



**HAL**  
open science

# Carbones fonctionnels architecturés par impression 3D de résines biosourcées

Pauline Blyweert

► **To cite this version:**

Pauline Blyweert. Carbones fonctionnels architecturés par impression 3D de résines biosourcées. Matériaux. Université de Lorraine, 2023. Français. NNT : 2023LORR0132 . tel-04517446

**HAL Id: tel-04517446**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-04517446v1>**

Submitted on 6 Nov 2024

**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.



**UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES  
UNIVERSITAIRES**

## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)  
*(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)*

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Mention : Sciences des matériaux

Présentée par :

**PAULINE BLYWEERT**

---

# Carbones fonctionnels architecturés par impression 3D de résines biosourcées

---

Thèse soutenue publiquement le 22 septembre 2023 à Epinal devant le jury composé de :

Directeur(s) de thèse	M. Alain CELZARD	Professeur, IJL UMR 7198, Université de Lorraine-CNRS
	M. Vincent NICOLAS	Maître de Conférences, IJL UMR 7198, Université de Lorraine-CNRS
Rapporteurs	Mme Sylvie BONNAMY	Directrice de Recherches au CNRS, ICMN UMR 7374, Université d'Orléans- CNRS
	M. Philippe POULIN	Directeur de Recherches au CNRS, CRPP UMR 5031 Université de Bordeaux-CNRS
Examineurs	Mme Alice MIJA	Professeure, ICN UMR 7272, Université Côte d'Azur - CNRS
<i>Président du jury</i>	M. Alain DURAND	Professeur, LCPM UMR 7375, Université de Lorraine-CNRS
Membre invité	Mme Vanessa FIERRO	Directrice de Recherche au CNRS, IJL UMR 7198 Université de Lorraine - CNRS

*Institut Jean Lamour – UMR 7198 – Département N2EV – Equipe 402*

*ENSTIB – BP 21042 – 88051 Epinal Cedex 9*

*Université de Lorraine – Pôle M4 – Collegium Sciences et Technologies*









« There is a huge difference between simple and easy. A marathon is simple, you just have to put one foot in front of the other..  
But no one ever said it was easy »

**Ben Abbot, Forged in Fire**







# Sommaire

<b>Liste des abréviations.....</b>	<b>3</b>
<b>Avant-propos .....</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre 1. Etat de l'art.....</b>	<b>13</b>
I/ 1. Introduction .....	15
I/ 2. Fabrication additive – l'impression 3D d'hier à aujourd'hui.....	15
I/ 2.1. Généralités .....	15
I/ 2.2. Les différents procédés d'impression 3D .....	17
I/ 3. Carbones en impression 3D .....	32
I/ 3.1. Composites à base de carbone .....	34
I/ 3.2. Matériaux carbonés et leurs précurseurs .....	41
I/ 4. Conclusion.....	50
I/ 5. Références .....	52
<b>Chapitre 2. Impression 3D de carbone poreux à partir de tanins .....</b>	<b>65</b>
II/ 1. Introduction.....	67
II/ 2. Les tanins comme précurseurs de carbone .....	68
II/ 2.1. Généralités.....	68
II/ 2.2. Synthèse de carbones poreux .....	70
II/ 3. Des tanins aux carbones poreux par stéréolithographie.....	70
II/ 3.1. Résines photosensibles biosourcées .....	70
II/ 3.2. Des composites acrylates-tanins aux carbones 3D.....	81
II/4. Conclusion .....	107
II/ 5. Références.....	108
<b>Chapitre 3. Carbones fonctionnels 3D : Application en catalyse hétérogène et blindage électromagnétique .....</b>	<b>115</b>
III/ 1. Introduction .....	117
III/ 2. Application en catalyse hétérogène .....	117
III/ 2.1. Catalyse hétérogène en phase liquide – Traitement de l'eau.....	118
III/ 2.2. Catalyse hétérogène en phase gaz.....	134
III/ 2.3. Carbones fonctionnels 3D pour la catalyse hétérogène – Bilan .....	139
III/ 3. Applications électromagnétiques.....	140

III/ 3.1. Blindage électromagnétique des carbones 3D biosourcés.....	141
III/ 3.2. Sphères carbones-métal par impression 3D.....	148
III/ 3.3. Carbones fonctionnels 3D pour le blindage électromagnétique - Bilan .....	156
III/ 4. Conclusion.....	157
III/ 5. Références .....	158
<b>Chapitre 4. Modélisation multiphysique.....</b>	<b>167</b>
IV/ 1. Introduction .....	169
IV/ 2. Nomenclature .....	170
IV/ 2.1. Lettres grecques .....	170
IV/ 2.2. Lettres romaines .....	170
IV/ 2.3. Indices et exposants .....	171
IV/ 3. Photopolymérisation appliquée à la stéréolithographie .....	172
IV/ 3.1. Modèle multiphysique .....	172
IV/ 3.2. Validation du modèle.....	178
IV/ 3.3. Etude paramétrique.....	184
IV/ 3.4. Bilan.....	190
IV/ 4. Simulation de la pyrolyse de composites acrylates-tanins .....	191
IV/ 4.1. Modèle multiphysique .....	192
IV/ 4.2. Validation du modèle.....	201
IV/ 4.3. Etudes paramétriques.....	204
IV/ 4.4. Bilan.....	212
IV/ 5. Conclusion.....	213
IV/ 6. Références .....	214
<b>Conclusion et perspectives.....</b>	<b>219</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>225</b>
<b>Annexe 1. Techniques de caractérisations .....</b>	<b>227</b>
<b>Annexe 2. Données complémentaires au Chapitre 2.....</b>	<b>263</b>
<b>Annexe 3. Données complémentaires au Chapitre 3.....</b>	<b>275</b>
<b>Production scientifique .....</b>	<b>293</b>

# Liste des abréviations



## Techniques d'impression 3D – Fabrication additive

**AJP** : *Aerosol Jet Printing* – Impression par jet d'aérosols

**BJ** : *Binder Jetting* – Jet de liant

**CAL** : *Computed Axial Lithography* – Lithographie axiale assistée par ordinateur

**CLIP** : *Continuous liquid interface production* – Production continue d'interfaces liquides

**CNC** : *Computer numerical control* – Usinage par contrôle numérique

**DED** : *Directed Energy Deposition* – Dépôt d'énergie dirigée

**DIW** : *Direct ink writing* – Impression directe d'encre

**DLP** : *Digital light processing* – Impression par projection de masque

**FDM** : *Fused deposition modeling* – Dépôt de fil fondu

**LOM** : *Laminated object manufacturing* – Fabrication d'objets laminés

**SLA** : *Stéréolithographie*

**SLM** : *Selective laser melting* – Fusion sélective par laser

**SLS** : *Selective laser sintering* – Frittage sélectif par laser

**TPP** : *Two-photo polymerisation* – Polymérisation à deux photons

**UAM** : *Ultrasonic additive manufacturing* – Fabrication additive par ultrasons

**VPP** : *Vat Photopolymerization* – Photopolymérisation en cuve

## Carbones et matériaux carbonés

**AC** : Charbon actif

**C** : Carbone

**CB** : *Carbon Black* - Noir de carbone

**CF** : Fibre de carbone

**CNT** : Nanotubes de carbone

**GO** : *Graphene oxide* – Oxyde de graphène

**rGO** : *Reduced graphene oxide* – Oxyde de graphène réduit

**MWCNT** : *Multi-walled carbon nanotubes* – Nanotubes de carbone multi-parois

**SWCNT** : *Single-walled carbon nanotubes* – Nanotubes de carbone mono-paroi

## Polymères et monomères

**ABS** : acrylonitrile butadiène styrène

**CN154CG** : 4,4'-isopropylidenediphenol

**DVB** : divinylbenzène

**HDDA** : hexanediol diacrylate

**PA** : polyamide

**PDMS** : polydiméthylsiloxane

**PE** : polyéthylène

**PEEK** : polyétherethercétone

**PETA** : pentaerythritol tetraacrylate

**PHB** : polyhydroxybutyrate

**PI** : polyimide

**PLA** : acide polylactique

**PP** : polypropylène

**PVA** : alcool polyvinylique

**Tm** : tanins méthacrylates

**Vm** : vanilline méthacrylate

## Autres composés chimiques

**BAPO**: Bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine oxide

**BT**: Titanate de Baryum

**CIP**: *Carbonyl iron powder* – Poudre de fer carbonylé

**DMAP**: 4-diméthylaminopyridine

## Techniques et analyses

**ATG** : Analyse thermogravimétrique

**DMA** : Analyse mécanique dynamique

**DRX** : Diffraction des rayons X

**DSC** : Calorimétrie différentielle à balayage

**FT** : Transformée de Fourier

**HA-ADF** : *High angle-annular dark-field*

– Imagerie par contraste de Z

**IR** : infrarouge

**MEB** : Microscopie électronique à balayage

**MET** : Microscopie électronique en transmission

**RMN** : Résonance magnétique nucléaire

**UV** : Ultra-violet

**XPS** : Spectroscopie de photoélectrons X

## Divers

**DOE** : *Design of Experiment* – Plan d'expérience

**éq.**: équivalent

**HTT**: Traité par voie hydrothermale

**N/A**: Non-activé

**Vap** : Vapeur d'eau



# Avant-propos



En décembre 2015, la signature des accords de Paris pour la COP21 avait fixé pour objectif un réchauffement global des températures terrestres de 1.5 °C et une réduction drastique des émissions de gaz à effet de serre à l'horizon 2100. En 2022, les scientifiques du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC) ont souligné que le changement climatique est plus rapide que prévu et que l'augmentation globale de 1.5 °C sera atteinte, sans aucune action, d'ici 2030 à 2050. Face à ce constat, l'économie des ressources énergétiques, la réduction massive des émissions de gaz à effet de serre et de l'empreinte carbone de nos modes de vie actuels, deviennent une nécessité.

Dans ce contexte, l'intérêt croissant de la communauté scientifique pour une chimie plus durable accompagne la transition des ressources fossiles vers des ressources renouvelables par le biais d'alternatives comme la biomasse. Le développement de procédés de synthèse plus responsables et la fabrication de matériaux présentant des propriétés et des performances optimisées restent donc un réel défi. Parmi les matériaux d'intérêt ayant déjà réussi leur transition vers les ressources renouvelables, les matériaux carbonés et en particulier poreux font l'objet d'une attention particulière. Ayant démontré d'excellentes performances dans de nombreux domaines d'applications tels que le stockage d'énergie, la dépollution ou la catalyse, ces nouveaux matériaux sont donc des leviers de choix pour la transition environnementale.

Toutefois, les voies conventionnelles d'élaboration des carbones poreux biosourcés souffrent de plusieurs limitations en termes de définition et de liberté de structures. Ainsi, avec l'évolution des technologies d'impression 3D, la préparation et la mise en œuvre de ces matériaux peuvent s'affranchir de différents verrous techniques et conduire à l'élaboration de pièces carbonées complexes avec un design poussé tout en limitant les étapes de fabrication.

Le travail mené au cours de cette thèse s'inscrit dans cette évolution environnementale et technologique. Il consiste au développement de carbones poreux en trois dimensions à partir de résines biosourcées et l'étude de leurs propriétés physiques et chimiques par caractérisation expérimentale et modélisation multiphysique. Le projet conjugue ainsi la valorisation de tanins, des ressources renouvelables disponibles commercialement, très bon marché, non toxiques et à haut rendement carbone à la pyrolyse, et des matériaux de haute technologie parfaitement définis ayant des propriétés contrôlées et modifiables afin de faire entrer le carbone dans l'ère de l'impression 4D. L'obtention puis l'optimisation pour des applications énergétiques ou environnementales (catalyse, dépollution, protection électromagnétique, etc.) de ces matériaux de grand potentiel est donc un objectif majeur de cette thèse.

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe 402 « Matériaux Biosourcés » de l'Institut Jean Lamour (IJL – UMR CNRS 7198), hébergée par l'École Nationale des Technologies et Industries du Bois (ENSTIB), de l'Université de Lorraine. Les fonds pour le financement de cette thèse ont été acquis au travers d'un contrat doctoral MESR et du projet de recherche doctoral CRESCENDO soutenu par la région Grand-Est. Le projet a aussi reçu des fonds par le projet TALiSMAN (FEDER, 2019-000214), le programme PHC Gilibert « Hybrid gels for electromagnetic applications » (Campus France et Lithuanian Science Council, #46414VC), le programme NATO Science for Peace and Security Program (CERTAIN « Globular carbon-based structures and metamaterials for enhanced electromagnetic protection », G5697) et finalement par la bourse de mobilité DrEAM « Lorraine Université d'excellence » (Référence UL GECO/2022/033318).

Plusieurs partenaires ont été impliqués dans ce projet : le centre de Compétences en Microscopie Microsondes et Métallographie (CC3M – IJL – Campus ARTEM) à Nancy, la *Faculty of Physics* à Vilnius (Lituanie), ainsi que le *Laboratory of Separation and Reaction Engineering – Laboratory of Catalysis and Materials - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto*, à Porto (Portugal).

Le présent mémoire, détaillant l'élaboration de carbones fonctionnels en trois dimensions à partir d'un précurseur biosourcé tel que les tanins, s'articule en quatre chapitres.

Le premier chapitre est une revue de l'état de l'art traitant du carbone en tant que matériau pour l'impression 3D. Les différentes familles de technologies de fabrication additive sont, dans un premier temps, décrites. Dans un second temps, une présentation plus approfondie des carbones en impression 3D, couvrant la grande diversité des matériaux carbonés, des composites à base de carbone jusqu'aux matériaux en carbone pur, est donnée.

Le second chapitre est consacré au développement de carbones fonctionnels poreux par stéréolithographie. Des tanins de mimosa et des monomères acrylates sont utilisés pour formuler une résine photosensible biosourcée. Les caractérisations physico-chimiques et optiques de ces résines ont permis de déterminer les meilleures conditions de formulation et d'impression pour l'obtention, après carbonisation à 900 °C, de carbones de haute porosité. En modifiant le taux de tanins, la composition de la résine acrylate et en fonctionnalisant les précurseurs biosourcés, il a été possible d'obtenir des carbones poreux dont les propriétés physiques et texturales sont distinctes.

Le troisième chapitre met en avant deux applications des carbones poreux imprimés en 3D. Les caractéristiques intrinsèques des carbones 3D issus de tanins, et notamment leur grande porosité, ont montré la possibilité de préparer des architectures activées dont l'application en catalyse hétérogène, en phase liquide pour l'épuration de l'eau et en phase gaz pour la production de méthane, est présentée dans cette troisième partie. Les monolithes carbonés seront premièrement étudiés en tant que catalyseurs de la minéralisation de l'acide oxalique, un modèle de polluant organique des eaux usées et en tant que supports catalytiques pour la réduction du bromate, un polluant inorganique, cible des autorités sanitaires dans les eaux potables. Dans un second temps, les carbones 3D, en tant que supports catalytiques, seront appliqués à l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en phase gaz. Ces études mettent en avant le potentiel de l'impression 3D de carbones et l'utilisation de monolithes carbonés biosourcés pour des applications touchant à la fois la santé, l'environnement et l'énergie.

De même, la conductivité électrique modérée des carbones poreux 3D s'est montrée intéressante pour des applications électromagnétiques, notamment lorsqu'une absorption large bande est nécessaire. Mettant à profit la liberté de formulation (différentes résines photosensibles, inclusion de matériaux diélectriques ou de métaux dans la résine photosensible) et de design, différents (méta)matériaux électromagnétiques carbonés ont été développés. Dans un premier temps, les propriétés électromagnétiques de composites 3D carbone-titanate de baryum seront étudiés dans la gamme des radiofréquences et des micro-ondes. Dans une seconde partie, la réponse aux micro-ondes de métamatériaux globulaires obtenus par impression 3D de composites carbone-matériau ferromagnétique (nanoparticules de fer ou de couches métalliques de nickel ou de cobalt) sera analysée.

Le quatrième et dernier chapitre décrit la modélisation multiphysique du procédé d'impression par stéréolithographie d'une couche de résine photosensible puis, dans un second temps, une première version de la modélisation de la pyrolyse d'une architecture imprimée en 3D. La présentation des différentes équations gouvernant les phénomènes (conservation de la masse et de l'énergie cinétique de polymérisation, propriétés) sera complétée par la description des conditions initiales et des hypothèses associées à la modélisation. Cette approche, corrélée aux résultats expérimentaux, conduit à une meilleure compréhension des phénomènes de retrait ainsi que des transferts thermiques et de masse conduisant à la porosité globale du matériau pyrolysé.



# Chapitre 1. Etat de l'art





## I/ 1. Introduction

Le développement d'applications de pointes pour le transport (aérospatial, automobile), le stockage d'énergie ou la protection de l'environnement, a entraîné la recherche et le développement de matériaux toujours plus performants. Du fait de sa grande diversité de structures, textures et propriétés, de nombreux chercheurs ont porté leur intérêt sur le carbone comme un matériau de choix, utilisé seul ou au sein de matériaux composites.

Alors que la plupart des pièces en carbone de géométrie définies sont fabriquées à partir de moules et/ou par systèmes soustractifs, l'approche des procédés de fabrication par numérisation et dépôt de matière a conduit à de profonds changements dans le développement de nouveaux matériaux aux architectures de plus en plus complexes et précises. Cette liberté de design ouvre ainsi le champ des possibles à de nouveaux domaines d'applications.

Avant même de décrire la grande diversité des matériaux carbonés et en carbone en impression 3D et leurs vastes applications, il apparaît comme nécessaire de présenter les différentes technologies de fabrication additive et leurs spécificités.

## I/ 2. Fabrication additive – l'impression 3D d'hier à aujourd'hui

### I/ 2.1. Généralités

La fabrication additive, communément appelée impression 3D, représente l'ensemble des procédés permettant de fabriquer par ajout de matière, couche par couche, un objet physique à partir d'un objet numérique. Elle s'oppose ainsi aux méthodes conventionnelles telles que la fabrication soustractive qui implique le retrait de matière par découpe ou usinage.<sup>[1]</sup>

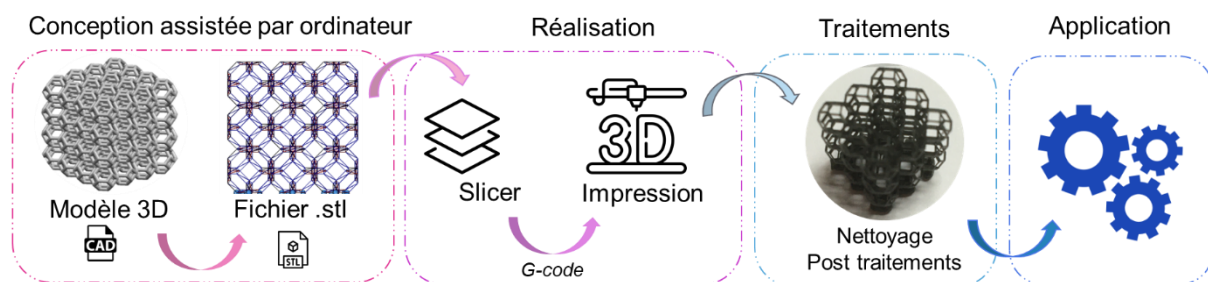
Ces procédés, en perpétuelle évolution depuis les années 1980, offrent de nouvelles perspectives pour la réalisation de formes complexes (inclusions, cavités, pièces étriquées, etc.), pour des pièces uniques ou des productions d'échelle plus importante, avec un faible investissement en temps, matières premières, main d'œuvre et outillage.

Versatile, la fabrication additive permet aussi la mise en œuvre de différents métaux, céramiques, polymères ou systèmes biologiques,<sup>[2-6]</sup> supportant ainsi le développement d'applications à haute valeur ajoutée dans l'industrie (construction, automobile, aérospatial, catalyse parmi tant d'autres),<sup>[7-9]</sup> dans le milieu médical <sup>[10-13]</sup> et en recherche fondamentale, tout en restant accessible au plus grand nombre.

Ainsi, même si le coût de certaines matières premières peut être un frein à leur utilisation, les procédés d'impression 3D, de plus en plus perfectionnés, semblent devenir un outil précieux, voire nécessaire au développement de nouveaux matériaux et innovations.

La fabrication additive repose sur un principe d'addition de volumes élémentaires appelés voxels.<sup>[14]</sup> Lors de l'impression, la matière des différents voxels va s'agglomérer et créer progressivement la forme de l'objet souhaité. Un ensemble de commandes numériques regroupant les informations de déplacement selon les axes X, Y, Z permet de contrôler la position des différents voxels.

La conception numérique d'un objet destiné à être imprimé en trois dimensions et l'obtention des commandes numériques d'impression se fait à l'aide de logiciels de conception assistée par ordinateur (CAO). À partir du modèle numérique de l'architecture cible, un fichier *.stl* (pour « Standard Tessellation Language » ou « Standard Triangle Language »), contenant l'ensemble des coordonnées 3D représentant l'objet virtuel est généré. Son contenu est ensuite traité par un « slicer » (littéralement « trancheur »), logiciel découpant l'objet en voxels (prenant généralement la forme de couches), qui génère à son tour un fichier, nommé fichier G-code, regroupant les commandes numériques élémentaires transmises à l'imprimante (déplacement, vitesse, démarrage ou arrêt de la fabrication du voxel, etc.).<sup>[15]</sup> Une fois l'étape d'impression réalisée, une étape de nettoyage est nécessaire afin d'éliminer les imperfections liées au procédé (résidus de matière, matériaux supports, etc.). Selon la technologie, une dernière étape de post-traitement (traitement thermique, post-réticulation, infiltration, etc.) est parfois recommandée afin d'améliorer la tenue et les propriétés mécaniques des objets ainsi obtenus (Figure 1.1).



**Figure 1.1** Processus général de la fabrication additive.

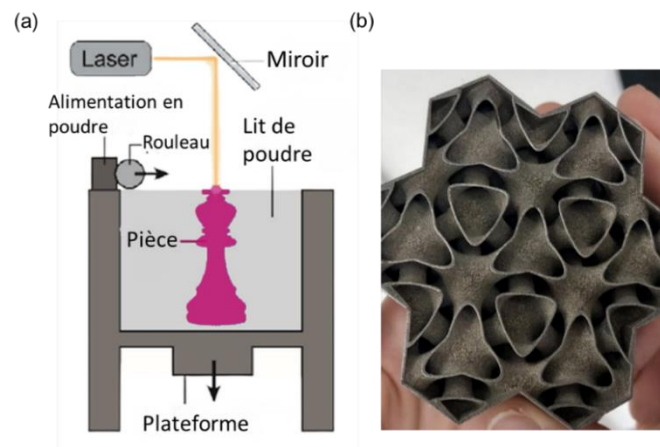
L'American Society for Testing and Materials (ASTM) a classé les différentes techniques de fabrication additive en sept catégories, chacune ayant des spécificités dans son fonctionnement ainsi que dans les matériaux pouvant y être mis en œuvre.<sup>[1]</sup>

Chaque technique présente des avantages et des inconvénients propres en termes de résolution, de matériaux applicables ou de vitesse de production, mais leurs performances dépendent des exigences d'impression. Il est donc primordial de choisir la méthode la plus adaptée aux applications visées.

## I/ 2.2. Les différents procédés d'impression 3D

### I/ 2.2.1. Fusion sur lit de poudre

La fusion sur lit de poudre (*Powder bed fusion*) est un procédé utilisant un laser ou un flux d'électrons pour fritter ou fusionner des matériaux, sous forme de poudre, en différents points de l'espace défini par le modèle numérique (Figure 1.2a). Selon les transitions de phases de la poudre lors de la fabrication des voxels, le procédé est nommé frittage sélectif par laser (*Selective Laser Sintering, SLS*) ou fusion sélective par laser (*Selective Laser Melting, SLM*).<sup>[16,17]</sup>



**Figure 1.2.** (a) Schéma du procédé de fusion sur lit de poudre<sup>[18]</sup> ; (b) Echangeur de chaleur imprimé par SLS.<sup>[19]</sup>

Chaque couche est fabriquée selon le processus suivant : un système composé d'un rouleau et de tiroirs va permettre de créer un lit de poudre dont la taille typique des particules est comprise entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ . Le balayage sélectif du laser, défini par les commandes numériques, forme la section solidifiée de la pièce souhaitée. S'en suit l'abaissement du plateau d'un incrément, correspondant à l'épaisseur de couche, permettant la formation d'un nouveau lit de poudre. Ces étapes se répètent jusqu'à obtention de la pièce finale.

Processus énergivore, la fusion sur lit de poudre reste une technique rapide et économe en matière première, car elle rend possible la récupération (et la réutilisation) de la poudre non fondue/frittée, servant jusqu'alors de support à la pièce imprimée.

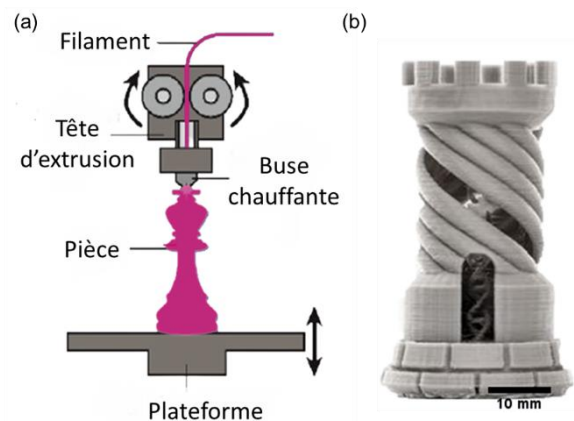
La fusion sur lit de poudre est une technologie pouvant mettre en œuvre de nombreux matériaux (principalement métaux et alliages, mais aussi thermoplastiques ou encore céramiques)<sup>[20–23]</sup> pour l'impression de géométries complexes adaptées à différentes applications en ingénierie biomédicale<sup>[24]</sup> ou dans l'industrie aérospatiale (comme illustré en Figure 1.2b).<sup>[25]</sup> Toutefois, les caractéristiques et propriétés de la structure 3D (précision de la dimension, distorsion, etc.) restent fortement dépendantes des propriétés des poudres utilisées (granulométrie, propriétés thermiques, température de fusion, etc.).<sup>[21]</sup>

### I/ 2.2.2. Extrusion de matériaux

Technologie la plus connue de la fabrication additive, l'extrusion est un procédé reposant sur le dépôt, selon un chemin prédéterminé, de matière par une tête d'extrusion montée sur un bras mobile. La famille de l'extrusion de matériaux regroupe les procédés de modélisation par dépôt de fil fondu et l'impression directe d'encre.<sup>[1]</sup>

#### I/ 2.2.2.1. Dépôt de fil fondu

Le procédé par dépôt de fil fondu (DFF ou *Fused deposition modeling (FDM)* ou encore *Fused filament fabrication (FFF)*), est l'un des procédés les plus abordables et répandus au niveau des utilisateurs de fabrication additive. La FDM, dont le schéma est proposé en Figure 1.3a, fonctionne par l'extrusion continue de filaments de thermoplastique (acide polylactique, PLA ; acrylonitrile butadiène styrène ABS ; polyamide, PA ou encore polypropylène, PP) ou de composite thermoplastique (à particules organiques, métalliques ou fibreuses)<sup>[26–28]</sup> par une buse chauffée (à une température légèrement supérieure à la température de fusion du polymère employé, généralement au-dessus de 60°C) permettant d'appliquer, couche après couche, le matériau fondu sur la plateforme de fabrication.



**Figure 1.3.** (a) Représentation de la méthode FDM<sup>[18]</sup> ; (b) Tour d'échec imprimée par FDM (les différentes couches imprimées sont visibles sur la surface de la pièce).<sup>[29]</sup>

La précision et la qualité de la pièce finale dépend, entre autres, de l'épaisseur de la couche minimale offerte par l'imprimante 3D, souvent elle-même liée à la taille de la buse. Afin que le thermoplastique reste en phase fondue lors du dépôt, la hauteur de la couche ne doit pas dépasser le tiers du diamètre de la buse (généralement compris entre 30 et 300  $\mu\text{m}$ ).

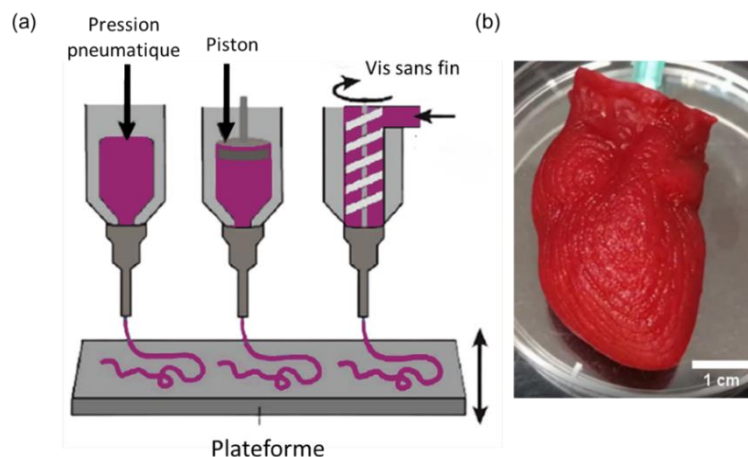
Cependant, l'aspect très brut (Figure 1.3b), la faible précision dimensionnelle ainsi que la forte anisotropie des structures sont un véritable frein à l'utilisation de la FDM, notamment pour des applications sous contraintes.<sup>[30,31]</sup>

#### 1/2.2.2.2. Impression directe d'encre

L'impression directe d'encre (*Direct Ink Writing, DIW*) est une méthode de fabrication additive par extrusion largement utilisée à des échelles méso et micrométriques (précision de 1 à 100  $\mu\text{m}$ ) mais aussi à des échelles bien plus importantes pour des prototypes industriels ou dans le cas singulier de l'impression 3D d'habitations.<sup>[32,33]</sup>

Dans le procédé DIW, l'encre en phase liquide est distribuée par un processus de cisaillement transitoire (Figure 1.4) et déposé le long de trajectoires définies numériquement au préalable. Afin d'induire l'écoulement du matériau d'impression dans la buse, une contrainte de cisaillement supérieure à la contrainte seuil de l'encre est imposée. Une fois l'encre écoulee, sa viscosité augmente significativement afin d'atteindre de nouveau un état de gel (module élastique  $G' >$  module visqueux  $G''$ ) permettant de retenir la forme de la structure.

Avec cette technologie, une étape de post-traitement (réticulation UV ou traitement thermique) est souvent nécessaire une fois l'impression de la pièce terminée.<sup>[34]</sup>

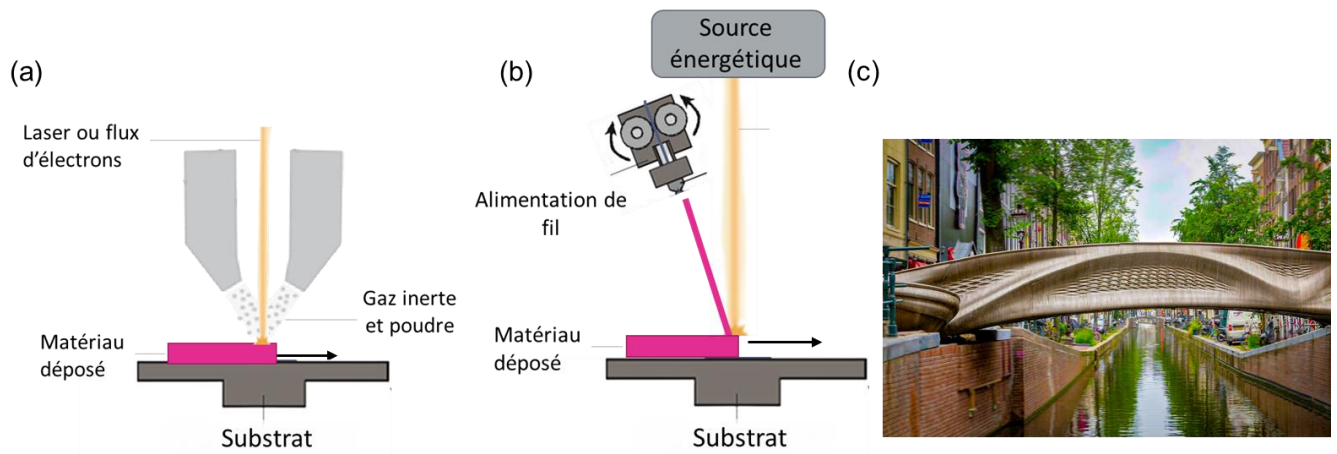


**Figure 1.4.** (a) Différentes têtes d'impression utilisées pour la méthode DIW<sup>[18]</sup>; (b) Cœur robotique biomimétique imprimé par DIW.<sup>[35]</sup>

Cette méthode robuste offre une grande liberté dans le design et dans l'utilisation de multiples matériaux (ciment, silicone, hydrogels chargés ou non, systèmes biologiques, etc.) [32,36] ouvrant le champ des possibles pour de nouveaux développements en ingénierie tissulaire, métamatériaux ou encore en optoélectronique. [35,37,38] Toutefois, une résolution fixe (liée à la taille de la buse) et une vitesse de fabrication réduite sont les principaux inconvénients de la DIW.

### I/ 2.2.3. Dépôt de matière sous énergie concentrée – Dépôt d'énergie dirigée

Le dépôt de matière sous énergie concentrée, souvent appelée dépôt d'énergie dirigée (*Directed Energy Deposition, DED*) ou dépôt direct de métal (*Direct Metal Deposition*), est un procédé avancé permettant simultanément le dépôt et la transformation d'un matériau d'impression (généralement métaux ou céramiques sous forme de poudres ou de fils) afin de former les strates de l'objet visé. L'énergie nécessaire à la fusion du matériau est fournie par un laser ou un faisceau d'électrons intégré dans le dispositif (Figure 1.5a et b). [39]



**Figure 1.5.** Représentation de deux systèmes DED : (a) laser avec buse d'alimentation en poudre ; (b) source énergétique et alimentation par câble externe. [Adapté de [40]] ; (c) « Smart Bridge Amsterdam » imprimé en acier par DED. [41]

Ce procédé, principalement utilisé pour la manufacture de pièces en alliages de hautes performances ou plus marginalement pour la mise en forme de polymères, présente une résolution assez faible (entre 250  $\mu\text{m}$  et 0.5 mm) mais suffisante pour le développement ou la réparation de composants larges et peu complexes (Figure 1.5c). [42–44]

### I/ 2.2.4. Projection de matériaux

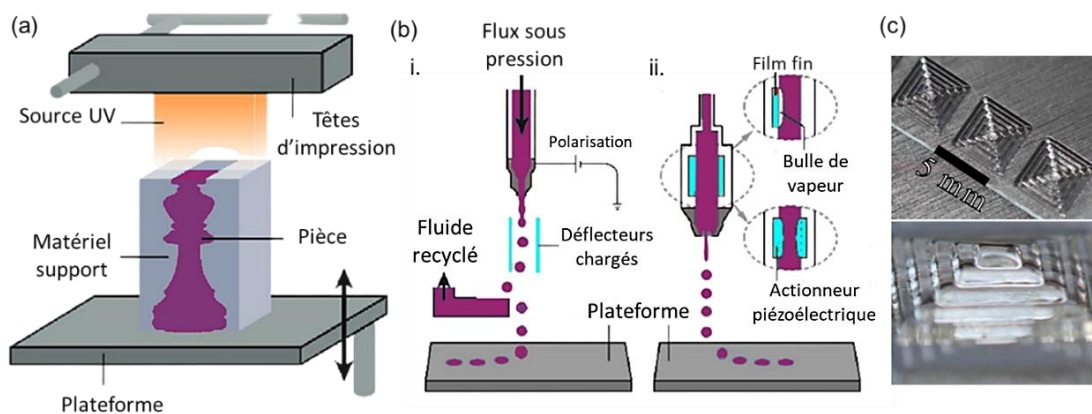
La projection de matériaux est une famille de technologies opérant de manière similaire aux imprimantes à deux dimensions, dans laquelle des gouttes de matériaux d'impression sont

déposées sélectivement sur une plateforme à l'aide d'une ou de plusieurs têtes d'impression. La structure est ensuite solidifiée par réticulation UV ou traitement thermique.<sup>[1]</sup>

Considérées parmi les technologies 3D les plus précises avec une épaisseur de couche de l'ordre de 15 à 30  $\mu\text{m}$  et une précision dimensionnelle d'environ 0.1 %, la projection de matériaux présente aussi la possibilité de produire des structures multi-matériaux en multipliant le nombre de têtes d'impression.<sup>[45,46]</sup> Les procédés de projection sont souvent distingués par le type de matériau projeté : encre ou aérosols.

#### I/ 2.2.4.1. Jet d'encre

Le jet d'encre (*Ink Jetting*) est un procédé inspiré et adapté des imprimantes à jet d'encre de bureautique. Le dépôt des gouttelettes de matériau de construction peut se faire en continu sous l'effet de l'impulsion d'un champ électrostatique (*continuous inkjet printing, CIJ*) ou à la demande (*drop on demand, DOD*), soit selon le même effet que précédemment, soit sous celui d'une onde acoustique, ou par effet piézoélectrique (Figure 1.6a et b). L'encre utilisée par cette méthode, d'une viscosité inférieure à 0.02 Pa·s,<sup>[47]</sup> est souvent accompagnée par un matériau support (matériau soluble qui sera retiré après impression à l'aide d'eau sous pression ou par immersion dans un bain à ultrasons). Dans le cas des encres photosensibles, une illumination rapide entre chaque couche permet de s'affranchir du matériau support par la polymérisation de l'encre.<sup>[48,49]</sup>



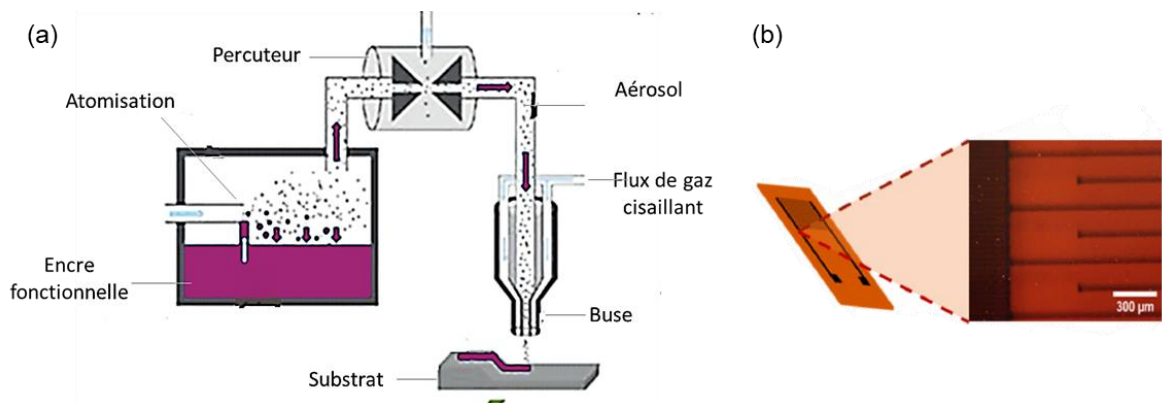
**Figure 1.6.** (a) Illustration de l'impression par jet d'encre; (b) deux modes de dépôt d'encre : (i) mode CIJ et (ii) mode DOD.<sup>[18]</sup> (c) Pyramides en polydiméthylsiloxane imprimées par jet d'encre.<sup>[50]</sup>

Méthode rapide et permettant de fabriquer des volumes intéressants (taille typique de construction d'environ 400 × 250 × 200 mm), le jet d'encre utilise principalement des élastomères (Figure 1.6b) ou des résines photopolymérisables.

Particulièrement cassantes, ces dernières conviennent principalement au développement de prototypes non fonctionnels, comme des modèles d'entraînement chirurgicaux, ou pour la production de multi-métamatériaux appliqués à l'acoustique.<sup>[51,52]</sup> Facilité par la délivrance, à la demande, de très petites gouttelettes, l'impression à jet d'encre peut aussi être déployée pour le dépôt avec précision de principes actifs sur des dispositifs médicaux pouvant, eux-mêmes, être imprimés à partir de matériaux biocompatibles.<sup>[53]</sup>

#### I/ 2.2.4.2. Jet d'aérosols

L'impression par jet d'aérosols (*Aerosol Jet Printing, AJP*), présentée en Figure 1.7a, est un processus hybride de micro-impression 3D. Développée dans les années 2000, cette technique introduit le dépôt continu et uniforme d'un flux d'aérosols,<sup>[54,55]</sup> facilitant ainsi la structuration de surfaces complexes ne pouvant être traitées par des buses classiques beaucoup moins précises. L'atomisation ultrasonique permet de générer des aérosols uniformes à partir d'encres de viscosités inférieures à 10 cP, tandis que l'atomisation pneumatique, dont les aérosols nécessitent une étape de filtration avant dépôt, peut s'utiliser sur des encres de viscosités plus importantes (jusqu'à environ 1000 cP).<sup>[56]</sup> N'importe quel matériel pouvant être suspendu dans un aérosol est compatible avec cette méthode d'impression. Toutefois, une étape d'adaptation et d'étude sera nécessaire du fait d'une forte corrélation entre propriétés des matériaux et méthode de fabrication des aérosols.<sup>[55]</sup>



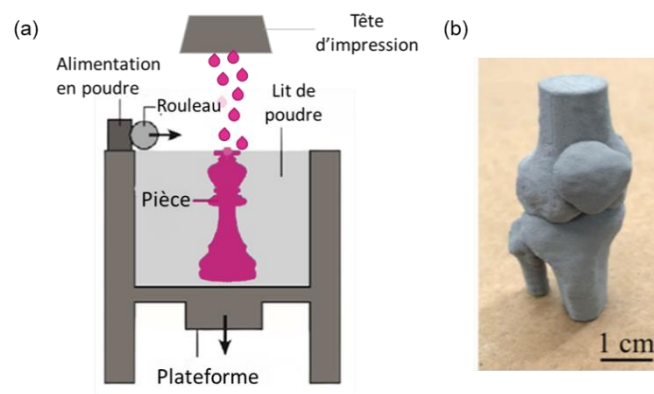
**Figure 1.7.** (a) Représentation d'une impression par jet d'aérosol ;<sup>[57]</sup> (b) Microscopie optique d'un immunocapteur en graphène obtenu par jet d'aérosol.<sup>[58]</sup>

Avec sa haute résolution (environ 20 µm) et la possibilité d'imprimer des couches d'une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres (Figure 1.7b), l'impression par jet d'aérosols est particulièrement employée dans le domaine de l'électronique (composants passifs, actifs ou encore capteurs)<sup>[59]</sup> et en biologie (impression de structures cellulaires ou de dépôt ciblé de molécules biologiques).<sup>[55]</sup>



### I/ 2.2.5. Jet de liant

Le jet de liant (*Binder Jetting, BJ*) est une technique dans laquelle un agent liant liquide est sélectivement déposé sur un lit de poudre. Un rouleau automatisé répartit une fine couche de poudre sur le plateau de fabrication puis la tête d'impression dépose le liant liquide sur la poudre, créant ainsi une section de l'objet. Une fois la plateforme abaissée d'une hauteur de couche (entre 35 et 50  $\mu\text{m}$ ), le processus est répété et résulte en une boîte de poudre liée, entourée de poudre non liée jouant le rôle de support (Figure 1.8a).<sup>[60]</sup> La structure débarrassée de son support (illustrée en Figure 1.8b) nécessite ensuite généralement un ou plusieurs traitements post-impression : réticulation du liant puis frittage et/ou infiltration.<sup>[61,62]</sup>



**Figure 1.8.** (a) Procédé *Binder Jetting* ; (b) photographie d'un genou imprimé par BJ avant post-traitements.<sup>[63]</sup>

Le liant, dont la faible viscosité permet aux gouttelettes individuelles de se former et de se détacher rapidement des buses, se doit d'être stable face aux importantes contraintes de cisaillements induites par l'étape de la formation du lit de poudre. Il se présente souvent comme une formulation constituée d'un agent réticulant organique (résines, polyvinyles, polysiloxanes, etc.) et d'une solution aqueuse d'agent dits « d'adhésion » (maltodextrine, amidons, colloïdes de silice, etc.).<sup>[64,65]</sup>

Souvent comparé avec les procédés SLS et SLM lorsque des poudres métalliques ou céramiques sont mises en œuvre, le jet de liant reste plus rapide et plus économique, ce qui souligne sa réelle pertinence économique dans la fabrication de pièces complexes en petites et moyennes séries. Cependant, les propriétés mécaniques des pièces imprimées par BJ et leur définition sont souvent moindres par rapport aux structures imprimées par SLS ou SLM, ce qui limite actuellement le potentiel de cette technologie pour les matériaux fusibles.<sup>[64]</sup> Toutefois, l'utilisation du procédé BJ dans le domaine médical suscite un intérêt croissant, notamment pour les implants chirurgicaux ou en pharmacologie pour la libération contrôlée de principes actifs.<sup>[66,67]</sup>

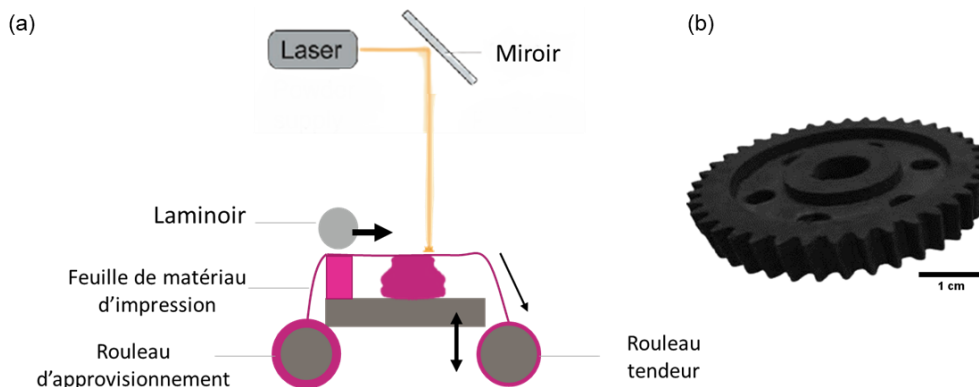
### I/ 2.2.6. Stratification de couches

La stratification de couches est une technique de prototypage rapide qui consiste à construire une pièce de manière séquentielle à partir de couches fines de matériaux. La méthode de stratification peut être le collage, le soudage par ultrason ou le brasage, tandis que la forme finale est obtenue par découpe laser ou usinage par contrôle numérique (*Computer numerical control*, CNC).

La stratification de couches peut être divisée en sous-groupes considérant le déroulé du façonnage : dans certains cas, les architectures sont formées puis collées comme en fabrication d'objets laminés ou, dans le cas de la fabrication additive ultrasonique, collées puis formées.<sup>[15]</sup>

#### I/ 2.2.6.1. Fabrication d'objets laminés

La fabrication d'objets laminés (*Laminated object manufacturing*, LOM, technique schématisée en Figure 1.9a), repose sur la cohésion de feuilles de matériaux par application de chaleur et d'une forte pression. Principalement utilisée pour la fabrication de laminés de papier, de métaux, de matrices polymères et leurs composites associés, ou encore de céramiques,<sup>[68,69]</sup> cette méthode est une alternative à l'utilisation de moules ou de procédés utilisant des poudres pour la fabrication de pièces fonctionnelles (Figure 1.9b).<sup>[70]</sup>



**Figure 1.9.** (a) Fabrication d'objets laminés ; (b) Roues dentées imprimées par procédé LOM à partir de bandes de carbure de silicium.<sup>[71]</sup>

Dans le procédé LOM, l'épaisseur de chaque couche est identique à l'épaisseur de la feuille de matériau utilisé, ce qui détermine également la qualité finale des structures.

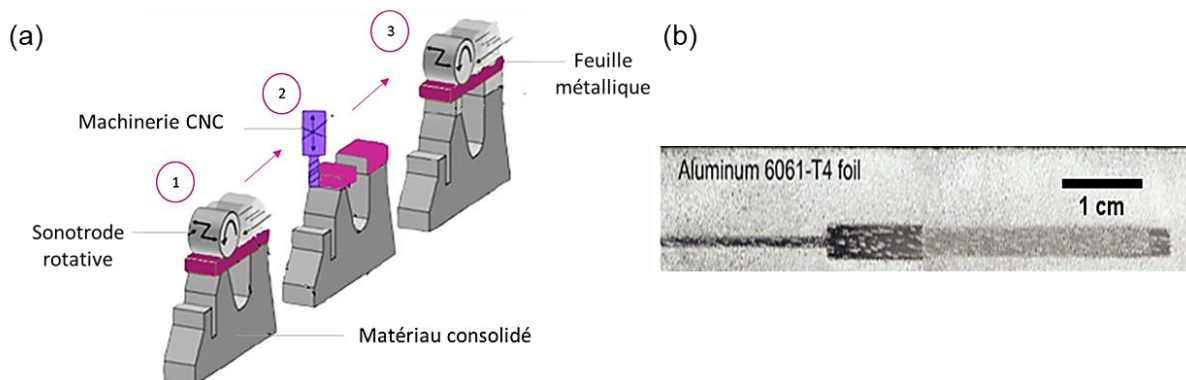
Cette méthode, peu coûteuse, permet la fabrication rapide de composants techniques légers pour l'automobile ou l'aéronautique.<sup>[72]</sup> Néanmoins, des déformations liées à un mauvais alignement des couches ou à des ruptures de liaisons sont souvent observées dans des géométries restant aujourd'hui plutôt simples.<sup>[73,74]</sup>

### I/2.2.6.2. Fabrication additive par ultrasons

La fabrication additive par ultrasons (*Ultrasonic additive manufacturing, UAM*) consiste en la construction d'objets métalliques solides en soudant par ultrasons une succession de feuillets. Des opérations d'usinage périodiques sont utilisées pour introduire les caractéristiques géométriques de la pièce finale (Figure 1.10).

Durant l'impression, une sonotrode rotative se déplace le long d'une fine feuille métallique (métal ou oxydes, typiquement d'une épaisseur de 100 à 150  $\mu\text{m}$ ) tout en oscillant à une fréquence constante (généralement 20 kHz) et une amplitude définie par l'utilisateur, de façon transverse à la direction du mouvement. La liaison entre les couches peut se faire par verrouillage mécanique, fusion des matériaux d'interface, diffusion ou liaison métallique à l'état solide.<sup>[15]</sup>

Après le dépôt d'un nombre défini de feuillets, la tête de fraisage CNC, façonne le contour de la tranche en fonction de la géométrie locale de la pièce. Le processus additif-soustractif se répète ainsi jusqu'à obtention de l'architecture finale.



**Figure 1.10.** (a) Schéma du procédé UAM : (1) Dépôt de matière et consolidation par ultrasons, (2) façonnage par CNC, (3) répétition du procédé <sup>[75]</sup> ; (b) Capteur piézoélectrique en PVDF intégré à une structure en aluminium par UAM.<sup>[76]</sup>

Grâce à l'introduction de l'usinage CNC, la finition de surface et la précision dimensionnelle ne dépendent plus de l'épaisseur de chaque couche mais de la machinerie contrôlée par CNC et leur propre précision.

Par la combinaison de liaison par ultrasons à basse température et d'un procédé additif-soustractif, la technologie UAM est utilisée pour créer des pièces 3D complexes, multifonctionnelles pouvant être composées de plusieurs métaux ou intégrant à la matrice des fibres ou des capteurs sans endommagement.

Les applications de ces architectures pour l'aérospatial, les échangeurs de chaleur ou encore les capteurs de déformation continuent à se développer et à s'affiner sur le plan technologique.<sup>[76,77]</sup> Cependant, l'absence de matériel de support et le poids de la sonotrode rend difficile l'impression de géométries complexes en surplomb.<sup>[78]</sup> De même, les faibles propriétés interfaciales et l'anisotropie des structures ainsi que la fabrication de nombreux déchets non réutilisables par le procédé sont des points nécessitant des recherches importantes afin de faire progresser cette technologie.

### I/ 2.2.7. Photopolymérisation en cuve

Développée au début des années 1980 en France <sup>[79]</sup> puis aux Etats-Unis,<sup>[80,81]</sup> la photopolymérisation en cuve (*Vat Photopolymerization, VPP*) est une famille de procédés utilisant une source photonique (rayonnement UV, visible, infrarouge) ou un faisceau d'électrons de façon à former un objet solide à partir de résines polymères liquides.<sup>[1]</sup>

La plupart des procédés de VPP suivent le même processus : la source lumineuse conduit à la polymérisation résolue dans l'espace du matériau de construction afin de former une fine couche de motif solide. Ensuite, le support de construction se déplace d'un incrément (typiquement de 10  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$ , vers le haut ou vers le bas, selon la construction de la cuve), et une nouvelle épaisseur de matériau liquide s'écoule sur la zone d'impression. Celle-ci est éventuellement nivelée automatiquement à l'aide d'une lame. Une nouvelle couche peut ainsi être imprimée, tout en étant simultanément associée à la précédente par polymérisation à l'interface. Le processus se répète afin de construire, de proche en proche, la pièce finale.<sup>[82,83]</sup> Enfin, l'objet imprimé est nettoyé dans un bain de solvant (principalement isopropanol) et placé dans un four de polymérisation afin de parfaire la liaison entre les différentes couches.

Les résines polymères de faible viscosité utilisées en VPP sont généralement formulées à partir d'amorceurs de photopolymérisation (amorceurs radicalaires ou cationiques, selon le type de polymérisation), de polymères de faibles poids moléculaires et/ou d'oligomères réactifs tels que des polyacrylates, polyuréthane, styrènes, macro-monomères époxy, mais aussi de nombreux monomères biocompatibles tels que les dérivés de caprolactone.<sup>[84,85]</sup>

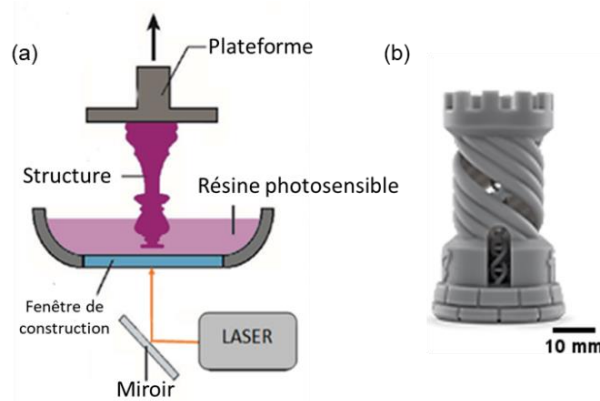
Les propriétés mécaniques des polymères ainsi imprimés sont souvent limitées et conduisent à des pièces particulièrement cassantes. La VPP s'est donc principalement développée pour la production de pièces d'art décoratif (répliques miniatures et figures artistiques) et en joaillerie pour la fabrication de prototypes ou de répliques calcinables.

De même, cette famille de technologies s'est illustrée dans les industries médicales et dentaires (outils d'apprentissage chirurgical, prothèses dentaires ou faciales, appareils auditifs) mais aussi en robotique et électronique dans le développement de nouveaux micro-robots flexibles par exemple.<sup>[86]</sup>

Les différentes technologies de photopolymérisation en cuve sont classées vis-à-vis du type de projecteur photonique utilisé : laser ou projecteur.

