce soit pour l'échantillon brut ou pour l'échantillon traité, les particules de graphite présentent des bords nets, sans défaut visible qui pourrait être attendu après le traitement plasma. Pour l'échantillon traité, une exfoliation partielle de la structure graphitique est révélée puisque les particules apparaissent en moyenne plus fines. Ces techniques qui fournissent des informations locales ne nous permettent pas d'avoir suffisamment d'informations pour identifier clairement l'effet du traitement plasma mais indiquent déjà qu'aucun défaut important n'a été généré.

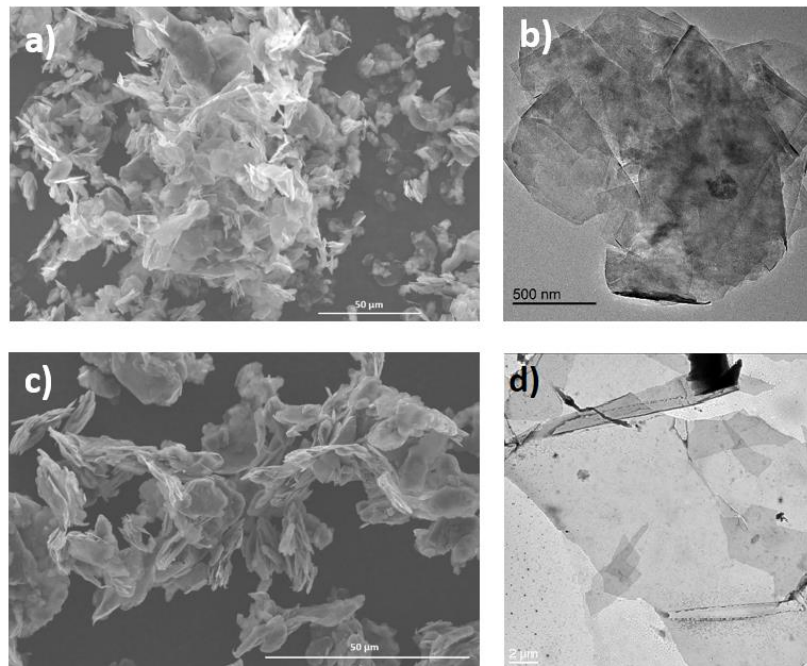


Figure 22 : micrographies MEB et MET en champ clair du graphite non traité [(a) et (b)] et traité par plasma [(c) et (d)]. Reproduit à partir de la référence [60].

2.3.3.2 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de rayons X ne montrent que les réflexions du graphite. A partir de la largeur des pics de diffraction (002), (004) et (006) attribués au graphite hexagonal, il est possible de déterminer la taille des cristallites selon l'axe \vec{c} , noté L_c et le nombre de couche de graphène empilées. Il est également possible de déterminer le taux de déformation, noté ε , induite dans les poudres du fait de la distorsion des cristallites. Le calcul a été effectuée ici par la méthode de Williamson et Hall :

$$\sqrt{\beta_{mes}^2 - \beta_{ins}^2} * \cos\theta = \frac{0.9 * \lambda_{Mo}}{L_c} + 4 \varepsilon \sin\theta$$

avec θ l'angle de Bragg du pic de diffraction, et β_{mes} la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic correspondant. Cette valeur est corrigée par β_{ins} , due à l'élargissement de l'instrument. L'échantillon brut présente une taille de cristallite autour de 19,4 nm correspondant à 58 feuillets et l'échantillon traité présente une taille de 13,9 nm correspondant à 42 feuillets. Le nombre de couches de graphène empilées diminue donc de 25 % avec le traitement plasma et confirme les premières observations réalisées par microscopie. La déformation ε augmente très légèrement dans le cas de l'échantillon traité.

2.3.3.3 Spectroscopie Raman

Pour compléter cette étude structurale et vérifier la présence d'une structure turbostratique, les deux matériaux ont été caractérisés par spectroscopie Raman (figure 23). Les deux spectres sont normalisés par rapport à l'intensité de la bande G. Le graphite brut présente un rapport I_D/I_G de 0,11, ce qui indique la présence de peu de défauts dans la structure du graphite de départ. Pour l'échantillon traité, une augmentation de l'intensité de la bande D est observée, avec un rapport I_D/I_G atteignant 0,23. Cette valeur, supérieure à celle de l'échantillon brut, révèle une légère augmentation de la densité de défauts à l'intérieur de la structure graphitique, en accord avec la déformation mesurée par DRX. Cette augmentation reste néanmoins très faible en comparaison d'autres techniques d'élaboration de matériaux graphéniques comme l'exfoliation chimique.

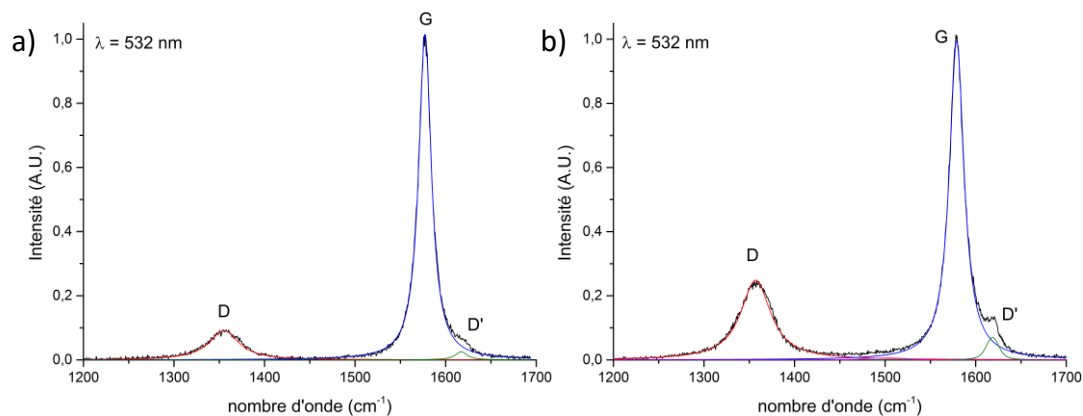


Figure 23 : spectres Raman normalisés de la région D-G du graphite a) brut et b) traité par plasma. Reproduit à partir de la référence [60].

La bande 2D (figure 24a) de l'échantillon brut peut être décomposée par trois composantes : deux composantes sont attribuées au graphite hexagonal et une troisième de faible intensité est attribuée à un empilement turbostratique. Dans le cas du graphite traité, une diminution de l'intensité normalisée de la bande 2D est observée (figure 24b), ainsi qu'une nette augmentation de sa composante turbostratique indiquant une diminution de la fraction de graphite hexagonal en faveur d'empilement turbostratique. Ces résultats confirment le phénomène d'exfoliation mais montrent néanmoins la réagrégation des feuillets de graphène au cours du traitement ou lors de la lyophilisation.

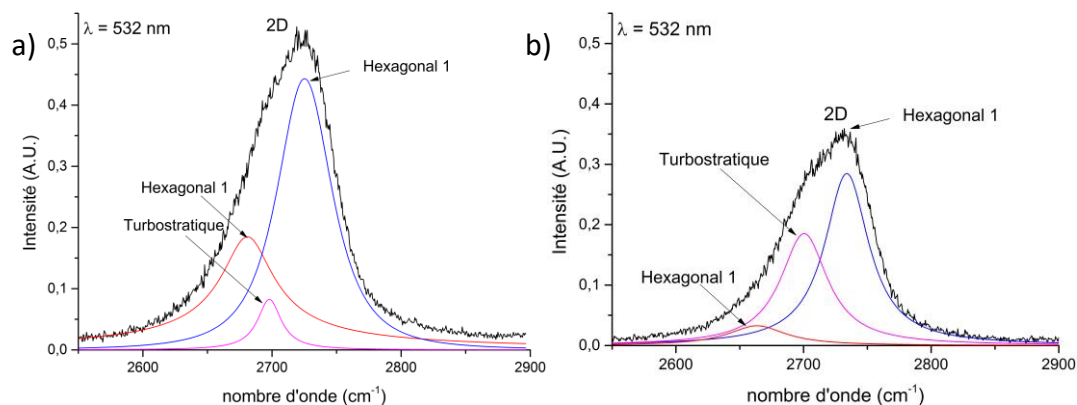


Figure 24 : spectres Raman normalisés de la bande 2D du graphite a) brut et b) traité par plasma. Reproduit à partir de la référence [60].

2.3.3.4 Analyse par spectroscopie XPS

Comme le montre la vitesse de sédimentation, les interactions carbone/eau sont modifiées par le traitement plasma. Ceci est vraisemblablement dû à une modification chimique de la surface des particules graphitiques, conduisant à une évolution de la compatibilité carbone/eau. Afin de confirmer les changements des propriétés chimiques, les deux échantillons ont été analysés par XPS. Les spectres C_{1s} correspondant sont présentés figure 25. L'ajustement du spectre C_{1s} du graphite non traité montre essentiellement la présence de liaisons C = C (284,1 eV) et C – C (285,1 eV), et potentiellement de liaisons C – H (285,6 eV) et C – OH (286,6 eV) en très faible quantité.

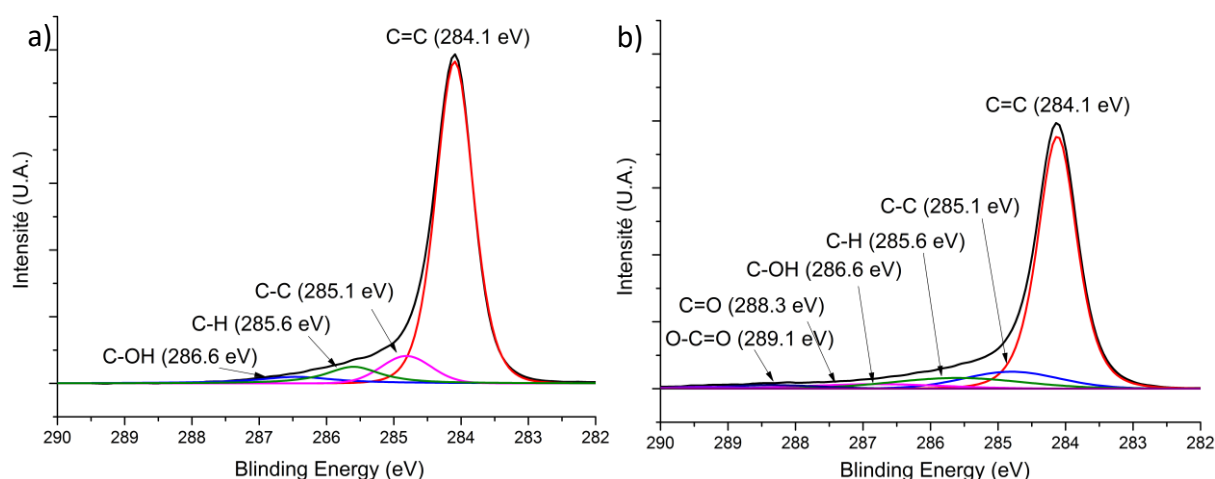


Figure 25 : spectre XPS du pic C_{1s} de la charge du graphite a) brut et b) traité par plasma. Reproduit à partir de la référence [60].

L'analyse des charges traitées par plasma met en évidence une augmentation des fonctions de surface. Plusieurs nouveaux pics sont observés, notamment des liaisons C = O (288,3 eV) et O – C = O (289,1 eV), ainsi qu'une augmentation des pics des liaisons C – O et C – H, au détriment des liaisons C – C et C = C. Ces résultats montrent la présence de groupements oxygénés en surface du graphite traité par plasma, avec un mélange de carbonyles, de carboxyles et d'autres groupements oxygénés. Des analyses par thermogravimétrie sous hélium couplée à la spectrométrie de masse confirment ces résultats et permettent d'estimer le taux de fonctionnalisation à moins de 5 % [65].

L'utilisation de plusieurs techniques complémentaires démontre que le traitement plasma du graphite conduit à une exfoliation partielle de la structure graphitique avec une diminution autour de 25 % du nombre de couches de graphène. Bien que l'exfoliation atteinte par le traitement plasma ne soit pas encore complète, elle reste intéressante et améliorable par des temps de traitement plus longs. Le point le plus remarquable est l'état final des feuillets de graphite obtenu. Les particules traitées par plasma présentent une fonctionnalisation en oxygène faible de seulement 5 %, avec un ratio I_D/I_G de 0,24. Les charges obtenues par les différentes méthodes classiques d'élaboration d'oxyde de graphène réduit donnent des matériaux avec un ratio I_D/I_G le plus souvent entre 0,8 et 1,1 [66, 67, 68], dans certaines situations ce ratio atteint 1,7 ou 2,6 [67] diminuant de manière très importante les propriétés électriques. Il est important de noter, que sont présentés ici les premiers résultats obtenus. De ce fait, ces résultats sont encore limités pour le moment. Bien qu'il soit possible de poser des hypothèses sur les mécanismes réactionnels à partir des premières analyses, et par des comparaisons avec les autres méthodes de fonctionnalisation/exfoliation plasma, ces hypothèses seront peut-être amenées à changer dans le futur suite à l'avancement des recherches sur ce sujet.

Ces matériaux ont permis l'élaboration de matériaux composites à matrice polymère. Les premiers résultats par SAXS montrent une meilleure dispersion du graphite traité par plasma. L'analyse des matériaux par microscopie électronique montre la présence d'un point de recouvrement de la matrice sur les charges, confirmant la création de liaison covalente avec la matrice [69]. Malgré cette amélioration de la dispersion et de l'exfoliation du graphite, la distance entre charges reste trop élevée pour permettre la percolation, ce qui est confirmé par les mesures de résistivité [70].

3 Fabrication et caractérisation d'encre à base de graphène pour l'électronique souple

3.1 Contexte des recherches et démarches expérimentales

Le travail de thèse de Mohd Saidina Dandan Satia (co-tutelle entre l'Université Sains Malaysia – Penang, Malaisie – et l'Université de Lorraine ; soutenance le 22/08/2019 ; co-directeur de la thèse) portait sur la préparation de plusieurs encres conductrices à base de graphène utilisables dans l'électronique flexible. Ces travaux ont permis d'instaurer une collaboration internationale avec la Professeure Mariatti Binti Jaafar de l'Université Sains Malaysia (Penang, Malaisie) et ont conduit à 4 publications (P23, P25, P26, P27) et 2 communications orales (O24, O25). Ils m'ont permis également de faire un séjour en Malaisie en tant que chercheur invité en janvier 2017.

Récemment, l'électronique flexible est devenue une alternative crédible au circuit imprimé rigide en raison de sa légèreté, de sa capacité à s'adapter à différentes formes et de son faible coût de fabrication [71, 72]. Elle peut être utilisée dans une large gamme d'applications : capteurs, écrans tactiles, étiquettes radiofréquence, textiles... [73]. Ces circuits souples sont en général obtenus par impression à jet d'encre [74, 75] et nécessitent l'utilisation d'encres à base de matériaux conducteurs. Le graphène et ses dérivés ont été récemment utilisés comme matériaux prometteurs en raison de leurs propriétés électroniques exceptionnelles [76, 77]. De récentes études ont montré également que l'ajout de nanoparticules métalliques (argent, or) ou de polymères conducteurs permettait d'améliorer les propriétés des encres à base de graphène par un effet de synergie. Le tableau 4 présente une brève comparaison entre différentes encres hybrides.

Tableau 4 : résistivité de différentes encres hybrides.

Encre Hybride	Température d'élaboration (°C)	Résistivité	Référence
rGO/AgNPs	150 à 245	0,728 à $1,47 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	78
GO/AgNPs	400	20 $\Omega \cdot \text{cm}$	79
GO/AuNPs	-	146,8 $\Omega \cdot \text{cm}$	80
rGO/noir de carbone	100	0,09 M $\Omega \cdot \text{cm}$	81
PEDOT/rGO/AuNPs	-	500 k $\Omega \cdot \text{cm}$	82

La plupart des encres à base de graphène sont préparées à partir d'oxyde de graphène (GO). La présence de groupements oxygénés dans ce matériau améliore nettement la stabilité des encres et la dispersion des particules de graphène dans le solvant mais diminue très fortement la conductivité finale du motif imprimé [83]. La réduction de ces groupements est possible mais implique l'emploi de réactifs toxiques comme l'hydrazine [84]. L'utilisation de nanoplaquettes de graphite peut être envisagée car ce matériau possède de très bonnes propriétés électriques mais la stabilité des encres obtenues est extrêmement faible et nécessite l'ajout de surfactant. Les structures graphéniques tridimensionnelles (noté GF), développées aux cours de la thèse de Lucie Speyer, peuvent être une alternative de choix. Leur structure, originale, qui est constituée d'un réseau interconnecté en trois dimensions permet d'éviter une réaggrégation des feuillettes tout en maintenant une conductivité électrique élevée.

La grande majorité des encres à base de matériaux graphéniques est produite à partir de solvants efficaces tels que la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le diméthyl sulfoxyde (DMSO) et le N,N-

Diméthylformamide (DMF) en raison de leur tension superficielle proche de celle du graphène qui est autour de 40 mJ.m^{-2} . Ces solvants présentent cependant une toxicité très importante et ont des points d'ébullition élevés ($> 150^\circ\text{C}$) qui ne sont pas appropriés pour être utilisés avec des substrats en polymère nécessitant une température de traitement basse. L'utilisation de solvants alternatifs pour une production à grande échelle d'encres à base de matériaux graphéniques est donc indispensable. Le propanol et l'éthanol sont potentiellement des solvants alternatifs avec une faible toxicité et des points bas d'ébullition. Néanmoins, leur faible tension superficielle (23 mJ.m^{-2}) est un frein, puisqu'ils ne permettent pas d'obtenir des dispersions stables de graphène [85]. L'ajout d'éthylène glycol possédant une tension superficielle voisine de celle du graphène pourrait alors corriger cet inconvénient.

L'objectif principal de ce travail est donc de produire des encres à base de matériaux graphéniques – nanoplaquettes de graphite (GNPs), graphite synthétique (SG) et structure graphénique tridimensionnelle (GF) – en utilisant des solvants alternatifs moins toxiques. Deux méthodes de dépôts ont été entièrement développées au cours de cette thèse : dépôt par pulvérisation et impression à jet d'encre. Nous nous sommes donc intéressés à la stabilité des dispersions, à la viscosité, à la mouillabilité de la surface et aux propriétés électriques des encres. L'effet d'un ajout de nanoparticules d'argent (AgNPs) et du polyéthylènedioxythiophène-polystyrènesulfonate (PEDOT-PSS) sur ces mêmes propriétés a également été évalué. Le deuxième objectif est de déterminer la conductivité électrique des motifs pulvérisés.

3.2 Production d'encre à base de graphène pour revêtement par pulvérisation

La matrice choisie ici est un vernis polyester (PV) d'une densité de $0,92 \text{ g.cm}^{-3}$. La concentration en charges (GF, GNPs, SG) a été fixée entre 1 et 20 % en volume. Les mélanges réalisés ont ensuite subi un traitement aux ultrasons à une puissance de 175 W pendant une heure afin d'obtenir une dispersion uniforme et homogène.

3.2.1 Propriétés physiques des encres à base de vernis polyester et de matériaux graphéniques

La figure 26a présente les courbes de viscosité η en fonction du taux de cisaillement des différentes encres à une concentration de 5 % en volume. Quelle que soit la nature de la charge carbonée, la viscosité diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement dans une gamme de vitesse de 1,5 à 500 s^{-1} , indiquant un comportement pseudo-plastique. Cette viscosité est stable à des vitesses plus élevées. A faible vitesse, les attractions de Van des Waals entre les particules de carbone engendrent un phénomène de floculation et provoquent l'immobilité du solvant entre les agglomérats et donc entraînent une augmentation de la viscosité. A plus grande vitesse, les forces de cisaillement cassent ces liaisons et favorisent la mobilité de la matrice polymère entre les particules, ce qui conduit alors à une diminution de la viscosité et permet une meilleure dispersion des particules.

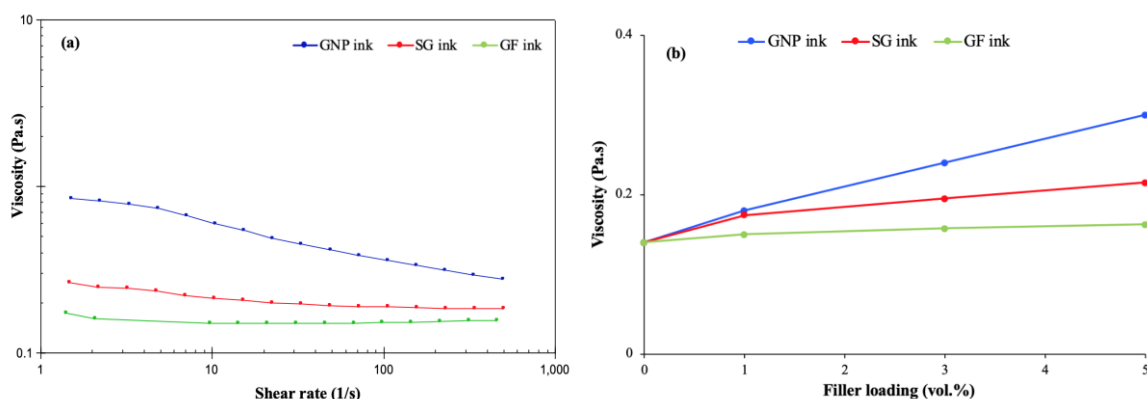


Figure 26 : (a) courbes de viscosité des encres conductrices à 5 % en volume en fonction de la vitesse de cisaillement et (b) variation de la viscosité en fonction du taux de charge à une vitesse de cisaillement de 500 s^{-1} . Reproduit à partir de la référence [86].

La figure 26b montre la variation de viscosité η à une vitesse de cisaillement de 500 s^{-1} en fonction de la concentration en charge. Contrairement aux graphites synthétiques et aux nanoplaquettes de graphite, l'augmentation de la concentration en structure graphénique tridimensionnelle n'engendre pas une augmentation importante de la viscosité de la matrice. Cela pourrait être lié à une meilleure affinité entre ces deux matériaux. Des fonctions oxygénées présentes à la surface pourraient améliorer le caractère « hydrophile » de ces structures et faciliter leur dispersion. Par ailleurs, l'augmentation de la concentration volumique en matériaux graphéniques implique une augmentation mesurée de l'angle de contact, quelle que soit la nature de la charge. La mouillabilité reste néanmoins tout à fait acceptable puisque les angles sont systématiquement inférieurs à 90° .

3.2.2 Propriétés électriques des encres à base de vernis polyester et de matériaux graphéniques

Pour déterminer le seuil de percolation, les encres élaborées précédemment ont été déposées sur un substrat PET. Le montage entièrement développé et construit au cours de ces travaux est présenté figure 27. Entièrement automatisé, il permet un contrôle précis de la quantité de matière déposée sur le substrat. Après dépôt, le revêtement est durci à 130°C pendant 5 heures.

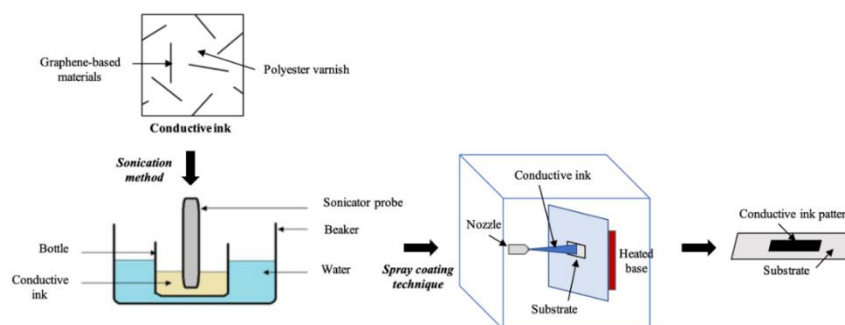


Figure 27 : schéma du procédé de fabrication d'un motif en utilisant la technique de revêtement par pulvérisation. Reproduit à partir de la référence [86].

La figure 28 présente la conductivité électrique des motifs obtenus à partir des différents matériaux graphéniques et de leur concentration. La conductivité des motifs obtenus augmente de manière manifeste avec l'augmentation du taux de charge. Les nanoplaquettes de graphite permettent d'obtenir les motifs avec la conductivité la plus élevée. Les structures graphéniques tridimensionnelles

ne permettent pas, seules, d'obtenir des conductivités élevées, malgré une bonne dispersion des particules dans la matrice et une surface spécifique très élevée ($> 2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Cela pourrait s'expliquer par un faible rapport d'aspect des particules, à une faible cristallinité, à une teneur en oxygène trop élevée ou encore à la présence de défauts structuraux trop important.

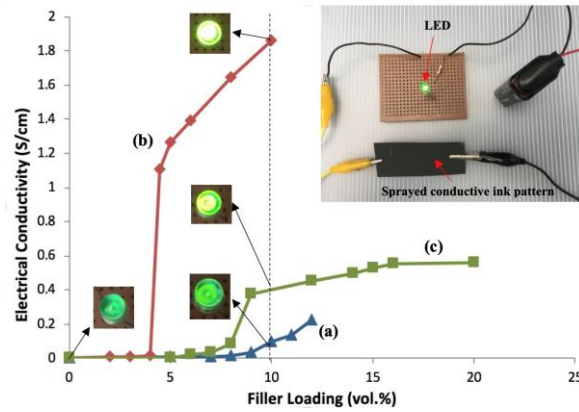
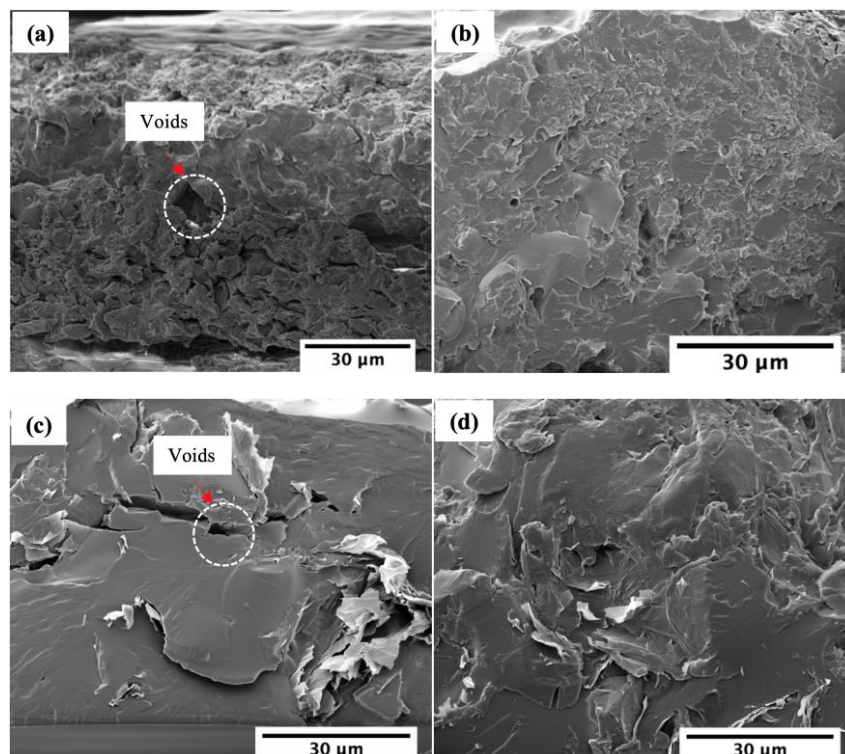


Figure 28 : conductivité électrique de (a) l'encre GF, (b) l'encre GNPs et (c) l'encre SG en fonction du taux de charge. Reproduit à partir de la référence [86].

Pour les nanoplaquettes de graphite, le seuil de percolation est estimé à 4 % en volume. La conductivité électrique du motif obtenu atteint la valeur de $1,86 \text{ S.cm}^{-1}$ à une concentration de 10 % en volume. Pour le graphite synthétique, le seuil de percolation est évalué à 8 %. Pour les motifs obtenus avec les structures graphéniques tridimensionnels, le seuil de percolation est estimé à 10 % en volume, même si la courbe en forme de S attendue, n'est pas vraiment observée. La conductivité électrique des motifs obtenus dépend très fortement de leur morphologie qui a été observée par MEB. La figure 29 montre une coupe transversale des films obtenus. Pour des taux de charges inférieurs au seuil de percolation, des trous sont observés dans les motifs. Pour des taux plus élevés, le réseau carboné devient visiblement plus dense et les chemins conducteurs sont bien établis.



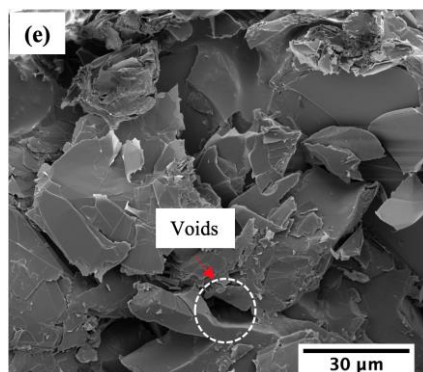


Figure 29 : micrographies MEB d'une coupe transversale de motifs obtenus par pulvérisation d'encre (a) 7 % en volume de GF (b) 12 % en volume de GF, (c) 2 % en volume de GNPs, (d) 4,5 % en volume de GNPs (e) 9 % en volume de SG. Reproduit à partir de la référence [86].

3.3 Stabilité d'une encre à base de structures graphéniques tridimensionnelles (GF) et d'encres hybrides nanoparticules d'argent (AgNPs)/GF et PEDOT-PSS/GF

Dans un second, l'étude a porté sur l'élaboration d'encre pour l'impression jet d'encre. Les structures graphéniques tridimensionnelles ont été choisies comme matériaux carbonés et l'effet d'un ajout de nanoparticules d'argent (AgNPs) et du polyéthylènedioxythiophène-polystyrènesulfonate (PEDOT-PSS) a été évalué. Le solvant choisi est un mélange d'éthylène glycol et de propanol à un ratio 1:1 et la concentration en charges (GF, GF/AgNPs et GF/PEDOT-PSS) a été fixée à 4 mg.mL⁻¹. Les mélanges réalisés ont ensuite subi un traitement aux ultrasons à une puissance de 175 W pendant une heure afin d'obtenir une dispersion uniforme et homogène.

3.3.1 Observation macroscopique

La stabilité des encres obtenues, destinées à l'impression par jet d'encre, a ensuite été étudiée pendant plusieurs jours. Pour l'encre à base de GF un phénomène de sédimentation a été observée au jour 7, indiquant que les dispersions à base de GF sont partiellement stables jusqu'à une semaine. En revanche, l'encre GF/AgNPs semble être la moins stable puisqu'elle apparaît plus claire après seulement un jour et un dépôt relativement important est observé après 7 jours. Ceci est attribué à la forte tension interfaciale entre les particules de GF ($\approx 40 \text{ mJ.m}^{-2}$) celles d'argent ($\approx 7,2 \text{ J.m}^{-2}$) ainsi qu'à la densité élevée de l'argent ($10,49 \text{ g.cm}^{-3}$) qui conduit à une faible stabilité de la dispersion [87]. L'encre hybride GF/PEDOT-PSS semble être la plus stable dans le temps, puisque 7 jours après le traitement de sonication, aucun dépôt n'est observé au fond du pilulier et l'encre reste bien noire. Une faible tension interfaciale entre les particules de GF ($\approx 40 \text{ mJ.m}^{-2}$) et les celles de PEDOT-PSS ($\approx 42,5 \text{ mJ.m}^{-2}$) conduit à une bonne stabilité de la dispersion de l'encre hybride [88].

3.3.2 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible a été utilisée pour analyser plus précisément la qualité, la nature et la stabilité des dispersions. Les spectres d'absorption après sonication des encres sont présentés figure 30 et confirment la mise en dispersion des différents matériaux. Pour l'encre à base de GF seule, le pic d'absorption le plus intense a été relevé à 265 nm, ce qui est attribué à la transition $\pi\text{-}\pi^*$ des liaisons C-C des cycles aromatiques [89]. L'encre hybride GF/AgNPs présente un pic d'absorption maximal à 418 nm associé à la résonance plasmonique de surface des nanoparticules [90]. Par ailleurs, pour l'encre GF/PEDOT-PSS, l'absorption maximale se situe autour de 227 nm, ce qui correspond aux cycles aromatiques du PSS [91, 92].

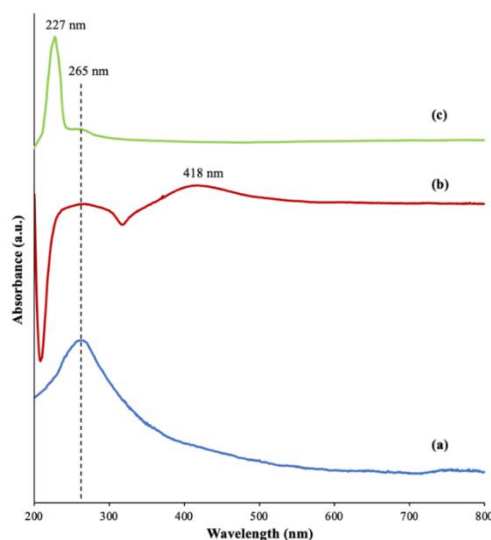


Figure 30 : spectre d'absorption UV-Vis de (a) Encre GF, (b) encre hybride GF/AgNPs, et (c) encre hybride GF/PEDOT-PSS. Reproduit à partir de la référence [86].

La stabilité des dispersions (à une concentration initiale de $0,05 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) a par ailleurs été étudiée sur des temps plus longs en mesurant leur concentration pendant 30 jours. Ces résultats confirment les premières observations. La concentration de l'encre hybride GF/PEDOT-PSS ne présente qu'une diminution de 30 %, alors que celle de l'encre GF et de l'encre hybride GF/AgNPs diminue de 50 % et 70 % respectivement.

Le tableau 5 présente les valeurs du potentiel zêta ζ des différentes encres après traitement aux ultrasons. Selon Rajan *et al.* [93], une dispersion est stable si la valeur absolue de ce potentiel est supérieure à 30 mV : les particules sont suffisamment chargées pour empêcher leur réaggrégation par répulsion électrostatique. Les valeurs de potentiel des trois dispersions sont ici inférieures à - 30 mV, ce qui est en accord avec la bonne dispersion des particules après sonication. Ces mesures confirment également le comportement des encres au cours du temps : l'encre hybride GF/PEDOT-PSS, la plus stable, présente le potentiel ζ le plus faible avec une valeur de - 80,4 mV ; l'encre hybride GF/AgNPs, la moins stable, présente le potentiel ζ le plus élevé avec une valeur de - 38,9 mV.

Tableau 5 : potentiel zêta ζ des différentes encres.

Encre	Potentiel zêta (mV)
GF	- 50
GF/AgNPs	- 38,9
GF/PEDOT-PSS	- 80,4

3.3.3 Propriétés physiques des encres GF et des encres hybrides GF/AgNPs et GF/PEDOT-PSS
La figure 31 présente les courbes de viscosité η en fonction du taux de cisaillement des différentes encres. La viscosité des encres se situe entre 7,5 et 11,9 mPa.S, ce qui est tout à fait acceptable pour l'impression par jet d'encre. Par ailleurs, dans les trois cas, la viscosité diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement, indiquant un comportement pseudo-plastique (écoulement d'amincissement par cisaillement). Ce qui convient parfaitement à leur utilisation dans l'impression à jet d'encre. L'encre conductrice a une viscosité alors élevée dans des conditions normales mais faible lorsqu'elle traverse la tête d'impression évitant ainsi le colmatage des buses [94].

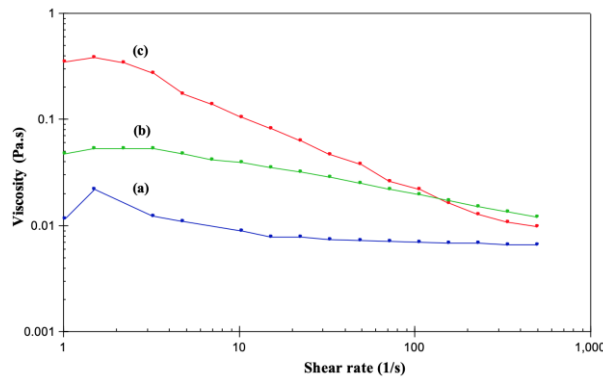


Figure 31 : courbes de viscosité de (a) l'encre GF, (b) l'encre hybride GF/PEDOT-PSS et (c) l'encre hybride GF/AgNPs en fonction de la vitesse de cisaillement. Reproduit à partir de la référence [86].

Selon Khondoker *et al.* [95], la mouillabilité de la surface de l'encre conductrice avec le support joue un rôle important qui influence significativement la qualité de l'impression. Le tableau 6 présente les valeurs d'angle de contact θ_c et d'énergie de surface γ_{SL} des trois différentes encres sur un substrat PET. Les angles étant systématiquement inférieurs à 90° , la mouillabilité est satisfaisante. Néanmoins, l'ajout de PEDOT-PSS dans l'encre GF augmente cette valeur, traduisant une mouillabilité plus faible. L'ajout de nanoparticules d'argent à l'encre ne semble pas affecter cette caractéristique.

Tableau 6 : comparaison des propriétés physiques des différentes encres.

Encre	Angle de contact ($^\circ$)	Énergie de surface (mJ.m^{-2})
GF	32,9	41,1
GF/AgNPs	33	41,1
GF/PEDOT-PSS	37,3	39,4

3.3.4 Propriétés électriques des encres GF et des encres hybrides GF/AgNPs et GF/PEDOT-PSS

Lors de cette étude, les impressions ont été réalisées avec une imprimante commerciale de la série Canon E510 avec une taille de buse d'environ $6 \mu\text{m}$ et une température du substrat (PET) de 80°C . Le nombre de couches d'impression varie de 10 à 50. Les motifs imprimés ont enfin été séchés dans une étuve à 100°C pendant 20 minutes. La figure 32 présente le schéma du processus de fabrication.

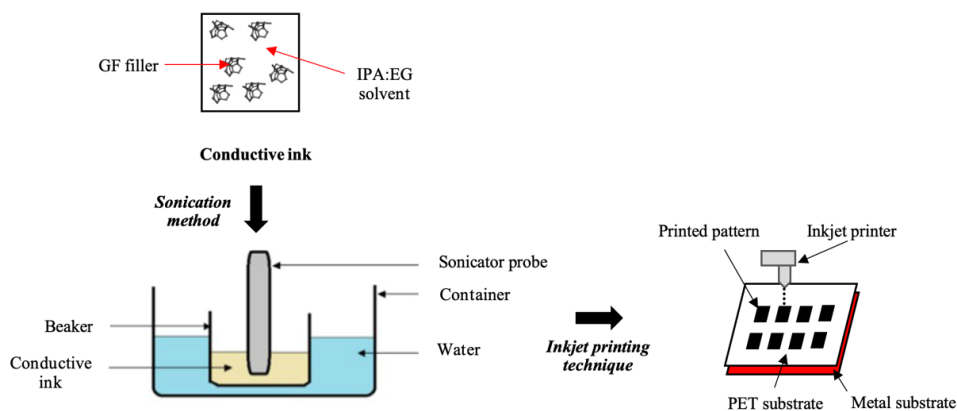


Figure 32 : schéma du procédé de fabrication d'un motif d'encre conductrice par la technique d'impression à jet d'encre. Reproduit à partir de la référence [86].

La figure 33 montre les motifs imprimés à partir des différentes encres. Les motifs obtenus avec l'encre GF et l'encre hybride GF/AgNPs sont nettement plus clairs que ceux obtenus avec l'encre hybride GF/PEDOT-PSS. Comme attendu, la couleur des motifs d'impression devient plus sombre avec l'augmentation du nombre de couches d'impression, en particulier avec l'encre hybride GF/PEDOT-PSS. Selon Denneulin *et al.* [96], lorsque le nombre de couches d'impression augmente, les films conducteurs s'interconnectent les uns aux autres, ce qui en augmente la conductivité électrique.

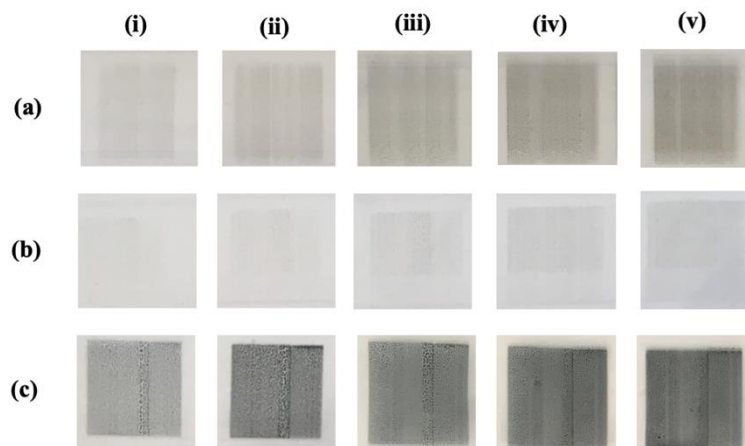


Figure 33 : photographies de motifs imprimés à partir (a) de l'encre GF, (b) de l'encre hybride GF/AgNPs et (c) de l'encre hybride GF/PEDOT-PSS sur substrat PET avec un nombre différent de couches d'impression (i) 10 couches, (ii) 20 couches, (iii) 30 couches, (iv) 40 couches et (v) 50 couches. Reproduit à partir de la référence [86].

La figure 34 présente la conductivité de surface des motifs obtenus avec les trois encres en fonction du nombre de couches d'impression. La conductivité de surface des motifs imprimés augmente de manière évidente avec l'augmentation du nombre de couche d'impression. Les motifs obtenus à partir de l'encre hybride GF/PEDOT-PSS présentent la conductivité de surface la plus élevée par rapport à ceux obtenus avec les autres encres, quel que soit le nombre de couches imprimées. Ces premiers résultats peuvent apparaître très surprenants. En effet, la conductivité intrinsèque des particules d'argent et des particules de GF est supérieure à celle des particules de PEDOT-PSS. Néanmoins d'autres facteurs influencent de manière significative la conductivité de surface des motifs imprimés, notamment la stabilité des encres au cours du temps. Dang *et al.* [97] indique dans leurs travaux que les encres doivent être particulièrement stables au cours du temps pour obtenir des motifs de grande qualité.

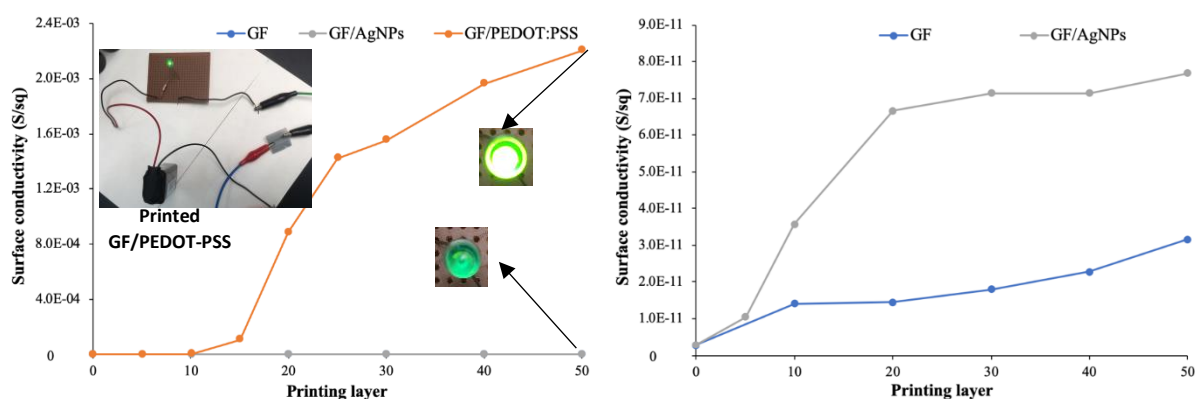


Figure 34 : (a) conductivité des motifs obtenus à partir de l'encre GF et des encres hybrides GF en fonction du nombre de couches d'impression. Reproduit à partir de la référence [86].

L'instabilité de l'encre hybride GF/AgNPs a entraîné de nombreuses difficultés au cours de l'impression : obstruction des buses, présence de matériau conducteur sur le filtre de la cartouche. Cela entraîne une mauvaise qualité d'impression et affecte donc la conductivité de surface des motifs imprimés. En outre, la conductivité de surface des motifs imprimés est fortement influencée par leur morphologie. La figure 35 montre l'état de surface des motifs obtenus avec les différentes encres permettant d'avoir quelques informations sur la distribution des particules sur la surface du support. Les motifs obtenus avec l'encre à base de GF seule et avec l'encre hybride GF/AgNPs se sont pas homogènes à l'échelle microscopique : de nombreux agglomérats sont présents et aucun chemin de percolation n'est visible, ce qui explique une conductivité médiocre des motifs. Dans le cas des motifs obtenus avec l'encre hybride GF/PEDOT-PSS, les dépôts sont nettement plus homogènes avec une répartition très homogène des particules dans le dépôt et confirme les résultats précédemment obtenus par Gao *et al.* [98] sur la fabrication de motifs en graphène sur le substrat en verre par impression à jet d'encre.

