



Avis de Soutenance

Madame Ana CASANOVA MARTINEZ

Chimie

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Stratégies synthétiques pour la préparation de carbones nanoporeux avec conductivité électrique améliorée

dirigés par Madame Maria Concepcion (aka Con OVIN ANIA et M DOLORES CALZADA CANALEJO

Ecole doctorale : Energie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers - EMSTU

Unité de recherche : CEMHTI - Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation

Co-tutelle avec l'université "Université de Cordoue" (ESPAGNE)

Soutenance prévue le jeudi 16 juillet 2020 à 15h00

Lieu : Campus CNRS, 45071, Orléans

Salle : Amphithéâtre Charles Sadron / Visioconférence

Composition du jury proposé

Mme María Concepción OVIN ANIA	CNRS Orléans	Directeur de thèse
M. FRANCISCO DEL MONTE	Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC	Rapporteur
M. Jesús INIESTA VALCARCEL	University of Alicante	Rapporteur
Mme María Dolores CALZADA CANALEJO	University of Córdoba	Co-directeur de thèse
M. BENOIT CAGNON	Université d'Orleans	Examineur
Mme Krisztina LÁSZLÓ	University of Budapest	Examineur
Mme Encarnación RAYMUNDO-PIÑERO	CNRS Orléans	Examineur
Mme Alicia GOMIS BERENGUER	CNRS Orléans	Invitée

Mots-clés : carbones nanoporeux, conductivité, sol-gel, ,

Résumé :

A côté d'une grande variété de concurrents tels que les métaux (nobles ou non) ou les oxydes métalliques, les carbones nanoporeux apparaissent comme des matériaux clés dans de nombreuses applications électrochimiques. Ils permettent une grande diversité d'architectures de pores contrôlées combinées à des nombreuses propriétés, en particulier, la stabilité chimique et mécanique, la biocompatibilité, une chimie de surface riche et, surtout, une conductivité électrique relativement élevée. Bien que certains carbones (comme le graphite ou le graphène) présentent des propriétés électroniques proches de celles des électrodes métalliques, cette caractéristique dépend fortement de la disposition spatiale des atomes de carbone. En effet, la plupart des carbones nanoporeux sont des matériaux avec un faible degré d'ordre structural et, par conséquent, avec une conductivité limitée. En vue d'améliorer cette conductivité, des efforts sont donc nécessaires pour préparer des carbones nanoporeux avec un degré élevé d'organisation structurale sans compromettre la structure poreuse. Pour cela, plusieurs stratégies ont été explorées: (i) le dopage des hétéroatomes; (ii) le revêtement avec une phase conductrice; (iii) la synthèse d'architectures 3D de type graphène nanoporeux, et (iv) l'incorporation d'un additif conducteur dans les l'encre appliquées pour la préparation des

électrodes. Cette dernière option est pratique courante dans la plupart des applications électrochimiques, le noir de carbone étant l'additif conducteur le plus utilisé. Ce doctorat a consisté à explorer diverses approches synthétiques pour obtenir à la fois, des carbones nanoporeux avec des réseaux très poreux et une conductivité accrue en incorporant diverses nanostructures de carbone comme additifs conducteurs. Dans une première approche, l'additif a été incorporé pendant la synthèse des carbones nanoporeux eux-mêmes. Dans une seconde approche, des structures 3D de type graphène nanoporeux ont été obtenues par des approches hydrothermiques. Les carbones nanoporeux ont été obtenus modifiant la polycondensation des mélanges de résorcinol et de formaldéhyde décrite dans la littérature. Cette approche permet d'obtenir des matériaux très poreux avec des propriétés accordables, ce qui représente un avantage par rapport aux méthodes conventionnelles qui génèrent des matériaux avec une distribution de taille de pores plus large. Afin d'améliorer leur conductivité électrique, diverses nanostructures de carbone ont été utilisées comme additifs conducteurs: noir de carbone, graphite, graphène et dérivés d'oxyde de graphène. L'effet de divers paramètres tels que la nature, la quantité, le caractère hydrophobe et la composition de l'additif a été évalué. L'étude a révélé le rôle important de la nature de l'additif, non seulement sur la conductivité du composite gel de carbone/additif, mais aussi sur le développement de la porosité. Les additifs carbonés de nature hydrophobe favorisent le développement d'architectures de pores multimodales avec une prédominance des grands mésopores. Les additifs hydrophiles rendent les matériaux moins poreux. Concernant la conductivité, les composites ont montré des valeurs améliorées avec des seuils de percolation d'environ 8 wt.% pour le noir de carbone. Dans la seconde approche, différents carbones nanostructurés ont été soumis à un traitement hydrothermale pour améliorer leur porosité. Tout d'abord, la synthèse du graphène par décomposition par plasma de l'éthanol a été optimisée avec de bons taux de production et de qualité pour des débits de 2 à 4 g/h. L'oxyde de graphène a également été synthétisé par une méthode Hummers modifiée. Dans l'ensemble, des carbones nanoporeux avec une porosité élevée et une conductivité améliorée ont été obtenus par l'incorporation de faibles quantités de noir de carbone, graphite et graphène pendant la synthèse. Ces matériaux présentent un intérêt en tant qu'électrodes dans les applications électrochimiques.