### I/2.2.7.1. Stéréolithographie

La stéréolithographie (SLA) est la méthode la plus répandue en VPP. La source photonique est un laser (typiquement de longueur d'onde 365 ou 405 nm) réfléchi par deux miroirs galvanométriques en direction des axes x et y, permettant un balayage de la cuve (Figure 1.11a). La résolution de ce procédé stable est dépendante du diamètre du laser (généralement de l'ordre de 10 à 20  $\mu\text{m}$ ).<sup>[87]</sup>



**Figure 1.11.** (a) Schéma d'une imprimante SLA bottom-up ;<sup>[18]</sup> (b) Tour d'échec imprimée par SLA (Contrairement au modèle FDM de la Figure 1.3, la tour imprimée par SLA présente une finition plus lisse).<sup>[29]</sup>

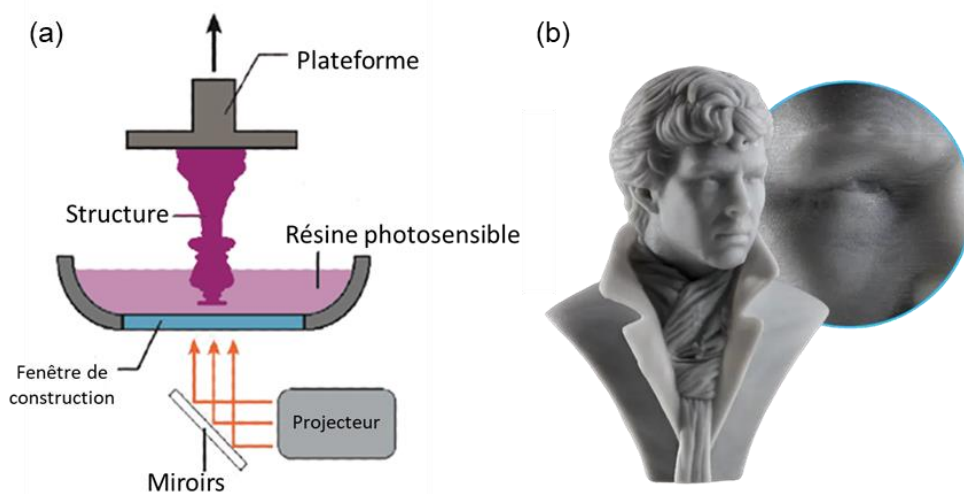
Lorsque la source lumineuse est placée au-dessus du bac de résine, l'approche est dite « top-down », tandis qu'elle est nommée « bottom-up » lorsque le laser est placé sous le bac de résine, alors constitué d'un fond transparent recouvert de polydiméthylsiloxane (PDMS) ou de Teflon® empêchant l'adhésion de la couche imprimée au bac.

La première approche demande souvent de grands espaces et un volume important de résine pour l'impression (la pièce est entièrement immergée dans la résine à la fin de l'impression). La seconde permet l'utilisation de machines plus compactes et demande moins de résine, cependant la force de succion entre la couche imprimée et le fond de la cuve peuvent parfois entraîner des défaillances lors de l'impression et une casse de la couche anti-adhérente. Les bacs de résines deviennent donc des consommables.<sup>[88]</sup>

La SLA permet de produire des pièces ayant des détails complexes avec une très grande précision dimensionnelle (Figure 1.11b). Toutefois, le prix important des résines, le besoin de supports ainsi que le nombre de post-traitements associés (nettoyage, retrait des supports, finitions), sont des désavantages notoires.

#### 1/2.2.7.2. Projection de masque

Similaire à la SLA, l'impression 3D par projection de masque ou traitement numérique de la lumière (*Digital Light Processing, DLP*) se distingue par l'utilisation d'un projecteur dynamique composé de milliers de micro-miroirs (représentant chacun un pixel de l'image projetée) pouvant rapidement s'orienter afin de faire polymériser la couche de résine, sous la forme désirée, en une seule fois (Figure 1.12a).<sup>[89]</sup>



**Figure 1.12.** (a) Représentation schématique d'un appareil DLP<sup>[18]</sup> ; (b) Exemple de production artistique par DLP et illustration de l'effet voxel par une surface rugueuse en insert.<sup>[90]</sup>

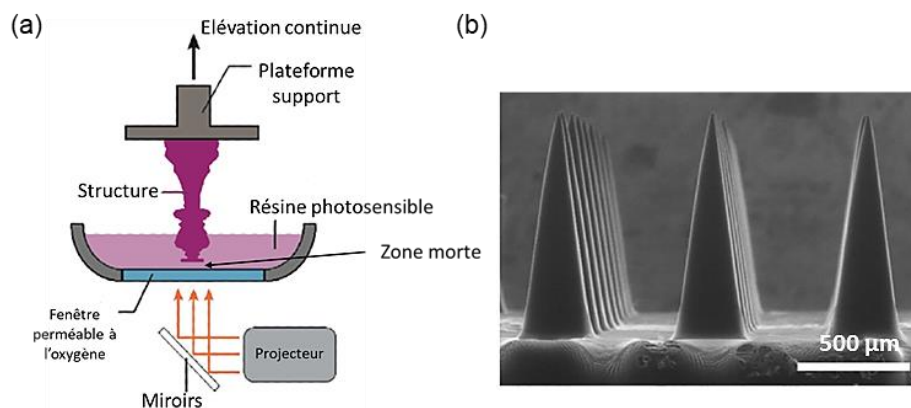
Grâce au projecteur couvrant l'ensemble de la cuve, le procédé DLP est sensiblement plus rapide que la SLA. Néanmoins, malgré une précision de l'ordre de  $10\ \mu\text{m}$ , un possible manque de détails sur des structures complexes courbées peut être observé, et ainsi des surfaces plus rugueuses être obtenues (Figure 1.12b, même si cela n'est parfois pas visible à l'œil nu). C'est ce qui est communément appelé l'effet voxel.

Enfin, la taille de l'exposition lumineuse dans ce type de machine reste limitée, réduisant ainsi la taille des architectures imprimées à un maximum de 200 mm de côté.<sup>[91]</sup>

### I/ 2.2.7.3. Production continue d'interfaces liquides

La production continue d'interfaces liquides (*Continuous liquid interface production, CLIP™*), schématisée en Figure 1.13a, est une méthode VPP propriétaire brevetée en 2014 par l'entreprise Carbon3D, dans laquelle l'oxygène est utilisé pour contrôler la polymérisation durant l'impression.

La source lumineuse est projetée à travers une fenêtre perméable à l'oxygène située au fond du bac de résine photosensible. L'oxygène, inhibant la polymérisation à la surface de la fenêtre, empêche l'adhésion du matériau sur cette dernière. L'interface liquide de résine non polymérisée entre la fenêtre et la pièce imprimée, connue sous le nom de « zone-morte », permet d'avoir un flux permanent de résine, ce qui rend possible l'impression en continu de la pièce. L'élévation de la plateforme de construction se fait donc à vitesse constante et la projection de séquences changeantes d'images en coupe contribue à l'obtention de la forme désirée.<sup>[92]</sup>



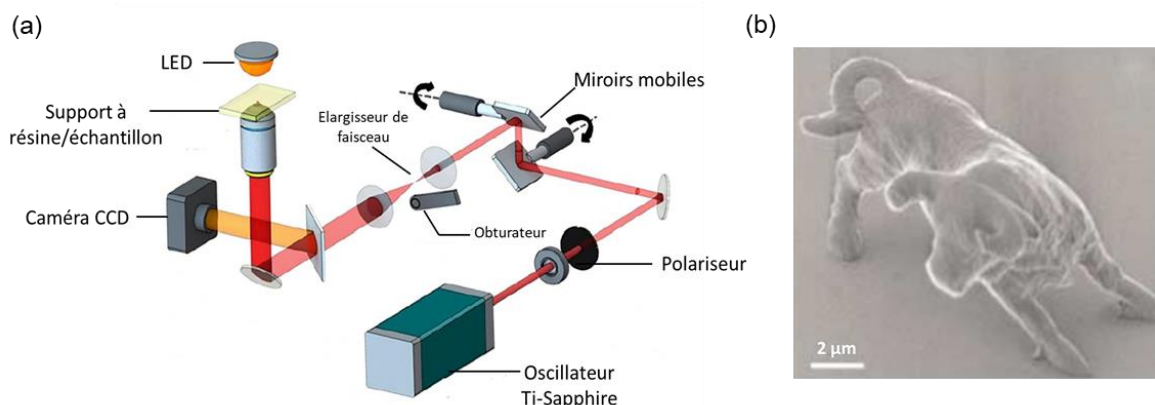
**Figure 1.13.** (a) Schéma d'une imprimante CLIP où la pièce d'échec est fabriquée en continu par la projection UV de coupes transversales de l'image-objet au-dessus de la zone-morte ; (b) micro-aiguilles en polyéthylène glycol obtenues par CLIP.<sup>[93]</sup>

Bien que les imprimantes CLIP utilisent des résines similaires aux conceptions SLA/DLP, ce processus d'impression conduit à des pièces aux finitions de surface (résolution de l'ordre de 10 µm) et aux propriétés mécaniques généralement plus intéressantes.<sup>[94]</sup> Méthode 25 à 100 fois plus rapide que ses homologues VPP, la méthode CLIP s'est démarquée dans le développement de structures en treillis pour des semelles de chaussures de course<sup>[95]</sup> et dans la fabrication de micro-aiguilles (Figure 1.13b).<sup>[93,96]</sup> Toutefois, il est encore difficile de justifier les investissements importants que demande l'utilisation de cette méthode sous brevet actif (location de la machine, formation du personnel et achat de résines propriétaires), notamment lorsque tant d'imprimantes fournissent de bons résultats à des prix très compétitifs.

#### I/2.2.7.4. Polymérisation à deux photons – Polymérisation multi-photons

La polymérisation à deux photons (*Two photon-polymerisation, TPP or 2PP*) ou plus généralement polymérisation multi-photons (*Multi-photon polymerisation, MPP*) repose sur le principe de l'absorption non linéaire à deux photons décrit par Maria Göppert-Mayer en 1931.<sup>[97]</sup>

Un faisceau femto-laser (Figure 1.14a) émettant dans le proche infrarouge (typiquement autour de 780-790 nm) permet de concentrer spatialement et temporellement des photons dans un état excité sur un volume de matériau photosensible, et ainsi de produire des voxels nanométriques (dimension de l'ordre de 100 à 200 nm).<sup>[98]</sup> Le laser pouvant traverser les parties polymérisées, le point focal peut librement être déplacé dans les trois dimensions, permettant d'obtenir n'importe quelle forme (canaux creux, volumes à l'intérieur d'autres, structures sans support, etc.) après l'étape dite de développement (nettoyage du matériau non polymérisé).



**Figure 1.14.** (a) Schéma de montage typique de polymérisation multi-photons<sup>[99]</sup> ; (b) Sculpture de taureau nano-fabriquée par TPP.<sup>[100]</sup>

Les matériaux utilisés en TPP sont principalement des résines photosensibles acrylates/uréthanes et composites associés, mais de nombreux matériaux biocompatibles (PEG, caprolactone, etc.) voire biologiques (collagène, albumine, sérum bovin, etc.) se sont montrés de parfaits candidats pour la fabrication de pièces 3D nanométriques (Figure 1.14b).<sup>[101]</sup>

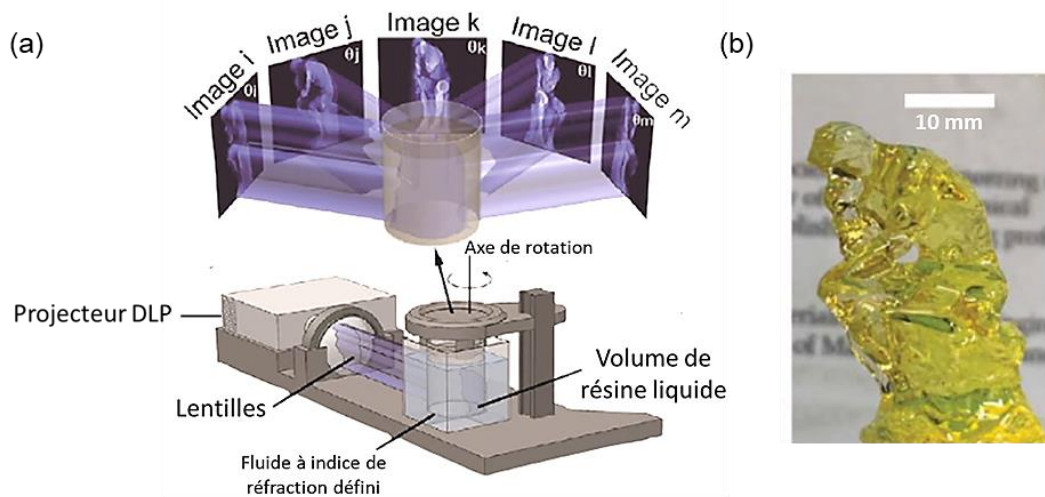
Ce procédé, parfois nommé écriture directe par laser (*Direct laser writing*), a permis une grande évolution des procédés VPP pour des applications en microfluidique, photonique, métamatériaux, plasmonique ou encore en médecine (microaiguilles, neurologie, génie tissulaire).<sup>[99]</sup>



### 1/2.2.7.5. Lithographie axiale assistée par ordinateur

La lithographie axiale assistée par ordinateur (*Computed Axial Lithography, CAL*) est une méthode de VPP, développée en 2017, permettant d'imprimer des volumes 3D arbitraires en une opération unitaire.<sup>[102,103]</sup>

Fondée sur la génération d'une distribution d'intensités lumineuses, la méthode CAL est ancrée dans le concept de reconstruction d'image par tomographie. En effet, durant l'impression, un volume de résine est éclairé de manière séquentielle sous plusieurs angles autour d'un axe unique, conduisant à la fabrication de géométries diverses avec une précision de l'ordre de 50 à 100  $\mu\text{m}$  (Figure 1.15).<sup>[104]</sup>

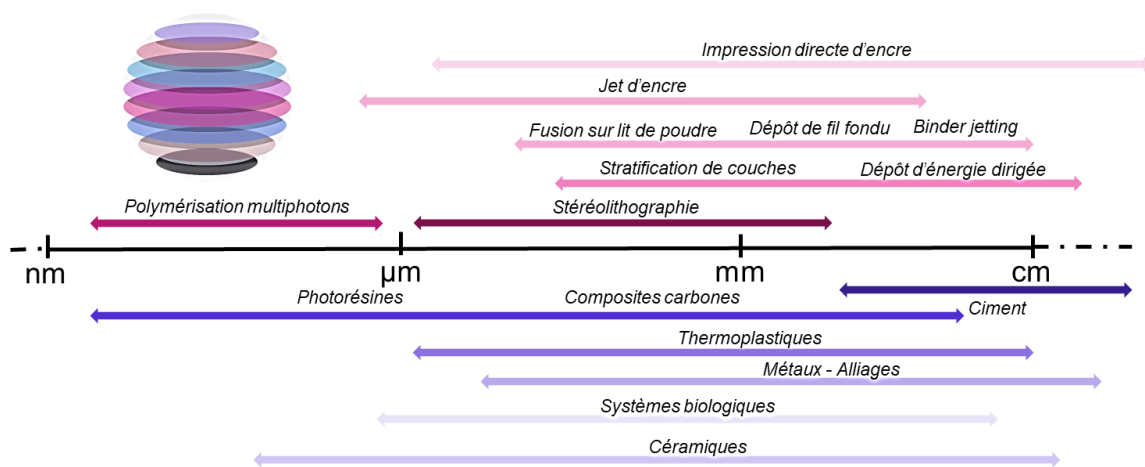


**Figure 1.15.** (a) Schématisation du système CAL ; (b) Penseur de Rodin imprimé en volume.<sup>[103]</sup>

Encore assez peu répandue, la méthode CAL s'est montrée intéressante pour l'impression de pièces complexes en silice fondue utilisées dans des puces microfluidiques.<sup>[105]</sup> Néanmoins, une optimisation de l'approche de projection ainsi qu'un travail d'adaptation des formulations de résines photo-réactives (viscosité, inhibition par l'oxygène, profondeur de pénétration de la lumière, etc.) reste nécessaire afin d'étendre l'utilisation de cette méthode et ses applications.<sup>[106,107]</sup>

### I/ 2.2.8. Bilan des différentes technologies

La variété des technologies d'impression 3D offre de nouvelles possibilités dans la manière de concevoir et de fabriquer des objets dont les tailles peuvent varier de quelques nanomètres (nano-aiguilles imprimées en polymérisation multi-photons) à quelques mètres (telles des maisons imprimées par DIW), comme présenté en Figure 1.16. Toutefois, chaque technique d'impression présente des avantages et des inconvénients en termes de résolution, de matériaux mis en œuvre, de taille de pièces et de vitesse d'impression. Ainsi, le choix de la technologie de fabrication sera dépendant du cahier des charges, de l'application visée et des performances souhaitées.



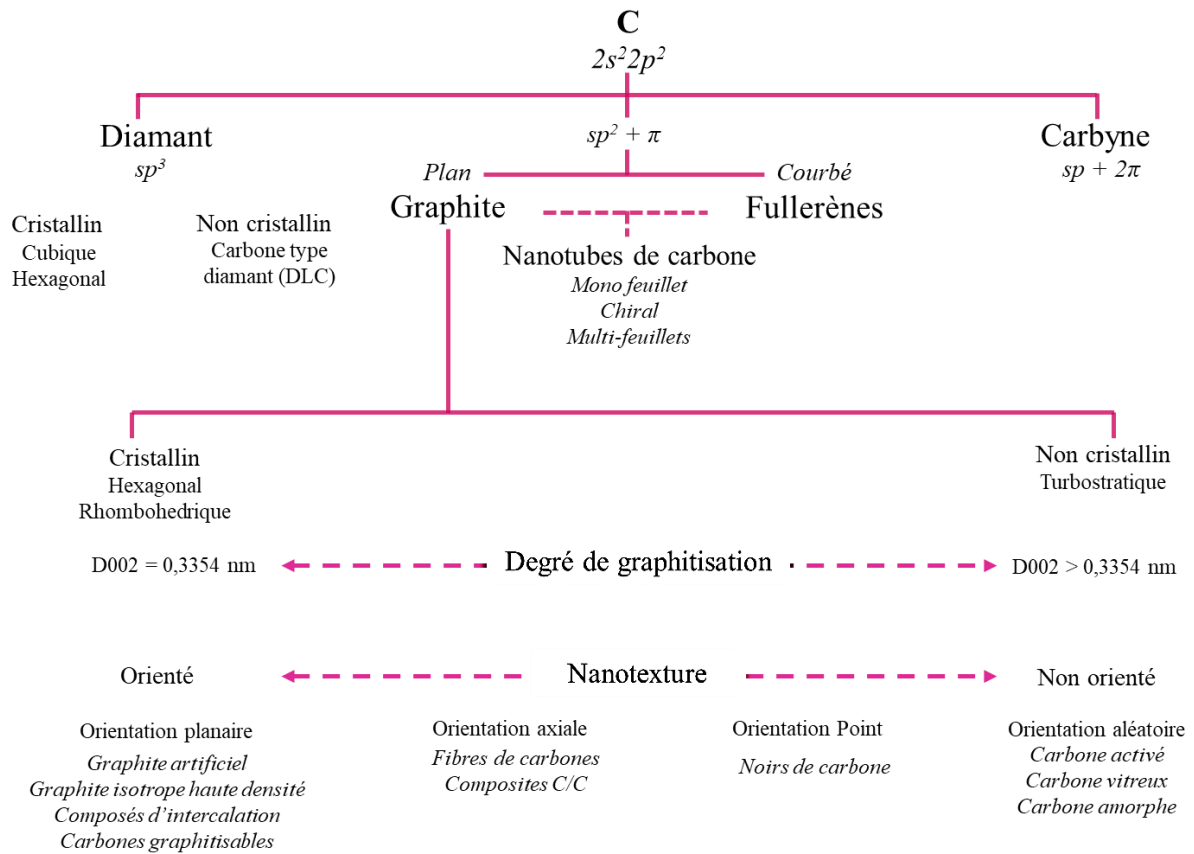
**Figure 1.16.** Domaines possibles d'utilisation des techniques d'impression 3D et de quelques matériaux usuels.

## I/ 3. Carbones en impression 3D

Le carbone, l'un des éléments les plus abondants sur terre, se présente sous différentes formes allotropiques ayant des propriétés distinctes, voire opposées. À titre d'exemple, l'une des formes les plus courantes et abondante, le graphite, opaque et souple, sera opposée au diamant, matériau transparent et extrêmement dur.

Les structures plus ou moins ordonnées des matériaux carbonés (formes 3D, 2D, molécules ponctuelles, etc.) peuvent être classées en quatre grandes familles selon la nature de l'hybridation du carbone engagé dans les différentes liaisons (Figure 1.17) : les structures de type diamant, formant des structures compactes et reposant sur une hybridation  $sp^3$ ; les graphites (orbitales planes), les nanotubes et les fullerènes (orbitales courbées) reposant sur des hybridations  $sp^2 + \pi$ , et finalement les carbynes, dont l'hybridation  $sp$  n'est que rarement mise en évidence sur des chaînes courtes poly-yne.<sup>[108,109]</sup>

Il est à noter qu'en plus de phases organisées, la famille des graphites recouvre des structures intermédiaires d'empilement plus ou moins aléatoire, nommées phases turbostratiques. L'orientation et la distance inter-planaire des unités structurales de base de ces matériaux carbonés (couches poly-aromatiques planes) sont alors des critères de classification.



**Figure 1.17.** Classification des matériaux carbonés (selon <sup>[108]</sup>).

Les matériaux carbonés, grâce à leur excellente stabilité chimique et multitude de nanostructures accessibles, ainsi qu'à leurs propriétés mécaniques, électrochimiques, électriques, optiques et thermiques spécifiques, ont largement été mis en œuvre par impression 3D. En effet, avec le développement des technologies de fabrication additive, les applications du carbone ont connu des changements sans précédent : des systèmes complexes qui n'auraient jamais pu être réalisés (ou avec beaucoup de difficultés) par des méthodes conventionnelles, ont pu voir le jour.<sup>[110-114]</sup> Ainsi, une grande variété de matériaux composites aux morphologies diverses, imprimés en 3D à partir de matrice liante et de fibres de carbone,<sup>[115]</sup> de noir de carbone,<sup>[116]</sup> de nanotubes de carbone,<sup>[117-119]</sup> ou de graphène <sup>[120]</sup> ont été développés.

Néanmoins, puisque le carbone, sous ses différentes formes, ne peut être fondu, fritté ou polymérisé, la fabrication additive n'est pas directement applicable à cet élément si particulier. L'impression de matériaux en carbone à partir de précurseurs n'en est donc qu'à ses prémices et fait déjà état de plusieurs défis, concernant notamment l'ajustement des propriétés des matériaux imprimés et de leur porosité,<sup>[121]</sup> l'augmentation de la teneur en carbone des matériaux d'impression ou des matériaux imprimés,<sup>[122]</sup> mais surtout la difficulté d'obtenir directement des structures à haute teneur en carbone.<sup>[123,124]</sup>

Le carbone pouvant être considéré seul ou en présence d'une matrice liante, il est nécessaire de prendre en compte la grande diversité des matériaux carbonés afin de refléter au mieux leur potentiel considérable.<sup>[125]</sup>

### **I/ 3.1. Composites à base de carbone**

Les matériaux composites combinent généralement une matrice et des charges afin d'atteindre des propriétés structurales ou fonctionnelles ne pouvant pas être obtenues par les constituants pris individuellement. Les coques de bateaux ou pare-chocs de voiture en composite résine polyester/fibre de verre, les protections balistiques ou encore le béton armé sont des exemples typiques de l'utilisation variée des matériaux composites.

Les carbones sont souvent utilisés comme charges fonctionnelles pour améliorer les propriétés mécaniques de la matrice ou pour lui conférer de nouvelles propriétés (thermiques, électriques, biocompatibilité, etc.). Les composites à base de carbone constituent une classe de matériaux dont les propriétés varient en fonction de leur composition (type de charges, architecture et orientation des charges, densité de la matrice, nombre et type de défauts, etc.) et de leur mode de préparation (ici la technologie 3D utilisée).

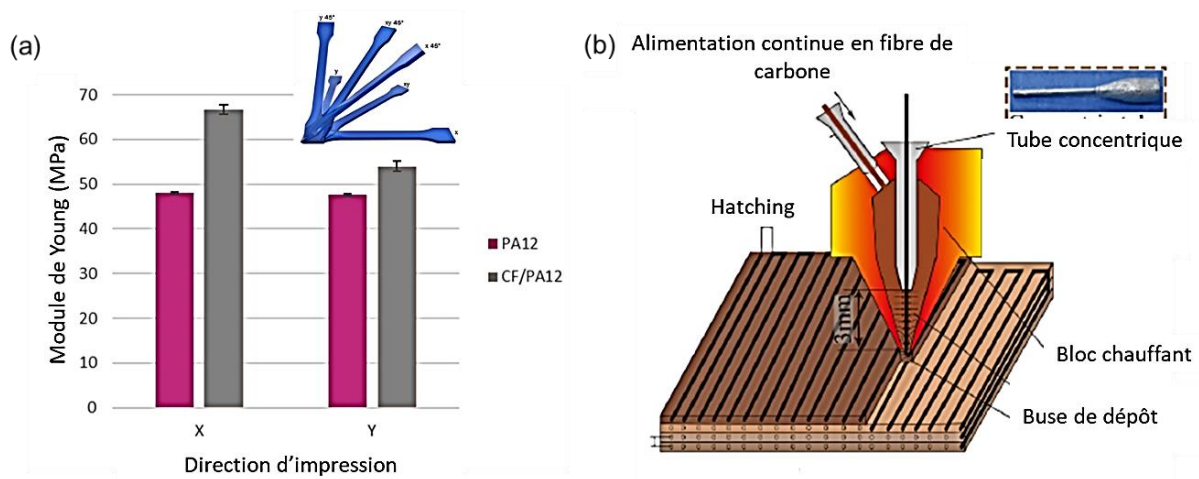
#### **I/ 3.1.1. Renfort mécanique de matrice polymère**

La plupart des polymères ont des propriétés mécaniques limitées, réduisant par conséquent leur champ d'utilisation. Combiner plusieurs matériaux ou intégrer des charges dans la matrice pour atteindre les propriétés mécaniques désirées est une méthode particulièrement courante. De nombreuses recherches ont donc porté sur le développement de nouveaux matériaux imprimables renforcés par des fibres de carbone (CF) ou par des nanotubes de carbone (CNT).

### I/3.1.1.1. Fibres de carbone

Les structures 3D imprimées à partir de polymère renforcé de fibre de carbone ont connu un développement considérable ces dernières années en raison de leurs propriétés spécifiques, de leur recyclabilité, et d'un rapport élevé entre la résistance et le poids de l'architecture finale. Utilisés dans l'industrie automobile et aéronautique, ces matériaux peuvent être mis en œuvre par différentes familles de technologies de fabrication additive.

Comme pour les composites fabriqués de manière conventionnelle (thermoformage, fabrication soustractive, etc.), le comportement mécanique des composites 3D est fonction des propriétés des constituants, de la morphologie et de la fraction volumique des charges, de l'adhésion entre les constituants et du procédé de fabrication. Dans le cas de l'impression 3D, le processus de fabrication peut être contrôlé par le choix des paramètres d'impression dont l'épaisseur des couches, le taux et la forme de remplissage des éprouvettes.<sup>[115,126]</sup> Ainsi, l'utilisation de fibres de carbones de longueurs variées (jusqu'à 40 % en masse de fibres de longueur comprise entre 50  $\mu\text{m}$  et quelques millimètres), conjuguée à différentes méthodes d'impression 3D, a permis d'augmenter significativement la résistance à la rupture et le module d'Young de matrices PLA,<sup>[127]</sup> PA,<sup>[128]</sup> ABS, acrylates<sup>[129]</sup> ou encore polyétheréthercétone (PEEK).<sup>[130]</sup> Toutefois, ces études ont souligné la dépendance des propriétés mécaniques à l'orientation des fibres dans chaque couche, renforçant l'anisotropie intrinsèque des composites (Figure 1.18a).



**Figure 1.18.** (a) Propriétés mécaniques de polyamide 12 et de composite polyamide 12-fibres de carbone imprimés selon les axes x et y ;<sup>[128]</sup> (b) Schéma de l'impression 3D d'un composite polyimide thermoplastique - fibre de carbone continue.<sup>[131]</sup>

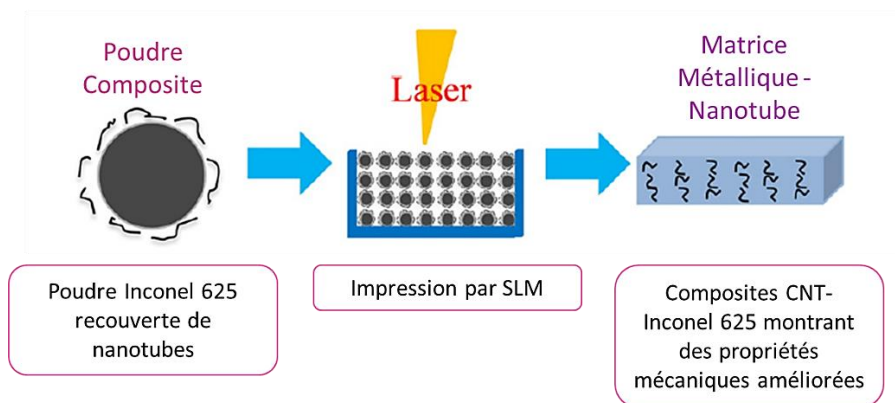
Le contrôle limité de la position et de l'orientation des fibres de carbones « courtes » lors de l'impression servant parfois désavantageusement les propriétés mécaniques de la pièce fonctionnelle, l'introduction de l'impression de fibre de carbone continue imprégnée d'une matrice thermoplastique (comme schématisé en Figure 1.18b), a permis de contourner ces problématiques. Grâce à une synergie entre matériaux, angle de trame des fibres continue, séquence d'empilement des couches et direction de chargement de la fibre, cette technique permet l'amélioration de l'interface charge/matrice et, par conséquent, des propriétés mécaniques du composite. Employée pour le renfort de matrices polymères (par FDM [131-135] ou LOM [136,137]), l'impression de fibres de carbone continues s'est vue adaptée pour le renfort de céramiques [138] ou de matrices métalliques mis en œuvre par UAM.[139]

Ainsi, plusieurs défis majeurs spécifiques à l'impression 3D de composites polymère/CF tels que la qualité de l'interface fibre/matrice, l'empilement des fibres et le contrôle de leur orientation, ont été relevés.

#### 1/3.1.1.2. Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (CNT), en raison de leur module d'Young élevé (0.3-1 TPa) ont suscité beaucoup d'intérêt en tant que nano-charges de renfort mécanique.

L'étude des composites CNT/thermoplastique (ABS, polyhydroxybutyrate PHB, polyéthylène PE, etc.) ou CNT/métal (Figure 1.19) imprimés par diverses technologies de fabrication additive (SLS, DED ou FDM) a révélé que les nano-charges conduisent à une augmentation du module d'Young et de la résistance à la rupture. Dans la majorité des cas, une réduction significative de la déformation à la rupture a été observée.[140-143] De même, étant donné les propriétés intrinsèques des CNT, l'ajout de ces nano-charges induit une augmentation de la conductivité électrique et de la conductivité thermique de la matrice.



**Figure 1.19.** Procédé de fabrication de composites thermo-conducteurs Inconel 625- CNT.[140]

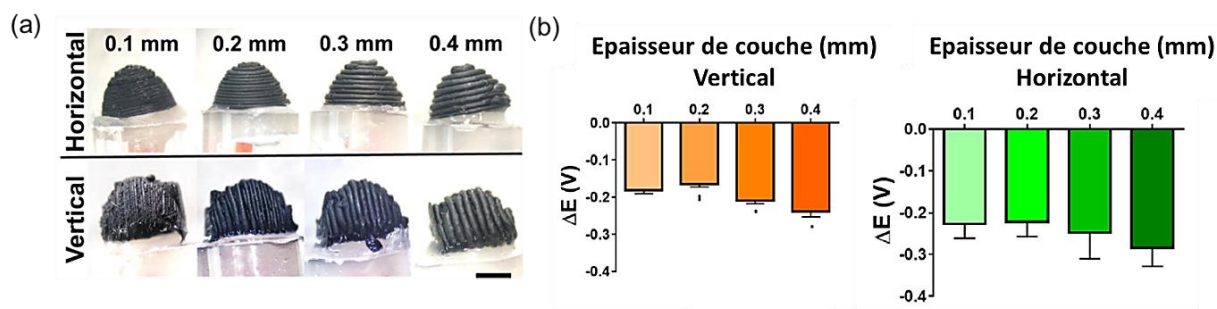
L'effet des CNT sur les propriétés mécaniques est notable à de faibles concentrations (entre 0.5 et 5 % en masse) mais tend à diminuer à des taux de charges plus élevés (de l'ordre de 10 % en masse).<sup>[144]</sup> En effet, la difficulté à assurer une dispersion homogène des CNT dans les thermoplastiques conduit à de mauvaises interactions charge/matrice, affectant les propriétés des composites. Ainsi, les matrices intégrant des nanotubes simple paroi (SWCNT), qui s'y dispersent de façon plus homogène, présentent de meilleures propriétés mécaniques que les composites équivalents intégrant des nanotubes multi-parois (MWCNT).<sup>[145]</sup> Dans ce contexte, des mécanismes de modification chimique de la surface des nanotubes ont été étudiés. Phosphorylation, silylation ou oxydation suivie de fonctionnalisation, ont conduit à une meilleure adhésion entre les matériaux constitutifs du composite, favorisant ainsi un transfert de charge plus efficace et par conséquent une résistance à la rupture plus élevée.<sup>[146]</sup>

Ces différentes tentatives ont contribué à une amélioration notable des propriétés mécaniques des matrices imprimées en 3D, révélant ainsi leur potentiel dans des applications exigeantes en termes de résistance. Cependant, pour certaines applications mettant en œuvre des structures simples, la valeur ajoutée de l'impression 3D par rapport au moulage reste assez marginale, notamment lorsqu'elle renforce l'anisotropie de la pièce.

### I/ 3.1.2. Conductivité électrique

Pour certaines applications, comme l'électronique flexible ou certaines électrodes, le matériau doit présenter une conductivité électrique notable. Comme la plupart des matrices polymères n'ont pas cette propriété, l'ajout d'une charge fonctionnelle est souvent la meilleure option. Les charges carbonées telles que les noirs de carbone (CB), les nanotubes de carbone (CNT) ou le graphène sont couramment utilisées pour modifier les propriétés électriques de la matrice. En effet, quelle que soit la technique de fabrication additive employée, l'intégration (par mélange ou dépôt sur le matériau d'impression) de faibles quantités de ces nano-charges de carbone (typiquement entre 0.1 et 2 % en masse) permet d'augmenter significativement la conductivité électrique de la matrice jusqu'à dix ordres de grandeur.<sup>[116,147,148]</sup>

Le potentiel de l'impression 3D par le biais de la technique FDM a été étendu pour fournir une méthode abordable et efficace pour la production d'électrodes à partir de composites PLA/CB (commerciaux) ou PLA/graphène.<sup>[149,150]</sup> L'architecture et les surfaces des électrodes peuvent facilement être modulées afin de convenir à différentes applications. Cependant, les performances des électrodes sont fortement influencées par les paramètres d'impression comme l'orientation et l'épaisseur des couches (Figure 1.20).<sup>[151]</sup>



**Figure 1.20.** (a) Vues latérales au microscope optique d'électrodes PLA-CB imprimées en orientation horizontale et verticale avec une épaisseur de couche de 0.1 à 0.4 mm. (b) Réponse voltampérométrique des électrodes en fonction de l'orientation et de l'épaisseur des couches (réponse obtenue en milieu hexaamineruthénium III).<sup>[151]</sup>

Les nanotubes de carbone ont été préférés pour l'impression de matériaux piézorésistifs à partir de Polypropylène, PP,<sup>[152]</sup> de polyimide, PI<sup>[153]</sup> ou d'élastomère PDMS.<sup>[154,155]</sup> Ces matériaux, très résistants à la fatigue (propriétés inchangées au-dessus de 10 000 cycles pour certaines structures) ont montré une grande sensibilité avec des facteurs de jauge rapportés entre 3.5 et 17.5, valeurs similaires (voire supérieures) aux facteurs de jauge de capteurs commerciaux généralement compris entre 0.6 et 10. Ces capteurs ont de nombreuses utilisations telles que la surveillance de la santé (capteurs dermiques) ou des prothèses souples.

Avec le récent développement de l'impression à l'échelle nanométrique avec la polymérisation à deux photons (TPP), l'amélioration des dispositifs miniaturisés conducteurs a été rendue possible. Ainsi, des nano-piles de faible résistivité ont pu être imprimées à partir de résine photosensibles hybrides photopolymère/CNT.<sup>[156,157]</sup> Néanmoins, l'agglomération des CNT, causée par une dispersion parfois peu optimale, influence négativement la conductivité électrique des structures obtenues, ce qui reste l'un des défauts majeurs de ce type de nano-piles.

### I/ 3.1.3. Apport d'autres propriétés

Outre un renfort mécanique amélioré et/ou une conductivité électrique nouvelle, l'intégration de matériaux carbonés dans une matrice peut susciter l'apport de propriétés spécifiques à cette dernière. En effet, les composites à base de carbone se sont montrés pertinents pour des applications telles que le blindage électromagnétique ou la régénération osseuse et tissulaire.



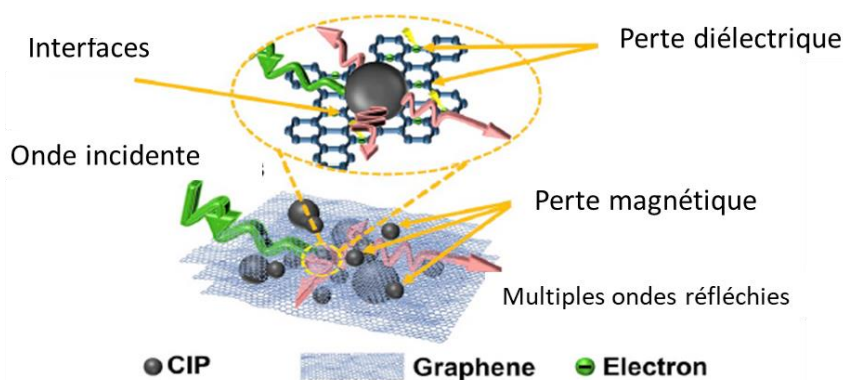
### I/ 3.1.3.1. Absorption des micro-ondes

Avec le développement des radars et autres systèmes électroniques, les structures fonctionnelles tridimensionnelles pour l'absorption des ondes électromagnétiques ont attiré une grande attention.

Les matériaux carbonés étant des matériaux présentant des pertes Ohmiques, l'impression 3D de composites à charges carbonées (principalement par DIW, DLP ou SLS) conjugue donc avantageusement microstructure (dont les cellules unitaires, qu'il s'agisse de structures pyramidales, en nid d'abeille, etc., sont plus petites que la longueur d'ondes des ondes électromagnétiques auxquelles elles sont exposées) et matériau absorbant.<sup>[158]</sup>

En effet, des architectures périodiques imprimées en composite ABS/nano-pellets de graphite, dont la conductivité électrique reste relativement faible ( $10\text{-}30\text{ S.m}^{-1}$ ), se sont comportées comme d'excellents absorbeurs large-bande entre 24 et 42 GHz. Ces études ont ainsi remis en question la nécessité d'une conductivité électrique importante dans des applications visant une absorption large-bande.<sup>[159,160]</sup>

Les composites dont les charges de carbone (principalement oxyde de graphène, GO) sont combinées avec des charges magnétiques (oxydes de fer <sup>[161]</sup> ou poudre de fer carbonylé dit CIP <sup>[162-164]</sup>), ont de plus démontré un effet synergétique avec une augmentation conjointe des pertes diélectriques et des pertes magnétiques entre 2 et 18 GHz. L'augmentation de la conversion de l'énergie électromagnétique en chaleur (ou toutes autres formes d'énergie) résulte en la dissipation des microondes, améliorant ainsi les propriétés d'absorption des matériaux (Figure 1.21).

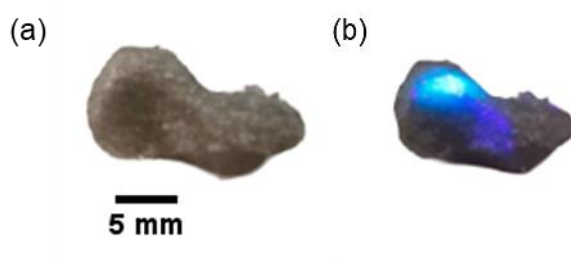


**Figure 1.21.** Schéma du mécanisme d'absorption des micro-ondes de composites polymère/graphène/CIP. <sup>[163]</sup>

### 1/3.1.3.2. Biologie

Les matériaux carbonés, grâce à leur faible cytotoxicité, leur activité biologique et leur biocompatibilité notable, se sont montrés comme de parfaits candidats pour l'ingénierie tissulaire. Outre l'amélioration des propriétés mécaniques et électriques des matrices support imprimées (principalement par DIW ou VPP), les charges carbonées ont montré des propriétés d'induction ostéochondrale et ostéogénique sur milieu cellulaire ou modèle animal.<sup>[165]</sup> En effet, l'ajout de quelques pourcents en masse de CNT,<sup>[166,167]</sup> de GO<sup>[168]</sup> ou de graphène<sup>[169]</sup> dans la matrice (généralement des céramiques de type hydroxyapatite, polycaprolactone, ou des membranes dérivées de polymères naturels tels que le collagène ou la fibroïne) facilite la prolifération cellulaire ainsi que la minéralisation ostéogénique. Ainsi, l'utilisation conjointe de nanoparticules biocompatibles et de matériau carbonés peut avoir un effet synergique sur les comportements biologiques, permettant l'augmentation de la régénérescence des cellules osseuses et, par conséquent, conduit plus rapidement à la formation d'un nouveau tissu osseux dans la zone dite de défauts (zone dépourvue de tissu osseux).

Depuis leur découverte dans les années 2000,<sup>[170]</sup> les nanoparticules sphériques que sont les *carbon dots* ont fortement attiré l'attention des chercheurs et des médecins. Grâce à leurs excellentes propriétés de biocompatibilité et de photoluminescence,<sup>[171]</sup> conjuguées à une faible toxicité et à une production à moindre coût, les *carbon dots* se positionnent comme un matériau carboné de choix pour la bio-imagerie. L'intégration de ces nano-charges dans des matrices type PLA a permis l'impression de supports 3D individualisés et photoluminescents, particulièrement utiles pour le suivi par bio-imagerie d'un processus de guérison (Figure 1.22).<sup>[172,173]</sup>



**Figure 1.22.** (a) Os scaphoïde imprimé par FDM à partir d'un composite PLA- carbon dot ; (b) Réponse photoluminescente de l'échafaudage osseux sous excitation à 400 nm.

## I/ 3.2. Matériaux carbonés et leurs précurseurs

L'impression 3D de matériaux en carbone pur est un domaine assez récent, mais dont le développement est finalement rapide, avec une augmentation notable du nombre de publications sur ce sujet depuis 2010, et plus encore depuis 2015. De nombreux efforts ont été consacrés à la conception et à la synthèse de nouveaux matériaux en carbone à partir de différents précurseurs imprimables. Dans cette synthèse, l'impression peut être une étape parmi plusieurs autres ou l'étape clé dans la préparation de ces nouveaux objets carbonés.

### I/ 3.2.1. L'impression 3D comme étape dans la préparation d'objets carbonés

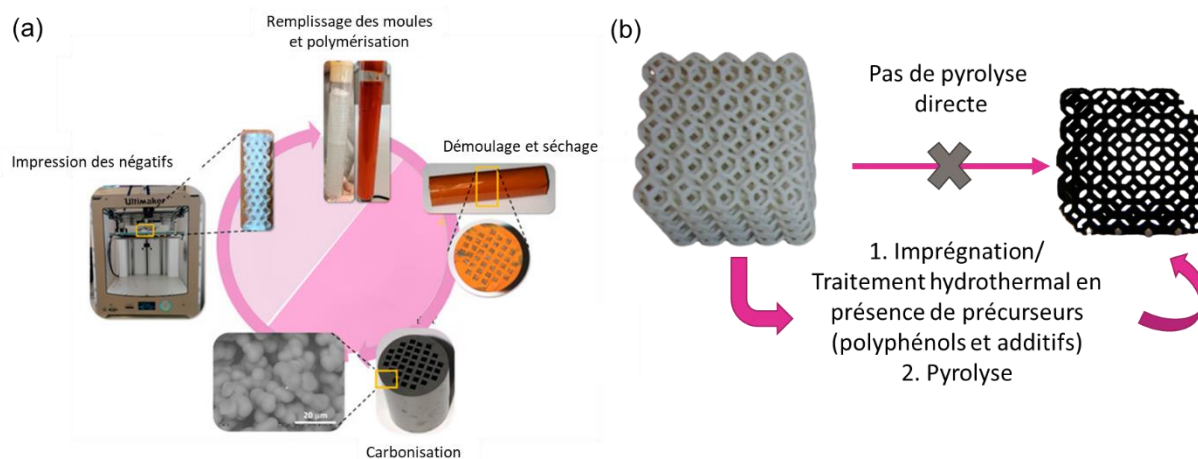
Les matériaux en carbone peuvent être préparés par diverses techniques. L'impression en tant qu'étape dans cette préparation peut faire référence à l'impression de moules ou supports sacrificiels pour le dépôt de précurseurs carbonés, ou à l'impression de précurseurs suivie d'une étape de traitement thermique (par exemple réduction d'oxyde de graphène par pyrolyse). Ainsi, la combinaison de la polyvalence de la fabrication additive et de la carbonisation permet d'obtenir des matériaux en carbone, et notamment des carbones poreux, dans un processus à plusieurs étapes.

#### I/ 3.2.1.1. Architectures imprimées en tant que structures sacrificielles

Même si l'avantage premier de l'impression 3D est d'obtenir de façon directe des architectures complexes, la fabrication additive est un moyen simple d'obtenir des supports pour précurseurs de carbone sous la forme de moules (négatifs), qui sont généralement retirés par solvolysse avant pyrolyse du précurseur<sup>[174]</sup>, ou de structure sacrificielle. En effet, certaines techniques d'extrusion ne permettent pas de répondre directement en termes de design et de précurseurs imprimables (dont la rhéologie ne le permet tout simplement pas) ou en termes de porosité finale des matériaux carbonés (parfois affectée par les liants) aux besoins d'applications telles que la catalyse.

Ainsi, différents monolithes de carbone à haute performance ont pu être préparés par impression 3D d'architectures complexes constituant un réseau de canaux interconnectés, intégrés au sein d'un volume de précurseur de carbone (Figure 1.23a). Les matériaux en carbone ont ensuite été préparés par polycondensation de résorcinol et de formaldéhyde en solution aqueuse, suivie d'une pyrolyse. Ces matériaux se sont montrés particulièrement efficaces pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthane.<sup>[175,176]</sup> Les structures sacrificielles imprimées peuvent aussi servir de support au précurseur de carbone par enrobage.

Des architectures périodiques cellulaires imprimées par stéréolithographie ont ainsi été imprégnées par un précurseur acrylonitrile <sup>[177]</sup> ou résorcinol en présence de nickel,<sup>[122]</sup> par simple trempage ou par traitement hydrothermal (Figure 1.23b). Après pyrolyse et malgré un important retrait volumique de plus de 70 %, les structures périodiques en carbone extrêmement légères de ces nouveaux matériaux ont montré des propriétés mécaniques bien plus élevées que les mousses de carbone de même densité apparente.



**Figure 1.23.** (a) Fabrication de monolithes carbonés complexes par utilisation de réseaux interconnectés sacrificiels imprimés en 3D ;<sup>[175]</sup> (b) Schéma général de préparation de structures périodiques à partir de modèles produits par SLA. (d'après <sup>[178]</sup>).

Le retrait volumique à la pyrolyse de ce type de microstructures cellulaires a pu être réduit à 50 % par l'apport d'un support granulaire (NaCl).<sup>[179]</sup> Malgré de bonnes propriétés mécaniques et l'ajout de graphite pour augmenter le rendement en carbone à la pyrolyse, la conductivité électrique de ces carbones cellulaires périodiques s'est trouvée être bien plus faible que celles de mousses de carbone de densité similaires, démontrant les limites de ce processus de préparation.

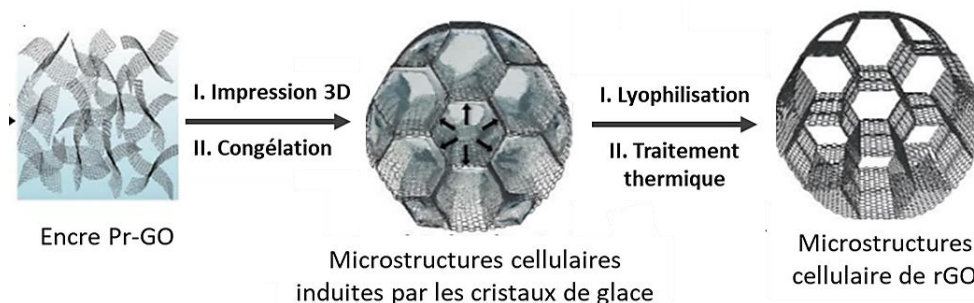
Cette flexibilité et facilité de conception de large gamme de densités et de structures cellulaires particulièrement complexes est attractive pour de nombreuses applications. Néanmoins, la majorité des thermoplastiques et des résines utilisées traditionnellement en impression 3D ont un rendement en carbone quasi nul et subissent un retrait volumique important lors du traitement thermique. Ainsi, la méthode des moules et structures sacrificielles s'est montrée efficace pour obtenir des carbones poreux à partir de préformes de polymères et ainsi stabiliser des structures complexes ne pouvant être produites que par impression 3D. Pour réduire significativement le nombre d'étapes, les chercheurs se sont tournés principalement vers les gels de GO et la pyrolyse directe de précurseurs de carbone imprimés en 3D.

### I/3.2.1.2. Gels de graphène et d'oxyde de graphène

Ces dernières années, les encres et gels à base de GO ont été largement exploités pour l'impression 3D en raison de leurs propriétés attrayantes telles que d'excellentes propriétés mécaniques et conductivité électrique après réduction. Produit facilement à grande échelle par des stratégies d'exfoliation chimique, le GO, hydrophile, peut être facilement dispersé dans l'eau à des concentrations élevées (entre 10 et 100 mg·L<sup>-1</sup>) et permet la formation d'un gel dont les propriétés rendent possible son impression par DIW.<sup>[180]</sup>

L'intégration d'agents de réticulation tels que des ions calcium contribue, par interactions supramoléculaires, à la construction d'un réseau interconnecté dans les dispersions de GO et ainsi à l'impression d'encres de concentration plus faible (0.8-2 % en volume).<sup>[181]</sup>

Les solutions de GO sont généralement imprimées sur des plateformes refroidies permettant de congeler rapidement chaque couche et assurer ainsi un maintien de l'architecture. Lorsque la solution liquide est déposée sur la couche préalablement gelée, la surface fond légèrement à l'interface, les deux matériaux se mélangent et se recongèlent presque immédiatement, produisant ainsi une structure d'un seul bloc. Les architectures finales sont ensuite lyophilisées afin d'obtenir des aérogels (ou cryogels) de GO en trois dimensions comme présenté en Figure 1.24.



**Figure 1.24.** Schéma de la formation d'aérogels 3D à partir de gels de GO.<sup>[182]</sup>

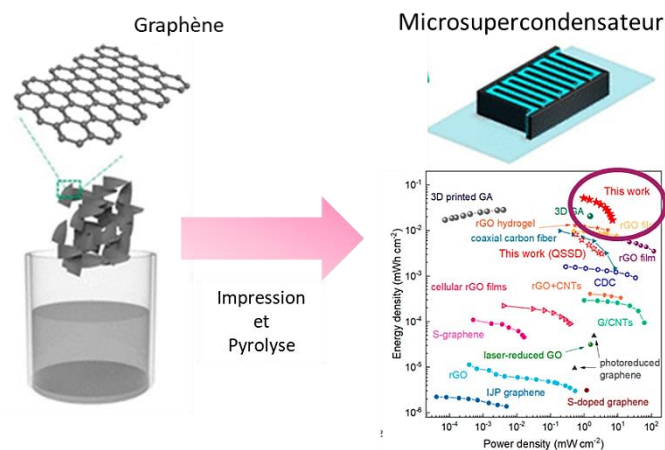
Cependant, le GO étant un isolant électrique, les structures dont les applications requièrent une conductivité électrique importante (notamment les batteries et supercondensateurs), demandent un processus de réduction chimique ou de réduction thermique (parfois réalisée à de très hautes températures, soit environ 1000 °C).

En tant que technique nouvelle, l'impression 3D de gels d'oxyde de graphène réduit (rGO) permet de concevoir des électrodes de tailles et architectures variées tout en tirant pleinement parti des propriétés des gels.

Par conséquent, de nombreuses électrodes à base de GO construites par DIW (et plus généralement par impression 3D) ont été étudiées et développées ces dernières années.

Différents cryogels de GO ont montré, après traitement thermique, d'excellentes conductivités électriques (de l'ordre d'une quinzaine de siemens par mètre), une résistance mécanique ainsi qu'une résistance à la fatigue notable (déformation réversible jusqu'à 50 % sur plus de 10 cycles).<sup>[182,183]</sup> Ces électrodes 3D présentent une porosité tri-modale au niveau nanométrique, microscopique et macroscopique, provenant respectivement des feuillets de GO, des pores induits par la lyophilisation et des macroarchitectures imprimées. Cette structure poreuse quasi-hiérarchique favoriserait le transport de masse et le transport ionique, conduisant à une stabilité et une efficacité supérieure à celles des électrodes fabriquées par méthodes conventionnelles.

De la même façon qu'avec les batteries, les gels 3D de graphène et de rGO se sont montrés prometteurs pour la réalisation de supercondensateurs. Grâce à leur forte conductivité électrique, leur porosité hiérarchique et le design d'architectures rationnelles, les micro-supercondensateurs issus de gels de graphène démontrent une capacité surfacique et une densité énergétique élevées (jusqu'à  $1.6 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $51.2 \mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), permettant ainsi de répondre à la demande croissante de dispositifs miniaturisés (Figure 1.25).<sup>[184]</sup>



**Figure 1.25.** Performances remarquable d'un micro-supercondensateur obtenu par impression 3D d'un gel de graphène et traitement thermique. [Adapté de <sup>[184]</sup>]

Plus récemment, les architectures 3D en gels de rGO ont été utilisées en tant que micro-dispositifs chauffants. Entraîné par effet Joule, l'élément chauffant, dont la forme est arbitraire, peut générer une température élevée de l'ordre de 3000 K en une fraction de seconde (vitesse de chauffe allant jusqu'à  $20\,000 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

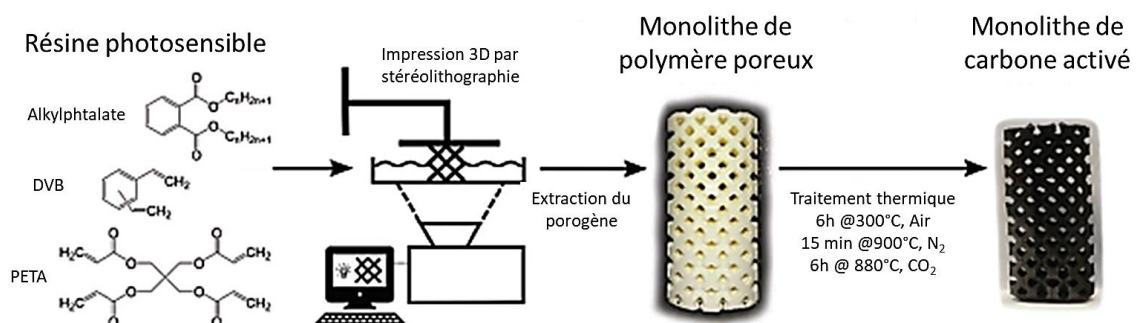
Utilisés pour la synthèse et la dispersion de nanoparticules métalliques, ces matériaux structurés ont ouvert une toute nouvelle voie à l'utilisation des gels 3D.<sup>[185]</sup>

Malgré leurs propriétés intéressantes et un nombre croissant d'applications, la méthode de préparation longue et parfois fastidieuse (un minimum de 4 étapes) des gels de graphène, GO et rGO reste un frein à leur plus large développement. L'impression puis le traitement thermique de précurseurs de carbone se pose donc comme une alternative plus rapide et tout aussi efficace pour l'obtention d'architectures carbonées poreuses.