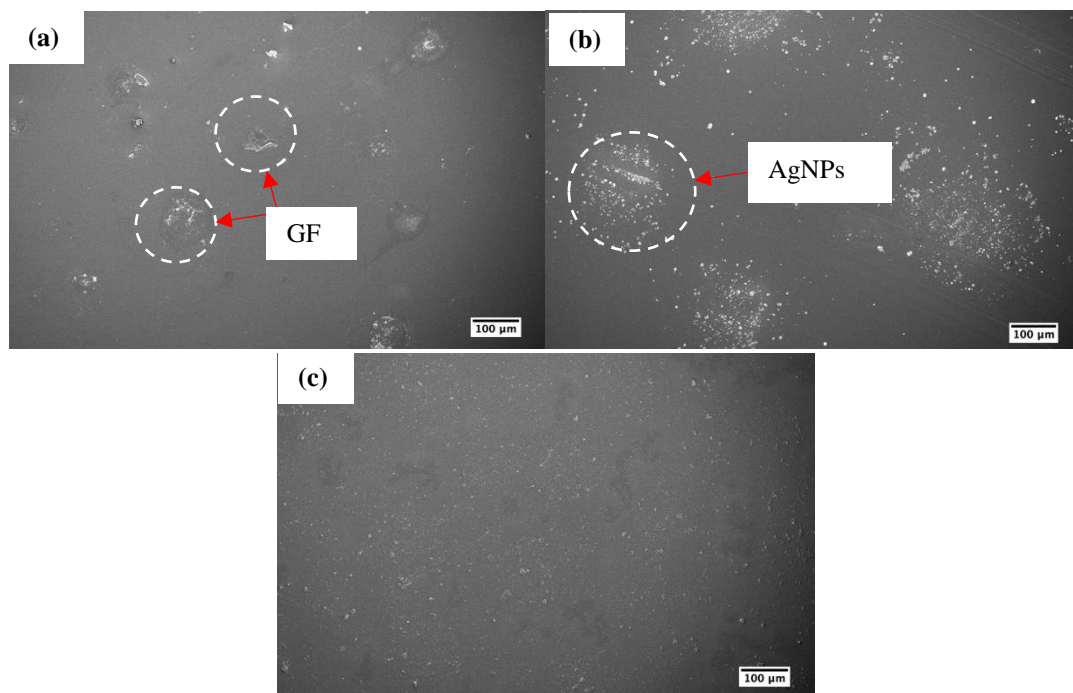


Figure 35 : micrographies MEB de la surface des motifs imprimés à partir (a) d'encre GF, (b) encre hybride GF/AgNPs et (c) encre hybride GF/PEDOT-PSS. Reproduit à partir de la référence [86].

3.3.5 Capteur de déformation obtenu par impression à partir de l'encre hybride GF/PEDOT-PSS
 A partir de ces travaux, l'encre hybride GF/PEDOT-PSS a été sélectionnée pour la réalisation d'un capteur de déformation obtenu par impression à jet d'encre. La figure 36 présente les courbes de variation de la résistance électrique du capteur en fonction de la contrainte. Différents niveaux de déformations ϵ ont été appliqués : 1 %, 2 % et 3 %. Pour l'ensemble des essais, le capteur montre une bonne réversibilité après un grand nombre de cycles d'étirement/relâchement. Pour un taux de déformation de 1 %, la linéarité du capteur est très bonne. En revanche, pour un taux de déformation de 2 % et 3 %, une hystérésis est malheureusement présente. La linéarité a un rôle particulièrement important, car elle permet d'obtenir plus facilement la vitesse de déformation à partir de la mesure de la résistance électrique [99]. La non-linéarité du capteur rend le processus de calibration complexe et difficile [100] et conduit à l'irréversibilité des performances de détection du capteur en cas de charge dynamique [101]. Le facteur de jauge déterminé dans cette étude est de 4,3, ce qui est encore assez

faible pour le moment mais qui est nettement plus élevé par rapport à celui de capteurs à base de graphène ou de nanoparticules d'argent [102, 103].

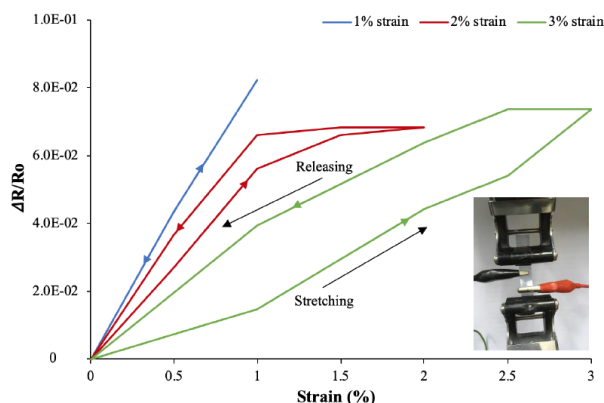


Figure 36 : variation de la résistance électrique en fonction du taux de déformation d'un capteur imprimé à partir d'encre hybride GF/PEDOT-PSS. Reproduit à partir de la référence [86].

4 Développement de nouveaux supports carbonés et de nouveaux catalyseurs pour électrodes de pile à combustibles à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

4.1 Contexte des recherches et démarches expérimentales

La ratification du protocole de Kyoto en 1997 puis celles des accords de Paris en 2015 promettent un effort des pays signataires pour réduire leurs émissions de gaz à effet de serre et augmenter la part des énergies issues de sources renouvelables dans leurs mix énergétiques. De plus, le paquet énergie-climat adopté en 2008 par l'Union Européenne fixe pour objectifs en 2020 d'accroître à 20 % la part des énergies renouvelables dans la consommation finale et de réduire de 20 % les émissions de CO₂ par rapport à 1990. Il est donc indispensable de disposer de systèmes énergétiques plus efficaces. La pile à combustible utilisant le dihydrogène comme vecteur d'énergie est considérée comme une alternative particulièrement intéressante permettant d'obtenir des rendements plus élevés tout en limitant fortement les émissions de CO₂ en particulier lorsque l'hydrogène est produit par des procédés propres [104].

Jusqu'à présent, les catalyseurs les plus efficaces pour permettre le bon déroulement des réactions aux électrodes, en particulier la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) à la cathode, sont les catalyseurs en platine ou en alliage de platine [105, 106, 107, 108]. La forte pénétration du marché des PEMFC souffre de leur besoin en catalyseurs à base de platine. Par exemple, la pile à combustible de 114 kW de la Toyota Mirai contient environ 30 g de Pt. Cet élément possède néanmoins plusieurs inconvénients :

- L'hydrogène issu du vaporeformage contient d'infimes quantités de monoxyde de carbone provenant directement du processus de synthèse. Or quelques dizaines de ppm de CO suffisent pour empoisonner le catalyseur en s'adsorbant irréversiblement sur ses sites actifs [109].
- Lors du fonctionnement, le platine se dissout pour recristalliser sous forme de particules de plus grande taille (« mûrissement d'Ostwald ») [110]. Il peut migrer également dans

l'électrolyte [111] ou se trouver sous forme ionique dans l'eau produite. Cela entraîne alors une perte de rendement notable de la pile.

- La disponibilité du platine est très limitée. Il représente seulement 0,003 ppb de l'écorce terrestre et 75 % de la production mondiale provient d'Afrique du Sud. Son extraction pose également de nombreux problèmes environnementaux, géopolitiques et économiques, ce qui entraîne un risque élevé de perturbation des approvisionnements [112, 113].

Le développement de catalyseurs alternatifs sans métal critique est donc essentiel pour l'essor des piles à combustibles. Depuis mon arrivée à l'Institut Jean Lamour, j'ai proposé ou participé à différentes solutions alternatives : le remplacement total ou partiel du platine en l'associant à de l'hémicarbure de tungstène, la modification de la chimie de surface du support carboné afin de limiter la quantité de catalyseur mais également la quantité d'ionomère présent dans la formulation des électrodes et le développement de matériaux graphéniques tridimensionnels dopés à l'azote permettant l'électro-réduction de l'oxygène sans catalyseurs métalliques.

4.2 Élaboration et propriétés électrocatalytiques de carbures de tungstène et de mixtes platine-carbures de tungstène

Les travaux de thèse de Nathalie Hugot (allocation de recherche ; soutenance le 03/06/2013) auxquels j'ai grandement participé lors de mon arrivée à Nancy avaient pour but de remplacer tout ou partie du platine, par des matériaux moins coûteux et plus abondants, mais également d'optimiser l'accessibilité des sites catalytiques aux réactifs. Ces travaux ont conduit à 1 publication (P11) et 1 communication orale (O9).

De nombreux travaux se sont focalisés sur la réduction de la quantité de platine en associant ce dernier à d'autres éléments métalliques. L'objectif est de remplacer partiellement le platine par un métal de transition de la première série (cobalt, nickel, fer) [114, 115], les alliages ainsi formés permettant une augmentation des performances électrocatalytiques vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène et également une amélioration de la tolérance au monoxyde de carbone [116]. Néanmoins, ces alliages sont instables en milieu acide et sous courant électrique : une dissolution importante du second métal se produit conduisant à une chute importante des performances [117].

Les propriétés catalytiques des dérivés du tungstène ont fait l'objet de nombreuses études. Parmi les matériaux à base de tungstène, les carbures de tungstène ont été principalement étudiés comme catalyseurs et co-catalyseurs potentiels. En 1973, Levy et Boudart ont démontré que la structure électronique de α -WC (structure hexagonale) était proche de celle du platine [118]. Depuis de nombreuses tentatives ont été faites pour utiliser un tel carbure comme catalyseur. Il a été envisagé pour des réactions d'hydrogénation [119], la réaction Fischer-Tropsch [120] ou l'isomérisation d'hydrocarbures [121]. En raison de sa grande tolérance au monoxyde de carbone, de son coût et de sa résistance à la corrosion en milieu acide, le α -WC semble une alternative appropriée comme électrocatalyseur pour les PEMFC. Il a été principalement étudié au niveau de l'anode pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Néanmoins, en raison de son caractère hautement réfractaire, l'élaboration du carbure de tungstène se fait à une température particulièrement élevée. Ceci constitue un réel frein à l'obtention de particules nanométriques nécessaires à une bonne activité catalytique. Diverses méthodes ont été développées pour limiter le frittage des particules à haute température : réduction programmée en température [122], pyrolyse de complexes métalliques [123],

broyage mécanique, dépôt chimique en phase vapeur [124] avec un succès relatif puisque conduisant à des particules d'une taille de 15 nm au mieux.

Au cours de ces travaux, une nouvelle approche a été développée. Celle-ci repose sur l'imprégnation, par transport en phase gazeuse d'un précurseur de tungstène (WCl_6), d'un support carboné à surface spécifique élevée suivie d'un traitement thermique adapté. Ce travail a permis la préparation de nanoparticules de différents composés à base de tungstène (W^0 , W_2C et WC) combinées ou non à des nanoparticules de platine bien dispersées sur un support carboné.

4.2.1 Elaboration de catalyseurs de carbure de tungstène et de mixtes platine-carbure de tungstène

Le support choisi au cours de cette étude est un dérivé du graphite expansé (GEC) en remplacement du noir de carbone Vulcan[®]XC-72R. Sa préparation et sa caractérisation ont déjà été décrites dans une publication antérieure [125]. Ses propriétés peuvent être comparées à celles du Vulcan[®] (tableau 7).

Le GEC possède une surface spécifique bien plus élevée. Son volume microporeux est également cinq fois plus élevé. Il est plus pur, ce qui est un avantage pour limiter la pollution de surface des catalyseurs. La présence d'un squelette graphitique apporte une bien meilleure conductivité électronique au GEC par rapport à celle du Vulcan[®].

Tableau 7 : caractéristiques physiques et texturales du GEC et du Vulcan[®] XC-72 R.

	GEC	Vulcan [®] XC-72 R
$S_{spe} (m^2.g^{-1})$	585	210
$V_{micro}(cm^3.g^{-1})$	0,211	0,038
Impuretés	Négligeable	Impuretés soufrées
Conductivité électronique ($S.cm^{-1}$)	> 30 (anisotropes)	4

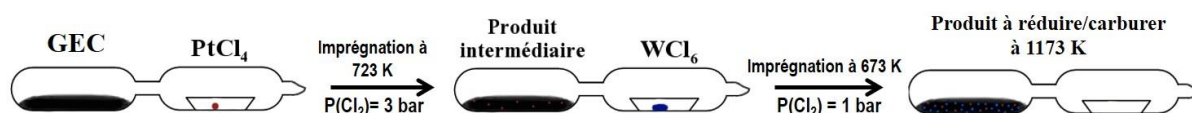
4.2.1.1 Préparation de nanoparticules de carbure de tungstène supportée sur GEC

La réaction d'imprégnation est réalisée dans un réacteur bitherme. Après dégazage du GEC une quantité contrôlée de chlorure de tungstène est introduite sous atmosphère inerte dans la deuxième partie du réacteur afin d'obtenir 20 % en masse de carbure de tungstène dans le produit final. Le tube est ensuite scellé sous 1 bar de dichlore gazeux et placé dans un four rotatif incliné à 673 K pendant 5 jours. L'échantillon est ensuite récupéré et introduit dans un second réacteur pour l'étape de réduction/carburation à 1173 K sous un mélange 85/15 de dihydrogène et de méthane. L'échantillon sera noté WC-1.

4.2.1.2 Préparation de nanoparticules mixtes de platine carbure de tungstène supportées sur GEC

Ces matériaux ont été obtenus par dépôts successifs de WCl_6 et $PtCl_4$ selon deux procédures différentes (comparables à celle utilisée pour la préparation de WC) résumées figure 37. Les échantillons finaux sont nommés Pt-WC-2 et Pt-WC-3 pour des températures d'imprégnation de 723 K et 773 K respectivement. Pour la deuxième procédure, l'échantillon obtenu est nommé WC-Pt-4.

- 1^{ère} procédure



- 2nd procédure

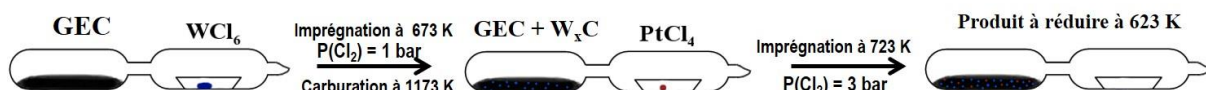


Figure 37 : schéma expérimental d'élaboration des mixtes Pt-W_xC. Reproduit à partir de la référence [126].

4.2.2 Caractérisations morphologiques et structurales

La quantité de tungstène déterminée par analyse élémentaire est estimée à 15 % (tableau 8). La figure 38(a) présente le diffractogramme des rayons X de WC-1. Il montre la présence de carbone, lié au support carboné, WC et W₂C. La taille des particules déterminée par l'équation de Debye-Scherrer a été estimée à environ 5 nm. La microscopie électronique en transmission (figure 38(b)) montre une distribution homogène des particules catalytiques à la surface du support, avec une taille moyenne proche de 3 nm. Malheureusement, la phase WC pure n'a pu être obtenue. La formation de WC hexagonal est une réaction lente et peut être incomplète lorsque l'agent de carburation est à faible concentration comme c'est le cas ici [127, 128].

Tableau 8 : analyses élémentaire, nature des phases cristallines.

Nom	WC-1	Pt-WC-2	Pt-WC-3	WC-Pt-4
Analyses élémentaire (% massique)	W : 15,0	Pt : 1,4 W : 1,2	Pt : 3,6 W : 16,9	Pt : 5,2 W : 13,6
Phase cristalline	W ₂ C, WC	Pt, W ₂ C	Pt, W ₂ C	Indéterminée

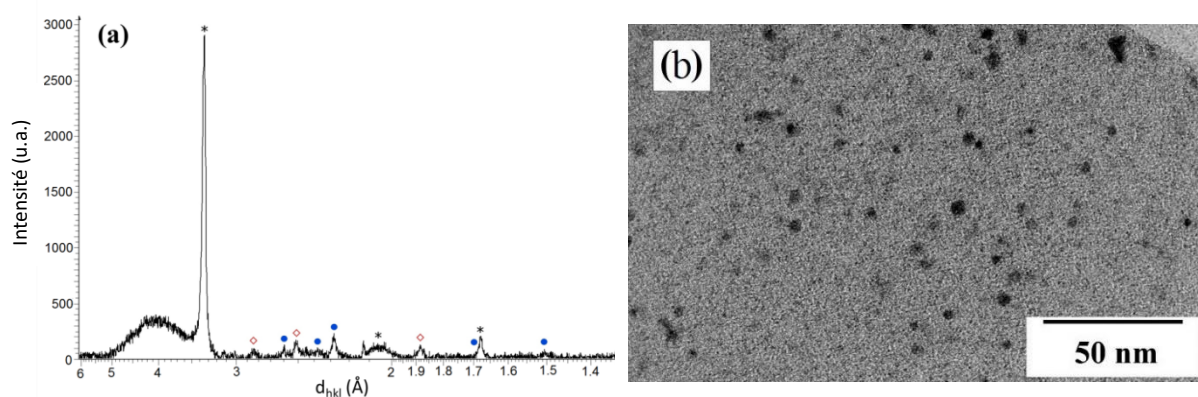


Figure 38 : (a) diffractogramme des rayons X de WC-1. Les pics de diffraction sont indexés comme du graphite (noté *), WC (noté ◇) et W₂C (noté ●) et (b) micrographie MET en champ clair correspondante.

Pour les catalyseurs mixtes, la quantité de platine estimée par analyse élémentaire n'est que de 1,4 % et 3,6 % (5 % attendu) pour les échantillons Pt-WC-2 et Pt-WC-3 respectivement. Tandis que la quantité de platine est de 5,2 % (10 % attendu) pour WC-Pt-4. La quantité de tungstène est estimée à 15 % environ. Ces analyses montrent un manque significatif de platine dans les matériaux finaux qui pourrait être en partie expliqué par le fait que PtCl₄ est moins stable que WCl₆. Il commencerait à se décomposer

à très basse température. Les diagrammes DRX des trois catalyseurs Pt-WC2, Pt-WC3 et WC-Pt4 sont présentés figure 39. Ils montrent la présence de graphite et de W_2C dans le cas de Pt-WC-2 et Pt-WC-3. La taille moyenne des particules de W_2C est estimée à 15 nm et 10 nm respectivement pour Pt-WC-2 et Pt-WC-3, ce qui est nettement plus grand que celles de WC-1. Cependant, les pics correspondant au platine ne sont clairement pas identifiables, caractérisant la taille nanométrique des particules de platine. L'absence de pics de diffraction du platine pourrait également s'expliquer par une très faible teneur en platine dans l'échantillon ou par sa faible cristallisation. Dans le cas de WC-Pt-4, aucun pic identifiable (sauf celui du graphite) ne peut être observé, ce qui est attribué à la trop petite taille des particules.

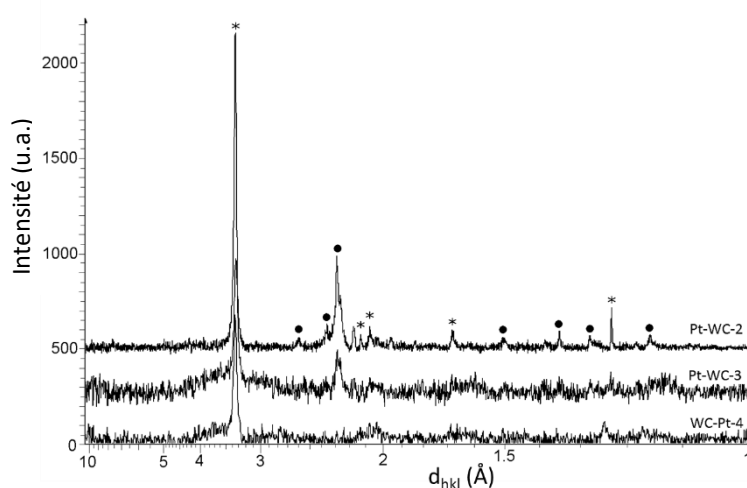
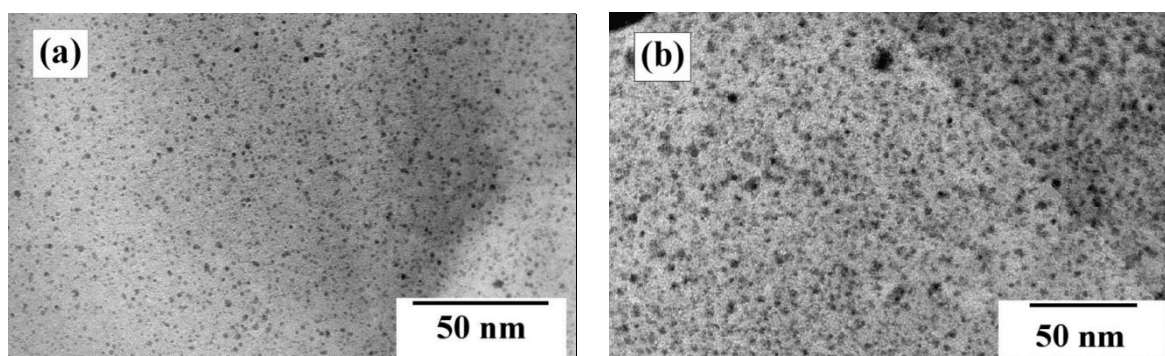


Figure 39 : diffractogrammes des rayons X de Pt-WC 2, Pt-WC 3 et WC-Pt 4. Les pics de diffraction sont indexés comme du graphite (noté *) et W_2C (noté ●).

La distribution des catalyseurs métalliques déterminée par MET (figure 40) met en évidence une dispersion homogène des nanoparticules sur la surface du support avec une taille moyenne de particule proche de 2 - 3 nm. Cependant, il n'est pas possible de déterminer s'il y a deux populations de nanoparticules ou s'il y a une seule population de nanoparticules bimétalliques.



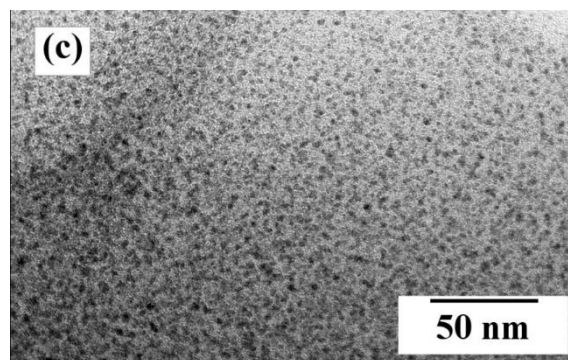


Figure 40 : micrographies MET en champ clair des échantillons (a) Pt-WC2, (b) Pt-WC3 et (c) WC-Pt4. Reproduit à partir de la référence [126].

4.2.3 Analyse par spectroscopie XPS

Les spectres XPS Pt4f (figure 41) pour le catalyseur Pt-WC-2 sont décomposés en trois paires de doublets, notés I, II et III. Le doublet I à 71,4 eV (Pt4f 7/2) et 74,4 eV (Pt 4f5/2) est attribué au Pt métallique, tandis que le doublet II à 72,2 eV et 75,7 eV est attribué à PtO ou Pt(OH)₂ [129]. Le troisième doublet (III), à environ 74,2 eV et 77,9 eV est très probablement dû aux oxydes de surface tels que PtO₂ [130]. La formation d'espèces d'oxyde de Pt peut être due à la chimisorption de l'oxygène pendant la préparation des différents matériaux [131]. La décomposition du spectre Pt4f pour le catalyseur commercial a révélé seulement deux doublets (II et III) : tout le platine semble être donc oxydé à sa surface dans ce cas. Ce résultat, particulièrement intéressant, montre que la présence de carbures de tungstène diminue fortement la chimisorption de l'oxygène sur la surface des particules de platine qui pourrait donc affecter les performances du catalyseur.

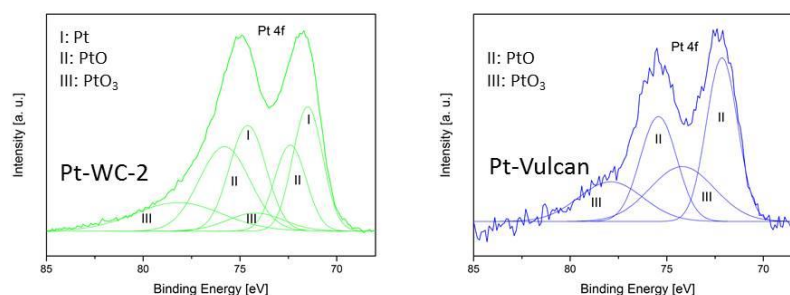


Figure 41 : spectres XPS du Pt4f des matériaux Pt-WC-2 et Pt-Vulcan®.

La figure 42 présente les spectres W4f pour WC-1 et Pt-WC-2. Le doublet (W4f 7/2 et Wf 5/2), correspondant à l'oxyde de tungstène, apparaît à 35,8 eV et 37,7 eV, tandis que pour le co-catalyseur, un autre doublet correspondant au carbure de tungstène, apparaît à 32,1 eV et 34,2 eV [132]. Les pics du carbure de tungstène pour WC-1 sont significativement invisibles même si la quantité de tungstène est la même. Par conséquent, l'incorporation de Pt dans W_xC supprime non seulement l'oxydation irréversible sur Pt, mais augmente également la concentration de W_xC.

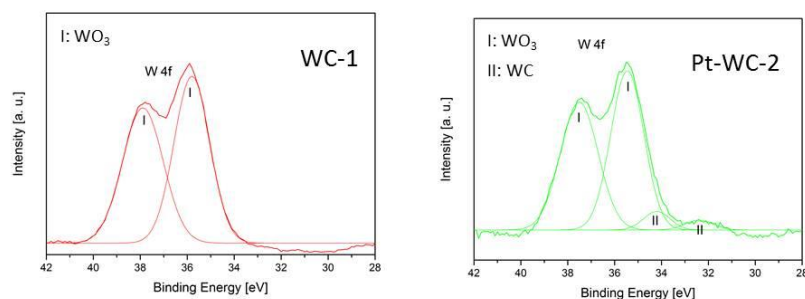


Figure 42 : spectres XPS du W4f des matériaux WC-1 et Pt-WC-2.

4.2.4 Etude électrochimique

4.2.4.1 Préparation des assemblages membrane électrode (AME)

Différents assemblages membrane-électrode (AME) ont été préparés avec les catalyseurs supportés, à partir d'une solution aqueuse de Nafion® et d'isopropanol. La quantité de matériau catalytique est estimée entre 0,01 et 0,2 mg.cm⁻² selon le catalyseur utilisé.

4.2.4.2 Principe de fonctionnement de la demi-pile

Les propriétés électrochimiques des AME préparés ont été évaluées dans un système à trois électrodes à température ambiante (20°C). Une électrode de platine est utilisée comme contre-électrode (CE) et l'électrode de référence (RE) est au sulfate mercureux saturé Hg/Hg₂SO₄. L'AME, constituant l'électrode de travail (WE), est placée dans un dispositif de demi-pile entièrement développé au cours de cette thèse (figure 43). Elle a été usinée dans du polyéthylène fluoré. L'AME est vissé de telle sorte que la GDL soit en contact avec une grille d'or collectrice de courant soudée à un fil d'or ; tandis que la membrane de Nafion® est plongée dans l'électrolyte constituée d'une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ à 0,5 M. Le diamètre de l'AME exposée à la solution est de 8 mm, ce qui correspond à une surface active de 0,5026 cm². Le gaz, alimenté par le canal central, est transporté à travers la GDL jusqu'à la couche catalytique de l'électrode puis quitte la cellule. Le flux d'air est fixé à 80 mL.min⁻¹, permettant l'apport d'un large excès d'oxygène.

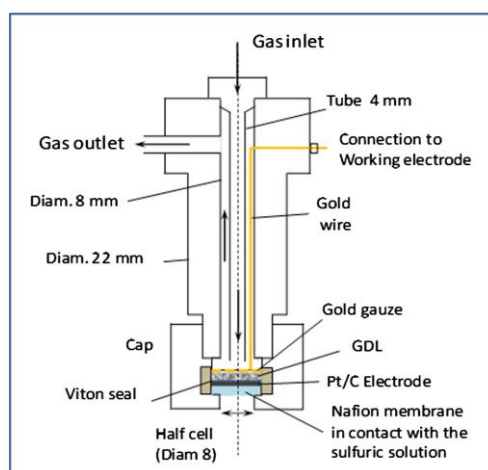


Figure 43 : schéma de la demi-pile. Reproduit à partir de la référence [133].

Par rapport aux électrodes à disque rotatif immergées dans des solutions similaires, les conditions de fonctionnement permises par la demi-pile sont beaucoup plus représentatives de celles d'une PEMFC en conditions réelles. Les performances catalytiques vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène

(ORR) ont été évaluées par voltampérométrie linéaire. Pour chaque catalyseur supporté, plusieurs électrodes ont été réalisées afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats.

4.2.4.3 Performances des catalyseurs supportés

La figure 44a présente les courants de réduction obtenus pour WC-1, Pt-WC 2, Pt-WC-3 et WC-Pt-4. Ils sont comparés à celui obtenu pour le catalyseur commercial.

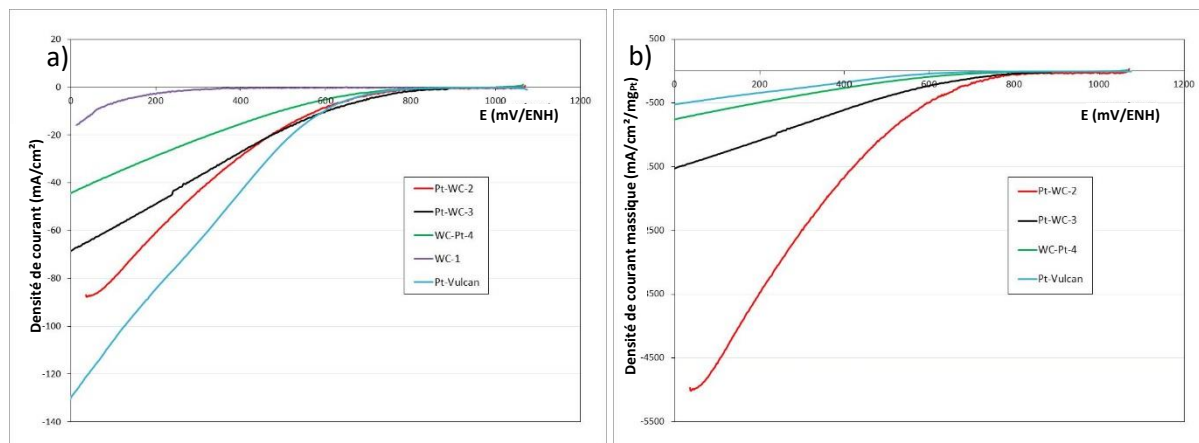


Figure 44 : (a) densité de courant et (b) densité de courant massique de la ORR des catalyseurs supportés WC-1, Pt-WC-2, Pt-WC-3, WC-Pt-4 et Pt-Vulcan®. Reproduit à partir de la référence [126].

Les densités de courant obtenues pour WC-1 sont nettement plus faibles que celles de tous les autres catalyseurs mixtes supportés. Les nanoparticules de W_xC sont donc, à ce stade, non adaptées à la catalyse de l'ORR. Ce résultat s'explique très certainement par la présence d'une couche d'oxyde de tungstène (WO_3) révélée par XPS à la surface des nanoparticules. La littérature évoque également une faible résistance à la corrosion en conditions acides et oxydantes [134].

De toute évidence, W_xC seul présente une faible efficacité catalytique, mais son ajout à des nanoparticules de platine améliore considérablement l'activité catalytique. Les densités de courant mesurées des mixtes Pt- W_xC sont nettement plus élevées que celles de WC-1. Ces catalyseurs mixtes présentent des densités de courant inférieures à celles des catalyseurs à base de platine, avec toutefois dix fois moins de platine dans la couche catalytique. Ainsi, en comparant les densités de courant à 600 mV/ENH rapportées à la quantité de platine (figure 44b), les mixtes Pt- W_xC ont montré des densités de courant largement supérieures à celles du catalyseur commercial. L'augmentation des performances électrochimiques est certainement liée à une modification de la chimie de surface des particules de W_xC et à une amélioration de la résistance à la corrosion en fonctionnement. Ces résultats montrent donc un effet de synergie entre le platine et les carbures de tungstène. Par ailleurs, les catalyseurs mixtes sont plus efficaces lorsque le platine est déposé en premier. Après 50 heures de tests en demi-cellule, les performances des catalyseurs Pt/ W_xC ne diminuent pas. Comme le montre les résultats XPS, la présence de W_xC permet d'augmenter de manière assez significative la teneur en Pt métallique par rapport au catalyseur commercial, ce qui pourrait résulter d'un transfert d'électrons de W_xC vers le platine.

Les pentes de Tafel cathodiques ont été déterminées en utilisant l'approche de Butler-Volmer, la limitation par diffusion des espèces ayant été négligée. Leur évaluation permet de déterminer le nombre d'électrons impliqués dans la réaction étudiée. Pour le catalyseur commercial et les catalyseurs mixtes supportés, les pentes de Tafel sont estimées à -120 mV/décade, valeur comparable

à celles observées dans la littérature pour des catalyseurs à base de platine [135, 136]. Cela correspond à une réaction à 4 électrons dite dissociative. L'ORR peut se dérouler selon la voie à deux électrons dite associative, faisant apparaître du peroxyde d'hydrogène comme espèce intermédiaire. Du fait de la meilleure efficacité de la réduction totale et de la forte réactivité de H_2O_2 sur les matériaux d'électrode et de la membrane, comparée à celle de H_2O , la voie à quatre électrons est celle recherchée. Dans le cas de WC-1, la pente de Tafel est estimée à -230 mV/décade ; le mécanisme n'est pas encore identifié à ce stade. En conclusion, ces travaux confirment que les catalyseurs mixtes Pt-WxC sont des matériaux prometteurs.

4.3 Carbone fonctionnalisé pour une meilleure performance des piles à combustibles

Une des autres voies possibles pour améliorer les performances des électrodes dans les PEMFC est une modification du support carboné. J'ai activement participé au projet interfédérations de l'ICEEL FOCUS (FOnctionnalisation du Carbone pour une UtiliSation plus efficace des électrodes dans les piles à combustibles) qui a porté sur la fonctionnalisation du support carboné par des fonctions sulfonates permettant de limiter la quantité d'ionomère (prolongement de l'électrolyte) dans l'électrode (collaboration avec le LRGP et le LEMTA). Ces travaux ont constitué l'un des champs de recherche du post-doctorat de Thi-Thao Nguyen (post-doctorant février 2012 – mai 2013) et de la thèse de Yuhzen Xia (allocation de recherche du ministère de l'éducation chinois ; soutenance le 16/10/2014). Ces travaux ont conduit à 2 publications (P14, P17), 3 communications orales (O10, O22 – ON11) et 2 communications par affiche (A4 – AN1).

Les réactions mises en jeu dans la PEMFC font intervenir des protons H^+ , issus de la réaction d'oxydation de l'hydrogène ayant lieu à la surface d'un site catalytique accolé à une fine couche d'ionomère de Nafion[®], prolongement de la membrane. D'un point de vue conceptuel, la réaction se produit à l'intersection entre la phase fluide (gaz de réaction et eau), l'ionomère et le catalyseur. Naturellement, ce concept n'est pas compatible avec une représentation réaliste du transport de matière : les vitesses des molécules, des électrons et des ions seraient infinies au niveau de la zone de triple contact. Les réactifs transitent donc à travers une phase solide, soit en s'adsorbant puis en diffusant à la surface du carbone, soit en diffusant à travers une fine couche d'ionomère. La quantité d'ionomère doit donc être optimisée pour que la conductivité ionique soit élevée et que l'accès aux sites catalytiques [137] soit assuré. La sulfonation du support carboné, conférant au matériau une conductivité ionique en plus de sa conductivité électronique, est considérée comme un axe de recherche prometteur. Elle permet de faciliter l'accès des réactifs aux sites catalytiques tout en réduisant la quantité d'ionomère introduite dans l'électrode ainsi que la quantité de platine, qui devient alors plus accessible aux réactifs [138] (figure 45). De plus les groupements sulfonate sont connus pour leurs propriétés d'échangeur de cations, ce qui est par conséquent favorable à la circulation de l'eau et des protons.

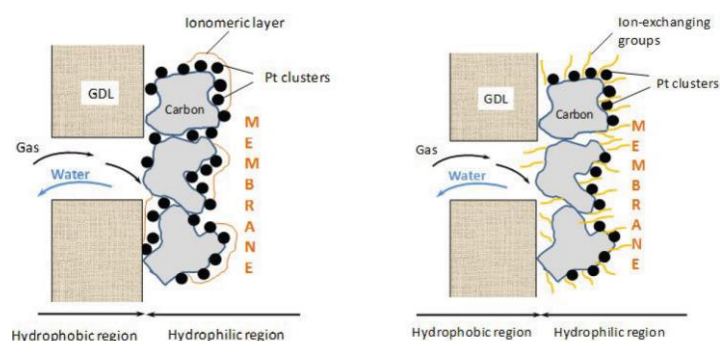


Figure 45 : schéma du catalyseur sulfoné dans la couche catalytique. Reproduit à partir de la référence [135].

La modification de la chimie de surface, par traitement thermique dans des oxydants acides et agressifs (HNO_3 , KMnO_4 , H_2SO_4), est une méthode courante pour introduire des groupements fonctionnels à la surface du carbone [139, 140]. Néanmoins, la conductivité électronique du support peut être fortement réduite par la présence de ces fonctions de surfaces [141]. Par ailleurs, une telle modification peut accélérer la corrosion électrochimique du support, réduisant ainsi la durabilité du catalyseur. Des méthodes plus douces ont été utilisées, comme le greffage de polymères sulfonés par interaction non covalente, reposant sur des interactions de Van der Waals [138, 142]. Aux cours de ces travaux, deux procédés de fonctionnalisation ont été envisagés, mettant en jeu le greffage de fonctions sulfonate avec un espaceur plus ou moins grand. Ces fonctions sont greffées sur le noir de carbone commercial Vulcan® XC-72R sur lequel ont été prédéposés 20 % massique de platine par voie glycol.

4.3.1 Fonctionnalisation par un sel de diazonium

Cette méthode, reposant sur une fonctionnalisation par un sel de diazonium *in situ* (figure 46) ne permet pas d'obtenir des taux de fonctionnalisation très élevés. La technique est adaptée du protocole mis au point par Weissman *et al.* [143]. Une suspension contenant 35 d'acide sulfanilique, 50 mL d'acide chlorhydrique 0,5 M et 300 mg de catalyseur supporté est agitée pendant une demi-heure. Puis, 28 mg de NaNO_2 sont dissous dans 15 mL d'eau distillée et ajoutés goutte à goutte dans la suspension à la température de 4°C. Ce mélange est agité pendant 24 h puis filtré et abondamment rincé à l'eau distillée. Le produit est ensuite placé à l'étuve à 100°C pendant 48 heures. La quantité de fonctions sulfonate greffées est estimée à $0,62 \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{catalyseur}}$.

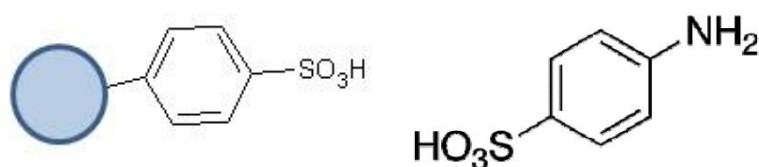


Figure 46 : support fonctionnalisé par la méthode diazonium - acide sulfanilique.

4.3.2 Fonctionnalisation par des polymères

Cette méthode consiste à greffer des chaînes de polystyrène sulfoné par polymérisation radicalaire du 4-styrènesulfonate de sodium sur le carbone en présence d'un amorceur (figure 47). Le protocole employé est inspiré de celui de Du *et al.* [144]. Divers taux de fonctionnalisation ont été considérés. 5, 10 et 20 % en masse de 4-styrènesulfonate de sodium sont additionnés au catalyseur supporté dispersé dans de l'eau distillée. La suspension est agitée pendant 10 heures afin de l'homogénéiser. Une pointe de spatule de peroxydisulfate de potassium permettant l'amorçage de la réaction de polymérisation radicalaire, est ajoutée. La suspension est ensuite chauffée pendant 48 h à 65°C. Après

récupération et rinçage à l'eau distillée, le matériau est introduit dans une solution d'acide sulfurique 4 M afin de permettre l'échange entre le sodium et le proton. Après 24 heures d'agitation, le produit est rincé à l'eau distillée puis placé à l'étuve à 100°C pendant 48 heures. La quantité de fonctions sulfonate greffées est estimée à respectivement $0,24 \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{catalyseur}}$, $0,48 \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{catalyseur}}$ et $0,96 \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{catalyseur}}$.

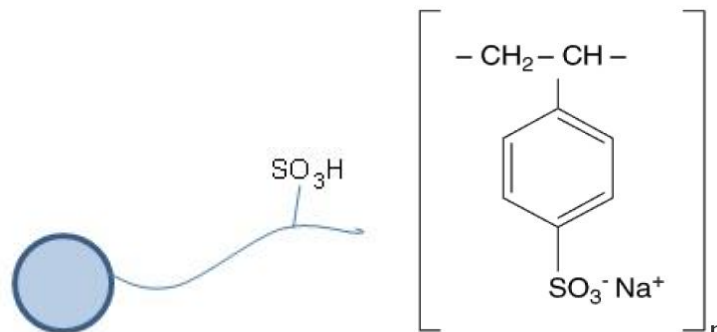
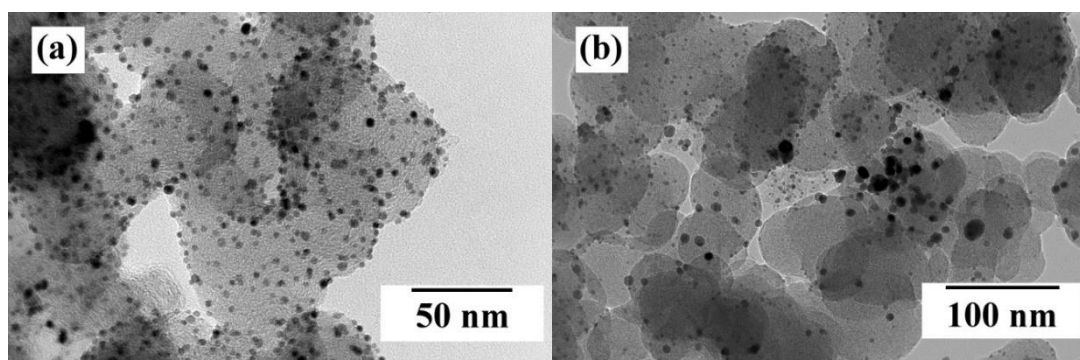


Figure 47 : support fonctionnalisé par polymérisation radicalaire - polystyrène sulfonate de sodium.

4.3.3 Caractérisation des matériaux fonctionnalisés

Les matériaux fonctionnalisés ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission afin d'évaluer la qualité du dépôt des nanoparticules de platine en ce qui concerne leur taille et leur répartition à la surface du support carboné (figure 48). Cette observation a permis de mettre en évidence une agglomération modérée des particules de platine dans le cas du catalyseur supporté fonctionnalisé par les sels de diazonium. Le nitrite de sodium est susceptible de réagir avec les groupements oxygénés du support carboné. La destruction des fonctions de surface diminuerait alors l'ancrage du platine, qui n'aurait pas d'autre choix que de s'agglomérer, diminuant alors dans le même temps le nombre de sites actifs. Dans le cas du catalyseur supporté fonctionnalisé par le PSSA, la distribution des particules de platine reste relativement homogène et ce, quel que soit le taux de fonctionnalisation. Par ailleurs des mesures par ATG ont montré qu'il n'y avait pas de diminution de la quantité de platine dans le matériau final (20 %).



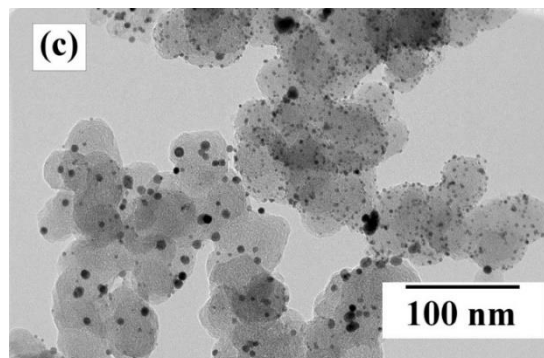


Figure 48 : micrographies MET en champ clair de (a) Pt/Vulcan® non fonctionnalisé, (b) fonctionnalisé par les sels de diazonium et (c) fonctionnalisé par le PSSA à 10 %. Reproduit à partir de la référence [126].

4.3.4 Performances électrochimiques des matériaux fonctionnalisés

Les performances de ces catalyseurs supportés et fonctionnalisés ont été évaluées en demi-pile et comparées à celles du Pt/Vulcan® non fonctionnalisé. Pour ce travail, la formulation de l'encre a été légèrement modifiée par rapport aux travaux sur les carbures de tungstène supportés. En effet, la fonctionnalisation du support rend le matériau nettement plus hydrophile, l'encre diffuse alors de manière plus importante dans la GDL, ce qui peut entraîner une perte de matière active relativement importante dans le cas de certains catalyseurs supportés. L'ajout de quelques μL de glycérol a permis de corriger ce désagrément. Par ailleurs, la quantité de Nafion® a été modifiée afin d'évaluer la quantité d'ionomère maximale nécessaire dans la demi-pile et donc de déterminer si la fonctionnalisation du support carboné améliore la conduction des espèces protoniques. Deux types d'encres ont donc été préparés, un type d'encre contenant une quantité de Nafion® identique à celle utilisée précédemment ($0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) et un autre contenant 50 % de cette quantité ($0,25 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$). Des essais sans ionomère ont été réalisés mais la membrane a alors une très faible cohésion mécanique avec la GDL et la couche catalytique, ce qui entraîne la formation de bulles lors des essais électrochimiques et un complet délitement de l'AME.

4.3.4.1 Catalyseurs supportés fonctionnalisés par les sels de diazonium

Dans un premier temps, des essais de voltamétrie cyclique ont permis d'étudier le processus d'adsorption / désorption de l'hydrogène sur le platine, permettant de déterminer la surface électrochimique active du catalyseur (ECSA) qui diffère de la surface totale de platine. Cette surface totale est estimée à $70 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pour des particules ayant une taille moyenne de 4 nm. La figure 49a présente ces surfaces pour les deux types de catalyseurs supportés. Pour une concentration en Nafion® de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, la surface active du catalyseur augmente après sulfonation. Cette augmentation est nettement plus marquée pour une concentration en Nafion® de $0,25 \text{ mg}^1\cdot\text{cm}^{-2}$. La fonctionnalisation permet donc une meilleure accessibilité et disponibilité des particules de platine, même si la taille moyenne des particules observées au MET semble être un peu plus importante. Ces surfaces restent particulièrement faibles par rapport à la quantité de platine, cela s'explique par une perméation de l'encre dans les macropores de la GDL et donc une perte importante de catalyseur supporté.

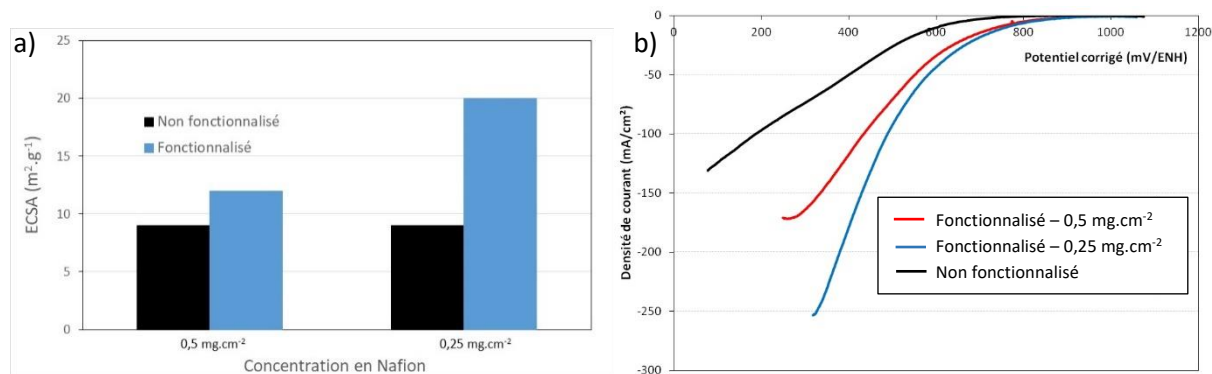


Figure 49 : a) ECSA et b) densité de courant de la ORR des catalyseurs supportés fonctionnalisés par les sels de diazonium et non fonctionnalisés en fonction de la quantité de Nafion[®]. Reproduit à partir de la référence [126].

Les performances catalytiques vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) ont été évaluées par voltampérométrie linéaire entre -50 mV et 850 mV (vs ENH) avec une vitesse de balayage de 5 mV.s⁻¹ (figure 49b). Ces mesures permettent de mettre en évidence une réelle amélioration des performances par rapport à celles du catalyseur supporté standard. Les densités de courant sont plus importantes pour le support fonctionnalisé, ceci est d'autant plus vrai lorsque la quantité de Nafion[®] est diminuée de moitié. Cela confirme la meilleure accessibilité et disponibilité des nanoparticules de platine. Les pentes de Tafel sont estimées à -120 mV/décade et montrent que la fonctionnalisation ne modifie pas le processus limitant de la réaction de réduction de l'oxygène.

4.3.4.2 Catalyseurs supportés fonctionnalisés par des polymères

La surface électrochimique active du catalyseur (ECSA) a également été déterminée par adsorption / désorption de l'hydrogène sur les particules de platine. Ces valeurs de surface pour les différents taux de greffage et pour les deux charges différentes de Nafion[®] sont présentées figure 50. Premièrement, parmi les quatre électrodes avec une charge de $0,5$ mg.cm⁻² de Nafion[®], des activités catalytiques plus élevées ont été obtenues après sulfonation. Cette valeur augmente au fur et à mesure que le taux de greffage passe de 0 à 20 %. Pour les électrodes contenant une quantité plus faible d'ionomère, une influence similaire du ratio de greffage a été observée et cette amélioration des performances est plus marquée.

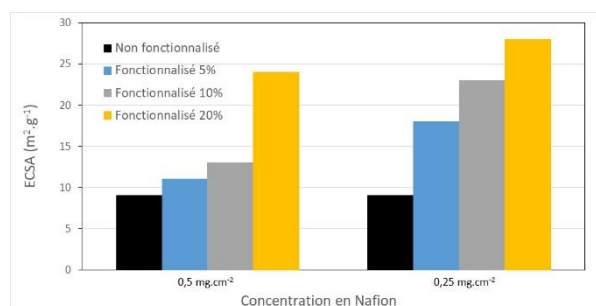


Figure 50 : ECSA des catalyseurs supportés fonctionnalisés par le PSSA et non fonctionnalisés en fonction de la quantité de Nafion[®].

La figure 51 montre les courbes de voltamétrie correspondant aux quatre électrodes avec différents taux de fonctionnalisation et de quantité de Nafion[®]. Pour une quantité de Nafion[®] de $0,5$ mg.cm⁻² (100 %), lorsque le taux de fonctionnalisation par le PSSA augmente de 0 à 20 %, les densités de courant de réduction à 600 mV/ENH augmentent de manière très significative, en particulier dans le cas où le taux de fonctionnalisation est de 20 %. Pour une quantité d'ionomère divisée par 2 , une augmentation

marquée de la densité de courant est observée pour les catalyseurs fonctionnalisés à 5 % et 10 %, confirmant le fait que la fonctionnalisation permet d'augmenter de manière significative la conductivité ionique du support et une meilleure accessibilité du catalyseur. Néanmoins pour un taux de fonctionnalisation de 20 %, une diminution marquée de ce courant est mesurée. La sulfonation du catalyseur apporte une conductivité ionique au carbone mais augmente son hydrophilie. Un support hautement hydrophile, avec 20 % de PSSA, entraîne une indisponibilité des sites catalytiques. Les pentes de Tafel sont estimées à -120 mV/décade et montrent que la fonctionnalisation par les polymères ne modifie pas le processus limitant de la réaction de réduction de l'oxygène.

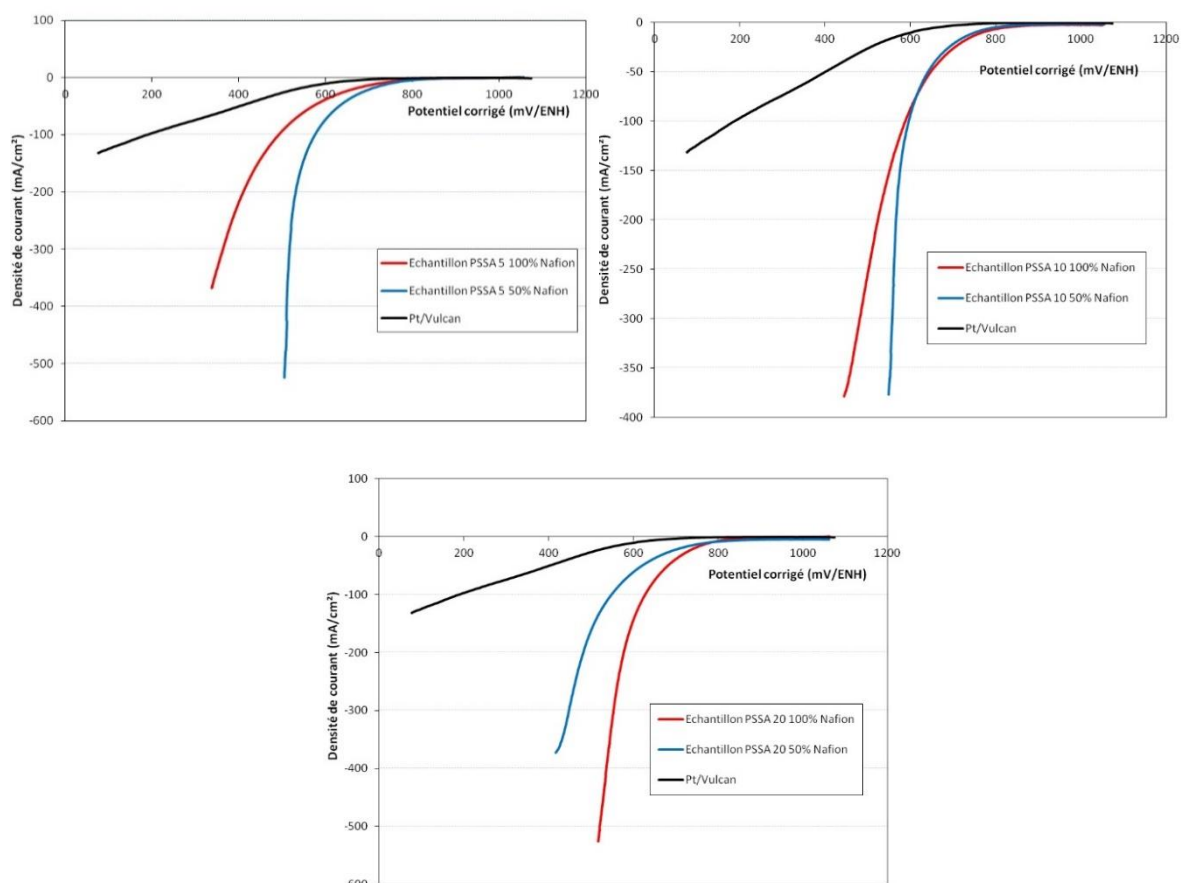


Figure 51 : courbes de réduction de l'oxygène sur les catalyseurs supportés fonctionnalisés par a) 5 %, b) 10 % et c) 20 % de PSSA pour différentes quantités d'ionomère de Nafion® (100 : 0,5 mg.cm⁻² et 50 : 0,25 mg.cm⁻²). Reproduit à partir de la référence [126].

Afin de valider ces premiers résultats, des essais ont été réalisés en pile complète (5 cm x 5 cm). La GDL choisie dans ce cas possède une couche microporeuse (Sigracet®10BC) et le dépôt d'encre a été réalisé à l'aide d'un aérographe. Après préparation et séchage de la cathode, celle-ci a été assemblée à chaud avec une électrode commerciale (anode, Paxitech) et une membrane de Nafion® NRE-212 afin d'obtenir une AME. Les courbes de polarisation des différents catalyseurs testés et les variations correspondantes de la densité de puissance sont reportées figure 52a. Premièrement, parmi les quatre électrodes avec une charge en Nafion® de 0,5 mg.cm⁻², les tensions les plus élevées à 0,4 A.cm⁻² ont été mesurées avec les catalyseurs supportés fonctionnalisés par 5 et 10 % de PSSA. Elles sont voisines de 120 mV et sont nettement plus élevées que celle mesurée pour le catalyseur de référence. De plus, pour une densité de courant inférieure à 0,5 A.cm⁻², le matériau fonctionnalisé à 10 % apparaît comme le catalyseur le plus performant alors que le matériau fonctionnalisé à 5 % tolère une densité de

courant plus élevée sans chute rapide de la tension de cellule au-delà de $0,6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. La densité de puissance maximale atteinte par le matériau le plus performant atteint $176 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les essais avec le matériau le plus sulfoné (20 %) ont donné lieu à des performances bien plus faibles.

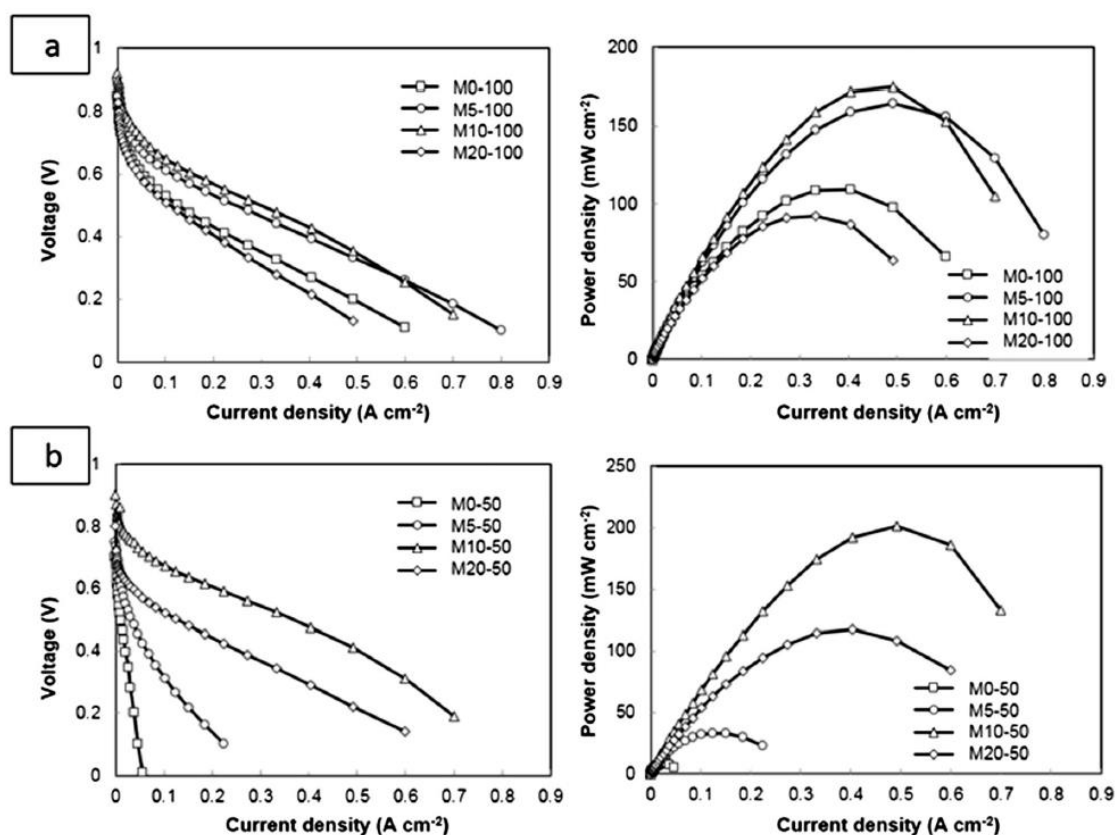


Figure 52 : performance des piles complètes avec support fonctionnalisé à la cathode en fonction du degré de greffage et de la quantité de Nafion® ajoutée dans la préparation de l'encre. a) avec $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de Nafion® ; b) avec $0,25 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Reproduit à partir de la référence [145].

En outre, des essais ont été réalisés avec une quantité de Nafion® de 50 % (figure 52b). Il a été constaté que les catalyseurs non fonctionnalisés ou avec seulement 5 % de PSSA présentaient de mauvaises performances, avec une tension de cellule proche de $0,2 \text{ V}$ pour une densité de courant inférieure à $0,3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. L'électrode sulfonée à 10 % s'est avérée très intéressante, en particulier pour des densités de courant supérieures à $0,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ceci pourrait être attribué à une meilleure gestion de l'eau lorsque les groupes échangeurs d'ions sont répartis à la fois sur le support carboné et sur la surface des particules Pt/carbone. De la même manière que précédemment, un taux de greffage de 20 % conduit à une diminution des performances ($117 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$).

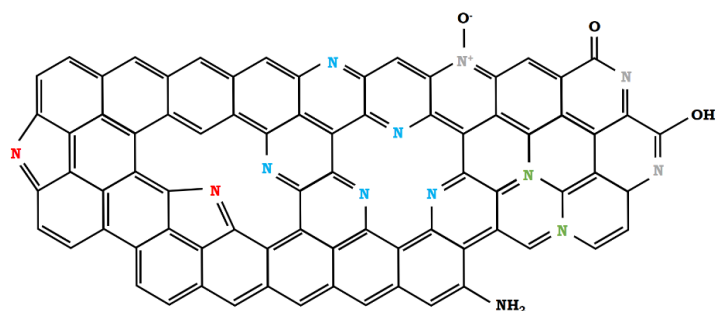
Des mesures de caractéristiques électriques par spectroscopie d'impédance ont permis de déterminer un optimum de la quantité globale de sulfonate apportée par les fonctions de surface et par l'ionomère de Nafion®. Les meilleures performances sont obtenues avec une concentration en sulfonate proche de $0,7 - 0,8 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$. Au-delà de $1 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$, le caractère hydrophile trop important de l'électrode entrave la réduction de l'oxygène, probablement lié à un taux d'humidité trop important à la surface du catalyseur. L'effet de compensation montré ici est néanmoins limité par le rôle de liant de l'ionomère ajouté qui permet une cohésion mécanique des différentes couches, en plus de ses propriétés d'échangeur d'ions : une quantité minimale de Nafion® est donc nécessaire à la préparation des électrodes.

4.4 Elaboration de matériaux graphéniques tridimensionnels dopés à l'azote : vers des catalyseurs pour l'électroréduction de l'oxygène sans platine

Fort de cette expérience sur le dopage des matériaux carbonés par des hétéroatomes et de nos compétences en élaboration de structures tridimensionnelles à base de graphène, j'ai pu bénéficier d'un projet soutenu par Lorraine Université d'Excellence qui a financé un contrat doctoral (Lilian Moumaneix ; soutenance le 14/09/2020 ; co-encadrant de thèse) dans le cadre d'une collaboration entre l'IJL et le LRGP. Ces travaux ont conduit à 3 publications (P28, P30, P32), 8 communications orales (O26, O27, O28, O29, O33 – ON14, ON16, ON17) et 2 communications par affiche (A11 – AN6).

De nombreux travaux, théoriques et expérimentaux, ont démontré les propriétés intrinsèques de ce matériau pour l'ORR [**146, 147, 148, 149**]. La grande majorité des études se concentrent actuellement sur les performances électrochimiques en milieu alcalin où leur activité catalytique dépasse parfois celle des catalyseurs à base de platine [**150, 151, 152, 153**]. Cependant, en raison de l'utilisation croissante des PEMFC dans les transports, des études en milieu acide sont nécessaires car l'ORR est particulièrement lente dans ces conditions. Néanmoins, ces matériaux graphéniques dopés à l'azote présentent une plus grande stabilité que les catalyseurs à base de Pt lors du fonctionnement [**154**] et les sites actifs sont moins sujet à l'empoisonnement qui est l'une des principales limites des catalyseurs actuels à base de Pt [**155**].

Les mécanismes responsables de l'activité catalytique dans ces matériaux graphéniques dopés à l'azote sont très débattus car plusieurs paramètres critiques jouent un rôle important dans l'ORR. Cinq fonctions principales de l'azote peuvent être rencontrées dans ces matériaux carbonés (figure 53) mais aucun consensus expérimental n'a encore émergé en raison de la difficulté d'obtenir des matériaux comparables contenant des proportions très différentes d'espèces azotées. De plus, au cours du processus de dopage, la formation de diverses fonctions azotées dans le matériau semble inévitable, ce qui rend difficile le contrôle de la nature chimique de ces fonctions.



N: Pyrrolic; **N**: Pyridinic; **N**: Graphitic; **N**: Oxides; **N**: Aminic

Figure 53 : représentation schématique de différentes fonctions azotées. Reproduit à partir de la référence [156].

Des mécanismes communs suggèrent que l'introduction d'atomes d'azote dans le réseau graphénique modifie la distribution globale des densités de spin et de charge des atomes de carbone voisins, influençant l'adsorption de l'oxygène et les réactions électrochimiques ultérieures autour des atomes d'azote. Alors que la densité de spin agirait sur la sélectivité positionnelle de l'adsorption des radicaux, la densité de charge serait responsable de la force d'attraction entre les atomes chargés.

Outre l'influence électronique directe des atomes d'azote sur les atomes de carbone voisins, les espèces azotées pourraient être des marqueurs de changements structuraux et microstructuraux dans

la matrice de carbone. Il a été démontré que des paramètres tels que la taille du système π -conjugué, la distribution de taille des pores [157] ou la nature des défauts [158, 159] affectent l'activité catalytique. Le couplage de centres catalytiques contenant de l'azote avec une microstructure contrôlée de la matrice de carbone semble être la clé pour obtenir des matériaux graphéniques dopés à l'azote hautement performants pour l'ORR.

Une méthode d'élaboration s'appuyant sur une réaction solvothermale entre du sodium et un alcool contenant de l'azote, suivie d'un traitement de pyrolyse sous diazote à 850°C, a été mise au point, permettant l'obtention de matériaux graphéniques dopés à l'azote, présentant un fort caractère tridimensionnel et une porosité développée. L'influence des paramètres expérimentaux sur les propriétés des matériaux obtenus a été étudiée en profondeur.

4.4.1 Elaboration et caractérisation du produit solvothermal

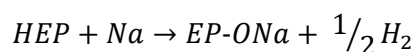
Dans le même esprit que ce qui a été réalisé au cours de la thèse de Lucie Speyer mais en utilisant d'autres techniques de caractérisation, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la réaction solvothermale entre le sodium métallique et la 1-(2-hydroxyéthyl)pipéridine (HEP). Cette molécule a été choisie comme molécule précurseur, car elle possède à la fois un atome d'azote déjà intégré dans un cycle hexagonal et une fonction alcool. La formation d'un alcoolate semblant être un point important pour la réussite de l'élaboration, ce dernier critère a motivé le choix d'une telle molécule. De plus, l'utilisation d'une seule molécule permet de s'affranchir de l'apparition de réactions secondaires inévitables lors de l'association de plusieurs réactifs, comme les mélanges éthanol/éthanolamine ou cyclohexanol/éthanolamine qui ont néanmoins été utilisés au cours de la thèse.

4.4.1.1 Protocole d'élaboration

23 mL (0,173 mol) de 1-(2-hydroxyéthyl)pipéridine et une certaine masse de sodium sont introduits dans un réacteur solvothermal. Les conditions critiques théoriques de la 1-(2-hydroxyéthyl)pipéridine ont été estimées autour de 385 ± 29 °C et 37 ± 7 bar en utilisant différents modèles [160, 161, 162]. Ainsi, une fois le réacteur fermé, une contrepression d'azote est introduite. Celle-ci doit permettre, une fois la température de réaction atteinte, de parvenir à une pression interne de 100 ou 200 bars. L'influence de la température de réaction sur les produits obtenus a été étudiée pour les valeurs de 300°C, 350°C et 380°C. Pour des raisons de sécurité, aucun test n'a été effectué au-delà de ces températures. La réaction se déroule pendant 72 h. Il est important de noter que les produits sont peu stables à l'air, les caractérisations ont donc été effectuées le plus rapidement possible, en gardant le produit sous atmosphère inerte.

4.4.1.2 Etudes des rendements réactionnels et des surpressions

En tenant compte de la stœchiométrie généralement considérée pour la réaction entre le sodium et un alcool, le rendement de la réaction et la pression libérée peuvent être calculés.



La pression théorique libérée par la formation de H_2 a été estimée à 4,24 bars à 293 K, compte tenu du volume du réacteur et il apparaît que la surpression après la réaction solvothermale est systématiquement supérieure à la surpression théorique liée à la production de dihydrogène. Cela signifie que la réaction proposée par l'équation 1 n'est pas le seul processus chimique, d'autres réactions conduisant à la formation d'espèces gazeuses sont susceptibles de se produire. Par ailleurs, cette surpression augmente avec la température de la réaction solvothermale entre 300 °C et 350 °C.

Cette augmentation pourrait être liée à l'existence de réactions favorisant des molécules gazeuses à plus haute température. En revanche, une augmentation du rapport Na/HEP à température constante entraîne une réduction de la surpression de 14 bars à 11 bars pour un rapport Na/HEP de 1,0 et 2,0 respectivement.

Les rendements de la réaction sont compris entre 60 % et 70 %. Or, dans un réacteur étanche, toute perte de matière doit entraîner la formation d'un autre produit, qu'il soit à l'état solide, liquide ou gazeux. Différentes hypothèses ont été émises pour expliquer cette observation. Une relation directe entre les surpressions et les faibles rendements a d'abord été envisagée. Cette surpression pourrait être due à la libération de molécules légères, par exemple H_2 , CH_4 , H_2O , provenant de la dégradation du produit solvothérmal. Cependant, les faibles masses molaires de ces molécules ne suffisent pas à expliquer à elle seule la perte de masse observée. La formation de molécules plus lourdes, comme les produits d'oxydation CO , NO , CO_2 ou NO_2 peut également être envisagée. Dans ce cas, une relation entre la surpression et la perte de masse pourrait être établie. Cependant, la quantité initiale d'atomes d'oxygène à l'intérieur du réacteur est insuffisante pour produire de telles quantités d'oxydes de carbone ou d'azote. La formation de composés organiques volatils pourrait d'ailleurs être envisagée mais il est peu probable que leur volatilité corresponde à une surpression à température ambiante supérieure à 10 bars.

Au regard des résultats et des calculs obtenus, la corrélation directe entre les phases gazeuse et solide ne suffit pas à expliquer complètement les pertes de masse dans la phase solide. Cependant, un point important à considérer est la chronologie pour obtenir les valeurs de surpression et de rendement de réaction. Lorsque la réaction est terminée et que le réacteur est refroidi à la température ambiante, la pression à l'intérieur du réacteur est immédiatement mesurée. De plus, la masse du produit solvothérmal et les calculs des rendements de réaction ne peuvent être réalisés qu'après la libération de la phase gazeuse et l'ouverture du réacteur. Une perte de matière due à la décompression soudaine est probable et pourrait expliquer les rendements généralement inférieurs à 70 %.

4.4.1.3 *Caractérisation de la phase gazeuse : spectrométrie de masse in situ*

La spectrométrie de masse *in situ* a été utilisée pour analyser la phase gazeuse tout au long de la réaction solvothermale. Les conditions choisies sont celles qui conduisent après traitement de pyrolyse au matériau graphénique de la meilleure qualité : 380°C, 200 bars et rapport Na/HEP de 1,5. Les canaux d'intérêt sont tracés figure 54. L'analyse *in situ* a été précédée d'une analyse à blanc permettant de prendre en compte les impuretés présentes, telles que des traces de O_2 , CO_2 et H_2O . Ces valeurs sont ajoutées sous forme de lignes pointillées oranges sur la figure 54.

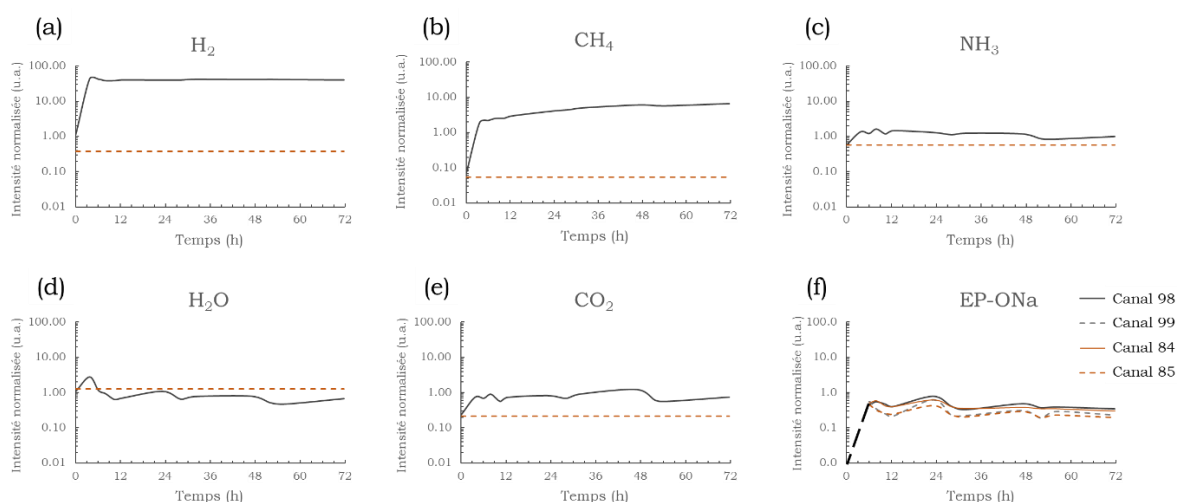


Figure 54 : variation temporelle des canaux associés à H_2 (a), CH_4 (b), NH_3 (c), H_2O (d), CO_2 (e) et EP-ONa (f); les droites pointillées oranges correspondent aux valeurs d'intensités issues de l'analyse à blanc ; la droite pointillée noire insérée sur le graphe EP-ONa a été ajoutée pour mieux visualiser l'apparition de ce produit. Reproduit à partir de la référence [156].

Les analyses montrent une évolution rapide de la composition de la phase gazeuse dans les premières heures de la réaction. Une forte augmentation de l'intensité du canal 2 (figure 54 a), associé à H_2 , couplée à l'apparition de pics à $m/z = 98, 99, 84$ et 85 (figure 54f), associés à des fragments d'alkoxyde solvothermale EP-ONa, démontrent l'occurrence de la réaction entre Na et HEP (équation 1). Comme les intensités des canaux H_2 et EP-ONa ont tendance à se stabiliser après quelques heures, il est probable que cette réaction soit rapidement réalisée.

L'intensité des signaux des canaux 15, 17 et 44 (figure 54(b, c, e)) liés respectivement à CH_4 , NH_3 et CO_2 , augmente rapidement dans les premières heures de la synthèse. Ceci montre l'apparition de réactions secondaires, qui sont probablement responsables de l'augmentation de la pression finale.

L'intensité du signal de CH_4 est multipliée par 40 dans les premières heures, puis suivie d'une augmentation régulière mais beaucoup plus lente avec le temps. Cette augmentation lente mais régulière pourrait être liée à la dégradation thermique de la phase solide, riche en atomes de carbone, tout au long de la synthèse. De plus, les réactions de méthanation sont fortement suspectées de se produire car les pressions élevées et le domaine de température étudié favorisent la conversion du CO et du CO_2 en CH_4 [163].

Le canal 18, lié à H_2O , a également été tracé (figure 54d). Il ne révèle aucune tendance évidente mais une légère diminution avec le temps. Or, une augmentation de la quantité d'eau devrait être observée en relation avec les réactions de méthanation. Celle-ci pourrait ne pas apparaître du fait de sa réaction rapide avec le sodium pour former NaOH.

4.4.1.4 Caractérisation de la phase solide

Afin de mieux appréhender les différentes espèces susceptibles de se former pendant la réaction solvothermale, le composé issu de la réaction solvothermale a été analysé par diffraction des rayons X. La plupart des pics ont pu être attribués à des composés du sodium (figure 55).

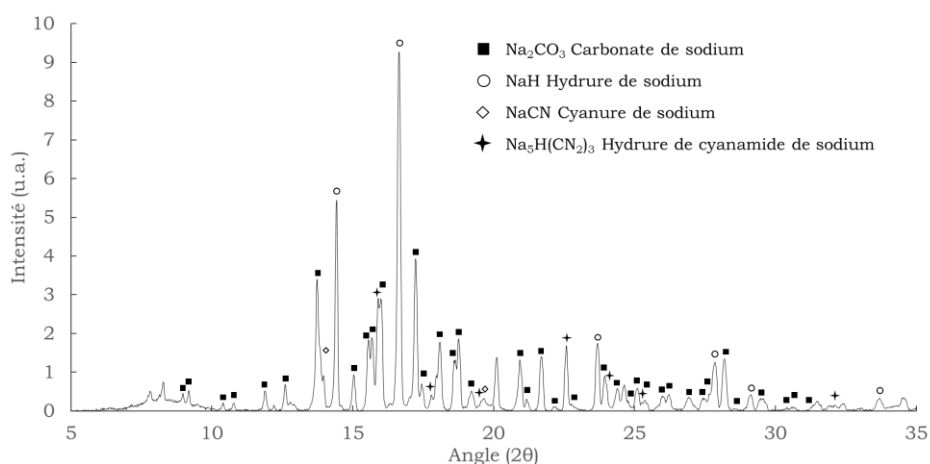


Figure 55 : diffractogramme ($\lambda(\text{MoK}\alpha_1) = 0,70930 \text{ \AA}$) du produit solvothérmal indexé avec le carbonate de sodium, l'hydrure de sodium, le cyanure de sodium et l'hydrure de cyanamide de sodium. Reproduit à partir de la référence [156].

Les données DRX permettent de mettre en évidence le type d'environnement créé pendant le procédé solvothérmal. Ainsi, le sodium ne réagit pas seulement avec la HEP mais pourrait également être impliqué dans de nombreuses réactions secondaires. Les composés sodiques sont de bons indicateurs de la formation des différentes molécules générées par la dégradation de la HEP. La présence de Na_2CO_3 révèle la formation de H_2O et de CO_2 . Le dihydrogène une fois formé, peut également réagir avec le sodium pour former de l'hydrure de sodium révélé par DRX. Le cyanure de sodium peut être formé par différentes voies. Chacune d'entre elles implique la formation préalable de molécules simples telles que NaNH_2 ou HCN [164, 165]. La décomposition thermique pendant la réaction solvothermale de l'hydrure de cyanamide de sodium $\text{Na}_5\text{H}(\text{CN}_2)_3$, révélée par l'indexation DRX, pourrait conduire à la formation de NaCN . La spectroscopie Raman a permis de montrer par ailleurs que la conversion de la HEP était totale.

4.4.1.5 Proposition d'un mécanisme réactionnel

En s'appuyant sur les analyses de spectrométrie de masse *in situ*, la réaction entre la HEP et le sodium est susceptible de commencer dès que les réactifs sont mis en contact. La stabilisation des canaux liés à H_2 et à EP-ONa après quelques heures indique que la réaction est relativement rapide. Cette conversion totale a été confirmée par spectroscopie Raman, aucune trace du réactif initial n'a été détectée dans le composé solvothérmal. La forte augmentation de la concentration en H_2 au cours des premières heures s'accompagne d'une élévation significative des niveaux de CO_2 , CH_4 et NH_3 . La formation de ces produits peut être attribuée à la dégradation thermique de l' EP-ONa , à des réactions de méthanisation ou à des réactions au sein de la phase gazeuse, par exemple la formation d'ammoniac à partir de N_2 et de H_2 .

Au cours de la réaction, le sodium peut réagir avec de très nombreuses molécules présentes dans le milieu réactionnel : H_2 , H_2O , CH_4 , NH_3 conduisant à la formation de nombreux composés solides tels que NaH , Na_2CO_3 , NaCN , NaOH ou NaNH_2 . Ces réactions secondaires sont de première importance car elles permettent de transformer la phase liquide et une partie de la phase gazeuse en phase solide. En effet, il a été observé que pour un rapport Na/HEP égal à l'unité, la conversion des produits liquides est loin d'être complète, comme le montre l'aspect très huileux du produit récupéré. Au contraire, pour un rapport Na/HEP plus élevé, la fraction de liquide convertie en phase solide augmente.

Parallèlement, la phase solide, principalement composée d'atomes de carbone, d'azote et d'oxygène, subit des réactions de réarrangement favorisant la formation de grosses molécules aromatiques, avec

un nombre élevé de liaisons π -conjuguées, ainsi que d'un réseau de carbone sp^2 . Des réactions de condensation, d'aromatisation et de cyclisation entrent probablement en jeu durant la synthèse.

A la fin de la réaction, avant l'ouverture du réacteur, la phase solide composée d'un réseau carboné est susceptible de piéger des composés sodiques solides ainsi que des petite molécule liquides ou gazeuse (figure 56). La phase gazeuse contient la majeure partie du N_2 injecté initialement, ainsi que H_2 , NH_3 , CO_2 , CH_4 et probablement d'autres molécules légères de C_xH_y . L'ensemble des gaz formés au cours de la réaction est responsable de l'augmentation de la pression mesurée.

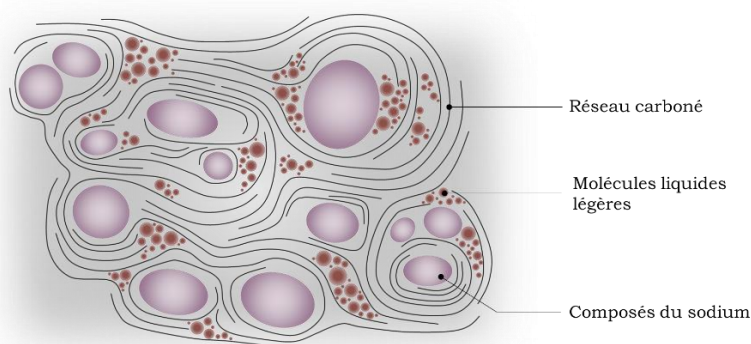


Figure 56 : description schématique de la phase solide du produit solvothérmal avant ouverture du réacteur. Reproduit à partir de la référence [156].

Lors de l'ouverture du réacteur, le changement brutal de pression, d'environ 75-85 bars à la pression atmosphérique, est susceptible de provoquer la vaporisation ou la sublimation d'une partie des molécules piégées, qui sont éjectées du réacteur. Ces molécules ne sont prises en compte ni lors de la mesure de la pression ni lors de la mesure de la masse. Ce phénomène pourrait expliquer les rendements calculés inférieurs à 70 %.

4.4.2 Etude de la pyrolyse sous azote

La seconde étape de l'élaboration consiste en une pyrolyse sous azote de l'intermédiaire solvothérmal. Dans le cas présenté ici, le produit solvothérmal est issu de la réaction à 350°C sous 200 bars entre le sodium et un mélange équimolaire de cyclohexanol et d'éthanolamine ; il est ensuite pyrolysé entre 750°C et 900°C pendant 4 heures. Après lavage des produits de pyrolyse, les matériaux obtenus à différentes températures (750, 800, 850, 875 et 900°C) ont été étudiés à l'aide de techniques de caractérisation complémentaires et multi-échelles.

4.4.2.1 Microscopie électronique en transmission

La figure 57 montre des micrographies MET des échantillons pyrolysés entre 750°C et 900°C. A 750°C et 800°C (figure 57a et b), les particules carbonées présentent une surface particulièrement lisse mais les diagrammes de diffraction électronique révèlent des anneaux diffus caractéristiques d'un matériau carboné quasi amorphe. Par ailleurs, de nombreuses particules amorphes et très épaisses (non illustrées ici) sont présentes dans ces deux échantillons. Ces observations sont en accords avec les résultats obtenus au cours de la thèse de Lucie Speyer, des températures basses de pyrolyse conduisent à des matériaux de faible cristallinité. Par ailleurs, la forme tridimensionnelle n'est pas développée.

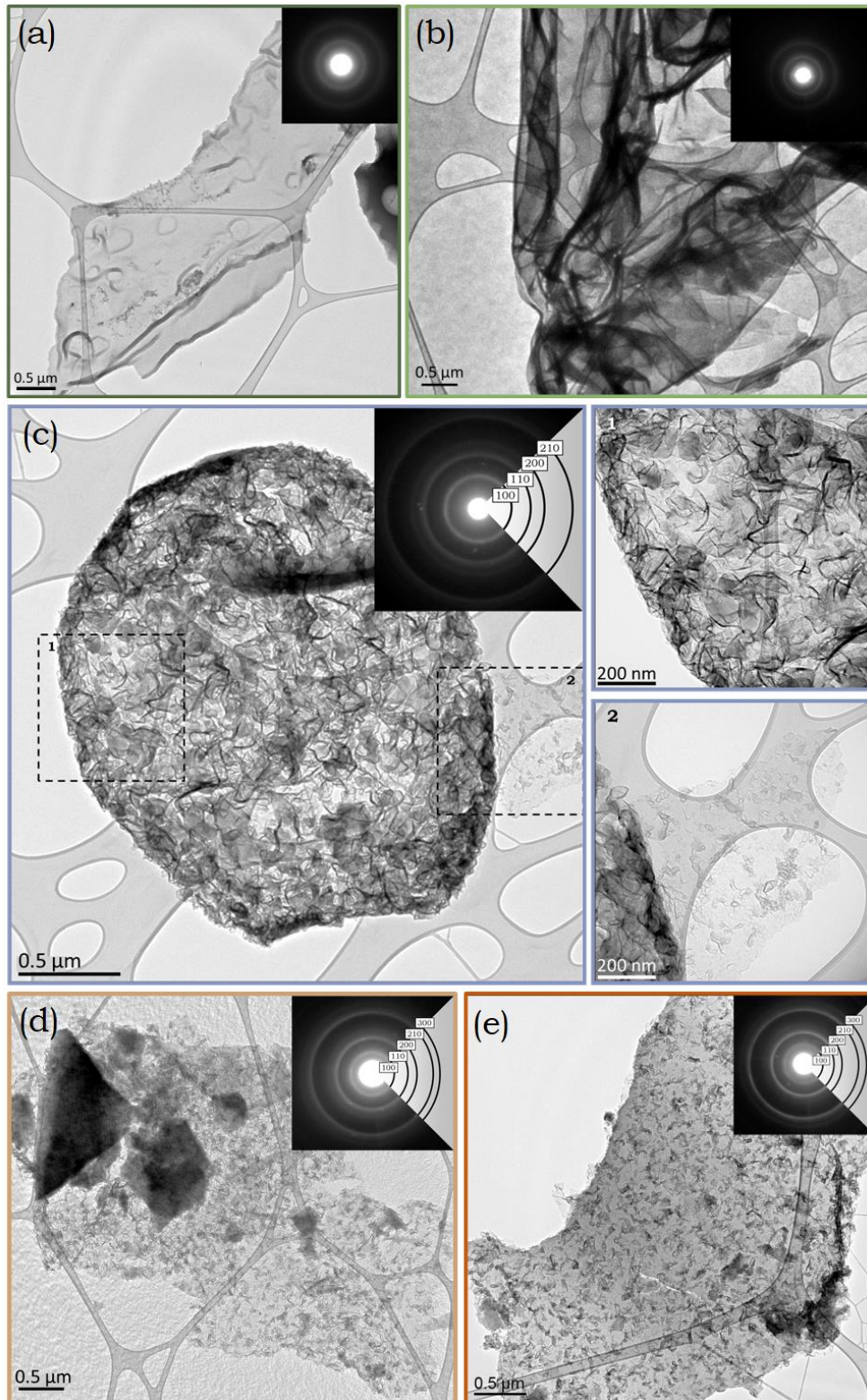


Figure 57 : micrographies en champ clair et clichés de diffraction électronique des échantillons pyrolysés à 750°C (a), 800°C (b), 850°C (c), 875°C (d) et (e) 900°C. Reproduit à partir de la référence [156].

A 850°C (figure 57c), des particules possédant une structure tridimensionnelle et de forme arrondie constituées de multiples couches minces et froissées sont observées. Le cliché de diffraction présente les caractéristiques d'un matériau carboné polycristallin, correspondant à l'empilement de couches de

graphène désorientées. Les particules sont polycristallines, ce qui est un point important à noter car elles ont un fort impact sur la conductivité électrique et la stabilité chimique au cours du temps.

À l'issue de la pyrolyse à 875°C et 900°C (figure 57d et e), la structure froissée comme celle observée à plus basse température est présente dans les deux échantillons mais des fragments de carbone amorphe sont également visibles sur la surface des particules. Les clichés de diffraction présentent des anneaux particulièrement nets, caractéristiques de la bonne cristallinité du matériau. Dans le même temps, une plus grande quantité de matériau est susceptible d'être décomposée par l'apparition de réactions d'oxydation avec les atomes d'oxygène contenus dans le produit solvothermal soumis à la pyrolyse, ce qui entraîne alors des rendements nettement plus faibles. Ces observations suggèrent qu'un compromis doit être trouvé entre bonne cristallinité et décomposition oxydative. Un traitement à 850°C, comme dans le cas de la thèse de Lucie Speyer, semble conduire à un tel compromis.

4.4.2.2 Analyse thermogravimétrique

Les cinq matériaux obtenus à différentes températures de pyrolyse ont été analysés par thermogravimétrie sous air sec pour estimer l'homogénéité de la combustion de la phase carbonée et sa pureté. Les thermogrammes correspondants sont présentés figure 58.

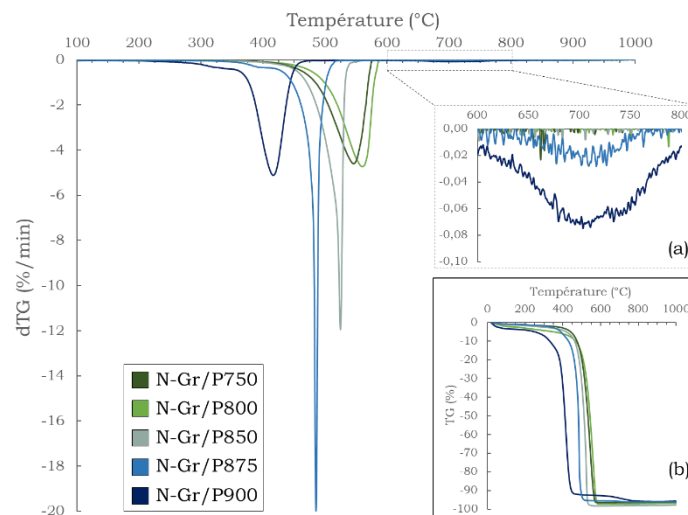


Figure 58 : courbes dTG (air sec, 3°C.min⁻¹) avec la température des échantillons pyrolysés à 750°C, 800°C, 850°C, 875°C et 900°C pendant 4 h ; détail des dTG entre 600-800 °C (a) ; courbes TG correspondantes (b). Reproduit à partir de la référence [156].