### 1/ 3.2.1.3. Pyrolyse de précurseurs de carbone imprimés

Des précurseurs de carbone connus, comme les encres résorcinol/formaldéhyde, ont été mis en œuvre par DIW et ont conduit à des aérogels de carbone de haute surface spécifique (environ  $631 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) dont une porosité hiérarchique s'est montrée efficace pour la filtration de milieux pollués.<sup>[186]</sup>

S'inspirant de ces travaux, une nouvelle approche d'impression de carbone poreux par SLA a été développée. Une résine photosensible composée de PETA (pentaerythritol tetraacrylate), de DVB (divinylbenzène, monomère aromatique améliorant le rendement carbone) et de porogènes liquides a été préparée afin d'imprimer des architectures poreuses. Après extraction des porogènes et pyrolyse, les monolithes dont la surface spécifique s'approche de  $540 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ont été activés, conduisant à une augmentation de la surface spécifique jusqu'à environ  $2200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Figure 1.26).<sup>[121]</sup> Cette approche flexible et rapide permet d'obtenir des monolithes avec un rendement à la pyrolyse élevé et une porosité contrôlée. Ces derniers peuvent être appliqués à différents domaines énergétiques et environnementaux tels que la capture de  $\text{CO}_2$  en post-combustion.<sup>[187]</sup>

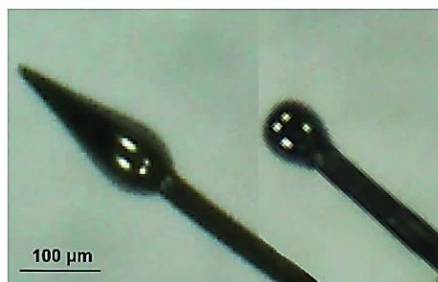


**Figure 1.26.** Processus d'impression par stéréolithographie d'un monolithe de carbone activé à partir d'une photo-résine liquide.<sup>[121]</sup>

De nombreuses électrodes en carbone imprimées en 3D par SLA ou DLP ont ainsi été développées afin de conjuguer propriétés du carbone, porosité du matériau (facteur clé des performances électrochimiques) et design spécifique (forme et macroarchitecture).

Utilisées comme anode dans des piles à combustible microbiennes <sup>[188]</sup> ou dans les batteries à flux redox, <sup>[189,190]</sup> ces électrodes poreuses ont montré d'excellentes performances électrochimiques (pics de densité de courant jusqu'à 5.8 fois supérieurs à ceux des électrodes commerciales <sup>[190]</sup>). Les électrodes dont la surface spécifique après pyrolyse est particulièrement faible (voire inférieure à  $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) sont, quant à elles, peuvent généralement être employées dans les batteries sodium-ion. Des recherches ont ainsi démontré que les électrodes 3D issues de la pyrolyse de résine photosensible présentaient une capacité surfacique extrêmement élevée (jusqu'à  $21.3 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), bien supérieure à celles généralement observées pour les électrodes en carbone « dur ». <sup>[191,192]</sup>

L'impression TPP suivie d'une pyrolyse s'est également montrée bénéfique en élargissant ainsi le champ des applications aux nano-micro-supercondensateurs, dont la stabilité et les capacités sont comparables à d'autres micro supercondensateurs obtenus par lithographie, <sup>[193,194]</sup> mais aussi aux nano-électrodes (Figure 1.27), particulièrement adaptées aux dispositifs de stockage <sup>[195]</sup> ou à la détection neurochimique implantable avec, par exemple, des limites de détection de l'ordre de 11 nM pour la dopamine. <sup>[196,197]</sup>



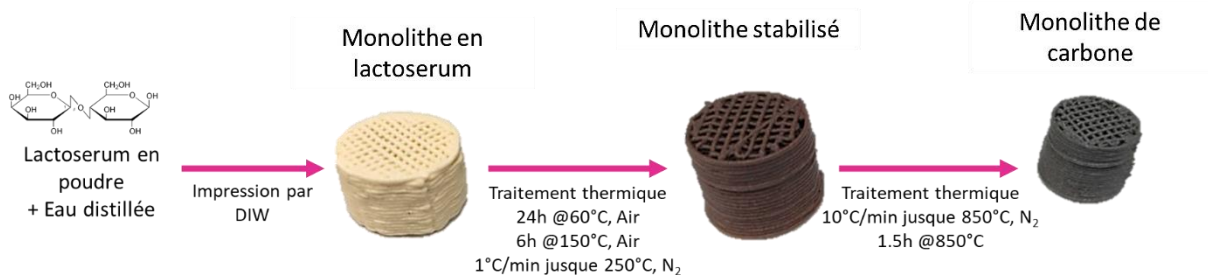
**Figure 1.27.** Nanoélectrodes de carbone par impression multi-photons. <sup>[197]</sup>

Les électrodes imprimées puis pyrolysées ont ainsi montré des propriétés très intéressantes par rapport aux électrodes composites 3D ou usinées par des méthodes conventionnelles. En effet, la pyrolyse conduit généralement à une surface spécifique élevée, et par conséquent à un nombre significatif de sites électrochimiquement actifs, ce qui s'accompagne d'une amélioration des performances de ces dispositifs. Cependant, le contrôle de la structure (architecture et porosité) avant et après la pyrolyse s'est montré essentiel pour affiner les propriétés de ces électrodes de carbone.



Alors que la majorité des précurseurs mis en œuvre aujourd'hui sont issus de polymères pétrosourcés, l'élaboration de matériaux carbonés ayant un caractère plus durable devient une nécessité. Aussi, pour leur qualité intrinsèque, les précurseurs biosourcés tels que la lignine, la cellulose ou l'amidon sont de plus en plus représentés.

Des matériaux lignocellulosiques ont ainsi été imprimés par DIW et ont permis le développement de carbones monolithiques dotés de fonctionnalités conductrices et structurales intéressantes. En effet, après pyrolyse à 900 °C, les carbones 3D présentent non seulement une excellente conductivité électrique ( $47.8 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) mais aussi un module élastique bien supérieur à celui du précurseur (jusqu'à 6.62 GPa).<sup>[198]</sup> Les propriétés électriques et la densité des matériaux issus de l'impression et de la pyrolyse de gels de lignine ont, de plus, été facilement ajustées par l'ajout de GO et ont conduit à des structures de très haute conductivité électrique (jusqu'à  $560 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).<sup>[199]</sup> D'autres matériaux naturels, surplus de productions industrielles, comme le lactosérum en poudre, ont aussi été étudiés (Figure 1.28). L'impression d'une pâte de lactosérum, suivie de deux traitements thermiques (stabilisation puis pyrolyse) puis d'un traitement à l'acide pour éliminer les composés minéraux présents en grande quantité dans la pâte (principalement du calcium), mène à des architectures aux propriétés mécaniques (contrainte à la rupture d'environ 6 MPa) et propriétés texturales (surface spécifique d'environ  $500 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  et présence de mésopores) attrayantes pour des applications en catalyse.<sup>[200]</sup>



**Figure 1.28.** Processus d'impression de monolithe poreux à partir de lactosérum. [Adapté de <sup>[200]</sup>].

Toutefois, le contrôle de la taille des pores de ce type de matériaux reste assez limité. L'utilisation de particules inorganiques de tailles définies (telles que des sphères de  $\text{SiO}_2$ ) en tant que modèles rigides s'est donc montrée pertinente pour la fabrication de structures en carbone à porosité adaptable, à partir de gels d'amidon et de gélatine. Ainsi, après pyrolyse, le template est éliminé par traitement à l'acide, conduisant à l'obtention d'un matériau 3D à plusieurs niveaux de porosité (méso/macroporosité liée aux sphères de silice et microporosité intrinsèque du matériau), dont l'activité catalytique pour l'oxydation de l'alcool benzylique, s'est montrée particulièrement élevée.<sup>[201]</sup>

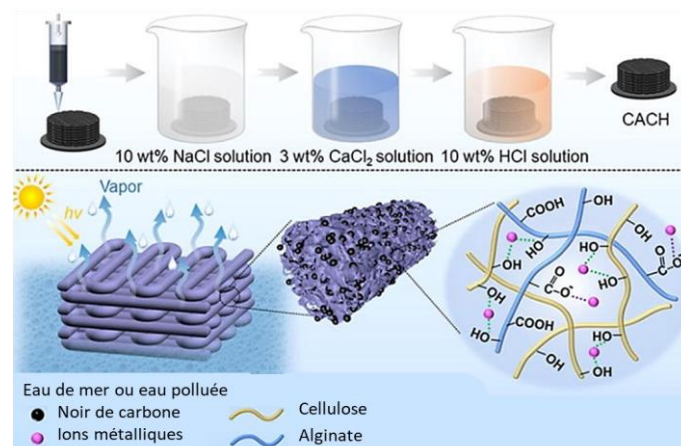
### I/ 3.2.2. Impression directe de carbones

Comme mentionné auparavant, la fabrication additive n'est pas directement applicable au carbone, l'obtention de matériaux en carbone nécessitant généralement un processus en plusieurs étapes, dont une pyrolyse. Cependant, il est possible d'obtenir des structures 3D en carbone sans étape de pyrolyse par l'impression de carbone sur un support au moyen d'une encre ou par la synthèse *in situ* de carbone pendant le processus d'impression.

#### I/ 3.2.2.1. Impression par l'intermédiaire d'une encre sans traitement thermique

L'impression par extrusion d'encres permet la fabrication d'architectures à haute teneur en carbone par impression et simple étape de séchage du solvant. Cette étape, cruciale pour la conservation des caractéristiques morphologiques et des propriétés intrinsèques du matériau, se fait parfois en même temps que l'impression lors de l'utilisation de plateformes chauffées.

Principalement aqueuses ou alcooliques, la formulation de ces encres et leur impression par DIW ou jet d'encre, reste un défi en raison du caractère plus ou moins hydrophobe des matériaux carbonés et leur tendance à l'agglomération. Ainsi, l'emploi de surfactants ou dispersants s'est montré nécessaire pour contrôler la stabilité et la rhéologie de ces encres à haute teneur en carbone (entre 2 et 35 % m.).<sup>[202]</sup> Ces encres sont généralement utilisées pour le développement de gels pour l'évaporation solaire (Figure 1.29),<sup>[203]</sup> d'architectures pour le blindage électromagnétique,<sup>[204]</sup> de détecteurs, d'électrodes ou de micro-supercondensateurs (MSCs) structurés interdigités dans le plan.



**Figure 1.29.** Hydrogel de carbone pour l'évaporation solaire<sup>[203]</sup>

Les architectures pour micro-électronique à base de nanotubes de carbone ont particulièrement attiré l'attention des chercheurs en raison de leur bonne conductivité électrique et leur grande surface spécifique.

Des supercondensateurs flexibles tout-en-un (électrode en CNT et électrolyte sous forme de gel) <sup>[119,205]</sup> et des micro-transistors <sup>[206-208]</sup> ont ainsi été imprimés, et l'effet du design (épaisseur et distance entre les différents motifs) sur les performances des différentes structures a pu être étudié. Par exemple, les supercondensateurs et transistors résultants ont montré une intégrité structurale et des capacitances (par exemple environ  $4.25 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  dans une solution d'alcool polyvinylique, PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> <sup>[119]</sup>) ou des limites de détection (équivalent bruit sur signal de  $12 \text{ nW}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$  <sup>[206]</sup>) tout à fait remarquables.

Le graphène, dont les performances (conductivité électrique, propriétés mécaniques et capacitance) se montrent généralement supérieures à celles des matériaux carbonés conventionnels, a été intégré à des encres pour impression 3D de façon plus récente. En effet, par son caractère plutôt hydrophobe, le graphène a une forte tendance à s'agglomérer, ce qui ne facilite pas la formulation d'une encre homogène. De plus, cette agglomération limite la pénétration des ions de l'électrolyte dans l'électrode, réduisant ainsi la densité d'énergie surfacique des MSCs dérivés de ces encres. L'addition d'espaceurs en carbone, de dispersants ou de graphène multicouche s'est montrée efficace pour la réalisation de structures présentant d'importantes capacités surfaciques (environ  $14 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  à une densité de courant de  $0.05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  dans PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).<sup>[209]</sup> Imprimées par jet d'aérosols, ces encres se sont aussi montrées très performantes en tant que bases d'un biocapteur 3D pour la détection rapide d'anticorps, de protéines ou de bactéries.<sup>[58]</sup>

Les encres d'oxyde de graphène et de rGO seront de même utilisées pour les supercondensateurs 3D. Le fait de ne pas avoir recours à une étape de congélation et de lyophilisation rend ces matériaux plus accessibles. Néanmoins, même si l'utilisation de ces structures de GO pour des systèmes de stockage d'énergie (généralement des batteries Li-O<sub>2</sub> <sup>[210]</sup> ou Li-CO<sub>2</sub> <sup>[211]</sup>) apparaît comme très prometteuse avec des batteries 3D à hautes capacités surfaciques (de l'ordre de  $14 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), le post-traitement de ces matériaux (réduction chimique ou à haute température), rajoute une nouvelle étape et fait ainsi perdre le bénéfice de l'impression dite directe.

L'utilisation d'une encre permet donc la production de structures de carbone à haute résolution ayant d'excellentes réponses à différents stimuli.

Cependant, les conditions préalables et les spécifications de chaque technique d'impression peuvent limiter la mise en œuvre de ces matériaux.

### I/ 3.2.2.2. Synthèse *in situ* de carbone

L'impression 3D directe d'objets entièrement en carbone sans liant reste donc un défi majeur de l'impression 3D de carbone. La synthèse *in situ* du carbone par l'action d'un laser pendant le processus d'impression peut être considérée comme une alternative intéressante et complémentaire aux impressions d'encres. En effet, il a été démontré que les lasers et les faisceaux d'électrons à haute énergie sont capables de convertir par réaction photothermique des polymères (généralement des polyimides <sup>[212,213]</sup>) ou des substrats de biomasse (bois, cellulose <sup>[123]</sup> ou saccharose,<sup>[124]</sup> présenté en Figure 1.30) en matériaux graphéniques extrêmement poreux (plus de 90 %).

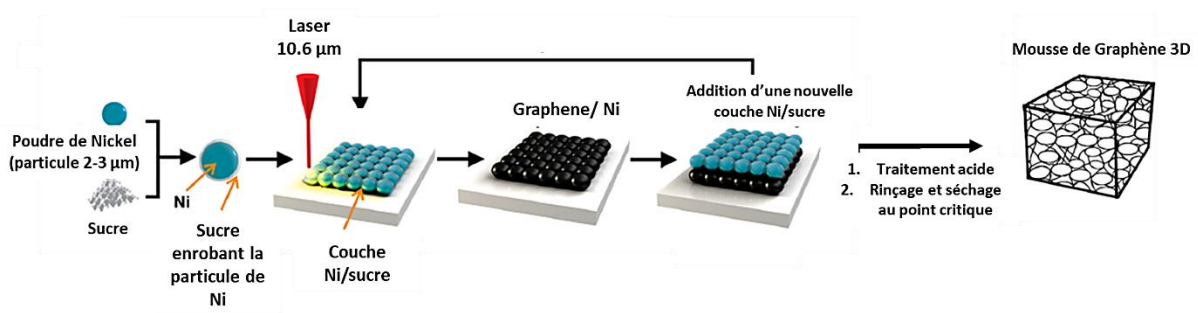


Figure 1.30. Synthèse *in situ* de mousse de graphène 3D.<sup>[124]</sup>

Avec des propriétés mécaniques et électriques remarquables, les structures 3D ainsi imprimées font l'objet d'une attention particulière dans le domaine des supercondensateurs miniatures,<sup>[214]</sup> de l'électrocatalyse ou encore de la dépollution. La synthèse directe de graphène poreux (et plus généralement de carbone poreux 3D) induite par un laser ou un faisceau d'électrons ouvre une nouvelle voie vers la synthèse rapide et les applications pratiques de tels matériaux.

## I/ 4. Conclusion

La fabrication additive a révolutionné la conception d'objets et a permis des avancées considérables dans les applications du carbone.

Si l'impression 3D des composites à base de carbone, pour l'amélioration des propriétés mécaniques d'une matrice polymère donnée ou pour tirer parti de certaines propriétés des matériaux carbonés (conductivité électrique, absorption des micro-ondes, etc.), peut être considérée comme un processus globalement bien maîtrisé, les progrès réalisés dans le domaine de l'impression 3D des matériaux en carbone ont été particulièrement notables ces dernières années.

Cependant, en tant que technologie émergente, de nombreux défis subsistent. L'impression directe de matériaux par extrusion, jet d'encre ou d'aérosol, bénéficie d'un avantage certain par l'utilisation d'encres séchant rapidement, ne nécessitant que peu de traitements post-impression, et notamment aucun traitement thermique ou pyrolyse. Cependant, ces matériaux, souvent employés dans l'électronique miniaturisée, souffrent de problèmes typiques de l'impression de gels ou d'encres : une bonne rhéologie et imprimabilité ne sont pas toujours compatibles avec une teneur élevée en carbone.

Le principal défi de l'impression 3D de matériaux en carbone est donc la difficulté d'obtenir des structures carbonées sans liant. Grâce au développement de lasers à haute énergie, la pyrolyse et le processus d'impression peuvent être simultanés. Cela permet, en une seule étape, l'obtention d'une architecture en carbone. Cependant, cette méthode reste limitée aux substrats carbonisables et ne permet pas aujourd'hui une impression en haute résolution. Cela met en évidence les nombreux obstacles à l'obtention de structures de carbone sur mesure.

L'obtention de carbonés 3D par des procédés multi-étapes est donc un compromis prometteur. Facilement applicable pour des impressions nanométriques à micrométriques, ces procédés demandent parfois une longue préparation : impression, suivie occasionnellement d'une lyophilisation ou traitement hydrothermal, puis finalement l'étape de pyrolyse.

Dans le cadre d'une approche plus durable de l'impression 3D des carbonés, des recherches approfondies ont été menées sur l'utilisation de précurseurs biosourcés en tant que matériaux d'impression afin de limiter les composants issus de ressources fossiles. Le développement et l'optimisation de nouveaux précurseurs ayant un rendement en carbone suffisant et un faible retrait à la pyrolyse permettrait de mieux exploiter les avantages offerts par la fabrication additive comme une première étape dans la customisation de l'architecture et de la texture de nouveaux matériaux en carbone.

En effet, une meilleure compréhension des relations structure-performance, avec un accent mis sur le contrôle de l'architecture imprimée d'une part et de la porosité (issue de la pyrolyse ou par l'utilisation de porogènes) d'autre part, est nécessaire pour diriger les propriétés finales des carbonés 3D. Le processus d'impression étant gouverné par une multitude de paramètres, cette compréhension peut passer par la modélisation multiphysique des étapes clés du processus. En effet, cet outil de choix se positionne comme une méthode fiable et complémentaire aux expérimentations, dans l'étude et l'optimisation des pièces produites par fabrication additive.

## I/ 5. Références

- [1] ISO/ASTM, *Terminology for Additive Manufacturing - General Principles - Terminology*, ASTM International, **2016**.
- [2] Z. Chen, Z. Li, J. Li, C. Liu, C. Lao, Y. Fu, C. Liu, Y. Li, P. Wang, Y. He, '3D printing of ceramics: A review', *Journal of the European Ceramic Society* **2019**, 39, 661–687.
- [3] S. Das, D. L. Bourell, S. S. Babu, 'Metallic materials for 3D printing', *MRS Bull.* **2016**, 41, 729–741.
- [4] S. C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, R. Mülhaupt, 'Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing', *Chem. Rev.* **2017**, 117, 10212–10290.
- [5] R. Pugliese, B. Beltrami, S. Regondi, C. Lunetta, 'Polymeric biomaterials for 3D printing in medicine: An overview', *Annals of 3D Printed Medicine* **2021**, 2, 100011.
- [6] S. Park, W. Shou, L. Makatura, W. Matusik, K. (Kelvin) Fu, '3D printing of polymer composites: Materials, processes, and applications', *Matter* **2022**, 5, 43–76.
- [7] X. Fu, Y. Lin, X.-J. Yue, XunMa, B. Hur, X.-Z. Yue, in *Mobile Wireless Middleware, Operating Systems and Applications* (Eds.: D. Tang, J. Zhong, D. Zhou), Springer International Publishing, Cham, **2022**, pp. 73–98.
- [8] L. R. S. Rosseau, V. Middelkoop, H. A. M. Willemsen, I. Roghair, M. van Sint Annaland, 'Review on Additive Manufacturing of Catalysts and Sorbents and the Potential for Process Intensification', *Frontiers in Chemical Engineering* **2022**, 4.
- [9] Md. H. Ali, G. Issayev, E. Shehab, S. Sarfraz, 'A critical review of 3D printing and digital manufacturing in construction engineering', *Rapid Prototyping Journal* **2022**, 28, 1312–1324.
- [10] D. Douroumis, '3D Printing of Pharmaceutical and Medical Applications: a New Era', *Pharm Res* **2019**, 36, 42, s11095-019-2575-x.
- [11] S. Marconi, G. Alaimo, V. Mauri, E. Negrello, F. Auricchio, in *Bioprinting* (Eds.: M. Conti, M. Marino), Academic Press, **2022**, pp. 1–17.
- [12] B. Pavan Kalyan, L. Kumar, '3D Printing: Applications in Tissue Engineering, Medical Devices, and Drug Delivery', *AAPS PharmSciTech* **2022**, 23, 92.
- [13] P. Jain, H. Kathuria, N. Dubey, 'Advances in 3D bioprinting of tissues/organs for regenerative medicine and in-vitro models', *Biomaterials* **2022**, 287, 121639.
- [14] J.-C. ANDRÉ, 'Stéréolithographie par photopolymérisation', *Techniques de l'ingénieur Procédés de fabrication additive* **2017**.
- [15] I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies*, Springer, New York, NY, **2015**.
- [16] D. Wang, L. Liu, G. Deng, C. Deng, Y. Bai, Y. Yang, W. Wu, J. Chen, Y. Liu, Y. Wang, X. Lin, C. Han, 'Recent progress on additive manufacturing of multi-material structures with laser powder bed fusion', *Virtual and Physical Prototyping* **2022**, 17, 329–365.
- [17] D. Dev Singh, T. Mahender, A. Raji Reddy, 'Powder bed fusion process: A brief review', *Materials Today: Proceedings* **2021**, 46, 350–355.
- [18] L. Zhou, J. Fu, Y. He, 'A Review of 3D Printing Technologies for Soft Polymer Materials', *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30, 2000187.
- [19] R. GE, 'This 3D-Printed CO2 Heat Exchanger Could Take Power Generation To The Next Level | GE Additive', can be found under <https://www.ge.com/additive/stories/thats-hot-lung-inspired-3d-printed-heat-exchanger-cooling-co2-could-take-power-generation-next> (accès 07/2023).

- [20] E. O. Olakanmi, R. F. Cochrane, K. W. Dalgarno, 'A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure, and properties', *Progress in Materials Science* **2015**, *74*, 401–477.
- [21] M. Schmid, A. Amado, K. Wegener, 'Materials perspective of polymers for additive manufacturing with selective laser sintering', *J. Mater. Res.* **2014**, *29*, 1824–1832.
- [22] F. Lupone, E. Padovano, F. Casamento, C. Badini, 'Process Phenomena and Material Properties in Selective Laser Sintering of Polymers: A Review', *Materials* **2022**, *15*, 183.
- [23] A.-N. Chen, J.-M. Wu, K. Liu, J.-Y. Chen, H. Xiao, P. Chen, C.-H. Li, Y.-S. Shi, 'High-performance ceramic parts with complex shape prepared by selective laser sintering: a review', *Advances in Applied Ceramics* **2018**, *117*, 100–117.
- [24] A. Awad, F. Fina, A. Goyanes, S. Gaisford, A. W. Basit, '3D printing: Principles and pharmaceutical applications of selective laser sintering', *International Journal of Pharmaceutics* **2020**, *586*, 119594.
- [25] E. Fereiduni, A. Ghasemi, M. Elbestawi, 'Selective Laser Melting of Aluminum and Titanium Matrix Composites: Recent Progress and Potential Applications in the Aerospace Industry', *Aerospace* **2020**, *7*, 77.
- [26] R. Mandala, A. P. Bannoth, S. Akella, V. K. Rangari, D. Kodali, 'A short review on fused deposition modeling 3D printing of bio-based polymer nanocomposites', *Journal of Applied Polymer Science* **2022**, *139*, 51904.
- [27] K. Rajan, M. Samykano, K. Kadirgama, W. S. W. Harun, Md. M. Rahman, 'Fused deposition modeling: process, materials, parameters, properties, and applications', *Int J Adv Manuf Technol* **2022**, *120*, 1531–1570.
- [28] P. Awasthi, S. S. Banerjee, 'Fused deposition modeling of thermoplastic elastomeric materials: Challenges and opportunities', *Additive Manufacturing* **2021**, *46*, 102177.
- [29] Formlabs, 'Matériaux pour les modèles de haute résolution et les prototypes rapides', can be found under <https://formlabs.com/fr/>, (accès 07/2023).
- [30] P. K. Penumakala, J. Santo, A. Thomas, 'A critical review on the fused deposition modeling of thermoplastic polymer composites', *Composites Part B: Engineering* **2020**, *201*, 108336.
- [31] A. A. Bakır, R. Atik, S. Özerinç, 'Mechanical properties of thermoplastic parts produced by fused deposition modeling: a review', *Rapid Prototyping Journal* **2021**, *27*, 537–561.
- [32] M. a. S. R. Saadi, A. Maguire, N. T. Pottackal, M. S. H. Thakur, M. Md. Ikram, A. J. Hart, P. M. Ajayan, M. M. Rahman, 'Direct Ink Writing: A 3D Printing Technology for Diverse Materials', *Advanced Materials* **2022**, *34*, 2108855.
- [33] J. Xiao, G. Ji, Y. Zhang, G. Ma, V. Mechtcherine, J. Pan, L. Wang, T. Ding, Z. Duan, S. Du, 'Large-scale 3D printing concrete technology: Current status and future opportunities', *Cement and Concrete Composites* **2021**, *122*, 104115.
- [34] J. A. Lewis, 'Direct Ink Writing of 3D Functional Materials', *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 2193–2204.
- [35] Y. Cheng, K. H. Chan, X.-Q. Wang, T. Ding, T. Li, X. Lu, G. W. Ho, 'Direct-Ink-Write 3D Printing of Hydrogels into Biomimetic Soft Robots', *ACS Nano* **2019**, *13*, 13176–13184.
- [36] X. Wan, L. Luo, Y. Liu, J. Leng, 'Direct Ink Writing Based 4D Printing of Materials and Their Applications', *Advanced Science* **2020**, *7*, 2001000.
- [37] A. C. H. Tsang, J. Zhang, K. N. Hui, K. S. Hui, H. Huang, 'Recent Development and Applications of Advanced Materials via Direct Ink Writing', *Advanced Materials Technologies* **2022**, *7*, 2101358.

- [38] Z. Hou, H. Lu, Y. Li, L. Yang, Y. Gao, 'Direct Ink Writing of Materials for Electronics-Related Applications: A Mini Review', *Frontiers in Materials* **2021**, 8.
- [39] I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, in *Additive Manufacturing Technologies*, Springer New York, New York, NY, **2015**, pp. 245–268.
- [40] S. L. Sing, C. F. Tey, J. H. K. Tan, S. Huang, W. Y. Yeong, in *Rapid Prototyping of Biomaterials*, Elsevier, 2020, pp. 17–40.
- [41] MX3D, 'MX3D Bridge', can be found under <https://mx3d.com/industries/infrastructure/mx3d-bridge/>, (accès 03/2023)
- [42] A. Dass, A. Moridi, 'State of the Art in Directed Energy Deposition: From Additive Manufacturing to Materials Design', *Coatings* **2019**, 9, 418.
- [43] D. Svetlizky, B. Zheng, A. Vyatskikh, M. Das, S. Bose, A. Bandyopadhyay, J. M. Schoenung, E. J. Lavernia, N. Eliaz, 'Laser-based directed energy deposition (DED-LB) of advanced materials', *Materials Science and Engineering: A* **2022**, 840, 142967.
- [44] S.-H. Li, P. Kumar, S. Chandra, U. Ramamurty, 'Directed energy deposition of metals: processing, microstructures, and mechanical properties', *International Materials Reviews* **2022**, 0, 1–43.
- [45] O. Gülcan, K. Günaydın, A. Tamer, 'The State of the Art of Material Jetting—A Critical Review', *Polymers* **2021**, 13, 2829.
- [46] P. Kamble, S. Chavan, K. P. Karunakaran, 'Multi-jet Fluid deposition in 3D Printing : A Review', *JETIR* **2018**, 5, 119–181.
- [47] D. Lohse, 'Fundamental Fluid Dynamics Challenges in Inkjet Printing', *Annual Review of Fluid Mechanics* **2022**, 54, 349–382.
- [48] Y. Guo, H. S. Patanwala, B. Bognet, A. W. K. Ma, 'Inkjet and inkjet-based 3D printing: connecting fluid properties and printing performance', *Rapid Prototyping Journal* **2017**, 23, 562–576.
- [49] H.-Y. Jun, S.-J. Kim, C.-H. Choi, 'Ink Formulation and Printing Parameters for Inkjet Printing of Two Dimensional Materials: A Mini Review', *Nanomaterials* **2021**, 11, 3441.
- [50] C. Sturgess, C. J. Tuck, I. A. Ashcroft, R. D. Wildman, '3D reactive inkjet printing of polydimethylsiloxane', *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 9733–9743.
- [51] M. A. Shah, D.-G. Lee, B.-Y. Lee, S. Hur, 'Classifications and Applications of Inkjet Printing Technology: A Review', *IEEE Access* **2021**, 9, 140079–140102.
- [52] A. Tejo-Otero, I. Buj-Corral, F. Fenollosa-Artés, '3D Printing in Medicine for Preoperative Surgical Planning: A Review', *Ann Biomed Eng* **2020**, 48, 536–555.
- [53] S. Barui, '3D inkjet printing of biomaterials: Principles and applications', *Medical devices & sensors* **2021**, 4, DOI 10.1002/mds3.10143.
- [54] G. J. Marquez, M. J. Renn, W. D. Miller, 'Aerosol-Based Direct-Write of Biological Materials for Biomedical Applications', *MRS Proc.* **2001**, 698, DOI 10.1557/PROC-698-Q5.2.1.
- [55] N. J. Wilkinson, M. A. A. Smith, R. W. Kay, R. A. Harris, 'A review of aerosol jet printing—a non-traditional hybrid process for micro-manufacturing', *Int J Adv Manuf Technol* **2019**, 105, 4599–4619.
- [56] J. M. Hoey, A. Lutfurakhmanov, D. L. Schulz, I. S. Akhatov, 'A Review on Aerosol-Based Direct-Write and Its Applications for Microelectronics', *Journal of Nanotechnology* **2012**, 2012, 1–22.



- [57] A. H. Espera, J. R. C. Dizon, Q. Chen, R. C. Advincula, '3D-printing and advanced manufacturing for electronics', *Prog Addit Manuf* **2019**, *4*, 245–267.
- [58] K. Parate, S. V. Rangnekar, D. Jing, D. L. Mendivelso-Perez, S. Ding, E. B. Secor, E. A. Smith, J. M. Hostetter, M. C. Hersam, J. C. Claussen, 'Aerosol-Jet-Printed Graphene Immunosensor for Label-Free Cytokine Monitoring in Serum', *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 8592–8603.
- [59] L. J. Deiner, T. L. Reitz, 'Inkjet and Aerosol Jet Printing of Electrochemical Devices for Energy Conversion and Storage', *Advanced Engineering Materials* **2017**, *19*, 1600878.
- [60] A. Mostafaei, A. M. Elliott, J. E. Barnes, F. Li, W. Tan, C. L. Cramer, P. Nandwana, M. Chmielus, 'Binder jet 3D printing – Process parameters, materials, properties, and challenges', *Progress in Materials Science* **2020**, 100707.
- [61] S. Mirzababaei, S. Pasebani, 'A Review on Binder Jet Additive Manufacturing of 316L Stainless Steel', *JMMP* **2019**, *3*, 82.
- [62] J. Izdebska-Podsiadły, *Polymers for 3D Printing: Methods, Properties, and Characteristics*, William Andrew, 2022.
- [63] A. Mostafaei, P. Rodriguez De Vecchis, M. J. Buckenmeyer, S. R. Wasule, B. N. Brown, M. Chmielus, 'Microstructural evolution and resulting properties of differently sintered and heat-treated binder-jet 3D-printed Stellite 6', *Materials Science and Engineering: C* **2019**, *102*, 276–288.
- [64] M. Ziaee, N. B. Crane, 'Binder jetting: A review of process, materials, and methods', *Additive Manufacturing* **2019**, *28*, 781–801.
- [65] F. Dini, S. A. Ghaffari, J. Javadpour, H. R. Rezaie, 'Binder Jetting of Hydroxyapatite/Carboxymethyl Chitosan/Polyvinylpyrrolidone/Dextrin Composite: The Role of Polymeric Adhesive and Particle Size Distribution on Printability of Powders', *J. of Materi Eng and Perform* **2022**, *31*, 5801–5811.
- [66] Y. Wang, A. Müllertz, J. Rantanen, 'Additive Manufacturing of Solid Products for Oral Drug Delivery Using Binder Jetting Three-Dimensional Printing', *AAPS PharmSciTech* **2022**, *23*, 196.
- [67] Y. Wang, A. Müllertz, J. Rantanen, 'Structured approach for designing drug-loaded solid products by binder jetting 3D printing', *European Journal of Pharmaceutical Sciences* **2022**, *178*, 106280.
- [68] B. Dermeik, N. Travitzky, 'Laminated Object Manufacturing of Ceramic-Based Materials', *Advanced Engineering Materials* **2020**, *22*, 2000256.
- [69] I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, M. Khorasani, in *Additive Manufacturing Technologies*, Springer International Publishing, Cham, **2021**, pp. 253–283.
- [70] I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, M. Khorasani, in *Additive Manufacturing Technologies*, Springer International Publishing, Cham, **2021**.
- [71] H. Zhong, X. Yao, Y. Zhu, J. Zhang, D. Jiang, J. Chen, X. Liu, Z. Huang, 'Preparation of SiC Ceramics by Laminated Object Manufacturing and Pressureless Sintering', *J. Ceram. Sci. Tech.* **2015**, *06*, 133–140.
- [72] M. S. Karkun, S. Dharmalingam, '3D Printing Technology in Aerospace Industry – A Review', *International Journal of Aviation, Aeronautics, and Aerospace* **2022**, *9*, DOI <https://doi.org/10.15394/ijaaa.2022.1708>.
- [73] B. G. Mekonnen, G. Bright, A. Walker, in *CAD/CAM, Robotics and Factories of the Future* (Eds.: D.K. Mandal, C.S. Syan), Springer India, New Delhi, **2016**, pp. 207–216.

- [74] R. Gupta, M. Dalakoti, A. Narasimhulu, in *Advances in Materials Engineering and Manufacturing Processes* (Eds.: I. Singh, P.K. Bajpai, K. Panwar), Springer, Singapore, **2020**, pp. 31–39.
- [75] R. J. Friel, R. A. Harris, 'Ultrasonic Additive Manufacturing – A Hybrid Production Process for Novel Functional Products', *Procedia CIRP* **2013**, *6*, 35–40.
- [76] A. K. Ramanathan, M. B. Gingerich, L. M. Headings, M. J. Dapino, 'Metal structures embedded with piezoelectric PVDF sensors using ultrasonic additive manufacturing', *Manufacturing Letters* **2022**, *31*, 96–100.
- [77] A. Hehr, J. Wenning, M. Norfolk, J. Sheridan, John. A. Newman, M. Domack, 'Selective Reinforcement of Aerospace Structures Using Ultrasonic Additive Manufacturing', *J. of Materi Eng and Perform* **2019**, *28*, 633–640.
- [78] A. Hehr, M. Norfolk, 'A comprehensive review of ultrasonic additive manufacturing', *RPJ* **2019**, *26*, 445–458.
- [79] J.-C. André, A. Le Mehaute, O. De Witte, *Dispositif Pour Réaliser Un Modèle de Pièce Industrielle*, **1984**, FR8411241.
- [80] C. W. Hull, *Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography*, **1986**, US4575330A.
- [81] C. W. Hull, 'The Birth of 3D Printing', *Research-Technology Management* **2015**, *58*, 25–30.
- [82] H. Quan, T. Zhang, H. Xu, S. Luo, J. Nie, X. Zhu, 'Photo-curing 3D printing technique and its challenges', *Bioactive Materials* **2020**, *5*, 110–115.
- [83] M. Pagac, J. Hajnys, Q.-P. Ma, L. Jancar, J. Jansa, P. Stefek, J. Mesicek, 'A Review of Vat Photopolymerization Technology: Materials, Applications, Challenges, and Future Trends of 3D Printing', *Polymers* **2021**, *13*, 598.
- [84] F. P. W. Melchels, J. Feijen, D. W. Grijpma, 'A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering', *Biomaterials* **2010**, *31*, 6121–6130.
- [85] A. Al Rashid, W. Ahmed, M. Y. Khalid, M. Koç, 'Vat photopolymerization of polymers and polymer composites: Processes and applications', *Additive Manufacturing* **2021**, *47*, 102279.
- [86] W. Zhao, Z. Wang, J. Zhang, X. Wang, Y. Xu, N. Ding, Z. Peng, 'Vat Photopolymerization 3D Printing of Advanced Soft Sensors and Actuators: From Architecture to Function', *Advanced Materials Technologies* **2021**, *6*, 2001218.
- [87] J. P. Davim, Ed. , in *Additive and Subtractive Manufacturing*, De Gruyter, **2019**, pp. 229–250.
- [88] G. Vladić, B. Banjanin, N. Kašiković, Ž. Pavlović, in *Polymers for 3D Printing* (Ed.: J. Izdebska-Podsiadły), William Andrew Publishing, **2022**, pp. 65–74.
- [89] R. Chaudhary, P. Fabbri, E. Leoni, F. Mazzanti, R. Akbari, C. Antonini, 'Additive manufacturing by digital light processing: a review', *Prog Addit Manuf* **2022**, DOI 10.1007/s40964-022-00336-0.
- [90] Formlabs, 'SLA vs. DLP: Guide to Resin 3D Printers', can be found under <https://formlabs.com/eu/blog/resin-3d-printer-comparison-sla-vs-dlp/> (accès 07/2023)
- [91] J. Zhang, Q. Hu, S. Wang, J. Tao, M. Gou, 'Digital Light Processing Based Three-dimensional Printing for Medical Applications', *International Journal of Bioprinting* **2020**, *6*, DOI 10.18063/ijb.v6i1.242.

- [92] D. Moore, *Method of Additive Manufacturing by Intermittent Exposure*, **2020**, US10792855B2.
- [93] A. R. Johnson, C. L. Caudill, J. R. Tumbleston, C. J. Bloomquist, K. A. Moga, A. Ermoshkin, D. Shirvanyants, S. J. Mecham, J. C. Luft, J. M. DeSimone, 'Single-Step Fabrication of Computationally Designed Microneedles by Continuous Liquid Interface Production', *PLoS ONE* **2016**, *11*, e0162518.
- [94] J. R. Tumbleston, D. Shirvanyants, N. Ermoshkin, R. Januszewicz, A. R. Johnson, D. Kelly, K. Chen, R. Pinschmidt, J. P. Rolland, A. Ermoshkin, E. T. Samulski, J. M. DeSimone, 'Continuous liquid interface production of 3D objects' **2015**, *5*.
- [95] 'The Perfect Fit: Carbon and adidas Collaborate to Upend Athletic Footwear', *Carbon* n.d.
- [96] C. L. Caudill, J. L. Perry, S. Tian, J. C. Luft, J. M. DeSimone, 'Spatially controlled coating of continuous liquid interface production microneedles for transdermal protein delivery', *Journal of Controlled Release* **2018**, *284*, 122–132.
- [97] M. Göppert-Mayer, 'Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen', *Annalen der Physik* **1931**, *401*, 273–294.
- [98] X. Zhou, Y. Hou, J. Lin, 'A review on the processing accuracy of two-photon polymerization', *AIP Advances* **2015**, *5*, 030701.
- [99] A. J. G. Otuka, N. B. Tomazio, K. T. Paula, C. R. Mendonça, 'Two-Photon Polymerization: Functionalized Microstructures, Micro-Resonators, and Bio-Scaffolds', *Polymers* **2021**, *13*, 1994.
- [100] S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka, K. Takada, 'Finer features for functional microdevices', *Nature* **2001**, *412*, 697–698.
- [101] M. Carloti, V. Mattoli, 'Functional Materials for Two-Photon Polymerization in Microfabrication', *Small* **2019**, *15*, 1902687.
- [102] B. E. Kelly, I. Bhattacharya, M. Shusteff, R. M. Panas, H. K. Taylor, C. M. Spadaccini, 'Computed Axial Lithography (CAL): Toward Single Step 3D Printing of Arbitrary Geometries', *arXiv.org Repository* **2017**, *2017*.
- [103] B. E. Kelly, I. Bhattacharya, H. Heidari, M. Shusteff, C. M. Spadaccini, H. K. Taylor, 'Volumetric additive manufacturing via tomographic reconstruction', *Science* **2019**, *363*, 1075–1079.
- [104] D. Loterie, P. Delrot, C. Moser, 'High-resolution tomographic volumetric additive manufacturing', *Nat Commun* **2020**, *11*, 852.
- [105] J. T. Toombs, M. Luitz, C. C. Cook, S. Jenne, C. C. Li, B. E. Rapp, F. Kotz-Helmer, H. K. Taylor, 'Volumetric additive manufacturing of silica glass with microscale computed axial lithography', *Science* **2022**, *376*, 308–312.
- [106] C. M. Rackson, K. M. Champley, J. T. Toombs, E. J. Fong, V. Bansal, H. K. Taylor, M. Shusteff, R. R. McLeod, 'Object-space optimization of tomographic reconstructions for additive manufacturing', *Additive Manufacturing* **2021**, *48*, 102367.
- [107] B. Zhang, L. Gao, Q. Xue, Z. Cui, L. Ma, H. Yang, 'Strengths, weaknesses, and applications of computational axial lithography in tissue engineering', *Bio-des. Manuf.* **2020**, *3*, 5–6.
- [108] M. Inagaki, F. Kang, *Materials Science and Engineering of Carbon: Fundamentals*, Butterworth-Heinemann, **2014**.
- [109] R. E. Franklin, 'The structure of graphitic carbons', *Acta Cryst* **1951**, *4*, 253–261.

- [110] K. Fu, Y. Yao, J. Dai, L. Hu, 'Progress in 3D Printing of Carbon Materials for Energy-Related Applications', *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1603486.
- [111] J. P. Mensing, T. Lomas, A. Tuantranont, '2D and 3D printing for graphene based supercapacitors and batteries: A review', *Sustainable Materials and Technologies* **2020**, *25*, e00190.
- [112] S. H. Park, G. Goodall, W. S. Kim, 'Perspective on 3D-designed micro-supercapacitors', *Materials & Design* **2020**, *193*, 108797.
- [113] M. H. Omar, K. A. Razak, M. N. A. Wahab, H. H. Hamzah, 'Recent progress of conductive 3D-printed electrodes based upon polymers/carbon nanomaterials using a fused deposition modelling (FDM) method as emerging electrochemical sensing devices', *RSC Adv.* **2021**, *11*, 16557–16571.
- [114] L. Bianhong, Q. Wei, W. Qiong, 'Research progress of carbon materials in the field of three-dimensional printing polymer nanocomposites', *Nanotechnology Reviews* **2022**, *11*, 1193–1208.
- [115] S. H. R. Sanei, D. Popescu, '3D-Printed Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites: A Systematic Review', *J. Compos. Sci.* **2020**, *4*, 98.
- [116] J. H. Ahn, D. Kim, S. A. Park, J. S. Hong, K. H. Ahn, 'Variation of the Electrical Conductivity of PLA-Based Composites with a Hybrid of Graphene and Carbon Black During 3D Printing', *Macromolecular Materials and Engineering* **2022**, *307*, 2200145.
- [117] S. F. A. Acquah, B. E. Leonhardt, M. S. Nowotarski, J. M. Magi, K. A. Chambliss, T. E. S. Venzel, S. D. Delekar, L. A. Al-Hariri, in *Carbon Nanotubes - Current Progress of Their Polymer Composites* (Eds.: M.R. Berber, I.H. Hafez), InTech, 2016.
- [118] I. A. Kinloch, J. Suhr, J. Lou, R. J. Young, P. M. Ajayan, 'Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook', *Science* **2018**, *362*, 547–553.
- [119] W. Yu, H. Zhou, B. Q. Li, S. Ding, '3D Printing of Carbon Nanotubes-Based Microsupercapacitors', *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 4597–4604.
- [120] H. Guo, R. Lv, S. Bai, 'Recent advances on 3D printing graphene-based composites', *Nano Materials Science* **2019**, *1*, 101–115.
- [121] H. Steldinger, A. Esposito, K. Brunnengräber, J. Gläsel, B. J. M. Etzold, 'Activated Carbon in the Third Dimension—3D Printing of a Tuned Porous Carbon', *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1901340.
- [122] A. Szczurek, A. Ortona, L. Ferrari, E. Rezaei, G. Medjahdi, V. Fierro, D. Bychanok, P. Kuzhir, A. Celzard, 'Carbon periodic cellular architectures', *Carbon* **2015**, *88*, 70–85.
- [123] J. Luo, Y. Yao, M. Niu, X. Duan, R. Wang, T. Liu, 'Direct Laser Writing-Assisted Method for Template-Free Fabrication of Biomass-Based Porous Carbon Platelets with Uniform Size and Arbitrarily Designed Shapes', *ACS Omega* **2019**, *4*, 5870–5878.
- [124] J. Sha, Y. Li, R. Villegas Salvatierra, T. Wang, P. Dong, Y. Ji, S.-K. Lee, C. Zhang, J. Zhang, R. H. Smith, P. M. Ajayan, J. Lou, N. Zhao, J. M. Tour, 'Three-Dimensional Printed Graphene Foams', *ACS Nano* **2017**, *11*, 6860–6867.
- [125] P. Blyweert, V. Nicolas, V. Fierro, A. Celzard, '3D printing of carbon-based materials : a review', *Carbon* **2021**, *183*, 449–485.
- [126] M. A. Pop, S. M. Zaharia, L. A. Chicos, C. Lancea, V. M. Stamate, G. R. Buican, I. S. Pascariu, 'Effect of the infill patterns on the mechanical properties of the carbon fiber 3D printed parts', *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2022**, *1235*, 012006.
- [127] S. Al Zahmi, S. Alhammadi, A. ElHassan, W. Ahmed, 'Carbon Fiber/PLA Recycled Composite', *Polymers* **2022**, *14*, 2194.

- [128] A. Jansson, L. Pejryd, 'Characterisation of carbon fibre-reinforced polyamide manufactured by selective laser sintering', *Additive Manufacturing* **2015**, 9, 7–13.
- [129] A. Mantelli, A. Romani, R. Suriano, M. Diani, M. Colledani, E. Sarlin, S. Turri, M. Levi, 'UV-Assisted 3D Printing of Polymer Composites from Thermally and Mechanically Recycled Carbon Fibers', *Polymers* **2021**, 13, 726.
- [130] B. Chen, S. Berretta, R. Davies, O. Ghita, 'Characterisation of carbon fibre (Cf) - Poly Ether Ketone (PEK) composite powders for laser sintering', *Polymer Testing* **2019**, 76, 65–72.
- [131] W. Ye, G. Lin, W. Wu, P. Geng, X. Hu, Z. Gao, J. Zhao, 'Separated 3D printing of continuous carbon fiber reinforced thermoplastic polyimide', *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2019**, 121, 457–464.
- [132] X. Tian, T. Liu, C. Yang, Q. Wang, D. Li, 'Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites', *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2016**, 88, 198–205.
- [133] M. Heidari-Rarani, M. Rafiee-Afarani, A. M. Zahedi, 'Mechanical characterization of FDM 3D printing of continuous carbon fiber reinforced PLA composites', *Composites Part B: Engineering* **2019**, 175, 107147.
- [134] M. N. Jahangir, K. M. M. Billah, Y. Lin, D. A. Roberson, R. B. Wicker, D. Espalin, 'Reinforcement of material extrusion 3D printed polycarbonate using continuous carbon fiber', *Additive Manufacturing* **2019**, 28, 354–364.
- [135] Y. Peng, Y. Wu, S. Li, K. Wang, S. Yao, Z. Liu, H. Garmestani, 'Tailorable rigidity and energy-absorption capability of 3D printed continuous carbon fiber reinforced polyamide composites', *Composites Science and Technology* **2020**, 199, 108337.
- [136] B. Chang, X. Li, P. Parandoush, S. Ruan, C. Shen, D. Lin, 'Additive manufacturing of continuous carbon fiber reinforced poly-ether-ether-ketone with ultrahigh mechanical properties', *Polymer Testing* **2020**, 88, 106563.
- [137] P. Parandoush, C. Zhou, D. Lin, '3D Printing of Ultrahigh Strength Continuous Carbon Fiber Composites', *Adv. Eng. Mater.* **2019**, 21, 1800622.
- [138] X. Zhao, A. Liu, L. Zhou, Z. Yang, S. Wei, Z. Zhao, Q. Fan, L. Ma, '3D printing of bioactive macro/microporous continuous carbon fibre reinforced hydroxyapatite composite scaffolds with synchronously enhanced strength and toughness', *Journal of the European Ceramic Society* **2022**, 42, 4396–4409.
- [139] H. Guo, M. B. Gingerich, L. M. Headings, R. Hahnen, M. J. Dapino, 'Joining of carbon fiber and aluminum using ultrasonic additive manufacturing (UAM)', *Composite Structures* **2018**, 208, 180–188.
- [140] P. Wang, B. Zhang, C. C. Tan, S. Raghavan, Y.-F. Lim, C.-N. Sun, J. Wei, D. Chi, 'Microstructural characteristics and mechanical properties of carbon nanotube reinforced Inconel 625 parts fabricated by selective laser melting', *Materials & Design* **2016**, 112, 290–299.
- [141] Y. Kutlu, Y. L. Wencke, G. A. Luinstra, C. Esen, A. Ostendorf, Directed Energy Deposition of PA12 carbon nanotube composite powder using a fiber laser, *11th CIRP Conference on Photonic Technologies*, **2020**.
- [142] A. Yıldız, U. Emanetoğlu, E. O. Yenigun, H. Cebeci, 'Towards optimized carbon nanotubes (CNTs) reinforced polyetherimide (PEI) 3D printed structures: A comparative study on testing standards', *Composite Structures* **2022**, 296, 115853.

- [143] S. Kumar, M. R. Ramesh, M. Doddamani, S. M. Rangappa, S. Siengchin, 'Mechanical characterization of 3D printed MWCNTs/HDPE nanocomposites', *Polymer Testing* **2022**, *114*, 107703.
- [144] H. K. Sezer, O. Eren, 'FDM 3D printing of MWCNT re-inforced ABS nano-composite parts with enhanced mechanical and electrical properties', *Journal of Manufacturing Processes* **2019**, *37*, 339–347.
- [145] S. Dul, B. J. A. Gutierrez, A. Pegoretti, J. Alvarez-Quintana, L. Fambri, '3D printing of ABS Nanocomposites. Comparison of processing and effects of multi-wall and single-wall carbon nanotubes on thermal, mechanical and electrical properties', *Journal of Materials Science & Technology* **2022**, *121*, 52–66.
- [146] L. S. D. Bortoli, R. de Farias, D. Z. Mezalira, L. M. Schabbach, M. C. Fredel, 'Functionalized carbon nanotubes for 3D-printed PLA-nanocomposites: Effects on thermal and mechanical properties', *Materials Today Communications* **2022**, *31*, 103402.
- [147] R. Hong, Z. Zhao, J. Leng, J. Wu, J. Zhang, 'Two-step approach based on selective laser sintering for high performance carbon black/ polyamide 12 composite with 3D segregated conductive network', *Composites Part B: Engineering* **2019**, *176*, 107214.
- [148] A. C. de Leon, B. J. Rodier, C. Bajamundi, A. Espera, P. Wei, J. G. Kwon, J. Williams, F. Ilijasic, R. C. Advincula, E. Pentzer, 'Plastic Metal-Free Electric Motor by 3D Printing of Graphene-Polyamide Powder', *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 1726–1733.
- [149] U. S. Jayapiriya, S. Goel, 'Surface modified 3D printed carbon bioelectrodes for glucose/O<sub>2</sub> enzymatic biofuel cell: Comparison and optimization', *Sustainable Energy Technologies and Assessments* **2020**, *42*, 100811.
- [150] M. P. Browne, F. Novotný, Z. Sofer, M. Pumera, '3D Printed Graphene Electrodes' Electrochemical Activation', *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 40294–40301.
- [151] A. Abdalla, H. H. Hamzah, O. Keattch, D. Covill, B. A. Patel, 'Augmentation of conductive pathways in carbon black/PLA 3D-printed electrodes achieved through varying printing parameters', *Electrochimica Acta* **2020**, *354*, 136618.
- [152] P. Verma, J. Ubaid, K. M. Varadarajan, B. L. Wardle, S. Kumar, 'Synthesis and Characterization of Carbon Nanotube-Doped Thermoplastic Nanocomposites for the Additive Manufacturing of Self-Sensing Piezoresistive Materials', *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 8361–8372.
- [153] Q. Li, S. Luo, Y. Wang, Q.-M. Wang, 'Carbon based polyimide nanocomposites thin film strain sensors fabricated by ink-jet printing method', *Sensors and Actuators A: Physical* **2019**, *300*, 111664.
- [154] B. Luo, Y. Wei, H. Chen, Z. Zhu, P. Fan, X. Xu, B. Xie, 'Printing Carbon Nanotube-Embedded Silicone Elastomers via Direct Writing', *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 44796–44802.
- [155] T. Xiao, C. Qian, R. Yin, K. Wang, Y. Gao, F. Xuan, '3D Printing of Flexible Strain Sensor Array Based on UV-Curable Multiwalled Carbon Nanotube/Elastomer Composite', *Advanced Materials Technologies* **2021**, *6*, 2000745.
- [156] U. Staudinger, G. Zyla, B. Krause, A. Janke, D. Fischer, C. Esen, B. Voit, A. Ostendorf, 'Development of electrically conductive microstructures based on polymer/CNT nanocomposites via two-photon polymerization', *Microelectronic Engineering* **2017**, *179*, 48–55.
- [157] Ying Liu, Wei Xiong, Li Jia Jiang, Yunshen Zhou, Dawei Li, Lang Jiang, Jean-François Silvain, Yongfeng Lu, San Francisco, Laser-directed 3D assembly of carbon nanotube using Two-photon polymerization, *SPIE LASER*, **2017**.

- [158] S. Zhou, G. Zhang, Z. Nie, H. Liu, H. Yu, Y. Liu, K. Bi, W. Geng, H. Duan, X. Chou, 'Recent advances in 3D printed structures for electromagnetic wave absorbing and shielding', *Mater. Chem. Front.* **2022**, *6*, 1736–1751.
- [159] P. Kuzhir, A. Paddubskaya, D. Bychanok, A. Liubimau, A. Ortona, V. Fierro, A. Celzard, '3D-printed, carbon-based, lossy photonic crystals: Is high electrical conductivity the must?', *Carbon* **2021**, *171*, 484–492.
- [160] P. Kuzhir, A. Celzard, X. Chen, 'Microwave absorption by carbon-based materials and structures', *Journal of Applied Physics* **2022**, *131*, 200401.
- [161] C. Xin, J. Zhang, T. Peijs, Y. Li, 'Digital light processing 3D printing of lightweight Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO/resin composites with enhanced microwave absorption', *Materials Today Communications* **2022**, *31*, 103865.
- [162] P. Gong, L. Hao, Y. Li, Z. Li, W. Xiong, '3D-printed carbon fiber/polyamide-based flexible honeycomb structural absorber for multifunctional broadband microwave absorption', *Carbon* **2021**, *185*, 272–281.
- [163] Y. Zuo, Z. Yao, H. Lin, J. Zhou, J. Lu, J. Ding, 'Digital light processing 3D printing of graphene/carbonyl iron/polymethyl methacrylate nanocomposites for efficient microwave absorption', *Composites Part B: Engineering* **2019**, *179*, 107533.
- [164] Z. Li, Y. Li, B. Shi, D. Tang, Y. Wang, L. Hao, 'Dual gradient direct ink writing of functional geopolymer-based carbonyl-iron/graphene composites for adjustable broadband microwave absorption', *Ceramics International* **2022**, *48*, 9277–9285.
- [165] H. Liu, J. Chen, S. Qiao, W. Zhang, 'Carbon-Based Nanomaterials for Bone and Cartilage Regeneration: A Review', *ACS Biomater. Sci. Eng.* **2021**, *7*, 4718–4735.
- [166] H. Cui, Y. Yu, X. Li, Z. Sun, J. Ruan, Z. Wu, J. Qian, J. Yin, 'Direct 3D printing of a tough hydrogel incorporated with carbon nanotubes for bone regeneration', *J. Mater. Chem. B* **2019**, *7*, 7207–7217.
- [167] Y. Xu, E. Hirata, Y. Iizumi, N. Ushijima, K. Kubota, S. Kimura, Y. Maeda, T. Okazaki, A. Yokoyama, 'Single-Walled Carbon Nanotube Membranes Accelerate Active Osteogenesis in Bone Defects: Potential of Guided Bone Regeneration Membranes', *ACS Biomater. Sci. Eng.* **2022**, *8*, 1667–1675.
- [168] J. M. Seok, G. Choe, S. J. Lee, M.-A. Yoon, K.-S. Kim, J. H. Lee, W. D. Kim, J. Y. Lee, K. Lee, S. A. Park, 'Enhanced three-dimensional printing scaffold for osteogenesis using a mussel-inspired graphene oxide coating', *Materials & Design* **2021**, *209*, 109941.
- [169] H. Maleki-Ghaleh, M. Hossein Siadati, A. Fallah, A. Zarrabi, F. Afghah, B. Koc, E. Dalir Abdolahinia, Y. Omid, J. Barar, A. Akbari-Fakhrabadi, Y. Beygi-Khosrowshahi, K. Adibkia, 'Effect of zinc-doped hydroxyapatite/graphene nanocomposite on the physicochemical properties and osteogenesis differentiation of 3D-printed polycaprolactone scaffolds for bone tissue engineering', *Chemical Engineering Journal* **2021**, *426*, 131321.
- [170] J. Liu, R. Li, B. Yang, 'Carbon Dots: A New Type of Carbon-Based Nanomaterial with Wide Applications', *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 2179–2195.
- [171] J. Ni, X. Huang, Y. Bai, B. Zhao, Y. Han, S. Han, T. Xu, C. Si, C. Zhang, 'Resistance to aggregation-caused quenching: chitosan-based solid carbon dots for white light-emitting diode and 3D printing', *Adv Compos Hybrid Mater* **2022**, *5*, 1865–1875.
- [172] Ł. Janus, M. Piątkowski, J. Radwan-Pragłowska, D. Bogdał, D. Matysek, 'Chitosan-Based Carbon Quantum Dots for Biomedical Applications: Synthesis and Characterization', *Nanomaterials* **2019**, *9*, 274.