Malgré la présence de plusieurs phases carbonées, mises en évidence par microscopie électronique, tous les matériaux présentent une perte de masse principale entre 400°C et 550°C, avec une oxydation en une seule étape. Les échantillons pyrolysés à 875°C et 900°C présentent une deuxième perte de masse plus faible autour de 400°C et 300°C respectivement, attribuée probablement à l'oxydation d'une phase peu ordonnée. L'étude de la largeur à mi-hauteur du pic de dTG permet d'indiquer l'homogénéité des matériaux obtenus : un pic fin étant susceptible d'être lié à l'oxydation d'une seule phase carbonée qu'un pic plus large.

À 1000°C, la perte totale de matière n'atteint pas 100 %. Le nature du résidu, déterminée par DRX, est composée principalement de carbonate de sodium et de quelques particules métalliques contenant du nickel et du fer. Ce carbonate de sodium se décompose progressivement en oxyde de sodium Na₂O et en dioxyde de carbone au-delà de 700°C. Pour l'échantillon obtenu à 900°C, le petit pic à 720 °C observé sur la courbe dTG correspond à la décomposition du carbonate de sodium. À des températures

de pyrolyse inférieures à 850 °C, les particules mal cristallisées peuvent piéger le carbonate de sodium plus facilement et en plus grande quantité que les particules bien cristallisées, ce qui entraîne des quantités de résidus plus élevées.

En considérant les critères d'homogénéité et de pureté, cette étude fine des thermogrammes conduit à déterminer une température de pyrolyse optimale proche de 850 °C.

4.4.2.3 Etude par spectroscopie Raman

Les spectres Raman normalisés pour les échantillons pyrolysés entre 750°C et 900°C sont présentés figure 59. Les échantillons obtenus à 750°C et 800°C présentent des spectres typiques de matériaux très désordonnés, présentant des bandes D et G larges, à 1335 cm⁻¹ et 1595 cm⁻¹ respectivement, ainsi que des bandes de défauts T (1160 cm⁻¹), F (1490 cm⁻¹) et D' (1620 cm⁻¹) intenses. Les zones au-delà de 2000 cm⁻¹ sont caractérisées par un massif large et peu intense centré vers 2800 cm⁻¹.

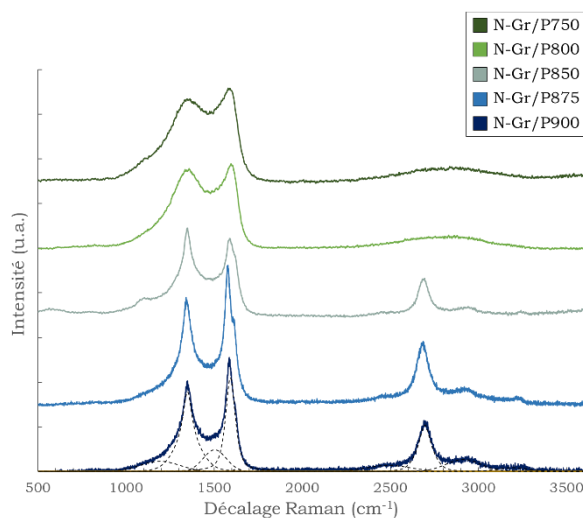


Figure 59 : spectres Raman ($\lambda = 532 \text{ nm}$) des échantillons pyrolysés pendant 4 h entre 750°C et 900°C. Reproduit à partir de la référence [156].

A partir d'une température de pyrolyse de 850 °C et au-delà, les spectres Raman tendent à présenter une diminution notable des bandes de défauts et une augmentation des bandes G et G' couplée à un affinement des bandes D et G. Lorsque la température de pyrolyse augmente, ces nouvelles caractéristiques apparaissent de plus en plus marquées, caractérisant une meilleure cristallisation à haute température.

Le décalage Raman de la bande G vers les plus hauts nombres d'ondes peut être utilisé comme un indicateur d'augmentation de la cristallinité [166] ; le rapport d'intensité de la bande I_D/I_G permet d'évaluer la taille des cristallites L_a dans le plan selon l'équation de Tuinstra et Koenig [37]. Néanmoins, en présence de carbone amorphe, cette équation n'est plus applicable et la cristallinité doit être étudiée par le suivi du rapport I_D/I_G en parallèle avec la largeur à mi-hauteur de la bande G (notée FWHM(G)) [167]. L'étude de ces grandeurs confirme que la température optimale de pyrolyse semble se situer autour de 850 °C, ce qui correspond au meilleur compromis cristallinité/oxydation. Ces résultats permettent de plus de corroborer les mécanismes décrits précédemment sur la formation des structures graphéniques tridimensionnelles.

4.4.2.4 Etude de la physisorption de N_2 à 77 K

Les isothermes d'adsorption de N_2 obtenues à 77 K possèdent des caractéristiques des types I, II et IV, selon les recommandations de l'IUPAC. Elles révèlent la présence de micropores avec une large distribution de taille allant jusqu'à 2,5 nm, de surfaces macroporeuses et non-poreuses et la présence de mésoporosité intergranulaire. Les micropores peuvent être associés à un espace intermédiaire entre deux couches graphéniques, à des replis et des tortuosités, à un possible phénomène d'activation dû à la présence de composés sodiques ou à une fraction de carbone amorphe.

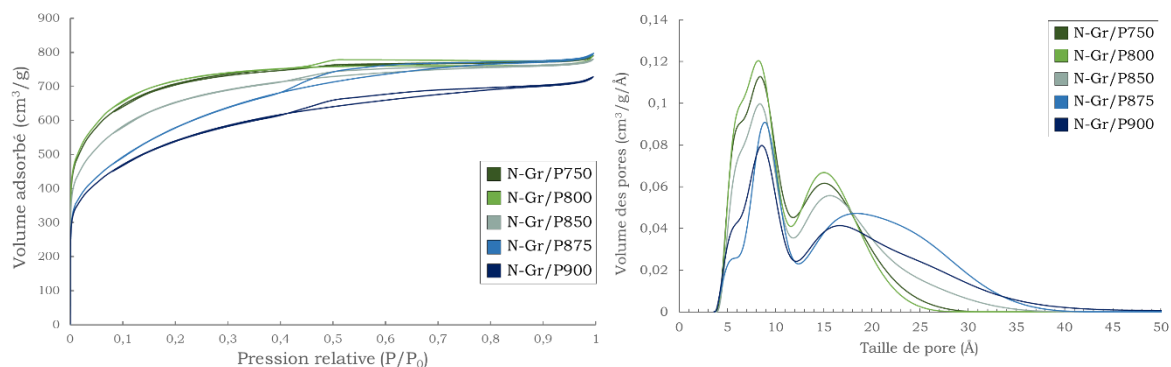


Figure 60 : isothermes d'adsorption (N_2 = 77 K) et distribution de taille des pores des échantillons pyrolysés pendant 4 h entre 750°C et 900°C. Reproduit à partir de la référence [156].

Les surfaces spécifiques calculées à l'aide du modèle BET ainsi que du modèle 2D-NLDFT et les volumes microporeux obtenus à partir du modèle 2D-NLDFT sont présentés dans le tableau 9.

Tableau 9 : surfaces spécifiques et volumes poreux des échantillons pyrolysés entre 750°C et 900°C.

Température de pyrolyse	Surface spécifique BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Surface spécifique 2D-NLDFT ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Volume microporeux ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
750°C	2505	2195	1,12
800°C	2555	2243	1,11
850°C	2329	2006	1,13
875°C	1920	1634	1,13
900°C	1865	1607	1,04

Les surfaces spécifiques et les volumes microporeux diminuent avec l'augmentation de la température de pyrolyse, ce qui peut être attribué à un meilleur ordre d'empilement des couches graphéniques, réduisant ainsi l'espace entre les couches, ou à l'élimination du carbone amorphe comme précédemment mis en évidence. Dans le même temps, le diamètre des pores augmente avec la température de pyrolyse, de même que la gamme de taille s'étend, comme le révèlent les courbes de distribution des tailles de pores données sur la figure 60.

4.4.2.5 Etude par XPS

La composition chimique des échantillons a été étudiée par XPS. Les quantités atomiques de carbone, azote et oxygène ont été déterminées en exploitant les spectres globaux, obtenus pour un balayage en énergie de 0 eV à 1100 eV. Les quantités atomiques correspondant à chaque élément pour chacun des échantillons sont présentées dans le tableau 10. La quantité d'oxygène tend à augmenter lorsque la température de pyrolyse augmente. Ce phénomène est lié d'une part à l'oxydation de la structure

graphénique et d'autre part à la présence de composé du sodium en plus grande quantité à plus haute température. La quantité d'azote ne semble pas être dépendante de la température de pyrolyse et se situe entre 1 et 3 %.

Tableau 10 : quantités atomiques de C, N, O déterminées par XPS.

Température de Pyrolyse (°C)	at. % C	at. % N	at. % O	C/N	C/O
750	93,7	1,0	5,3	93	18
800	91,4	2,3	6,4	41	14
850	91,8	0,9	6,7	100	14
875	92,4	1,2	5,7	78	16
900	85,3	2,6	6,9	33	12

Dans un deuxième temps, nous nous sommes concentrés sur la déconvolution des spectres N_{1s} situé autour de 400 eV pour déterminer les quantités respectives des différentes fonctions azotées (figure 61). L'existence de cinq contributions a été envisagée, à savoir l'azote pyridinique à 398,3 eV, l'azote aminique à 398,9 eV, l'azote pyrrolique à 400,0 eV, l'azote graphitique à 401,04 eV et les oxydes d'azote à 402,4 eV.

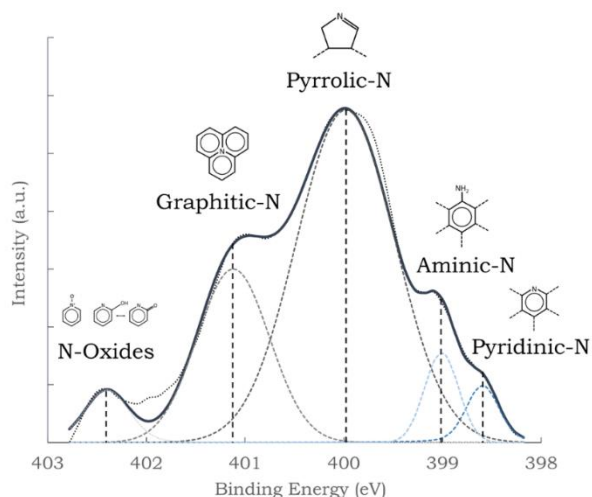


Figure 61 : spectre N_{1s} de l'échantillon pyrolysé à 850°C. Reproduit à partir de la référence [168].

La figure 62 montre les histogrammes de répartition des espèces azotées dans les matériaux. L'échantillon obtenu à 750°C semble présenter un comportement singulier, peut-être en raison de sa plus faible cristallinité. L'azote pyrrolique est l'espèce principale dans tous les échantillons et tend à augmenter avec l'élévation de la température de pyrolyse, de 45 at.% à 800°C jusqu'à 56 at.% à 900°C. Les fonctions azote pyridinique suivent une tendance comparable, de 3 at.% à 800°C jusqu'à 16 at.% à 900°C. Des quantités plus faibles d'azote graphitique ont également été observées pour des températures de pyrolyse plus élevées : ceci pourrait résulter d'une conversion de l'azote graphitique en azote pyrrolique ou pyridinique à la suite de la dégradation de la structure carbonée. La quantité d'azote aminique diminue sensiblement avec l'augmentation de la température de pyrolyse. Ce comportement était attendu en raison de la faible stabilité thermique des fonctions de surface aminiques avec la température.

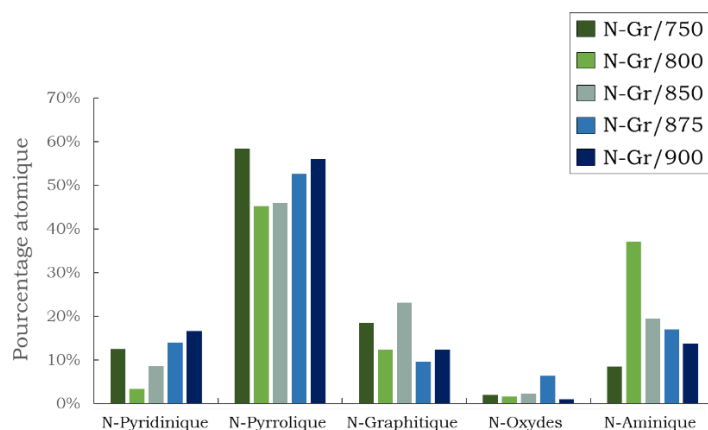


Figure 62 : histogramme de répartition des fonctions azotées pour les échantillons pyrolysés entre 750°C et 900°C. Reproduit à partir de la référence [156].

L'étude de l'influence de la température de pyrolyse sur le produit final a été réalisée dans une gamme allant de 750 °C à 900 °C grâce à diverses techniques de caractérisation multi-échelles. Il a été prouvé que la température de pyrolyse a un impact critique sur les propriétés structurales, microstructurales et chimiques. L'augmentation de la température de pyrolyse tend à augmenter la cristallinité de la phase carbonée et à diminuer la quantité de fonctions azotées de surface mais conduit à une plus grande quantité de carbonate de sodium qui a un impact négatif sur l'homogénéité, la pureté et contribuent aux réactions d'oxydation. Par conséquent, un compromis doit être trouvé entre ces paramètres pour parvenir à l'élaboration d'un matériau optimal en fonction des propriétés les plus désirées. La température de 850°C semble la plus intéressante, cette température correspond au début de la formation des structures tridimensionnelles, et présente donc l'avantage de fournir un échantillon avec une bonne qualité structurale, sans encore toutefois comporter une teneur en carbonate de sodium trop importante et des empilements de plans d'épaisseur trop grande.

4.4.3 Analyse des propriétés électrocatalytiques

4.4.3.1 Préparation des assemblages membrane électrode

La préparation des électrodes pour mesurer les propriétés électrochimiques des matériaux est réalisée en deux étapes et s'inspire des méthodes utilisées au cours des thèses de N. Hugot et Y. Xia.

Dans un premier temps, une encre est préparée. 16 mg de matériau graphénique dopé sont mélangés à 50 μL d'eau distillée, 20 μL d'une solution de Nafion® et 560 μL d'isopropanol. Le mélange est ensuite agité par un agitateur Vortex à 20 000 rpm pendant 30 s, avant d'être soniqué pendant 15 min. L'encre obtenue (35 μL) est ensuite déposée soigneusement sur un disque de GDL de 8 mm de diamètre (Ion Power, Sigracet 34 BC). Cette couche permet d'obtenir une concentration en catalyseur sur la GDL de 1,77 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les électrodes préparées sont finalement séchées pendant 4 heures dans une étuve à 50°C. L'épaisseur du dépôt a été estimée à environ 18 μm , en considérant une densité globale pour le matériau proche de 1, correspondant à une porosité de l'ordre de 50 %.

Les assemblages membrane électrodes (AME) ont été préparés en assemblant une membrane Nafion® de 40 x 35 mm, une électrode de diffusion des gaz (GDE) commerciale contenant un catalyseur supporté à base de platine (20 wt.%) de 30 x 25 mm constituant l'anode et une GDL de 30 x 25 mm dans laquelle est insérée le disque préparé précédemment constituant la cathode. Les AME sont ensuite pressés et chauffés pendant 4 minutes à 100°C. Le résultat est présenté figure 63.

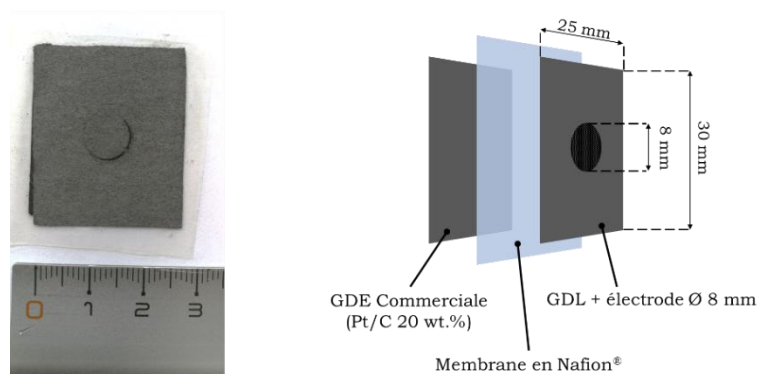


Figure 63 : photographie d'un AME et schéma de principe de l'AME. Reproduit à partir de la référence [156].

Les AME préparés sont ensuite insérés dans une pile à combustible Paxitech de 5 cm² et les essais ont été réalisés à température ambiante. La pile est utilisée sous flux d'H₂ sec et d'air humidifié à des débits de 50 mL.min⁻¹ et 100 mL.min⁻¹ respectivement. Les valeurs de tension de cellule sont mesurées au cours d'essai de 30 minutes à une densité de courant donnée. Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique galvanostatique (GEIS) ont été effectuées à ce niveau de densité de courant dans la gamme de fréquence 100 mHz – 100 kHz pour permettre de retirer des informations aussi bien du côté anodique que cathodique de la cellule.

4.4.3.2 Influence des conditions de pyrolyse

Il est intéressant de noter que pour tous les matériaux analysés en GEIS, la résistance ohmique R_{cell} , est très faible, autour de 0,1 Ω. Cette donnée permet de confirmer le bon fonctionnement de l'assemblage et des composants qui constituent la PEMFC. Par ailleurs, la densité de courant de fuite se situe autour de 10⁻² mA.cm⁻² pour tous les échantillons.

Une étude préliminaire a été effectuée sur un matériau graphénique non dopé préparé au cours de la thèse de Lucie Speyer. La densité de puissance maximale a été mesurée à environ 0,05 mW.cm⁻², la tension de cellule étant proche de 0,74 V à $i = 0$ mA.cm⁻² chutant rapidement pour atteindre 0,03 V à $i = 0,8$ mA.cm⁻². Cet échantillon permet de démontrer l'influence de l'insertion des atomes d'azote dans le réseau graphénique sur l'activité catalytique. Les performances catalytiques des matériaux élaborés ont été étudiées en fonction de la température de pyrolyse. La figure 64 montre les variations de tensions de cellule et de densités de puissance en fonction de la densité de courant.

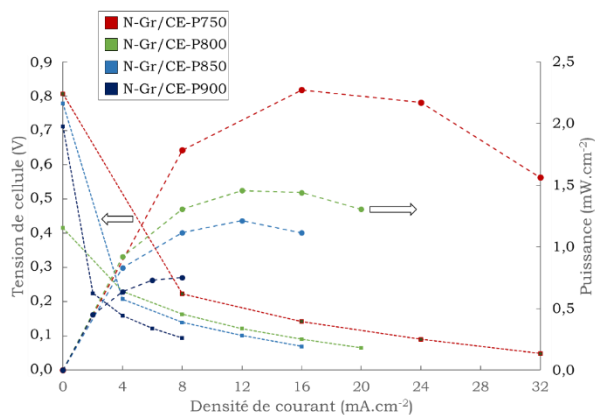


Figure 64 : évolution de la tension de cellule et de la densité de puissance électrique avec la densité de courant en fonction de la température de pyrolyse. Reproduit à partir de la référence [156].

Les tensions de cellule sont généralement inférieures à 500 mV, sauf à densité de courant nulle. Dans la plupart des cas, le terme prépondérant dans l'écart entre tension à vide et tension à densité de courant i est la valeur absolue de la surtension cathodique. Celle-ci est très élevée. Les performances les plus élevées sont obtenues avec les matériaux pyrolysés aux températures les plus basses. L'échantillon obtenu après une pyrolyse à 750°C semble être le plus prometteur avec une densité de puissance maximale proche de 2,3 mW.cm⁻² et tolérant une densité de courant supérieure à 30 mA.cm⁻². La densité de puissance maximale est 46 fois supérieure à celle du matériau non dopé.

Les valeurs de densité de courant d'échange i_0 (figure 65a) sont en accord avec les performances des cellules, variant de 2.10⁻³ mA.cm⁻² pour l'échantillon pyrolysé à 750°C, à 4.10⁻⁵ mA.cm⁻² pour l'échantillon pyrolysé à 900°C. Cette diminution exprime une forte baisse de réactivité des matériaux avec l'élévation de la température de pyrolyse. Plusieurs caractéristiques pourraient être à l'origine de cette évolution, comme la quantité d'azote, la surface spécifique, la cristallinité ou encore la teneur en oxygène.

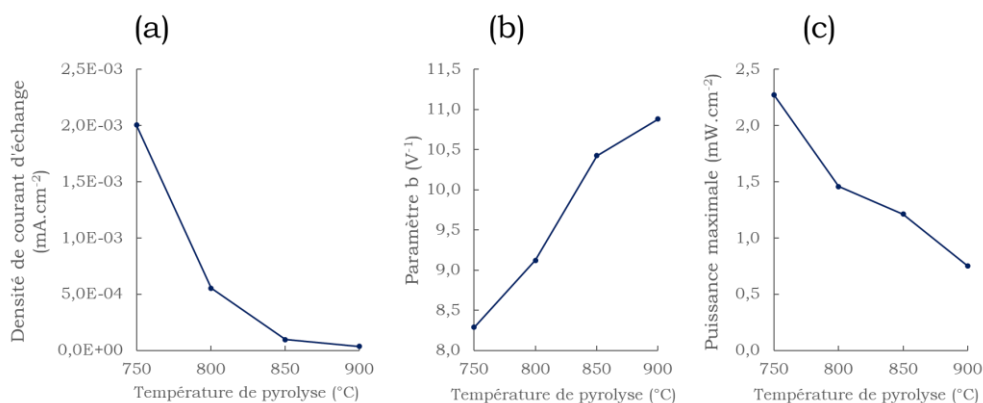


Figure 65 : évolution de la densité de courant d'échange (a), du paramètre b (b) et de la densité de puissance maximale (c) avec la température de pyrolyse. Reproduit à partir de la référence [156].

Le paramètre de Tafel b est une fonction croissante de la température de pyrolyse (figure 65b). Ainsi les paramètres cinétiques i_0 et b suivent des variations opposées avec la température de pyrolyse, le paramètre b atténuant l'effet très fort des valeurs i_0 . La densité de puissance électrique générée par la PEMFC augmente avec la diminution de la température de pyrolyse (figure 65c). Cette observation est en accord avec le comportement de la densité de courant d'échange, celle-ci montrant une amélioration de la réactivité des catalyseurs selon la même tendance.

Par ailleurs, les valeurs de b correspondent à des pentes de Tafel variant de 277 à 213 mV/décade, valeurs environ deux fois supérieures à celles habituellement admises pour la réduction de l'oxygène sur des surfaces de platine en milieu acide, idéalement proches de 118 mV/décade à 25°C. Cette forte différence peut provenir du mécanisme de réduction de l'oxygène ou de la nature très différente des sites catalytiques ; néanmoins Liu *et al.* [169] rapportent une pente de Tafel de 120 mV/décade pour la réduction de l'oxygène dissous dans 0,1 M d'HClO₄ sur du graphène dopé à l'azote. Le contrôle du transfert de masse à partir du transfert de dioxygène dans la couche catalytique pourrait fournir une autre explication : lorsque la diffusion devient l'étape limitante, la pente de Tafel est doublée par rapport à celle calculée sans contrôle de diffusion [170, 171]. À température ambiante, la pente de Tafel théorique sur des surfaces de Pt sous contrôle du transfert de masse serait d'environ 236 mV/décade. L'amélioration de la préparation de l'AME, notamment par une couche catalytique plus fine et plus régulière, peut permettre d'améliorer substantiellement les performances de la cathode en limitant le contrôle du transfert de masse.

4.4.3.3 Corrélation avec les propriétés physicochimiques

Au cours de ces travaux, nous avons tenté d'établir des liens entre les propriétés électrochimiques des matériaux graphéniques et d'autres de leurs propriétés telles que leur texture, leur cristallinité ou leur composition chimique, ce qui a conduit à l'identification de :

- Corrélation avec les propriétés texturales

Si l'évolution de la densité de puissance maximale permise par un matériau apparaît corrélée à sa surface spécifique (figure 66), les données correspondant à l'échantillon pyrolysé à 750°C divergent. Byambasuren *et al.* [172] ont montré que dans le cas de matériaux carbonés mésoporeux dopés en fer, les pores plus petits permettraient des taux de transfert de masse plus élevés en raison de la surface spécifique plus importante, et donc de plus grandes performances. Néanmoins, dans leurs matériaux, les pores sont nettement plus larges (> 4 nm) pour lesquels la diffusion de gaz peut être plus efficace.

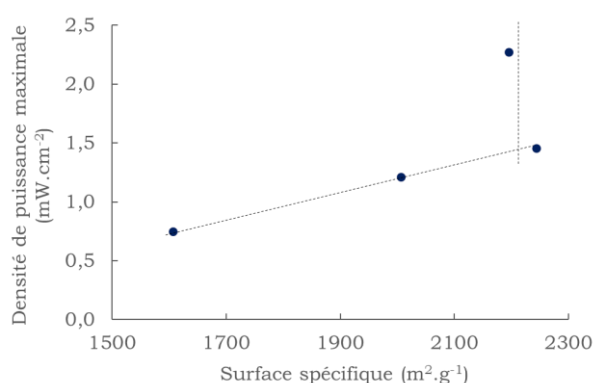


Figure 66 : évolution de la densité de puissance en fonction de la surface spécifique. Reproduit à partir de la référence [156].

Une hypothèse peut être avancée pour expliquer les résultats obtenus : en dessous d'une certaine surface spécifique, entre 1500 m².g⁻¹ et 2000 m².g⁻¹, l'augmentation de la surface spécifique s'accompagne d'un accroissement du nombre de sites actifs disponibles pour l'ORR. En revanche, au-delà de 2000 m².g⁻¹, les performances catalytiques sont plus faiblement impactées par l'évolution de la surface spécifique car les surfaces nouvellement formées ne sont pas, ou difficilement, accessibles aux réactifs, par exemple par l'ajout de pores de trop petite taille. Cependant, les tentatives d'interprétation des données de la figure 66 n'expliquent pas la performance significativement plus élevée de l'échantillon obtenu après une pyrolyse à 750°C, les effets d'autres facteurs doivent donc être étudiés.

- Corrélation avec la cristallinité

La cristallinité des matériaux graphéniques est un paramètre difficile à quantifier. Néanmoins, l'analyse par spectroscopie Raman peut fournir des tendances générales sur cette propriété. La figure 67a rapporte la variation de la densité de puissance maximale avec l'intensité des bandes de défauts D', T et F. Des lignes de tendance ont été ajoutées dans la figure pour des raisons de clarté. L'augmentation de l'intensité des bandes de défauts va de pair avec une augmentation de la performance catalytique des AME. Cette tendance pourrait s'expliquer par une plus grande réactivité des régions amorphes ou par une augmentation de la tortuosité à l'intérieur des matériaux carbonés, les atomes de carbone sp³ perturbant la linéarité des feuilles de carbone sp² en raison de l'angle différent entre les atomes. Ce résultat était inattendu, notamment du fait de la conductivité électrique très inférieure des phases carbonées amorphes par rapport à celle des phases cristallisées.

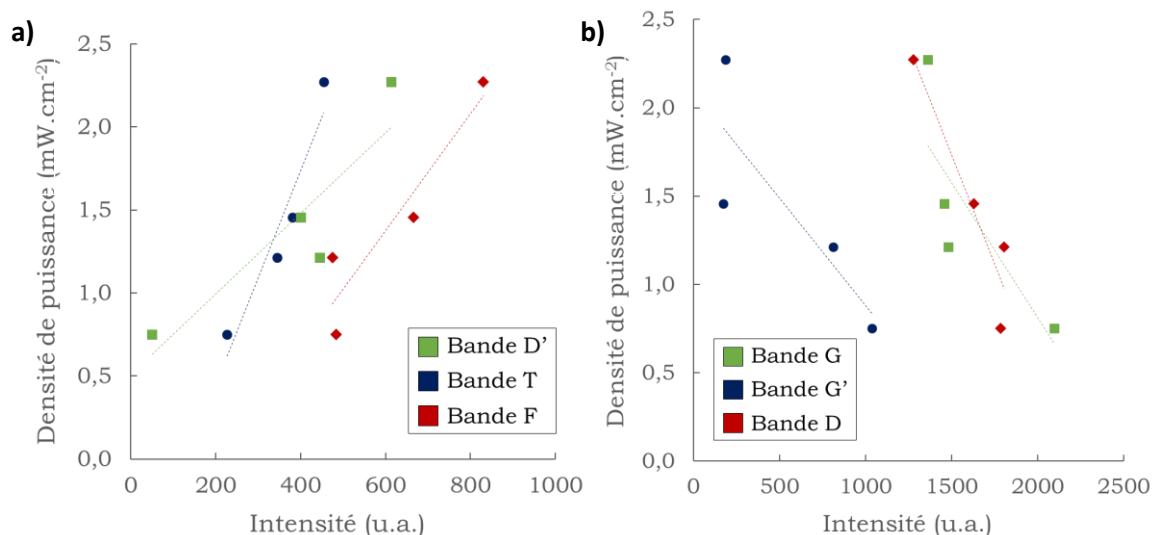


Figure 67 : évolution de la densité de puissance maximale avec l'intensité mesurée des bandes caractéristiques des matériaux carbonés. Reproduit à partir de la référence [156].

Ces observations tendent à être confirmées par l'évolution des intensités des bandes G et G', liées à la présence d'atomes de carbone sp^2 et d'un ordre dans le réseau de graphène (figure 67b). Les densités de puissance maximales sont mesurées pour des intensités minimales des bandes G et G', confirmant que les fractions de carbone amorphe peuvent augmenter les propriétés catalytiques. Selon Jiang *et al.* [158], les défauts intrinsèques du carbone ont une activité significative pour l'ORR, en fonction de leurs structures électroniques. Les défauts de type pentagone et zigzag présentent la plus grande activité d'un point de vue thermodynamique.

- Corrélation avec la composition chimique

La composition chimique des matériaux élaborés est également un paramètre important à prendre en compte dans l'examen des propriétés électrochimiques. Les quantités atomiques d'atomes de carbone, d'azote et d'oxygène mesurées par XPS sont présentées dans la figure 68. La densité de puissance est clairement corrélée avec la quantité atomique d'oxygène dans les échantillons, la densité de puissance la plus élevée étant mesurée pour la plus faible quantité d'oxygène, à savoir l'échantillon pyrolysé à 750°C.

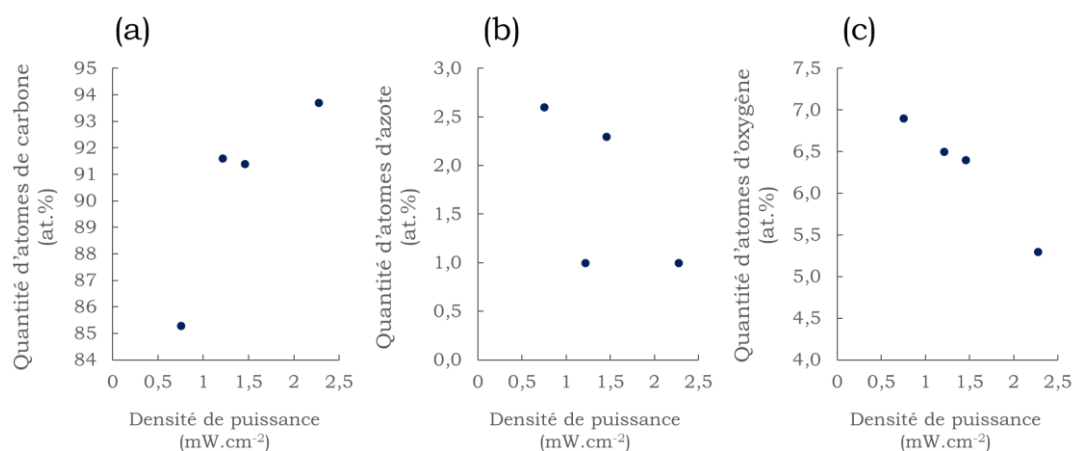


Figure 68 : Evolution des quantités atomiques de carbone (a), azote (b) et oxygène (c) mesurées par XPS en fonction de la densité de puissance. Reproduit à partir de la référence [156].

Cette observation montre que les groupes contenant de l'oxygène ont une influence néfaste sur l'ORR. L'évolution de la densité de puissance tend également à suivre la concentration en atomes de carbone. Il semble logique de lier l'augmentation des atomes de carbone à une augmentation du nombre de sites actifs, ce qui se traduit par des performances plus élevées pour l'AME.

D'autre part, la quantité atomique d'azote ne semble pas avoir une influence claire sur la densité de puissance mesurée. Dans le domaine étudié, allant de 0,8 à 2,3 at.%, les taux de dopage élevés n'apparaissent pas comme une nécessité pour permettre de bonnes propriétés catalytiques. Cependant, il faut noter que la présence d'atomes d'azote à l'intérieur du réseau graphénique est nécessaire pour observer une activité catalytique significative puisque le matériau graphénique sans azote ne présente qu'une activité extrêmement faible. Le suivi des quantités des différentes fonctions azotées en fonction de la densité de puissance ne révèle pas de corrélation. Ce paramètre évolue avec la teneur en oxygène et la densité de défauts dans le réseau carboné ce qui rend difficile toute interprétation.

Même si l'activité catalytique des matériaux graphéniques dopés à l'azote dans les piles à combustible acides reste bien inférieure à celle des catalyseurs commerciaux à base de Pt, plusieurs voies d'amélioration ont été identifiées. Les performances électrochimiques pourraient être liées aux propriétés texturales des matériaux puisque ceux qui présentent les plus grandes surfaces possèdent la plus grande quantité de sites actifs. Les défauts structuraux dans le réseau graphénique semblent jouer un rôle important dans les propriétés catalytiques, même si leur nature exacte reste à découvrir. Le dopage à l'azote s'est révélé nécessaire pour faire ressortir les propriétés catalytiques, bien que sa quantité ne semble pas avoir d'influence claire sur les performances. D'autre part, les groupements oxygénés ont une influence néfaste sur la réaction de réduction de l'oxygène. La réduction chimique des matériaux par l'hydrazine ou l'ammoniac - similaire dans son principe à la réduction de l'oxyde de graphène - pourrait être utilisée pour améliorer ce paramètre, et augmenter la quantité d'azote. Par ailleurs, le protocole de préparation des AME pourrait être grandement amélioré, avec des couches de catalyseur plus fines mais plus régulières, et une dispersion plus efficace du Nafion® sur le catalyseur pour réduire l'importance du contrôle de la diffusion interne de l'oxygène, ce qui permettrait d'obtenir des valeurs du paramètre b plus importantes, puis une densité de puissance plus élevée.

5 Dégradation d'électrolytes au contact de matériaux d'électrode positive de batterie Li-ion

5.1 Contexte des recherches et démarches expérimentales

En 2014, mon équipe de recherche a initié une nouvelle thématique de recherche, qui concerne l'étude de la dégradation thermique d'électrolytes de batteries lithium-ion au contact de matériaux d'électrode positive. Cette initiative s'appuie sur les compétences de l'équipe sur l'étude par spectrométrie de masse du vieillissement des supercondensateurs [173]. Elle a permis de mettre en place une collaboration avec la société Renault et s'est traduit par un contrat de recherche CIFRE dans le cadre du doctorat de Bertrand Gaulupeau (soutenance le 11/07/2017). L'objectif principal était de caractériser la nature des gaz émis aux premiers instants d'un emballement thermique. Si je n'ai pas dirigé cette thèse, j'ai néanmoins participé à l'encadrement du doctorant : mise au point de dispositifs innovants, interprétation et discussion des résultats. Ces travaux de recherche ont conduit à 1 publication (P19), 2 communications orales (O20 – ON13) et 1 communication par affiche (A7). Compte tenu des thématiques de recherche de l'équipe, ce travail a constitué une véritable prise de risque.

Les batteries lithium-ion sont aujourd’hui impliquées dans la transition énergétique en raison de leur densité énergétique plus importante que les autres technologies de stockage. Elles sont notamment utilisées dans les infrastructures à grande échelle et intégrée dans les véhicules électriques [174]. Dans ce dernier cas, les fortes densités de puissance et d’énergie mises en jeu nécessitent une attention particulière sur la sécurité de ces systèmes. De nombreux articles de la littérature traitent du comportement de l’interface solide entre l’électrolyte et l’électrode négative (SEI) ; en effet, la rupture de la SEI, qui expose l’électrode négative à l’électrolyte, conduit à sa réduction (solvant et sel de lithium) et à des réactions exothermiques locales, ce qui peut conduire à un emballement thermique [175]. Un tel incident doit être considéré avec attention car il peut générer différentes espèces gazeuses (hydrocarbures, monoxyde de carbone, molécules fluoro-organiques, etc) [176]. Si de nombreux articles ont été publiés concernant le comportement thermique de l’électrolyte seul [177, 178] ou en contact avec le matériau d’électrode négative, seuls quelques travaux traitent des phénomènes se produisant entre l’électrolyte et le matériau d’électrode positive en cas d’élévation de température [179, 180]. Il est néanmoins primordial de s’intéresser à la nature des produits de dégradation. Dans ce domaine, Hamami *et al.* [181] indiquent que, dans des conditions correspondant à un début d’emballement thermique (240°C), le matériau d’électrode positive LiCoO_2 mis au contact d’un électrolyte constitué de carbonate d’éthylène (EC) comme solvant et de sel LiPF_6 , catalyse la formation de produits de dégradation gazeux dont certains (organo-fluorés) sont toxiques. Néanmoins, aucun mécanisme de dégradation n’est proposé.

Au cours de notre étude, nous avons décidé de nous concentrer sur un électrolyte de référence simplifié (EC- LiPF_6 1M), le but étant de développer une technique *in situ* capable de sonder la dégradation de l’électrolyte dans des conditions thermiques abusives. L’influence de différents matériaux d’électrode positive (LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , LiFePO_4) ainsi que la présence ou l’absence de traces d’eau ont été évaluées.

5.2 Protocole expérimental

En boîte à gants, les différentes poudres électro-actives sont transférées dans des ampoules en verre pour être dégazées sous vide secondaire dynamique, afin de disposer de poudres exemptes de toute trace d’eau. Toujours à l’abri de l’air, l’électrolyte de référence EC- LiPF_6 1M est préparé, puis le matériau d’électrode est ajouté. Le mélange obtenu est transféré dans un réacteur (figure 69) permettant de réaliser *in situ* l’analyse de la nature des gaz formés lors du chauffage à 240°C ($v_{\text{chauffe}} = 30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) pour une durée d’expérience de 100 minutes. L’analyse qualitative des gaz émis est effectuée par spectrométrie de masse.

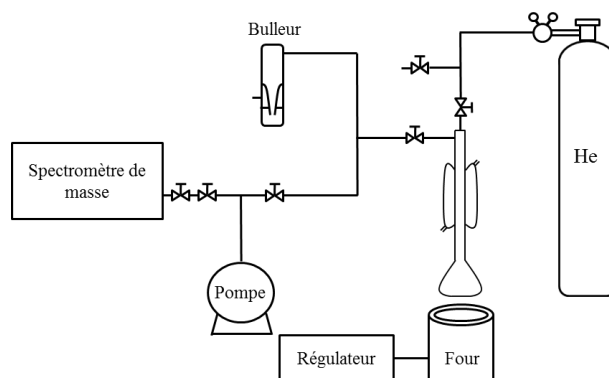


Figure 69 : représentation schématique du dispositif d'analyse de gaz en temps réel par spectrométrie de masse. Reproduit à partir de la référence [182].

Lorsque cela a été possible, des mesures *ex situ* par RMN ont également été effectuées afin de confirmer la présence de certains des produits de dégradation.

5.3 Etude du système EC-LiPF₆

La dégradation du sel de lithium a pu être montrée grâce à la détection des fragments F⁺, HF⁺, PF₂⁺, OPF₂⁺ et OPF₃⁺ par spectrométrie de masse (figure 70). La détection de ces fragments est liée à la thermolyse de LiPF₆ en PF₅ et LiF, et à leur hydrolyse en OPF₃, LiF et HF.

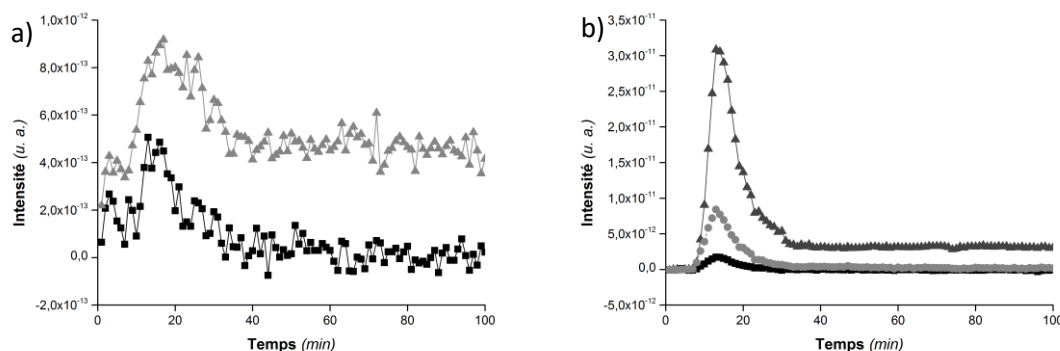


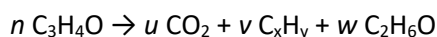
Figure 70 : évolution des fragments caractéristiques en fonction du temps

a) de la molécule de HF : F⁺ (■) et HF⁺ (▲) (respectivement les canaux 19 et 20)

b) de la molécule de OPF₃ : PF₂⁺ (■), OPF₂⁺ (▲), OPF₃⁺ (●) (respectivement les canaux 69, 85, 104). Reproduit à partir de la référence [182].

Après un maximum de volatilisation pendant les 15 premières minutes de chauffage (thermalisation du réacteur à 240°C), plus aucun produit fluoré n'est détecté. La détection de ces espèces signifie que même en conditions sèches, une hydrolyse a lieu en raison de traces d'eau (provenant du flux d'hélium ou du solvant).

La dégradation thermique du solvant conduit à différents produits de décomposition détectés par spectrométrie de masse. Des gaz légers sont détectés et attribués au CO₂, à l'éther de diméthyle et aux hydrocarbures CH₄ et C_xH_y. Ces gaz proviennent de la décomposition directe du solvant (EC) suivant la voie de réaction :



Tous ces produits apparaissent consécutivement à la thermalisation du réacteur et à la génération d'OPF₃ et de HF. Ils présentent un maximum d'intensité enregistré vers 20 minutes avant de diminuer, mais restent présents avec une faible intensité jusqu'à la fin de l'expérience.

Une autre information intéressante provenant de l'analyse *in situ* est la forte intensité des signaux due aux différents fragments de la molécule de CO₂. Cela semble indiquer que d'autres composés se décomposent en CO₂. Campion *et al.* ont montré qu'un mécanisme de polymérisation se produit pendant la dégradation thermique du mélange EC-LiPF₆ [183]. Ce mécanisme est une réaction entre OPF₃ et EC qui produit des polymères fluoro-phosphatés [OPF₂(OCH₂CH₂)_nF] accompagnés à chaque étape par la perte d'une molécule de CO₂ comme décrit dans le Schéma 1.

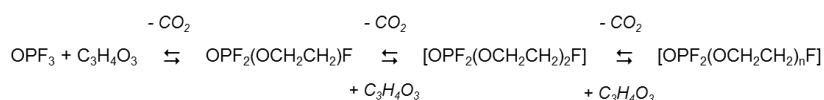


Schéma 1 : mécanisme de polymérisation du carbonate d'éthylène proposé par Campion *et al.* [183].

Le mécanisme mentionné ci-dessus est en accord avec notre étude car une grande quantité de CO_2 est détectée et ces polymères ont été mis en évidence par RMN ^{19}F *ex situ*.

5.4 Influence des matériaux d'électrode positive sur la dégradation de l'électrolyte

Considérant les travaux de Hammami *et al.* [181] qui affirment que le rendement des composés fluoro-organiques dépend de la présence de LiCoO_2 dans l'électrolyte EC- LiPF_6 , nous nous sommes intéressés à l'influence du matériau cathodique sur les modes de dégradation de ces milieux complexes. Cette étude s'est focalisée sur les composés lamellaires LiCoO_2 et $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, sur le spinelle LiMn_2O_4 et sur l'olivine LiFePO_4 recouverte d'une couche de carbone. Le matériau cathodique est ajouté à l'électrolyte chauffé à 240°C , et la décomposition est suivie grâce à l'évolution du CO_2 (figure 71) car il peut être considéré comme un témoin de la dégradation de EC.

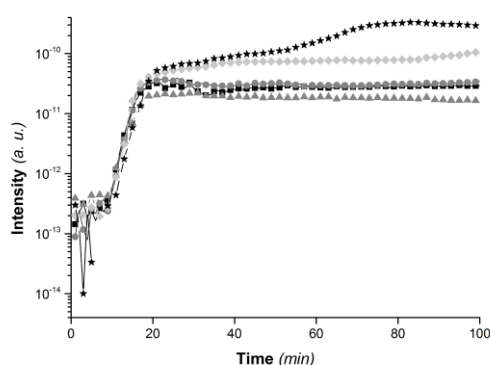


Figure 71 : évolution logarithmique du fragment CO_2^+ (canal 44) caractéristique du CO_2 de l'électrolyte seul (■), avec LCO (●), NMC (▲), LMO (◆) et LFP (★). Reproduit à partir de la référence [182].

L'évolution de l'émission de CO_2 est similaire dans le cas de l'électrolyte seul et en présence des matériaux lamellaires LiCoO_2 et $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. En revanche, l'ajout de LiMn_2O_4 conduit à une augmentation de la quantité détectée de CO_2 attribuée à la combustion de l'EC en CO_2 , LiMn_2O_4 étant connu pour libérer une quantité significative de dioxygène [184]. En revanche, l'ajout de LiFePO_4 conduit à une production de CO_2 plus importante. Bien que le LiFePO_4 soit reconnu pour sa bonne stabilité thermique, les conditions abusives utilisées ici suggèrent que le matériau est plus vulnérable [185]. Par ailleurs, une éventuelle dégradation du revêtement de carbone pourrait aussi générer du CO_2 supplémentaire.

Les molécules C_xH_y , CO/CO_2 , éther de diméthyle $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, HF et OPF_3 sont systématiquement détectées mais les matériaux cathodiques ne présentent pas d'effet catalytique sur les réactions de dégradation. Dans tous les cas, aucune molécule fluoro-organique n'est détectée.

5.5 Influence de l'eau sur la dégradation de l'électrolyte

Contrairement à celle de Hammami *et al.* [181], notre étude ne montre pas la formation de composés fluoro-organiques lors de la dégradation de l'électrolyte en présence de LiCoO_2 . Néanmoins Bergmann *et al.* [186] montrent qu'une étape d'hydrolyse est nécessaire. L'influence de la présence d'eau dans l'électrolyte a donc été étudié. Lorsqu'un tel mélange est chauffé, une première indication de la réaction d'hydrolyse est la détection des fragments F^+ et HF^+ (figure 72a) avec un ordre de grandeur plus élevé qu'avec l'électrolyte de référence. Une autre information découle de cette mesure : après 40 minutes, le comportement du fragment F^+ diffère. Ceci implique que d'autres espèces fluorées sont formées en conditions humides.

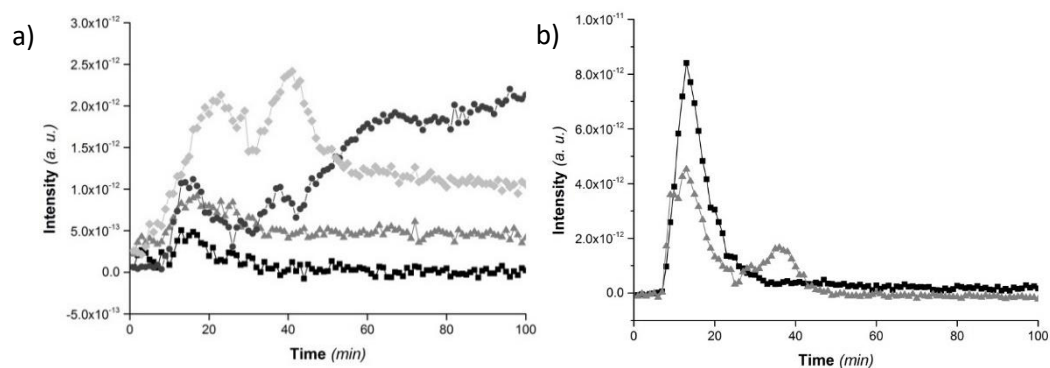


Figure 72 : évolution des fragments caractéristiques en fonction du temps

a) de la molécule de HF : F^+ (■) et HF^+ (▲) du système EC-LiPF₆-F⁺ (●) et HF^+ (◆) du système EC-LiPF₆-H₂O
 b) de la molécule OPF₃ : OPF_3^+ (■) du système EC-LiPF₆-OPF₃⁺ (▲) du système EC-LiPF₆-H₂O. Reproduit à partir de la référence [182].

Il est par ailleurs intéressant de se concentrer sur les signaux enregistrés pour l'ion moléculaire OPF₃⁺ caractéristiques de la molécule OPF₃ en conditions sèches et humides (figure 72b). Il apparaît clairement que la production de OPF₃ est plus importante en conditions sèches. La présence d'eau dans l'électrolyte entraîne une nette diminution de la quantité de OPF₃ au début de l'expérience (20 premières minutes). Cette différence s'explique par l'hydrolyse de OPF₃ qui se produit rapidement, avec une production simultanée de HF, OPF₂OH, OPF(OH)₂ et H₃PO₄. Un second pic d'émission d'OPF₃ est détecté après 30 minutes de dégradation thermique.

La figure 73 permet de suivre la dégradation du carbonate d'éthylène en CO₂. Il apparaît que l'ajout d'eau dans l'électrolyte favorise la dégradation de l'EC, avec une émission de CO₂ beaucoup plus importante qu'en condition sèche (l'intensité maximale est atteinte vers 40 minutes).

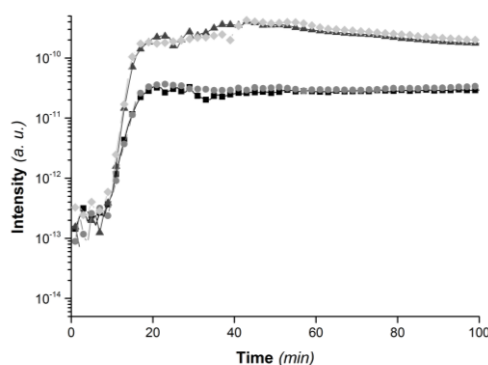


Figure 73 : évolution logarithmique du fragment CO_2^+ (canal 44) caractéristique du CO₂ de l'électrolyte seul (■), de l'électrolyte avec de l'eau (▲), de l'électrolyte avec LiCoO₂ (●), de l'électrolyte avec LiCoO₂ et eau (◆). Reproduit à partir de la référence [182].

Si l'eau modifie cette dégradation de l'électrolyte, ce n'est pas le cas de LiCoO₂ (quantités équivalentes de CO₂ émises). Cet effet neutre du matériau d'électrode positive en conditions sèches ou humides sur l'émission de CO₂ est systématique. La décomposition de l'électrolyte à 240°C en présence d'eau a permis de mettre en évidence une autre molécule comme produit potentiel de dégradation : le 2-fluoroéthanol. L'impact des matériaux sur la génération de 2-fluoroéthanol a été étudié et les résultats obtenus avec LiCoO₂, LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂, LiMn₂O₄ et LiFePO₄ en conditions sèches et humides sont présentés figure 74.

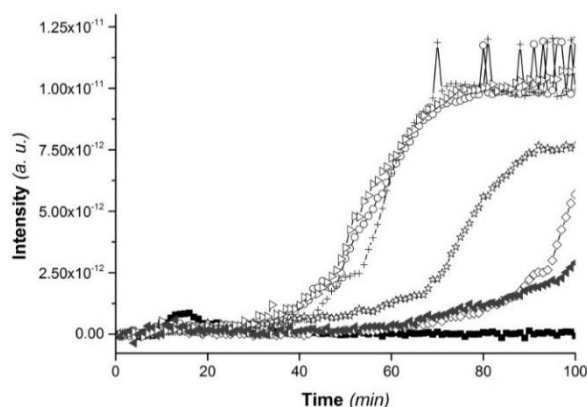


Figure 74 : évolution du fragment CH₂OH⁺ (canal 31) caractéristique du 2-fluoroéthanol du système EC-LiPF₆ (■), EC-LiPF₆-H₂O (○), LiCoO₂-H₂O(+), LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂-H₂O (◇), LiMn₂O₄-H₂O (*), LiFePO₄ (◀), LiFePO₄-H₂O (▷). Reproduit à partir de la référence [182].

En ce qui concerne l'électrolyte de référence la présence d'eau est nécessaire pour générer cette molécule : la contribution du fragment CH₂OH⁺ augmente significativement à partir de 40 minutes pour atteindre un maximum après 70 minutes, puis reste stable. Cela signifie que la formation du 2-fluoroéthanol est possible uniquement en présence d'eau. En conditions sèches et en présence de LiFePO₄ une légère augmentation du fragment CH₂OH⁺ est observée. En présence d'eau, chaque matériau réagit différemment. Il est clair que l'ajout de LiCoO₂ ne modifie pas la contribution du fragment CH₂OH⁺ : LiCoO₂ ne joue donc pas un rôle de catalyseur.

LiMn₂O₄ semble ralentir l'émission du 2-fluoroéthanol. Un effet inhibiteur similaire mais plus significatif est également observé dans le cas de LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂. Enfin, LiFePO₄ conduit au même comportement de dégradation qu'en conditions humides. Des mesures *ex situ* de RMN ¹⁹F confirment ces résultats.

6 Caractérisation de surface de nanotubes de carbone purifiés et désassemblés

6.1 Contexte des recherches et démarches expérimentales

Lors de mon arrivée en octobre 2010 à l'Institut Jean Lamour, j'ai pris l'initiative de répondre à un appel à projet Université – Région Lorraine afin de contribuer à équiper mon équipe de recherche d'un dispositif permettant la caractérisation de la texture poreuse des matériaux carbonés par adsorption de gaz (N₂, CO₂). La caractérisation des propriétés texturales (surface accessible, distribution de la taille des pores) des matériaux élaborés dans l'équipe est très importante. Leurs performances dépendent très souvent de ces différents paramètres.

J'ai ainsi pu contribuer dans un premier temps à la caractérisation de surface de nanotubes de carbone monoparois (CNTs) purifiés et désassemblés dans le cadre de la thèse d'Emeline Remy (allocation de recherche ; soutenance le 12/12/2013). Ces travaux avaient pour but d'une part de comprendre les mécanismes mis en jeu lors d'un traitement de purification par le dichlore de CNTs et d'autre part de désassembler les faisceaux de CNTs par intercalation et dispersion dans un solvant adapté. Dans ce cadre, l'utilisation de la volumétrie d'adsorption s'est avérée une technique de choix pour évaluer l'efficacité des différents traitements chimiques. Ces travaux de recherche ont conduit à 2 publications (P12, P16), 8 communications orales (O8, O11, O12, O13, O15 – ON8, ON9, ON10) et 1 communication par affiche (A5).

Les nanotubes de carbone suscitent un vif intérêt en raison de leurs propriétés intrinsèques remarquables. Mais, quel que soit leur mode d'élaboration, ils contiennent des impuretés minérales dérivées des catalyseurs et des impuretés carbonées (carbone amorphe, coques carbonées, plaquettes de graphite, feuillets de graphène, etc). De nombreuses techniques de purification ont été développées permettant une élimination des impuretés minérales mais conduisant à une perte particulièrement importante de nanotubes [187, 188]. Les impuretés minérales, souvent protégées par des coques carbonées difficiles à attaquer [189], des oxydants forts sont utilisés et conduisent à l'endommagement excessif des nanotubes, ainsi qu'à leur fonctionnalisation souvent non souhaitée [190]. Le développement de méthodes de purification alternatives permettant l'élimination des impuretés minérales tout en préservant la qualité structurale des nanotubes apparaissait donc comme primordial.

C'est dans ce contexte que l'équipe a mis au point un traitement de purification s'appuyant sur un traitement thermique sous flux de dichlore [191]. L'idée d'utiliser un tel système trouve son origine dans les traitements industriels de purification des échantillons de graphite naturel. Dans le cadre de cette thèse, un ensemble de techniques de caractérisations (Raman, ATG, DRX, spectroscopie Mössbauer, XPS) que je ne présenterai pas ici a permis de montrer que le procédé de purification de nanotubes monoparois de type HiPco permet l'élimination très importante mais incomplète des particules d'origines métalliques quelle que soit la température de traitement étudiée (950°C, 1050°C et 1150°C) [192]. L'augmentation de la température de traitement permet de rendre le traitement plus efficace. Néanmoins à 1150°C le traitement entraîne un endommagement de la structure des nanotubes avec notamment le greffage modéré de groupements chlorés. Au cours de ces travaux, j'ai porté une attention particulière à l'analyse des surfaces qui a été menée par volumétrie d'adsorption. Cette technique, très sensible aux modifications de surfaces liées aux traitements chimiques a permis de caractériser l'évolution des différentes fractions de surface des échantillons en fonction des traitements mis en œuvre.

6.2 Influence des traitements de purification

Les isothermes d'adsorption de diazote à 77 K obtenues sur les échantillons brut et purifiés sous flux de dichlore à différentes températures sont présentées figure 75.

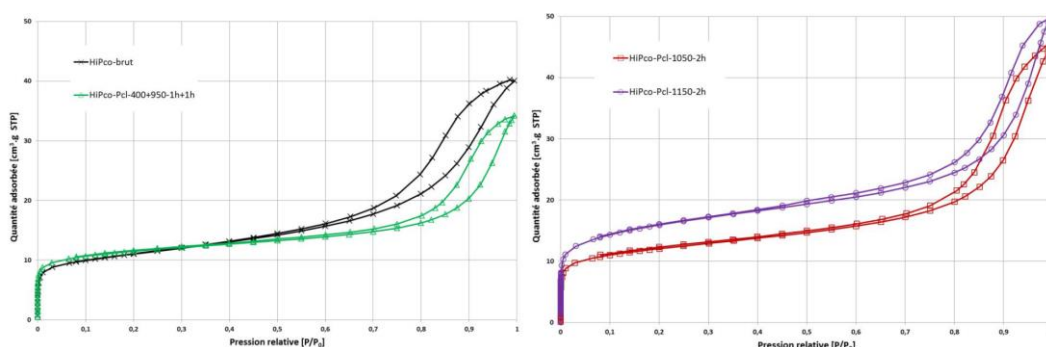


Figure 75 : isothermes d'adsorption-désorption de diazote à 77 K pour l'échantillon brut et les échantillons purifiés. Reproduit à partir de la référence [193].

Les isothermes obtenues ont toute la même allure et sont de type I, II et IV selon la classification IUPAC. La très forte augmentation de la quantité adsorbée aux très faibles pressions relatives provient de la présence de micropores. L'augmentation quasiment linéaire de la quantité adsorbée sur tout le reste

de l'isotherme dénote la présence de surfaces non poreuses ou macroporeuses. L'hystérésis de type H1 caractérise la présence de mésopores.

6.2.1 Surface spécifique

Le tableau 11 regroupe les divers paramètres texturaux de l'échantillon brut et des échantillons purifiés. En 2012, lors de la réalisation de ces travaux, le modèle 2D-NLDFT n'a pas été utilisé pour déterminer ces différents paramètres, le logiciel SAEIUS® n'étant pas disponible à ce moment-là. Ainsi les modèles retenus sont le modèle BET (corrigé par la méthode de Rouquerol) pour déterminer la surface spécifique, le modèle d'Horvath et Kawazoe [194] pour caractériser la microporosité et la méthode de Barret, Joyner et Halenda pour évaluer la mésoporosité [195].

Tableau 11 : Paramètres texturaux pour l'échantillon brut et les échantillons purifiés

Echantillons	HiPco-brut	HiPco-Pcl-400+950-1h+1h	HiPco-Pcl-1050°C-2h	HiPco-Pcl-1150°C-2h
S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{carbone}}^{-1}$)	876	937	965	1256
$V_{\text{microporeux}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{carbone}}^{-1}$)	0,37	0,38	0,40	0,48
$V_{\text{mésoporeux}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{carbone}}^{-1}$)	1,23	0,92	1,34	1,38

Après traitement sous dichlore, la surface spécifique augmente très légèrement. Cette valeur augmente de $61 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et de $89 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ après purification à 950°C et 1050°C respectivement. Ces valeurs sont assez élevées par rapport à ce qui reporté dans la littérature pour ce type de nanotubes. En effet, même après traitement de purification, les valeurs de surface oscillent entre $327 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $861 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [196, 197, 198]. Cependant, les surfaces spécifiques sont généralement calculées en fonction de la masse des échantillons (impuretés catalytiques incluses) et non pas en fonction de la masse de carbone comme dans ce travail. Cette augmentation de la surface spécifique pourrait s'expliquer par l'accessibilité de l'intérieur des coques, devenus possible après élimination des particules catalytiques. Celles-ci sont en effet très souvent entourées d'une coque de carbone après élaboration des nanotubes, le traitement par le dichlore permettant l'élimination des impuretés minérales mais pas celle des impuretés carbonées (figure 76). Un calcul réalisé à partir de différentes données issues des caractérisations a permis d'estimer la surface de ces coques à environ $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

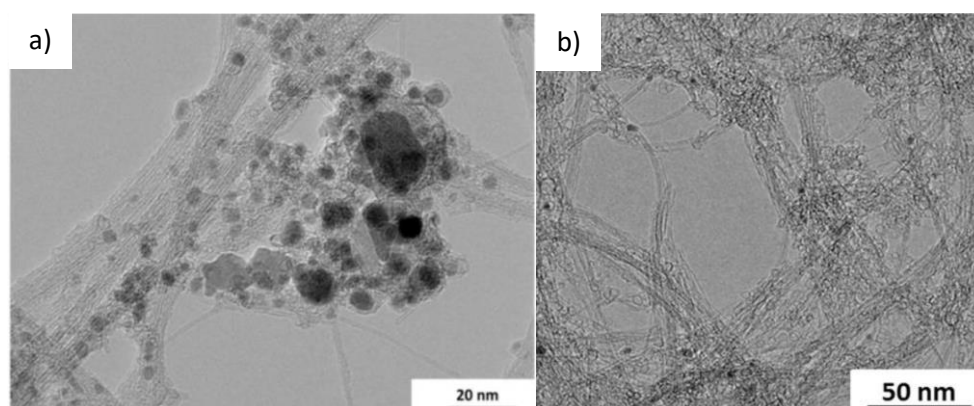


Figure 76 : Image MET d'échantillons de nanotubes monoparois a) bruts b) purifiés pendant 2 h à 1150°C . Reproduit à partir de la référence [193].

La surface spécifique de l'échantillon purifié à 1150°C atteint la valeur de $1256 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ illustrant un comportement singulier. Cette nette augmentation est liée à l'augmentation du volume microporeux.

L'ouverture des coques ne permet pas à elle seule d'expliquer l'augmentation observée. Une dégradation des nanotubes (observée par spectroscopie Raman) et notamment l'ouverture des parois pourraient expliquer cette augmentation de surface [199].

6.2.2 Distribution en tailles des pores

La figure 77 présente la distribution de taille des mésopores et des micropores.

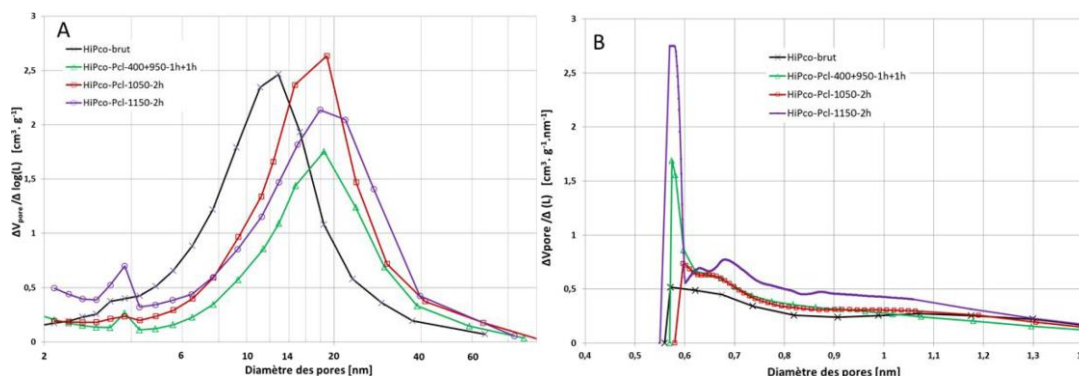


Figure 77 : distribution en taille des pores pour l'échantillon brut et des échantillons purifiés. A : domaine des mésopores - B : domaine des micropores. Reproduit à partir de la référence [193].

Concernant la distribution de taille des mésopores, l'échantillon brut présente un pic principal situé autour de 12 nm. Après purification, quelle que soit la température de réaction, un deuxième pic situé autour de 4 nm apparaît. Celui-ci pourrait être lié à l'ouverture des coques de petit diamètre. Le diamètre principal des mésopores est quant à lui situé autour de 18 nm. Cela pourrait être lié d'une part à l'ouverture des coques de grand diamètre et d'autre part à une réorganisation des faisceaux de nanotubes.

La distribution de taille des micropores montre un pic peu intense autour de 0,58 nm suivi d'une légère bosse centrée sur 1 nm, ce qui est traditionnellement reporté dans la littérature pour ce type de nanotubes [200]. Le traitement par le chlore à 950°C et 1050°C entraîne une augmentation de l'intensité de ce pic et l'apparition d'une bosse centrée sur 0,65 nm. Cette évolution est liée également à une légère augmentation du volume microporeux. L'échantillon purifié à 1150°C présente une distribution en taille significativement différente, avec une nette augmentation du volume microporeux, ce qui pourrait être relié à la dégradation des parois des nanotubes.

6.2.3 Attribution d'une taille de pores à un type de site d'adsorption

Il est particulièrement compliqué d'associer une taille de pores à un type de sites d'adsorption sur un faisceau de nanotubes. Il est généralement admis que les mésopores compris entre 10 et 50 nm correspondent aux sites créés par l'espace entre deux faisceaux de nanotubes de carbones éloignés [201]. Concernant le domaine des micropores, plusieurs auteurs attribuent les pics observés aux alentours de 0,6 nm aux rainures, espace entre deux nanotubes externes adjacents [200, 201]. Les sites interstitiels, espace délimité entre trois nanotubes voisins à l'intérieur d'un faisceau pourraient également contribuer à la microporosité [202, 203]. La bosse observée à 1 nm pourrait correspondre à l'intérieur des canaux centraux des nanotubes. Les différents sites d'adsorption possibles sont présentés figure 78.

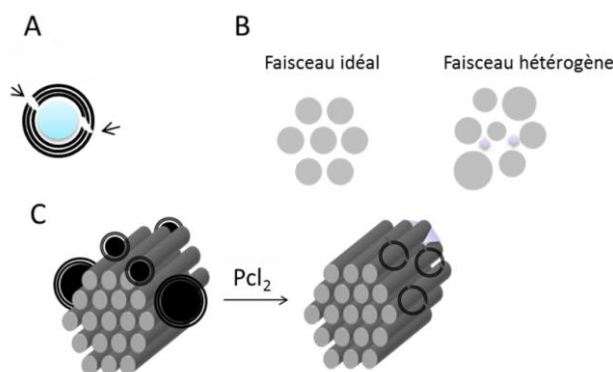


Figure 78 : schéma représentant les différents sites d'adsorption pour des échantillons de nanotubes monoparois bruts et purifiés. Reproduit à partir de la référence [193].

La purification entraîne une augmentation de la surface spécifique qui pourrait être liée, comme évoqué précédemment, à la surface offerte par l'intérieur des coques de carbone vidées de leurs impuretés. La modification de la distribution de taille des mésopores semble confirmer cette hypothèse. L'augmentation de la microporosité au sein des échantillons est plus difficile à interpréter. La première hypothèse pouvant justifier ces observations est l'accessibilité des rainures suite à l'élimination des particules catalytiques résiduelles après purification. Ces particules catalytiques pourraient, avant purification, recouvrir une partie des faisceaux de nanotubes et ainsi limiter l'accès aux pores de petites tailles situés à la périphérie des faisceaux. La deuxième hypothèse est une plus grande accessibilité à certains sites interstitiel dans ce type d'échantillons. Néanmoins, ces hypothèses ne justifient pas à elles seules le comportement singulier de l'échantillon purifié à 1150°C. La dégradation pourrait expliquer le comportement particulier.

La mise en œuvre de l'adsorption de diazote sur des échantillons ayant subi des traitements thermiques sous flux de dichlore, mais également sur des échantillons intercalés-dispersés dans un solvant et mis en forme ensuite (non présentés ici), a permis, en complément des caractérisations citées précédemment, de déterminer leur influence sur la texture poreuse d'un faisceau de nanotubes monoparois et de proposer des mécanismes relatifs à ces traitements. L'ensemble de ces caractérisations souligne la complexité des mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption et les modifications de surfaces après chaque traitement. A l'aide d'une modélisation des mesures de physisorption de krypton il a été possible de confirmer ces résultats et de quantifier l'état de désassemblage des faisceaux. Une nouvelle analyse des données par le modèle 2D-NLDFT reflétant de manière plus fidèle les interactions entre l'azote et les surfaces carbonées permettrait très certainement d'améliorer la compréhension des mécanismes.

7 Elaboration par voies thermochimiques de charbons actifs dérivés de la biomasse

7.1 Contexte des recherches et démarches expérimentales

Grâce à mes compétences acquises dans le domaine de la caractérisation par adsorption de gaz de matériaux carbonés à grande porosité et fort de l'expertise de l'équipe dans la préparation de charbons actifs à partir de la biomasse, j'ai établi au cours de ces dernières années un certain nombre de collaborations internationales ayant conduit tout d'abord à 3 publications avec le Dr. Daoud (P24, P31, P35) puis à la thèse en cotutelle d'Elie Sogbochi (soutenance prévu en automne 2022) dans le cadre d'un projet international entre l'IJL, le LERMAB (site d'Epinal) et l'université d'Abomey-Calavi, Bénin.

La pollution des ressources en eaux de surface et souterraines sont l'impact de l'augmentation de l'industrialisation et de l'urbanisation dans le monde. Plusieurs techniques ont été développées afin d'éliminer les effluents des eaux polluées, comme les traitements électrochimiques [204], la dépollution biologique [205], la coagulation [206], la filtration sur membrane [207], la photocatalyse [208, 209] et l'adsorption [210, 211]. Cependant, certains de ces procédés sont très coûteux (filtration sur membrane), énergivores (traitement électrochimique), consomment des produits chimiques et sont peu efficaces (traitement biologique) [212]. Les techniques d'adsorption sont à l'heure actuelle les plus utilisées en raison de leurs très nombreux avantages : procédé simple et bon marché [213, 214]. Actuellement, plusieurs types d'adsorbants commerciaux existent en particulier les charbons actifs en raison de leurs propriétés remarquables telles qu'une surface spécifique très importante, une texture poreuse développée et leur capacité à adsorber plusieurs composés chimiques [215].

La demande mondiale de charbons actifs augmente de manière significative suite à la forte croissance des marchés chinois et indiens, le coût de ces matériaux suivant par conséquent la même évolution [216]. Ainsi, divers projets de recherche ont été menés afin de produire des charbons bon marché en valorisant des bois en fin de vie tels que des déchets de panneaux de particules [217, 218] et des sous-produits agricoles dont le bois de pin [219], les coques d'arachide [220], les noyaux de dattes [221], les déchets de palmier dattier [222] ou encore les déchets de bambou [223]. La valorisation de ces coproduits de l'agroforesterie, sans générer de polluants, permet de relever le défi d'un développement industriel durable et respectueux de l'environnement. Le *Lophira lanceolata* est une espèce oléagineuse largement répandue en Afrique de l'Ouest, en particulier au Bénin. L'huile de ses graines est exploitée pour ses vertus nutritionnelles. Néanmoins, les coques issues des exploitations ne sont pas valorisées, alors qu'elles représentent 33 % de la masse totale du fruit : la production de 280 litres d'huile génère près d'une tonne de déchet [224]. La coque est particulièrement dure et en fait un précurseur idéal pour la production de charbon actif résistants à l'attrition.

Il existe essentiellement deux grandes étapes dans la production du charbon actif : la pyrolyse et l'activation. On distingue différents types d'activation : l'activation physique, qui consiste en un traitement thermique sous un réactif oxydant, tel que le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau et l'oxygène ou leur mélange [225] ; l'activation chimique, où les agents activateurs utilisés sont des produits chimiques, tels que le chlorure de zinc, l'acide orthophosphorique, les hydroxydes alcalins (NaOH, KOH) etc. [226, 227] ; la méthode physico-chimique qui est une combinaison des deux premières et enfin l'activation assistée par micro-ondes qui permet d'obtenir des charbons actifs de meilleure qualité [228]. L'objectif de cette étude est d'élaborer et de caractériser des charbons actifs à partir de coques de *Lophira lanceolata* en utilisant l'acide orthophosphorique comme agent activant. Une analyse de l'adsorption de différentes molécules, notamment le bleu de méthylène, le phénol et le rouge Congo a été effectuée. Des études isothermes, cinétiques et thermodynamiques conduisent à plusieurs paramètres d'adsorption.

7.2 Elaboration des charbons actifs

Les coques de *Lophira lanceolata* sont écrasées et tamisées à une taille inférieure à 5mm. Le broyat est lavé à l'eau du robinet puis rincé à l'eau distillée et enfin séché sous étuve à 103°C pendant 24 h. Ce broyat intermédiaire est prétraité en présence d'une solution molaire de soude puis rincé abondamment à l'eau distillée et enfin séché à l'étuve à 103°C pendant 24 h. Ce prétraitement permet d'éliminer les traces de graisse résiduelle.

Ce broyat est imprégné par de l'acide orthophosphorique commercial dilué à 50 % aux différents ratios d'imprégnation (X_p) = 1, 2, 3 et 4.

$$X_p = \frac{m_{H_3PO_4}}{m_{précurseur}}$$

A l'issue de cette opération d'imprégnation le mélange est séché à 103°C à l'étuve pendant au moins 24 h. La pyrolyse/activation est réalisée sous flux d'azote à une température de 500°C pendant 2 h. Le carbonisat ainsi obtenu est lavé avec une solution décimolaire d'acide chlorhydrique puis lavé soigneusement au Soxhlet en présence d'eau distillée pendant deux semaines. Ce lavage permet d'une part d'éliminer en partie les cendres minérales et d'autre part de libérer la porosité obstruée par les polyphosphates difficilement solubles provenant de l'agent activant.

7.3 Caractérisations physicochimiques et texturales des matériaux carbonés élaborés

7.3.1 Analyse thermogravimétrique

Une analyse thermogravimétrique sous air sec a été réalisée pour évaluer la pureté et la température de combustion des différentes phases carbonées. Les thermogrammes correspondant aux quatre charbons actifs élaborés sont présentés figure 79. Une première perte de masse, observée autour de 100°C, correspond à l'eau adsorbée dans la porosité. Le taux d'humidité se situe autour de 3,5 % malgré un séchage à l'étuve pendant plus de 48 heures avant analyses. La perte de masse principale se situe entre 450°C et 600°C et est attribuée à la combustion des phases carbonées. Pour tous les échantillons, la perte de masse finale n'atteint pas 100 % ; le résidu correspond à la présence de cendres minérales et de polyphosphates malgré un lavage au Soxhlet pendant 15 jours. Il est évalué autour de 4 % de matériaux sec pour les charbons élaborés avec un ratio $X_p = 1, 3$ et 4 et autour de 1,6 % pour celui élaboré avec un ratio $X_p = 2$. A ce stade, aucune explication ne permet de justifier cette légère différence de comportement.

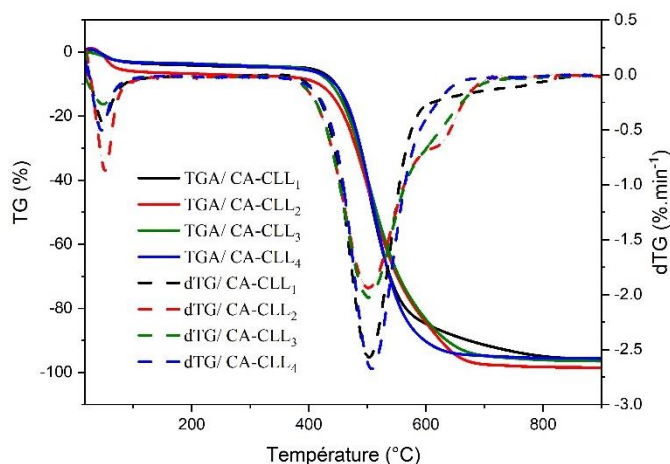


Figure 79 : courbes TG et dTG (air sec, 3°C.min⁻¹) des charbons actifs élaborés avec un ratio $X_p = 1, 2, 3$ et 4.

7.3.2 Caractérisations texturales

La caractérisation de la texture poreuse des matériaux élaborés a été réalisée à partir des données de physisorption de diazote à 77 K et de CO₂ à 273 K (figure 80). Selon la classification IUPAC, les isothermes de diazote des échantillons élaborés avec un taux d'imprégnation de $X_p = 2, 3$ et 4 peuvent être classés comme de type I, caractéristiques des matériaux microporeux, avec la présence d'une boucle d'hystérésis lors de l'étape de désorption qui est attribuée à la texture mésoporeuse (type IV). Le phénomène d'hystérésis peut être classé de type H₄, typique de l'adsorption dans des textures

mixtes micro et mésoporeuses. L'échantillon préparé avec un taux d'imprégnation $X_p = 1$ présente une isotherme uniquement de type I. Ces résultats ne sont pas surprenants, la littérature rapporte que le processus d'activation chimique à l'acide orthophosphorique produit des adsorbants généralement mésoporeux. Les surfaces spécifiques et les volumes poreux des différents matériaux ont été calculés à partir des deux isothermes « combinées » (N_2 et CO_2) à l'aide du modèle 2D-NLDFT, par utilisation du logiciel SAIEUS, et les surfaces spécifiques ont également été évaluées selon le modèle BET corrigées selon Rouquerol *et al.* [44]. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 12.

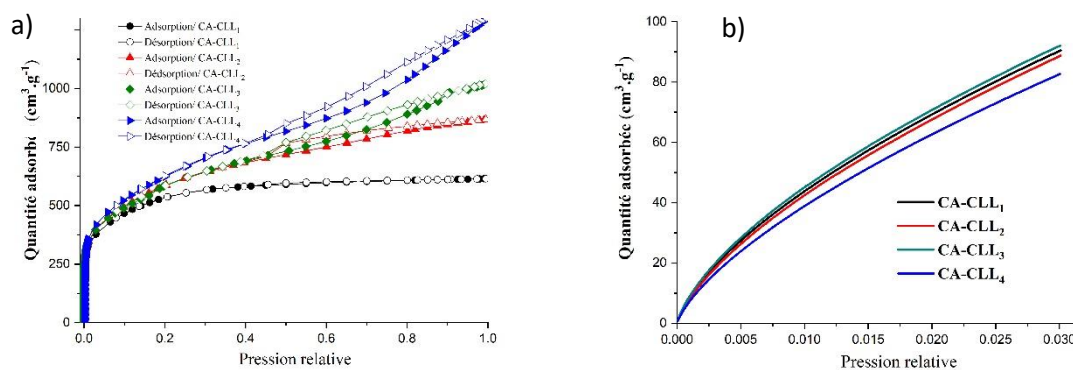


Figure 80 : isothermes d'adsorption (N_2 77 K) (a) et (CO_2 273 K) (b) des charbons actifs élaborés avec un ratio $X_p = 1, 2, 3$ et 4.

Les surfaces spécifiques, comprises entre $1\,543\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ et $1\,812\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ sont très élevées et indiquent une surface de contact importante développée par l'activation. Ces surfaces sont bien supérieures aux valeurs reportées dans la littérature consacrée aux charbons actifs préparés par activation à l'acide orthophosphorique. Cette caractéristique pourrait provenir de la texture de la biomasse de départ avant traitement thermo-chimique ou du traitement à base de soude réalisé avant le traitement à l'acide orthophosphorique. Lorsque le taux d'imprégnation augmente, une nette augmentation de la surface spécifique et du volume poreux total est observée, celui-ci étant faible pour un taux d'imprégnation $X_p = 1$. La variation du volume microporeux en revanche est négligeable. L'échantillon préparé avec un taux d'imprégnation $X_p = 4$ présente ainsi les meilleures capacités d'adsorption avec un développement conséquent de la mésoporosité.

Tableau 12 : surface spécifique (modèle BET et 2D-NLDFT), volume microporeux, volume mésoporeux et volume poreux total des charbons actifs élaborés avec un ratio $X_p = 1, 2, 3$ et 4.

X_p	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$S_{2\text{D-NLDFT}}$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	$V_{\text{més}}o$ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	% $V_{\text{més}}o$ (%)	V_{totale} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
1	1850	1543	0,68	0,19	22	0,87
2	2013	1689	0,65	0,59	47	1,24
3	1996	1720	0,61	0,87	58	1,48
4	2139	1812	0,60	1,27	68	1,87

Les distributions de taille de pores correspondantes issues d'une modélisation 2D-NLDFT conjointes des résultats d'adsorption sont présentées figure 81. Les distributions de taille des pores sont en parfait accord avec l'allure des isothermes : elles présentent, dans la gamme des micropores, des distributions bien définies à 0,6, 1 et 1,9 nm, puis une distribution très élargie à partir de 5 nm. Elles

sont d'allure similaire quel que soit le taux d'imprégnation. Comme attendu, l'échantillon préparé avec un taux d'imprégnation $X_p = 1$ ne présente que très peu de mésopores. La quantité de mésopores augmente de manière assez nette lorsque le taux d'imprégnation augmente.

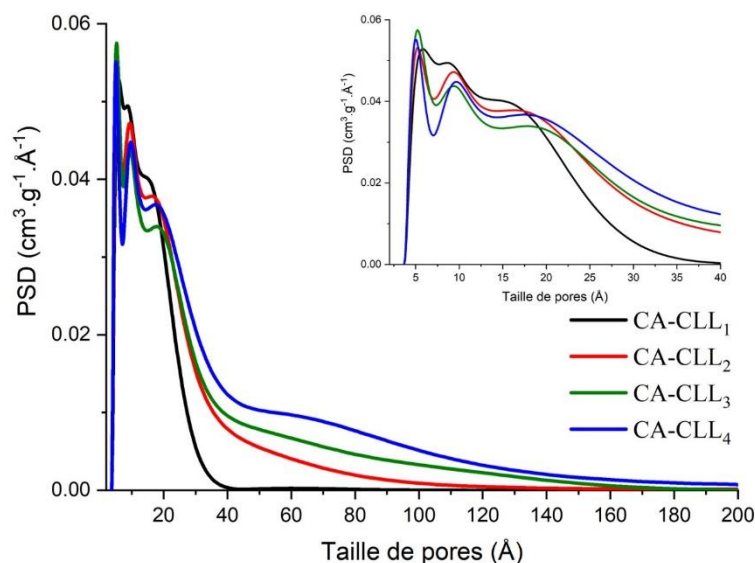


Figure 81 : distribution de taille de pores des charbons actifs élaborés avec un ratio $X_p = 1, 2, 3$ et 4 .

7.3.3 Caractérisation chimique de surface

La chimie de surface des matériaux élaborés à partir de *Lophira Lanceolata* a été examinée par FTIR. Les spectres des charbons actifs sont présentés figure 82. Dans l'ensemble, les spectres montrent des résultats standards d'adsorbants similaires préparés à partir de sous-produits agricoles [229, 230]. La présence de bandes dans la gamme spectrale $3\ 600 - 3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ est liée aux vibrations d'étirement des groupes hydroxyles – OH provenant des fonctions alcool, phénol et acide carboxylique et de l'eau adsorbée [231]. Une bande d'absorption faible mais nette à $3\ 730\ \text{cm}^{-1}$ peut être attribuée à des groupements O – H isolés. La présence des bandes autour de $2\ 950\ \text{cm}^{-1}$ et $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$ peut être attribuée à l'étirement symétrique et asymétrique des groupes méthyles C – H [232]. La bande à $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ correspond aux vibrations des groupes carbonyles C = O [233]. Les bandes observées dans la région de $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ peuvent être liées aux vibrations d'étirement C = C [234]. Le pic observé dans la région $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ peut être attribué aux vibrations d'étirement de C – O [235]. Les bandes autour de $880\ \text{cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations de flexion de C – H aromatiques hors du plan [236]. Le taux d'imprégnation n'a pas d'impact significatif sur la répartition des fonctions de surface mais les bandes caractéristiques des fonctions oxygénées sont plus intenses pour des taux d'imprégnation importants. Néanmoins l'augmentation de l'intensité de la bande C = C avec l'augmentation du taux d'imprégnation est surprenante et d'autres analyses doivent être réalisées afin d'expliquer ce comportement singulier. Les pics d'absorption à $2\ 310\ \text{cm}^{-1}$ et $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ pourraient indiquer la présence de groupes phosphoriques (P = O et P – O) à la surface des charbons actifs. Lorsque le taux d'acide augmente, cette contribution augmente de manière assez nette [237].

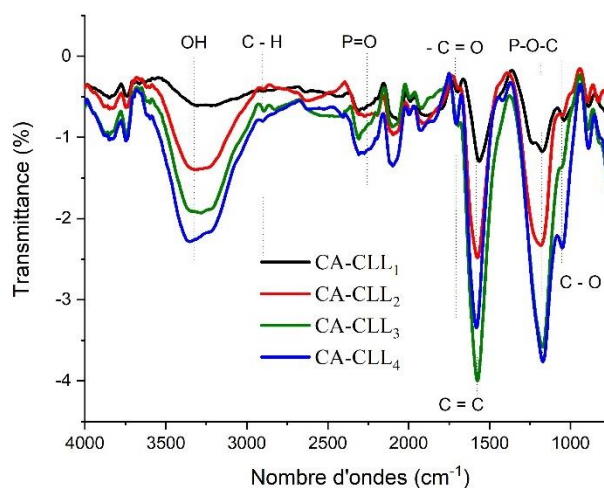


Figure 82 : spectres infrarouges des charbons actifs de coques de *Lophira lanceolata*.

Le point de charge nulle est généralement décrit comme le pH auquel la charge nette de la surface totale est égale à zéro. Il indique le caractère acide ou basique des fonctions de surface. Dans les études de sorption en milieu aqueux, c'est un paramètre qui permet d'appréhender les interactions entre fonctions de surfaces et adsorbats. Lorsque le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} , la surface des charbons actifs est chargée négativement et l'adsorption des espèces cationiques est favorable [238]. Inversement, lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} , la surface des carbones actifs est chargée positivement et l'adsorption des anions est plus favorable. La figure 83 présente la courbe de détermination du pH_{pzc} des charbons actifs élaborés. Les valeurs obtenues sont très similaires et voisines de 2,5, ce qui confirme l'acidité des fonctions chimiques de surfaces.

Les pH_{pzc} déterminés sont inférieurs à ceux trouvés dans la littérature. Les charbons actifs préparés par Jawad *et al.* [239] à partir de feuille de cocotier ont un pH_{pzc} de 3,5 ; ceux préparé à partir de *Camellia sinensis* ont un pH_{pzc} de 4,6. Des valeurs plus faibles sont parfois mentionnées, les matériaux élaborés à partir d'écorce de jaquier [240] ou de son de riz [241] ont un pH_{pzc} de 2.

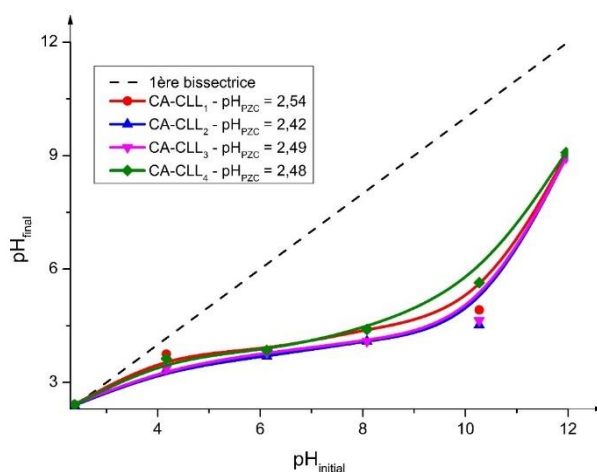


Figure 83 : courbes de détermination du pH_{pzc} des charbons actifs élaborés à partir du *Lophira lanceolata*.

Des essais d'adsorption du bleu de méthylène, du phénol et du rouge Congo sont en cours. Les premiers résultats indiquent une forte influence de la nature du polluant et des conditions d'élaboration du charbon actif sur les résultats. L'adsorption du bleu de méthylène est très favorable et est modélisé par le modèle de Langmuir. L'adsorption du phénol est également favorable mais suit

le modèle de Freundlich. En revanche, l'adsorption du rouge Congo est défavorable. Des essais complémentaires permettront d'une part de déterminer l'influence du temps de contact, de la concentration initiale et de la température sur les capacités d'adsorption et d'autre part d'évaluer plus précisément les cinétiques de réaction.

III. Projet de recherche

Le projet de recherche que je souhaite mener au sein de l'équipe matériaux carbonés de l'Institut Jean Lamour s'appuie sur les travaux réalisés depuis 12 ans et peut se décliner selon trois actions futures qui consistent à poursuivre, à approfondir, à élargir et à appliquer les recherches sur les propriétés physico-chimiques et notamment de surface des matériaux carbonés. Il est difficile à ce stade d'établir un calendrier précis à la réalisation de ces actions futures, elles sont cependant prévues pour couvrir les 10 prochaines années.

1 Elaboration de graphène par des procédés d'exfoliation originaux

Il est désormais bien établi que le graphène est un matériau bidimensionnel dont les propriétés électroniques, thermiques et optiques sont remarquables et lui confèrent des potentialités d'application dans de nombreux domaines. Le marché du graphène devrait atteindre environ un milliard de dollars en 2027 avec un taux de croissance (CAGR) proche de 40 % entre 2022 et 2027 [242]. Plusieurs méthodes de préparation ont été développées, chacune menant à des échantillons très différents selon qu'ils sont déposés sur un substrat, pulvérulents ou en suspension en milieu liquide. Le défi est aujourd'hui de développer une méthode de production à l'échelle industrielle tout en préservant les propriétés intrinsèques du graphène. Certaines approches, dites « bottom-up », telles que la CVD ou la décomposition thermique du carbure de silicium, permettent de produire des films de graphène de très bonne qualité mais en faible quantité, et en général associés à leur support de croissance. Ces procédés utilisent des précurseurs carbonés pour faire croître des couches de graphène, généralement à très haute température. La préparation de feuillets de graphène est aussi possible directement à partir du graphite par exfoliation micromécanique, chimique, ou électrochimique mais l'obtention exclusive du feuillet unique est incertaine par cette voie qui reste donc à parfaire.