- [173] A. Saranti, A. Tiron-Stathopoulos, L. Papaioannou, C. Gioti, A. Ioannou, M. A. Karakassides, K. Avgoustakis, I. Koutselas, K. Dimos, '3D-printed bioactive scaffolds for bone regeneration bearing carbon dots for bioimaging purposes', *Smart Materials in Medicine* **2022**, *3*, 12–19.
- [174] C. Wolfs, S. D. Lambert, A. F. Léonard, J. G. Mahy, 'Custom-Shaped Carbon Xerogel Materials by 3D Printing', *Processes* **2022**, *10*, 1979.
- [175] C. Y. Chaparro-Garnica, E. Bailón-García, A. Davó-Quiñonero, P. Da Costa, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, 'High Performance Tunable Catalysts Prepared by Using 3D Printing', *Materials* **2021**, *14*, 5017.
- [176] C. Y. Chaparro-Garnica, E. Bailón-García, A. Davó-Quiñonero, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, 'Sponge-like carbon monoliths: Porosity control of 3D-printed carbon supports and its influence on the catalytic performance', *Chemical Engineering Journal* **2022**, *432*, 134218.
- [177] A. J. Jacobsen, S. Mahoney, W. B. Carter, S. Nutt, 'Vitreous carbon micro-lattice structures', *Carbon* **2011**, *49*, 1025–1032.
- [178] A. Celzard, V. Fierro, "'Green", innovative, versatile and efficient carbon materials from polyphenolic plant extracts', *Carbon* **2020**, *167*, 792–815.
- [179] X. Chen, G. Zhao, Y. Wu, Y. Huang, Y. Liu, J. He, L. Wang, Q. Lian, D. Li, 'Cellular carbon microstructures developed by using stereolithography', *Carbon* **2017**, *123*, 34–44.
- [180] Y. Jiang, F. Guo, Y. Liu, Z. Xu, C. Gao, 'Three-dimensional printing of graphene-based materials for energy storage and conversion', *SusMat* **2021**, *1*, 304–323.
- [181] Y. Jiang, Z. Xu, T. Huang, Y. Liu, F. Guo, J. Xi, W. Gao, C. Gao, 'Direct 3D Printing of Ultralight Graphene Oxide Aerogel Microlattices', *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1707024.
- [182] M. Peng, Z. Wen, L. Xie, J. Cheng, Z. Jia, D. Shi, H. Zeng, B. Zhao, Z. Liang, T. Li, L. Jiang, '3D Printing of Ultralight Biomimetic Hierarchical Graphene Materials with Exceptional Stiffness and Resilience', *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1902930.
- [183] Q. Zhang, F. Zhang, S. P. Medarametla, H. Li, C. Zhou, D. Lin, '3D Printing of Graphene Aerogels', *Small* **2016**, *12*, 1702–1708.
- [184] S. Tagliaferri, G. Nagaraju, A. Panagiotopoulos, M. Och, G. Cheng, F. Iacoviello, C. Mattevi, 'Aqueous Inks of Pristine Graphene for 3D Printed Microsupercapacitors with High Capacitance', *ACS Nano* **2021**, *15*, 15342–15353.
- [185] Y. Yao, K. K. Fu, C. Yan, J. Dai, Y. Chen, Y. Wang, B. Zhang, E. Hitz, L. Hu, 'Three-Dimensional Printable High-Temperature and High-Rate Heaters', *ACS Nano* **2016**, *10*, 5272–5279.
- [186] Y. Ge, T. Zhang, B. Zhou, H. Wang, Z. Zhang, J. Shen, A. Du, 'Nanostructured resorcinol-formaldehyde ink for 3D direct writing', *J. Mater. Res.* **2018**, *33*, 2052–2061.
- [187] L. F. A. S. Zafanelli, A. Henrique, H. Steldinger, J. L. Diaz de Tuesta, J. Gläsel, A. E. Rodrigues, H. T. Gomes, B. J. M. Etzold, J. A. C. Silva, '3D-printed activated carbon for post-combustion CO<sub>2</sub> capture', *Microporous and Mesoporous Materials* **2022**, *335*, 111818.
- [188] B. Bian, D. Shi, X. Cai, M. Hu, Q. Guo, C. Zhang, Q. Wang, A. X. Sun, J. Yang, '3D printed porous carbon anode for enhanced power generation in microbial fuel cell', *Nano Energy* **2018**, *44*, 174–180.
- [189] B. Rezaei, J. Y. Pan, C. Gundlach, S. S. Keller, 'Highly structured 3D pyrolytic carbon electrodes derived from additive manufacturing technology', *Materials & Design* **2020**, *193*, 108834.



- [190] P. Wang, H. Zhang, H. Wang, D. Li, J. Xuan, L. Zhang, 'Hybrid Manufacturing of 3D Hierarchical Porous Carbons for Electrochemical Storage', *Adv. Mater. Technol.* **2020**, *5*, 1901030.
- [191] Y. Katsuyama, A. Kudo, H. Kobayashi, J. Han, M. Chen, I. Honma, R. B. Kaner, 'A 3D-Printed, Freestanding Carbon Lattice for Sodium Ion Batteries', *Small* **2022**, *18*, 2202277.
- [192] K. Narita, M. A. Citrin, H. Yang, X. Xia, J. R. Greer, '3D Architected Carbon Electrodes for Energy Storage', *Advanced Energy Materials* **2021**, *11*, 2002637.
- [193] S. Kwon, G. Kim, H. Lim, J. Kim, K.-B. Choi, J. Lee, 'High performance microsupercapacitors based on a nano-micro hierarchical carbon electrode by direct laser writing', *Appl. Phys. Lett.* **2018**, *113*, 243901.
- [194] S. Lochmann, J. Grothe, K. Eckhardt, D. Leistenschneider, L. Borchardt, S. Kaskel, 'Nanoimprint lithography of nanoporous carbon materials for micro-supercapacitor architectures', *Nanoscale* **2018**, *10*, 10109–10115.
- [195] J. Y. Pan, B. Rezaei, T. A. Anhøj, N. B. Larsen, S. S. Keller, 'Hybrid microfabrication of 3D pyrolytic carbon electrodes by photolithography and additive manufacturing', *Micro and Nano Engineering* **2022**, *15*, 100124.
- [196] Q. Cao, M. Shin, N. V. Lavrik, B. J. Venton, '3D-Printed Carbon Nanoelectrodes for In Vivo Neurotransmitter Sensing', *Nano Lett.* **2020**, *20*, 6831–6836.
- [197] C. Yang, Q. Cao, P. Puthongkham, S. T. Lee, M. Ganesana, N. V. Lavrik, B. J. Venton, '3D-Printed Carbon Electrodes for Neurotransmitter Detection', *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14255–14259.
- [198] Y. Shao, C. Guizani, P. Grosseau, D. Chaussy, D. Beneventi, 'Use of lignocellulosic materials and 3D printing for the development of structured monolithic carbon materials', *Composites Part B: Engineering* **2018**, *149*, 206–215.
- [199] J. Roman, W. Neri, V. Fierro, A. Celzard, A. Bentaleb, I. Ly, J. Zhong, A. Derré, P. Poulin, 'Lignin-graphene oxide inks for 3D printing of graphitic materials with tunable density', *Nano Today* **2020**, *33*, 100881.
- [200] R. Llamas-Unzueta, J. A. Menéndez, M. Suárez, A. Fernández, M. A. Montes-Morán, 'From whey robocasting to custom 3D porous carbons', *Additive Manufacturing* **2022**, *59*, 103083.
- [201] X. Zhou, C. Liu, 'Three-dimensional printing of porous carbon structures with tailorable pore sizes', *Catalysis Today* **2018**, *347*, 2–9.
- [202] M. Idrees, S. Ahmed, Z. Mohammed, N. S. Korivi, V. Rangari, '3D printed supercapacitor using porous carbon derived from packaging waste', *Additive Manufacturing* **2020**, *36*, 101525.
- [203] J. Yuan, X. Lei, C. Yi, H. Jiang, F. Liu, G. J. Cheng, '3D-printed hierarchical porous cellulose/alginate/carbon black hydrogel for high-efficiency solar steam generation', *Chemical Engineering Journal* **2022**, *430*, 132765.
- [204] X. Pei, M. Zhao, R. Li, H. Lu, R. Yu, Z. Xu, D. Li, Y. Tang, W. Xing, 'Porous network carbon nanotubes/chitosan 3D printed composites based on ball milling for electromagnetic shielding', *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2021**, *145*, 106363.
- [205] B. Chen, Y. Jiang, X. Tang, Y. Pan, S. Hu, 'Fully Packaged Carbon Nanotube Supercapacitors by Direct Ink Writing on Flexible Substrates', *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 28433–28440.

- [206] J. P. Llinas, M. A. Hekmaty, A. A. Talin, F. Léonard, 'Origami Terahertz Detectors Realized by Inkjet Printing of Carbon Nanotube Inks', *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 2920–2927.
- [207] S. Lu, J. Zheng, J. A. Cardenas, N. X. Williams, Y.-C. Lin, A. D. Franklin, 'Uniform and Stable Aerosol Jet Printing of Carbon Nanotube Thin-Film Transistors by Ink Temperature Control', *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 43083–43089.
- [208] R. S. Singh, K. Takagi, T. Aoki, J. H. Moon, Y. Neo, F. Iwata, H. Mimura, D. Moraru, 'Precise Deposition of Carbon Nanotube Bundles by Inkjet-Printing on a CMOS-Compatible Platform', *Materials* **2022**, *15*, 4935.
- [209] Y. Zhang, Y. Song, Y. Shi, Y. Wang, X. Wang, X. Shi, C. Tang, J. Liu, G. Wang, Q. Tan, L. Li, 'High-Performance All-solid-state microsupercapacitors from 3D printing Structure-engineered Graphene-Carbon sphere electrodes', *Applied Surface Science* **2022**, *597*, 153730.
- [210] S. D. Lacey, D. J. Kirsch, Y. Li, J. T. Morgenstern, B. C. Zarket, Y. Yao, J. Dai, L. Q. Garcia, B. Liu, T. Gao, S. Xu, S. R. Raghavan, J. W. Connell, Y. Lin, L. Hu, 'Extrusion-Based 3D Printing of Hierarchically Porous Advanced Battery Electrodes', *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705651.
- [211] Y. Qiao, Y. Liu, C. Chen, H. Xie, Y. Yao, S. He, W. Ping, B. Liu, L. Hu, '3D-Printed Graphene Oxide Framework with Thermal Shock Synthesized Nanoparticles for Li-CO<sub>2</sub> Batteries', *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1805899.
- [212] S. Han, N. Li, Y. Song, L. Chen, C. Liu, M. Xi, X. Yu, Y. Qin, T. Xu, C. Ma, S. Zhang, Z. Wang, 'E-beam direct synthesis of macroscopic thick 3D porous graphene films', *Carbon* **2021**, *182*, 393–403.
- [213] J. B. In, B. Hsia, J.-H. Yoo, S. Hyun, C. Carraro, R. Maboudian, C. P. Grigoropoulos, 'Facile fabrication of flexible all solid-state micro-supercapacitor by direct laser writing of porous carbon in polyimide', *Carbon* **2015**, *83*, 144–151.
- [214] X. Yu, N. Li, S. Zhang, C. Liu, L. Chen, S. Han, Y. Song, M. Han, Z. Wang, 'Ultra-thick 3D graphene frameworks with hierarchical pores for high-performance flexible micro-supercapacitors', *Journal of Power Sources* **2020**, *478*, 229075.

Chapitre 2. Impression  
3D de carbone poreux  
à partir de tanins



## II/ 1. Introduction

Depuis des décennies, il est possible de contrôler la texture et la chimie de surface de carbones poreux de manière à optimiser leurs propriétés pour des applications spécifiques.<sup>[1-3]</sup> Étonnamment, la conception de carbones poreux ayant une architecture complexe à l'échelle macroscopique, par des techniques conventionnelles (monolithes obtenus par extrusion, feutres, etc.) fait encore face à un certain nombre de limitations. En les contournant, la fabrication additive permet d'obtenir des carbones 3D poreux à partir de différents précurseurs. Dans une démarche de développement durable et pour pallier les faibles rendements en carbone de la majorité des précurseurs pétro-sourcés,<sup>[4]</sup> l'utilisation de composés aromatiques issus de la biomasse (cellulose, lignine, lactosérum, etc.)<sup>[5-8]</sup> est devenue une nécessité, et même une aubaine pour le développement de nouveaux matériaux.

La méthode la plus simple à mettre en œuvre, et la plus employée pour obtenir des monolithes carbonés poreux, est l'impression directe d'encre (DIW). Cette technique permet de travailler à partir d'encres très concentrées et par conséquent, d'obtenir des rendements à la pyrolyse élevés. Bien que le potentiel de cette technique et des structures obtenues jusqu'alors soient intéressants, les limitations de résolution de la DIW (dépendant de la buse de dépôt, généralement une centaine de micromètres de diamètre) peuvent devenir un frein au développement des carbones 3D pour certaines applications. Parmi les nombreuses technologies de fabrication additive, la stéréolithographie laser (SLA) est une méthode polyvalente et précise permettant d'imprimer des pièces complexes avec une haute résolution (jusqu'à 10  $\mu\text{m}$ ), un temps d'impression relativement rapide et des post-traitements simples.

Pour répondre aux problématiques de développement durable, d'une part, mais aussi au contrôle de la morphologie et des propriétés des architectures carbonées, l'objectif est ici de formuler une résine photosensible à base de tanins condensés, un excellent précurseur de carbone<sup>[9]</sup> jusqu'alors jamais employé en stéréolithographie, et de liant organique, permettant d'obtenir, après impression et pyrolyse, des architectures carbonées poreuses complexes.

Afin de mieux définir la relation entre formulation de la résine, structure et performances des carbones, les effets de la quantité de tanin, de la formulation photoréactive de type acrylate et du type de précurseur biosourcé sur les propriétés texturales, structurales, physiques et chimiques des carbones ont été étudiés avec attention. Les différentes méthodes et techniques d'analyse utilisées dans la suite de ce manuscrit sont détaillées en Annexe 1, « Techniques de caractérisations ».

## II/ 2. Les tanins comme précurseurs de carbone

### II/ 2.1. Généralités

Les tanins sont des métabolites polyphénoliques disponibles, en proportions variables, dans le cytoplasme de toutes les cellules végétales et, selon les espèces, préférentiellement dans certaines zones (écorce, feuilles, noix, etc).<sup>[10,11]</sup> Ils jouent, dans le règne végétal, un rôle majeur dans la protection contre les insectes, les champignons ou certains herbivores.<sup>[12]</sup> Utilisés par l'Homme depuis le Moyen-Âge pour le tannage du cuir ou pour la vinification,<sup>[13]</sup> les tanins sont aussi employés comme ingrédients pour colles pour le bois,<sup>[14]</sup> pour mousses rigides pour l'isolation,<sup>[15,16]</sup> en compléments alimentaires<sup>[17]</sup> ou encore comme ingrédients cosmétiques.<sup>[18]</sup> Parmi les différentes techniques appliquées à l'extraction des tanins à l'échelle industrielle, le lessivage à l'eau reste la méthode la plus simple, la plus efficace et la plus économique à ce jour. Les tanins sont tout d'abord extraits des végétaux par de l'eau (ou une solution alcaline diluée, type bisulfite de sodium) entre 60 et 70 °C dans un système autoclave à contre-courant. La solution obtenue est ensuite concentrée puis séchée par atomisation (*spray-drying*), permettant d'obtenir une poudre marron rougeâtre.<sup>[19,20]</sup> Selon leur nature chimique, les tanins sont dits hydrolysables, condensés ou complexes.<sup>[21]</sup>

#### II/ 2.1.1. Les tanins condensés

Les tanins condensés sont constitués d'unités flavonoïdes, elles-mêmes composées d'un hétérocycle reliant deux cycles phénoliques, appelés anneaux A et B. Selon la présence ou l'absence de fonction hydroxyle en positions 5 (anneau phloroglucinol ou résorcinol, respectivement) et 5' (pyrogallol ou catéchol, respectivement), les deux anneaux présentent des réactivités différentes conduisant à la formation de quatre unités monoflavonoïdes principales.<sup>[22]</sup> Celles-ci sont représentées en Figure 2.1.

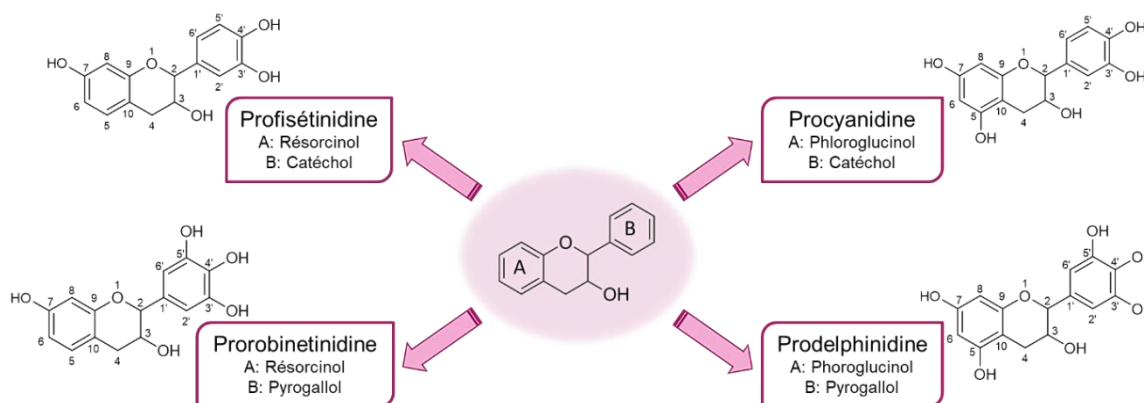
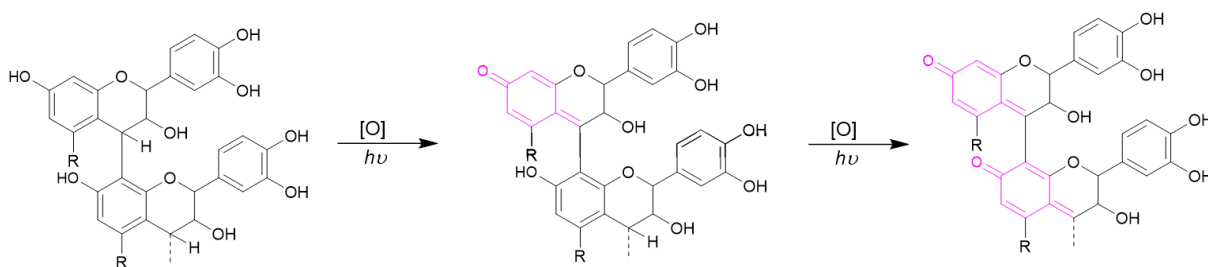


Figure 2.1. Principales unités flavonoïdes des tanins condensés.

Avec généralement plus de 70 % de polyflavonoïdes dans les extraits secs de tanins industriels, les proportions des unités principales diffèrent selon les essences dont ils sont extraits.<sup>[23]</sup> Le type de connexion entre les unités flavonoïdes et leur réactivité avec d'autres molécules dépendent de la nature des anneaux. En effet, le caractère nucléophile des positions 6 et 8 de l'anneau A favorise, par autocondensation catalytique,<sup>[24]</sup> la formation de liaisons interflavonoïdes 4,6 (pour les unités profisetinidines et prorobinetinidines) ou 4,8 (pour les unités procyanidines et prodelfphinidines), produisant des oligomères de deux à une dizaine d'unités monoflavonoïdes.<sup>[25]</sup> Cette réactivité importante, semblable à celle de phénols issus de ressources pétrolières,<sup>[26]</sup> permet aussi aux tanins de polymériser en présence d'aldéhydes (formaldéhyde, glyoxal), d'amines (particulièrement l'hexamine) ou de composés furaniques (notamment l'alcool furfurylique), et de produire des matériaux biosourcés à haute valeur ajoutée (colle, mousses, etc.).<sup>[14,27,28]</sup>

### II/ 2.1.2. Réactivité sous UV

Comme toute espèce phénolique, les tanins ont des propriétés antioxydantes et agissent comme inhibiteur de radicaux.<sup>[29,30]</sup> Typiquement, en présence de radicaux, un transfert d'hydrogène du phénol à l'espèce radicalaire réactive conduit à une espèce radicalaire phénoxy, moins réactive. Il a été observé que, sous action de la lumière (illumination directe ou indirecte) et en présence d'oxygène, les tanins piègent les radicaux et forment, par délocalisation des radicaux formés en C4, une structure quinone conjuguée (Figure 2.2). Ce phénomène, conduisant parfois à un effet bathochrome, prend le nom de « *reddening* » (littéralement rougissement).<sup>[31]</sup>



**Figure 2.2.** Mécanisme de formation de chromophore quinone à partir de tanins [Adapté de <sup>[31]</sup>].

De même, il a été démontré qu'en conditions non oxydantes, certains monoflavonoïdes subissent une isomérisation cis-trans. Cette épimérisation peut se faire via plusieurs mécanismes impliquant une rupture de la liaison C-O du pyrane (Figure A2.1). La nature de l'intermédiaire résulte en une fermeture suffisamment lente pour permettre la rotation des liaisons, mais trop rapide pour permettre une réaction avec un nucléophile.<sup>[32,33]</sup>

## II/ 2.2. Synthèse de carbones poreux

Les tanins conduisent à un excellent rendement à la pyrolyse d'environ 50 % en masse, et se sont donc montrés pertinents pour le développement de matériaux en carbone. Les matériaux dérivés de tanins (sous la forme de mousses,<sup>[34]</sup> de gels,<sup>[35,36]</sup> ou de polyHIPEs<sup>[37]</sup>) résultent, après traitement thermique, en un carbone dur, non graphitisable (en l'absence de catalyseur), présentant des propriétés physiques et chimiques intéressantes.<sup>[9]</sup>

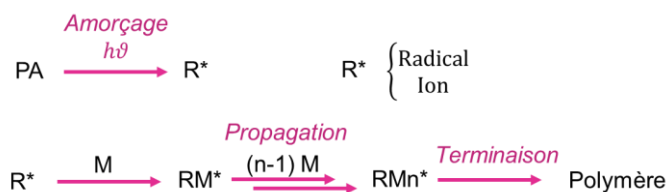
## II/ 3 Des tanins aux carbones poreux par stéréolithographie

### II/ 3.1. Résines photosensibles biosourcées

Comme introduit en section 1.2.2.7, les résines photosensibles pour la stéréolithographie sont généralement composées de photoamorceurs radicalaires absorbant autour de la longueur d'onde d'irradiation (405 nm dans le cas de notre imprimante, une SLA J28 de DWS), de monomères fonctionnels acrylates (généralement di-, tri- et tétra-fonctionnels) de type aliphatique et oligomère aromatique, de diluants réactifs et d'éventuels additifs (stabilisants, plastifiants, absorbeurs UV, etc.) en proportions variables.

#### II/ 3.1.1. Polymérisation radicalaire des acrylates

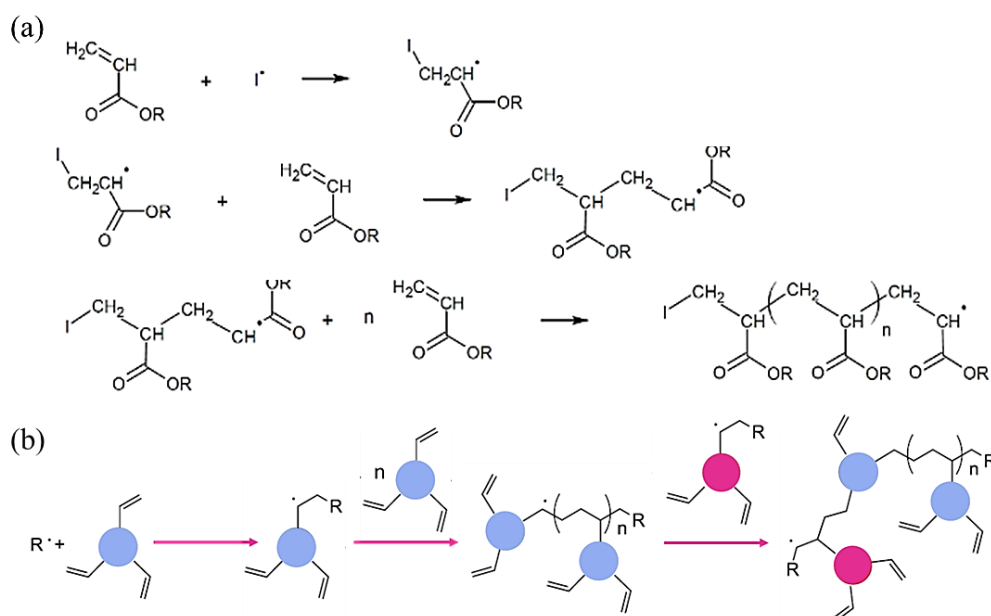
Le processus de polymérisation, généralement décrit par trois étapes (amorçage, propagation et terminaison), permet d'obtenir, à partir de la polymérisation de monomères en présence d'un amorceur (Figure 2.4), un matériau de structure généralement tridimensionnelle. Une réaction de photopolymérisation est, par définition, une réaction de polymérisation en chaîne, dont l'étape d'amorçage est de nature photonique (UV, flux d'électron ou rayonnement gamma). La nature des espèces réactives produites lors de l'amorçage et des monomères en présence détermine celle de la polymérisation induite. Cette dernière pourra être radicalaire, ionique ou se faire selon un mécanisme de polyaddition.<sup>[38-41]</sup> Dans le cadre de ce mémoire, seule la polymérisation radicalaire, généralement utilisée en stéréolithographie à 405 nm, sera abordée.



**Figure 2.4.** Les différentes étapes d'une photopolymérisation.



La polymérisation radicalaire concerne principalement les monomères comportant des insaturations de type acrylate, méthacrylate, allylique ou vinylique (par ordre de réactivité décroissant).<sup>[42,43]</sup> Selon le photoamorceur intégré dans la formulation, l'étape d'amorçage peut se faire selon deux mécanismes distincts : le mécanisme de type I, générant uniquement des radicaux par rupture homolytique (caractéristique des photoamorceurs de type cétone aromatique, éther de benzoïne ou cétal benzylique, dits type Norrish I)<sup>[44]</sup> ou le mécanisme de type II, générant des radicaux et des ions par un processus bimoléculaire (typique des dérivés benzophénone ou thioxantone, dits Norrish II).<sup>[45-47]</sup> Ces mécanismes sont détaillés en Annexe 2. Le radical ainsi formé réagit avec le monomère acrylate par l'attaque du carbone le moins substitué. Ce radical va pouvoir ensuite réagir avec un second monomère et poursuivre la réaction (Figure 2.5a). Cette réaction exothermique très rapide résulte, grâce à de nombreux réarrangements et transferts de chaînes inter et intramoléculaires, en la formation de réseaux de polymère de très haute masse moléculaire (Figure 2.5b).<sup>[48]</sup>



**Figure 2.5.** (a) Mécanisme de polymérisation d'un acrylate ;<sup>[49,50]</sup> (b) Principe de la constitution d'un réseau acrylate macro-réticulé [Adapté de <sup>[116]</sup>].

La technique de photopolymérisation radicalaire présente de nombreux avantages : un temps de réticulation très court (jusqu'à quelques secondes), une faible demande énergétique (comparée à une réticulation thermique nécessitant souvent des températures élevées), une utilisation à température ambiante de lampes (ou de lasers) aujourd'hui très compactes et, enfin, une création moindre (voire nulle) de composés organiques volatils. Néanmoins, cette polymérisation reste extrêmement sensible à l'oxygène, inhibant la réaction de polymérisation par réaction avec les radicaux libres.<sup>[43]</sup>

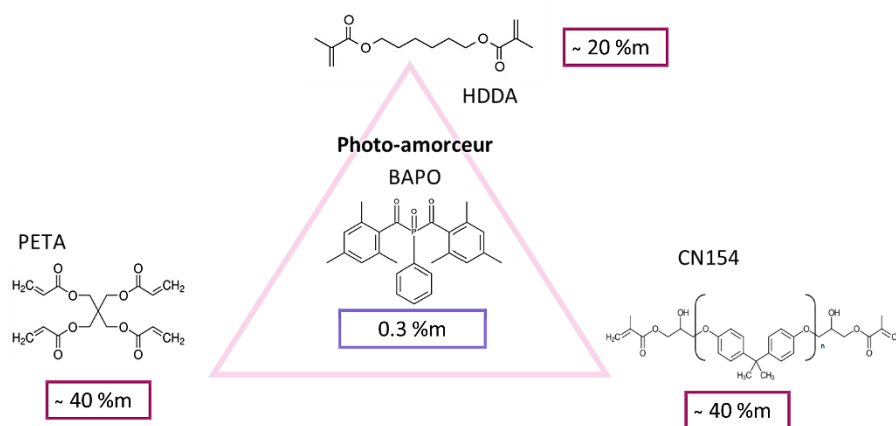
### II/ 3.1.2. Formulation

Tandis que de nombreux travaux font objet de l'utilisation de résines commerciales,<sup>[51–53]</sup> il a été préféré, dans le cadre de ces travaux, l'utilisation d'une résine formulée à partir de composants simples rentrant généralement dans la formulation plus complexe de résines commerciales. Cela permet à la fois de s'affranchir d'éventuels risques d'incompatibilité entre un composant inconnu de la résine (dont la déformulation serait trop complexe) et les précurseurs biosourcés, mais aussi de faciliter la compréhension des effets de chaque composant sur les propriétés physiques et chimiques des matériaux ainsi obtenus.

La résine photosensible acrylate, formulée suivant les conseils des équipes de N3xtDimension de Sartomer France (Groupe Arkema), est un mélange ternaire de :

- ⊗ 39.9 %m de pentaerythritol tetraacrylate (PETA, SR295)
- ⊗ 39.9 %m de 4,4'-isopropylidenediphenol (CN154 CG), un oligomère dérivé du bisphénol-A
- ⊗ 19.9 %m d'hexanediol diacrylate (HDDA, SR238) en tant que diluant réactif.

auquel est ajouté 0.3 %m de Bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine oxide (BAPO), un amorceur radicalaire absorbant à 405 nm (Figure 2.6).<sup>[54]</sup>



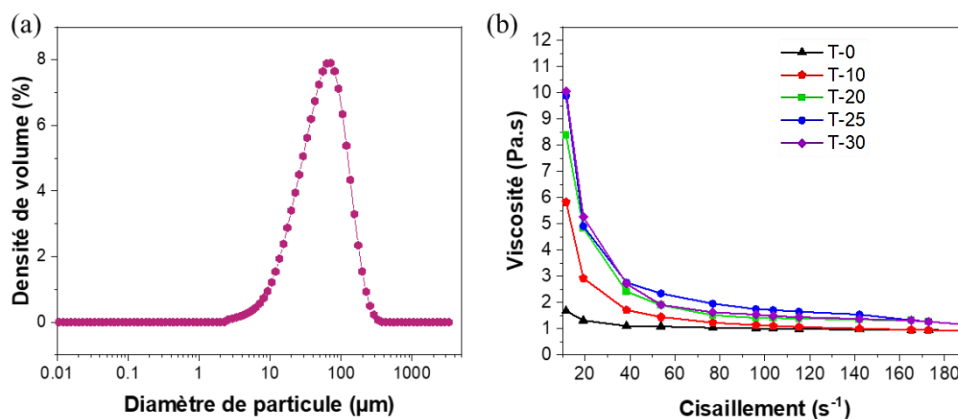
**Figure 2.6.** Composants de notre résine photosensible acrylate.

Les différents composants sont alors homogénéisés à l'aide d'une sonotrode pendant 20 minutes, puis une quantité définie de tanins de mimosa, en tant que précurseur biosourcé, est ajoutée. Le tout est vigoureusement mélangé pendant 10 minutes afin d'obtenir un mélange visuellement homogène. Les résines photopolymérisables ainsi formulées ont ensuite été caractérisées en termes de propriétés physico-chimiques et thermiques en vue d'être appliquées à l'impression par stéréolithographie de structures à haut rendement à la pyrolyse.

### II/ 3.1.3. Caractérisations rhéologiques

En stéréolithographie, la viscosité de la résine photosensible est un paramètre crucial. Dans la plupart des cas, une viscosité inférieure à 3 Pa·s (à la température d'impression et à un cisaillement d'environ 100 s<sup>-1</sup>, généralement atteint sous l'action de la plateforme d'impression) est souhaitée pour favoriser l'écoulement et l'auto-nivellement de la résine dans le bac d'impression.<sup>[55,56]</sup> Ayant pour but d'obtenir un bon rendement à la pyrolyse, la quantité de tanins ajoutée aux liants organiques photopolymérisables doit être la plus importante possible. Néanmoins, à des quantités de particules supérieures à 30 % massique, les résines se présentent sous la forme d'une pâte ne pouvant donc pas être utilisée dans l'imprimante. En effet, les tanins de mimosa, particulièrement hydrophiles, ne sont pas solubles dans la résine acrylate et sont alors dispersés sous la forme de particules solides ( $d_{50} = 54.5 \mu\text{m}$ , Figure 2.7a), ce qui contribue à une augmentation notable de la viscosité.

La viscosité des résines acrylates-tanins ayant une teneur en tanins comprise entre 0 et 30 % en masse (notés T-0, T-10, T-20, T-25 et T-30) a donc été déterminée (voir Annexe 1) en fonction du taux de cisaillement pour des valeurs comprises entre 10 et 200 s<sup>-1</sup> (Figure 2.7b).



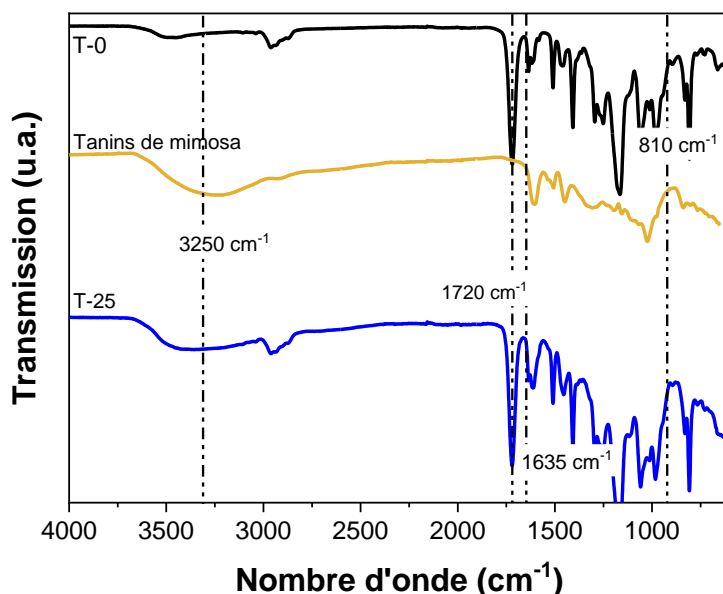
**Figure 2.7.** (a) Distribution granulométrique en volume de la poudre de tanins de mimosa ; (b) Viscosité en fonction du cisaillement des résines acrylates contenant différentes fractions massiques de tanins (de 0 % pour T-0 à 30 % pour T-30).

Ce comportement, typique des suspensions fortement chargées, s'explique par des interactions inter-particulaires variables, ainsi qu'à des interactions entre les particules et le fluide sous contrainte.<sup>[58-61]</sup> En effet, lorsque la contrainte de cisaillement augmente, les chaînes acrylates deviennent plus mobiles et la friction entre les particules de tanin diminue et, d'un point de vue macroscopique, la viscosité diminue.

Finalement, grâce à la viscosité initiale de la résine acrylate, la suspension de particules de tanin reste stable pendant plusieurs jours (voire semaines à température ambiante).

### II/ 3.1.4. Caractérisations chimiques et cinétiques

La structure chimique des suspensions acrylates-tanins a premièrement été étudiée par spectroscopie FT-IR (voir Annexe 1). Les spectres de la poudre de tanin de mimosa, de la résine acrylate T-0 et de la résine T-25 sont présentés en Figure 2.8.



**Figure 2.8.** Spectres FT-IR des résines T-0, T-25 non polymérisées et de la poudre de tanin de mimosa.

Le spectre de la résine acrylate T-0 révèle des bandes caractéristiques typiques des formulations (meth)acrylates photosensibles, dont les bandes à  $2920\text{ cm}^{-1}$  (élongation asymétrique du groupement C-H),  $1720\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ , groupement ester),  $1635\text{ cm}^{-1}$  (vibration d'élongation des liaisons C=C du groupement vinyle),  $1180\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-O-C}}$  ester) et à  $810\text{ cm}^{-1}$  (flexion hors plan des liaisons C-H du groupe vinyle).<sup>[62,63]</sup>

Les bandes liées à l'élongation du groupement -OH des composés phénoliques sont associées à l'oligomère CN154CG. Le spectre infrarouge des particules de tanin met en évidence les bandes caractéristiques des polyflavonoïdes avec une large bande à  $3250\text{ cm}^{-1}$ , de multiples signaux liés aux vibrations des aromatiques (principalement C=C-C à  $1605$  et  $1510\text{ cm}^{-1}$ ) et une forte bande autour de  $1020\text{ cm}^{-1}$  attribuée à l'étirement des liaisons C-O des groupes méthoxy.<sup>[64]</sup>

Les bandes caractéristiques de chaque composant acrylate et tanin restent distinctes sur les spectres des résines contenant des tanins et permettent ainsi de réaliser un suivi cinétique par FT-IR.

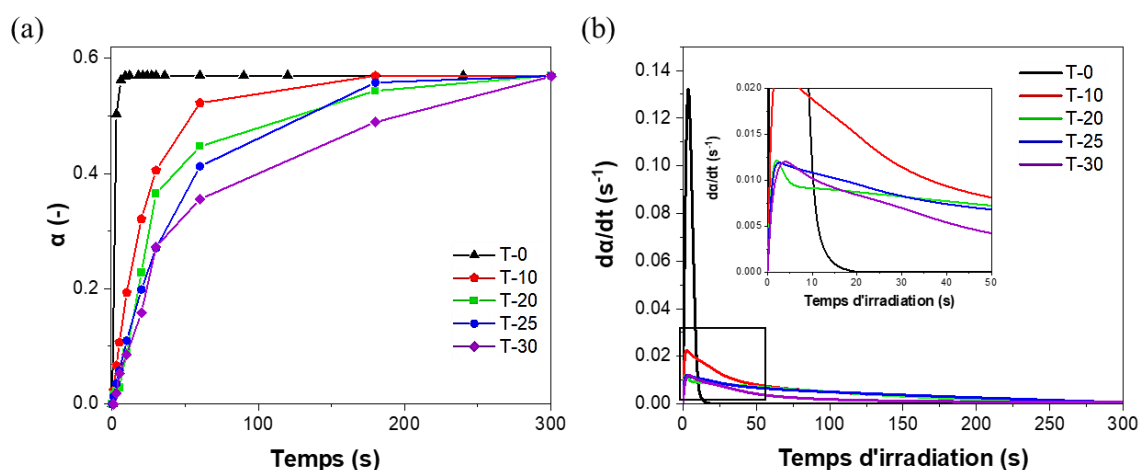
Ainsi, la réactivité des résines photosensibles a été évaluée par suivi de la bande C=C des fragments acrylates (à  $1635\text{ cm}^{-1}$ , le suivi pouvant se faire de manière identique avec la bande à  $810\text{ cm}^{-1}$ ) [65] après différents temps d'irradiation dans un four de polymérisation UV (405 nm).

Le degré de conversion de la double liaison ( $\alpha$ ) a été déterminé à partir des spectres IR suivant l'équation (2.1) :

$$\alpha = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad (2.1)$$

avec  $A_t$  l'absorbance de la fonction réactive au temps  $t$ .

La vitesse apparente de polymérisation,  $da/dt$ , a ensuite été calculée comme la différentielle du degré de conversion par rapport au temps. Les courbes de cinétique obtenues sont présentées en Figure 2.9



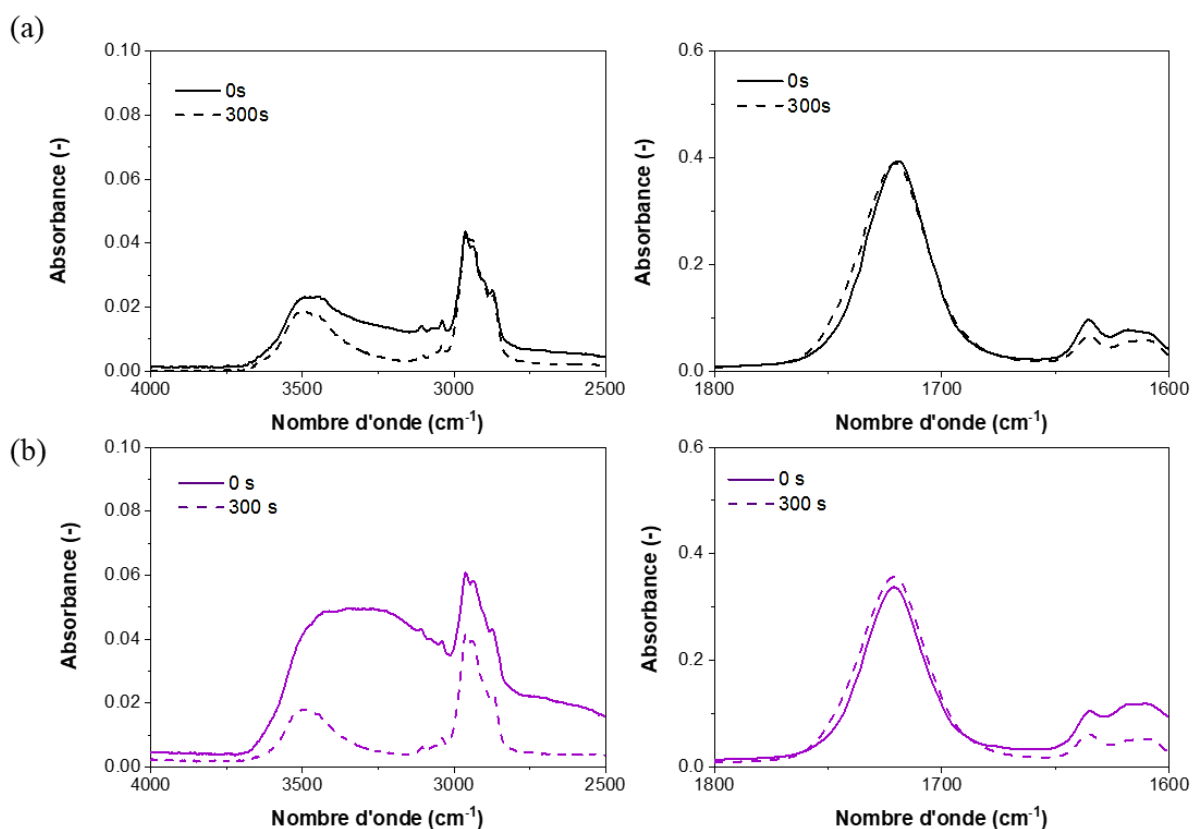
**Figure 2.9.** (a) Conversion ( $\alpha$ ) des doubles liaisons C=C ; (b) Vitesse de polymérisation des résines T-0 à T-30 en fonction du temps avec un zoom sur la zone encadrée.

Après 3 secondes d'irradiation, la résine acrylate T-0 atteint une conversion de plus de 55 % puis atteint très rapidement un plateau, à environ 57 %, correspondant à la conversion critique du système en présence d'oxygène.

L'ajout de tanins dans la résine photosensible conduit à une diminution de la vitesse de polymérisation et, par conséquent, à une conversion réduite à 3s (entre 1 et 6 %). Un temps d'induction de quelques secondes est observé pour la résine T-30, alors que celui-ci est indécélable à l'échelle des mesures pour les autres résines chargées en tanins.

Il reste intéressant de noter que la conversion atteinte après 300s d'irradiation reste sensiblement identique pour toutes les résines. La diminution de vitesse de polymérisation peut non seulement être attribuée aux motifs aromatiques des flavonoïdes (absorbant, bien que faiblement, à 405 nm, voir Figure A2.7, Annexe 2.) mais aussi, et surtout, au phénomène de rougissement des tanins de mimosa observé lors du suivi des bandes caractéristiques des composés par FT-IR.

En effet, sur les spectres des résines contenant des tanins, une atténuation de la bande à  $3250\text{ cm}^{-1}$  et une augmentation de la bande à  $1720\text{ cm}^{-1}$  sont observées simultanément avec l'augmentation du temps d'irradiation, alors qu'aucun changement significatif n'a pu être observé sur le spectre de la résine T-0 (Figure 2.10).



**Figure 2.10.** Illustration du phénomène de rougissement par suivi FT-IR des bandes à  $3250\text{ cm}^{-1}$  (élongation -OH) et à  $1720\text{ cm}^{-1}$  (élongation C=O) de (a) la résine T-0 et (b) de la résine T-30.

Ces effets d'absorption de la lumière et d'inhibition de la polymérisation peuvent s'avérer intéressants pour les performances d'impression. En effet, il est d'usage d'intégrer aux formulations photosensibles un composé, nommé photo-inhibiteur, dont le rôle est de définir des zones d'inhibition de la polymérisation afin de contrôler l'épaisseur de couche réticulée, et, par conséquent, la précision d'impression. Les tanins semblent pouvoir jouer ce rôle.

### II/ 3.1.5. Performances d'impression

Le modèle dit de Jacobs<sup>[66]</sup> est un modèle fondamental pour la stéréolithographie permettant de déterminer l'énergie nécessaire à apporter au système photosensible ( $E_c$ ,  $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) pour que la résine atteigne son point de gel (transition de l'état liquide à solide). Cette énergie, présentée en équation (2.3), est dérivée de la loi de Beer-Lambert (équation (2.2)), et est contrôlée par la puissance du laser ( $P_L$ ,  $\text{W}$ ), le diamètre de la source lumineuse ( $W_0$ ,  $\mu\text{m}$ ), la vitesse de balayage du laser ( $V_s$ ,  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ainsi que la profondeur de pénétration de la lumière ( $D_p$ ,  $\mu\text{m}$ ), définie comme la profondeur de résine pour laquelle l'irradiance  $I$  ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ) est équivalente à environ 37 % ( $1/e$  avec  $\ln(e)=1$ ) de l'irradiance à la surface de la résine,  $I_0$ .<sup>[67]</sup>

$$I(x, y, z) = I(x, y, 0) \cdot \exp(-2,3 \cdot \varepsilon \cdot [PI]_0 \cdot z) = I(x, y, 0) \cdot \exp\left(-\frac{z}{D_p}\right) \quad (2.2)$$

avec  $\varepsilon$ , le coefficient d'extinction molaire de la résine ( $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ) et  $[PI]_0$ , la concentration initiale en photoamorceur ( $\text{molL}^{-1}$ ).

$$E(y, z) = \int I dt = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{0.5} \cdot \frac{P_L}{W_0 \cdot V_s} \cdot \exp\left(-\frac{z}{D_p} - \frac{2y^2}{W_0^2}\right) \quad (2.3)$$

Des relations semi-empiriques simplifiées (appelées « *Working Curves* ») dérivées de ces équations mettent ainsi en relation l'épaisseur de couche solidifiée après irradiation,  $C_d$  ( $\mu\text{m}$ ),  $D_p$ ,  $E_c$  et l'exposition maximale à la surface  $E_{max}$ , ( $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

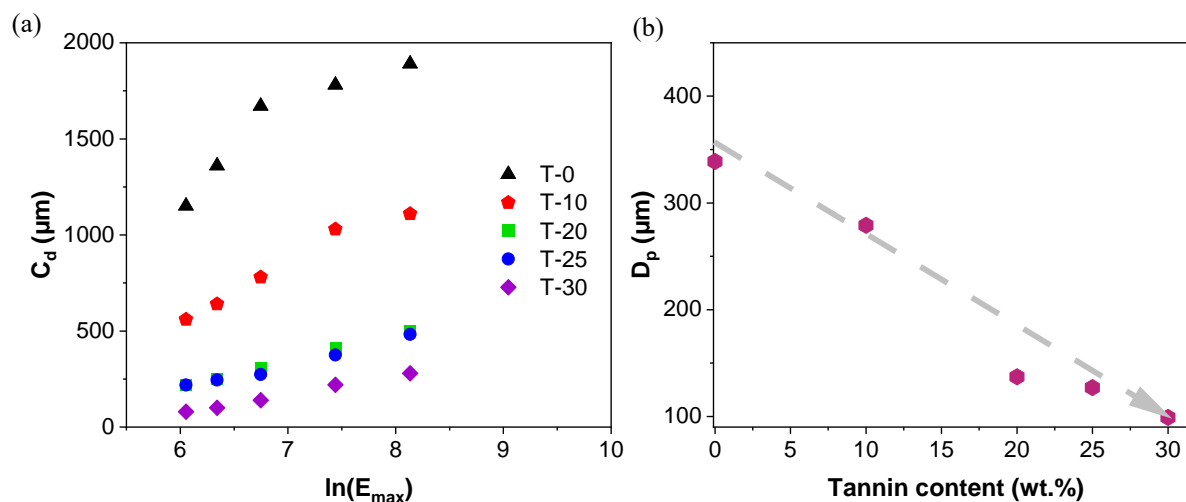
$$C_d = D_p \ln\left(\frac{E_{max}}{E_c}\right) \quad (2.4)$$

$E_{max}$  est déterminée par l'application de l'équation (2.5) :<sup>[66]</sup>

$$E_{max} = \sqrt{\frac{2}{\pi} \frac{P_L}{W_0 \cdot V_s}} \quad (2.5)$$

$D_p$  et  $E_c$  sont caractéristiques d'une résine pour une imprimante donnée. Une imprimante DWS J28 (de type bottom-up) a été utilisée dans le cadre des différentes études présentées dans ce manuscrit. Cette imprimante est équipée d'un laser 405 nm, de puissance 32 mW et de diamètre de faisceau de 17  $\mu\text{m}$  dont la vitesse de balayage peut être ajustée entre 10 et 5000  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  pour un nombre défini de couches (souvent réparti en trois blocs d'impression pour lesquels les vitesses de balayage du laser sont différentes afin d'assurer une bonne adhésion à la plateforme, une bonne tenue mécanique et une bonne résolution). Enfin, l'épaisseur de ces couches est ajustable entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ .

Les paramètres de performance d'impression ont été estimés pour les différentes teneurs en tanins par régression linéaire de  $C_d$  en fonction du logarithme de  $E_{max}$ . Le tracé des *Working Curves* est présenté en Figure 2.11 tandis que les valeurs de la profondeur  $D_p$  et de  $E_c$  sont regroupées en Table 2.1.



**Figure 2.11.** (a) « Working curves » des différentes formulations de résines acrylate-tanins ; (b) Profondeur de pénétration de la lumière ( $D_p$ ) en fonction de la teneur en tanins dans la résine.

**Table 2.1.** Estimation des paramètres du modèle de Jacobs.

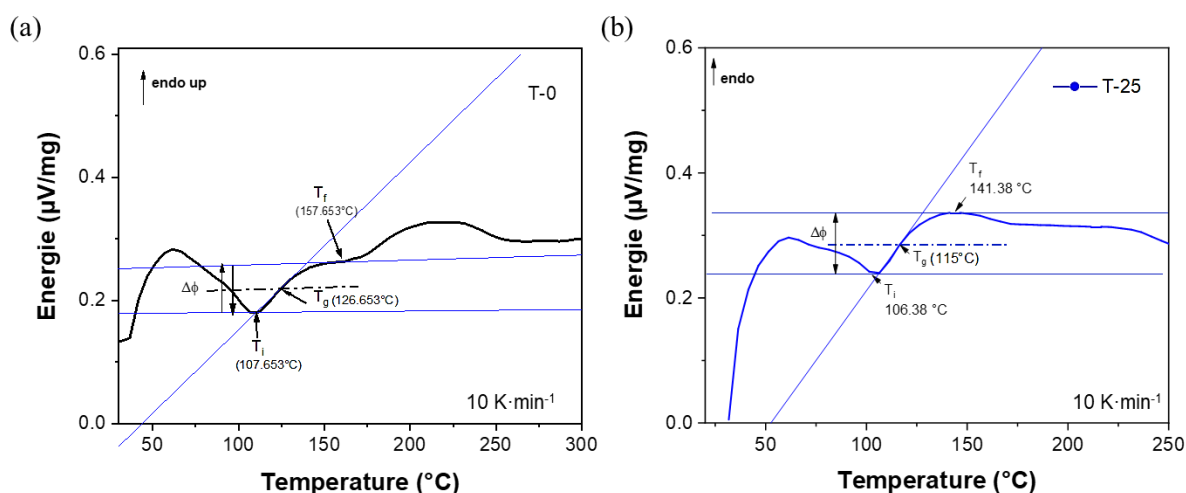
Echantillon	$D_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$E_c$ ( $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
T-0	339	17
T-10	279	94
T-20	137	155
T-25	127	151
T-30	99	351

Comme attendu, la profondeur de polymérisation diminue avec l'augmentation de la quantité de tanins de mimosa dans la résine, avec des valeurs comprises entre  $339 \mu\text{m}$  (pour T-0) à  $99 \mu\text{m}$  (pour T-30). La valeur critique d'exposition ( $E_c$ ), déterminée pour la résine T-0, est relativement faible avec une valeur de  $17 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ , mais reste néanmoins comparable avec les données rapportées dans la littérature.<sup>[68–70]</sup> L'énergie critique d'exposition augmente significativement avec la teneur en tanins avec, par exemple, des valeurs de 67 et  $151 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour T-5 et T-25, respectivement. Les données issues des *Working curves* confirment que les tanins de mimosa peuvent être considérés comme des photo-inhibiteurs, et qu'ils contribuent à une amélioration des performances d'impression.



### II/ 3.1.6. Caractéristiques thermiques

Les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), données caractéristiques des différentes formulations, ont été obtenues par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et estimées par la méthode des tangentes (Figure 2.12). L'ajout de particules de tanin conduit à une diminution de la  $T_g$  de 126 °C, pour la résine T-0, à 115 °C pour la résine T-25. Cette diminution indique généralement des interactions interfaciales répulsives entre la résine et la surface des particules [71–73] ou une augmentation du volume libre près de l'interface charge/matrice.[74] Néanmoins, dans le cas des composites acrylates-tanins, cette diminution indique une augmentation des interactions interfaciales et le déplacement apparent du temps de relaxation du polymère résultant de l'ajout d'une charge élevée de microparticules rigides.[75,76]

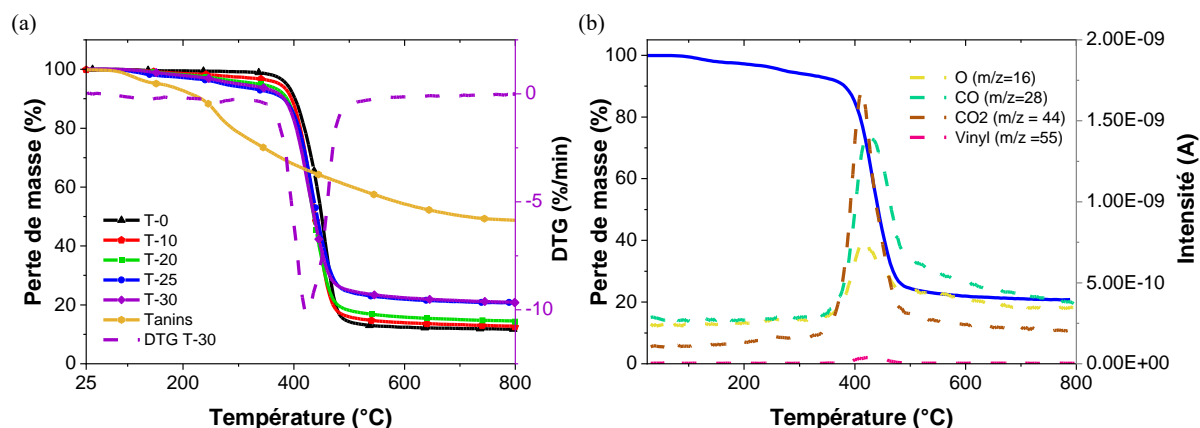


**Figure 2.12.** Détermination de la  $T_g$  par la méthode des tangentes pour les résines (a) T-0 et (b) T-25 (rampe de chauffe de 10K·min<sup>-1</sup>).

Le comportement thermique des différentes résines a ensuite été évalué par analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la spectrométrie de masse (Figure 2.13).

La résine T-0 polymérisée sous UV commence à se dégrader à partir de 320 °C, puis est entièrement dégradée en un résidu carboné à 680 °C avec une perte de masse observée d'environ 85 %. Ces dégradations correspondent à la dépolymérisation des acrylates à haute température, ainsi qu'à la scission radicalaire aléatoire des chaînes acrylates « libres », conduisant à des fragments volatils tels que des dérivés vinyliques ( $m/Z = 55$ , Figure 2.12b), d'éthylène et de méthane.

Le rendement quantitatif de ces composés de faible masse moléculaire dépend de la stabilité des radicaux formés lors de la dépolymérisation, mais aussi des réactions (éliminations de groupements partants ou réarrangements) ayant lieu sur les différentes chaînes.[77,78]



**Figure 2.13.** (a) ATG sous argon des résines acrylates-tanins polymérisées ; la perte de masse des tanins de mimosa est donnée à titre de comparaison. Par souci de clarté, seule la courbe DTG de la résine T-30 est présentée, les autres courbes DTG étant similaires ; (b) ATG de la résine T-25 avec suivi par spectrométrie de masse des espèces formées lors des différentes étapes de dégradation.

En présence de tanins, trois régions de perte de masse peuvent être identifiées. La première région, située entre 30 et 170 °C, avec un pic de DTG autour de 132 °C, correspond à l'évaporation de l'eau présente dans la résine et résultant de la condensation intramoléculaire des groupements hydroxyles des tanins, mais aussi à la formation de petits composés volatils (CO, CO<sub>2</sub>) libérés par la résine (Figure 2.12b). La deuxième région, entre 170 °C et 310 °C, avec un pic DTG autour de 260 °C, correspond principalement à la dégradation des chaînes vinyliques terminales de la résine acrylate.<sup>[79]</sup> Enfin, la décomposition des segments rigides de la résine et la formation de la matière carbonée se produit entre 310 et 680 °C.

Comme souhaité, l'ajout de tanin dans la résine acrylate conduit à une augmentation significative (et linéaire) du rendement à la pyrolyse à 800 °C avec des valeurs de 11.7 % et 20.8 % pour T-0 et T-30, respectivement (Table A2.1, Annexe 2). En outre, pour tous les échantillons, le taux de cendres est resté inférieur à 0.5 % en masse.

Bien que les résines acrylates-tanins présentent une  $T_g$ , une stabilité thermique et une cinétique de polymérisation légèrement inférieures à la résine acrylate seule, l'ajout des particules de tanins permet d'augmenter la précision d'impression par stéréolithographie, mais permet surtout une augmentation significative du rendement à la pyrolyse. Ainsi, il est tout à fait possible et pertinent d'imprimer, par stéréolithographie, des structures à haut rendement carbone à partir de ces résines acrylates-tanins.

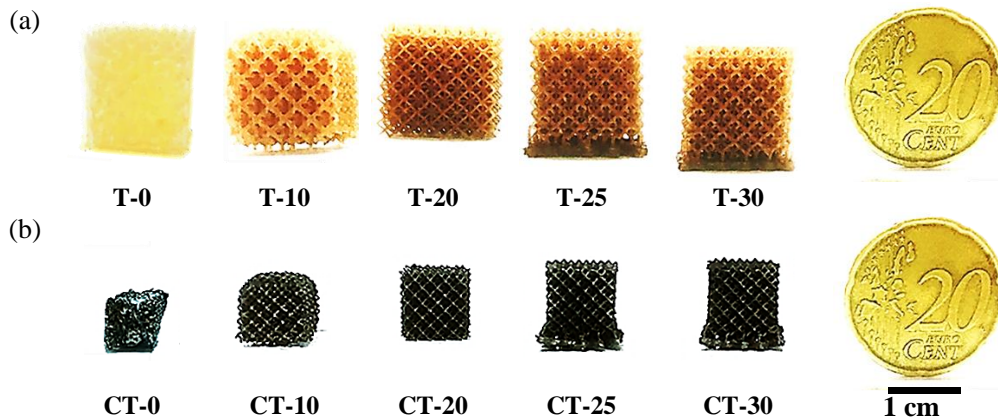
## II/ 3.2. Des composites acrylates-tanins aux carbones 3D

### II/ 3.2.1. Effet du taux de tanins

L'effet de la quantité de tanins (de 0 à 30 % en masse) sur les propriétés des carbones poreux a été étudié à travers la caractérisation structurale, texturale et physique de ces derniers.

#### II/ 3.2.1.1. Morphologie et propriétés chimiques

Différentes structures (cubes de 10 mm d'arête et tétrakaidécaèdres de dimensions extérieures 15.4 mm × 15.4 mm × 15.4 mm et épaisseur de brins de 200 μm, présentés en Figure 2.14) ont tout d'abord été imprimées en couches de 30 μm d'épaisseur à partir des résines T-0 à T-30 étudiées en section 3.1. Ces architectures ont ensuite été pyrolysées à 900 °C sous un flux constant de N<sub>2</sub> (75 mL·min<sup>-1</sup>) selon le programme suivant : une première rampe de 1.5 °C·min<sup>-1</sup> de la température ambiante à 400 °C précède une isotherme de vingt minutes à 400 °C, puis est suivie d'une seconde rampe de 2.5 °C·min<sup>-1</sup> jusqu'à 900 °C, température maintenue pendant une heure. Finalement, le programme de pyrolyse s'est terminé par un refroidissement libre sous N<sub>2</sub> jusqu'à température ambiante. Les carbones ainsi obtenus seront nommés CT-0, CT-10, CT-20, CT-25 et CT-30.



**Figure 2.14.** Tétrakaidécaèdres imprimés par stéréolithographie avec différentes teneurs en tanins augmentant de gauche à droite (de 0 à 30 % en masse) (a) avant et (b) après pyrolyse à 900°C.

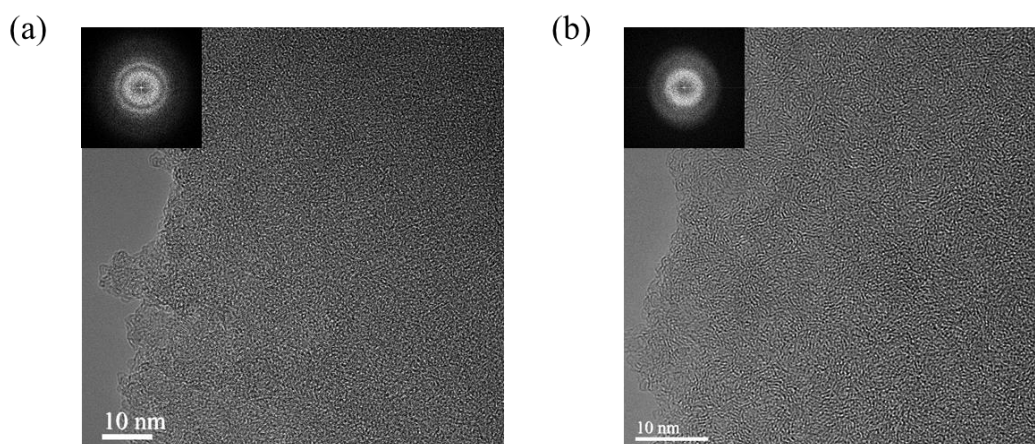
À l'issue de la pyrolyse, et quelle que soit leur architecture, un retrait linéaire de 25 % dans chaque direction a été mesuré pour les structures contenant des tanins ; tandis qu'un retrait de 40 % en *z* et de 30 % dans les directions *x* et *y*, a été obtenu pour les structures imprimées en résine T-0. Ce phénomène de retrait résulte, notamment, de l'évolution de la quantité de matières volatiles lors de la carbonisation. De même, alors qu'elles restent imperceptibles sur les carbones CT-20 à CT-30, une déformation notable peut être observée sur les architectures CT-0.

En effet, lors de la pyrolyse, la matrice acrylate est progressivement chauffée à des températures supérieures à sa température de transition vitreuse (entre 115 et 126 °C selon la quantité de tanins) et entre, par conséquent, dans un état plus flexible, sujet à déformation. Comme les tanins se dégradent moins rapidement que la résine à ces températures, ils permettent la stabilisation de la structure pendant cet état plastique et réduisent ainsi le gauchissement dans les différentes directions.

Les taux de carbone, hydrogène, azote et soufre, mesurés, et d'oxygène estimé par différence, des carbones imprimés en 3D sont rassemblés en Table A2.2. Il est important de noter que pour l'ensemble des carbones obtenus, la teneur en azote est très faible et que l'oxygène est présent en quantité significative. Ces mesures sont en accord avec les compositions de divers carbones dérivés de tanins de mimosa. Néanmoins, compte tenu des incertitudes habituelles sur ce type d'analyse, il est difficile de considérer que les échantillons soient réellement différents en termes de composition et aucune tendance claire n'est observée. Il est donc pertinent de supposer une composition moyenne en C, H, N, S et O d'environ 95, 1.3, 0.3, 0 et 3.4 % en masse, respectivement.

### II/ 3.2.1.2. Propriétés structurales

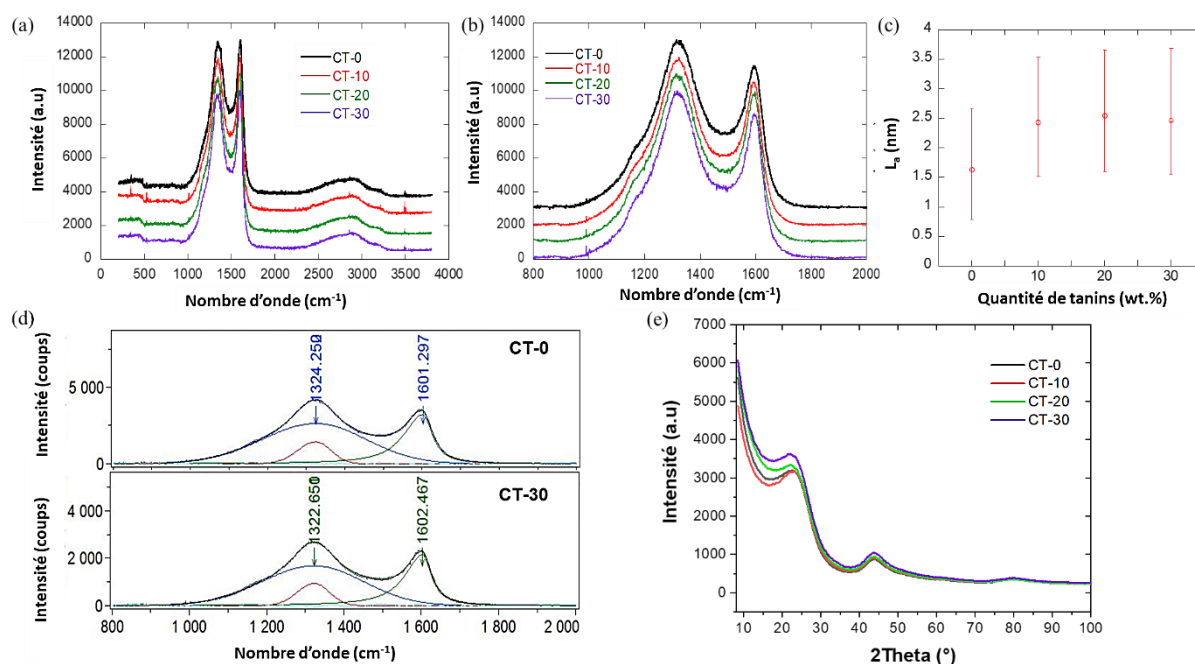
La nanostructure des matériaux carbonés a été évaluée par microscopie électronique en transmission (MET). Comme attendu avec ce type de précurseur phénolique et en l'absence de catalyseur de graphitisation (généralement du nickel),<sup>[9]</sup> une structure hautement désordonnée a été observée pour tous les échantillons (Figure 2.15). Toutefois, les images à haute résolution et la présence d'un halo défini obtenu par transformée de Fourier (FFT) ont révélé l'existence de nano-domaines lamellaires dispersés dans cette matrice désordonnée.



**Figure 2.15.** Images MET à haute résolution de (a) CT-0 et de (b) CT-30.

Ces observations ont été confirmées par les spectres Raman obtenus à 532 nm et à 638 nm, typiques de carbones fortement désordonnés (Figure 2.16a). En effet, au premier ordre, la bande D (dont le maximum se situe autour de  $1350\text{ cm}^{-1}$ ) est très large et présente un épaulement autour de  $1170\text{ cm}^{-1}$ . La bande G, centrée autour de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , est presque aussi large. Les spectres restent très similaires d'une formulation à l'autre, avec une très légère différence pour le carbone dérivé de la résine T-0, présentant une vallée entre les bandes D et G un peu moins profonde.

Finalement, le rapport d'intensité des bandes D/G à 532 nm est très proche de 1 et augmente légèrement de 1.01 à 1.04 pour les échantillons CT-0 et CT-30, respectivement. Compte tenu du caractère très désordonné de ces carbones, cette évolution correspond à une légère augmentation de la taille des domaines cohérents ( $L_a$ ).



**Figure 2.16.** (a) Spectres Raman complets obtenus à une longueur d'onde de 532 nm ; (b) Spectres du premier ordre obtenus à la longueur d'onde de 638 nm. Les spectres ont été volontairement décalés le long de l'axe d'intensité (dont les unités sont arbitraires) ; (c) Taille des domaines cohérents en fonction de la quantité de tanins ajoutée initialement ; (d) Ajustement des spectres obtenus en (b) pour CT-0 et CT-30 selon la méthode détaillée en <sup>[80]</sup> ; (e) Profils DRX des différents carbones.

Les spectres du premier ordre obtenus à 638 nm (Figure 2.16b) montrent, par rapport aux spectres à 532 nm, un déplacement de la bande D vers des nombres d'ondes plus faibles ( $1320\text{ cm}^{-1}$ ) tandis que la bande G reste fixe. Les rapports d'intensité ont également augmenté, mais la tendance observée précédemment reste la même. Les ajustements des spectres des échantillons CT-0 et CT-30 (Figure 2.16d) ont permis de déterminer les demi-largeurs à mi-hauteur de la bande G qui ont diminué de  $59.5\text{ cm}^{-1}$  pour CT-0 à  $55.2\text{ cm}^{-1}$  pour CT-30.<sup>[80]</sup>

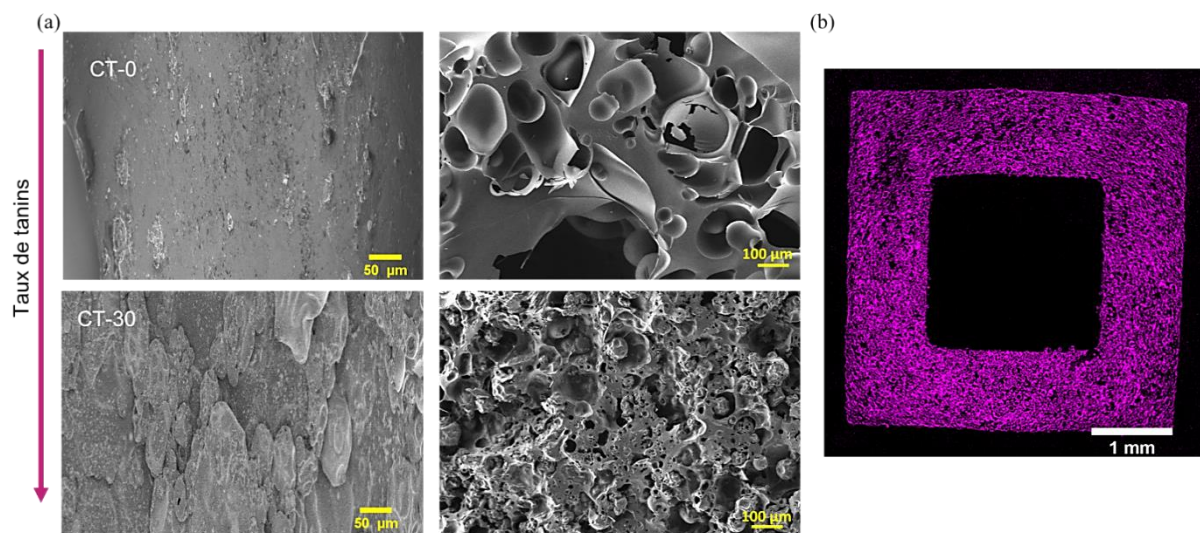
Ces données contribuent à l'obtention des valeurs de  $L_{a,Raman}$ , calculées à partir de l'équation A1.8 (Annexe 1). En moyenne,  $L_{a,Raman}$  augmente légèrement de 1.6 à 2.5 nm avec des valeurs très proches pour les différentes formulations contenant des tanins (Figure 2.16c).

Finalement, les profils DRX des échantillons carbonés (Figure 2.16e), confirment une nouvelle fois l'existence de nano-domaines de carbone cristallin dans une matrice hautement désordonnée. En effet, la réflexion  $002$  apparaît comme une très large bande avec un maximum à l'angle de Bragg  $2\theta$  de 20 à 24° et les bandes  $10\ell$  ( $2\theta = 44^\circ$ ) et  $11\ell$  ( $2\theta = 80^\circ$ ) apparaissent comme des réflexions larges et peu intenses, ce qui est effectivement typique du carbone désordonné. La taille des domaines cohérents, déterminée à partir de l'équation (A1.6), est de l'ordre de 2 nm, ce qui est en accord avec les valeurs obtenues en spectrométrie Raman. Enfin, les fortes intensités observées aux angles faibles indiquent la présence de microporosité.

### II/ 3.2.1.3. Propriétés texturales

La densité apparente des structures 3D s'est montrée dépendante du rapport acrylates/tanins. Le carbone obtenu à partir de la résine acrylate non chargée est plus dense ( $0.44 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) que ses homologues chargés, avec des valeurs de densité apparente comprises entre 0.305 et 0.408  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour des teneurs en tanins augmentant de 10 à 30 % en masse (détails en Table A2.3). Cette différence significative peut être expliquée par la différence de retrait entre les échantillons non chargés et chargés de tanins. En revanche, les densités squelettiques des carbones sont, à l'erreur de mesure près, identiques avec une valeur moyenne de  $1.80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . La porosité totale, particulièrement élevée, des échantillons, comprise entre 78 et 83 %, est principalement liée à la dépolymérisation des acrylates et aux gaz libérés lors de la pyrolyse.

Les images obtenues en Microscopie électronique à balayage (MEB, Figure 2.17a) révèlent, pour chaque échantillon, une surface plutôt lisse sur laquelle apparaissent quelques cratères permettant aux gaz formés de s'échapper. En revanche, après fracture des architectures, une porosité interne étendue est visible. L'échantillon CT-0 présente principalement de larges pores ovoïdes tandis que des pores plus étroits sont visibles sur les architectures des carbones contenant des tanins. Cette porosité, aussi observée par tomographie aux RX (Figure 2.17b), apparaît homogène au sein de chaque structure. Ces résultats sont importants, car, contrairement à certains carbones pyrolytiques imprimés par SLA<sup>[52]</sup> ou dérivés de polyHIPEs de tanins,<sup>[37,81]</sup> aucune stratégie de synthèse particulière n'a été utilisée ici pour obtenir des pores en si grand nombre et de façon plutôt homogène.

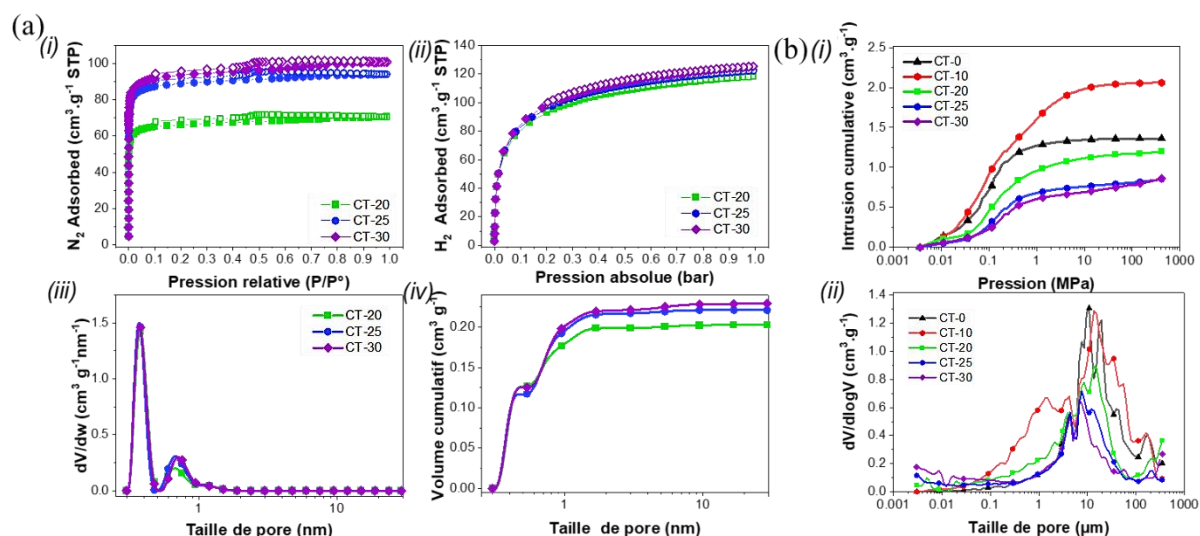


**Figure 2.17.** (a) Images MEB de la surface et d'une zone fracturée des échantillons CT-0 et CT-30 ; (b) Coupe transversale, obtenue par tomographie RX, d'une structure cubique creuse imprimée par SLA.

L'influence de la teneur en tanins sur la taille des pores a premièrement été étudiée par physisorption de  $N_2$  et de  $H_2$ .<sup>[82]</sup> Le dégazage des échantillons CT-0 et CT-10 s'est avéré particulièrement long, ce qui indique une porosité extrêmement étroite, empêchant toute mesure d'adsorption correcte. Néanmoins, les propriétés texturales des échantillons CT-20, CT-25 et CT-30 ont pu être déterminées. L'ensemble des paramètres texturaux sont présentés en Annexe 2, Table A2.3.

Les isothermes d'adsorption-désorption présentées en Figure 2.18a sont de type Ia, caractéristiques des matériaux microporeux dont les micropores sont principalement étroits (largeur inférieure à 1 nm),<sup>[83]</sup> confirmant les observations issues des profils DRX. Les isothermes présentent une hystérèse à basse pression, liée à une désorption lente dans ces pores très étroits. La quantité d'azote et d'hydrogène adsorbée a globalement augmenté avec la quantité de tanins et plus particulièrement entre CT-20 et CT-25. Ainsi, l'aire BET et la surface accessible  $S_{NLDFT}$  ont également augmenté avec la quantité de tanins ajoutée dans la résine photoréactive avec des valeurs de 265 à 375  $m^2 \cdot g^{-1}$  et de 850 à 910  $m^2 \cdot g^{-1}$ , respectivement.

La grande différence entre les valeurs de  $A_{BET}$  et de  $S_{NLDFT}$  peut être expliquée par le fait que la méthode BET sous-estime l'aire accessible lorsqu'un nombre important de pores a un diamètre inférieur à 0.7 nm, mais aussi, car la  $S_{NLDFT}$  a été calculée par la combinaison des isothermes d'adsorption de  $N_2$  et de  $H_2$  dont les molécules ont un diamètre respectif de 0.35 et de 0.3 nm. Par conséquent,  $H_2$  a accès à une surface poreuse que  $N_2$  ne peut pas pénétrer.



**Figure 2.18.** (a) Propriétés texturales des échantillons CT-20 à CT-30 déterminées par physisorption : (i) et (ii) Isothermes d'adsorption (symboles pleins) – désorption (symboles vides) de  $N_2$  et  $H_2$  ; (iii) Distribution de tailles de pores ; (iv) Volumes de pores cumulés calculés par le modèle 2D-NLDFT ; (b) Propriétés texturales déterminées par intrusion de mercure : (i) courbes d'intrusion ; (ii) distribution de tailles de pores.

Les trois matériaux présentent des distributions de tailles de pores similaires, la principale différence étant une légère augmentation des micropores d'environ 0.7 nm avec l'augmentation du taux de tanins entre 20 et 25 %. Le volume total de pores,  $V_T$ , principalement attribué aux micropores, est assez faible avec des valeurs mesurées entre 0.20 et 0.23  $cm^3 \cdot g^{-1}$ . Ces micropores se situent, pour la majorité d'entre eux (75 % pour CT-20 et 65 % pour CT-30), dans la gamme des ultra-micropores avec un diamètre moyen de  $0.58 \pm 0.2$  nm. Cela souligne le fait que seules les molécules de  $H_2$  sont capables de former une bicouche à l'intérieur de ces pores conduisant à la différence observée entre  $A_{BET}$  et  $S_{NLDFT}$ . La fraction d'ultra-micropores correspondant à des diamètres inférieurs à 0.5 nm, et pour laquelle la bicouche de  $H_2$  ne peut pas être formée, diminue légèrement de 65 % pour CT-20 à 59 % pour CT-30, mais reste toutefois importante.

L'analyse des méso- et macropores par porosimétrie au mercure a confirmé que la porosité des matériaux carbonés pouvait être majoritairement attribuée à de grands pores (comme précédemment observé en MEB et en Tomographie aux RX) dont la distribution de tailles est centrée sur un diamètre d'environ 10  $\mu m$  (Figure 2.18b). Pour tous les échantillons, la distribution de tailles de pores est large et plutôt multimodale avec des pores dont les diamètres couvrent trois ordres de grandeur. L'ajout de tanins dans la résine photoréactive a conduit à une diminution du diamètre médian des pores (calculé par l'application de l'équation de Washburn, équation A1.10, Annexe 1) de 14  $\mu m$  pour CT-0 à 5  $\mu m$  pour CT-30. Cette porosité large et connectée pourra facilement être développée par un processus d'activation.



#### II/ 3.2.1.4. Propriétés électriques

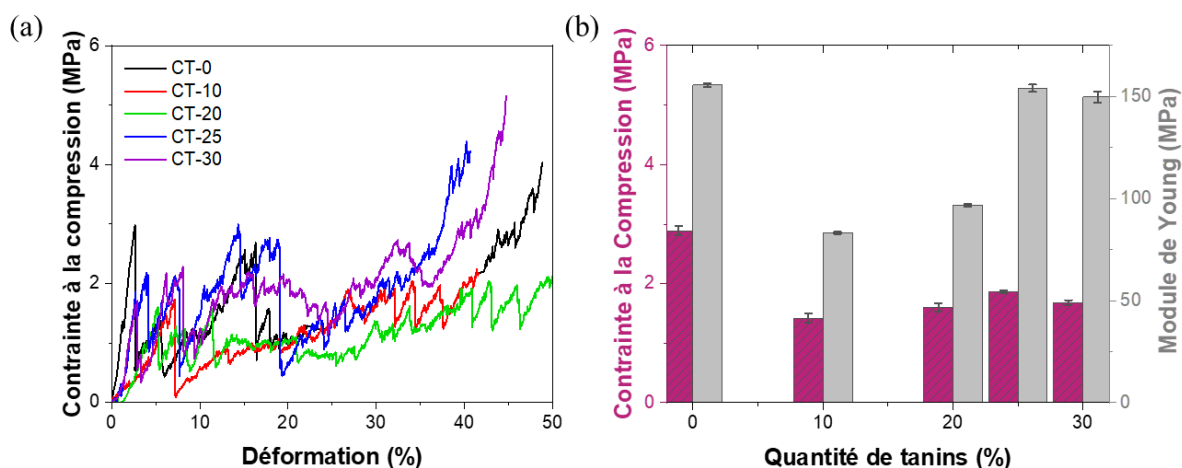
La conductivité électrique d'une structure en carbone varie fortement en fonction de la texture, elle-même fonction du précurseur et du traitement thermique. Les différents carbones 3D ayant des densités squelettiques et des porosités similaires, leurs conductivités électriques le sont aussi, avec des valeurs comprises entre 6.05 et 7.1 S·cm<sup>-1</sup> (Table A2.4). De même, la conductivité électrique du solide exempt de toute porosité, calculée à l'aide de l'équation A1.16, (Annexe 1) est comprise entre 43 et 59 S·cm<sup>-1</sup>. Cette gamme étroite de valeurs, raisonnable compte tenu des approximations de l'équation A1.16, est typique des carbones vitreux avec des valeurs rapportées dans la littérature entre 11 et 70 S·cm<sup>-1</sup>.<sup>[84,85]</sup> Cette conductivité modérée peut être intéressante pour des applications en blindage électromagnétique.<sup>[86]</sup>

#### II/ 3.2.1.5. Propriétés mécaniques

Les mesures mécaniques en compression ont été réalisées sur des cubes de carbone de 5 mm d'arête. Les courbes contrainte-déformation des carbones 3D, présentées en Figure 2.19, permettent de déterminer la résistance à la rupture et le module d'Young (MPa). La résistance à la compression est définie comme la contrainte la plus élevée avant la première rupture et le module d'Young est défini comme étant la pente de la partie linéaire de la courbe de compression.

Pour les différents échantillons, la contrainte augmente rapidement et, après un premier pic, chute fortement, ce qui indique une rupture fragile du matériau. La répétition de ce phénomène (augmentation puis chute de la contrainte) tout au long de la compression conduit à un profil en dents de scie expliqué par la propagation de fissures dans la matrice carbonée. Ce comportement laisse ensuite place à une densification progressive du matériau, à des déformations supérieures à 35 %.

En raison d'une structure plus dense, les échantillons imprimés avec la résine acrylate non chargée en tanins ont montré une résistance à la compression et un module d'Young relativement élevés avec des valeurs de 2.9 MPa et 156 MPa, respectivement. L'ajout de 10 % en masse de tanins a conduit à une diminution significative des propriétés mécaniques (1.4 et 83 MPa) mais, grâce à un regain de densité par l'ajout d'une quantité plus importante de tanins, les propriétés des carbones 3D augmentent à nouveau pour atteindre des valeurs proches de celles de l'échantillon de CT-0 (Figure 2.19b et Table A2.5).



**Figure 2.19.** (a) Courbes caractéristiques de contrainte-déformation des structures en carbone soumises à une compression uniaxiale quasi-statique ; (b) Module d'Young et résistance à la rupture des carbones 3D en fonction de la quantité initiale de tanin dans la résine photoréactive.

De même, en raison de la réduction de porosité avec la teneur en tanins, les matériaux sont devenus plus fragiles, comme l'indique la réduction de la déformation à la rupture, avec des valeurs diminuant de 7.0 à 2.8 %. Ainsi, les tanins ont contribué à l'augmentation du rendement en carbone, au maintien de la structure lors de la pyrolyse et à un ajustement des propriétés texturales. Néanmoins, ces charges biosourcées n'apparaissent comme un réel renforcement mécanique qu'à des quantités supérieures à 20 %.

L'application de la stéréolithographie à une formulation photopolymérisable contenant des tanins s'est donc avérée être une technique rapide et efficace pour obtenir des carbones aux propriétés intéressantes et adaptables. Ces matériaux extrêmement poreux, obtenus sans stratégie de synthèse particulière (polymérisation d'émulsions, utilisation de porogènes liquides ou solides, etc.) et contenant une part non négligeable de précurseurs renouvelables et biosourcés, se montrent particulièrement prometteurs pour un grand nombre d'applications.

### II/ 3.2.2. Effet de la formulation acrylate

La première génération de carbones architecturés dérivés de tanins a prouvé la possibilité d'obtenir des structures ayant un bon rendement à la pyrolyse et de bonnes propriétés mécaniques. Néanmoins, la relation directe entre la formulation de la résine photoréactive (notamment la base acrylate) et les propriétés mécaniques des architectures carbonées n'a jamais réellement été étudiée, et seule des tendances générales, caractéristiques des matériaux poreux (*i.e.*, augmentation de la résistance à la rupture et du module d'Young avec la densité) ont été observées. Ainsi, la compréhension des effets des composants photopolymérisables sur les propriétés finales du carbone est particulièrement importante.

Pour étudier cet effet, différentes résines acrylates-tanins ont été préparées à partir d'un plan d'expériences (*Design of Experiment, DOE*). Trois cubes de 7 mm d'arête ont ensuite été imprimés par SLA à partir de ces résines et pyrolysés à 900 °C selon un programme permettant une meilleure diffusion des gaz formés lors de la décomposition du composite et ainsi prévenir les possibles craquements durant la carbonisation :

- 1.5 °C·min<sup>-1</sup> jusque 300 °C, isotherme de 60 minutes
- 1°C·min<sup>-1</sup> jusque 400 °C, isotherme de 60 minutes
- 2°C·min<sup>-1</sup> jusque 900 °C, isotherme de 60 minutes.

Finalement, les propriétés de ces architectures carbonées ont été déterminées et étudiées de manière rationnelle par une analyse statistique connexe au DOE.<sup>[87]</sup> Les composants de la résine photoréactive (CN154, dont la fraction sera désignée par A ; PETA, désignée par B et HDDA, désignée par C), sont variables, tandis que les quantités de photoamorceur (BAPO) et de tanins sont fixées à 0.3 %m et 25 %m, respectivement.

L'un des paramètres les plus importants pour la formulation des résines pour la SLA est le contrôle de la viscosité de la résine (fixée généralement à 3 Pa·s). Ainsi, pour éviter une augmentation drastique de la viscosité de la résine par l'ajout de quantités trop importantes de CN154 (viscosité de 1.55 à 2.50 Pa·s à 65 °C), des contraintes ont été fixées notamment pour que la viscosité des différentes résines soit inférieure à celle de la résine dite de « référence » présentée en section II/ 3.1.2 (Figure 2.20).

$$\left\{ \begin{array}{l} A + B + C = 1 \\ 0 \leq A \leq 0.4 \\ 0 \leq B \leq 0.4 \\ 0.2 \leq C \leq 1 \end{array} \right. \quad (2.6)$$

La durée d'impression des cubes étant réduite (environ une heure), les effets d'une viscosité trop faible sur la sédimentation des tanins dans la suspension n'ont pas été considérés. Cependant, certaines contraintes et paramètres supplémentaires (tels que les paramètres d'impression) auraient pu rentrer dans la conception du *DOE*.

Le rendement en carbone et les propriétés mécaniques ont été choisis comme réponses à intégrer au *DOE*. En effet, le rendement en carbone, que nous cherchons à maximiser, est un paramètre essentiel dont dérivent de nombreuses propriétés telles que la porosité et le retrait.

De même, les propriétés mécaniques en compression, incontournables dans les caractérisations des carbones poreux, permettent une meilleure comparaison avec d'autres matériaux ainsi qu'une meilleure compréhension des conditions dans lesquelles les structures peuvent être utilisées.

La présente étude a été réalisée avec l'aide du logiciel Design Expert 13. Le modèle comprend, selon un modèle cubique réduit (détaillé en section 2.4, Annexe 2), quatre sommets, huit points factoriels et un point central.

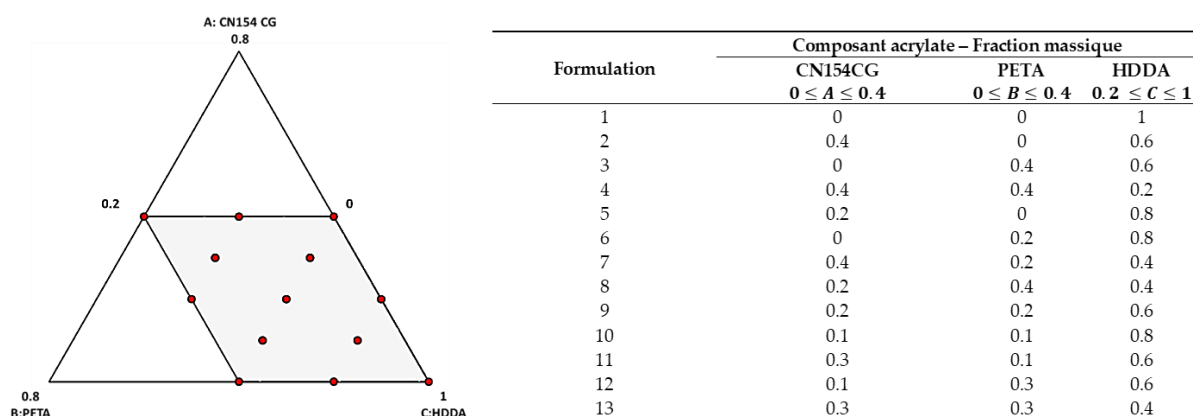


Figure 2.20. Plan d'expériences avec contraintes. A : CN154, B : PETA, C : HDDA.

### II/ 3.2.2.1. Propriétés des carbones

Tandis que les distributions de tailles de pores des différents carbones 3D obtenue par intrusion de mercure (Figure 2.21a) sont similaires, la modification de la formulation acrylate conduit à des différences significatives au niveau de la densité des carbones (allant de 0.38 à 0.47 g·cm<sup>-3</sup>). Les différentes structures présentent une porosité très importante (de 72 à 79 %) affectant significativement les propriétés mécaniques (Table 2.3).

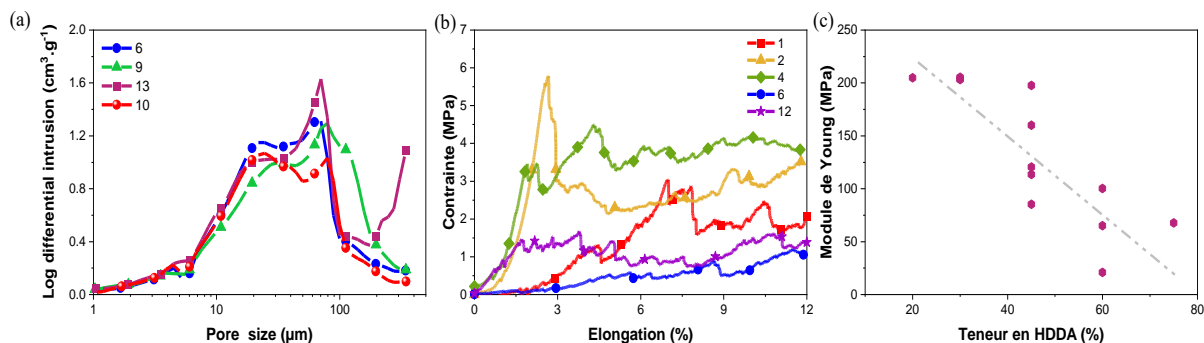


Figure 2.21. (a) Distribution de tailles de pores obtenue par porosimétrie au mercure ; (b) Courbe contrainte-élongation de quelques carbones étudiés ; (c) Evolution du module d'Young en fonction de la fraction massique initiale d'HDDA.

**Table 2.3.** Propriétés des carbones dérivés des formulations présentées dans le plan d'expériences.

No.	Rendement à la pyrolyse (%)	$\rho_b$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$\rho_s$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$\Phi$ (-)	Contrainte à la compression (MPa)	Elongation à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
1	16.8	0.411	1.620	0.746	2.6	3.72	67.9
2	18.9	0.467	1.624	0.732	3.6	3.92	197.7
3	19.1	0.399	1.694	0.764	1.6	2.55	85.3
4	20.8	0.404	1.847	0.781	4.3	1.67	205.0
5	17.3	0.447	1.656	0.730	1.1	2.24	100.2
6	16.2	0.385	1.779	0.784	0.6	5.90	20.9
7	20.5	0.422	1.755	0.759	4.7	3.88	205.5
8	21.3	0.432	1.756	0.757	5.7	4.62	203.3
9	18.6	0.433	1.720	0.748	3.5	1.66	160.0
10	17.2	0.427	1.793	0.767	1.3	6.01	65.0
11	20.3	0.457	1.716	0.734	1.8	3.58	113.6
12	16.4	0.463	1.666	0.722	1.7	1.96	120.5
13	21.5	0.419	1.689	0.752	6.4	4.94	203.9

La forme des courbes de compression présentées en Figure 2.21b (où l'on peut voir les résultats représentatifs de certains carbones dérivés du plan d'expériences) souligne un comportement fragile-élastique typique de ces matériaux à faible taux de déformation (entre 1.6 et 6 %).

Les propriétés mécaniques des carbones produits (Table 2.3) s'avèrent supérieures à celles des carbones étudiés en section II/ 3.2.1, mais aussi à celles d'autres carbones fabriqués par stéréolithographie dont la résistance à la compression a été estimée à environ 0.1 MPa.<sup>[4]</sup> En outre, les monolithes 3D ont montré des propriétés proches de celles de mousses de carbone dérivées de lignine (avec une résistance à la compression allant de 0.4 à 5 MPa selon le précurseur et la technique employée)<sup>[88-90]</sup> et bien supérieures à celles de monolithes cellulaires carbonés dérivés de tanins et de densités similaires (dont résistance à la compression est comprise entre 1 et 2 MPa).<sup>[37,81]</sup>

Comme attendu, les propriétés mécaniques finales dépendent de la composition initiale de la résine. Une réduction générale de la résistance à la compression et du module d'Young est observée avec l'augmentation de la fraction massique d'HDDA (Figure 2.21c). En effet, les carbones issus des formulations contenant 20 à 30 % en masse de HDDA présentent un module d'Young autour de 205 MPa, tandis que l'ajout du diluant dans les résines conduit à des modules plus faibles, fluctuant entre 100 et 60 MPa pour 45 %m et 60 %m de HDDA, respectivement. En tant que diluant réactif, l'HDDA n'est pas connu pour être un excellent promoteur de dureté dans les résines,<sup>[91,92]</sup> ce qui est aussi observé dans les propriétés des carbones.

Enfin, à une quantité donnée de HDDA, la corrélation entre une densité et des propriétés mécaniques plus élevées, caractéristique des matériaux poreux, apparaît.<sup>[93,94]</sup>

### II/ 3.2.2.2. Résultat du design d'expériences et analyse statistique

La corrélation entre les fractions des différents composés acrylates de la résine photoréticulable et les propriétés résultantes des carbones poreux 3D a été modélisée à l'aide d'un modèle cubique réduit de Schéffé selon les équations (2.7), (2.8) et (2.9) :

$$\begin{aligned} \text{Rendement en carbone} \\ &= 34.915 A + 46.456 B + 16.882 C - 91.991 AB - 19.410 AC \\ &- 43.285 BC + 148.027 ABC \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} \text{Résistance à la compression} \\ &= 27.092 A + 35.3998 B + 2.72289 C - 131.56 AB - 40.0722 AC \\ &- 58.2379 BC + 246.935 ABC \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} \text{Module d'Young} \\ &= 673.687 A + 1037.56 B + 66.471 C - 3038.51 AB - 542.404 AC \\ &- 1505.21 BC + 4910.16 ABC \end{aligned} \quad (2.9)$$

L'évaluation statistique du modèle proposé a été réalisée par analyse de variance (ANOVA). La qualité des ajustements a été exprimée par le coefficient de détermination ( $R^2$ ) et la signification statistique des différents paramètres a été confirmée par un test de Fischer (détaillé en Annexe 2).<sup>[95,96]</sup> La Table 2.4 regroupe les résultats de l'ANOVA.

Les coefficients de Fischer (4.79, 5.76 et 15.64 pour le rendement à la pyrolyse, la résistance à la compression et le module d'Young, respectivement) sont supérieurs à la valeur  $F_{critique}$  (4.28) avec un intervalle de confiance de 95 %. Ainsi, le modèle appliqué est significatif. Les valeurs de  $Prob>F$  inférieures à 0.050 indiquent également que les termes du modèle sont significatifs. Ainsi, les coefficients  $AB$  et  $AC$  ne sont pas significatifs pour les réponses en termes de propriétés mécaniques.

À un intervalle de confiance de 95 %, aucun des coefficients d'interactions n'est significatif pour le rendement à la pyrolyse. Une réduction du modèle cubique réduit à un modèle linéaire, pour cette réponse, n'apporte aucune amélioration concernant l'ajustement aux données expérimentales et conduit à une forte diminution du  $R^2$ . Néanmoins, avec un intervalle de confiance à 90 %, les coefficients  $BC$  et  $ABC$  deviennent significatifs et le modèle de la réponse « Rendement à la pyrolyse » se retrouve cohérent vis-à-vis des modèles proposés pour les réponses des propriétés mécaniques.

**Table 2.4.** Résultats de l'ANOVA.

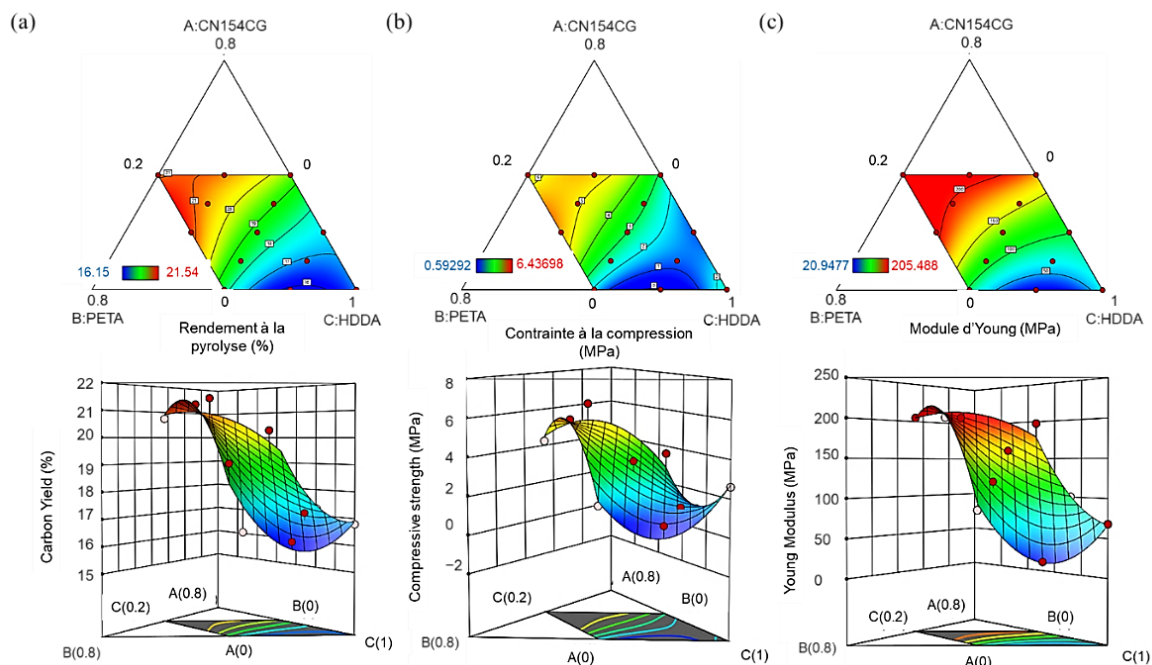
Source	Somme des carrés	Degrés de liberté	Moyenne des carrés	F	Prob > F
ANOVA Rendement à la pyrolyse					
Modèle	36.61	6	6.10	4.79	0.0390 *
<sup>(1)</sup> Linéaire	31.51	2	15.75	12.38	0.0074 *
AB	2.76	1	2.76	2.17	0.1916
AC	0.7971	1	0.7971	0.6264	0.4588
BC	3.96	1	3.96	3.12	0.1280 <sup>x</sup>
ABC	4.16	1	4.16	3.27	0.1207 <sup>x</sup>
Résidus	7.63	6	1.27		
Total corrigé de la somme des carrés	44.24	12			
R <sup>2</sup>	0.8274				
ANOVA Contrainte à la compression					
Modèle	35.90	6	5.98	5.76	0.0256 *
<sup>(1)</sup> Linéaire	22.04	2	11.02	10.61	0.0107 *
AB	4.78	1	4.78	4.60	0.0755
AC	3.40	1	3.40	3.27	0.1204
BC	7.18	1	7.18	6.91	0.0391 *
ABC	11.57	1	11.57	11.14	0.0157 *
Résidus	6.23	6	1.04		
Total corrigé de la somme des carrés	42.13	12			
R <sup>2</sup>	0.8521				
ANOVA Module d'Young					
Modèle	47,545.51	6	7924.25	15.64	0.0020 *
<sup>(1)</sup> Linéaire	41,471.29	2	20,735.65	40.93	0.0003 *
AB	2994.04	1	2994.04	5.91	0.0511
AC	622.50	1	622.50	1.23	0.3101
BC	4793.88	1	4793.88	9.46	0.0218 *
ABC	4573.96	1	4573.96	9.03	0.0239 *
Résidus	3039.61	6	506.60		
Total corrigé de la somme des carrés	50,585.12	12			
R <sup>2</sup>	0.9399				

<sup>(1)</sup>  $Y = \alpha A + \beta B + \gamma C$ ; \* Le coefficient est significatif pour un intervalle de confiance de 95 %. <sup>x</sup> Le coefficient est significatif pour un intervalle de confiance de 90 %.

Finalement, des valeurs de R<sup>2</sup> élevées (0.83, 0.85 et 0.94 pour le rendement à la pyrolyse, la résistance à la compression et le module d'Young, respectivement) et des tracés normaux des résidus suivants la droite de Henry (Figure A2.8), indiquent de bons ajustements entre résultats expérimentaux et calculés, et par conséquent une fiabilité des équations (2.7), (2.8) et (2.9).

## II/ 3.2.2.3. Méthodologie des surfaces de réponse

La relation entre les paramètres de formulation et les réponses s'illustre plus visuellement par le tracé de contour et des surfaces de réponses (Figure 2.22).



**Figure 2.22.** Courbes (haut) et surfaces iso-réponses (bas) de l'effet du mélange d'acrylates sur (a) le rendement à la pyrolyse, (b) la résistance à la compression et (c) le module d'Young.

Comme observé en section II/ 3.2.2.1, les propriétés mécaniques diminuent considérablement avec l'augmentation de la fraction d'HDDA. De plus, les contours de réponses indiquent que les différentes propriétés tendent à augmenter avec la fraction de PETA. Ainsi, en fonction de l'application visée et des contraintes mécaniques auxquelles une structure peut être soumise, une formulation cible peut facilement être déterminée en appliquant le modèle. En général, les besoins se tournent vers des carbones poreux très résistants pouvant être utilisés dans des conditions sévères. Il est ainsi pertinent d'illustrer cette possibilité en trouvant une combinaison optimale des composés acrylates avec 25 % en masse de tanin, offrant les propriétés mécaniques les plus élevées.

## II/ 3.2.2.4. Optimisation de formulations

Une fonction de désirabilité a été appliquée au modèle cubique réduit. Cette dernière est essentiellement une maximisation de toutes les propriétés, c'est-à-dire une résistance à la compression supérieure à 5.5 MPa, un module d'Young supérieur à 205 MPa et un rendement en carbone supérieur à 21.5 %. Compte tenu des observations précédentes, ces valeurs correspondent à des formulations avec une proportion relativement faible de HDDA.



En particulier, deux formulations de résine avec une désirabilité supérieure à 90 % ont été choisies :

∅ OF-1 (A : 0.27 / B : 0.4 / C : 0.33)

∅ OF-2 (A : 0.4 / B : 0.27 / C : 0.33)

Comme précédemment, trois cubes de chaque formulation ont été imprimés, pyrolysés, examinés et leurs caractéristiques ont été moyennées. Les résultats correspondants et les valeurs prédites par le modèle sont regroupés en Table 2.5.

**Table 2.5.** Optimisation de la formulation : valeurs expérimentales et valeurs prédites par le modèle.

		Expérimental				Prédiction du modèle		
	Désirabilité	$\rho_b$ (g cm <sup>-3</sup> )	Rendement à la pyrolyse (%)	Contrainte à la compression (MPa)	Module d'Young (MPa)	Rendement à la pyrolyse (%)	Contrainte à la compression (MPa)	Module d'Young (MPa)
OF-1	0.952	0.465	23.09 ± 1.0	5.2 ± 0.3	216.7 ± 2.2	21.46	5.7	218.4
OF-2	0.905	0.450	22.68 ± 1.2	5.4 ± 0.1	211.4 ± 2.3	20.99	5.4	212.7

Un accord satisfaisant entre les valeurs mesurées et prédites est trouvé, confirmant une fois encore la fiabilité du modèle énoncé. Il est également intéressant de noter que, non seulement ces carbones ont un module plus élevé que tous ceux reportés en Table 2.3, mais ils ont également été obtenus avec des rendements plus élevés (en prenant en compte les incertitudes expérimentales) que tous ceux reportés dans cette étude. Par conséquent, cette optimisation apporte une réelle valeur ajoutée dans le développement de structures carbonées poreuses toujours plus performantes mécaniquement.

### II/ 3.2.3. Effet de précurseurs biosourcés

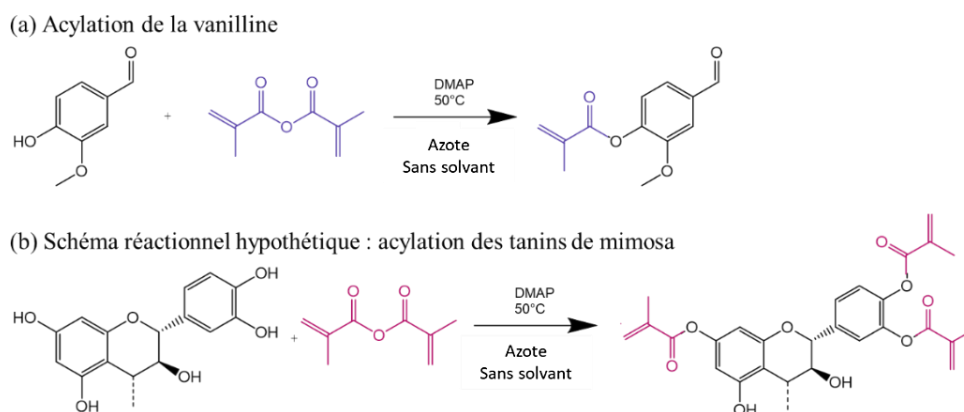
Dans le contexte des carbones imprimés en 3D, les tanins de mimosa ont été identifiés comme un précurseur biosourcé approprié pour obtenir des carbones poreux avec un rendement à la pyrolyse attractif et des propriétés pouvant facilement être adaptées par la modification de la formulation de résine acrylate photosensible et par la quantité de tanins ajoutée dans cette dernière. Cependant, les tanins n'étant pas solubles dans les résines acrylates, la viscosité de la suspension obtenue limite leur incorporation à des quantités supérieures à 30 % en masse, et par conséquent limite aussi le rendement à la pyrolyse. Il est donc intéressant d'intégrer à la résine acrylate, un monomère aromatique biosourcé à haute solubilité (ou compatibilité) avec la résine photosensible pour améliorer le rendement à la pyrolyse et les propriétés mécaniques des structures carbonées 3D résultantes.