Une méthode originale d'obtention de graphène repose sur l'exfoliation de graphite par sonochimie. Les ultrasons vont, grâce aux forces hydrodynamiques, créer un phénomène de cavitation, c'est-à-dire de formation de bulles. Ces bulles vont pouvoir rompre les liaisons de Van der Waals entre les plans de graphène, et le solvant doit pouvoir stabiliser les plans en suspension pour empêcher leur réagrégation. La caractéristique fondamentale du solvant à considérer dans cette optique est sa tension de surface. En effet, un solvant de tension de surface adaptée va permettre de minimiser la tension interfaciale entre les feuillets de graphène et les molécules de solvant, et donc empêcher leur réagrégation. La tension de surface idéale est de 40 à 50 mJ.m⁻². L'exfoliation de graphite est donc réalisée dans des solvants comme la N-méthylpyrrolidone (NMP) ou le diméthylformamide (DMF). Il est nécessaire d'ajouter une étape de centrifugation afin d'éliminer les particules les plus épaisses [243]. Ce procédé permet d'obtenir des dispersions de particules de taille micrométrique, d'une épaisseur généralement inférieure à 5 plans, avec un rendement final de 1 % en graphène monofeuillet. Un temps de passage aux ultrasons très long (plus de 300 heures) permet d'obtenir des concentrations de l'ordre de 1 mg.mL⁻¹ avec un rendement en monofeuillet de 4 % [244]. Des films conducteurs de graphène (6500 S.m⁻¹) peuvent néanmoins être produits à partir des solutions par simple filtration sous vide, démontrant l'excellente qualité des feuillets produits. Le principal frein à l'utilisation de cette technique à grande échelle est le faible rendement obtenu s'expliquant

principalement par l'utilisation de sondes à ultrasons de faible puissance (500 W). Le rendement pourrait être nettement amélioré en employant la source d'ultrasons beaucoup plus puissante (4 000 W) récemment acquise par l'équipe (Projet EdGES). Le projet que je propose de mettre en place s'inscrit dans une démarche qui se focalisera sur l'étude des conditions optimales d'élaboration d'échantillons de graphène (solvants, temps et puissance de sonication).

Parallèlement à cela, d'autres voies moins courantes, mais prometteuses, méritent d'être explorées. Une technique possible est la délamination des feuillets de graphène via un composé d'intercalation du graphite. Cet axe de recherche repose sur l'une des thématiques phares de l'équipe Matériaux Carbonés depuis de très nombreuses années visant à l'élaboration de nouveaux composés d'intercalation du graphite. Ces compétences sont internationalement reconnues. Le graphite, matériau amphotère, peut accueillir entre ses feuillets de nombreuses espèces chimiques par le biais d'une réaction d'oxydo-réduction. L'intercalation d'accepteurs d'électrons, comme par exemple certains halogénures métalliques ou halogénures de métalloïdes pourrait conduire à des composés susceptibles d'être de bons candidats à la délamination dans un milieu bien choisi. L'intérêt de cette méthode est bien sûr la délamination des feuillets de graphène mais elle pourra également permettre la construction d'édifices 3D à partir de feuillets de nature différente.

La dernière alternative fait intervenir un traitement plasma en milieu liquide et se fera en coopération avec l'équipe Plasmas - Procédés - Surfaces (PPS) de l'IJL avec laquelle une collaboration est établie sur cette thématique dans le cadre du projet thématique CoPoGraF. Ce procédé original d'exfoliation et de fonctionnalisation de graphite en phase liquide par plasma [245] permet de réaliser en une seule étape l'exfoliation du graphite et la fonctionnalisation du graphène qui en résulte.

Cette méthode apporte de très nombreux intérêts par rapport aux méthodes classiques :

- production à grande échelle de graphène d'excellente qualité ;
- obtention d'un matériau graphénique de quelques couches (une dizaine de feuillets) de grande pureté avec peu de défauts chimique et de structure ;
- contrôle de la fonctionnalisation par des groupements fonctionnels (ex : OH, NH₂, etc.) en fonction de l'application visée ;
- technique peu énergivore, facile à mettre en œuvre, propre (pas d'effluents chimiques nocifs).
- technique bon marché : une estimation, au prix actuel de l'énergie et de la matière première (graphite) donne un prix d'environ 0,5 €/g hors frais de structure et de masse salariale, largement concurrentiel au regard des prix du marché (150 à 1800 €/g).

Les premiers travaux avaient pour objectifs de progresser dans la maîtrise des paramètres clefs du procédé plasma pour l'exfoliation et la fonctionnalisation de particules graphéniques. Les résultats ont permis de franchir les étapes majeures suivantes :

- gestion du processus d'exfoliation seule (sans fonctionnalisation) par mécanisme d'ablation par ondes de choc en azote liquide (figure 84a) [246].
- gestion du processus d'exfoliation d'une part et gestion du processus de fonctionnalisation d'autre part (figure 85) [247].

En effet, pour permettre une étude plus approfondie du mécanisme d'exfoliation, un dispositif expérimental spécifique a été mis en œuvre. Il a permis de réaliser des expériences mettant clairement en évidence les mécanismes d'exfoliation tout en s'affranchissant des mécanismes de

fonctionnalisation qui interviennent par ailleurs sur le procédé plasma initial. Par transposition, nous avons ainsi pu déterminer quels étaient les mécanismes préférentiels menant à l'exfoliation du graphite avec :

- la fragilisation et la dislocation des plans graphitiques lors d'une première décharge ;
- l'ablation d'une partie de la zone fragilisée par l'onde de choc qui y succède ;
- une répétition des deux premières étapes qui impacte également les zones précédemment fragilisées conduisant *in fine* à un amincissement des charges de carbone (figure 85b).

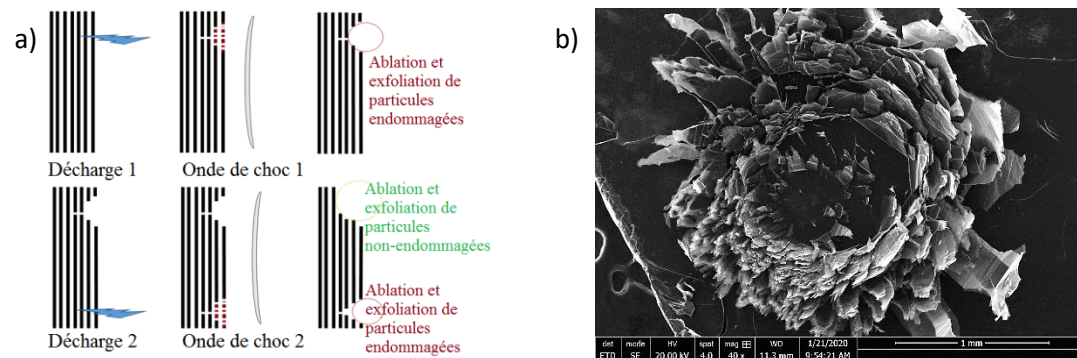


Figure 84 : (a) schéma représentant le mécanisme du processus d'exfoliation des particules graphitiques dans un bain d'azote liquide ; (b) exemple de micrographie MEB d'une plaquette d'HOPG exfoliée par onde de choc générée par plasma.

En parallèle, une étude a été menée sur l'impact que pouvait avoir la nature du gaz plasmagène sur le processus de fonctionnalisation des charges de carbone, exfoliées ou non. Les résultats obtenus ont mis en évidence que la fonctionnalisation des charges de carbone était maximale pour une utilisation du procédé sous air, de moyenne qualité sous azote et négligeable sous argon. Ces évolutions peuvent par ailleurs être représentées assez fidèlement par les évolutions mesurées du courant de décharge dans chacun des cas. A cette occasion, il a été également observé que le processus d'exfoliation était fortement dépendant de la puissance injectée à chaque décharge, donc du courant de décharge si l'on considère que la tension appliquée est fixée.

L'ensemble des résultats et des interprétations issues du début de ce projet nous ont permis de lever les principales incertitudes que nous avons sur les mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors du traitement par plasma des charges de carbone. En l'état de nos connaissances et fort des résultats obtenus tant sur l'analyse du procédé que sur les produits obtenus, notre procédé plasma est particulièrement robuste et ne présente pas d'obstacle majeur à la réalisation d'un prototype industriel. Pour l'heure, le degré de maturité de notre technologie se situe en TRL 3. Il me paraît crucial de travailler sur ce procédé afin d'améliorer son efficacité ainsi que la qualité et l'homogénéité des échantillons ainsi préparés. Il s'agira en particulier d'étudier l'influence de la nature des électrodes, de la nature du milieu liquide, des conditions du plasma, de la durée des traitements sur la qualité des matériaux obtenus.

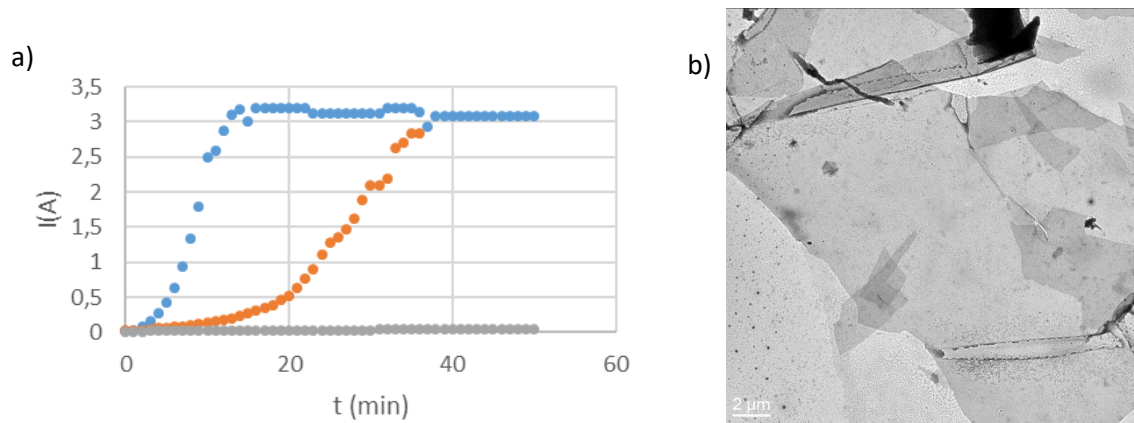


Figure 85 : (a) caractérisations du courant de décharge indiquant le régime du procédé allant d'un régime d'exfoliation couplé à la fonctionnalisation des particules graphéniques (courbe bleue), à un régime d'exfoliation uniquement (courbe grise) en passant par un régime intermédiaire (courbe orange) ; (b) exemple de micrographie en champ clair de particules à très grand facteur de forme exfoliées par le procédé plasma.

Les matériaux obtenus par ces différentes méthodes trouveront de nombreuses applications notamment dans le domaine des nanocomposites. L'introduction de nanoparticules au sein d'un polymère thermoplastique doit par exemple permettre l'obtention d'un nanocomposite au comportement viscoélastique contrôlé, montrant une forte résilience et une ductilité mécanique élevée tout en possédant d'intéressantes propriétés de conductivités thermique et électrique, ainsi qu'une interactivité positive avec son environnement (résistance au vieillissement et à l'oxydation, assemblage et adhésion sur des métaux, recyclabilité / biodégradabilité). Des efforts sont d'ores et déjà menés depuis 2019 au sein de l'IJL dans le cadre du projet thématique CoPoGraF et dans lequel je suis fortement impliqué. Cette thématique est soutenue par l'université de Lorraine et le monde socio-économique local dans le cadre d'un projet maturation (Satt Sayens – budget de 280 000 € – à partir de 2023) et d'un projet Carnot ICEEL (Intra DA – budget de 40 000 € – 2023-2025).

2 Matériaux et Energie

La loi de transition énergétique vise à permettre à la France de contribuer plus efficacement à la lutte contre le dérèglement climatique et de renforcer son indépendance énergétique, tout en garantissant un accès à l'énergie à des coûts compétitifs. Au regard des recherches que j'ai déjà pu conduire dans cette thématique, je souhaite maintenir mes efforts dans le développement de nouveaux matériaux carbonés. Plusieurs voies peuvent être explorées afin de répondre à cet enjeu sociétal particulièrement important.

2.1 Pile à combustibles

Le stockage de l'énergie sous la forme de dihydrogène suscite un intérêt grandissant dans la communauté scientifique et les industries du secteur de l'énergie et du transport. Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) permettent de convertir ce gaz en électricité sans rejets nocifs, à des températures peu élevées. Les recherches d'un matériau alternatif au platine employé en tant que catalyseur dans les PEMFC mériteraient d'être approfondies. Plusieurs perspectives peuvent-être dégagées des travaux de Lilian Moumaneix menés dans l'équipe sur l'élaboration à partir d'un procédé solvothermal de matériaux graphéniques tridimensionnels dopés à l'azote :

- Certains paramètres expérimentaux comme la température et la pression de la réaction solvothermale se sont avérés avoir une influence décisive sur les propriétés physico-chimiques

des matériaux obtenus sans en déterminer précisément la cause. Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour déterminer si une transition vers un état supercritique se produira à des températures plus élevées, et quelles seraient les implications d'une telle transition. Par ailleurs, l'évolution de la texture poreuse en fonction de la pression de la réaction solvothermale mériterait une étude approfondie.

- Les performances catalytiques vis-à-vis de l'ORR sont fortement réduites par une teneur en atomes d'oxygène élevée, le développement d'un procédé permettant sa réduction pourrait améliorer considérablement les propriétés électrochimiques. Divers post-traitements peuvent être imaginés comme un recuit sous à vide 1000°C. Des traitements chimiques utilisant l'hydrazine ou l'ammoniac à plus basse température pourraient également être envisagés mais augmenteraient le coût de revient du matériau. La solution optimale serait d'obtenir directement après pyrolyse un matériau avec un taux d'oxygène aussi faible que possible et nécessiterait une modification et une étude approfondie des conditions d'élaboration.
- La distribution des fonctions azotées d'intérêt est fortement influencée par la nature des réactifs initiaux. De nouvelles voie d'élaboration, employant de nouvelles molécules (exemple : la 1-(2-hydroxyéthyl)pipérazine) ou la sérine sont à envisager.
- Plus largement, de nombreux travaux de recherche ont montré l'intérêt de doper ces structures graphéniques avec d'autres éléments du bloc p (S, P, B, Se) [248, 249, 250]. Des études DFT relatives aux propriétés de la liaison chimique entre l'oxygène et le catalyseur, ont rapporté que la double fonctionnalisation N/S, N/B ou N/P permettrait d'obtenir une activité catalytique accrue [251, 252, 253]. Même si la plupart de ces modélisations se font à potentiel nul et ne prennent pas réellement en compte les interactions aux interfaces électrochimiques, il semble particulièrement intéressant d'envisager ce type de dopage. Par exemple, Chai *et al.* [254] rapportent une activité remarquable pour de l'oxyde de graphène co-dopé par l'azote et le phosphore. Il semble donc pertinent de continuer à évaluer les propriétés catalytiques de ces matériaux graphéniques.
- Ces matériaux dopés possèdent à l'heure actuelle des activités catalytiques en deçà de celles du platine mais l'incorporation de certains métaux de transition, comme le nickel, le fer, le cobalt, le chrome, etc. possédant des propriétés intrinsèques pour la réaction d'ORR permettrait d'augmenter leurs performances [255, 256, 257]. Plusieurs voies d'études ont été explorées, incluant la synthèse de complexes de métaux de transition [258]. Les matériaux les plus prometteurs étudiés aujourd'hui sont les complexes métal-azote supportés sur un matériau carboné, notés M-N_x/C, M étant un métal de transition (figure 86). Ces matériaux alternatifs prometteurs et peu chers sont à considérer. Il est donc primordial de continuer les efforts en ce sens.

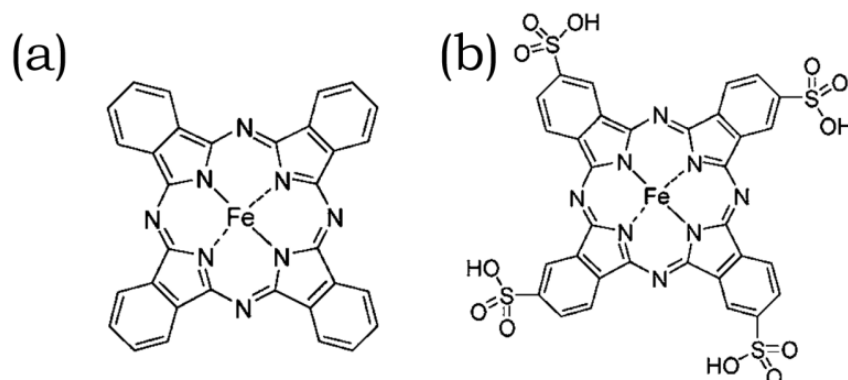


Figure 86 : complexes de phtalocyanine-Fe sans (a) ou avec (b) substitutions [258].

- Les oxydes, carbures, nitrures, oxynitrures, carbonitrures et oxycarbonitrures de métaux de transitions sont considérés comme des matériaux alternatifs prometteurs et peu chers pour remplacer les catalyseurs des piles à combustible. Tous ces différents types de matériaux possèdent des activités catalytiques non-négligeables qui peuvent atteindre pour certains des valeurs proches de l'activité catalytique du platine (figure 87).

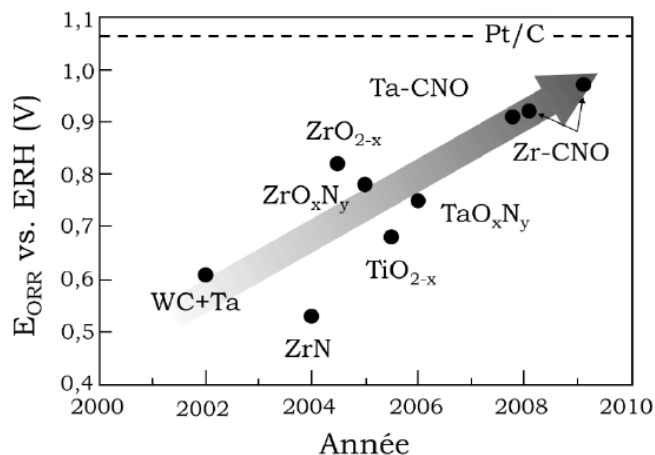


Figure 87 : potentiels de réduction d'oxygène de quelques matériaux. Reproduit à partir de la référence [156].

Les résultats en pile obtenus ces dernières années sur des matériaux alternatifs au platine l'ont été avec une technique de préparation des assemblages membrane électrodes découlant de l'expérience du LRGP. Ainsi, la préparation des assemblages constitue un point important qui devra être amélioré pour permettre d'accroître les performances et la stabilité dans le temps des AME :

- préparation d'une encre optimale présentant une bonne dispersion du matériau actifs avec par ailleurs un contrôle plus précis de la quantité de Nafion® ;
- optimisation du procédé de dépôt de l'encre afin de rendre la couche catalytique la plus homogène possible ;
- détermination des conditions de température et de pression pour la réalisation des AME.

Les matériaux carbonés sont souvent décrits comme pouvant réduire le dioxygène en peroxyde d'hydrogène, nettement plus stable au voisinage d'une surface de platine, et dont la réduction en eau peut être assez lente. La production de ce peroxyde soulève d'importants problèmes de dégradation de l'AME. Il conviendra donc pour les matériaux élaborés de vérifier que la réduction du dioxygène implique 4 électrons et non 2. Enfin ces matériaux devront être évalués en conditions réelles (longue durée, milieu corrosif, densités de courant élevées, régime transitoires...).

Ces travaux envisagés rentrent parfaitement d'une part dans le cadre de Lorraine Université d'Excellence et d'autre part dans le cadre de ma participation au projet HYPE (Production et stockage d'hydrogène décarboné et son utilisation pour la production d'énergie dans des dispositifs sans métaux nobles) du Fond Régional de Coopération pour la Recherche (FRCR Grand Est) porté par l'IJL.

2.2 Batteries alcalin-ions

De nombreuses sources d'énergies renouvelables sont utilisées pour la production d'électricité parmi lesquelles l'énergie solaire ou l'énergie éolienne qui apparaissent comme des alternatives pertinentes à l'énergie d'origine nucléaire. Cependant, l'intermittence de leur production nécessite la mise en

place de systèmes de stockage et de conversion de l'énergie pour assurer le lissage énergétique et une certaine indépendance. Parmi les différents systèmes de stockage de l'énergie, la batterie Li-ion est une des technologies les plus compétitives, puisqu'elle présente une densité d'énergie élevée, un très bon rendement et une longue durée de vie. Très utilisées pour des applications mobiles, elles possèdent également tous les prérequis pour le stockage stationnaire ; cependant la demande en lithium est en constante augmentation et des alternatives à l'utilisation de ce métal doivent être recherchées. Les batteries Na-ion (voire K-ion), même si elles présentent des densités d'énergie inférieures, représentent une technologie en parfaite adéquation avec les concepts du développement durable, le sodium étant nettement moins cher et plus accessible pour l'Europe que le lithium. L'avenir de ce type de dispositifs repose sur les matériaux bien sûr, mais également sur les électrolytes et les nombreuses interfaces présentes en leur sein.

Les accumulateurs électrochimiques alcalin-ion utilisent un matériau carboné à l'électrode négative. Dans le cas du lithium, les ions Li^+ s'intercalent entre les feuillets de graphène d'une électrode en graphite pour conduire à un composé de formule LiC_6 saturé [259], mais ce phénomène n'est que très partiel dans le cas des ions sodium [260]. C'est la raison pour laquelle le matériau carboné mis en œuvre actuellement est un « carbone dur » qui présente une structure et une porosité adaptées à la sorption de sodium. De plus ces matériaux sont obtenus par pyrolyse de ressources abondantes et peu onéreuses (sucres, polysaccharides, biomasse, ...). Un des paramètres importants est la surface spécifique du matériau d'électrode négative qui doit rester limitée [261]. Dans le cas des carbones durs, un moyen efficace pour atteindre cet objectif est de réaliser la pyrolyse à très haute température ; une température voisine de 1 500°C permet d'obtenir des matériaux carbonés dont la surface n'excède pas $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. En effet, l'élévation de la température conduit à une augmentation de la taille des pores et de la porosité fermée des carbones durs, ce qui contribue à limiter la surface spécifique. La porosité fermée apparaît donc importante au regard des performances du matériau d'électrode négative.

Cette partie de mon projet rentre dans le cadre du projet ICEEL EBNAR, du projet ANR Carambar et de la thèse de Loris Raspado (communication O34 – ON19 – AN7) auxquels je participe en apportant mes compétences en caractérisation de la texture poreuse des matériaux carbonés et de leurs propriétés chimiques de surface.

Ces travaux ont pour objectif de développer une technique alternative à l'utilisation d'une très haute température pour obtenir des carbones durs avec une surface spécifique limitée et une grande proportion de microporosité fermée en utilisant la pression. En effet, celle-ci joue un rôle important dans le développement de la porosité fermée. Lors de la pyrolyse de sucres, hydrogène et oxygène sont progressivement éliminés par dégagement gazeux, en générant une porosité et en augmentant la surface. L'application d'une surpression durant la pyrolyse aux températures modérées auxquelles ce phénomène se déroule permettrait, en contraignant l'évacuation de ces gaz, de garder une certaine proportion de pores fermés. Dans la littérature, quelques études faisant intervenir une surpression ont déjà été réalisées, en effectuant des pré-traitements ou des pyrolyses en bombe sous pression auto-générée [262, 263, 264]. L'objectif premier de ces études portait avant tout sur la recherche de hautes performances électrochimiques, et les informations concernant l'influence de la pression sur les caractéristiques des carbones durs étaient très limitées.

Les résultats attendus ici consistent tout d'abord en la préparation de matériaux carbonés dont les propriétés seront bien adaptées aux dispositifs électrochimiques dans lesquels ils seront intégrés. Mais

au-delà, ils résident dans la compréhension des mécanismes de formation de ces matériaux. Il apparaît en effet capital de maîtriser les phénomènes complexes qui interviennent au cours de la pyrolyse d'un précurseur donné, car ils ont une influence majeure sur les propriétés des matériaux élaborés et en particulier sur la texture poreuse.

A l'heure actuelle les performances des carbones durs restent encore modérées, ce qui limite la commercialisation des batteries sodium-ion. Afin d'améliorer ces performances, le dopage avec des hétéroatomes tels que l'azote, le bore, le soufre ou le phosphore est une solution qui sera envisagée. Zhen *et al.* [265] font par exemple état d'une méthode de synthèse complexe de nanofibres de carbone creuses dopées à l'azote obtenues par pyrolyse de nanofibres de polypyrrole (70°C sous N₂). Dans une autre étude, Wang *et al.* [266] fabriquent des films flexibles de carbone dopé à l'azote en utilisant l'acide polyamique comme précurseur. Les anodes autosupportées ont été obtenues par carbonisation à 650 °C pendant 3 h sous atmosphère d'argon. Comme le rayon du soufre (102 ppm) est plus grand que celui de l'azote (75 ppm), une plus grande distance d_{002} entre les couches de carbone pourrait être obtenue, facilitant ainsi le processus de sodation – désodation. Ainsi, des performances électrochimiques remarquables ont été reportées par Ye *et al.* [267] (2016) (figure 88) lors de l'utilisation de sphères creuses en carbone co-dopées (N et S) obtenues à partir de résines phénoliques. Le précurseur est obtenu par dissolution de résorcinol/urée/thiourée et de formaldéhyde dans l'eau, suivie de l'ajout de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) qui sert de template. Un traitement thermique à 600 °C sous azote conduit aux nanosphères de carbone creuses. Bien que le dopage au carbone soit souvent utilisé pour augmenter les performances d'un matériau, le traitement thermique est généralement effectué à basse température (600-900 °C) pour préserver les hétéroatomes de la structure ; cependant, il est trop faible pour obtenir une structure de carbone dur optimale. Par ailleurs, les procédés mis en œuvre présentés dans la littérature ont de faibles rendements et font intervenir des procédés très complexes qui seront très difficilement industrialisables. Ainsi, il serait particulièrement intéressant d'adapter les procédés d'élaboration par voie solvothermale développés ces dernières années pour produire des carbones durs dopés par des hétéroatomes, de faible surface spécifique et présentant des propriétés électrochimiques remarquables.

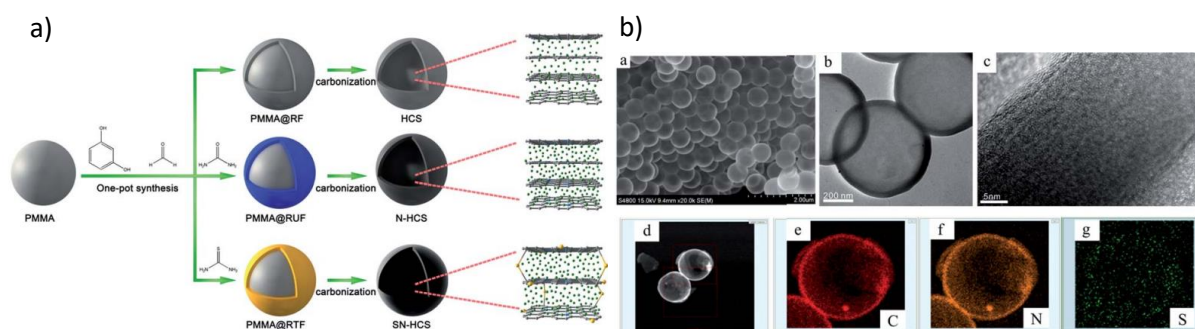


Figure 88 : (a) procédure de synthèse ; (b) micrographie MEB et MET en champ clair et cartographie élémentaire des carbones dur dopés (N et S) [267].

3 Elaboration de couches d'oxyde conductrices lors du procédé d'oxydation plasma électrolytique

Le tout dernier volet de mon projet de recherche concerne ma participation au projet CAMFRE financé par l'ANR et dont l'objectif principal est d'élaborer par oxydation micro-arc (OMA) d'alliages d'aluminium, des couches d'alumine. Il s'agit plus particulièrement d'incorporer dans les couches en cours de croissance des micro- ou nanoparticules conductrices afin de conférer aux couches d'alumine

élaborées une conductivité électrique significative (résistance de surface $< 5 \text{ m}\Omega$), permettant ainsi d'étendre les applications des couches élaborées par OMA sur aluminium aux domaines nécessitant une conduction électrique en plus des propriétés tribologiques et anticorrosion, ce qui est d'une importance essentielle dans le domaine de la connectique par exemple. Ce projet est pluridisciplinaire et fait appel à la physique des plasmas dans les liquides (compétences de l'équipe PPS de l'IJL), la chimie du solide et la science des matériaux carbonés et des composites métal-carbone. Plus précisément, ma participation concernera principalement le co-encadrement de la thèse de Lucas Magniez.

Mon apport consistera à étudier les caractéristiques des particules carbonées dans le contexte du procédé OMA, et leur influence sur le procédé lui-même. Les objectifs visés sont les suivants.

- Sélectionner la nature, la morphologie et la taille des particules carbonées (graphite, graphène, noir de carbone) qui seront ajoutées à l'électrolyte.
- Déterminer le comportement des particules carbonées vis-à-vis de l'électrolyte. Il est bien connu que des particules carbonées de type noir de carbone / nanotubes de carbone / graphite / graphène dispersées dans un solvant tendent à s'agglomérer et à décanter rapidement selon la nature du solvant. Le problème de la décantation devrait être aisément résolu par l'agitation de l'électrolyte due, entre autres, au mouvement des bulles de gaz résultant du claquage diélectrique dans le milieu liquide. En revanche, il sera nécessaire d'étudier le comportement des particules dans l'électrolyte, selon leur nature, leur taille et leur concentration en fonction de la composition de l'électrolyte afin d'éviter leur aggrégation.
- Effectuer une caractérisation chimique, structurale, texturale (porosité) et des propriétés de transport des particules carbonées. Les fonctions de surface portées par les charges carbonées auront un rôle essentiel dans la stabilité des dispersions mais également dans leur intégration dans les couches OMA (figure 89). C'est pourquoi elles doivent être connues voire adaptées en fonction des conditions de croissance des couches. Les propriétés structurales et texturales des particules auront également une importance majeure, notamment au regard de leur aptitude à s'implanter dans les couches en fonction de leur compatibilité (structure, taille, forme, surface spécifique) avec la couche OMA. Enfin, les particules carbonées présentent des résistivités et des rapports d'aspects divers.

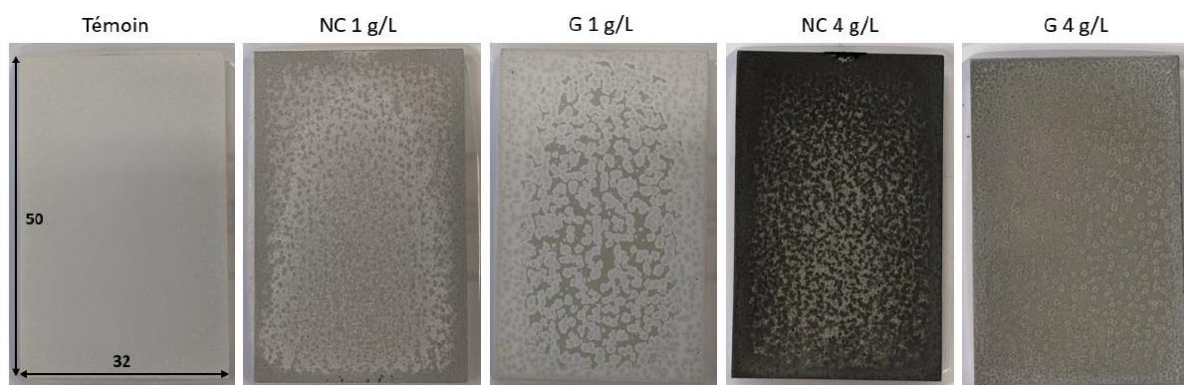


Figure 89 : échantillons traités par OMA durant 30 minutes sans (témoin) et avec ajout de particules carbonées noirs de carbone (NC) ou graphite (G) à 1 ou 4 g/L.

- À plus long terme, lorsque la structure de la couche d'oxyde et l'incorporation des particules carbonées auront été optimisées, des essais de résistance à la corrosion pourront être

effectués, par exemple par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ou encore par un essai au brouillard salin.

L'objectif final est une meilleure compréhension des mécanismes d'incorporation des charges carbonées dans la couche d'alumine en cours de croissance et d'atteindre le seuil de percolation électrique.

En conclusion, il apparaît évident que les possibilités de perspectives scientifiques sont extrêmement nombreuses, certaines étant déjà partiellement engagées. L'ensemble de ces travaux de recherche ne pourra pas être mené dans les années à venir sans un effort concerté au sein de l'équipe, ainsi que grâce à un renforcement des moyens humains. La réalisation des travaux présentés dépendra également du contexte au niveau local, national et international dans les années à venir (projet région, ANR, projet européen...).

IV. Production scientifique

1 Articles dans des revues avec comité de lecture

2022

P35. The effect of steam on the physicochemical properties of activated carbons based on Ziziphus jujube stones for reactive dye removal

M. Daoud, O. Benturki, Z. Kecira, **S. Fontana**, Y. Rogaume, P. Girods

Biomass Conversion and Biorefinery (2022), <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03073-0> ; IF = 4,050

P34. Dynamic dielectric properties of isotactic polypropylene-g-maleic anhydride crosslinked by capped-end polyether diamine and filled with native or functionalized nano-graphite particles

F. Agrebi, A. Létoffé, A. Kallel, I. Royaud, Z. Ayadi, M. Ponçot, S. Cuynet, **S. Fontana**

Polymer Bulletin (2022) <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04171-9> ; IF = 2,843

P33. Functionalization and Exfoliation of Graphite with low temperature pulse plasma in distilled water

A. Létoffé, S. Cuynet, C. Noël, L. de Poucques, I. Royaud, C. Herold, G. Henrion, M. Ponçot, **S. Fontana**

Physical Chemistry Chemical Physics 24 (2022) 5578 – 5589 ; IF = 3,676

2021

P32. Metal-free nitrogen-doped graphenic materials as cathode catalysts for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells

L. Moumaneix, **S. Fontana**, C. Hérold, F. Lapique

Journal of Applied Electrochemistry 51 (2021) 727 – 738 ; IF = 2,800

P31. Energy and matter balance of process of activated carbon production from Algerian agricultural wastes: date palm rachis and jujube stones

P. Girods, M. Daoud, O. Benturki, **S. Fontana**, Y. Rogaume

Biomass Conversion and Biorefinery 11 (2021) 1537 – 1554 ; IF = 4,987

2020

P30. Investigation and mechanism proposal of solvothermal reaction between sodium and 1-(2-Hydroxyethyl) Piperidine as the first step towards nitrogen-doped graphenic foam synthesis

L. Moumaneix, J. Guerrero Parra, **S. Fontana**, F. Lapique, C. Hérold

New journal of chemistry 44 (2020) 13207 – 13215 ; IF = 3,591

P29. Intercalation of sodium and heavy alkali metals into graphenic foams

L. Speyer, **S. Fontana**, S. Cahen, C. Hérold

Microporous and Mesoporous Materials 306 (2020) 110344 ; IF = 5,455

P28. Nitrogen-doped graphenic foam synthesized by solvothermal-based process: Effect of pyrolysis temperature on the material properties

L. Moumaneix, **S. Fontana**, M. Dossot, F. Lapique, C. Hérold

Microporous and Mesoporous Materials 300 (2020) 110165 ; IF = 5,455

2019

P27. Graphene-based inks for flexible electronics: Effect of surfactant and various types of solvents

M. S. Dandan Satia, M. Mustapha, S.A. Zubir, **S. Fontana**, C. Hérold

Journal of Physical Science 30 (2019) 167 – 178 ; IF = 1,01

P26. Performance of graphene hybrid-based ink for flexible electronics

D. S. Saidina, M. Mariatti, S. A. Zubir, **S. Fontana**, C. Hérold

Journal of Materials Science: Materials in Electronics 30 (2019) 19906 – 19916 ; IF = 2,478

P25. Synthesis and characterization of graphene-based inks for spray coating applications

D. S. Saidina, S. A. Zubir, **S. Fontana**, C. Hérold, M. Mariatti

Journal of Electronic Materials 48 (2019) 5757 – 5770 ; IF = 1,938

P24. Adsorption ability of activated carbons from *Phoenix dactylifera* rachis and *Ziziphus jujube* stones for the removal of commercial dye and the treatment of dyestuff wastewater

M. Daoud, O. Benturki, P. Girods, A. Donnot, **S. Fontana**

Microchemical Journal 148 (2019) 493 – 502 ; IF = 4,821

P23. Recent development of graphene-based ink and other conductive material-based inks for flexible electronics

D. S. Saidina, N. Eawwiboonthanakit, M. Mariatti, **S. Fontana**, C. Hérold

Journal of Electronic Materials 48 (2019) 3428 – 3450 ; IF = 1,938

2018

P22. Simple production of high-quality graphene foams by pyrolysis of sodium ethoxide.

L. Speyer, **S. Fontana**, S. Cahen, C. Hérold

Materials Chemistry and Physics 219 (2018) 57 – 66 ; IF = 4,094

P21. The effect of thermal treatment on the acid neutralizing capacity of newberyite: structural assessment and kinetics of the HCl neutralization reaction

H. B. Mousser, A. Hamoudi, S. Fleutot, **S. Fontana**, F. Cleymand, A. Mousser

Journal of Pharmaceutical Investigation 48 (2018) 575 – 584 ; IF = 5,24

2017

P20. Toward the control of graphenic foams

L. Speyer, O. Louppe, **S. Fontana**, S. Cahen, C. Hérold

Pure and Applied Chemistry 89 (2017) 565 – 577 ; IF=2,453

P19. Real-time mass spectroscopy analysis of Li-ion battery electrolyte degradation under abusive thermal conditions

B. Gaulupeau, B. Delobel, S. Cahen, **S. Fontana**, C. Hérold

Journal of Power Sources 342 (2017) 808 – 815 ; IF=9,127

P18. Influence of the precursor alcohol on the adsorptive properties of graphene foams elaborated by a solvothermal-based process

L. Speyer, **S. Fontana**, S. Ploneis, C. Hérold

Microporous and Mesoporous Material 243 (2017) 254 – 262 ; IF = 5,455

2016

P17. Less-Nafion electrodes based on PSSA-Pt/Vulcan catalyst for PEM fuel cells

Y. Xia, C. Bonnet, **S. Fontana**, A. Desforges, G. Maranzana, F. Lapique

Journal of electroanalytical Chemistry 767 (2016) 1 – 6 ; IF = 4,464

2015

P16. Quantitative investigation of mineral impurities of HiPco SWCNT samples: Chemical mechanisms for purification and annealing treatments

E. Remy, S. Cahen, B. Malaman, J. Ghanbaja, C. Bellouard, G. Medjahdi, A. Desforges, **S. Fontana**, J. Gleize, B. Vigolo, C. Hérold

Carbon 93 (2015) 933 – 944 ; IF = 9,594

P15. Multi-scale characterization of graphenic materials synthesized by a solvothermal-based process: Influence of the thermal treatment

L. Speyer, **S. Fontana**, S. Cahen, J. Ghanbaja, G. Medjahdi, C. Hérold

Solid State Science 50 (2015) 42 – 51 ; IF = 3,059

2014

P14. Development of half-cells with sulfonated Pt/Vulcan catalyst for PEM fuel cells

Y. Xia, T.-. Nguyen, **S. Fontana**, A. Desforges, J.F. Marêché; C. Bonnet, F. Lapique

Journal of electroanalytical Chemistry 724 (2014) 62 – 70 ; IF = 4,464

2013

P13. Aromatic chemicals by iron-catalyzed hydrotreatment of lignin pyrolysis vapor

R. N. Olcese, G. Lardier, M. Bettahar, **S. Fontana**, V. Carre, R. Aubriet, D. Petitjean, A. Dufour

ChemSusChem 6 (2013) 1490 – 1499 ; IF = 8,928

P12. Additive-free assemblies of ramified Single-Walled Carbon Nanotubes

E. Remy, C. Hérold, F. Valsaque, J.F. Marêché, **S. Fontana**, A. Desforges, S. Cahen, J. Ghanbaja, J. Gleize, B. Vigolo

Journal of Physical Chemistry C 117 (2013) 19245-19252 ; IF = 4,126

2012

P11. Solid-state chemistry route for supported tungsten and tungsten carbide nanoparticles

N. Hugot, A. Desforges, **S. Fontana**, J. F. Marêché, C. Hérold, A. Albiniaik, G. Furdin

Journal of Solid State chemistry 194 (2012) 23-31 ; IF = 3,498

P10. Metallic interconnects for Solid Oxide Fuel Cell: performance of reactive element coating during 10, 20 and 30 months exposure

S. Fontana, S. Chevalier, G. Caboche

Oxidation of metals 78 (2012) 307-328 ; IF =1,938

2011

P9. Scale composition and oxidation mechanism of the Ti-46Al-8Nb alloy in air at 700 and 800°C

M. Mitoraj, E. Godelewska, O. Heintz, N. Geoffroy, **S. Fontana**, S. Chevalier

Intermetallics 19 (2011)39-47 ; IF =3,758

P8. Metallic interconnects for Solid Oxide Fuel cell: performances of reactive element oxide coating after long time exposure

S. Fontana, S. Chevalier, G. Caboche

Materials and Corrosion 62 (2011) 650-658 ; IF = 2,097

2009

P7. Metallic interconnects for SOFC: effect of water vapour on oxidation resistance of differently coated alloys

S. Fontana, S. Chevalier, G. Caboche

Journal of Power Sources 193 (2009) 136-145 ; IF = 9,127

P6. Investigation of La₂O₃ and/or (Co,Mn)₃O₄ deposits on Crofer22APU for the SOFC interconnect application

A. Bolland, P. Gannon, M. Deibert, S. Chevalier, G. Caboche, **S. Fontana**

Surface and coatings technology 203 (2009) 3291-3296 ; IF = 4,158

P5. Interconnect materials for next-generation solid oxide fuel cells

P. Piccardo, R. Amendola, **S. Fontana**, S. Chevalier, G. Caboche, P. Gannon

Journal of applied electrochemistry 39 (2009) 545-551 ; IF = 2,800

2008

P4. On the effect of surface treatment to improve oxidation resistance and conductivity of metallic interconnects for SOFC in operating conditions

S. Fontana, M. Vuksa, S. Chevalier, G. Caboche, P. Piccardo

Materials Science Forum 595-598 (2008) 753-762 ; IF = 0,55

P3. Evaluation of Haynes230 for Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Application

S. Fontana, S. Chevalier, G. Caboche

Annales de Chimie – Sciences des Matériaux 33 (2008) 67-74 ; IF = 0,606

2007

P2. ASR evaluation of different kinds of coatings on a ferritic stainless steel as SOFC interconnects

P. Piccardo, P. Gannon, S. Chevalier, M. Viviani, A. Barbucci, G. Caboche, R. Amendola, **S. Fontana**

Surface and coating technology 202 (2007) 1221-1225 ; IF = 4,158

P1. Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys

S. Fontana, R. Amendola, S. Chevalier, P. Piccardo, G. Caboche, M. Viviani, R. Molins, M. Sennour

Journal of power sources 171 (2007) 652-662 ; IF = 9,127

2 Autres publications

2021

AP3. Pulsed discharge plasma for graphite exfoliation in liquid nitrogen

C. Da Silva Tousch, Q. Liebgott, A. Letoffe, D. Ibrahim, H. Kabbara, C. Noel, G. Henrion, C. Herold, I. Royaud, M. Ponçot, **S. Fontana**, S. Cuynet

<https://arxiv.org/abs/2102.10840>

AP2. Study of the exfoliation and functionalization of graphene from graphite flakes with plasma discharge in solution

Q. Liebgott, C. Da Silva Tousch, A. Letoffe, D. Ibrahim, H. Kabbara, C. Noel, G. Henrion, C. Herold, I. Royaud, M. Ponçot, **S. Fontana**, S. Cuynet

<http://arxiv.org/abs/2102.10895>

2019

AP1. Morphology and thermal stability of various types of carbon nanoparticles for conductive ink applications

D. S. Saidina, S. A. Zubir, M. Mariatti, **S. Fontana**, C. Hérol

AIP Conference Proceedings 2068 (2019) 020089

3 Brevets

2020

B1. Exfoliation de graphite et fonctionnalisation de graphène en phase liquide par procédé plasma
S. Cuynet, M. Ponçot, **S. Fontana**, A. Letoffé, T. Belmonte, G. Henrion, C. Hérold, I. Royaud
Brevet n° FR2020479, 10 mars 2020
Demande internationale n° WO 2021/180822 A1, 16 septembre 2021

4 Chapitre de livre

2022

L2. Graphite and graphene nanoplatelets (GNP) filled polymer matrix nanocomposites
M. Ponçot, A. Letoffe, S. Cuynet, **S. Fontana** et L. Speyer
Nanocomposites: preparation, characterization and modeling coordonné par J. Bai ISTE Wiley Editions 2022

2021

L1. Nanocomposites à matrice polymère chargée par des nanoplaquettes de graphite et graphène
M. Ponçot, A. Letoffe, S. Cuynet, **S. Fontana** et L. Speyer
Nanocomposites : préparation, caractérisation et modélisation coordonné par J. Bai ISTE Editions 2021

5 Liste des communications orales ou par affiches dans des congrès nationaux et internationaux

Le présentateur de la communication est mentionné sous la forme NOM ; un étudiant co-encadré apparaît associé à la marque *.