Différents travaux portant sur le développement de résines d'esters vinyliques biosourcées pour la stéréolithographie ont intégré des composés phénoliques naturels (ou biosourcés) tels que la vanilline.<sup>[97–101]</sup> Lorsqu'elle est modifiée chimiquement par acylation, la vanilline (alors devenue méthacrylate de vanilline) devient soluble en milieu acrylate et, grâce à la formation d'un réseau polymère plus dense, améliore les propriétés mécaniques des pièces imprimées avec ces résines.<sup>[70,101]</sup> La structure riche et la réactivité des polyflavonoïdes permettent aussi de nombreuses modifications chimiques,<sup>[102]</sup> améliorant notamment leur compatibilité avec des milieux hydrophobes et les propriétés mécaniques des matériaux résultants.<sup>[69,103–105]</sup>

### II/ 3.2.3.1. Synthèse et caractérisations – Acylation de la vanilline et des tanins

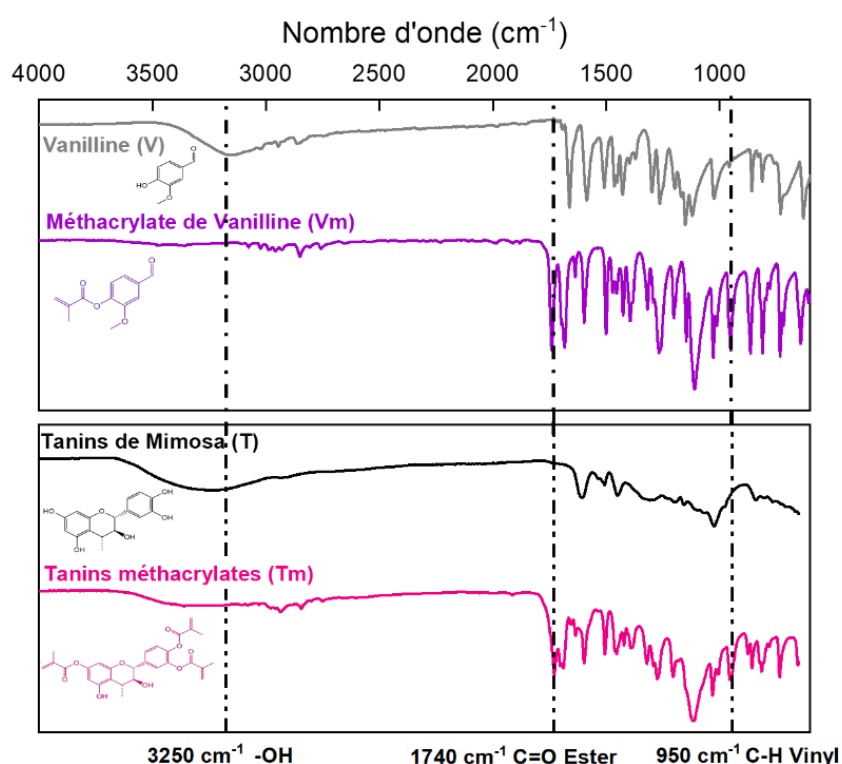
Le monomère méthacrylate de vanilline (noté par la suite Vm) a été synthétisé selon la méthodologie de réaction décrite par Basset *et al.*<sup>[70]</sup> qui utilise une approche durable (pas de solvant, sous-produits réactifs, utilisation de catalyseurs et températures modérées).<sup>[106]</sup> Brièvement, 7.5 g de vanilline et 0.12 g (0.04 éq/OH) de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) sont introduits dans un ballon tricol équipé d'un agitateur magnétique, puis inertés par bullage à l'azote pendant 10 minutes. 4.3 g (1.2 éq/OH) d'anhydride méthacrylique sont ensuite ajoutés. Le milieu réactionnel, sous agitation et bullage continu, est chauffé à 50 °C pendant 24h. Après refroidissement à l'aide d'un bain de glace, la réaction est neutralisée par ajout d'une solution saturée de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Le précipité est lavé jusqu'à pH neutre puis séché à 70 °C toute la nuit.

Les tanins méthacrylates (notés Tm) ont été synthétisés en suivant le même protocole, avec mise en réaction de 5 g de tanins ([OH] ≈ 8 mmol/g),<sup>[107,108]</sup> 0.2 g de DMAP (0.04 éq/OH) et un grand excès d'anhydride méthacrylique (environ 6 g). La réaction est conduite à 50 °C pendant 48h. Les schémas réactionnels de l'acylation de la vanilline et des tanins de mimosa sont présentés en Figure 2.23.



**Figure 2.23.** Schéma réactionnel de l'acylation de (a) la vanilline et (b) des tanins de mimosa.

Les produits de réaction ont été caractérisés par FT-IR (Figure 2.24). La disparition des bandes à  $3300\text{ cm}^{-1}$  et l'apparition des bandes à  $1740\text{ cm}^{-1}$  et  $950\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de Vm indiquent la réaction entre les groupements phénoliques et l'anhydride méthacrylate. De même, l'apparition des bandes C=O (ester) et C=C sur le spectre des tanins méthacrylates indique que la réaction de fonctionnalisation suggérée en Figure 2.23 a eu lieu. Cependant, l'intensité de la bande -OH à  $3300\text{ cm}^{-1}$  n'a été que partiellement réduite par rapport à l'acylation de la vanilline. Cela semble indiquer que certains groupements hydroxyles des flavonoïdes n'ont pas réagi ou ne sont pas accessibles. Des résultats similaires ont été mis en avant dans la littérature par RMN du solide.<sup>[109,110]</sup>

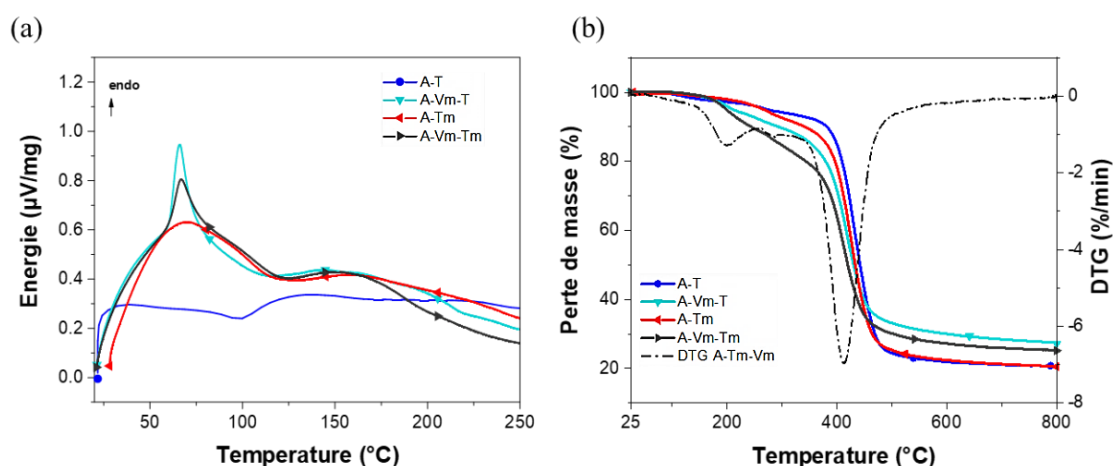


**Figure 2.24.** Spectres FT-IR de la vanilline, des tanins de mimosa et de leurs dérivés méthacrylates respectifs.

Les monomères méthacrylates ainsi synthétisés ont été intégrés à la résine acrylate photosensible (présentée en II/ 2.3.1.2, ici notée A), à hauteur de 33.1 % en masse pour Vm et 25 % en masse de précurseurs polyflavonoïdes (tanins, notés T, ou tanins méthacrylate, notés Tm). Les différentes résines formulées, dont les compositions détaillées sont présentées en Table A2.6, seront par la suite nommées d'après la combinaison de la résine acrylate et des précurseurs de carbones biosourcés : A-T (résine de référence), et A-Vm-T, A-Tm et A-Vm-Tm.

## II/ 3.2.3.2. Propriétés thermiques des résines

Les  $T_g$  et la stabilité thermique des résines ainsi formulées et polymérisées ont été déterminées par DSC et ATG, respectivement. Les thermogrammes DSC des différentes résines (Figure 2.25a) présentent d'importants pics endothermiques autour de 70 °C qui, malgré une perte de masse associée non perçue en ATG, peuvent être attribués à l'évaporation de l'humidité des échantillons dans le creuset de DSC semi-ouvert. L'ajout de la vanilline-méthacrylate et/ou des tanins méthacrylates dans la résine photosensible conduit à une élévation de la transition vitreuse vis-à-vis des résines acrylates-tanins de référence (A-T,  $T_g = 115$  °C) avec des valeurs de 130 °C, 142 °C et de 139 °C pour les résines A-Vm-T, A-Tm et A-Vm-Tm, respectivement.



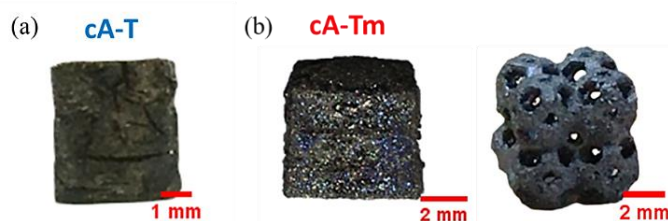
**Figure 2.25.** (a) DSC et (b) ATG des résines A-T, A-Vm-T, A-Tm et A-Vm-Tm sous flux d'argon.

Ces valeurs indiquent une augmentation significative de la rigidité du polymère, probablement induite par une rotation limitée des chaînes polymères en présence de fragments aromatiques,[104] et suggèrent que les monomères Vm et Tm ont été intégrés (au moins en partie) au réseau polymérique par la réaction des fonctions méthacrylates. Cette intégration, renforçant la densité de réticulation du polymère, va aussi affecter la stabilité thermique des résines. En effet, pour toutes les formulations, deux régions de perte de masse significatives ont été identifiées (Figure 2.25b). La première région, située entre 30 et 310 °C, avec un pic de DTG à une température d'environ 200 °C, correspond à la libération de molécules d'eau issues de l'humidité résiduelle des résines et de la condensation intramoléculaire des groupements hydroxyles des tanins, mais aussi à la dégradation des chaînes d'acrylates libres. Cette dégradation est particulièrement notable pour les résines A-Tm, A-Vm-T et A-Vm-Tm dont le point de gel doit être atteint plus rapidement que pour la résine A-T, conduisant à un nombre total de chaînes libres plus important.<sup>[111]</sup> La seconde région, entre 310 et 680 °C, correspond à la décomposition des segments rigides et à la formation de la matière carbonée.

À plus haute température, la perte de masse est constante pour les différents échantillons et permet d'estimer le rendement en carbone. Comme attendu, l'ajout de Vm a conduit à une augmentation significative du rendement à la pyrolyse à 800 °C, de 20.8 % pour les résines A-T à 27.6 % et 25.4 % pour les résines A-Vm-T et A-Vm-Tm, respectivement. Cependant, il est intéressant de noter que l'intégration des tanins méthacrylates seuls n'a pas conduit à une amélioration significative du rendement en carbone (20.7 %).

### II/ 3.2.3.3. Morphologie et composition chimique des carbones

Différentes architectures (cubes solides et cellules de Kelvin, Figure 2.26) ont été imprimées à partir de couches de 30 µm d'épaisseur et pyrolysées à 900 °C selon le programme thermique déjà présenté en II/ 2.3.2.2. Les carbones ainsi obtenus sont nommés : cA-T, cA-Vm-T, cA-Tm et cA-Vm-Tm.



**Figure 2.26.** Quelques exemples d'architectures carbonées dérivées de (a) cA-T et (b) cA-Tm.

Alors que les cubes de carbones obtenus après pyrolyse des structures en A-T présentaient quelques fissures, des structures noir mate sans fissures ont été obtenues à partir des résines A-Vm-T, A-Tm et A-Vm-Tm. Toutefois, la stabilisation thermique et l'augmentation du rendement à la pyrolyse, observées avec l'ajout des précurseurs biosourcés modifiés chimiquement, n'ont eu aucun effet particulier sur le retrait de la structure, avec des valeurs d'environ 25 % dans chaque direction.

Les taux de carbone, hydrogène, azote, soufre mesurés, et d'oxygène, calculé par différence, des carbones imprimés en 3D sont rassemblés en Table A2.7. Les teneurs en hydrogène se sont avérées faibles pour les différents carbones, mais restent cohérentes avec la composition générale des carbones 3D et des carbones dérivés de tanins de mimosa. L'oxygène et l'azote ont été trouvés en quantité significative dans la structure carbonée, avec une augmentation notable induite par l'ajout des monomères biosourcés fonctionnalisés méthacrylate (Vm et Tm) dans les résines photosensibles par rapport aux carbones cA-T.

Cette tendance a de même été observée par l'étude de la chimie de surfaces des carbones par XPS. L'attribution des pics XPS et la contribution relative des fonctionnalités de surface sont rassemblées en Table A2.8 et en Figure A2.9 (Annexe 2). Dans les différents échantillons, les principales contributions au pic C1s sont de type graphite (C<sub>I</sub>, 284.4 eV) et phénol C-OH (C<sub>II</sub>, 285.5 eV). La contribution des groupes fonctionnels carbonyle (C<sub>III</sub>, 287.5 eV) est relativement faible pour tous les matériaux, mais plus encore pour le carbone cA-T, présentant, en revanche, une contribution des fonctions carboxyle (C<sub>IV</sub>, 289.1 eV) plus importante.

Les contributions relatives des différents groupements oxygénés mettent plus encore en avant les différences notables de chimie de surfaces des carbones 3D. La contribution dominante des groupes hydroxyles phénoliques (O<sub>II</sub>, 532.7 eV) pour les échantillons cA-Tm, cA-Vm-Tm et cA-Vm-Tm, est en accord avec la nature phénolique des précurseurs (vanilline, tanins) tandis que la contribution dominante des groupes quinone (O<sub>I</sub>, 531.4 eV) dans l'échantillon cA-T souligne l'effet du phénomène de rougissement observé lors de la polymérisation de la résine sur les propriétés de surface du carbone. En outre, ces résultats suggèrent que la modification chimique des tanins limite le phénomène de rougissement.

#### II/ 3.2.3.4. Propriétés structurales et texturales des carbones

Les spectres Raman obtenus à 638 nm, avec une large bande D (dont le maximum se situe autour de 1320 cm<sup>-1</sup>) et une bande G (centrée autour de 1590 cm<sup>-1</sup>) à peine plus étroite, sont typiques des carbones fortement désordonnés attendus pour ce type de précurseurs. Les spectres sont similaires d'une formulation à l'autre (Figure 2.27) ; toutefois, le rapport d'intensité D/G augmente de 1.1 à 1.2 en passant de l'échantillon cA-T à cA-Vm-Tm. Cette évolution correspond à une légère augmentation de la taille des domaines cohérents induite par une réduction du désordre dans l'axe d'empilement des nano-feuillets de type graphène à l'issue de la pyrolyse.

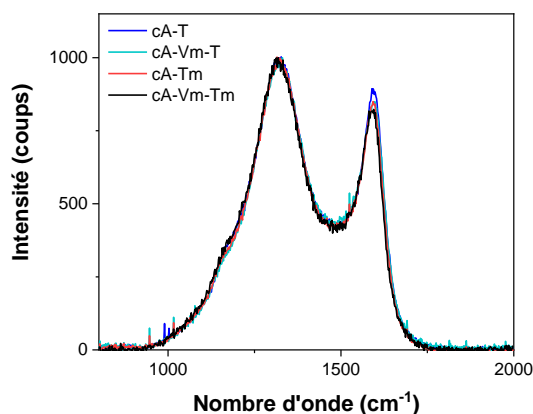
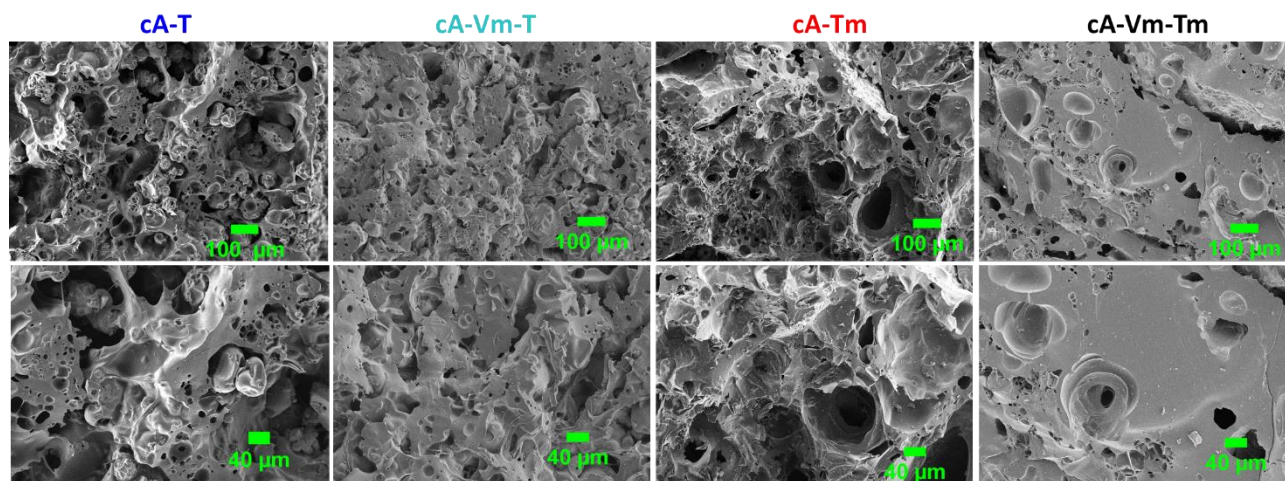


Figure 2.27. Spectres Raman des carbones issus des différentes formulations.

Comme présenté en section II/ 2.3.2.2, les propriétés texturales des carbones ont de nouveau été particulièrement influencées par la formulation des précurseurs (Table A2.9). Les matériaux obtenus à partir des résines contenant du méthacrylate de vanilline, avec des valeurs comprises entre  $0.63$  et  $0.74 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , se sont montrés plus denses que leurs homologues à base de tanin ( $0.41 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) ou de tanin acylé ( $0.49 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Cette différence peut s'expliquer par l'augmentation significative du rendement à la pyrolyse pour un même retrait volumique.

Le remplacement des tanins par les tanins méthacrylates a conduit à une architecture carbonée de densité squelettique équivalente ( $1.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) et une porosité légèrement réduite d'environ 73 % (contre 78 % pour le carbone cA-T). En comparaison, l'ajout de Vm dans la résine photosensible a conduit à une réduction significative de la densité squelettique ( $1.70 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour cA-Vm-T et  $1.66 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour cA-Vm-Tm) et de la porosité totale diminuant jusqu'à 55 %. Cette diminution de porosité a aussi été observée par imagerie au MEB. En effet, les images des structures de carbone fracturées (Figure 2.28) révèlent des porosités et des morphologies de pores significativement différentes d'un échantillon à l'autre. Les carbones dérivés des tanins et des tanins-méthacrylates présentent une porosité interne ouverte et homogène avec de nombreux pores étroits en présence de grands pores ovoïdes, tandis que les carbones cA-Vm-T et cA-Vm-Tm montrent une porosité particulièrement réduite et plus inhomogène.

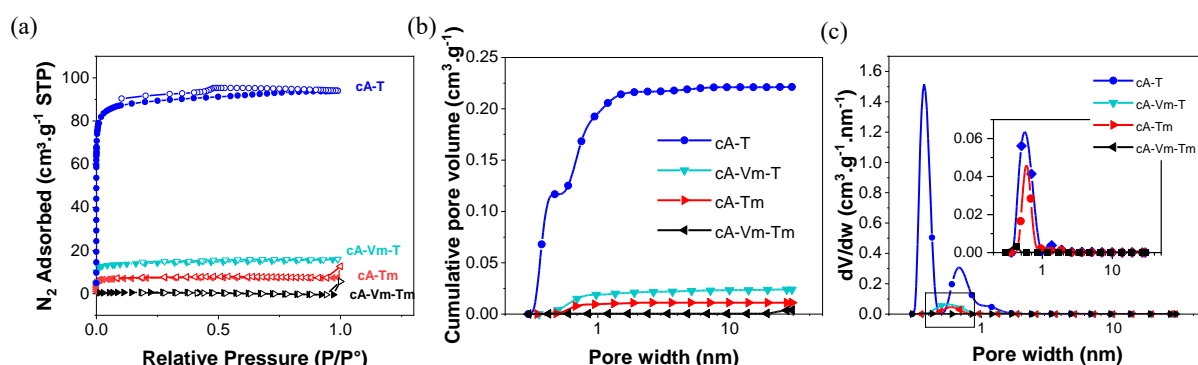


**Figure 2.28.** Images MEB des zones fracturées des échantillons cA-T, cA-Vm-T, cA-Tm et cA-Vm-Tm.

L'influence de la formulation des résines sur les propriétés texturales (surface accessible) et la distribution de tailles de pores a finalement été étudiée par physisorption d'azote puis par intrusion de mercure.

La Figure 2.29a montre des isothermes de type Ia avec une hystérèse à basse pression, caractéristiques des matériaux microporeux à pores étroits. La quantité d'azote absorbée a fortement diminué avec la densité du matériau, et par conséquent à une diminution de la surface accessible ( $A_{\text{BET}}$ ) de  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour cA-T à  $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour cA-Vm-Tm. En effet, bien que dans des quantités presque négligeables, les carbones cA-Vm-T et cA-Vm-Tm contiennent des mésopores; les volumes totaux des pores mesurés,  $V_T$ , sont extrêmement faibles (entre 0.22 et  $0.004 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et sont principalement issus des nombreux ultramicropores, non accessibles par  $\text{N}_2$ .

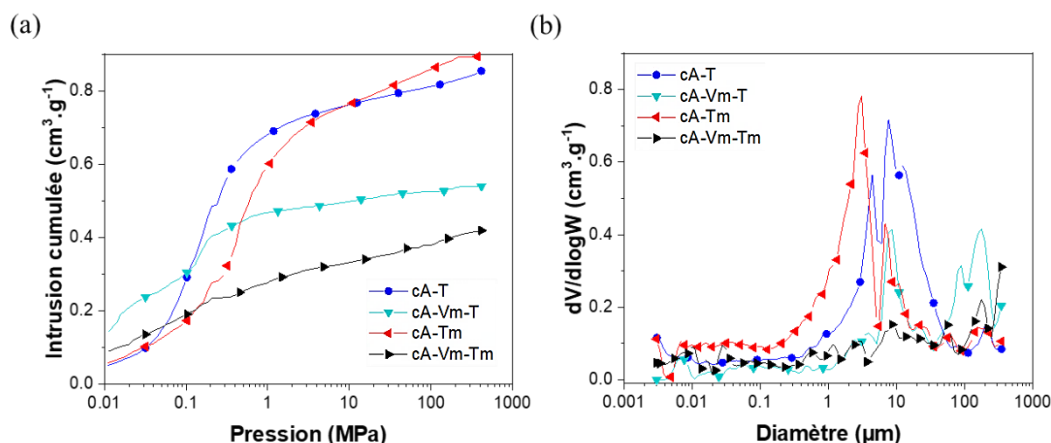
Finalement, la distribution de tailles de pores (Figure 2.29c) des carbones cA-Tm et cA-Vm-T sont similaires avec un pic maximal autour de 0.6 nm, tandis que les carbones cA-T et cA-Vm-Tm (en proportion nettement plus faible) présentent des pores de plus petite taille (environ 0.4 nm).



**Figure 2.29.** Propriétés texturales des carbones 3D : (a) Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles vides) d'azote ; (b) Volumes cumulés des pores; (c) Distributions de la taille des pores calculées par application du modèle NLDFT.

Les courbes d'intrusion de mercure (Figure 2.30) confirment la présence de grands pores représentant la majeure partie du volume du matériau comme observé en MEB. L'ajout de la vanilline fonctionnalisée (Vm) à la résine photosensible acrylates-tanins (ou tanins-méthacrylate) a conduit à une diminution drastique du nombre de pores dont la taille médiane est d'environ  $10 \mu\text{m}$  (contre  $7 \mu\text{m}$  pour cA-T). En revanche, la modification chimique des tanins a donné lieu à une diminution du diamètre médian des pores, avec une distribution de taille centrée sur un diamètre de  $3 \mu\text{m}$ .





**Figure 2.30.** Porosimétrie par intrusion de mercure : (a) Courbes d'intrusion brutes ; (b) Distribution de tailles de pores correspondantes.

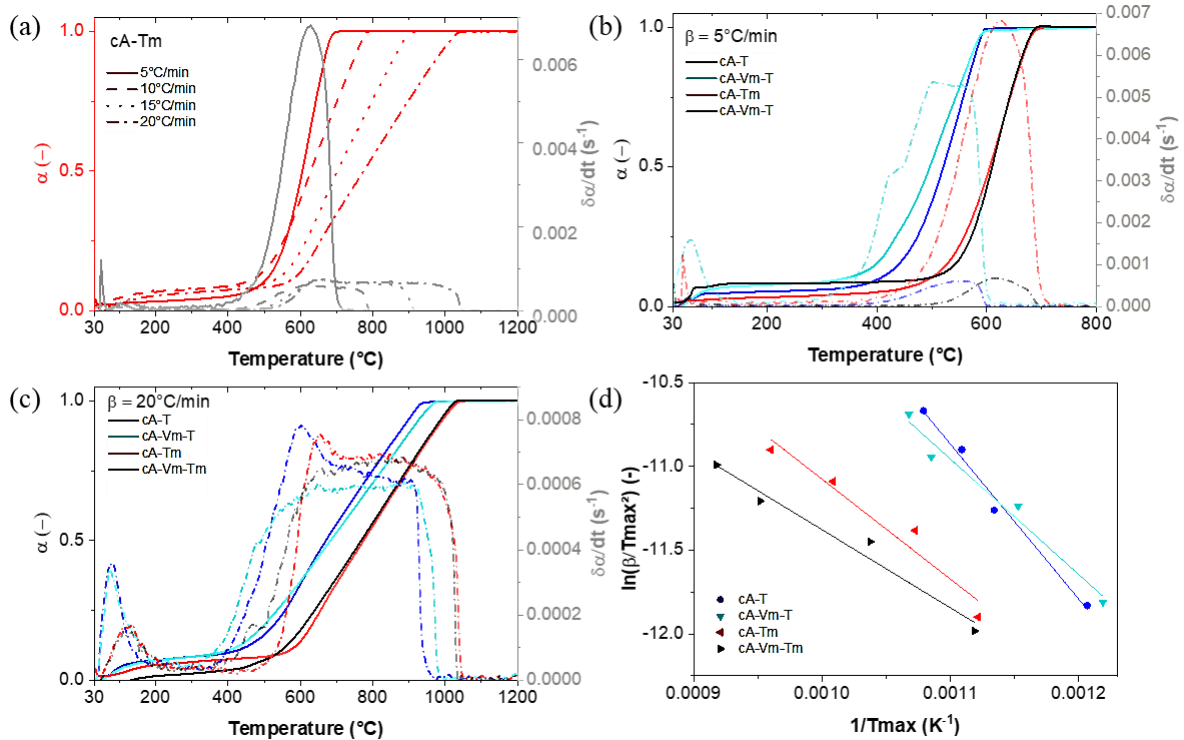
La porosité et la faible surface accessible des matériaux carbonés développés dans cette partie en font de parfaits candidats pour une application en environnement oxydant.

### II/ 3.2.3.5. Résistance à l'oxydation des carbonés

L'étude de la décomposition thermo-oxydante des carbonés 3D a été réalisée par ATG sous air ( $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) à différentes rampes de température (5, 10, 15, et  $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Les courbes de conversion et de vitesse de réaction en fonction de la température, présentées en Figure 2.31a (et Figures A2.10), montrent un déplacement systématique du pic de réaction vers des températures et des vitesses d'oxydation plus élevées avec l'augmentation de la rampe de chauffe, typique de l'oxydation à l'état solide. Aux rampes de chauffe les plus élevées, les courbes de vitesse de réaction des carbonés cA-T et cA-Tm présentent un caractère presque bimodal, ce qui suggère un changement de mécanisme de contrôle de l'oxydation. En effet, à haute température, le taux d'oxydation global est contrôlé par la diffusion dans les pores, un effet qui est accentué par l'excès de gaz généré à haute vitesse de chauffe.<sup>[112]</sup> Ainsi, la dégradation des carbonés les plus poreux (cA-T et cA-Tm) est moins influencée par la diffusion des gaz que les carbonés plus denses (cA-Vm-T et cA-Vm-Tm), comme indiqué par la légère diminution de la vitesse d'oxydation à  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ , ensuite suivie d'un plateau jusqu'à conversion complète.

Pour mieux comprendre l'effet de la formulation du carbone (et par conséquent de leurs propriétés texturales) sur la résistance à l'oxydation, les vitesses de réaction des différents échantillons à une même rampe de chauffe sont comparées en Figure 2.31b et c.



**Figure 2.31.** (a) Courbes de conversion et vitesse de réaction d'oxydation de cA-Tm en fonction de la température ; Courbes de conversion et vitesse de réaction des différents carbones 3D à des rampes de chauffe de : (b) 5  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et (c) 20  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . (d) Tracé d'iso-conversion pour l'estimation de l'énergie d'activation apparente par la méthode KAS.

Quelle que soit la rampe de température appliquée, la plage de température dans laquelle la perte de masse est maximale se déplace vers des températures plus élevées de cA-T à cA-Vm-Tm. Comme attendu, les matériaux présentant les vitesses d'oxydation les plus importantes sont ceux ayant une surface spécifique plus grande. Ces observations confirment que la résistance à l'oxydation est contrôlée par les propriétés texturales des carbones.

La méthode intégrale Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), a été choisie pour calculer l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation des différents carbones. Dans cette méthode, la vitesse apparente de réaction  $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  est définie telle que :

$$\beta \frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2.10)$$

où  $t$  est le temps,  $\beta$  la rampe de chauffe,  $A$  est le facteur pré-exponentiel,  $E_a$  est l'énergie d'activation apparente,  $R$  est la constante universelle des gaz ( $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $T$  est la température absolue et  $f(\alpha)$  est la fonction de conversion.

Selon l'équation (2.10), l'énergie d'activation est obtenue à partir de la pente résultant du tracé de  $\ln(\beta/T_{\max}^2)$  en fonction de  $1/T_{\max}$  (la température pour laquelle le taux de conversion est maximal). Les valeurs de  $E_a$  obtenues (Figure 2.31d et Table A2.10) ont diminué de 76  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour cA-T à 38  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour cA-Vm-Tm, et sont restées inférieures aux valeurs rapportées pour le charbon actif (entre 105 et 340  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

La résistance à l'oxydation des carbones poreux 3D a donc été considérablement améliorée par l'ajout des monomères Vm et Tm dans la résine photosensible, les propriétés texturales des carbones jouant un rôle déterminant dans la cinétique globale de réaction. Ainsi, les structures imprimées en 3D des carbones cA-Tm, cA-Vm-T et cA-Vm-Tm peuvent être utilisés dans un environnement oxydant à des températures relativement élevées et suggèrent leur utilisation en tant que supports catalytiques polyvalents pour l'oxydation préférentielle du monoxyde de carbone par exemple.<sup>[113–115]</sup>

### II/ 3.2.3.6. Propriétés physiques des carbones

La conductivité électrique des carbones 3D dérivés des monomères biosourcés fonctionnalisés augmente linéairement avec la densité apparente, avec des valeurs mesurées entre 6.77 et 14.65  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (Table A2.10 et Figure 2.32). Étant donné le caractère hautement désordonné et le type de précurseurs utilisés, les conductivités électriques des squelettes carbonés des différents échantillons (calculées à l'aide de l'équation A1.15, Annexe 1) restent du même ordre de grandeur (entre 38 et 54  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Cette augmentation de conductivité électrique permet d'élargir le champ d'application de ce type de carbones poreux au blindage électromagnétique à large bande, pour lequel une conductivité modérée est préférable.<sup>[86]</sup>

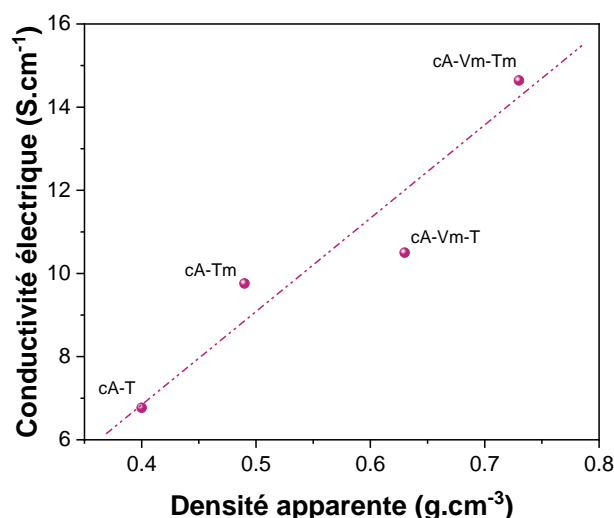
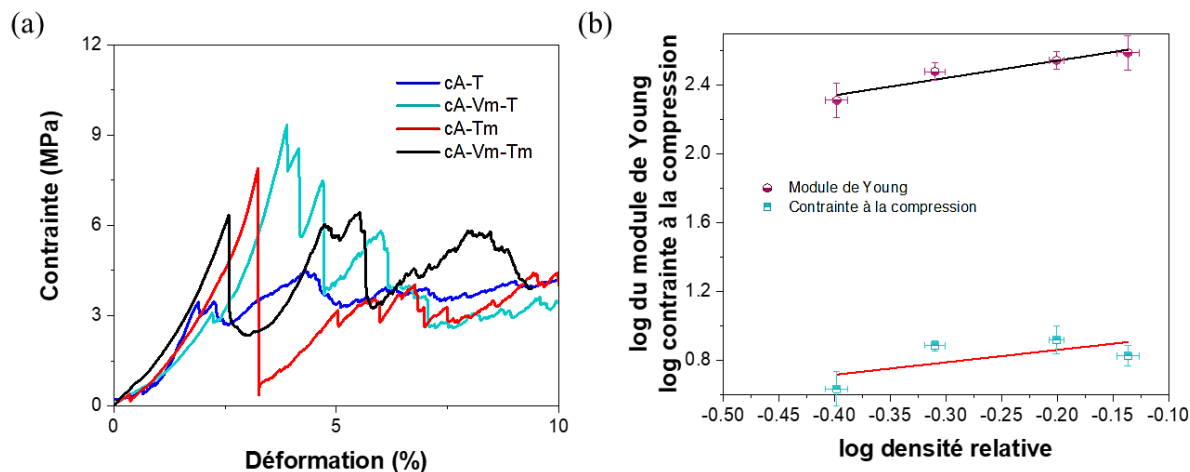


Figure 2.32. Conductivité électrique des carbones 3D en fonction de leur densité apparente.

Les courbes de contrainte-déformation des carbones 3D suggèrent encore une fois un comportement élastique-fragile suivi d'une densification progressive du matériau à une déformation supérieure à 20 % (Figure 2.33a).



**Figure 2.33.** (a) Courbes contrainte-déformation des structures carbonées 3D soumises à une compression uniaxiale quasi-statique ; (b) Evolution des logarithmes de la contrainte à la rupture et du module d'Young en fonction de la densité relative des carbones 3D (échelle double-log).

Les propriétés mécaniques des carbones cA-Vm-T, cA-T et cA-Vm-Tm se sont montrées bien supérieures à celles des carbones cA-T. Ces dernières ont augmenté de manière quasi linéaire avec la densité des carbones, avec des valeurs mesurées du module d'Young comprises entre 301.7 et 387 MPa et des contraintes à la compression entre 6.7 et 8.3 MPa (Table A2.12 et Figure 2.33b). En raison de la réduction de porosité induite par l'ajout de Vm, les carbones deviennent plus fragiles, ce qui est souligné par la réduction de la déformation à la rupture (de 3.1 % pour cA-Tm à 2.7 % pour cA-Vm-Tm).

Grâce à une structure plus dense, les propriétés mécaniques des carbones 3D étudiés dans cette partie se sont montrées supérieures à celles des carbones issus de différents mélanges résine acrylates-tanins, mais aussi à celles d'autres carbones imprimés par stéréolithographie et dérivés de matières premières pétrosourcées.<sup>[4]</sup> La fonctionnalisation de la vanilline et des tanins de mimosa ainsi que leur incorporation dans une résine photosensible acrylate a ainsi permis d'élargir la gamme de propriétés (texturales et physiques) accessibles et modulables des carbones 3D.

## II/4. Conclusion

De nouveaux carbones poreux biosourcés ont pu être obtenus par la formulation et la pyrolyse de résines acrylates-tanins imprimées par stéréolithographie laser. Les propriétés texturales, et par conséquent physiques (mécaniques et électriques) des différents carbones obtenus, se sont montrées fortement dépendantes de la composition des précurseurs utilisés.

En effet, l'ajout de tanin dans la résine photosensible a permis d'augmenter le rendement à la pyrolyse des structures, de moduler leurs propriétés texturales et mécaniques sans utilisation de porogènes annexes, tout en conduisant à de faibles distorsions et retraits. Malgré des surfaces spécifiques faibles, la porosité large et connectée obtenue peut facilement être développée par des procédés d'activation classiques pour obtenir des charbons monolithiques architecturés, hautement perméables, rigides et faciles à manipuler.

La modification des ratios des monomères acrylates (PETA, HDDA et CN154) dans la résine photosensible a conduit à des carbones ayant une large gamme de propriétés mécaniques pour des distributions de tailles de pores et des densités similaires. L'utilisation d'outils statistiques s'est montrée pertinente pour démontrer l'effet du précurseur acrylate sur les propriétés mécaniques, illustré par une optimisation des paramètres.

Finalement, une approche reposant sur l'utilisation de précurseurs biosourcés fonctionnalisés acrylate, la vanilline et les tanins, a permis de développer, à partir d'une résine modèle, de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et texturales distinctes de celles obtenues lors des premières études. En effet, la densification du réseau polymère par l'augmentation du nombre de fonctions polymérisables conduit à des carbones plus denses et donc plus résistants mécaniquement et plus conducteurs électriquement. La porosité mal contrôlée de ces matériaux conduit à des surfaces spécifiques particulièrement faibles, restant toutefois potentiellement intéressantes pour des applications en batterie sodium-ion par exemple.

La liberté de combiner les différentes approches présentées dans ce chapitre (procédé d'impression 3D, formulation et chimie de synthèse) rend possible le développement de nouveaux matériaux carbonés aux propriétés physico-chimiques adaptées, sinon adaptables pour de nombreuses applications telles que le blindage électromagnétique, la catalyse ou encore l'évaporation solaire de l'eau.

## II/ 5. Références

- [1] J. Castro-Gutiérrez, N. Díez, M. Sevilla, M. T. Izquierdo, J. Ghanbaja, A. Celzard, V. Fierro, ‘High-Rate Capability of Supercapacitors Based on Tannin-Derived Ordered Mesoporous Carbons’, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 17627–17635.
- [2] W. Tian, H. Zhang, X. Duan, H. Sun, G. Shao, S. Wang, ‘Porous Carbons: Structure-Oriented Design and Versatile Applications’, *Advanced Functional Materials* **2020**, *30*, 1909265.
- [3] M. Inagaki, J. M. D. Tascón, in *Interface Science and Technology* (Ed.: T.J. Bandoz), Elsevier, **2006**, pp. 49–105.
- [4] H. Steldinger, A. Esposito, K. Brunnengräber, J. Gläsel, B. J. M. Etzold, ‘Activated Carbon in the Third Dimension—3D Printing of a Tuned Porous Carbon’, *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1901340.
- [5] Y. Shao, C. Guizani, P. Grosseau, D. Chaussy, D. Beneventi, ‘Use of lignocellulosic materials and 3D printing for the development of structured monolithic carbon materials’, *Composites Part B: Engineering* **2018**, *149*, 206–215.
- [6] R. Llamas-Unzueta, J. A. Menéndez, M. Suárez, A. Fernández, M. A. Montes-Morán, ‘From whey robocasting to custom 3D porous carbons’, *Additive Manufacturing* **2022**, *59*, 103083.
- [7] Y. Shao, D. Chaussy, P. Grosseau, D. Beneventi, ‘Use of Microfibrillated Cellulose/Lignosulfonate Blends as Carbon Precursors: Impact of Hydrogel Rheology on 3D Printing’, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 10575–10582.
- [8] J. Roman, W. Neri, V. Fierro, A. Celzard, A. Bentaleb, I. Ly, J. Zhong, A. Derré, P. Poulin, ‘Lignin-graphene oxide inks for 3D printing of graphitic materials with tunable density’, *Nano Today* **2020**, *33*, 100881.
- [9] A. Celzard, V. Fierro, ‘“Green”, innovative, versatile and efficient carbon materials from polyphenolic plant extracts’, *Carbon* **2020**, *167*, 792–815.
- [10] E. Haslam, *Plant Polyphenols: Vegetable Tannins Revisited*, CUP Archive, **1989**.
- [11] G. G. Gross, R. W. Hemingway, T. Yoshida, S. J. Branham, Eds., *Plant Polyphenols 2: Chemistry, Biology, Pharmacology, Ecology*, Springer US, Boston, MA, **1999**.
- [12] R. W. Hemingway, P. E. Laks, Eds., *Plant Polyphenols*, Springer US, Boston, MA, **1992**.
- [13] A. K. Baker, C. F. Ross, ‘Wine finish in red wine: The effect of ethanol and tannin concentration’, *Food Quality and Preference* **2014**, *38*, 65–74.
- [14] A. Pizzi, ‘Condensed tannins for adhesives’, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1982**, *21*, 359–369.
- [15] A. Celzard, A. Szczurek, P. Jana, V. Fierro, M.-C. Basso, S. Bourbigot, M. Stauber, A. Pizzi, ‘Latest progresses in the preparation of tannin-based cellular solids’, *Journal of Cellular Plastics* **2015**, *51*, 89–102.
- [16] G. Tondi, A. Pizzi, R. Olives, ‘NATURAL TANNIN-BASED RIGID FOAMS AS INSULATION FOR DOORS AND WALL PANELS’, *Maderas. Ciencia y tecnología* **2008**, *10*, 219–227.
- [17] Pizzi, ‘Tannins: Prospectives and Actual Industrial Applications’, *Biomolecules* **2019**, *9*, 344.
- [18] SilvaTeam, ‘Tannins’, can be found under <https://www.silvateam.com/en/who-we-are/extracts-nature/all-about-tannins.html>, **2015** (accès 07/2023).

- [19] P. L. de Hoyos-Martínez, J. Merle, J. Labidi, F. Charrier – El Bouhtoury, ‘Tannins extraction: A key point for their valorization and cleaner production’, *Journal of Cleaner Production* **2019**, *206*, 1138–1155.
- [20] V. J. Sealy-Fisher, A. Pizzi, ‘Increased pine tannins extraction and wood adhesives development by phlobaphenes minimization’, *Holz als Roh-und Werkstoff* **1992**, *50*, 212–220.
- [21] K. Freudenberg, *Die Chemie der Natürlichen Gerbstoffe*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1920**.
- [22] J. B. Harborne, Ed. , *The Flavonoids*, Springer US, Boston, MA, **1988**.
- [23] H. Pasch, A. Pizzi, K. Rode, ‘MALDI-TOF mass spectrometry of polyflavonoid tannins’, *Polymer* **2001**, *42*, 7531–7539.
- [24] N. Meikleham, A. Pizzi, A. Stephanou, ‘Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates. I. <sup>13</sup>C-NMR, <sup>29</sup>Si-NMR, X-ray, and polarimetry studies and mechanism’, *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *54*, 1827–1845.
- [25] E. Haslam, ‘Vegetable tannins – Lessons of a phytochemical lifetime’, *Phytochemistry* **2007**, *68*, 2713–2721.
- [26] V. Fierro, A. Sanchez-Sanchez, A. Celzard, *Tannins as Precursors of Supercapacitor Electrodes*, CRC Press, **2017**.
- [27] A. Celzard, V. Fierro, A. Pizzi, W. Zhao, ‘Multifunctional porous solids derived from tannins’, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2013**, *416*, 012023.
- [28] A. Szczurek, V. Fierro, A. Pizzi, M. Stauber, A. Celzard, ‘Carbon meringues derived from flavonoid tannins’, *Carbon* **2013**, *65*, 214–227.
- [29] F. Nanjo, M. Mori, K. Goto, Y. Hara, ‘Radical Scavenging Activity of Tea Catechins and Their Related Compounds’, *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry* **1999**, *63*, 1621–1623.
- [30] A. Seyoum, K. Asres, F. K. El-Fiky, ‘Structure-radical scavenging activity relationships of flavonoids’, *Phytochemistry* **2006**, *67*, 2058–2070.
- [31] D. G. Roux, Ferreira, D., Hundt, H. K., Malan, E., ‘Structure, stereochemistry, and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application’, *Appl. Polym. Symp.* **1975**, *28*, 335–353.
- [32] K. Forest, P. Wan, C. M. Preston, ‘Catechin and hydroxybenzhydrols as models for the environmental photochemistry of tannins and lignins’, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *3*, 463.
- [33] M. Sisa, S. L. Bonnet, D. Ferreira, J. H. Van der Westhuizen, ‘Photochemistry of Flavonoids’, *Molecules* **2010**, *15*, 5196–5245.
- [34] G. Tondi, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, ‘Tannin-based carbon foams’, *Carbon* **2009**, *47*, 1480–1492.
- [35] A. Szczurek, V. Fierro, G. Medjahdi, A. Celzard, ‘Carbon aerogels prepared by autocondensation of flavonoid tannin’, *Carbon Resources Conversion* **2019**, *2*, 72–84.
- [36] G. Amaral-Labat, L. I. Grischechko, V. Fierro, B. N. Kuznetsov, A. Pizzi, A. Celzard, ‘Tannin-based xerogels with distinctive porous structures’, *Biomass and Bioenergy* **2013**, *56*, 437–445.
- [37] A. Szczurek, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, ‘Mayonnaise, whipped cream and meringue, a new carbon cuisine’, *Carbon* **2013**, *58*, 245–248.
- [38] A. Lebel, J. Couve, M. J. M. Abadie, ‘Étude de la photolyse de sels de sulfonium, photoamorceurs cationiques’, *Comptes Rendus de l’Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry* **1998**, *1*, 201–207.

- [39] J.-P. Fouassier, F. Morlet-Savary, J. Lalevée, X. Allonas, C. Ley, 'Dyes as Photoinitiators or Photosensitizers of Polymerization Reactions', *Materials* **2010**, *3*, 5130–5142.
- [40] M. Shirai, N. Nogi, M. Tsunooka, T. Matsuo, 'Polysiloxane formation at the irradiated polymer surface. A liquid-phase deposition method.', *J. Photopol. Sci. Technol.* **1995**, *8*, 141–144.
- [41] C. Decker, 'Light-induced crosslinking polymerization', *Polym. Int.* **2002**, *51*, 1141–1150.
- [42] C. Decker, 'Photoinitiated crosslinking polymerisation', *Progress in Polymer Science* **1996**, *21*, 593–650.
- [43] K. Studer, C. Decker, E. Beck, R. Schwalm, 'Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting: Part II', *Progress in Organic Coatings* **2003**, *48*, 101–111.
- [44] N. S. Allen, 'Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: Mechanisms and properties', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1996**, *100*, 101–107.
- [45] N. S. Allen, N. G. Salleh, M. Edge, M. Shah, C. Ley, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier, F. Catalina, A. Green, S. Navaratnam, B. J. Parsons, 'Photophysical properties and photoinduced polymerisation activity of novel 1-chloro-4-oxy/acyloxythioxanthone initiators', *Polymer* **1999**, *40*, 4181–4193.
- [46] M. V. Encinas, A. M. Rufs, T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, K. Schmith, M. G. Neumann, N. S. Allen, 'The influence of the photophysics of 2-substituted thioxanthenes on their activity as photoinitiators', *Polymer* **2002**, *43*, 3909–3913.
- [47] D. Kim, J. W. Stansbury, 'Kinetic pathway investigations of three-component photoinitiator systems for visible-light activated free radical polymerizations', *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, *47*, 887–898.
- [48] N. Ballard, J. M. Asua, 'Radical polymerization of acrylic monomers: An overview', *Progress in Polymer Science* **2018**, *79*, 40–60.
- [49] Crow, 'Polymer database - Polyacrylates', can be found under <https://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Polyacrylates.html> (accès 07/2023).
- [50] P. J. Flory, 'The Mechanism of Vinyl Polymerizations', *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 241–253.
- [51] B. Bian, D. Shi, X. Cai, M. Hu, Q. Guo, C. Zhang, Q. Wang, A. X. Sun, J. Yang, '3D printed porous carbon anode for enhanced power generation in microbial fuel cell', *Nano Energy* **2018**, *44*, 174–180.
- [52] B. Rezaei, J. Y. Pan, C. Gundlach, S. S. Keller, 'Highly structured 3D pyrolytic carbon electrodes derived from additive manufacturing technology', *Materials & Design* **2020**, *193*, 108834.
- [53] P. Wang, H. Zhang, H. Wang, D. Li, J. Xuan, L. Zhang, 'Hybrid Manufacturing of 3D Hierarchical Porous Carbons for Electrochemical Storage', *Adv. Mater. Technol.* **2020**, *5*, 1901030.
- [54] Sartomer, 'Technical Data Sheet - Speedcure BPO Phenyl bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide' **2020**.
- [55] M. L. Griffith, J. W. Halloran, 'Freeform Fabrication of Ceramics via Stereolithography', *Journal of the American Ceramic Society* **1996**, *79*, 2601–2608.
- [56] S. Zakeri, M. Vippola, E. Levänen, 'A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography', *Additive Manufacturing* **2020**, *35*, 101177.



- [57] N. Mangesana, A. Mainza, I. Govender, A. Van der Westhuizen, M. Narasimha, 'The effect of particle sizes and solids concentration on the rheology of silica sand based suspensions', *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy* **2008**, 108.
- [58] L. Lobry, E. Lemaire, F. Blanc, S. Gallier, F. Peters, 'Shear thinning in non-Brownian suspensions explained by variable friction between particles', *Journal of Fluid Mechanics* **2019**, 682–710.
- [59] A. Papadopoulou, J. J. Gillissen, H. J. Wilson, M. K. Tiwari, S. Balabani, 'On the shear thinning of non-Brownian suspensions: Friction or adhesion?', *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2020**, 281, 104298.
- [60] J. Mewis, in *Rheology* (Eds.: G. Astarita, G. Marrucci, L. Nicolais), Springer US, Boston, MA, **1980**, pp. 149–168.
- [61] F. Scalera, C. Esposito Corcione, F. Montagna, A. Sannino, A. Maffezzoli, 'Development and characterization of UV curable epoxy/hydroxyapatite suspensions for stereolithography applied to bone tissue engineering', *Ceramics International* **2014**, 40, 15455–15462.
- [62] J. Z. Manapat, J. D. Mangadlao, B. D. B. Tiu, G. C. Tritchler, R. C. Advincula, 'High-Strength Stereolithographic 3D Printed Nanocomposites: Graphene Oxide Metastability', *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 10085–10093.
- [63] X. Zhang, Y. Xu, L. Li, B. Yan, J. Bao, A. Zhang, 'Acrylate-based photosensitive resin for stereolithographic three-dimensional printing', *Journal of Applied Polymer Science* **2019**, 136, 47487.
- [64] G. Tondi, A. Petutschnigg, 'Middle infrared (ATR FT-MIR) characterization of industrial tannin extracts', *Industrial Crops and Products* **2015**, 65, 422–428.
- [65] T. Y. Lee, T. M. Roper, E. S. Jonsson, I. Kudyakov, K. Viswanathan, C. Nason, C. A. Guymon, C. E. Hoyle, 'The kinetics of vinyl acrylate photopolymerization', *Polymer* **2003**, 44, 2859–2865.
- [66] P. F. Jacobs, 'Fundamentals of Stereolithography' **1992**.
- [67] J. H. Lee, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, 'Cure depth in photopolymerization: Experiments and theory', *J. Mater. Res.* **2001**, 16, 3536–3544.
- [68] G. Zhu, J. Zhang, J. Huang, X. Yu, J. Cheng, Q. Shang, Y. Hu, C. Liu, M. Zhang, L. Hu, Y. Zhou, 'Self-Healing, Antibacterial, and 3D-Printable Polymerizable Deep Eutectic Solvents Derived from Tannic Acid', *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, 10, 7954–7964.
- [69] J. T. Sutton, K. Rajan, D. P. Harper, S. C. Chmely, 'Lignin-Containing Photoactive Resins for 3D Printing by Stereolithography', *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 36456–36463.
- [70] A. W. Bassett, A. E. Honnig, C. M. Breyta, I. C. Dunn, J. J. La Scala, J. F. Stanzione, 'Vanillin-Based Resin for Additive Manufacturing', *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, 8, 5626–5635.
- [71] P. Peyser, W. D. Bascom, 'Effect of filler and cooling rate on the glass transition of polymers', *Journal of Macromolecular Science, Part B* **1977**, 13, 597–610.
- [72] K. Hagita, H. Morita, 'Effects of polymer/filler interactions on glass transition temperatures of filler-filled polymer nanocomposites', *Polymer* **2019**, 178, 121615.
- [73] Y. Sun, Z. Zhang, K.-S. Moon, C. P. Wong, 'Glass transition and relaxation behavior of epoxy nanocomposites', *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2004**, 42, 3849–3858.

- [74] S. Zhang, S. Bhagia, M. Li, X. Meng, A. J. Ragauskas, 'Wood-reinforced composites by stereolithography with the stress whitening behavior', *Materials & Design* **2021**, *206*, 109773.
- [75] P. Blyweert, V. Nicolas, V. Fierro, A. Celzard, 'Greener and more mechanically robust 3D acrylate composites with added tannin' *Industrial Crops and Products*, **2023**.
- [76] M. A. Bashir, 'Use of Dynamic Mechanical Analysis (DMA) for Characterizing Interfacial Interactions in Filled Polymers', *Solids* **2021**, *2*, 108–120.
- [77] P. K. Johnston, E. Doyle, R. A. Orzel, 'Acrylics: A Literature Review of Thermal Decomposition Products and Toxicity', *Journal of the American College of Toxicology* **1988**, *7*, 139–200.
- [78] D. K. Chattopadhyay, D. B. Rohini Kumar, B. Sreedhar, K. V. S. N. Raju, 'Thermal stability and dynamic mechanical behavior of acrylic resin and acrylic melamine coatings', *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 27–34.
- [79] N. Konai, D. Raidandi, A. Pizzi, P. Girods, M.-C. Lagel, M. Kple, 'Thermogravimetric analysis of anningre tannin resin', *Maderas, Cienc. tecnol.* **2016**, 0–0.
- [80] P. Mallet-Ladeira, P. Puech, C. Toulouse, M. Cazayous, N. Ratel-Ramond, P. Weisbecker, G. L. Vignoles, M. Monthieux, 'A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials: A better alternative to the Tuinstra–Koenig law', *Carbon* **2014**, *80*, 629–639.
- [81] A. Szczurek, A. Martinez de Yuso, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, 'Tannin-based monoliths from emulsion-templating', *Materials & Design* **2015**, *79*, 115–126.
- [82] J. Jagiello, J. Kenvin, C. O. Ania, J. B. Parra, A. Celzard, V. Fierro, 'Exploiting the adsorption of simple gases O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> with minimal quadrupole moments for the dual gas characterization of nanoporous carbons using 2D-NLDFT models', *Carbon* **2020**, *160*, 164–175.
- [83] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, 'Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)', *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*, 1051–1069.
- [84] A. Szczurek, V. Fierro, A. Plyushch, J. Macutkevici, P. Kuzhir, A. Celzard, 'Structure and Electromagnetic Properties of Cellular Glassy Carbon Monoliths with Controlled Cell Size', *Materials* **2018**, *11*, 709.
- [85] L. Soukup, I. Gregora, L. Jastrabik, A. Koňáková, 'Raman spectra and electrical conductivity of glassy carbon', *Materials Science and Engineering: B* **1992**, *11*, 355–357.
- [86] P. Kuzhir, A. Paddubskaya, D. Bychanok, A. Liubimau, A. Ortona, V. Fierro, A. Celzard, '3D-printed, carbon-based, lossy photonic crystals: Is high electrical conductivity the must?', *Carbon* **2021**, *171*, 484–492.
- [87] P. Blyweert, V. Nicolas, V. Fierro, A. Celzard, 'Experimental design optimisation of tannin-acrylate photocurable resins for 3D printing of biobased porous carbon architectures', *Molecules* **2022**, DOI 10.3390/molecules27072091.
- [88] S. Gupta, M. Dey, S. Javaid, Y. Ji, S. Payne, 'On the Design of Novel Biofoams Using Lignin, Wheat Straw, and Sugar Beet Pulp as Precursor Material', *ACS Omega* **2020**, *5*, 17078–17089.
- [89] F. Xu, Y. Gui, S. Zuo, J. Li, S. Wang, *Preparation of Lignin-Based Carbon Foam Monoliths with High Strength and Developed Micrometer-Sized Cell/Nano-Sized Porous Structures Using a Self-Bubbling Method*, Social Science Research Network, Rochester, NY, **2021**.

- [90] L. Bao, C. Xie, J. Shi, Y. Teramoto, 'Development of lignin-based carbon foam for use as an FRP sandwich core material', *Polymer Composites* **2021**, *42*, 634–641.
- [91] Sartomer, 'Technical Data Sheet - SR238 - 1,6-hexanediol diacrylate monomer' **2020**.
- [92] V. Kumar, Y. K. Bhardwaj, S. Sabharwal, 'Coating characteristics of electron beam cured bisphenol A diglycidyl ether diacrylate resin containing 1,6-hexanediol diacrylate on wood surface', *Progress in Organic Coatings* **2006**, *55*, 316–323.
- [93] I. J. Davies, R. D. Rawlings, 'Mechanical properties in compression of low density carbon/carbon composites', *Composites* **1994**, *25*, 229–236.
- [94] S. K. Maiti, M. F. Ashby, L. J. Gibson, 'Fracture toughness of brittle cellular solids', *Scripta Metallurgica* **1984**, *18*, 213–217.
- [95] T. Lundstedt, E. Seifert, L. Abramo, B. Thelin, A. Nyström, J. Pettersen, R. Bergman, 'Experimental design and optimization', *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **1998**, *42*, 3–40.
- [96] D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, 2017.
- [97] C. Zhang, S. A. Madbouly, M. R. Kessler, 'Renewable Polymers Prepared from Vanillin and Its Derivatives', *Macromolecular Chemistry and Physics* **2015**, *216*, 1816–1822.
- [98] J. F. Stanzione, P. A. Giangiulio, J. M. Sadler, J. J. La Scala, R. P. Wool, 'Lignin-Based Bio-Oil Mimic as Biobased Resin for Composite Applications', *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, *1*, 419–426.
- [99] V. S. D. Voet, T. Strating, G. H. M. Schnelting, P. Dijkstra, M. Tietema, J. Xu, A. J. J. Woortman, K. Loos, J. Jager, R. Folkersma, 'Biobased Acrylate Photocurable Resin Formulation for Stereolithography 3D Printing', *ACS Omega* **2018**, *3*, 1403–1408.
- [100] R. Ding, Y. Du, R. B. Goncalves, L. F. Francis, T. M. Reineke, 'Sustainable near UV-curable acrylates based on natural phenolics for stereolithography 3D printing', *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 1067–1077.
- [101] A. Navaruckiene, E. Skliutas, S. Kasetaitė, S. Rekštytė, V. Raudonienė, D. Bridziuvienė, M. Malinauskas, J. Ostrauskaite, 'Vanillin Acrylate-Based Resins for Optical 3D Printing', *Polymers* **2020**, *12*, 397.
- [102] A. Arbenz, L. Avérous, 'Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures', *Green Chem.* **2015**, *17*, 2626–2646.
- [103] J. Liao, N. Brosse, A. Pizzi, S. Hoppe, X. Zhou, G. Du, 'Characterization and 3D printability of poly (lactic acid)/acetylated tannin composites', *Industrial Crops and Products* **2020**, *149*, 112320.
- [104] A. L. Holmberg, K. H. Reno, N. A. Nguyen, R. P. Wool, T. H. Epps, 'Syringyl Methacrylate, a Hardwood Lignin-Based Monomer for High-Tg Polymeric Materials', *ACS Macro Lett* **2016**, *5*, 574–578.
- [105] S. Zhang, M. Li, N. Hao, A. J. Ragauskas, 'Stereolithography 3D Printing of Lignin-Reinforced Composites with Enhanced Mechanical Properties', *ACS Omega* **2019**, *4*, 20197–20204.
- [106] P. Anastas, N. Eghbali, 'Green Chemistry: Principles and Practice', *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 301–312.
- [107] A. Duval, L. Avérous, 'Characterization and Physicochemical Properties of Condensed Tannins from *Acacia catechu*', *J. Agric. Food Chem.* **2016**, *64*, 1751–1760.

- [108] A. Duval, L. Avérous, ‘Solvent- and Halogen-Free Modification of Biobased Polyphenols to Introduce Vinyl Groups: Versatile Aromatic Building Blocks for Polymer Synthesis’, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1813–1822.
- [109] A. Nicollin, X. Zhou, A. Pizzi, W. Grigsby, K. Rode, L. Delmotte, ‘MALDI-TOF and <sup>13</sup>C NMR analysis of a renewable resource additive—Thermoplastic acetylated tannins’, *Industrial Crops and Products* **2013**, *49*, 851–857.
- [110] W. J. Grigsby, J. H. Bridson, C. Lomas, J.-A. Elliot, ‘Esterification of Condensed Tannins and Their Impact on the Properties of Poly(Lactic Acid)’, *Polymers* **2013**, *5*, 344–360.
- [111] P. J. Flory, ‘Constitution of Three-dimensional Polymers and the Theory of Gelation.’ *J. Phys. Chem.* **1942**, *46*, 132-140.
- [112] A. Seifi, A. R. Bahramian, A. Sharif, ‘Correlation between structure and oxidation behavior of carbon aerogels’, *Journal of Energy Storage* **2016**, *7*, 195–203.
- [113] C. Y. Chaparro-Garnica, E. Bailón-García, A. Davó-Quiñonero, P. Da Costa, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, ‘High Performance Tunable Catalysts Prepared by Using 3D Printing’, *Materials* **2021**, *14*, 5017.
- [114] C. Y. Chaparro-Garnica, A. Davó-Quiñonero, E. Bailón-García, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, ‘Design of Monolithic Supports by 3D Printing for Its Application in the Preferential Oxidation of CO (CO-PrOx)’, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 36763–36773.
- [115] C. Y. Chaparro-Garnica, E. Bailón-García, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, ‘Design and fabrication of integral carbon monoliths combining 3D printing and sol-gel polymerization: effects of the channel morphology on the CO-PROX reaction’, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 6490–6497.
- [116] S. Villotte, ‘Synthèse et étude de photoamorceurs originaux pour la synthèse de polymères en 3D.’ Thèse de Doctorat, Université Aix-Marseille, **2019**

Chapitre 3. Carbones  
fonctionnels 3D :

Application en catalyse  
hétérogène et blindage  
électromagnétique



### III/ 1. Introduction

Appliqués, entre autres, aux domaines énergétiques et environnementaux, les matériaux carbonés ou les composites à base de carbone présentent des performances remarquables.<sup>[1,2]</sup>

Toutefois, dans le cadre du développement de structures complexes répondant aux besoins d'applications de hautes technologies, les propriétés et les performances de ces matériaux peuvent, dans certains cas, être limitées par leur géométrie. La fabrication de matériaux en carbone biosourcés par stéréolithographie se présente donc comme une alternative attrayante dans le cadre du développement de carbones architecturés fonctionnels.

L'objectif est ici d'évaluer les performances de différentes architectures carbonées dérivées, notamment, de résines photosensibles acrylates-tanins, dans deux applications environnementales : la catalyse hétérogène et la protection électromagnétique.

### III/ 2. Application en catalyse hétérogène

Omniprésente dans la chimie moderne et dans les procédés industriels, la catalyse, qu'elle soit homogène ou hétérogène, minérale ou enzymatique, en phase liquide ou en phase gaz, répond aux préoccupations de la chimie plus durable et permet, entre autres, de favoriser la réalisation de réactions cinétiquement trop lentes ou encore d'augmenter la sélectivité de réactions, tout en limitant la dépense d'énergie et la fabrication de sous-produits.<sup>[3]</sup>

En catalyse hétérogène, la réaction se produit à l'interface entre le catalyseur et la phase gazeuse ou liquide contenant les réactifs. Parmi les catalyseurs courants (des métaux précieux aux oxydes métalliques), les matériaux carbonés ont su tirer leur épingle du jeu.<sup>[4,5]</sup> Pouvant agir comme un catalyseur ou un support catalytique efficace et peu coûteux, les carbones offrent la possibilité d'adapter leurs performances à des applications spécifiques par la modification de leurs propriétés texturales et de la nature et de la concentration des groupements fonctionnels présents à leur surface. L'introduction d'hétéroatomes sur la surface du carbone (par oxydation ou autres post-traitements) permet, en effet, de contrôler les propriétés électroniques du matériau en présence d'accepteurs ou donneurs d'électrons. Cette présence peut renforcer ou affaiblir la conjugaison des liaisons  $\pi$ , influençant ainsi la stabilité et le taux de transfert d'électrons, et par conséquent, les performances du catalyseur.<sup>[6]</sup>

Malgré une efficacité notable, la manipulation des catalyseurs carbonés sous forme de poudre (charbon actif) et plus particulièrement la manipulation des poudres nanométriques (Nanotubes de carbone, CNT, principalement) peut présenter des risques de toxicité pour l'Homme et l'environnement.

Une alternative aux systèmes dispersés est l'immobilisation du catalyseur sur des macrostructures facilitant son contact avec l'eau ou les gaz. Les monolithes de cordiérite en « nid d'abeille » sont les plus couramment utilisés. Ils présentent, en effet, une faible perte de charge et la formation de régimes hydrodynamiques favorables dans les applications multiphasiques.<sup>[6-10]</sup>

Deux approches d'immobilisation des catalyseurs carbonés sur ces monolithes sont rapportées dans la littérature : la formation in-situ d'une couche de carbone nanostructuré par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou par le revêtement du monolithe céramique par immersion dans une solution de carbones nanostructurés pré-modifiés.<sup>[6,11,12]</sup> Cependant, la manipulation de nanomatériaux ainsi que le nombre important d'étapes nécessaires à l'obtention de ces catalyseurs, peut devenir un frein à leur utilisation.

Grâce à une grande liberté de géométrie et de matériaux, la fabrication additive est un outil permettant de produire des catalyseurs architecturés complexes à partir de nombreux matériaux comme le carbone.<sup>[13,14]</sup> Ainsi, avec leurs facilités d'obtention et propriétés texturales ajustables, les carbones 3D dérivés de résines photosensibles acrylates-tanins se montrent donc comme des candidats idéaux pour la catalyse hétérogène. Cette première approche vise à évaluer les performances catalytiques, en phase liquide et en phase gaz, de monolithes carbonés en nid d'abeille imprimés par SLA, dont les propriétés texturales et de chimie de surface ont été modifiées par activation et divers post-traitements.

### **III/ 2.1. Catalyse hétérogène en phase liquide – Traitement de l'eau**

La contamination de l'eau potable et des eaux usées par de nombreux micropolluants organiques (polluants pharmaceutiques, pesticides, détergents, etc.) et inorganiques (nitrates, bromates, perchlorates, etc.) est une préoccupation majeure des agences de santé et de l'environnement.<sup>[15-17]</sup> Les effets nocifs de ces polluants, même lorsqu'ils sont présents en très faible concentration (de l'ordre du ppb), sur les écosystèmes (pollution de nappes phréatiques et des cours d'eau, toxicité animale) et sur la santé publique (perturbation endocrinienne,



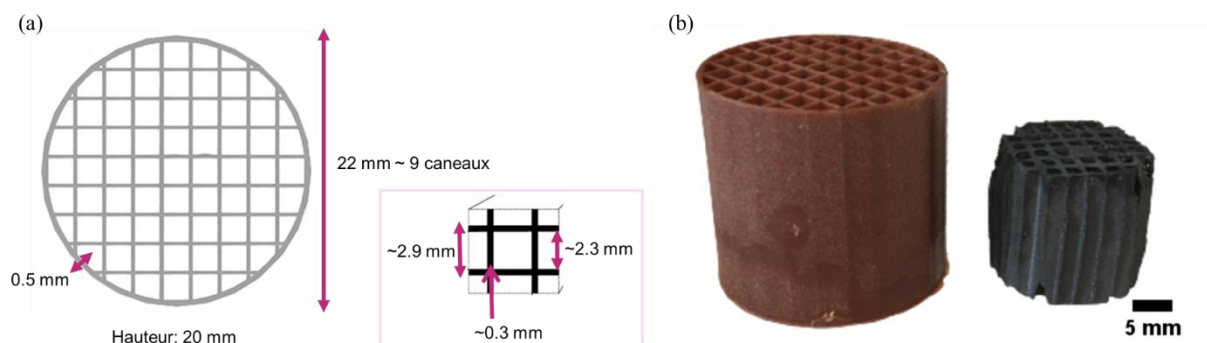
développement de cancers, etc.), ont été un élément déclencheur pour intensifier les travaux menés pour le développement de technologies avancées pour le traitement de l'eau.<sup>[18-21]</sup>

Différentes études approfondies mettant en avant les origines de la pollution par les micropolluants ont révélé que la plupart des techniques conventionnelles de traitement de l'eau potable et des eaux usées n'étaient pas en mesure de dégrader totalement certaines classes de polluants, produisant alors des sous-produits récalcitrants parfois toxiques.<sup>[15]</sup> Ainsi, le développement de techniques avancées pour le traitement de l'eau potable et des eaux usées afin d'assurer une gestion adéquate de l'eau est nécessaire, d'autant plus dans un contexte d'urgence climatique.

Parmi les techniques avancées, les technologies catalytiques présentent, seules ou en combinaison avec d'autres techniques de traitement de l'eau, de nombreux avantages. Les catalyseurs peuvent être ajustés pour une dégradation sélective ou non sélective de micropolluants tout en limitant la production de flux secondaires nécessitant d'autres manipulations ou traitements.<sup>[6]</sup> Deux approches principales de la catalyse pour le traitement de l'eau potable et des eaux usées seront présentées dans cette partie. L'utilisation des monolithes carbonés 3D aux textures et chimies différentes, en tant que catalyseur pour l'oxydation des polluants organiques, puis en tant que support de phases métalliques actives pour la réduction catalytique de contaminants inorganique sera décrite et analysée.

### III/ 2.1.1. Monolithes – Préparation et caractérisations

Une série de monolithes 3D de type « nid d'abeille » (*Honeycomb*), dont les dimensions finales sont présentées en Figure 3.1, a ainsi été obtenue par l'impression et la pyrolyse d'architectures en résine acrylates contenant 25 % en masse de tanins (formulation et propriétés physiques détaillées dans le Chapitre 2, section II/3).



**Figure 3.1.** (a) Dimensions des monolithes pour la catalyse ; (b) Monolithes 3D avant et après pyrolyse (puis léger ponçage afin d'ajuster leur taille au réacteur).

Comme introduit dans le chapitre 2, les surfaces spécifiques des carbones 3D sont assez faibles (de l'ordre de  $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Toutefois, ces surfaces peuvent facilement être développées par une étape d'activation physique. Cette étape a été réalisée de deux manières différentes :

- ⊗ Activation par vapeur d'eau (débit de  $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes
- ⊗ Activation par  $\text{CO}_2$  (débit de  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes.

Finalement, afin d'introduire un caractère acide ou basique sur la surface des monolithes, deux échantillons activés par  $\text{CO}_2$  ont été modifiés selon les conditions suivantes :

- ⊗ Activation par  $\text{CO}_2$  à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes, suivie d'un traitement acide à chaud pendant 1h ( $\text{HNO}_3$ , 65 %,  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ )
- ⊗ Activation par  $\text{CO}_2$  à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes, suivie d'un traitement basique à chaud pendant 1h ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 35 %,  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Les échantillons obtenus seront nommés, par la suite, C-N/A (pour le monolithe de référence, non activé), C-Vap, C- $\text{CO}_2$ , C-Acide et C-Base.

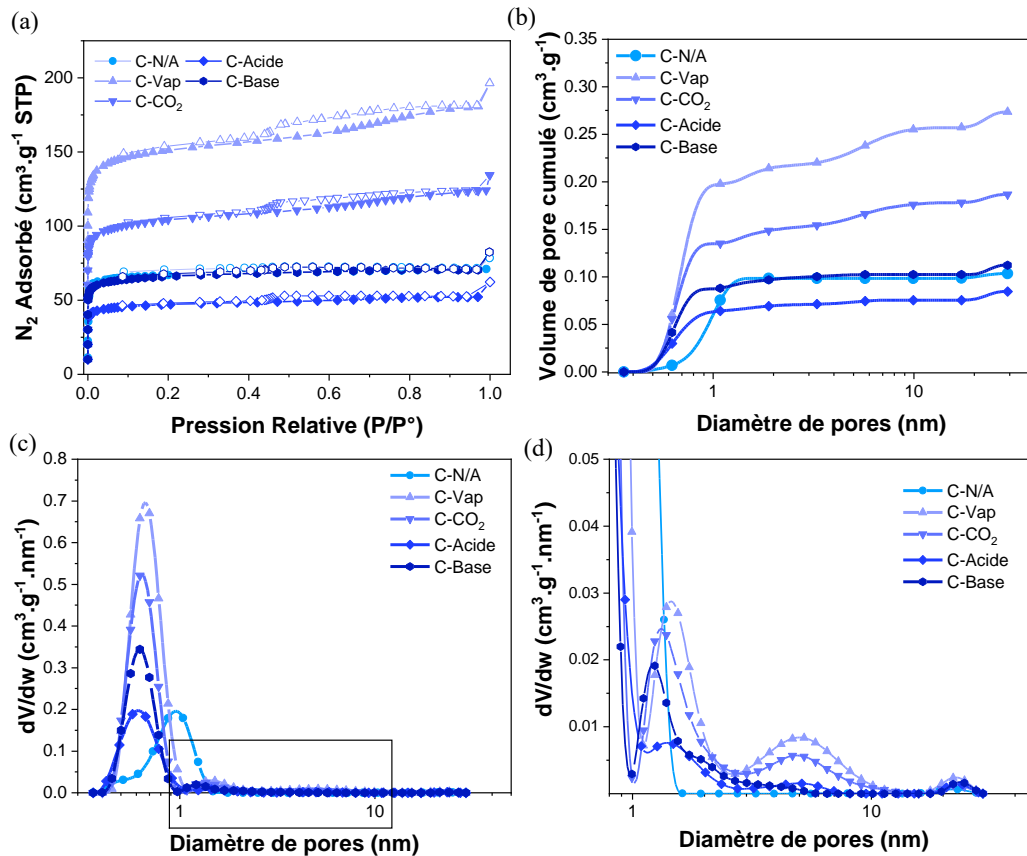
Ces différents catalyseurs structurés ont ensuite été caractérisés par physisorption, analyse élémentaire et XPS, afin de pouvoir mieux établir, par la suite, la relation entre performances catalytiques des monolithes 3D, propriétés texturales et chimie de surface.

#### *III/ 2.1.1.1. Propriétés texturales*

Jusqu'à présent, les propriétés texturales des carbones ont été évaluées sur des poudres issues des cubes utilisés pour les caractérisations mécaniques. Toutefois, il est intéressant, dans le cas d'une utilisation sous la forme de monolithes, d'évaluer les propriétés texturales du matériau sous sa forme architecturée. En effet, cette approche permet d'appréhender la surface telle qu'elle sera rencontrée par les réactifs, mais aussi de prendre en compte les effets des structures 3D (et notamment de l'épaisseur des canaux), pour lesquels les transferts de masse et de chaleur peuvent être différents.

Les isothermes d'adsorption-désorption et la distribution de tailles de pores des différents matériaux activés sont présentés en Figure 3.2. Les propriétés texturales correspondantes sont détaillées en Table A3.1 (Annexe 3).

Tandis que les monolithes C-N/A, C-Acide et C-Base présentent une isotherme caractéristique des matériaux essentiellement microporeux, les monolithes activés (C-Vap et C-CO<sub>2</sub>) présentent des isothermes correspondant à un matériau micro-mésoporeux pour lequel le volume adsorbé augmente légèrement dans la plage de pression relative  $P/P_0$  de 0.1 à 0.4. La présence d'hystérèse de type H3, plus marquée sur les isothermes des échantillons C-Vap et C-CO<sub>2</sub> que sur les isothermes des autres échantillons, indique une faible mésoporosité (Figure 3.2a).



**Figure 3.2.** Propriétés texturales des monolithes 3D pour la phase liquide déterminées par physisorption N<sub>2</sub> : (a) isothermes d'adsorption (symboles pleins)-désorption(symboles vides), (b) volume cumulé de pores, et (c) distribution de tailles de pores. (d) Un agrandissement a été effectué sur la zone encadrée du graphique (c).

La présence de cette mésoporosité conduit à une augmentation de la surface spécifique des monolithes 3D de 261 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> pour C-N/A jusqu'à 390 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> pour le monolithe C-CO<sub>2</sub> et 587 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> pour C-Vap. Néanmoins, l'érosion du squelette carboné et la formation de nouveaux groupements fonctionnels oxygénés bloquant certains pores, induite par les traitements acides et basiques sur les monolithes, conduit à une diminution notable de la surface spécifique avec des valeurs de 183 et 255 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> pour le traitement à l'acide nitrique et à l'ammoniaque respectivement.<sup>[22-24]</sup>

La distribution de tailles de pores obtenue par application de la NLDFT aux isothermes d'adsorption N<sub>2</sub> (Figure 3.2c) révèle, pour les monolithes activés, une distribution multimodale. Dans le domaine des micropores, les différents matériaux présentent deux systèmes de pores correspondant à une ultra-microporosité centrée sur 0.65 nm et à une super-microporosité, avec des diamètres moyens compris entre 1.2 et 1.5 nm. Finalement, dans le domaine des mésopores, un pic centré autour de 5 nm est observé pour les monolithes activés non traités. Le caractère mésoporeux des échantillons C-Vap et C-CO<sub>2</sub> pourrait conduire à une réduction significative de la résistance aux transferts de masse et par conséquent à de meilleures performances catalytiques.

### III/ 2.1.1.2. Propriétés chimiques

L'attribution complète des pics XPS et la contribution relative des fonctions de surface sont rassemblées en Table A3.2 (Annexe 3). Les spectres C1s des différents échantillons présentent un pic asymétrique aux alentours de 285 eV, typique des carbones désordonnés (Figure A3.1, Annexe 3).<sup>[25,26]</sup> Les contributions principales des fonctions de surface peuvent être attribuées aux carbones aromatiques (C<sub>I</sub>, aux alentours de 284.4 eV) et aux liaisons phénol C-OH (C<sub>II</sub>, 286.3 eV). Les contributions des liaisons carbonyles (C<sub>III</sub>, 287.6 eV) et carboxyles (C<sub>IV</sub>, 289.4 eV), moins importantes, restent du même ordre de grandeur pour les différents échantillons.

Les contributions relatives des différents groupements oxygénés au pic O1s (voir de nouveau la Table A3.2, Annexe 3), mettent en évidence des différences notables dans les chimies de surface des monolithes 3D. Les fonctions de surface les plus communes sur les carbones C-N/A, C-Vap, C-CO<sub>2</sub> et C-Base sont les groupements quinones (O<sub>I</sub>, 531 eV), ce qui est en adéquation avec le phénomène de rougissement des tanins observé lors de l'impression. Le carbone traité par HNO<sub>3</sub> (C-Acide) présente, lui, une majorité de groupements hydroxyles (O<sub>II</sub>, 533.3 eV), ce qui est couramment observé lors du traitement de charbons actifs par HNO<sub>3</sub> hautement concentré.<sup>[27]</sup> Finalement, les fonctions carboxyles et esters (O<sub>III</sub>, 535.7 eV) sont les moins représentées sur tous les échantillons. Après activation, la contribution des fonctions O<sub>III</sub> diminuent au profit des fonctions O<sub>I</sub> pour C-Vap et C-CO<sub>2</sub> et des fonctions O<sub>II</sub> pour les monolithes traités par acide ou base.

Tandis que le pic caractéristique de N1s n'est pas observable sur les spectres XPS des carbones C-N/A, C-Vap et C-CO<sub>2</sub>, la déconvolution des spectres associés aux carbones C-Acide et C-Base (Figure A3.2) a montré des fonctionnalités de surface principalement associées aux N de type amines/amides (399.7 eV) et aux N pyridiniques (N-6, 398.2 eV).

Les tendances soulignées par la composition chimique en surface obtenue par XPS semblent en accord avec les résultats obtenus par analyse élémentaire (Table A3.3, Annexe 3), avec une augmentation de la quantité d'azote en surface et en volume pour les échantillons activés par CO<sub>2</sub>, traités par acide ou par base. Il est intéressant de noter que la quantité d'oxygène tend à augmenter à la fois dans le volume et à la surface des différents échantillons avec les post-traitements, sauf dans le cas de l'activation à la vapeur, où l'oxygène se retrouve préférentiellement au sein de l'échantillon.

L'acidité et la basicité de la surface des monolithes carbonés ont été étudiées par mesure du potentiel zêta dans l'eau ultrapure. Le potentiel zêta des différents échantillons est négatif à pH=6.5, ce qui indique que les différentes surfaces sont, dans ces conditions, chargées négativement (Table A3.4, Annexe 3).<sup>[28]</sup> Le carbone C-Acide présente, en accord avec les carbonés et charbons actifs traités par HNO<sub>3</sub> rapportés dans la littérature,<sup>[29-31]</sup> le potentiel zêta le plus négatif (-30.4 mV). Ce phénomène est lié à l'augmentation des sites chargés négativement par déprotonation des groupes fonctionnels acides tels que les carboxyles, dont la contribution à la chimie de surface est majoritaire pour cet échantillon (voir à nouveau Table A3.2, Annexe 3). En raison d'une quantité de groupements acides plus faible, le potentiel zêta des carbonés C-N/A, C-Vap et C-CO<sub>2</sub> est sensiblement plus élevé (avec des valeurs comprises entre -22.9 et -27.5 mV). Enfin, l'échantillon C-Base, présente un potentiel zêta plus proche de zéro que ses homologues, mettant en évidence un caractère faiblement basique, confirmé par la mesure du pH de surface (pH à charge nulle, pH<sub>PZC</sub>) de 7.7 alors que les échantillons non traités présentent des pH<sub>PZC</sub> de 7.2 à 7.5 (voir à nouveau Table A3.4, Annexe 3).

### III/ 2.1.2. Carbones 3D en tant que catalyseurs - Minéralisation de l'acide oxalique

#### III/ 2.1.2.1. Généralités

L'ozonation est une méthode permettant de dégrader les contaminants organiques dans l'eau potable et dans les eaux usées. Toutefois, l'ozonation de nombreux polluants organiques (pesticides, colorants, hydrocarbures aromatiques, etc.) produit des quantités significatives de composés à chaînes courtes saturées (aldéhydes, cétones et acides carboxyliques).

En raison de leur faible réactivité à l'ozone, ces composés ont tendance à s'accumuler en solution.<sup>[32,33]</sup> L'un des produits d'oxydation réfractaires les plus courants, l'acide oxalique, peut notamment avoir des effets aigus sur la santé et sur l'environnement.<sup>[34]</sup>

L'utilisation d'un catalyseur en présence d'ozone permet donc, par la formation d'espèces radicalaires hautement réactives et non sélectives, un haut degré de minéralisation de ces contaminants récalcitrants.<sup>[32]</sup> Bien que les métaux de transition ou les oxydes métalliques soient efficaces pour le processus d'ozonation, les matériaux carbonés se sont avérés être une alternative non métallique attrayante, peu coûteuse et très efficace.<sup>[6,35-39]</sup>

Différentes études rapportent que les matériaux carbonés accélèrent la décomposition de l'ozone selon deux voies possibles.<sup>[35]</sup> La première suppose que le matériau (noté ici AC pour carbone activé) agit comme initiateur de la décomposition, produisant des espèces radicalaires en solution (3.1).<sup>[40,41]</sup>



La seconde possibilité repose sur l'adsorption et la réaction de l'ozone en surface du carbone, produisant des radicaux libres en surface (3.2).



où AC-O représente toute espèce active oxygénée présente à la surface du charbon actif, y compris des radicaux  $HO\cdot$ .

L'oxydation des acides carboxyliques du réactif R, donnant le produit P, peut donc se produire à la surface du charbon actif selon les deux étapes suivantes :



Il est aussi nécessaire de considérer que les espèces adsorbées peuvent également réagir avec l'ozone présent en solution environnante de la surface carbonée ou avec les radicaux hydroxyles issus de la décomposition de l'ozone en solution (3.4).

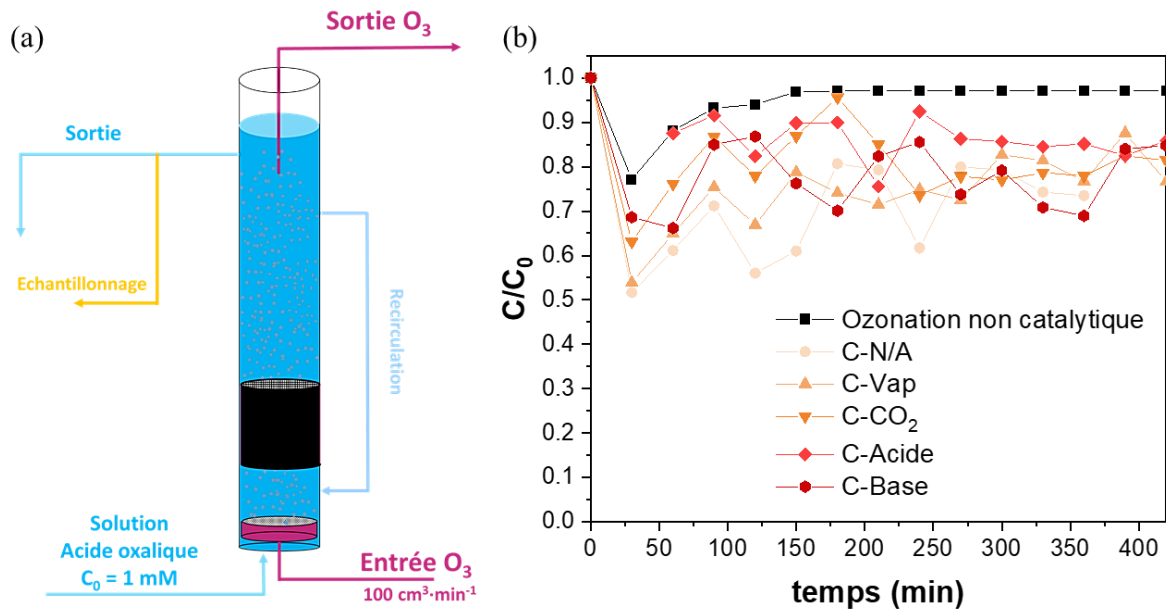


Finalement, dans certaines conditions de pH, l'oxydation des différentes espèces en solution peut se produire par un mécanisme radicalaire homogène (3.5).<sup>[35]</sup>



III/ 2.1.2.2. Etude cinétique – Réaction en continu

Les performances catalytiques des monolithes carbonés pour la minéralisation de l'acide oxalique ( $C_0 = 1 \text{ mM}$ ,  $\text{pH}=3$ ,  $\text{pH}$  naturel de la solution à cette concentration), ont tout d'abord été évaluées par réaction en continu (Figure 3.3a), dans les conditions expérimentales détaillées en Annexe 3, section A3/1.3.1.



**Figure 3.3.** (a) Schéma du dispositif expérimental continu. (b) Evolution de la concentration en acide oxalique au cours d'expériences d'ozonation catalytique en continu ( $[C_0]=1 \text{ mM}$ ,  $\text{pH}=3$ ).

Dans les conditions de réalisation de l'expérience ( $\text{pH}=3$ ), l'ozone moléculaire ne se décompose pas de façon spontanée en radicaux actifs capables de minéraliser efficacement l'acide oxalique.<sup>[35]</sup> Ainsi, seule une activité résiduelle de l'élimination du polluant organique (élimination d'environ 5 % de l'acide oxalique) est observée pour l'ozonation non catalysée. Un effet synergique entre l'ozone et les différents monolithes carbonés est mis en évidence par la diminution de la concentration en acide oxalique entre l'entrée et la sortie de la colonne de réaction avec une minéralisation de 14 à 25 % de l'acide oxalique initial (Figure 3.3b et Figure 3.4). Même si la hauteur des monolithes 3D est réduite par rapport aux systèmes optimisés à base de cordiérite, généralement 6 cm,<sup>[42]</sup> (ce qui diminue le temps de contact entre le catalyseur et les réactifs et minimise, par conséquent, l'efficacité de conversion), le système catalytique se compare favorablement à d'autres systèmes employés pour l'élimination de l'acide oxalique sur charbon actif (élimination de 15 % de l'acide oxalique) et monolithe de cordiérite revêtu de carbone par dépôt chimique en phase vapeur (25 %).<sup>[36,43]</sup>

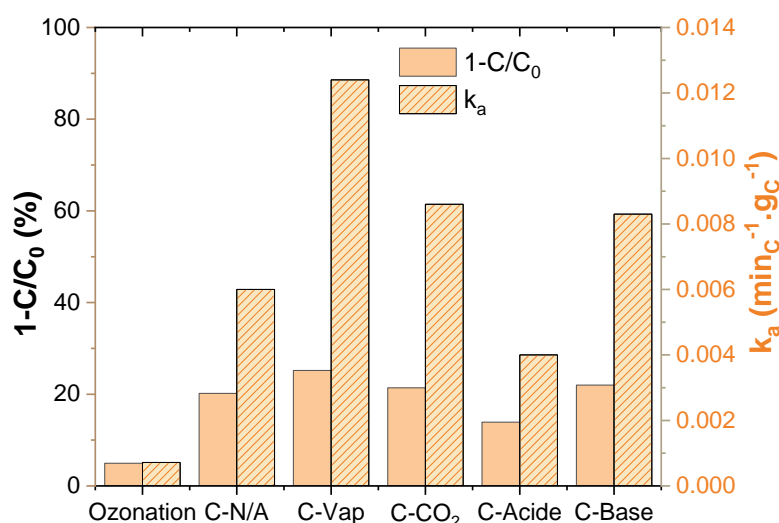
Finalement, il est intéressant de noter qu'après une période de stabilisation (entre 30 et 120 minutes de réaction), les performances des différents échantillons sont restées stables sur la durée de l'expérience (environ 7h).

Les vitesses de réaction du premier ordre ont été calculées à l'aide de l'équation (3.6), en supposant un comportement de réacteur en cuve homogène agitée (*batch*).

$$C_{eq.} = \frac{C_0}{1 + k_a \cdot t_{res}} \quad (3.6)$$

où  $C_0$  (mM) représente la concentration d'acide oxalique à l'entrée,  $C_{eq}$  (mM) représente la concentration d'acide oxalique à la sortie, mesurée à l'état d'équilibre,  $k_a$  ( $\text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ) représente la constante de vitesse apparente de la réaction et  $t_{res}$  (min), représente le temps de séjour moyen dans le réacteur (estimé à environ 21 minutes).<sup>[42]</sup>

Finalement, les constantes de vitesse apparentes ont été normalisées par masse de catalyseur pour permettre une comparaison plus fine des monolithes entre eux (Figure 3.4).



**Figure 3.4.** Elimination de l'acide oxalique à l'état stationnaire et constantes de vitesses de réaction du premier ordre normalisées par masse de catalyseur pour les différents catalyseurs structurés.

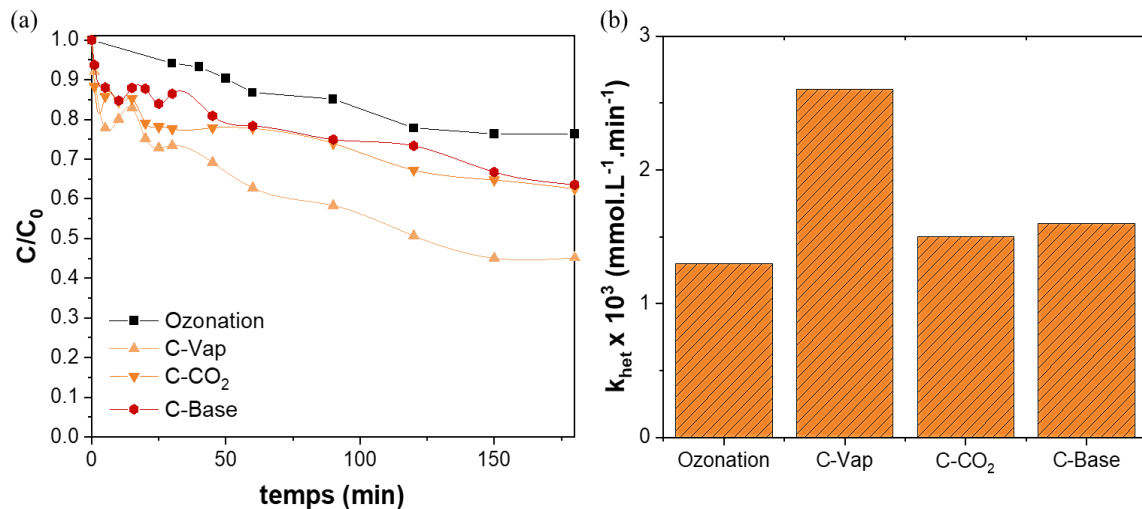
Avec des constantes de vitesse de l'ordre de  $1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \cdot \text{g}_C^{-1}$  (détails présentés en Table A3.5, Annexe 3), les meilleures performances catalytiques sont observées pour les échantillons activés (C-Vap et C-CO<sub>2</sub>). Ces résultats soulignent l'importance de la surface des mésopores du catalyseur carboné pour la réaction d'ozonation catalytique ( $18.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour C-Vap et  $12.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour C-CO<sub>2</sub> contre  $0.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour C-N/A et environ  $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour les monolithes traités par acide ou base).<sup>[44]</sup>



Enfin, malgré une surface mésoporeuse particulièrement faible, le monolithe C-Base montre des performances similaires à celles du carbone C-CO<sub>2</sub>, ce qui met en avant l'effet de la chimie de surface des catalyseurs (voir à nouveau Table A3.4, Annexe 3). En effet, les surfaces acides, caractérisées par des groupements oxygénés électroattracteurs et par l'existence d'électrons *p* délocalisés, présentent une densité d'électrons en surface plus faibles par rapport aux surfaces moins acides, ce qui tend à défavoriser l'étape d'adsorption des molécules d'ozone, contribuant alors à une diminution des performances catalytiques.<sup>[45-47]</sup> L'échantillon C-Acide, combinant faible surface spécifique, faible surface mésoporeuse et chimie de surface la plus acide, présente donc, sans surprise, des performances catalytiques moindres.

### III/ 2.1.2.3. Étude de la désactivation des catalyseurs – Réaction en semi-batch

Afin d'évaluer leur éventuelle désactivation (par saturation des sites actifs par exemple), les catalyseurs carbonés présentant les meilleures performances lors de la réaction en continu ont été étudiés par réaction d'ozonation en semi-batch (cuve homogène agitée permettant l'ajout d'un réactif ou le soutirage de produit).



**Figure 3.5.** (a) Evolution de la concentration en acide oxalique au cours d'expériences d'ozonation catalytique en semi-batch ( $[C_0]=1$  mM, pH=3) ; (b) constantes de vitesse apparentes du premier ordre.

Les résultats obtenus par ozonation catalytique (et non catalytique, pour comparaison) de l'acide oxalique en semi-batch sont présentés en Figure 3.5. Après 3h de réaction, l'ozonation non catalytique conduit à une élimination de 24 % de la concentration initiale en acide oxalique, tandis que la quantité éliminée augmente jusqu'à 37, 38 et 55 % en présence des catalyseurs C-Base, C-CO<sub>2</sub> et C-Vap, respectivement. Les catalyseurs carbonés restent toujours actifs pour la réaction d'ozonation de l'acide oxalique après 3h de réaction.

De même, il est intéressant de noter que, pour chaque monolithe, la quantité d'acide oxalique éliminée après 21 minutes (temps de séjour dans la colonne de réaction) est équivalente à la quantité d'acide éliminée à l'état stationnaire lors de la réaction en continu.

La tendance observée est similaire à celle rapportée lors de la réaction en continu. Avec une constante de vitesse apparente de réaction presque doublée par rapport aux autres monolithes (voir à nouveau Table A3.5, Annexe 3), les performances du catalyseur C-Vap restent les plus intéressantes. Dans l'ensemble, les performances catalytiques en réacteur semi-batch des monolithes carbones 3D sont comparables aux résultats obtenus dans la littérature utilisant des charbons actifs en poudre.<sup>[45,47]</sup>

#### *III/ 2.1.2.4. Bilan*

Les performances des catalyseurs structurés par impression 3D pour la minéralisation de polluants organiques ont été grandement améliorées par l'augmentation de la surface mésoporeuse et par l'introduction de groupements basiques sur la surface du carbone de structure désordonnée. Bien que l'activité catalytique de ces matériaux reste en retrait par rapport à certains charbons activés ou aux catalyseurs structurés à base de nanotubes de carbones multi-parois (MWCNT), les tendances observées sont en accord avec les différentes études rapportées sur la minéralisation de l'acide oxalique par des catalyseurs carbonés, confirmant le potentiel des carbones imprimés par SLA en tant que catalyseurs.

### **III/ 2.1.3. Catalyseurs 3D en tant que supports catalytiques - Réduction du bromate**

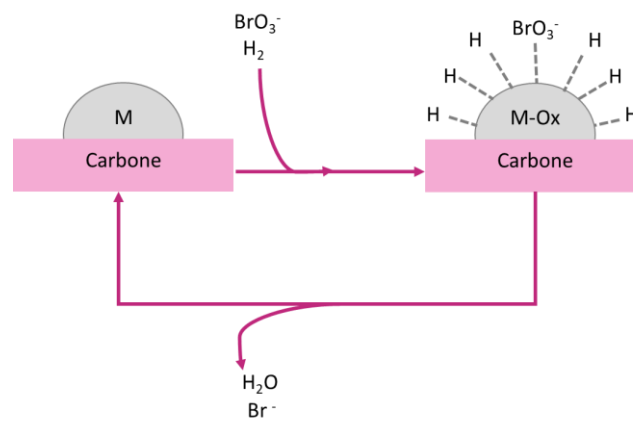
#### *III/ 2.1.3.1. Généralités*

L'élimination des bromates de l'eau potable, possibles carcinogènes pour l'Homme, fait l'objet d'une attention particulière depuis quelques années. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a ainsi établi une directive provisoire limitant la concentration maximale autorisée des bromates dans l'eau potable à 10 ppb.<sup>[48]</sup> Les ions bromates, produits de l'ozonation de solutions aqueuses contenant du bromure (provenant lui-même de diverses sources naturelles et anthropiques),<sup>[49]</sup> sont particulièrement stables dans l'eau et leur élimination se fait généralement par traitement biologique, photocatalyse, réduction électrochimique ou, de manière beaucoup plus efficace, par réduction catalytique.<sup>[50-52]</sup>

Bien que le carbone puisse, dans le cas de certaines réactions comme la minéralisation de l'acide oxalique, remplacer l'utilisation de métaux souvent coûteux, certaines applications nécessitent toujours l'utilisation d'une phase métallique active.

En effet, la réduction chimique des polluants inorganiques tels que les bromates nécessite un catalyseur monométallique supporté capable d'activer l'agent de réduction (ici l'hydrogène) et d'adsorber le polluant afin de favoriser sa réduction sur la surface catalytique. Les catalyseurs à base de métaux nobles, comme le platine, le ruthénium, le rhodium et préférentiellement le palladium, indépendamment du support utilisé, favorisent efficacement la réduction des ions bromates sous hydrogène à température et pression ambiantes.<sup>[53]</sup> Parmi la variété de supports rapportés dans la littérature, les matériaux carbonés, grâce à leurs surfaces spécifiques adaptées à la dispersion de particules métalliques, à un accès favorable aux sites actifs et à la liberté de modification de la chimie de surface, sont particulièrement attrayants.<sup>[54-57]</sup>

La réduction de bromates sur catalyseurs métalliques supportés peut être décrite par quatre mécanismes : réaction directe du bromate avec l'hydrogène en solution, adsorption et réduction par l'hydrogène à la surface du carbone, adsorption du bromate à la surface du carbone et, comme mécanisme majoritaire, adsorption et réduction à la surface des particules métalliques.<sup>[53]</sup> La littérature suggère que le mécanisme implique l'adsorption dissociative de l'hydrogène sur la surface du métal et la réaction entre l'ion bromate adsorbé et les atomes d'hydrogène. Le bromure est ensuite libéré dans la solution et l'hydrogène permet de réduire le métal, le rendant à nouveau disponible pour interagir (Figure 3.6).



**Figure 3.6.** Réduction du bromate par hydrogénéation en présence de catalyseur métallique [Adapté de <sup>[53]</sup>]

### III/ 2.1.3.2. Préparation du catalyseur

Les catalyseurs monométalliques ont été préparés par imprégnation par voie humide à partir d'une solution de  $PdCl_2$  (1 % en masse de Pd métallique par rapport à la masse de support carboné). Le monolithe carboné et la solution ont été placés en contact pendant 16h dans un agitateur va-et-vient thermostaté (40 °C, 250 oscillations par minute), permettant l'imprégnation d'une quantité de Pd comprise entre 0.75 et 0.99 % (Table A3.6 Annexe 3).

Après l'étape d'imprégnation, les différents monolithes en nid d'abeille ont été séchés à 100 °C pendant 24h, puis traités thermiquement sous N<sub>2</sub> (100 mL·min<sup>-1</sup>) à 200 °C pendant 1h, et finalement réduits sous H<sub>2</sub> (100 mL·min<sup>-1</sup>) à 200°C pendant 3h. Les catalyseurs ainsi préparés seront désignés comme Pd-C-x, où *x* indique le type de monolithe utilisé (*i.e* N/A, Vap, CO<sub>2</sub>, Acide ou Base).

Les résultats de la chimisorption de H<sub>2</sub>, présentés en Table 3.1, ont été analysés en considérant que les différences significatives dans l'adsorption d'hydrogène sont principalement liées à la taille des particules ou à la disponibilité des sites actifs, résultant eux-mêmes de la morphologie des monolithes 3D. Avec des quantités de H<sub>2</sub> adsorbées (0.9 moles) significativement supérieures à celles mesurées pour leurs homologues (0.1 à 0.2 moles), les catalyseurs Pd-C-Vap et Pd-C-CO<sub>2</sub>, malgré une quantité de Pd adsorbée moins importante, pourraient conduire à de bonnes performances catalytiques.

**Table 3.1.** Dispersion et taille moyenne des particules métalliques des catalyseurs supportés (obtenus par chimisorption de H<sub>2</sub> et MET)

Echantillon	Moles de H <sub>2</sub> adsorbées par gramme de catalyseur (mol·g <sup>-1</sup> )	Dispersion (H/Pd)	Taille moyenne des particules (nm)*
Pd-C-N/A	0.2	0.12	6.2 ± 2.2
Pd-C-Vap	0.9	0.49	7.7 ± 1.9
Pd-C-CO <sub>2</sub>	0.9	0.48	11 ± 2.1
Pd-C-Acide	0.2	0.13	5.5 ± 0.8
Pd-C-Base	0.1	0.06	4.9 ± 0.6

\* mesures réalisées sur différentes zones de trois particules distinctes de Pd-C-x.

Les images obtenues par MET, HA-ADF (*High angle-annular dark field*, imagerie par contraste de numéro atomique) et les cartographies EDS révèlent la présence de nanoparticules de palladium (particules brillantes sur les images HA-ADF) de diamètres moyens compris entre 4.9 et 7.7 nm (Figure 3.7, Figure A3.4 et Figure A3.5) dispersées à la surface des particules des carbones C-N/A, C-Vap et de façon moins accessible sur C-Acide et C-Base.

La distribution de taille resserrée de ces nanoparticules suggère de bonnes interactions métal/support carboné. Contrairement à ses homologues, le catalyseur Pd-C-CO<sub>2</sub> présente des particules de Pd de 11 nm en moyenne, regroupées sous la forme de chapelets ou d'agrégats (Figure 3.7b).

Cette configuration tend à diminuer le nombre de sites actifs, ce qui met en avant une possible surestimation de la quantité de H<sub>2</sub> déterminée par chimisorption.

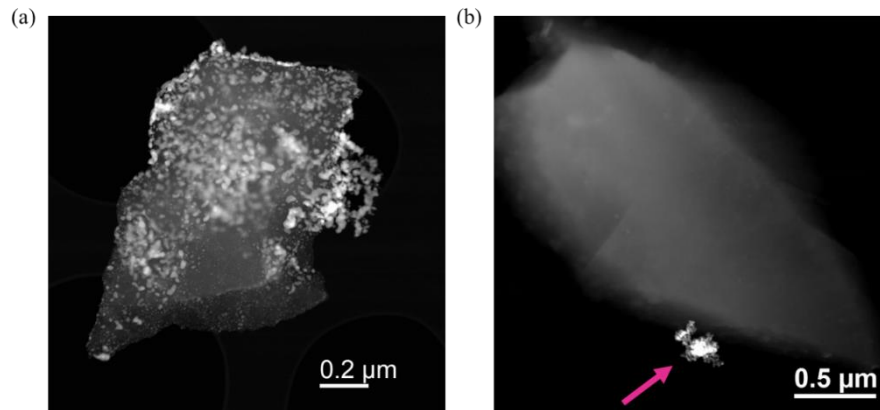


Figure 3.7. Image HA-ADF de (a) Pd-C-N/A et (b) Pd-C-CO<sub>2</sub> où la flèche indique un agrégat de particules de Pd.

### III/ 2.1.3.3. Etude cinétique – Réaction en continu

L'activité catalytique des supports macrostructurés pour la réduction des ions bromates par hydrogénation en solution ( $C_0 = 200$  ppb, pH=5.5), a été évaluée en réacteur continu (voir de nouveau Figure A3.3, Annexe 3).

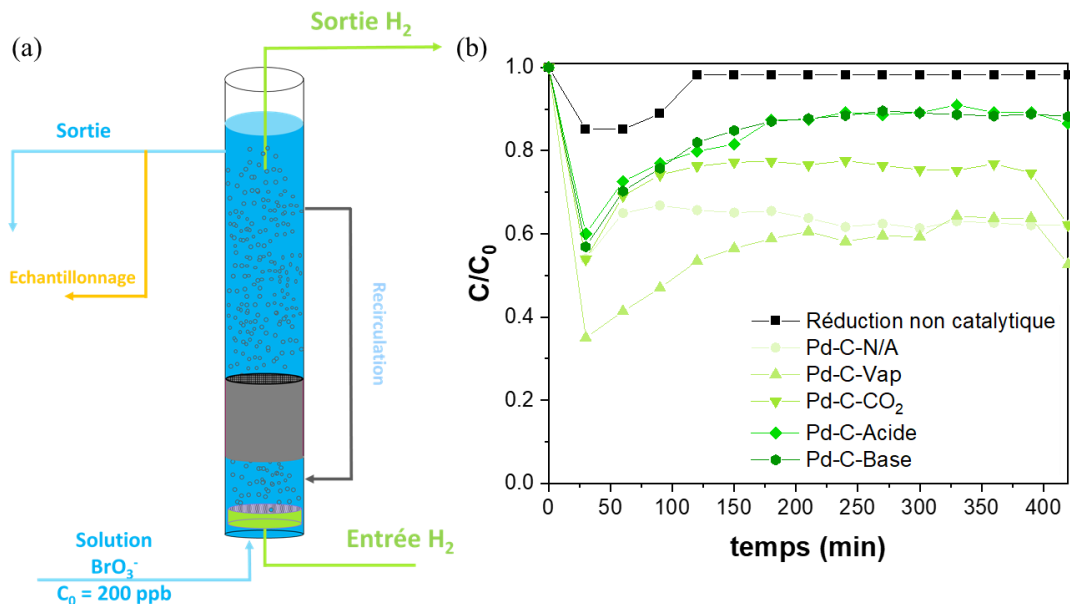
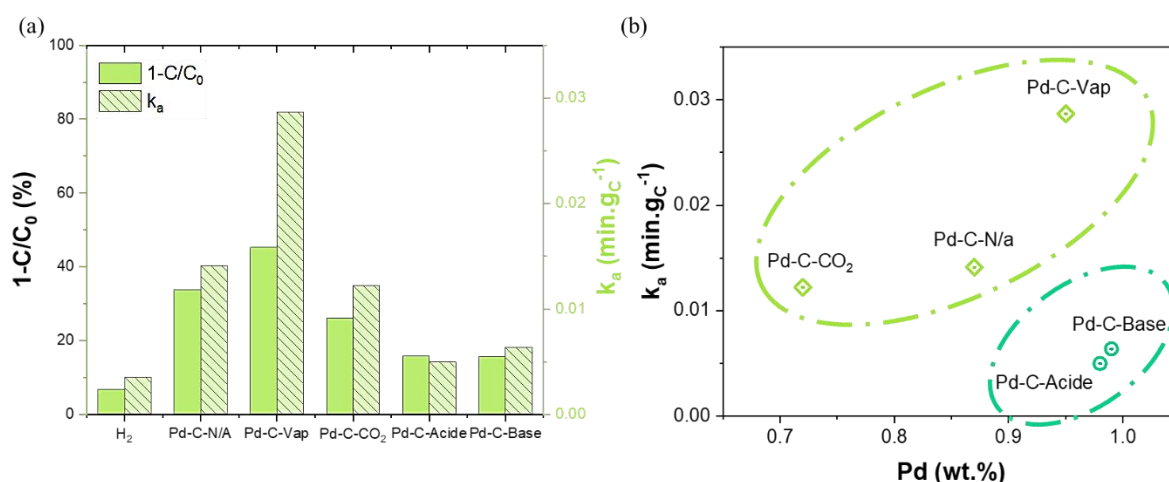


Figure 3.8. (a) Schéma du dispositif expérimental continu. (b) Evolution de la concentration en bromate au cours de l'hydrogénation catalytique en continu ([C<sub>0</sub>]=200 ppb, pH=5.5).

À température et pression ambiante, l'hydrogénation seule ne permet la réduction que d'une quantité infime de bromate, tandis qu'en présence de catalyseur métallique supporté, la concentration de bromate au sein du réacteur est significativement réduite.

Pour des temps courts de réaction (inférieurs à 30 minutes, Figure 3.8), une diminution brutale de la concentration en bromate dans le réacteur est observée.

Cette diminution, courante lors de l'utilisation de charbons actifs, est généralement associée à l'adsorption des ions bromates sur le matériau carboné.<sup>[54]</sup> À des temps plus importants de réaction, les supports catalytiques permettent, à l'état stationnaire, une réduction de 15 à 45 % des ions bromates présents dans la solution initiale (Figure 3.9a). Ces performances sont comparables à celles de catalyseurs supportés sur fibres de carbone.<sup>[58]</sup>



**Figure 3.9.** (a) Conversion du bromate à l'état stationnaire et constantes de vitesses de réaction du premier ordre normalisées par masse de catalyseur pour les différents catalyseurs structurés ; (b) Corrélation des constantes de vitesses apparentes normalisées avec la quantité de palladium adsorbée sur le monolithe.

Grâce à une bonne dispersion des particules métalliques sur sa surface et un accès favorisé aux sites actifs, les monolithes Pd-C-Vap et Pd-C-N/A présentent les meilleures performances catalytiques avec des constantes de vitesse apparente, déterminées par application de l'équation (3.6), de  $0.029 \text{ min}\cdot\text{g}_C^{-1}$  et de  $0.014 \text{ min}\cdot\text{g}_C^{-1}$ , respectivement. Le catalyseur Pd-C-CO<sub>2</sub>, présentant une quantité de Pd adsorbée inférieure et une surface active relativement restreinte par rapport aux autres catalyseurs, offre des performances catalytiques notablement réduites. Ainsi, une corrélation entre la quantité de Pd métallique et la vitesse de réaction peut être observée pour les monolithes aux chimies de surfaces similaires.