5.1 Orales

5.1.1 Conférences internationales

2022

O34. Hard carbons as anode for sodium-ion batteries: influence of material properties on electrochemical performances
L. Rasgado*, L. Speyer, S. Cahen, **S. Fontana**, C. Hérold
11th International Conference on Advance Materials Research, Barcelone (Espagne), 16-17 juin 2022

O33. Development of three-dimensional nitrogen-doped graphenic materials: towards PEMFC catalysts without platinum
S. Fontana, L. Moumaneix*, F. Lopicque, C. Hérold (**Conférence invitée**)
European Materials Research Society, Spring Meeting, Virtual Conference, 30 Mai-3 juin 2022

2021

O32. Caractérisation texturale par différentes théories des charbons actifs obtenus par activation à H₃PO₄ de coques de *Lophira lanceolata*
E. Sogbochi*, **S. Fontana**, P. Girods, Y. Rogaume, D. Sohounhloue
21^{èmes} journées Scientifiques Annuelles de la Soachim, Niamey (Niger), 10-13 Août 2021

O31. Pulsed discharge plasma for graphite exfoliation in liquid nitrogen
C. Da Silva Tusch*, Q. Liebgott*, **S. Fontana**, S. Cuynet, C. Noël, D. Ibrahim, H. Kabbara, A. Letoffe, M. Ponçot, I. Royaud, G. Henrion, C. Herold
Plasma Thin Film international union Meeting 2021, Antibes (France), 13-17 septembre 2021

O30. Plasma-liquid interaction: a novel route to exfoliate graphite flakes and functionalize graphene
Q. Liebgott*, C. Da Silva Tusch*, A. Letoffe, S. Cuynet, **S. Fontana**, C. Noël, D. Ibrahim, H. Kabbara, M. Ponçot, I. Royaud, C. Herold, G. Henrion

Plasma Thin Film international union Meeting 2021, Antibes (France), 13-17 septembre 2021

2020

O29. Nitrogen-doped graphenic foam as catalyst material for Pt-free PEMFC

L. Moumaneix*, **S. Fontana**, S. Cahen, C. Hérold, F. Lopicque

The world Conference on Carbon, Carbon 2020, Kyoto (Japon), 30 juin-3 juillet 2020 → annulée

O28. Nitrogen-doped graphenic foam for oxygen reduction reaction catalysis in PEMFC

L. Moumaneix*, **S. Fontana**, S. Cahen, F. Lopicque, C. Hérold

European Materials Research Society, Strasbourg (France), 25-29 mai 2020 → annulée

2019

O27. Synthesis of N-doped graphenic foam for the oxygen reduction reaction in PEMFC

L. Moumaneix*, **S. Fontana**, S. Cahen, F. Lopicque, C. Hérold

8th international conference on Carbon for Energy Storage and Environment Protection, Alicante (Espagne), 20-24 octobre 2019

O26. Nitrogen-doped graphenic foam as efficient Pt/free cathode for PEMFC

L. Moumaneix*, **S. Fontana**, S. Cahen, F. Lopicque, C. Hérold

EuroMat 201, Stockholm (Suède), 1-5 septembre 2019

2018

O25. Morphology and thermal stability of various types of carbon nanoparticles for conductive ink applications

D. S. Saidina*, S. Zubir, M. Mariatti, **S. Fontana**, C. Hérold

Graphene Malaysia 2018, Kuala Lumpur (Malaisie), 29-30 octobre 2018

O24. Stability and Contact Angle of Graphene Nanoplatelets Dispersed in Various Types of Solvents for Conductive Ink Applications

D. S. Saidina*, S. Zubir, M. Mariatti, **S. Fontana**, C. Hérold

International Conference on X-Rays and Related Techniques in Research and Industry 2018, Kelantan (Malaisie), 18-19 Août 2018

O23. Understanding the graphene foam elaboration prepared from a solvothermal-based process

S. Fontana, L. Speyer*, S. Cahen, C. Hérold

2018 World Conference on Carbon – Carbon'18, Madrid, Espagne, 01-06 juillet 2018

2017

O22. Various functionalization techniques of carbon support for PEMFC electrodes

N. Hugot*, Y. Xia*, A. Desforges, F. Lopicque, C. Bonnet, C. Hérold, S. Cahen, **S. Fontana**

7th international conference on Carbon for Energy Storage and Environment Protection, Lyon (France), 23-26 octobre 2017

O21. Development of new catalysts and graphene foams for PEMFC electrodes

S. Fontana, N. Hugot*, L. Speyer*, S. Cahen, F. Lopicque, C. Hérold (**Conférence invitée**)

4thUSM-UL Colloquium: Life, Health and Environmental Sciences, Penang (Malaisie) 17-19 janvier 2017

2016

O20. Influence of water and cathode materials on the degradation of lithium-ion battery electrolyte investigated by mass spectrometry

B. Gaulupeau*, B. Delobel, S. Cahen, **S. Fontana**, C. Hérold

Functional Energy Materials Conference, Dubrovnik (Croatie), 28 septembre-1^{er} octobre 2016

O19. Development of new carbon supports and new catalysts for PEMFC electrodes

S. Fontana (Conférence invitée)

2016 Japanese – French Seminar on carbon Materials, Osaka (Japon), 9-10septembre 2016

O18. Graphene modification for preparation of stable nanofluids

E. J. Kim, A. Desforges, H. Navas, J. Gleize, L. Speyer*, **S. Fontana**, C. Herold, J. Ghanbaja, P. Estellé, B. Vigolo

5th International Symposium on Energy Challenges and Mechanics, Inverness (Royaume Unis), 10-14 juillet 2016

2015

O17. Synthesis of multi-layer graphene samples by solvothermal reaction: influence of the thermal treatment step

L. Speyer*, **S. Fontana**, S. Cahen, C. Hérold

European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT), Varsovie (Pologne), 20-24 septembre 2015

2014

O16. Carbon nanoparticles: synthesis, chemistry and applications

A. Desforges, **S. Fontana**, S. Cahen, C. Hérold, B. Vigolo (**Conférence invitée**)

China-France Workshop on Advanced Materials, Wuhan (Chine) 10-12 novembre 2014

O15. Additive-Free Assemblies of Single-Walled Carbon Nanotubes

B. Vigolo, A. Desforges, **S. Fontana**, S. Cahen, C. Hérold (**Conférence invitée**)

4th Annual World Congress of Nano Science & Technology, Qingdao (Chine) 29-31 octobre 2014

O14. Preparation of few-layer graphene samples by solvothermal reaction

Lucie Speyer*, S. Fontana, S. Cahen, C. Hérold

Carbon'14 – 2014 World Conference on Carbon, Jeju (Corée du sud) 29 juin-4 juillet 2014

O13. Volumetric adsorption study of purification and debundling processes on single-walled carbon nanotube bundles

E. Remy*, F. Valsaque, J. F. Marêché, **S. Fontana**, B. Vigolo, C. Hérold

Carbon'14 – 2014 World Conference on Carbon, Jeju (Corée du sud) 29 juin-4 juillet 2014

2013

O12. 3D self-assembly of ramified single-walled carbon nanotubes

E. Remy*, A. Desforges, C. Hérold, F. Valsaque, J. F. Marêché, **S. Fontana**, S. Cahen, J. Ghanbaja, J. Gleize, B. Vigolo

European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT), Seville (Espagne), 8-13 septembre 2013

O11. Hierarchical structures of SWCNTs with fully accessible surface

E. Remy*, A. Desforges, **S. Fontana**, S. Cahen, B. Vigolo, J. Gleize, J. Ghanbaja, C. Hérold

Carbon'13 – World Conference on Carbon, Copacabana, Rio de Janeiro (Brésil), 9-14 juillet 2013

O10. Development of half-cells with sulfonated Pt/Vulcan catalyst for PEM fuel cell
Y. Xia*, T. T. Nguyen*, **S. Fontana**, A. Desforges, J. F. Marêché, C. Bonnet, F. Lapique
Fundamentals and developments of Fuel Cells, Karlsruhe (Allemagne), 16-18 avril 2013

2012

O9. Development of new catalysts for PEMFC
N. Hugot*, A. Desforges, **S. Fontana**, J.-F. Marêché, C. Hérold, G. Furdin
Carbon'12 2012 World Conference on Carbon, Cracovie (Pologne), 17-22 juin 2012

O8. Gas-phase purification process of carbon nanotubes: reaction selectivity and nanotube quality
E. Remy*, F. Valsaque, C. Hérold, J.-F. Marêché, **S. Fontana**, S. Cahen, J. Ghanbaja, B. Vigolo
Carbon'12 2012 World Conference on Carbon, Cracovie (Pologne), 17-22 juin 2012

2011

O7. Investigation of metallic interconnect by real life tester
P. Piccardo, **S. Fontana**, M. Sennour, R. Amendoula, M. Viviani, Z. Ilhan, L. Combemale
International Workshop: Advances and innovations in SOFC's from materials to systems, Katarino (Bulgaria), 11-16 septembre 2011

O6. Testing metallic Interconnects for SOFC with working « real life » parameters at 600°C
P. Piccardo, **S. Fontana**, R. Amendola, M. Viviani, Z. Ilhan, K. Przybylski
European Fuel Cell Forum 2011, Lucerne (Suisse) 28 juin-1 juillet 2011

2009

O5. Metallic interconnects for Solid Oxide Fuel cell: performances of reactive element oxide coating after long time exposure
S. Fontana, S. Chevalier, G. Caboche
European Federation of Corrosion Workshop, Franckfort (Allemagne) 30 septembre-2 octobre 2009

2008

O4. Metallic interconnects for SOFC: effect of water vapour on oxidation resistance of differently coated alloys (**Conférence invitée**)
S. Chevalier, **S. Fontana**, G. Caboche
Materials Science for Highly Efficient Use of Energy and Resource, Session fuel cell materials meet hydrogen, Tsukuba (Japon), 13-19 juillet 2008

O3. Evaluation of Haynes230 for Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Application
S. Fontana, S. Chevalier, G. Caboche
15th French-Polish Seminar, Dijon (France), 30 juin-2 juillet 2008

2007

O2. History and perspectives of metallic interconnects in Fuel Cell design
P. Piccardo, R. Amendola, **S. Fontana**, S. Chevalier, G. Caboche, P. Gannon
European-Science-Foundation-Exploratory Workshop on Proton Conducting materials for Next-Generation Solid Oxide Fuel Cells, Gênes (Italie), 22-24 octobre 2007

O1. ASR evaluation of different kinds of coatings on a ferritic stainless steel as SOFC interconnects
P. Piccardo, P. Gannon, S. Chevalier, M. Viviani, A. Barbucci, G. Caboche, R. Amendola, **S. Fontana**
34th International Conference on Metallurgical Coatings & Thin Films, San Diego (Etats-Unis), 23-27 Avril 2007

5.1.2 Conférences nationales

2022

ON19. Influence des caractéristiques d'un carbone dur sur son comportement en batterie Na-ionL. Raspdo*, S. Cahen, **S. Fontana**, L. Speyer; C. Hérold*Colloque annuel de la Société Francophone d'Etude des Carbones 2022, Nouan-le-Fuzelier, 4-7 Avril 2022***ON18.** Exfoliation du graphite et fonctionnalisation de " graphène " par procédé plasmaA. Letoffé*, S. Cuynet, M. Ponçot, C. Hérold, G. Henrion, I. Royaud, **S. Fontana***Colloque annuel de la Société Francophone d'Etude des Carbones 2022, Nouan-le-Fuzelier, 4-7 Avril 2022*

2021

ON17. Matériaux graphéniques dopés à l'azote : application à la catalyse de la réaction de réduction de l'oxygèneL. Moumaneix*, **S. Fontana**, F. Lapique, C. Hérold*Colloque annuel de la Société Francophone d'Etude des Carbones 2021, Murol, 21-24 septembre 2021*

2019

ON16. Nitrogen-doped graphenic foam: towards a platinum-free catalyst layerL. Moumaneix*, **S. Fontana**, S. Cahen, F. Lapique, C. Hérold*Journée ULHyS Matériaux carbonés dans les cœurs de piles à combustibles, Lorraine Université d'Excellence, Nancy, 21 mars 2019*

2018

ON15. Caractérisation de charges carbonées**S. Fontana**, S. Cahen, C. Hérold (**Conférence invitée**)*Rencontre annuelle du 2018 du GDR polynano 2, Paris, 9-10 juillet 2018***ON14.** Elaboration de mousses de graphène dopé à l'azoteL. Moumaneix*, **S. Fontana**, S. Cahen, F. Lapique, C. Hérold*Colloque annuel de la Société Francophone d'Etude des Carbones 2018, Obernai, 15-18 mai 2018*

2017

ON13. Suivi par spectrométrie de masse de l'influence de l'eau et des matériaux d'électrode positive sur les mécanismes de dégradation thermique d'électrolyte de batteriesB. Gaulupeau*, B. Delobel, S. Cahen, **S. Fontana**, C. Hérold*GFECI 2016, Saint-Dié-des-Vosges, 20-23 mars 2017*

2015

ON12. Influence du traitement thermique sur la synthèse de multi-layer graphene par voie solvothermaleL. Speyer*, **S. Fontana**, S. Cahen, C. Hérold*Colloque annuel de la Société Francophone d'Etude des Carbones 2015, Les Karellis, 18-21 Mai 2015*

2014

ON11. Electrodes fonctionnalisées pour l'optimisation des piles à combustibles.A. Desforges, **S. Fontana**, C. Hérold, Y. Xia*, F. Lapique, C. Bonnet, G. Maranzana*Matériaux 2014, Montpellier, 24-28 novembre 2014*

ON10. Propriétés texturales d'échantillons de nanotubes de carbone monoparois purifiés et désassemblés

S. Fontana, F. Valsaque, E. Remy*, J. F. Marêché, A. Desforges, C. Hérold, B. Vigolo
Matériaux 2014, Montpellier, 24-28 novembre 2014

ON9. Etude par volumétrie d'adsorption de l'efficacité de traitements de purification et de désassemblage de faisceaux de nanotubes de carbones monoparois

E. Remy*, J-F. Marêché, **S. Fontana**, B. Vigolo, F. Valsaque, C. Hérold
3èmes Journées de l'Association Française de l'adsorption, Paris, 11-12 Février 2014

2012

ON8. Nanotubes de carbone ramifiés

E. Remy*, C. Hérold, A. Desforges, Cahen S, J.-F. Marêché, F. Valsaque, **S. Fontana**, B. Vigolo
GFEC2012, Houffalize (Belgique), 1-4 octobre 2012

ON7. Optimisation des électrodes de piles à combustible par fonctionnalisation du support carboné.

S. Fontana, A. Desforges, T. T. N'Guyen*, N. Hugot*, J.-F. Marêché, C. Hérold
GFEC2012, Houffalize (Belgique), 1-4 octobre 2012

2010

ON6. Interconnecteurs métalliques de piles SOFC: Vieillissement pendant 320, 640 et 960 jours à 800°C sous air (**Conférence invitée**)

S. Fontana, S. Chevalier, G. Caboche
Matériaux 2010, Nantes, 18-22 octobre 2010

2008

ON5. Oxydation d'interconnecteurs métalliques de piles à combustibles de type SOFC sous hydrogène enrichi en vapeur d'eau.

S. Fontana, G. Caboche, S. Chevalier
GDR CNRS EVAPE n°3054, Dijon, 3 – 4 juillet 2008

ON4. Résistance à la corrosion d'interconnecteurs métalliques de piles à combustibles de type SOFC.

S. Fontana, G. Caboche, S. Chevalier (**Prix de l'Union des Industries Chimiques**)
IXèmes Journées d'Ecoles Doctorales Carnot et Pasteur, Besançon, 15 – 16 mai 2008

ON3. Interconnecteurs métalliques de piles à combustibles de type SOFC : effet de la vapeur d'eau sur la résistance à la corrosion

S. Fontana, G. Caboche, S. Chevalier
39èmes journées d'Etude de la Cinétique Hétérogène, Toulouse, 20 – 21 mars 2008

2007

ON2. Interconnecteurs métalliques de piles à combustibles de type SOFC : effet d'un traitement de surface par MOCVD.

S. Fontana, G. Caboche, S. Chevalier
GDR CNRS PACTE-SOFC n°2985, Dijon, 25 – 28 septembre 2007

2006

ON1. Evaluation d'alliages métalliques commerciaux pour les interconnecteurs de piles à combustibles de type SOFC

S. Fontana, G. Caboche, S. Chevalier
GDR CNRS PACTE-SOFC n°2985, La Rochelle, 11 – 13 Octobre 2006

5.2 Par affiches

5.2.1 Conférences internationales

2020

A11. Nitrogen-doped graphenic materials: towards platinum-free catalytic layers in PEMFCs

L. Moumaneix*, **S. Fontana**, C. Hérold, F. Lopicque

ISE Belgrade Online Meeting, 71th annual meeting of the International Society of Electrochemistry 31 août-4 septembre 2020

2017

A10. In depth understanding of the formation mechanism of graphenic foams obtained from a solvothermal process

L. Speyer*, **S. Fontana**, L. Ratefiarison, S. Ploneis, S. Cahen, C. Hérold,

7th international conference on Carbon for Energy Storage and Environment Protection, Lyon (France), 23-26 octobre 2017.

A9. Intercalation of heavy alkali metals into graphene foams

L. Speyer*, **S. Fontana**, S. Cahen, C. Hérold

19th International Symposium on Intercalation Compounds, Assise (Italie), 28 mai - 1er juin 2017

2016

A8. Toward the control of multi-layer graphene samples: characterization and chemical treatments

L. Speyer*, **S. Fontana**, S. Cahen, C. Hérold

Solid State Chemistry, Prague (République Tchèque), 18-23 septembre 2016

2015

A7. Real-time mass spectrometry analysis of Li-ion battery electrolyte degradation under abusive thermal conditions

B. Gaulupeau*, B. Delobel, S. Cahen, **S. Fontana**, C. Hérold

8th International Conference on Advanced Lithium Batteries for Automobile Applications, Bilbao (Espagne), 30 septembre-2 octobre 2015

2014

A6. Synthesis of few-layer graphene by solvothermal reaction

L. Speyer*, **S. Fontana**, S. Cahen, C. Hérold

GDR-I Graphene and Nanotube – Graphene and Co. – Frontier Research in Graphene-based Systems, Cargèse (France), 8-18 avril 2014

2013

A5. Self-assemblies of single-walled carbon nanotubes through an intercalation-dispersion process

E. Remy*, A. Desforges, C. Hérold, **S. Fontana**, F. Valsaque, S. Cahen, J. Ghanbaja, J. Gleize, B. Vigolo

17th International Symposium on Intercalation Compounds, Sendai (Japon), 12-16 mai 2013

2012

A4. Sulfonation of Carbon supported platinum catalyst for PEMFC

S. Fontana, A. Desforges, N. Hugot*, T.-T. Nguyen*, J.-F. Marêché, C. Hérold

Carbon'12 2012 World Conference on Carbon, Cracovie (Pologne), 17-22 juin 2012

2009

A3. Metallic interconnects for SOFC: competitive effect of water vapour and oxygen on the oxidation behaviour of ferritic stainless steel

S. Fontana, S. Chevalier, G. Caboche

Gordon Research Conference, High Temperature Corrosion, New London (Etas-Unis) 26-31 juillet 2009

2008

A2. Metallic interconnects for SOFC: effect of water vapour on oxidation resistance of differently coated alloys

S. Fontana, S. Chevalier, G. Caboche

Fuel Cells Science and Technology, Copenhagen (Danemark) 8-9 octobre 2008

A1. On the effect of surface treatment to improve oxidation resistance and conductivity of metallic interconnects for SOFC in operating conditions

S. Fontana, M. Vuksa, S. Chevalier, G. Caboche, P. Piccardo

7th International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection of Materials, Les Embiez (France) 18-23 Mai 2008

Prix du meilleur poster dans la session "High Temperature Corrosion of Functional Materials and Coatings".

5.2.2 Conférences Nationales

2022

AN8. Elaboration de matériaux graphéniques fonctionnalisés par procédé plasma

A. Letoffé, S. Cuynet, M. Ponçot, C. Hérold, G. Henrion, I. Royaud, **S. Fontana**

Matériaux 2022, Lille (France), 24-28 octobre 2022

AN7. Etude de carbones durs obtenus par pyrolyse sous pression pour batteries sodium-ion

L. Raspado*, L. Speyer, S. Cahen, **S. Fontana**, C. Hérold

Réunion annuelle du Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion 2022, Le Lazarèt, Sète, 14-17 mars 2022

2018

AN6. Mousses de graphène dopé à l'azote : préparation et enjeux

L. Moumaneix*, **S. Fontana**, S. Cahen, F. Lopicque, C. Hérold

Matériaux 2018, Strasbourg, 19-23 novembre 2018

2017

AN5. Intercalation de métaux alcalins dans des mousses de graphène

L. Speyer*, **S. Fontana**, S. Cahen, C. Hérold

Réunion annuelle du Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion 2017, Saint-Dié-des-Vosges (France), 20-23 mars 2017

2016

AN4. Synthesis and Physicochemical Characterization of TiO₂ Nanoparticles for Toxicological studies

S. Fleutot, D. Rouxel, P. Venturini, C. Thevenot, **S. Fontana**, C. Carteret, C. Fontana, Y. Guichard, C. Darne, S. Binet

Conférence de Physique-Chimie 2016, Nancy (France), 17-20 octobre 2016

2014

AN3. Influence de paramètres expérimentaux sur la genèse de feuillets de graphène en conditions solvothermales

S. Fontana, L. Speyer*, S. Cahen, C. Hérold

Matériaux 2014, Montpellier (France) 24-28 novembre 2014

AN2. Synthèse de few-layer graphene par voie solvothermale

L. Speyer*, **S. Fontana**, S. Cahen, C. Hérold

GFEC2014, Nouan le Fuzelier (Belgique), 12-15 mai 2014

2012

AN1. Optimisation des électrodes de piles à combustible par fonctionnalisation du support carboné

S. Fontana, A. Desforges, T. T. N'Guyen*, N. Hugot*, J.-F. Marêché, C. Hérold

GFEC2012, Houffalize (Belgique), 01-04 octobre 2012

5.3 Séminaires

2021

S7. Composites à matrices polymères architecturées et chargées par des nanoparticules de graphite / graphène fonctionnalisées par plasma en phase liquide

S. Fontana

Institut Jean Lamour, Nancy (France), 12 mars 2021

2015

S6. Caractérisation de la texture poreuse d'un charbon actif : apport du modèle NL-DFT

S. Fontana

Institut Jean Lamour, Nancy (France), 26 mai 2015

S5. Synthèse et caractérisation d'échantillons de poudre de graphène

L. Speyer, **S. Fontana**, S. Cahen, C. Hérold

Séminaire de l'école doctorale Emma, Metz (France), 7 mai 2015

2013

S4. Volumétrie d'adsorption sur nanotubes de carbone

S. Fontana, F. Valsaque

Institut Jean Lamour, Nancy (France), 27 mars 2013

2012

S3. Fonctionnalisation du carbone pour une utilisation plus efficace des électrodes dans les piles à combustible

A. Desforges, **S. Fontana**, J.-F. Marêché, C. Hérold, N. Hugot ; T. T. N'Guyen, F. Lapique, C. Bonnet, O. Lottin, G. Maranzana

Atelier scientifiques ICEEL, Nancy (France), 10 mai 2012

S2. Substrats carbonés fonctionnalisés pour l'optimisation des phénomènes de transport dans la PEMFC

S. Fontana, A. Desforges, J. F. Marêché, C. Hérold, N. Hugot*, T. N'Guyen*, F. Lapique, C. Bonnet, O. Lottin, G. Maranzana

Journée IJL-LEMTA, Nancy (France), 15 mars 2012

2008

S1. Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys in air and in H₂/10 %H₂O.

S. Fontana, S. Chevalier, G. Caboche

Faculté des sciences des matériaux et céramiques, Université des sciences et technologie (AGH), Cracovie (Pologne), 31 mars 2008

Références bibliographiques

- ¹ Bolotin K. I.; Sikes K. J.; Jiang Z.; Klima M.; Fudenberg G.; Hone J.; Kim P.; Stormer H. L. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Comm.*, **2008**, *146*, 351–355.
- ² Balandin A. A.; Ghosh S.; Bao W.; Calizo I.; Teweldebrhan D.; Miao F.; Lau C. N. Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 902–907.
- ³ Lee C.; Wei X.; Kysar J. W.; Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* **2008**, *321*, 385–387.
- ⁴ Nair R. R.; Blake P.; Grigorenko A. N.; Novoselov K. S.; Booth T. J.; Stauber T.; Peres N. M. R.; Geim A. K. Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science* **2008**, *320*, 1308.
- ⁵ Peigney A.; Laurent C.; Flahaut E.; Bacsa R. R.; Rousset A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes, *Carbon*, **2001**, *39*, 507–514.
- ⁶ Liao L.; Bai J.; Cheng R.; Lin Y. C.; Jiang S.; Qu Y.; Huang Y.; Duan X. Sub-100 nm channel length graphene transistors, *Nano Lett.*, **2010**, *10*, 3952–3956.
- ⁷ Bae S.; Kim H.; Lee Y.; Xu X.; Park J. S.; Zheng Y.; Balakrishnan J.; Lei T.; Kim H. R.; Song Y.; Kim Y.J.; Kim K.S.; B. Özyimaz; J. H. Ahn; B. H. Hong; S. Iijima. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nature Nanotech.*, **2010**, *5*, 574–578.
- ⁸ Zhang Y.; Liu T.; Meng B.; Li X.; Liang G.; Hu X.; Wang Q. J. Broadband high photoresponse from pure monolayer graphene photodetector, *Nat. Comm.*, **2013**, *4*, 1811.
- ⁹ Sun Y.; Wu Q.; Shi G. Graphene-based new energy materials, *Energ. & Environment. Science*, **2011**, *4*, 1113–1132.
- ¹⁰ Stankovich S.; Dikin D. A.; Dommett G. H. B.; Kohlhaas K. M.; Zimney E. J.; Stach E. A.; Piner R. D.; Nguyen S. T.; Ruoff R. S. Graphene-based composite materials, *Nature*, **2006**, *442*, 282–286.
- ¹¹ Yang Y.; Asiri A. M.; Tang Z.; Du D.; Lin H. Graphene based materials for biomedical applications, *Mater. Today.*, **2013**, *16*, 365–373.
- ¹² Wallace P. R., The band theory of graphite, *Physical Review*, **1947**, *71*, 622–634.
- ¹³ Boehm H. P.; Clauss A.; G. Fischer. Surface properties of extremely thin graphite lamellae, *Fifth Conference on Carbon*, **1962**, 80.
- ¹⁴ Novoselov K. S.; Geim A. K.; Morozov S. V.; Jiang D.; Zhang Y.; Dubonos S. V.; Grigorieva I. V.; Firsov. A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, **2004**, *306*, 666–669.
- ¹⁵ Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F. M., Sun Z., De S.; McGovern I. T.; Holland B.; Byrne M.; Yurii K.; Boland J.; Niraj P.; Duesberg G.; Krishnamurthy S.; Goodhue R.; Hutchison J.; Scardaci V.; Ferrari A.; Coleman J. High-yield production of graphene via liquid-phase exfoliation of graphite, *Nature Nanotech.*, **2008**, *3*, 563–568.
- ¹⁶ Lotya M.; Hernandez Y.; King P. J.; Smith R. J.; Nicolosi V.; Karlsson L. S.; Blighe F. M.; De S.; Wang Z.; McGovern I. T.; Duesberg G.; Coleman J. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 3611–3620.
- ¹⁷ Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Kleinhammes A., Jia Y.; Wu. Y.; SonBinh T.; Nguyen T.; Ruoff R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, **2007**, *45*, 1558–1565.
- ¹⁸ Schniepp H. C.; Li J. L.; McAllister M. J.; Sai H.; Herrera-Alonso M.; Adamson D. H.; Prud'homme R. K.; Car R.; Saville D. A.; Aksay I. A. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 8535–8539.
- ¹⁹ Vallés C., Drummond C., Saadaoui H., Furtado C. A., He M., Roubeau O.; Ortolani L.; Monthieux M.; Pénicaud A. Solutions of negatively charged graphene sheets and ribbons, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 15802–15804.
- ²⁰ Bagri C.; Mather C.; Acik M.; Chabal Y. J.; Chhowalla M.; Shenoy V. B. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide, *Nature Chem.*, **2010**, *2*, 581–587.
- ²¹ Batzill M. The surface science of graphene, *Surf. Sci. Reports*, **2012**, *67*, 83–115.
- ²² Berger C., Song Z., Li X., Wu X., Brown N., Naud C.; Mayou D.; Li T.; Hass J.; Marchenkov A. N.; Conrad E. H.; First P.; Heer W. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene, *Science*, **2006**, *312*, 1191–1196.
- ²³ Novoselov K. S.; Fal'ko V. I.; Colombo L.; Gellert P. R.; Schwab M. G.; Kim. K. A roadmap for graphene, *Nature* **2012**, *490*, 192–200.
- ²⁴ Choucair M.; Thodarson P.; Stride A. Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication, *Nature Nanotech.*, **2009**, *4*, 30–33.
- ²⁵ Speyer L. Elaboration de mousses de graphène par voie solvothermale et modification de leurs propriétés physico-chimiques, *Université de Lorraine*, **2016**.

- ²⁶ Cui H.; Zheng J.; Yang P.; Zhu Y.; Wang Z.; Zhu Z. Understanding the formation mechanism of graphene frameworks synthesized by solvothermal and rapid pyrolytic processes based on an alcohol-sodium hydroxide system, *ACS Appl Mater Interfaces*, **2015**, *7*, 11230–8.
- ²⁷ Sun Q. The Raman OH stretching bands of liquid water, *Vib Spectrosc.*, **2009**, *51*, 213–217.
- ²⁸ Karey DM; Korenowski G.M. Measurement of the Raman spectrum of liquid water, *J. Chem Phys.*, **1998**, *108*, 2669–2675.
- ²⁹ Gaffney K.J.; Piletic I.R.; Fayer M.D. Hydrogen bond breaking and reformation in alcohol oligomers following vibrational relaxation of a non-hydrogen-bond donating hydroxyl stretch, *J Phys Chem A*, **2002**, *106*, 9428–9435.
- ³⁰ Palombo F.; Paolantoni M.; Sassi P.; Morresi A.; Cataliotti R.S. Spectroscopic studies of the “free” OH stretching bands in liquid alcohols, *J Mol Liq*, **2006**, *125*, 139–146.
- ³¹ Lalanne P.; Tassaing T.; Danten Y.; Besnard M. Raman and infrared studies of hydrogen-bonding in supercritical ethanol, *J Mol Liq*, **2002**, *98-99*, 203–214.
- ³² Hoffmann MM.; Conradi MS. Are there hydrogen bonds in supercritical methanol and ethanol? *J Phys Chem B*, **1998**, *102*, 263–271.
- ³³ Lu J.; Boughner E.C.; Liotta C.L.; Eckert C.A. Nearcritical and supercritical ethanol as a benign solvent: polarity and hydrogen-bonding, *Fluid Phase Equilib*, **2002**, *198*, 37–49.
- ³⁴ Chandran K.; Kamruddin M.; Ajikumar P.K.; Gopalan A.; Ganesan V. Kinetics of thermal decomposition of sodium methoxide and ethoxide, *J Nucl Mater*, **2006**, *358*, 111–128.
- ³⁵ Ownby P. D.; Yang X.; Liu J., Calculated X-ray diffraction data for diamond polytypes, *Journal of the American Ceramic Society*, **1992**, *75*, 1876–1883.
- ³⁶ Fayos J. Possible 3D carbon structures as progressive intermediates in graphite to diamond phase transition, *Journal of Solid State Chemistry*, **1999**, *148*, 278–285.
- ³⁷ Tuinstra F.; Koenig J. L. Raman spectrum of graphite, *J. Chem. Phys.*, **1970**, *53*, 1126–1130.
- ³⁸ Eckmann A.; Felten A.; Mishchenko A.; Brtinell L.; Krupke R.; Novoselov K.S.; Casiraghi C. Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy, *Nano Letters*, **2008**, *12*, 3925–3930.
- ³⁹ Shroder R. E.; Nemanich R. J.; Glass J. T. Analysis of the composite structures in diamond thin films by Raman spectroscopy, *Physical Review B*, **1990**, *41*, 3738–3745.
- ⁴⁰ Schwan J.; Ulrich S.; Batoni V. *et al.*, Raman spectroscopy on amorphous carbon films, *Journal of Applied Physics*, **1996**, *80*, 440-447.
- ⁴¹ Ferrari A. C., Robertson J. Origin of the 1150 cm⁻¹ Raman mode in nanocrystalline diamond, *Physical Review B*, **2001**, *63*, 2–5.
- ⁴² Nistor L. C.; Van Landuyt J.; Ralchenko V.G.; Kononenko T. V.; Obratsova E.D.; Strel'nitsky V. E. Direct observation of the laser induced crystallization of a-C:H films, *Applied Physics A*, **1994**, *58*, 137–144.
- ⁴³ Sing K. S. W.; Everett D. H.; Haul R. A. W.; Moscou L.; Pierotti R.A.; Rouquerol J.; Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Applied Chemistry*, **1985**, *57*, 603–619.
- ⁴⁴ Rouquerol J.; Avnir D.; Fairbridge C. W.; Everett D. H.; Haynes J. M.; Pernicone N.; Ramsay J.D.F.; Sing K.S.W.; Unger K.K. Recommendations for the characterization of porous solids, *Pure and Applied Chemistry*, **1994**, *66*, 1739–1758.
- ⁴⁵ Lillo-Rodenas M.A.; Cazorla-Amoros D.; Linares-Solano A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism, *Carbon*, **2003**, *41*, 267–275.
- ⁴⁶ Lillo-Rodenas M.A.; Juan-Juan J.; Cazorla-Amoros D.; Linares-Solano A. About reactions occurring during chemical activation with hydroxides, *Carbon*, **2004**, *42*, 1371–1375.
- ⁴⁷ Kapteijn F.; Abbel G.; Moulijn A. CO₂ gasification of carbon catalyzed by alkali metals: reactivity and mechanism, *Fuel*, **1984**, *63*, 1036-1042.
- ⁴⁸ Raymundo-Piñero E.; Azaïs P.; Cacciaguerra T.; Cazorla-Amoros D.; Linares-Solano A. KOH and NaOH activation mechanisms of multi-walled carbon nanotubes with different structural organization, *Carbon*, **2004**, *43*, 786–795.
- ⁴⁹ Speyer L.; Fontana S.; Cahen S.; Hérol C. Influence of the precursor alcohol on the adsorptive properties of graphene foams elaborated by a solvothermal-based process, *Microporous and Mesoporous Material*, **2017**, *243*, 254 – 262.
- ⁵⁰ Chacon-Torres J. C.; Wirtz L.; Pichler T. Manifestation of charged and strained graphene layers in the Raman response of graphite intercalation compounds, *ACS Nano*, **2013**, *7*, 9249–9259.
- ⁵¹ Dean M.; Howard C.; Saxena S. S. Nonadiabatic phonons within the doped graphene layers of XC₆ compounds, *Physical Review B*, **2010**, *81*, 45405.
- ⁵² Chacon-Torres J. C.; Ganin A. Y.; Rosseinsky M. J.; Pichler T. Raman response of stage-1 graphite intercalation compounds revisited, *Physical Review B*, **2012**, *86*, 075406.
- ⁵³ Chacon-Torres J. C.; Pichler T. Defect modulated Raman response of KC₈ single crystals, *Physica Status Solidi B*, **2011**, *248*, 2744–277.
- ⁵⁴ Bruggeman P. J.; Kushner M. J.; Locke B. R.; Gardeniers J. G. E.; Graham W. G.; Graves D. B. *et al.* Plasma-liquid interactions: a review and roadmap, *Plasma Sources Science and Technologies*, **2016**, *25*, 053002.
- ⁵⁵ Deen W.M., Analysis of transport phenomena, **2012**, New York: Oxford University press.

- ⁵⁶ De Groot S.R., Mazur P., Non-equilibrium thermodynamics, **2011**, New York: Dover Publications, Inc.
- ⁵⁷ Garette B.C.; Schenter G.K.; and Morita A. Molecular simulations of the transport of molecules across the liquid/vapor interface of water, *Chemistry Review*, **2006**, *106*, 1355–74.
- ⁵⁸ Sugimoto T.; Higashiyama Y., Production of water drops and corona due to rupture of air bubbles at water surface under a positive dc electric field, *J. electrostat.*, **2001**, *2009*, 219.
- ⁵⁹ Hamdan A.; Noel C.; Kosior F., Henrion G.; Belmonte T. Dynamics of bubbles created by plasma in heptane for micro-gap conditions. *The journal of the Acoustical Society of America*, **2013**, *134*, 991–1000.
- ⁶⁰ Letoffé A., Elaboration et caractérisation d'une matrice polypropylène chimiquement modifiée et chargée GNP/graphène fonctionnalisés, *Université de Lorraine*, **2020**.
- ⁶¹ Locke B.; Lukeš P. Special issue: Plasma and Liquids. *Plasma Processes and Polymers*, **2018**, *15*, 243–308.
- ⁶² Liu F.; Sun P.; Bai N.; Tian Y.; Zhou H.; Wei S.; Zhou Y.; Zhang J.; Zhu W.; Becker K.; Fang J. Inactivation of bacteria in an aqueous environment by a direct-current, cold-atmospheric-pressure air plasma microjet, *Plasma Processes and Polymers*, **2010**, *7*, 231–236.
- ⁶³ Pavlovich M.; Ono T.; Galleher C.; Curtis B.; Clark D.; Machala Z.; Graves D. Air Spark-like Plasma Source for Antimicrobial NO_x Generation, *Journal of Phys. D: Appl. Phys.*, **2014**, *47*, 505202.
- ⁶⁴ Rao K.S.; Senthilnathan J.; Liu Y.F.; Yoshimura M. Role of Peroxide Ions in Formation of Graphene Nanosheets by Electrochemical Exfoliation of Graphite, *Scientific reports*, **2014**, *4*, 4237.
- ⁶⁵ Létoffé A.; Cuynet S.; Noël C.; de Pouques L.; Royaud I.; Herold C.; Henrion G.; Ponçot M.; Fontana S. Functionalization and Exfoliation of Graphite with low temperature pulse plasma in distilled water, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2022**, *24*, 5578–5589.
- ⁶⁶ Panwar V.; Chattree A.; Pal K. A new facile route for synthesizing of graphene oxide using mixture of sulfuric–nitric–phosphoric acids as intercalating agent, *Physica E*, **2015**, *73*, 235–241.
- ⁶⁷ Poh H.L.; Sanek F.; Ambrosi A.; Zhao G.; Sofer Z.; Pumera M. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties, *Nanoscale*, **2012**, *4*, 3515.
- ⁶⁸ Chua C.K.; Sofer Z.; Pumera M. Graphite Oxides: Effects of Permanganate and Chlorate Oxidants on the Oxygen Composition, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 13453–13459.
- ⁶⁹ Agrebi F.; Letoffe A.; Kallel A.; Royaud I.; Ayadi Z.; Ponçot M.; Cuynet S.; Fontana S. Dynamic dielectric properties of isotactic polypropylene-g-maleic anhydride crosslinked by capped-end polyether diamine and filled with native or functionalized nano-graphite particles, *Polym. Bull.*, **2022**.
- ⁷⁰ Létoffé A. Élaboration et caractérisation d'une matrice polypropylène chimiquement modifiée et chargée GNP/graphène fonctionnalisés, *Université de Lorraine*, **2020**.
- ⁷¹ Leong W.C.; Abdullah M.Z.; Khor C.Y. Optimization of flexible printed circuit board electronics in the flow environment using response surface methodology, *Microelectron. Reliab.*, **2013**, *53*, 1996–2004.
- ⁷² Shen K.; Chen X.; Guo M.; Cheng J. A microchip-based PCR device using flexible printed circuit technology, *Sensors Actuators B*, **2005**, *105*, 251–258.
- ⁷³ Torrisi F.; Hassan T.; Wu W.; Sun Z.; Lombardo A.; Kulmala T.S.; Hsieh G.-W.; Jung S.; Bonaccorso F.; Paul P. J.; Chu D. Ferrari A. C., *ACS Nano*, **2012**, *6*, 2992–3006.
- ⁷⁴ Gaikwad A.M.; Steingart D.A.; Nga Ng T.; Schwartz D. E.; Whiting G. L. *Appl. Phys. Lett.*, **2013**, *102*, 233302.
- ⁷⁵ Cochrane C.; Koncar V.; Lewandowski M.; Dufour C. Design and Development of a Flexible Strain Sensor for Textile Structures Based on a Conductive Polymer Composite, *Sensors*, **2007**, *7*, 473–492.
- ⁷⁶ Bae S.H.; Lee Y.; Sharma B.K.; Lee H. J.; Kim J. H.; Ahn J. H. Graphene-based transparent strain sensor, *Carbon*, **2013**, *51*, 236–242.
- ⁷⁷ Tian H.; Shu Y.; Cui Y.L.; Mi W. T.; Yang Y.; Xie D.; Ren T.L. Scalable fabrication of high-performance and flexible graphene strain sensors, *Nanoscale*, **2014**, *6*, 699–705.
- ⁷⁸ Yang W.; Wang C.; Arrighi V.; Vilela F. One step synthesis of a hybrid Ag/rGO conductive ink using a complexation–covalent bonding based approach, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2017**, *28*, 8218–8230.
- ⁷⁹ Deng D.; Feng S.; Shi M.; Huang C. In situ preparation of silver nanoparticles decorated graphene conductive ink for inkjet printing, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, *28*, 1541–15417.
- ⁸⁰ Li L.; Gao M.; Guo Y.; Sun J.; Li Y.; Li F.; Song Y.; Li Y. Transparent Ag@Au–graphene patterns with conductive stability via inkjet printing, *J. Mater. Chem. C*, **2017**, *5*, 2800–2806.
- ⁸¹ Ji A.; Chen Y.; Wang X.; Xu C. Inkjet printed flexible electronics on paper substrate with reduced graphene oxide/carbon black ink. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2018**, *29*, 13032–13042.
- ⁸² Zhang R.; Peng B.; Yuan Y. Flexible printed humidity sensor based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/reduced graphene oxide/Au nanoparticles with high performance, *Compos. Sci. Technol.*, **2018**, *168*, 118–125.
- ⁸³ Huang L.; Huang Y.; Liang J.; Wan X.; Chen Y. Graphene-based conducting inks for direct inkjet printing of flexible conductive patterns and their applications in electric circuits and chemical sensors, *Nano Res.*, **2011**, *4*, 675–684.
- ⁸⁴ Pei S.; Cheng H.M. The reduction of graphene oxide, *Carbon*, **2012**, *50*, 3210–3228.

- ⁸⁵ Tran T.S.; Dutta N.K.; Choudhury N.R. Graphene inks for printed flexible electronics: Graphene dispersions, ink formulations, printing techniques and applications. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2018**, *261*, 41–61.
- ⁸⁶ Saidina M. D. S. Fabrication et caractérisation d'encre à base de graphène pour l'électronique souple, *Université de Lorraine*, **2019**.
- ⁸⁷ Nanda K.K.; Maisels A.; Kruis F.E.; Fissan H.; Stappert; S. Higher surface energy of free nanoparticles, *Physical review letters*, **2003**, *91*, 106102.
- ⁸⁸ Dabczyński P.; Marzec M.M.; Pięta Ł.; Fijałkowski K.; Raczowska J.; Bernasik A.; Budkowski A.; Rysz J. Engineering a poly(3,4-ethylenedioxythiophene):(polystyrene sulfonate) surface using self-assembling molecules- a chemical library approach, *ACS Omega*, **2018**, *3*, 3631–3639.
- ⁸⁹ Johra F.T.; Lee J.W.; Jung W.G. Facile and safe graphene preparation on solution based platform, *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 2883–2887.
- ⁹⁰ Saion E.; Gharibshahi E.; Naghavi K. Size-Controlled and Optical Properties of Monodispersed Silver Nanoparticles Synthesized by the Radiolytic Reduction Method, *Int. J. Mol. Sci.*, **2013**, *14*, 7880–7896.
- ⁹¹ Mengistie D.A.; Ibrahim M.A.; Wang P.C.; Chu C.W. Highly Conductive PEDOT:PSS Treated with Formic Acid for ITO-Free Polymer Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **2014**, *6*, 2292–2299.
- ⁹² Saghaei J.; Fallahzadeh A.; Yousefi M.H. Improvement of electrical conductivity of PEDOT:PSS films by 2-Methylimidazole post treatment, *Org. Electron.*, **2015**, *19*, 70–75.
- ⁹³ Rajan K.; Roppolo I.; Chiappone A. Bocchini S.; Perrone D.; Chiolerio A. Silver nanoparticle ink technology: state of the art, *Nanotechnol. Sci. Appl.*, **2016**, *9*, 1–13.
- ⁹⁴ O'Mahony C.; Haq E.U.; Silien C.; Tofail S. A. M. Rheological Issues in Carbon-Based Inks for Additive Manufacturing, *Micromachines*, **2019**, *10*, 99.
- ⁹⁵ Khondoker M.A.H.; Mun S.C.; Kim J. Synthesis and characterization of conductive silver ink for electrode printing on cellulose film, *Appl. Phys. A*, **2013**, *112*, 411–418.
- ⁹⁶ Denneulin A.; Bras J.; Blayo A.; Khelifi B.; Roussel-Dherbey F.; Neuma C. The influence of carbon nanotubes in inkjet printing of conductive polymer suspensions, *Nanotechnology*, **2009**, *20*, 385701
- ⁹⁷ Dang T.M.C.; Le T.; Fribourg-Blanc E.; Dang M.C. Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, **2013**, *4*, 015009
- ⁹⁸ Gao Y.; Shi W.; Wang W.; Zhao Y. Inkjet Printing Patterns of Highly Conductive Pristine Graphene on Flexible Substrates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, *53*, 16777–16784.
- ⁹⁹ Shengbo S.; Lihua L.; Aoqun J.; Qianqian D.; Jianlong J.; Qiang Z.; Wendong Z. Highly sensitive wearable strain sensor based on silver nanowires and nanoparticles, *Nanotechnology*, **2018**, *29*, 255202.
- ¹⁰⁰ Hwang B.U.; Lee J.H.; Trung T.Q.; Roh E.; Kim D.; Kim S.W.; Lee N.E. Transparent Stretchable Self-Powered Patchable Sensor Platform with Ultrasensitive Recognition of Human Activities, *ACS Nano*, **2015**, *9*, 8801–8810.
- ¹⁰¹ Liu C.X.; Choi J.W. Analyzing resistance response of embedded PDMS and carbon nanotubes composite under tensile strain, *Microelectron. Eng.*, **2014**, *117*, 1–7.
- ¹⁰² Correia V.; Caparros C.; Casellas C.; Francesch L.; Rocha J.G.; Lanceros-Mendez S. Development of inkjet printed strain sensors, *Smart Mater. Struct.*, **2013**, *22*, 105028.
- ¹⁰³ Borghetti M.; Serpelloni M.; Sardini E.; Pandini S. Mechanical behavior of strain sensors based on PEDOT:PSS and silver nanoparticles inks deposited on polymer substrate by inkjet printing, *Sensors Actuators A*, **2016**, *243*, 71–80.
- ¹⁰⁴ Groger O.; Gasteiger H.A.; Suchsland J.P. Review—electromobility: batteries or fuel cells? *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, *162*, 2605–2622.
- ¹⁰⁵ Karan H.I.; Sasaki K.; Kuttiyiel K.; Farberow C.A.; Mavrikakis M.; Adzic R.R. Catalytic activity of platinum monolayer on iridium and rhenium alloy nanoparticles for the oxygen reduction reaction. *ACS Catal.*, **2012**, *2*, 817–824.
- ¹⁰⁶ Zhang G.; Shao Z.G.; Lu W.; Li G.; Liu F.; Yi B. One-pot synthesis of Ir@Pt nanodendrites as highly active bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and oxygen evolution in acidic medium, *Electrochem. Commun.*, **2012**, *22*, 145–148.
- ¹⁰⁷ Zhu H.; Zhang S.; Guo S.; Su D.; Sun S. Synthetic control of FePtM nanorods (M = Cu, Ni) to enhance the oxygen reduction reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 7130–7133.
- ¹⁰⁸ Mani P.; Srivastava R.; Strasser P. Dealloyed Pt–Cu core– shell nanoparticle electrocatalysts for use in PEM fuel cell cathodes, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *112*, 2770–2778.
- ¹⁰⁹ Markovic N. M.; Ross P. N. , Electrocatalysts by design: from the tailored surface to a commercial catalyst, *Electrochimica Acta*, **2000**, *45*, 4101–4115.
- ¹¹⁰ Watanabe M.; Tsurumi K.; Mizukami T.; Nakamura T.; Stonehart P. Activity and Stability of Ordered and Disordered Co-Pt Alloys for Phosphoric Acid Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, *141*, 2659–2668.
- ¹¹¹ Guilminot E.; Corcella E.; Charlot F.; Maillard F.; Chatenet. M. Detection of Pt²⁺ Ions and Pt Nanoparticles Inside the Membrane of a Used PEMFC, *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, *154*, B96–B105.
- ¹¹² Robinson Z. Sustainability of platinum production in South Africa and the dynamics of commodity pricing. *Resour. Policy*, **2017**, *51*, 107–114.
- ¹¹³ Government publishing office. Mineral commodities summary **2018**. (US Govt. Printing Office).

- ¹¹⁴ Antolini E. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review, *Mater. Chem. Phys.*, **2003**, *78*, 563–573.
- ¹¹⁵ Hou Z.; Yi B.; Yu H.; Lin Z.; Zhang H. CO tolerance electrocatalyst of PtRu-H_xMeO₃/C (Me = W, Mo) made by composite support method, *J. Power Sources*, **2003**, *123*, 116–125.
- ¹¹⁶ Toda T.; Igarachi H.; Uchida H.; Watanabe M. Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co, *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, *146*, 3750–3756.
- ¹¹⁷ G.E. Ramirez-Caballero G.E.; Ma Y.; Callejas-Tovar R.; Balbuena P.B. Surface segregation and stability of core-shell alloy catalysts for oxygen reduction in acid medium, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2010**, *12*, 22092218.
- ¹¹⁸ Levy R.B.; Boudart M. Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis, *Science*, **1973**, *181*, 547–549.
- ¹¹⁹ Levandowski M.; Da Costa P.; Benichou D.; Sayag C. Catalytic performance of platinum doped tungsten carbide in simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodesulphurization, *Appl. Catal. B Environ*, **2010**, *93*, 241–249.
- ¹²⁰ Patterson P.M.; Das T.K.; Davis B.H. Carbon monoxide hydrogenation over molybdenum and tungsten carbides, *Appl. Catal. A Gen.*, **2003**, *251*, 449–455.
- ¹²¹ Iglesia E., Ribeiro F.H., Boudart M., Baumgartner J.E. Synthesis, characterization, and catalytic properties of clean and oxygen-modified tungsten carbides, *Catal. Today*, **1992**, *15*, 307–337.
- ¹²² Volpe L.; Boudart M.; Compounds of molybdenum and tungsten with high specific surface area: II. Carbides *J. Solid State Chem*, **1985**, *59*, 348–356.
- ¹²³ Alvarez-Merino M.A.; Carrasco-Marin F.; Fierro J.L.G.; Moreno-Castilla C. Tungsten catalysts supported on activated carbon: I. Preparation and characterization after their heat treatments in inert atmosphere, *J. Catal.*, **2000**, *192*, 363–373.
- ¹²⁴ Kim J.C.; Kim B.K.; Synthesis of nanosized tungsten carbide powder by the chemical vapor condensation process, *Scripta Materialia*, **2004**, *50*, 969–972.
- ¹²⁵ Begin D.; Furdin G.; Puricelli S.; Pajak J.; Albinia A.; Jasienkohalet M.; Siemieniowska T. Monolithic activated carbons from resin impregnated expanded graphite, *Carbon*, **2001**, *39*, 771–773.
- ¹²⁶ Huot N., Elaboration et caractérisation de nouveaux matériaux d'électrodes pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons : catalyseurs à base de tungstène supportés sur un dérivé du graphite expansé, *Université de Lorraine*, **2013**.
- ¹²⁷ Lefèvre M.; Proietti E.; Jaouen F.; Dodelet J.-P. Iron-based catalysts with improved oxygen reduction activity in polymer electrolyte fuel cells, *Science*, **2009**, *324*, 71–74.
- ¹²⁸ Jeon M.K.; Lee K.R.; Lee W.S.; Daimon H.; Nakahara A.; Woo S.I. Investigation of Pt/WC/C catalyst for methanol electro-oxidation and oxygen electro-reduction, *J. Power Sources*, **2008**, *185*, 927–931.
- ¹²⁹ Su. F.; Tian Z.; Poh C. K.; Wang Z.; Lim S. H.; Liu Z. L.; Lin J. Y. Pt nanoparticles supported on nitrogen-doped porous carbon nanospheres as an electrocatalyst for fuel cells, *Chemistry of materials*, **2010**, *22*, 832–839.
- ¹³⁰ Liu Z.; Lee J. Y.; Chen W.; Han M.; Gan L. M. Physical and electrochemical characterizations of microwave-assisted polyol preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles, *Langmuir*, **2004**, *20*, 181–187.
- ¹³¹ Arico A. S.; Shulka A. K.; Kim H.; Park S.; Min, M.; Antonucci V. An XPS study on oxidation states of Pt and its alloys with Co and Cr and its relevance to electroreduction of oxygen, *Applied Surface Science*, **2001**, *172*, 33–40.
- ¹³² Kovac J.; Panjan P.; Zalar A.; XPS analysis of W_xC_y thin films prepared by sputter deposition, *Vacuum*, **2007**, *82*, 150–153.
- ¹³³ Xia Y.; Nguyen T.; Fontana S.; Desforges A.; Marêché J.F.; Bonnet C.; Lapicque F. Development of half-cells with sulfonated Pt/Vulcan® catalyst for PEM fuel cells, *Journal of electroanalytical Chemistry*, **2014**, *724*, 62–70.
- ¹³⁴ Lee K.; Ishihara A.; Mitsushima S.; Kamiya N.; Ota K. Stability and electrocatalytic activity for oxygen reduction in WC + Ta catalyst, *Electrochim. Acta*, **2004**, *49*, 3479–3485.
- ¹³⁵ Xia Y., Carbone fonctionnalisé pour une meilleure performance des piles à combustibles, *Université de Lorraine*, **2014**.
- ¹³⁶ Antoine O.; Bultel Y.; Durand D. Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion®. *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, *499*, 85–94.
- ¹³⁷ Xie Z.; Navessin T.; Shi K.; Chow R.; Wang Q.; Song D.; Andreaus B.; Eikerling M.; Liu Z.; Holdcroft S. Functionally graded cathode catalyst layers for polymer electrolyte fuel cells: II. Experimental study of the effect of nafion® distribution, *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, *152*, 1171–1179.
- ¹³⁸ Carmo M.; Roepke T.; Roth C.; dos Santos A.M.; Poco J.G.; Linardi M. A novel electrocatalyst support with proton conductive properties for polymer electrolyte membrane fuel cell applications, *J. Power Sources*, **2009**, *191*, 330–337.
- ¹³⁹ Larsen M.J.; Skou E.M. ESR, XPS, and thin-film RRDE characterization of nano structured carbon materials for catalyst support in PEM fuel cells, *J. Power Sources*, **2012**, *202*, 35–46.
- ¹⁴⁰ Wang H.J.; Yu H.; Peng F.; Lv P. Methanol electrocatalytic oxidation on highly dispersed Pt/sulfonated-carbon nanotubes catalysts, *Electrochem. Commun.*, **2006**, *8*, 499–504.
- ¹⁴¹ Antolini E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts, *Appl. Catal. B Environ.*, **2009**, *88*, 1–24.
- ¹⁴² Saha M.S.; Kundu A. Functionalizing carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells electrode, *J. Power Sources*, **2010**, *195*, 6255–6261.
- ¹⁴³ Weissmann M.; Baranton S.; Clacens J.-M.; Coutanceau C. Modification of hydrophobic/hydrophilic properties of Vulcan® XC72 carbon powder by grafting of trifluoromethylphenyl and phenylsulfonic acid groups, *Carbon*, **2010**, *48*, 2755–2764.

- ¹⁴⁴ Du C.Y.; Zhao T.S.; Liang Z.X. Sulfonation of carbon-nanotube supported platinum catalysts for polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources*, **2008**, *176*, 9–15.
- ¹⁴⁵ Xia Y.; Bonnet C.; Fontana S.; Desforges A.; Maranzana G.; Lapicque F. Less-Nafion electrodes based on PSSA-Pt/Vulcan catalyst for PEM fuel cells, *Journal of electroanalytical Chemistry*, **2016**, *767*, 1 – 6.
- ¹⁴⁶ Zhang Y.; Ge J.; Wang L.; Wang D.; Ding F.; Tao X.; Chen W. Manageable N-doped Graphene for High Performance Oxygen Reduction Reaction, *Sci. Rep.*, **2013**, *3*, 2771.
- ¹⁴⁷ Zhang L.; Xia Z. Mechanisms of Oxygen Reduction Reaction on Nitrogen-Doped Graphene for Fuel Cells, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 11170–11176.
- ¹⁴⁸ Zhang L.; Niu J.; Dai L.; Xia Z. Effect of Microstructure of Nitrogen-Doped Graphene on Oxygen Reduction Activity in Fuel Cells, *Langmuir*, **2012**, *28*, 7542–7550.
- ¹⁴⁹ Duan J.; Chen S.; Jaroniec M.; Qiao S. Z. Heteroatom-Doped Graphene-Based Materials for Energy-Relevant Electrocatalytic Processes, *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 5207–5234.
- ¹⁵⁰ Huang J.; Han J.; Gao T.; Zhang X.; Li J.; Li Z.; Xu P.; Song B. Metal-free nitrogen-doped carbon nanoribbons as highly efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Carbon*, **2017**, *124*, 34–41.
- ¹⁵¹ Geng D.; Chen Y.; Li Y.; Li R.; Sun X.; Ye S.; Knights S. High oxygen-reduction activity and durability of nitrogen-doped graphene. *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 760–764.
- ¹⁵² Qu L.; Liu Y.; Baek J.-B.; Dai L. Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells, *ACS Nano*, **2010**, 1321–1326.
- ¹⁵³ Shao Y.; Zhang S.; Engelhard M.H.; Li G.; Show G.; Wang Y.; Liu J.; Aksay I.A.; Lin Y. Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications. *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 7491.
- ¹⁵⁴ Ma R.; Ren X.; Xia B.Y.; Zhou Y.; Sun C.; Liu Q.; Liu J.; Wang J. Novel synthesis of N-doped graphene as an efficient electrocatalyst towards oxygen reduction, *Nano Res.*, **2016**, *9*, 808–819.
- ¹⁵⁵ Song C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges and opportunities for sustainable development in the 21st century, *Catal. Today*, **2002**, *77*, 17–49.
- ¹⁵⁶ Moumaneix M. De l'élaboration de matériaux graphéniques tridimensionnels dopés à l'azote : vers des catalyseurs pour l'électroréduction de l'oxygène sans platine, *Université de Lorraine*, **2020**.
- ¹⁵⁷ Florent M.; Wallace R.; Bandosz T. J.; Oxygen Electroreduction on Nanoporous Carbons: Textural Features vs Nitrogen and Boron Catalytic Centers, *ChemCatChem*, **2019**, *11*, 851–860.
- ¹⁵⁸ Jiang Y.; Yang L.; Sun T.; Zhao J.; Lyu Z.; Zhuo O.; Wang X.; Wu Q.; Ma J.; Hu Z. Significant Contribution of Intrinsic Carbon Defects to Oxygen Reduction Activity, *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 6707–6712.
- ¹⁵⁹ Ikeda T.; Boero M.; Huang S-F.; Terakura K.; Oshima M.; Ozaki J.I. Carbon Alloy Catalysts: Active Sites for Oxygen Reduction Reaction, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 14706–14709.
- ¹⁶⁰ Tu C.H.; Group-contribution estimation of critical temperature with only chemical structure, *Chem. Eng. Sci.*, **1995**, *50*, 3515–3520.
- ¹⁶¹ Marrero J. ; Gani R. Group-contribution based estimation of pure component properties, *Fluid Phase Equilibria*, **2001**, *183–184*, 183–208.
- ¹⁶² Li J.; Xia L.; Xiang S. A new method based on elements and chemical bonds for organic compounds critical properties estimation, *Fluid Phase Equilibria*, **2016**, *417*, 1–6.
- ¹⁶³ Rönsch S.; Schneider J.; Matthischke S.; Schüter M.; Götz M.; Prabhakaran P.; Lefebvre J.; Bajohr S. Review on methanation – From fundamentals to current projects, *Fuel*, **2016**, *166*, 276–296.
- ¹⁶⁴ Rubo A.; Kellens R.; Reddy J.; Steier N.; Hasenpusch W. Alkali Metal Cyanides in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA) (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2006**).
- ¹⁶⁵ Ray M. F.; Rajchel M. Method of cyanide salt production, **2003**.
- ¹⁶⁶ Tamor M. A.; Haire J. A.; Wu C. H.; Hass, K. C. Correlation of the optical gaps and Raman spectra of hydrogenated amorphous carbon films, *Appl. Phys. Lett.*, **1989**, *54*, 123–125.
- ¹⁶⁷ Schwan J.; Ulrich S.; Batori V.; Ehrhardt H.; Silva S. R. P. Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *J. Appl. Phys.*, **1996**, *80*, 440–447.
- ¹⁶⁸ Moumaneix L.; Fontana S.; Dossot M.; Lapicque F.; Hérold C. Nitrogen-doped graphenic foam synthesized by solvothermal-based process: Effect of pyrolysis temperature on the material properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2020**, *300*, 110165.
- ¹⁶⁹ Liu J.; Sasaki K.; Lyth S.M. Electrochemical oxygen reduction on metal-free nitrogen-doped graphene foam in acidic media, *ECS Trans*, **2013**, *58*, 1529–1540.
- ¹⁷⁰ Perry M.L.; Newman J.; Cairns E.J. Mass transport in gasdiffusion electrodes: a diagnostic tool for fuel-cell cathodes. *J Electrochem. Soc.*, **2019**, *145*, 5–15.
- ¹⁷¹ Tant S.; Rosini S.; Thivel P.X.; Druart F.; Rakotondrainibe A.; Geneston T.; Bultel Y. An algorithm for diagnosis of proton exchange membrane fuel cells by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim Acta*, **2014**, *135*, 368–379.
- ¹⁷² Byambasuren U.; Jeon Y.; Altansukh D.; Ji Y.; Shul Y.G. The particle size effect of N-doped mesoporous carbons as oxygen reduction reaction catalysts for PEMFC, *Korean J. Chem. Eng.*, **2016**, *33*, 1831–1836.

- ¹⁷³ Lejosne J. Contribution à l'étude du vieillissement de supercondensateurs à électrolyte organique à base de carbones activés, *Nancy-Université*, **2010**.
- ¹⁷⁴ Armand M.; Tarascon J.M. Building better batteries, *Nature*, **2008**, *451*, 652–657.
- ¹⁷⁵ Lisbona D.; Snee T. A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries, *Process Saf. Environ. Prot.*, **2011**, *89*, 434–442.
- ¹⁷⁶ Wang Q.; Ping P.; Zhao X.; Chub G.; Sun J.; Chen C. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery, *J. Power Sources*, **2012**, *208*, 210–224.
- ¹⁷⁷ Gnanaraj J. S.; Zinigrad E.; Asraf L.; Gottlieb H.E.; Sprecher M.; Schmidt M.; Geissler W.; Aurbach D. A detailed investigation of the thermal reactions of LiPF₆ solution in organic carbonates using ARC and DSC, *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, *150*, A1533–A1537.
- ¹⁷⁸ Eshetu G.G.; Grugeon S.; Laruelle S.; Boyanov S.; Lecocq A.; Bertrand J.P.; Marlair G. In-depth safety-focused analysis of solvents used in electrolytes for large scale lithium ion batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 9145–9155.
- ¹⁷⁹ MacNeil D. D.; Lu Z.; Chen Z.; Dahn J.R. A comparison of the electrode/electrolyte reaction at elevated temperatures for various Li-ion battery cathodes, *J. Power Sources*, **2002**, *108*, 8–14.
- ¹⁸⁰ Xiang H.F.; Wang H.; Chen C.H.; Ge X.W.; Guo S.; Sunc J. H.; Hu W. Q. Thermal stability of LiPF₆-based electrolyte and effect of contact with various delithiated cathodes of Li-ion batteries, *J. Power Sources*, **2009**, *191*, 575–581.
- ¹⁸¹ Hammami A.; Raymond N.; Armand M. Runaway risk of forming toxic compounds, *Nature*, **2003**, *424*, 635–637.
- ¹⁸² Gaulupeau B, Apport de la spectrométrie de masse en temps réel à l'étude de la dégradation thermique d'électrolytes de batteries lithium-ion au contact de matériaux d'électrode positive, *Université de Lorraine*, **2017**.
- ¹⁸³ Campion C.; Li W.; Lucht B. L.; Thermal decomposition of LiPF₆-based electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, *152*, A2327 – A2334.
- ¹⁸⁴ Wang Q.; Sun J.; Chen D.; Chen C. Comparison of the thermal decomposition kinetics for charged LiMn₂O₄ by TG and C80 methods, *J. Alloys Compd.*, **2009**, *148*, 477 – 481.
- ¹⁸⁵ Zaghbi K.; Dubé J.; Dallaire A.; Galoustov K.; Guerfi A.; Ramanathan M.; Benmayza A.; Prakash J.; Mauger A.; Julien C.M. Enhanced thermal safety and high power performance of carbon-coated LiFePO₄ olivine cathode for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, **2012**, *219*, 36 – 44.
- ¹⁸⁶ Bergmann E.D.; Shahak I. J. The reaction of ethylene carbonates with nucleophilic reagents, *J. Chem. Soc.*, **1966**, 899 – 900.
- ¹⁸⁷ Cho H.G.; Kim S.W.; Lim H.J.; Yun C.H.; Lee H.S.; Park C.R. A simple and highly effective process for the purification of single-walled carbon nanotubes synthesized with arc-discharge, *Carbon*, **2009**, *47*, 3544 – 3549.
- ¹⁸⁸ Makama A.B.; Salmiaton A.; Abdullah N.; Choong T.S.Y.; Saion E.B. Recent developments in purification of single-wall-carbon nanotubes, *Separ. Sci. Technol.*, **2014**, *49*, 2797 – 2812.
- ¹⁸⁹ Charron G.; Mazerat S.; Erdogan M.; Gloter A.; Filoramo A.; Cambedouzou J.; Launois P.; Rivière E.; Wernsdorfer W.; Bourgoin J.P.; Mallah T. Insights into the mechanism of the gas-phase purification of HiPco SWNTs through a comprehensive multi-technique study, *New J. Chem.*, **2009**, *33* 1211 – 1223.
- ¹⁹⁰ Rosario-Castro B.I.; Contés E.J.; Lebrón-Colón M.; Meador M.A.; Sánchez-Pomales G.; Cabrera C.R. Combined electron microscopy and spectroscopy characterization of as-received, acid purified, and oxidized HiPCO single-wall CNTs, *Mater. Charact.*, **2009**, *60*, 1442 – 1453.
- ¹⁹¹ Mercier G.; Hérold C.; Maréché J.F.; Cahen S.; Gleize J.; Ghanbaja J.; Lamura G.; Bellouard C.; Vigolo B. Selective removal of metal impurities from single walled carbon nanotube samples, *New J. Chem.*, **2013**, *37*, 790 – 795.
- ¹⁹² Remy E.; Cahen S.; Malaman B.; Ghanbaja J.; Bellouard C.; Medjahdi G.; Desforges A.; Fontana S.; Gleize J.; Vigolo B.; Hérold C. Quantitative investigation of mineral impurities of HiPco SWCNT samples: Chemical mechanisms for purification and annealing treatments, *Carbon*, **2015**, *93*, 933–944.
- ¹⁹³ Remy E, Purification, recuit et désassemblage d'échantillons de nanotubes de carbone : propriétés structurales et caractérisation de surface, *Université de Lorraine*, **2013**.
- ¹⁹⁴ Horvath G.; Kawazoe K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon, *J. Chem Engineer Jap.*, **1983**, *15*, 470 – 475.
- ¹⁹⁵ Barret E.P.; Joyner L.G.; Halenda P.H. The determination of pore volume and area distributions in porous substances, I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, *73*, 373–380.
- ¹⁹⁶ Rawat D.S.; Heroux L.; Krungleviciute V.; Migone A.D. Adsorption of Xenon on Purified HiPco Single Walled Carbon Nanotubes, *Langmuir*, **2006**, *22*, 234–238.
- ¹⁹⁷ Krungleviciute V.; Heroux L.; Talapatra S.; Migone A.D. Gas Adsorption on HiPco Nanotubes: Surface Area Determinations and Neon Second Layer Data, *Nano Letters*, **2004**, *4*, 1133–1137.
- ¹⁹⁸ Heroux L.; Krungleviciute V.; Calbi M.M.; Migone A.D. 2006. CF₄ on Carbon Nanotubes: Physisorption on Grooves and External Surfaces, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *110*, 12597–12602.
- ¹⁹⁹ Lafi L.; Cossement D.; Chahine R. Raman spectroscopy and nitrogen vapour adsorption for the study of structural changes during purification of single-wall carbon nanotubes, *Carbon*, **2005**, *43*, 1347–1357.
- ²⁰⁰ Du W.F.; Wilson L.; Ripmeester J.; Dutrisac R.; Simard B.; Dénommée S. Investigation of the Pore Structure of As-Prepared and Purified HiPco Single-Walled Carbon Nanotubes by N₂/Ar Adsorption Implication for H₂ Storage, *Nano Letters*, **2002**, *2*, 343–346.

- ²⁰¹ Agnihotri S.; Rostam-Abadi M.; Rood M.J. Temporal changes in nitrogen adsorption properties of single-walled carbon nanotubes, *Carbon*, **2004**, *42*, 2699–2710.
- ²⁰² Stan G.; Bojan M.J.; Curtarolo S.; Gatica S.M.; Cole M.W. Uptake of gases in bundles of carbon nanotubes, *Physical Review B*, **2000**, *62*, 2173.
- ²⁰³ Talapatra S.; Zambano A.Z.; Weber S.E.; Migone A.D. Gases do not adsorb on the interstitial channels of closed-ended single-walled carbon nanotube bundles, *Physical Review Letters*, **2000**, *85*, 138–141.
- ²⁰⁴ Sakthisharmila P.; Palanisamy P.N.; Manikandan P. Removal of benzidine based textile dye using different metal hydroxides generated in situ electrochemical treatment-A comparative study, *J. Clean. Prod.*, **2018**, *172*, 2206–2215.
- ²⁰⁵ Aretxaga A.; Romero S.; Sarra M.; Vicent T. Adsorption step in the biological degradation of a textile dye, *Biotechnol. Prog.*, **2001**, *17*, 664–668.
- ²⁰⁶ Harrelkas F.; Azizi A.; Yaacoubi A.; Benhammou A.; Pons M.N. Treatment of textile dye effluents using coagulation–flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon, *Desalination*, **2009**, *235*, 330–339.
- ²⁰⁷ Zhao J.; Liu H.; Xue P.; Tian S.; Sun S.; Lv X. Highly-efficient PVDF adsorptive membrane filtration based on chitosan@CNTs-COOH simultaneous removal of anionic and cationic dyes, *Carbohydr. Polym.*, **2021**, *274*, 118664.
- ²⁰⁸ Li F.; Dong Y.; Kang W.; Cheng B.; Cui G. Enhanced removal of azo dye using modified PAN nanofibrous membrane Fe complexes with adsorption/visible-driven photocatalysis bifunctional roles, *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, *404*, 206–215.
- ²⁰⁹ Xu Y.; Lin W.; Wang H.; Guo J.; Yuan D.; Bao J.; Sun S.; Zhao W.; Zhao C. Dual-functional polyethersulfone composite nanofibrous membranes with synergistic adsorption and photocatalytic degradation for organic dyes, *Compos. Sci. Technol.*, **2021**, *199*, 108353.
- ²¹⁰ Hamoudi S.A.; Hamdi B.; Brendlé J. Tetracycline removal from water by adsorption on geomaterial, activated carbon and clay adsorbents, *Ecol. Chem. Eng.*, **2021**, *5*, 303–328.
- ²¹¹ Naushad M.; Alqadami A.A.; Al-Kahtani A.A.; Ahamad T.; Awual M.R.; Tatarchuk T. Adsorption of textile dye using para-aminobenzoic acid modified activated carbon: Kinetic and equilibrium studies, *J. Mol. Liq.*, **2019**, *296*, 112075.
- ²¹² Mella B.; Barcellos B.S.; da Silva Costa D.E.; Gutterres M. Treatment of leather dyeing wastewater with associated process of coagulation-flocculation/adsorption/ozonation, *Ozone Sci. Eng.*, **2018**, *40*, 133–140.
- ²¹³ Afroz S.; Sen T.K. A review on heavy metal ions and dye adsorption from water by agricultural solid waste adsorbents. *Water, Air, Soil Pollut*, **2018**, *229*, 1–50.
- ²¹⁴ Chakraborty R.; Asthana A.; Singh A.K.; Jain B.; Susan A.B.H. Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **2020**, 1–38.
- ²¹⁵ Skouteris G.; Saroj D.; Melidis P.; Hai F.I.; Ouki S. The effect of activated carbon addition on membrane bioreactor processes for wastewater treatment and reclamation—a critical review, *Bioresour. Technol.*, **2015**, *185*, 399–410.
- ²¹⁶ Şahin Ö.; Saka C.; Ceyhan A.A.; Baytar O. Preparation of High Surface Area Activated Carbon from *Elaeagnus angustifolia* Seeds by Chemical Activation with ZnCl₂ in One-Step Treatment and its Iodine Adsorption, *Sep. Sci. Technol*, **2015**, *50*, 886–891.
- ²¹⁷ Debal M.; Girods P.; Lémonon J.; Meyer N.; Tilloy C.; Donnot A.; Rogaume Y. CO₂ adsorption capacities of active chars prepared from wood laminated flooring waste, *Int. J. Energy, Environ. Econ.*, **2014**, *22*, 9.
- ²¹⁸ Girods P.; Dufour A.; Fierro V.; Rogaume Y.; Rogaume C.; Zoulalian A.; Celzard A. Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: Characterisation and phenol adsorption capacities, *J. Hazard. Mater.*, **2009**, *166*, 491–501.
- ²¹⁹ Ahmed M.B.; Jahir M.A.H.; Zhou J.L.; Ngo H.H.; Nghiem L.D.; Richardson C.; Moni M.A.; Bryant M.R. Activated carbon preparation from biomass feedstock: clean production and carbon dioxide adsorption, *J. Clean. Prod.*, **2019**, *225*, 405–413.
- ²²⁰ Wu H.; Chen R.; Du H.; Zhang J.; Shi L.; Qin Y.; Yue L.; Wang J. Synthesis of activated carbon from peanut shell as dye adsorbents for wastewater treatment, *Adsorpt. Sci. Technol.*, **2019**, *37*, 34–48.
- ²²¹ Belhamdi B.; Merzougui Z.; Laksaci H.; Trari M. The removal and adsorption mechanisms of free amino acid L-tryptophan from aqueous solution by biomass-based activated carbon by H₃PO₄ activation: regeneration study, *Phys. Chem. Earth*, **2019**, *114*, 102791.
- ²²² Rambabu K.; Thanigaivelan A.; Bharath G.; Sivarajasekar N.; Banat F.; Show P.L. Biosorption potential of *Phoenix dactylifera* coir wastes for toxic hexavalent chromium sequestration, *Chemosphere*, **2021**, *268*, 128809.
- ²²³ Zhang Y.J.; Xing Z.J.; Duan Z.-K.; Li M.; Wang Y. Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste, *Appl. Surf. Sci.*, **2014**, *315*, 279–286.
- ²²⁴ Nonviho G.; Paris C.; Muniglia L.; Sohounhloùé D.; Brosse N., Lophira lanceolata seed oil extraction method (ancestral or modern) modifies the properties of the oil, *Ind. Crops Prod.*, **2015**, *67*, 49–54.
- ²²⁵ Sun K.; Jiang J. Preparation and characterization of activated carbon from rubber-seed shell by physical activation with steam, *Biomass and Bioenergy*, **2010**, *34*, 539–544.
- ²²⁶ Eguchi T.; Tashima D.; Fukuma M.; Kumagai S. Activated carbon derived from Japanese distilled liquor waste: Application as the electrode active material of electric double-layer capacitors, *J. Clean. Prod.*, **2020**, *259*, 120822.
- ²²⁷ Liu Q.; Zheng T.; Wang P.; Guo L. Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation, *Industrial Crops and Products*, **2010**, *31*, 233–238.
- ²²⁸ Reza M.S.; Yun C.S.; Afroz S.; Radenahmad N.; Bakar M.S.A.; Saidur R.; Taweekun J.; Azad A.K. Preparation of activated

- carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review. *Arab J. Basic Appl. Sci.*, **2020**, *27*, 208–238.
- ²²⁹ Daoud M.; Benturki O.; Girods P.; Donnot A.; Fontana S.; Adsorption ability of activated carbons from Phoenix dactylifera rachis and Ziziphus jujube stones for the removal of commercial dye and the treatment of dyestuff wastewater. *Microchem. J.*, **2019**, *148*, 493–502.
- ²³⁰ Daoud M.; Benturki O.; Kecira Z.; Girods P.; Donnot A. Removal of reactive dye (BEZAKTIV Red S-MAX) from aqueous solution by adsorption onto activated carbons prepared from date palm rachis and jujube stones, *J. Mol. Liq.*, **2017**, *243*, 799–809.
- ²³¹ Kustov L.M.; Kustov A.L. IR spectroscopic investigation of internal silanol groups in different zeolites with pentasil structure, *Mendeleev Commun.*, **2021**, *31*, 526–528.
- ²³² Huang Q.-R.; Endo T.; Mishra S.; Zhang B.; Chen L.W.; Fujii A.; Jiang L.; Patwari G.N.; Matsuda Y.; Kuo J.L. Understanding Fermi resonances in the complex vibrational spectra of the methyl groups in methylamines, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, *23*, 3739–3747.
- ²³³ Singh R.; Naik D. V.; Dutta R.K.; Kanaujia P.K. Biochars for the removal of naphthenic acids from water: a prospective approach towards remediation of petroleum refinery wastewater, *J. Clean. Prod.*, **2020**, *266*, 121986.
- ²³⁴ Brinkevich S.D.; Grinyuk E. V.; Brinkevich D.I.; Prosolovich V.S. Modification of Diazoquinone–Novolac Photoresist Films beyond the Region of Implantation of B⁺ Ions, *High Energy Chem.*, **2020**, *54*, 342–351.
- ²³⁵ Sharma G.; Naushad M. Adsorptive removal of noxious cadmium ions from aqueous medium using activated carbon/zirconium oxide composite: isotherm and kinetic modelling, *J. Mol. Liq.*, **2020**, *310*, 113025.
- ²³⁶ Vottero E.; Carosso M.; Jiménez-Ruiz M.; Pellegrini R.; Groppo E.; Piovano A. How do the graphenic domains terminate in activated carbons and carbon-supported metal catalysts? *Carbon N. Y.*, **2020**, *169*, 357–369.
- ²³⁷ Huo E.; Duan D.; Lei H.; Liu C.; Zhang Y.; Wu J.; Zhao Y.; Huang Z.; Qian M.; Zhang Q.; Lin X.; Wang C.; Mateo W.; Villota E.M.; Ruan R. Phenols production from Douglas fir catalytic pyrolysis with MgO and biomass-derived activated carbon catalysts, *Energy*, **2020**, *199*, 117459.
- ²³⁸ Fatma M.; Selmi T.; Kesraoui A.; Seffen M. Low-Cost Activated Carbon Preparation from Corn Stigmata Fibers Chemically Activated Using H₃PO₄, ZnCl₂ and KOH: Study of Methylene Blue Adsorption, Stochastic Isotherm and Fractal Kinetic, *Industrial Crops and Products*, **2022**, *178*, 114546.
- ²³⁹ Jawad A.H.; Microwave-Assisted Preparation of Mesoporous-Activated Carbon from Coconut (Cocos Nucifera) Leaf by H₃PO₄ Activation for Methylene Blue Adsorption, *Chemical Engineering Communications*, **2017**, *204*, 1143–56.
- ²⁴⁰ Devarly P.; Kartika Y.; Indraswati N.; Ismadji S. Activated Carbon from Jackfruit Peel Waste by H₃PO₄ Chemical Activation: Pore Structure and Surface Chemistry Characterization, *Chemical Engineering Journal*, **2008**, *140*, 32–42.
- ²⁴¹ Balogoun; Clément K. Influence of Pretreatment with Soda (NaOH) on the Structural Characteristics of Activated Carbon Prepared by Chemical Means with H₃PO₄ from Rice Bran, *American Journal of Physical Chemistry*, **2016**, 35–44.
- ²⁴² <https://www.alliedmarketresearch.com/graphene-market>; <https://www.imarcgroup.com/graphene-market>
- ²⁴³ Hernandez Y.; Nicolosi V.; Lotya M.; Blighe F. M.; Sun Z.; De S.; McGovern I. T.; Holland B.; Byrne M.; Yurii K.; Boland J.; Niraj P.; Duesberg G.; Krishnamurthy S.; Goodhue R.; Hutchison J.; Scardaci V.; Ferrari A.; Coleman J. High-yield production of graphene via liquid-phase exfoliation of graphite, *Nature Nanotech.*, **2008**, *3*, 563–568.
- ²⁴⁴ Khan U.; O'Neil A.; Lotya M.; De S.; Coleman J. High-concentration solvent exfoliation of graphene, *Small*, **2008**, *6*, 864–871.
- ²⁴⁵ Cuynet S.; Ponçot M.; Fontana S.; Letoffé A.; Belmonte T.; Henrion G.; Hérold C.; Royaud I. Exfoliation de graphite et fonctionnalisation de graphène en phase liquide par procédé plasma, *Brevet n° FR2020479*, **10 mars 2020**.
- ²⁴⁶ Da Silva Tusch C.; Liebgott Q.; Letoffe; Ibrahim D.; Kabbara H.; Noel C.; Henrion G.; Herold C.; Royaud I.; Ponçot M.; Fontana S.; Cuynet S. Pulsed discharge plasma for graphite exfoliation in liquid nitrogen <https://arxiv.org/abs/2102.10840>
- ²⁴⁷ Liebgott Q.; Da Silva Tusch C.; Letoffe; Ibrahim D.; Kabbara H.; Noel C.; Henrion G.; Herold C.; Royaud I.; Ponçot M.; Fontana S.; Cuynet S. Study of the exfoliation and functionalization of graphene from graphite flakes with plasma discharge in solution. <http://arxiv.org/abs/2102.10895>
- ²⁴⁸ Li Q.; Cao R.; Cho J.; Wu G. Nanocarbon Electrocatalysts for Oxygen Reduction in Alkaline Media for Advanced Energy Conversion and Storage, *Advanced Energy Materials*, **2014**, *4*, 1301415.
- ²⁴⁹ Zhou X.; Qiao J.; Yang L.; Zhang J. A Review of Graphene-Based Nanostructural Materials for Both Catalyst Supports and Metal-Free Catalysts in PEM Fuel Cell Oxygen Reduction Reactions, *Advanced Energy Materials*, **2014**, *4*, 1301523.
- ²⁵⁰ Hu C.; Dai L. Carbon-Based Metal-Free Catalysts for Electrocatalysis beyond the ORR, *Angewandte Chemi*, **2016**, *55*, 11736.
- ²⁵¹ Lu Z.; Li S.; Liu C.; He C.; Yang X.; Ma D.; Xu G.; Yang Z. Sulfur doped graphene as a promising metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction: a DFT-D study, *RSC Advances*, **2017**, *7*, 20398.
- ²⁵² Zhao Z.; Li M.; Zhang L.; Dai L.; Xia Z. Design Principles for Heteroatom-Doped Carbon Nanomaterials as Highly Efficient Catalysts for Fuel Cells and Metal–Air Batteries, *Advanced Materials*, **2015**, *27*, 6834.
- ²⁵³ Zhao Z.; Xia Z. Design Principles for Dual-Element-Doped Carbon Nanomaterials as Efficient Bifunctional Catalysts for Oxygen Reduction and Evolution Reactions, *ACS Catalysis*, **2016**, *6*, 1553 – 1558.
- ²⁵⁴ Chai G.; Qiu K.; Qiao M.; Titirici M.; Shang C.; Guo Z. Active sites engineering leads to exceptional ORR and OER bifunctionality in P, N Co-doped graphene frameworks, *Energy and Environmental Science*, **2017**, *10*, 1186–1195.
- ²⁵⁵ Wang M.; Yang W.; Wang H.; Chen C.; Zhou Z.; Sun S. Pyrolyzed Fe–N–C Composite as an Efficient Non-precious Metal Catalyst for Oxygen Reduction Reaction in Acidic Medium, *ACS Catalysis*, **2014**, *4*, 3928 – 3936.

-
- ²⁵⁶ Gajda I.; Greenman J.; Santoro C.; Serov A.; Melhuish C.; Atanassov P.; Leropoulos I.A. Improved power and long-term performance of microbial fuel cell with Fe-N-C catalyst in air-breathing cathode, *Energy*, **2018**, *144*, 1073–1079.
- ²⁵⁷ Othman R.; Dicks A.; Zhu Z. Non-precious metal catalysts for the PEM fuel cell cathode, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, *37*, 357–372.
- ²⁵⁸ Chen Z.; Higgins D.; Yu A.; Zhang L.; Zhang J. A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuelcells, *Energy and Environmental Science*, **2011**, *4*, 3167–3192.
- ²⁵⁹ Guérard D.; Hérold A. Intercalation of lithium into graphite and other carbons, *Carbon*, **1975**, *13*, 337–345.
- ²⁶⁰ Asher R.; Wilson S. Lamellar Compound of Sodium with Graphite, *Nature*, **1958**, *181*, 409–410.
- ²⁶¹ Bommier C.; Luo W.; Gao W.; Greaney A.; Ma S.; Ji X. Predicting Capacity of Hard Carbon Anodes in Sodium-Ion Batteries Using Porosity Measurements, *Carbon*, **2014**, *76*, 165–174.
- ²⁶² Pol V.; Lee E.; Zhou D.; Dogan F.; Calderon-Moreno J.; Johnson C.; Spherical Carbon as a New High-Rate Anode for Sodium-ion Batteries, *Electrochimica Acta*, **2014**, *127*, 61–67.
- ²⁶³ Li Y.; Xu S.; Wu X.; Yu J.; Wang Y.; Hu Y.; Li H.; Chen L.; Huang X. Amorphous monodispersed hard carbon micro-spherules derived from biomass as a high-performance negative electrode material for sodium-ion batteries, *Journal of material Chemistry A*, **2015**, *3*, 71–77.
- ²⁶⁴ Han Y.; Chung D.; Nakabayashi K.; Chung J.; Miyawaki J.; Yoon S. Effect of heat pre-treatment conditions on the electrochemical properties of mangrove wood-derived hard carbon as an effective anode material for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, **2016**, *213*, 432–438.
- ²⁶⁵ Zeng L.; Li W.; Cheng J.; Wang J.; Liu X.; Yu Y. N-doped porous hollow carbon nanofibers fabricated using electrospin polymer templates and their sodium storage properties, *RSC Advances*, **2014**, *433*, 16920–16927.
- ²⁶⁶ Wang S.; Xia L.; Yu L.; Zhang L.; Wang H.; Lou X.W. Free-standing nitrogen-doped carbon nanofiber films: Integrated electrodes for sodium-ion batteries with ultralong cycle life and superior rate capability, *Advanced Energy Materials*, **2016**, *6*, 1502217.
- ²⁶⁷ Ye J.; Zang J.; Tian Z.; Zheng M.; Dong Q. Sulfur and nitrogen co-doped hollow carbon spheres for sodium-ion batteries with superior cyclic and rate performance, *Journal of Materials Chemistry A*, **2016**, *4*, 13223–13227.

Résumé

Les travaux qui seront exposés à l'occasion de la soutenance en vue de l'obtention de l'habilitation à diriger des recherches ont pour but de présenter mes principales activités. L'essentiel de mes sujets de recherche sont consacrés à l'élaboration et à la caractérisation de matériaux carbonés. Dans un contexte mondial de transition énergétique et de protection de l'environnement, les matériaux carbonés jouent un rôle majeur notamment dans les dispositifs de conversion et de stockage de l'énergie (pile à combustible, batterie). L'élément carbone peut en effet s'auto-associer de différentes manières et donner naissance à une grande variété de matériaux (graphite, graphène, charbon actif, *etc.*). Il est de plus possible d'incorporer dans leur structure différents hétéroatomes (N, S, *etc.*) permettant alors de modifier notamment leur stabilité et leur réactivité chimique. Plusieurs exemples d'applications développées au cours de ces 12 dernières années avec différents partenaires académiques et industriels seront présentés : élaboration de structures tridimensionnelles de graphène, développement de nouveaux supports et de catalyseurs pour électrodes de pile à combustible à membrane échangeuse de protons, élaboration de charbons actifs dérivés de la biomasse, ... Il s'agira notamment de montrer tout l'intérêt de l'analyse texturale par adsorption de gaz ; la texture de ces matériaux carbonés (surface spécifique, volume poreux, distribution de taille de pores) jouant un rôle crucial. Les perspectives porteront à la fois sur la continuation de mes recherches actuelles, en particulier sur certains verrous à lever et s'ouvriront sur de nouveaux horizons.

Abstract

The work that will be presented at the occasion of the defense of my HDR aims to present my main activities. Most of my research topics are devoted to the elaboration and characterization of carbon materials. In a global context of energy transition and environmental protection, carbon materials play a major role, especially in energy conversion and storage devices (fuel cells, batteries). The element carbon can indeed self-associate in different ways and give rise to a wide variety of materials (graphite, graphene, activated carbon, *etc.*). It is also possible to incorporate in their structure different heteroatoms (N, S, *etc.*) allowing to modify their stability and their chemical reactivity. Several examples of applications developed over the last 12 years with different academic and industrial partners will be presented: elaboration of three-dimensional graphene structures, development of new supports and catalysts for proton exchange membrane fuel cell electrodes, elaboration of activated carbons derived from biomass, ... The aim is to show the interest of textural analysis by gas adsorption; the texture of these carbonaceous materials (specific surface area, pore volume, pore size distribution) plays a crucial role. The perspectives will concern both the continuation of my current research, in particular on certain barriers to be removed and will open on new horizons.