Au contraire, malgré une concentration en Pd imprégné plus élevée (Figure 3.9b et Table A3.6), les monolithes traités par acide ou base présentent des performances catalytiques bien inférieures à celles de leurs homologues. En effet, malgré une activité catalytique élevée relativement au nombre de sites actifs (activité donnée par la valeur du *turn-over frequency*, TOF, Table A3.7), la faible accessibilité de ces sites conduit à une diminution notable des performances catalytiques.

De plus, les charges à la surface du support catalytique exercent une influence sur l'activité catalytique. En effet, les échantillons avec un  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  supérieurs à 5.5 (le pH naturel de la solution de bromate) présentent des interactions accrues avec les espèces anioniques présentes dans la solution, favorisant les performances catalytiques.<sup>[57]</sup> Ainsi, malgré une dispersion de particules de Pd plus faible, le monolithe Pd-C-Base présente de meilleures performances catalytiques que le monolithe Pd-C-Acide.

#### *III/ 2.1.3.4. Bilan*

L'étude des supports catalytiques carbonés structurés par impression 3D pour la réduction de polluants inorganiques par hydrogénation a mis en avant l'influence majeure de la dispersion métallique et de la chimie de surface sur les performances catalytiques. Malgré des performances limitées, les tendances observées sont cohérentes avec les différentes études rapportées sur la réduction des ions bromates sous hydrogène par des catalyseurs Pd supportés sur MWCNT ou fibres de carbone.<sup>[55,57,58]</sup>

#### **III/ 2.1.4. Catalyse hétérogène en phase liquide – Bilan.**

L'utilisation de matériaux carbonés en catalyse hétérogène pour le traitement des eaux, en tant que catalyseur ou support d'une phase métallique active, s'est largement développée ces dernières années. Au même titre que les catalyseurs carbonés de types MWCNT, CF ou charbon actif, les performances catalytiques des catalyseurs et supports carbonés 3D se sont montrées fortement influencées par la texture (présence de mésopores, accessibilité des sites actifs) et par la chimie de surface (présence de donneurs/accepteurs d'électrons, affinités avec le métal ou le polluant, etc.).

Une optimisation des propriétés texturales visant à augmenter la surface associée aux mésopores et la modification de la chimie de surface par l'introduction de groupements basiques ou d'hétéroatomes azotés conduira à une amélioration des performances catalytiques des monolithes biosourcés, leur permettant de rivaliser avec les catalyseurs supportés sur cordiérite. La fabrication additive de carbone se présente donc comme un nouvel outil pour répondre aux défis que représente le transfert des catalyseurs développés sous forme de poudre vers des systèmes macrostructurés adaptés à des applications pratiques.

### III/ 2.2. Catalyse hétérogène en phase gaz

Au même titre que la pollution de l'eau, les défis scientifiques et technologiques mondiaux posés par la gestion du carbone et des polluants atmosphériques mettent en avant la nécessité d'action au long terme pour l'amélioration de la production et de la consommation d'énergie. Parmi les technologies avancées pouvant jouer un rôle significatif dans cette démarche, la catalyse hétérogène est particulièrement évidente.

Outil indispensable au traitement des effluents gazeux tels que les composés organiques volatils (COV), les oxydes d'azote (NOx) et les particules émises par les activités humaines, la catalyse hétérogène en phase gaz intervient aussi dans des procédés industriels visant à la production de gaz tels que l'ammoniac (procédé Haber-Bosch), ou des hydrocarbures (procédé Fisher-Tropsch).<sup>[59]</sup> Dans le cadre d'une réduction des émissions de gaz à effet de serre, la catalyse hétérogène en phase gaz joue un rôle essentiel dans la valorisation du CO<sub>2</sub> comme matière première pour la production d'alcools, d'hydrocarbures, de gaz de synthèse (CO et H<sub>2</sub>) mais aussi de méthane par réaction d'hydrogénation, technique considérée comme l'une des voies de fixation du CO<sub>2</sub> à grande échelle les plus efficaces.<sup>[60]</sup>

#### III/ 2.2.1. Méthanation du CO<sub>2</sub> – Généralités

La réaction de Sabatier, parfois appelée méthanation (3.7), est une réaction exothermique (-165 kJ·mol<sup>-1</sup>), thermodynamiquement favorisée à faibles températures de réaction. D'un point de vue dynamique, la méthanisation du CO<sub>2</sub> est un processus impliquant huit électrons avec une barrière cinétique importante.



Afin d'obtenir une conversion du CO<sub>2</sub> et une sélectivité du CH<sub>4</sub> élevées, il est souhaitable que le processus de réaction se déroule à basse température (entre 200 et 500°C). Par conséquent, l'utilisation d'un catalyseur devient nécessaire.<sup>[61]</sup> Selon le catalyseur employé, la réaction de méthanation peut se produire par voie associative ou dissociative (Figure 3.10).<sup>[62,63]</sup>

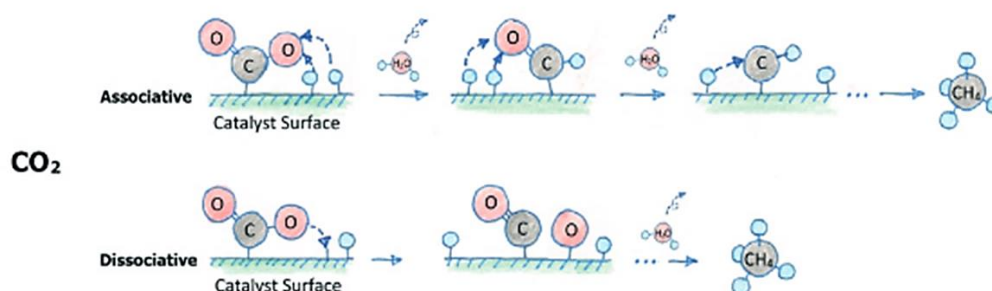


Figure 3.10. Mécanismes de la méthanation du CO<sub>2</sub>.<sup>[62]</sup>



Le schéma associatif suggère que le CO<sub>2</sub> s'adsorbe de manière associative avec un atome d'hydrogène, lui aussi adsorbé à la surface du catalyseur et forme des intermédiaires oxygénés. Le mécanisme dissociatif, décrit, après adsorption, une dissociation du CO<sub>2</sub> en carbonyle et en oxygène. L'intermédiaire carbonyle est finalement hydrogéné en CH<sub>4</sub>.

Parmi les catalyseurs à base de métaux de transition actifs pour la méthanisation (Ru, Rd, Pd, Pt et Co), les catalyseurs de nickel supporté ont fait, en raison de leurs performances catalytiques exceptionnelles et de leur faible coût, l'objet d'une grande attention.<sup>[64]</sup>

L'utilisation conjointe de ces métaux de transition avec des matériaux supports comme les carbones, bons adsorbant du CO<sub>2</sub>, s'est montré une excellente stratégie pour adapter les performances et la stabilité des catalyseurs métalliques.<sup>[65-67]</sup> Ces catalyseurs carbonés supportés, constituants des réacteurs à lit fixe, ont ainsi montré d'excellents résultats.<sup>[65,66]</sup> Toutefois, les propriétés de transfert de chaleur caractéristiques de ce type de réacteurs peuvent fortement affecter la sélectivité de la réaction et la stabilité du catalyseur.<sup>[68]</sup> En ce sens, le développement de catalyseurs structurés tend à améliorer la régulation thermique au sein du réacteur catalytique, permettant d'exploiter la capacité maximale du système. Largement étudiée dans le cas des substrats métalliques, la distribution thermique au sein du milieu permet de minimiser la constitution de points chauds et par conséquent limite les phénomènes de frittage pouvant être observés sur les catalyseurs à base de Ni.<sup>[69,70]</sup>

Alors que les catalyseurs structurés en carbone pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> restent très peu étudiés,<sup>[71]</sup> le développement de l'impression 3D de carbones architecturés en un nombre réduit d'étapes et la possible adaptation des propriétés de ces supports peut ouvrir de nouvelles perspectives pour le développement de matériaux biosourcés se montrant efficaces pour la réaction de méthanation.

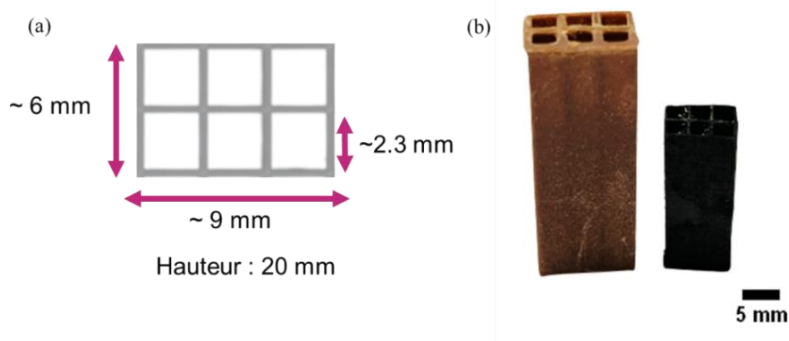
### III/ 2.2.2. Préparation et caractérisation des supports catalytiques

Comme pour la catalyse en phase liquide, des monolithes en nid d'abeille dont les dimensions ont été adaptées au réacteur en phase gaz ont été imprimés à partir de résines acrylates-tanins (Figure 3.11).

Pour évaluer l'effet des propriétés texturales sur les performances des supports catalytiques, deux échantillons ont été activés selon les conditions suivantes :

- ⊗ Activation par vapeur d'eau (débit de 10 mL·min<sup>-1</sup>) à 900 °C pendant 15 minutes
- ⊗ Activation par CO<sub>2</sub> (débit de 50 mL·min<sup>-1</sup>) à 900 °C pendant 15 minutes.

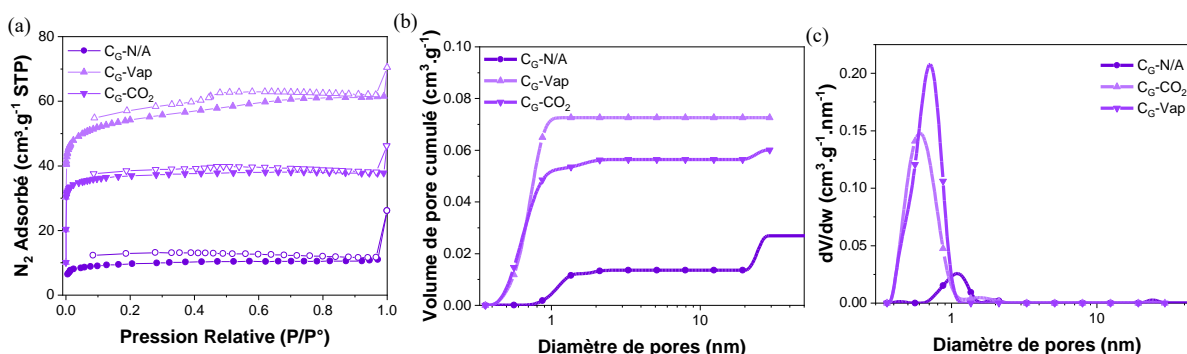
Les échantillons obtenus seront nommés, par la suite, C<sub>G</sub>-N/A (pour le monolithe de référence, non-activé), C<sub>G</sub>-Vap et C<sub>G</sub>-CO<sub>2</sub>, respectivement.



**Figure 3.11.** (a) Dimensions des monolithes pour la catalyse en phase gaz, (b) Monolithes avant et après pyrolyse.

### III/ 2.2.2.1. Propriétés texturales

Les propriétés texturales associées aux isothermes d'adsorption-désorption d'azote (Figure 3.12) sont détaillées en Table A3.8 (Annexe 3).



**Figure 3.12.** Propriétés texturales des monolithes 3D pour la phase gaz déterminées par physisorption N<sub>2</sub> (a) isothermes d'adsorption-désorption, (b) volume cumulé de pores et (c) distribution de taille de pores.

Les différents monolithes, essentiellement microporeux, présentent des isothermes de type Ia et une hystérèse à basse pression indiquant des pores très étroits.

Même si l'activation permet une augmentation significative de l'aire BET de 36 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> pour C<sub>G</sub>-N/A à 145 et 203 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> pour C<sub>G</sub>-CO<sub>2</sub> et C<sub>G</sub>-Vap, respectivement, les volumes poreux restent particulièrement faibles avec des volumes totaux ne dépassant pas 0.075 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>. De même, tandis que le monolithe C<sub>G</sub>-N/A présente une distribution centrée sur 1 nm, les monolithes activés présentent une majorité d'ultramicro-pores avec une distribution de taille centrée autour de 0.65 nm.

### III/ 2.2.2.2. Imprégnation

Les catalyseurs monométalliques ont été préparés par imprégnation par voie humide à partir de solution de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (15 % en masse par rapport à la masse de support carboné). La porosité des monolithes étant peu développée, l'imprégnation sous agitation en solution diluée ne conduit pas à un résultat satisfaisant (une imprégnation de 3 à 5 % ayant été observée).

Ainsi, un volume de solution suffisant pour mouiller l'ensemble du monolithe (à la concentration requise) a été préparé puis déposé goutte à goutte sur le monolithe. Après l'étape d'imprégnation, les monolithes en nid d'abeille ont été séchés à 100 °C pendant 24h, traités thermiquement sous  $\text{N}_2$  ( $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) à 400 °C pendant 1h, puis réduits sous  $\text{H}_2$  (débit de  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) à 400 °C pendant 3h.

Les catalyseurs ainsi préparés seront désignés  $\text{Ni-C}_G\text{-}x$ , où  $x$  indique le type de monolithe utilisé (*i.e* N/A, Vap ou  $\text{CO}_2$ ).

### III/ 2.2.3 Performances catalytiques

L'évaluation des performances catalytiques des matériaux pour la méthanation du  $\text{CO}_2$  a été réalisée sous 1 bar et entre 200 et 500 °C dans un système Microactivity XS15 (PID Eng & Tech) utilisant un réacteur à lit fixe en quartz (les conditions expérimentales du procédé sont détaillées en Annexe 3, section A3/1.4). Les produits de la réaction ont été analysés en ligne à l'aide d'un chromatographe en phase gaz selon les conditions présentées en Annexe 1, section A1/2.4.

La conversion du  $\text{CO}_2$  ( $X_{\text{CO}_2}$ ), la sélectivité ( $S_{\text{CH}_4}$ ) et le rendement en méthane ( $Y_{\text{CH}_4}$ ) ont été calculés à partir des équations (3.8) à (3.10) .

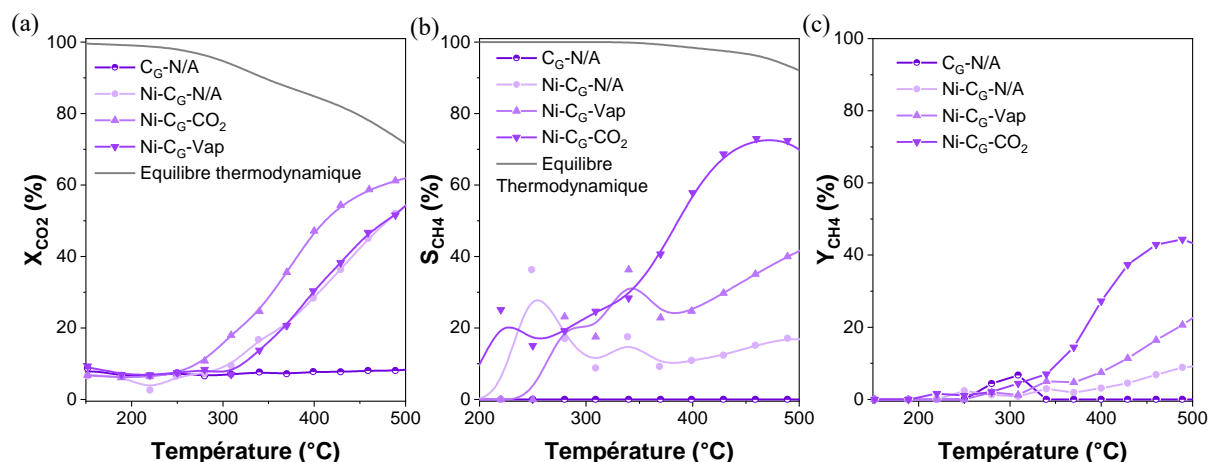
$$X_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{[\text{CO}_2]_e - [\text{CO}_2]_s}{[\text{CO}_2]_e} \times 100 \quad (3.8)$$

$$S_{\text{CH}_4} = \frac{[\text{CH}_4]_s}{[\text{CH}_4]_s + [\text{CO}]_s} \times 100 \quad (3.9)$$

$$Y_{\text{CH}_4} = \frac{X_{\text{CO}_2} \cdot S_{\text{CH}_4}}{100} \quad (3.10)$$

où  $[\text{CO}_2]_e$  et  $[\text{CO}_2]_s$  sont les concentration de  $\text{CO}_2$  ( $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ ) en entrée et en sortie de colonne de réaction, respectivement, et  $[\text{CH}_4]_s$  et  $[\text{CO}]_s$  sont les concentration en  $\text{CH}_4$  et en  $\text{CO}$  ( $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ ) en sortie de réacteur, respectivement.

Un monolithe carboné 3D non activé a tout d'abord été testé avant imprégnation au nickel afin d'évaluer l'éventuelle réactivité ou dégradation du monolithe. Lors de cette expérience, aucun produit réactionnel n'a été fabriqué. Toutefois, une diminution de la concentration de  $\text{CO}_2$  (entre 5 et 8 %), associée à l'adsorption du gaz sur le monolithe carboné, a pu être mesurée (Figure 3.13). Pour les catalyseurs contenant du Ni, la conversion du  $\text{CO}_2$  augmente avec la température à partir d'environ 300 °C jusqu'à atteindre un maximum aux alentours de 500 °C. Une conversion d'environ 55 % du  $\text{CO}_2$  initial a été obtenue pour Ni-C<sub>G</sub>-Vap tandis que cette dernière est légèrement plus élevée (environ 56 %) pour Ni-C<sub>G</sub>-Vap.



**Figure 3.13.** Comparaison des performances catalytiques de catalyseurs Ni supportés sur les monolithes 3D aux différentes propriétés texturales : (a)  $X_{\text{CO}_2}$ , (b)  $S_{\text{CH}_4}$  et (c)  $Y_{\text{CH}_4}$  en fonction de la température. Les courbes d'équilibres thermodynamiques de la réaction sont aussi représentées.

Le monolithe Ni-C<sub>G</sub>-CO<sub>2</sub> présente une activité catalytique plus importante avec une conversion du  $\text{CO}_2$  démarrant aux environs de 250 °C, et augmentant avec la température jusqu'à une conversion maximale de 62 % à 500 °C. Il est, de plus, important de noter que le seul autre produit formé lors de la réaction est du CO.

Une tendance similaire est observée en termes de sélectivité du  $\text{CH}_4$ , avec une augmentation notable de la sélectivité du monolithe Ni-C<sub>G</sub>-N/A (17 %) à Ni-C<sub>G</sub>-CO<sub>2</sub> (environ 72 %), et du rendement ( $Y_{\text{CH}_4}$ ) avec une augmentation de 9 à 45 % à une température de 490 °C.

Le monolithe Ni-C<sub>G</sub>-CO<sub>2</sub> présentant ainsi les meilleures performances. Des analyses complémentaires permettraient de confirmer que les performances catalytiques du monolithe activé par  $\text{CO}_2$  sont favorisées par une meilleure dispersion et accessibilité de la phase métallique active. Finalement, malgré une surface spécifique plus faible, l'activité catalytique des monolithes 3D est semblable à celle obtenue lors de l'utilisation de nickel supporté sur charbon actif sous forme de lit catalytique.<sup>[65]</sup>

### III/ 2.2.4. Bilan

Encore peu représentés pour la méthanation du CO<sub>2</sub>, les catalyseurs supportés à base de matériaux carbonés sont considérés comme ayant un fort potentiel en raison de leur caractère généralement économique, de leur stabilité thermique et mécanique ainsi que de la large gamme de propriétés texturales accessibles. Dans cette première approche, les monolithes imprimés en 3D à partir de résine acrylates-tanins ont montré des performances comparables à celles de charbons actifs. Afin d'améliorer les performances de ces matériaux, diverses options peuvent être envisagées. Outre l'augmentation significative de la surface spécifique, comme pour la catalyse en phase liquide, la modification des propriétés de chimie de surface, notamment la basicité ou l'introduction d'atomes d'azote, se sont aussi avérés être des moyens particulièrement efficaces.<sup>[66]</sup> Ensuite, afin d'améliorer la stabilité du catalyseur et diminuer la température maximale de réaction, l'imprégnation d'un co-catalyseur de type Ce ou Fe a aussi prouvé son efficacité.<sup>[65,71]</sup>

Finalement, lorsque les performances associées aux matériaux semblent atteindre leur optimum, la possibilité de leur associer une architecture favorisant les transferts de chaleur et de masse permet d'améliorer l'utilisation des catalyseurs.<sup>[68,72]</sup> Le design et l'optimisation de ces architectures reposent essentiellement sur différentes approches numériques nécessaires à la prise en compte du régime d'écoulement du gaz et des transferts thermiques observés au sein du réacteur. Cette stratégie, mise en œuvre très récemment pour les catalyseurs 3D en métal, permettra un développement et une optimisation plus rapide de nouveaux catalyseurs en carbone. C'est dans ce contexte que la conception de catalyseurs carbonés par impression 3D ouvre de nouvelles (et de nombreuses) perspectives.

### III/ 2.3. Carbones fonctionnels 3D pour la catalyse hétérogène – Bilan

Les carbones architecturés par impression 3D de résine dérivée de tanins ont été mis en œuvre en tant que catalyseurs et supports catalytiques pour trois réactions différentes : la minéralisation d'un polluant organique, la réduction d'un autre polluant inorganique, et la méthanation du CO<sub>2</sub>. Les matériaux macro-structurés en 3D ont présenté des performances catalytiques intéressantes, dont la dépendance aux propriétés texturales et à la chimie de surface est similaires à celles obtenues lors de l'utilisation de charbons actifs. Restant toutefois en retrait par rapport aux performances des catalyseurs de type MWCNT sur cordiérite, de nombreuses pistes d'améliorations des matériaux 3D ont pu être mis en avant.

### III/ 3. Applications électromagnétiques

Le développement rapide et l'application généralisée des dispositifs et technologies électroniques, particulièrement bénéfiques dans le cadre des communications, s'accompagnent tout de même d'une menace de pollution électromagnétique (EM). Pouvant porter atteinte au bon fonctionnement de dispositifs électroniques avec perte d'information ou mise hors service d'équipements, cette pollution peut s'avérer dangereuse (dysfonctionnement des systèmes de pilotage d'avion, de dispositifs médicaux, etc.).<sup>[73]</sup> Finalement, alors que chaque Homme est exposé au cours de sa vie à différentes sources électromagnétiques, divers rapports scientifiques, dont celui de l'Agence internationale de la recherche sur le cancer, classant en 2011 les radiofréquences comme cancérigène possible (groupe 2B), ont déclenché des débats, toujours actifs, sur les effets biologiques des champs électromagnétiques.<sup>[74]</sup> Pour toutes ces raisons, le domaine de la protection électromagnétique est en pleine expansion. Malgré la longue histoire du blindage électromagnétique, les nouvelles exigences demandées par les progrès réalisés dans la technique et l'instrumentation des micro-ondes et térahertz (THz), génèrent de nombreux défis pour le développement de nouveaux matériaux efficaces dans ces gammes de fréquence.

Il est connu que les micro-ondes ne sont absorbées par les métaux que par une couche très fine (typiquement feuilles de métal, mousses métalliques, alliages, etc.), oxydes et autres matériaux conducteurs (polymères et composites conducteurs), appelée profondeur de peau.<sup>[75]</sup> Une grande attention a ainsi été portée aux matériaux carbonés, tels que les mousses ou les gels, dont la conductivité électrique remarquablement élevée et les structures tridimensionnelles autoportantes offrent de grandes perspectives.<sup>[76-78]</sup>

La combinaison de charges magnétiques ou diélectriques et de matériaux carbonés au moyen de mélanges physiques ou de traitement de surface s'est avérée être une stratégie prometteuse pour améliorer les caractéristiques d'absorption des micro-ondes.

Plus récemment, des études portant sur la réalisation de métasurfaces à partir de sphères en carbone creuses, arrangées en réseaux périodiques ont mis en lumière les excellentes performances de ces matériaux compacts et légers en tant qu'absorbants de micro-ondes efficaces entre 1 et 40 GHz.<sup>[79,80]</sup> Obtenues par polymérisation interfaciale ou utilisation de moules sacrificiels, ces sphères creuses, particulièrement fragiles, présentent inévitablement une légère distribution de tailles pouvant affecter la forme du réseau périodique. L'impression de sphères par SLA permet de limiter cet effet tout en élargissant la gamme de matériaux carbonés à disposition.<sup>[81]</sup>

Ainsi, dans cette partie dédiée au blindage électromagnétique, le comportement vis-à-vis d'ondes électromagnétiques de matériaux carbonés à base de résines acrylates-tanins sera, dans un premier temps, étudié. Une seconde partie se concentrera sur l'étude de sphères composites carbone-métal, imprimées par SLA à partir de résine commerciale, développées pour le projet CERTAIN « *Globular Carbon-based structures and metamaterials for enhanced electromagnetic protection* » dans le cadre d'un programme OTAN pour la Science au service de la Paix et de la Sécurité (SPS).

Les paramètres physiques étudiés dans ce chapitre, la description succincte des mécanismes du blindage électromagnétique ainsi que les conditions de mesures sont présentés en Annexe 1, section A1/8.2.

### III/ 3.1. Blindage électromagnétique des carbones 3D biosourcés

#### III/ 3.1.1. Carbones biosourcés et absorption des micro-ondes

Comme suggéré dans le Chapitre 2, les valeurs de conductivité électrique modérées des carbones dérivés des résines photosensibles acrylates-tanins, avec des valeurs proches de  $600 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  pour celui dérivé de la résine contenant 25 % en masse de tanins (valeurs discutées dans le Chapitre 2), sont d'un grand intérêt pour le blindage électromagnétique. En effet, il a été démontré que les architectures carbonées imprimées en 3D ayant des conductivités faibles (de l'ordre de  $10$  à  $30 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ) se comportent comme des cristaux photoniques à large bande dans la gamme des GHz, alors que des matériaux aux conductivités plus élevées ( $1200$ - $2000 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ) présentent des coefficients d'absorption plus élevés, mais dans une gamme de fréquence notablement plus étroite.<sup>[82]</sup>

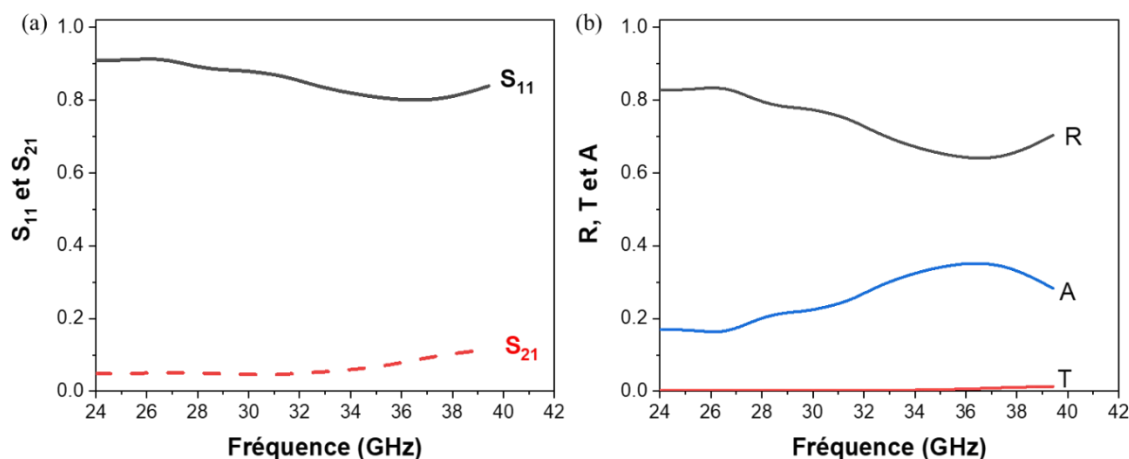
Les carbones obtenus par SLA présentant une conductivité intermédiaire, une absorption large bande intense est espérée.

Ainsi, les réponses aux ondes électromagnétiques du matériau carboné imprimé sous la forme d'un pavé de dimensions  $7.1 \times 3.3 \times 2 \text{ mm}$  analysées dans la bande Ka (26-40 GHz), sont présentées en Figure 3.14. La réflexion ( $R$ ), la transmission ( $T$ ) et l'absorption ( $A$ ) de la couche sont déterminées à partir des modules de l'amplitude des signaux transmis ( $S_{21}$ ) et réfléchis ( $S_{11}$ ), d'après les équations (3.11) à (3.13).

$$R = S_{11}^2 \quad (3.11)$$

$$T = S_{21}^2 \quad (3.12)$$

$$A = 1 - R - T \quad (3.13)$$



**Figure 3.14.** (a) Amplitude des signaux transmis et réfléchis par le carbone poreux CT-25 (forme de pavé) et (b) coefficients de réflexion, de transmission et d'absorption correspondants en fonction de la fréquence.

Dans toute la gamme de fréquence étudiée, la réponse électromagnétique est fortement dominée par la réflexion dont le coefficient varie de 0.7 à 0.8. En conséquence, le coefficient d'absorption varie de 0.2 à 0.3, tandis que la transmission reste presque négligeable.

L'efficacité du blindage électromagnétique, définie par deux composantes principales, l'une associée à la perte d'énergie par réflexion et l'autre à la perte d'énergie par absorption (les pertes liées aux réflexions multiples ne sont généralement pas dissociées des pertes liées à l'absorption), est exprimée selon la théorie dite « calculatoire » par l'équation (3.14).<sup>[83]</sup>

$$SE = SE'_A + SE'_R = 10 \log\left(\frac{1}{T}\right) = -20 \log(S_{21}) \quad (3.14)$$

Le matériau carboné CT-25 offre un niveau de blindage de l'ordre de 20 à 22 dB. Bien que l'absorption soit peu élevée, l'absorption du matériau est bien large bande, ce qui confirme le potentiel des carbones poreux obtenus par SLA pour le blindage électromagnétique.

Afin d'améliorer les propriétés d'absorption de ces matériaux, le développement de matériaux composites carbone-matériau diélectrique a ainsi été envisagée.

### III/ 3.1.2. Composites carbone-matériau diélectrique

En raison de sa permittivité électrique élevée dans une large gamme de fréquences, le titanate de Baryum ( $\text{BaTiO}_3$ , BT) est un matériau couramment employé dans les composites pour des applications électromagnétiques.<sup>[84-90]</sup> Le BT, et en particulier les nanoparticules de BT, intégré dans des composites à base de noir de carbone,<sup>[91]</sup> de graphène,<sup>[92]</sup> de graphite exfolié<sup>[93]</sup> et de nanocarbones,<sup>[94]</sup> a permis d'améliorer considérablement l'absorption électromagnétique des matériaux résultants.



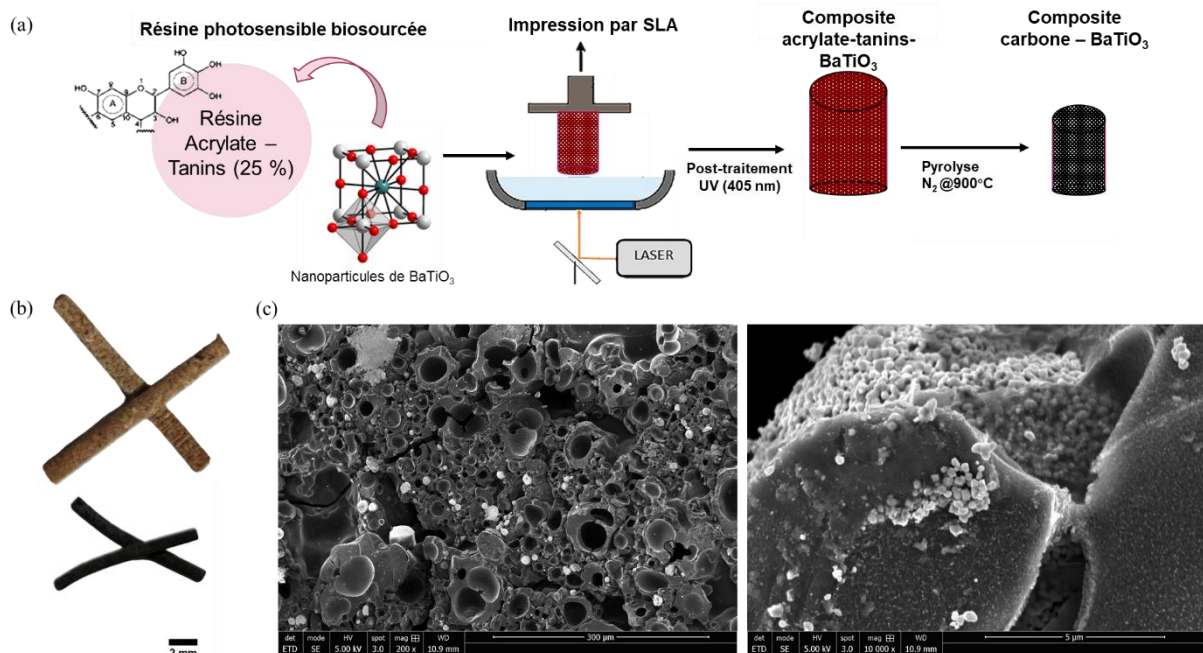
L'effet des nanoparticules sur les propriétés des carbones 3D a ainsi été évalué sur deux gammes de fréquences, de 20 Hz à 1 MHz et de 26 à 40 GHz, à température ambiante et en fonction de la température (typiquement de 110 à 500K).

### III/ 3.1.2.1. Préparation des composites

Les nanoparticules de BT (200 nm, structure quadratique) ont été ajoutées à la résine photosensible acrylates-tanins (25 %m de tanins, homogénéisation à l'aide d'une sonotrode) à des concentrations de 0, 5, 10 ou 15 % m. Une concentration de nanoparticules supérieure à 15 % provoque une augmentation significative de la viscosité de la résine, empêchant son écoulement et par conséquent son impression.

Des cylindres (6 mm de diamètre × 8 mm de hauteur) et des tiges (1.33 mm de diamètre × 15.10 mm de hauteur) ont été imprimés puis pyrolysés sous atmosphère inerte selon la méthode décrite dans le Chapitre 2 section II/ 2.3.2. À l'issue de la pyrolyse, des structures carbonées avec une teneur finale de 0, 20, 35 et 46 % en masse de BT, dispersées dans la porosité de la matrice carbonée sous la forme de nanoparticules et de quelques agrégats (Figure 3.15), ont été obtenues.

Les caractéristiques des structures composites (*i.e.* densité apparente et teneur en charges) sont détaillées en Table A3.9, Annexe 3.

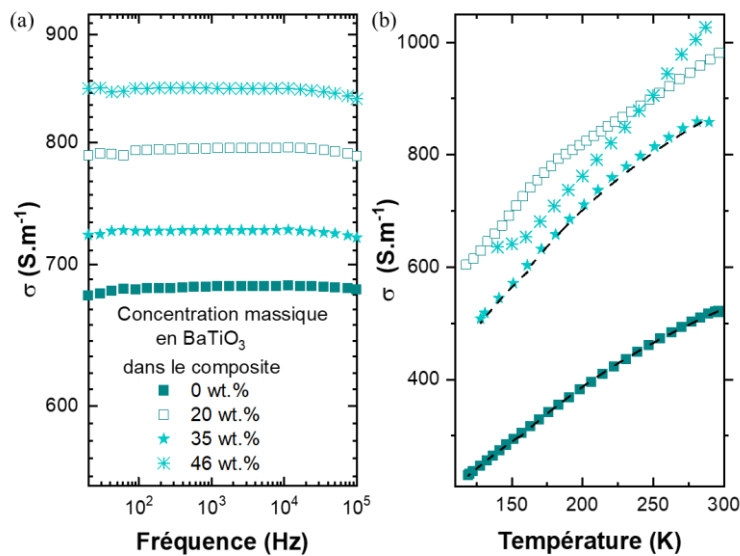


**Figure 3.15.** (a) Schéma de la fabrication des composites poreux carbone-BaTiO<sub>3</sub> imprimés par SLA ; (b) tiges imprimées avant et après pyrolyse et (c) images MEB des composites carbonés 3D.

III/ 3.1.2.2. Mesures à basse fréquence

La conductivité électrique mesurée à basse fréquence et à température ambiante, présentée en Figure 3.16a, semble presque indépendante de la fréquence sur la gamme étudiée et coïncide avec la conductivité électrique en courant continu mesurée par la méthode 4 points. Modérément élevée, la conductivité électrique des composites augmente, sans surprise, avec la densité du composite, et donc avec la quantité de BT. La conductivité électrique des matériaux peut de même être affectée par l'ajout de BT et la création de divers défauts dans les structures. Toutefois, dans cette étude, la fraction volumique de BT dans le composite étant particulièrement faible (voir à nouveau Table A3.9, Annexe 3), cet effet reste minime.

Finalement, la dépendance de la conductivité électrique à la température, présentée en Figure 3.16b, permet d'évaluer les mécanismes de transports associés. Pour les différents composites, la conductivité électrique augmente avec la température, comme c'est le cas pour la conductivité activée thermiquement.



**Figure 3.16.** (a) Dépendance en fréquence de la conductivité électrique entre 20 Hz et 1 MHz et (b) dépendance en température de la conductivité électrique en courant continu à 1.2 kHz des composites 3D contenant différentes fractions massiques de BaTiO<sub>3</sub>. Les courbes discontinues représentent les meilleurs ajustements selon la loi d'Arrhenius.

La dépendance en température de la conductivité électrique a été ajustée par une loi d'Arrhenius selon l'équation (3.15).

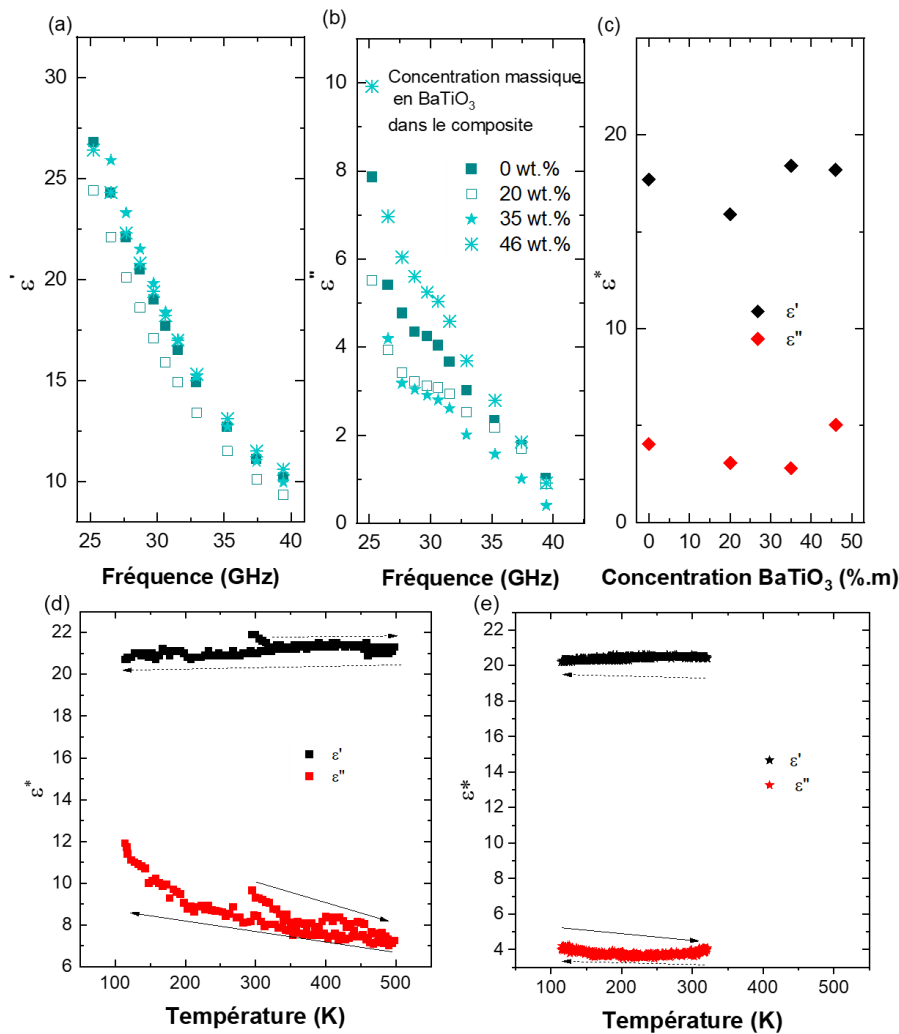
$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E}{kT}} \quad (3.15)$$

où  $\sigma_0$  est le facteur pré-exponentiel,  $E$  est l'énergie d'activation et  $k$  est la constante de Boltzmann.

Les énergies d'activations obtenues (Table A3.10, Annexe 3) augmentent avec la conductivité électrique. Comme pour les gels de carbone, dont les énergies d'activation sont similaires,<sup>[95]</sup> cet effet peut être expliqué par une concentration plus élevée de défauts dans les matrices carbonées les moins conductrices, dans lesquelles le transport électrique demande une énergie d'action plus faible.

### III/ 3.1.2.3. Mesures à haute fréquence – Bande Ka

La réponse aux ondes électromagnétiques dans le domaine des micro-ondes, et plus précisément entre 24.6 et 40 GHz (fréquence couvrant la bande Ka), des composites 3D carbone-BT est présentée en Figure 3.17.



**Figure 3.17.** Dépendance en fréquence de (a) la permittivité diélectrique et (b) des pertes diélectriques ; (c) évolution des propriétés diélectriques avec la concentration en nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> et dépendance en température des propriétés diélectriques à 27 GHz de (d) la matrice carbonée seule et (e) d'un composite contenant 35 % en masse de BaTiO<sub>3</sub>. Les flèches indiquent la direction du changement de la température.

Les parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique complexe diminuent fortement avec la fréquence conformément à la loi de puissance de Jonscher.<sup>[96,97]</sup>

Les composites carbonés présentent une permittivité électrique relativement élevée ( $\varepsilon' = 10-30$  et  $\varepsilon'' = 1-10$ ), ce qui suggère une bonne adéquation avec l'application de blindage électromagnétique. Cependant, les pertes diélectriques des composites sont inférieures à celles de la matrice carbonée seule à des concentrations de 20 et 35 % en masse de nanoparticules et ne deviennent supérieures à celles du carbone pur qu'à une concentration en BT de 46 % m.

Cet effet, non observé dans le cas des composites polymères,<sup>[84-91]</sup> peut être associé à l'effet de blindage des électrons libres dans le carbone.<sup>[98]</sup> Enfin, les propriétés diélectriques des composites 3D restent relativement stables avec la température (Figure 3.17d et e). La légère augmentation des pertes diélectriques observées lors du refroidissement à des températures inférieures à 300 K peut être associée au mécanisme de transport électrique présenté précédemment.

Les paramètres de diffusion d'une tranche autosupportée de matériau composite étudié dans un espace libre ont été calculés à l'aide des équations (3.16) et (3.17).<sup>[99]</sup>

$$S_{11} = \frac{-j \left( \left( \frac{k_z}{k_{2z}} \right)^2 - 1 \right) \sin(k_{2z}\tau)}{2 \frac{k_{2z}}{k_z} \cos(k_{2z}\tau) + j \left( \left( \frac{k_{2z}}{k_z} \right)^2 - 1 \right) \sin(k_{2z}\tau)} \quad (3.16)$$

$$S_{21} = \frac{2 \left( \frac{k_{2z}}{k_z} \right)}{2 \frac{k_{2z}}{k_z} \cos(k_{2z}\tau) + j \left( \left( \frac{k_{2z}}{k_z} \right)^2 - 1 \right) \sin(k_{2z}\tau)} \quad (3.17)$$

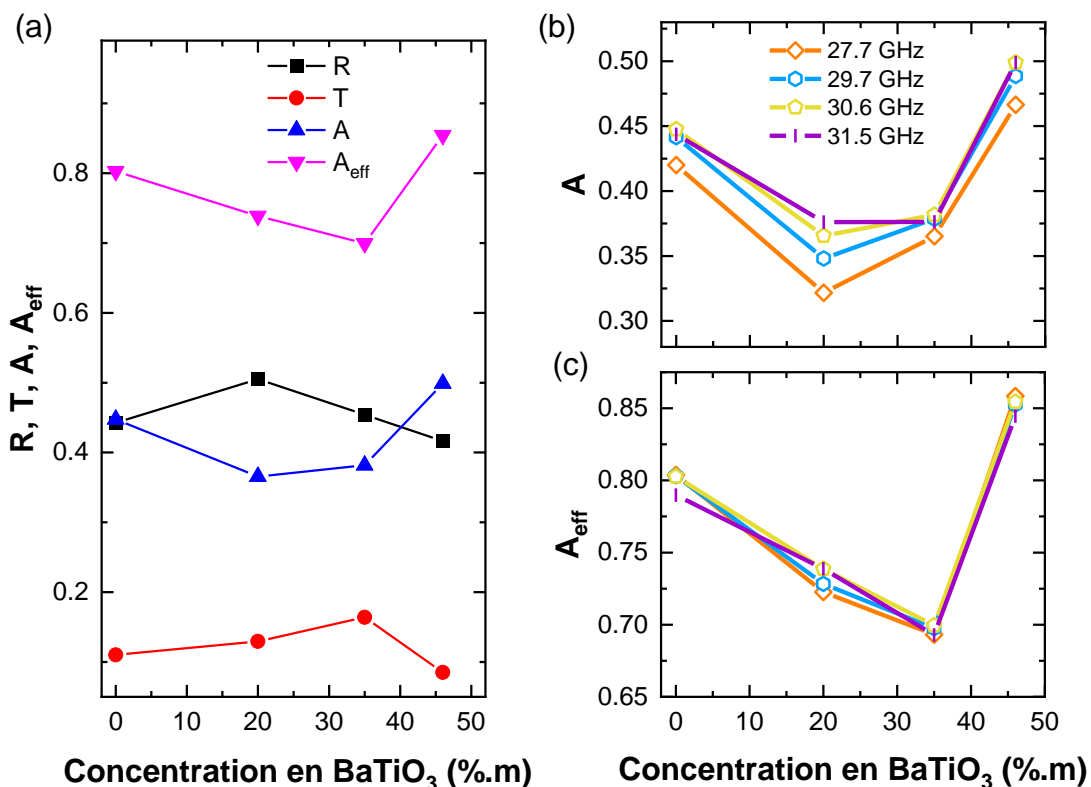
où  $k_z = 2\pi/\lambda$  et  $k_{2z} = 2\pi\varepsilon^{0.5}/\lambda$  sont les nombres d'ondes dans le vide et dans l'échantillon,  $\varepsilon$  est la permittivité mesurée et  $\tau$  est l'épaisseur de la tranche (ici 2 mm).

Finalement, la réflexion ( $R$ ), la transmission ( $T$ ) et l'absorption ( $A$ ) de la couche sont calculées à l'aide des équations (3.11) à (3.13), respectivement. Le coefficient d'absorption, défini comme le rapport entre la puissance absorbée et la puissance incidente de l'onde électromagnétique, ne représente pas la capacité totale d'absorption de la couche puisqu'une partie de l'onde est réfléchi à l'interface air/matrice et ne pénètre pas dans la couche. Pour cette raison, il est d'usage de définir le coefficient d'absorption effectif,  $A_{eff}$ , défini par l'équation (3.18).

$$A_{eff} = \frac{1 - R - T}{1 - R} \quad (3.18)$$

Les propriétés d'absorption des micro-ondes des structures composites 3D, présentées en Figure 3.18, montrent des tendances similaires pour toute la gamme de fréquences avec une transmission de l'onde incidente très faible quelle que soit la concentration en nanoparticules. L'absorption du matériau tend à diminuer lors de l'ajout de faibles quantités de BaTiO<sub>3</sub> (*i.e.* inférieures à 35 % en masse) mais augmentent fortement à des concentrations plus importantes.

En effet, les performances du composite contenant 46 % en masse de BT sont bien supérieures à celles de la structure sans nanoparticules diélectriques, atteignant une absorption d'environ 50 %.



**Figure 3.18.** Réflexion, transmission, absorption et absorption effective des structures imprimées en fonction de la concentration en BaTiO<sub>3</sub> (% massique) à 29.7 GHz ; (b) Absorption et (c) absorption effective de composites 3D (épaisseur de 2 mm) en fonction de la concentration en BaTiO<sub>3</sub> pour différentes fréquences.

Dans la grande majorité des composites carbone-BaTiO<sub>3</sub> (prenant la forme d'une matrice polymère et d'inclusions de matériau diélectrique et de nanostructures de carbone conductrices au niveau microscopique), les nanostructures de carbone, dont la taille typique est bien inférieure à la longueur d'onde et à la profondeur de peau, ont tendance à se comporter comme des inclusions diélectriques.<sup>[92-94]</sup> En revanche, les composites 3D étant conducteurs au niveau macroscopique, les propriétés électromagnétiques de ces matériaux sont principalement dominées par la conductivité de l'échantillon et non plus par la présence de matériau diélectrique.

### III/ 3.1.3. Bilan

Le comportement de structures composites carbone biosourcé- BaTiO<sub>3</sub> aux ondes électromagnétiques en basses fréquences (20 Hz – 1 MHz) et hautes fréquences (Bande Ka, 24.6 – 40 GHz) ont été étudiés. Les structures obtenues présentent une valeur de conductivité électrique modérée, typique des carbones désordonnés, indépendante de la fréquence. La dépendance de cette conductivité à la température suit une loi d'Arrhenius dont les énergies d'activation sont typiques du transport d'électrons à travers des défauts structuraux.

À haute fréquence, l'ajout de nanoparticules diélectriques à des concentrations de l'ordre de 50 % permet d'augmenter les pertes diélectriques, tandis que la permittivité diélectrique est presque indépendante de la concentration de BT. Ces propriétés restent stables sur une large gamme de températures et seules de très faibles variations des pertes diélectriques, liées au mécanisme de transport électrique, peuvent être observées. Enfin, les composites présentent une absorption large bande avec une absorption de l'ordre de 0.5 atteinte par le composite contenant 46 % en masse de BT.

Finalement, grâce à la liberté de structure offerte par la stéréolithographie, les composites carbone-BaTiO<sub>3</sub> peuvent facilement être obtenus sous la forme d'architectures complexes, pouvant, à leur tour, avoir un effet sur les performances d'absorption, par exemple grâce à une conception particulière permettant des effets de résonance.

### III/ 3.2. Sphères carbonées-métal par impression 3D

Les métamatériaux et les métasurfaces, typiquement conçus comme un arrangement dans l'espace d'un réseau de matériaux conducteurs et diélectriques, permettent de cibler certains comportements aux ondes électromagnétiques. Parmi les nombreuses géométries étudiées, les sphères creuses, adaptées à la réalisation de matériaux légers, ont attiré une attention particulière. En particulier, les sphères creuses en carbone obtenues à partir de diverses structures sphériques (sphères sacrificielles en polymère, œufs de poissons, etc.) ou par impression 3D, utilisées pour produire des structures périodiques ordonnées, se sont montrées très prometteuses.<sup>[79,81]</sup>

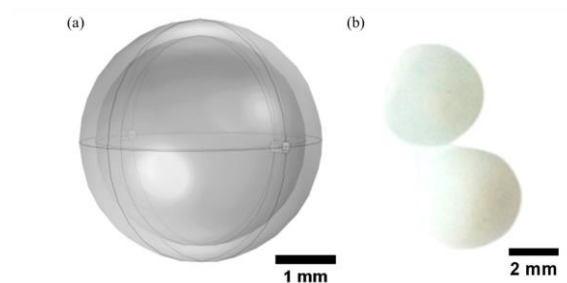
Parmi les différentes stratégies connues pour améliorer l'absorption des micro-ondes d'une structure donnée, la modification des paramètres diélectriques et magnétiques du matériau, par l'intégration de charges, est généralement privilégiée.<sup>[100]</sup>

Ainsi, la construction d'absorbeurs composites avec des pertes diélectriques et magnétiques élevées, permettant d'obtenir de fortes propriétés d'absorption aux micro-ondes, est particulièrement étudiée. Dans le cadre du projet CERTAIN, le développement de sphères composites 3D carbone-matériau ferromagnétique a donc été envisagée.

En raison, entre autres, d'une excellente stabilité à la température, une amélioration des pertes magnétiques et d'une forte absorption des micro-ondes,<sup>[101]</sup> les poudre de fer carbonyle (*carbonyl iron powder*, CIP) ainsi que les nanoparticules de nickel et de cobalt ont largement été utilisées comme charges pour la réalisation, notamment, de composites nano-carbonés.<sup>[102-108]</sup> Les composites étudiés dans cette partie application pour le blindage électromagnétique seront présentés sous trois formes : un composite carbone-particules de fer, des composites carbone-particules de nickel ou de cobalt et un composite bicouche carbone-nickel ou carbone-cobalt.

### III/ 3.2.1. Préparation des sphères composites carbone-métal

Les sphères creuses composites, dont le diamètre et l'épaisseur de coque après pyrolyse sont de 3 mm et 150  $\mu\text{m}$  respectivement (Figure 3.19), ont été préparées à partir d'une résine photosensible commerciale (Therma D220), dont les propriétés sont regroupées dans la Table A3.11).



**Figure 3.19.** (a) Modèle CAD des sphères creuses ; (b) Sphères creuses imprimées en résine Therma D220 avant traitement thermique.

Quelle que soit la formulation employée, les sphères imprimées sont nettoyées dans un bain d'isopropanol sous ultrasons pendant environ 1h, l'orifice situé sur le côté de la sphère permettant à la résine piégée lors de l'impression de s'échapper et ainsi de produire des sphères creuses. Enfin, les différents échantillons sont séchés à l'air libre pendant 24h. Les propriétés de rendement à la pyrolyse et la teneur en carbone de la résine ont été déterminées par analyse thermogravimétrique (Figure A3.7).

### III/ 3.2.1.1. Composites carbone-CIP

Les sphères composites carbone-CIP ont été obtenues par l'impression d'une résine photosensible composite Therma D220 avec en suspension une poudre de CIP (particules sphériques de 1 à 3 microns de diamètre) à un taux massique compris entre 1 et 10 % de la résine (plus de détails en Table A3.12).

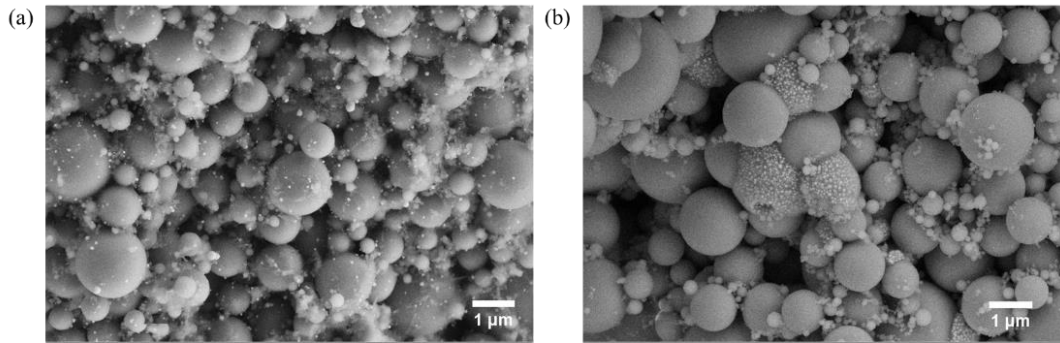
Les charges de CIP limitant la pénétration du laser dans la résine, l'épaisseur des couches à imprimer a été réduite de 30 à 10  $\mu\text{m}$  afin d'assurer une cohésion mécanique suffisante entre les différentes couches composant les sphères.

Une fois nettoyés et séchés, les différents échantillons sont ensuite pyrolysés à 900 °C (rampe de 1°C·min<sup>-1</sup>) sous un flux constant de N<sub>2</sub> (75 mL·min<sup>-1</sup>). La température du four est maintenue à 900 °C pendant 2h. Finalement, le programme de pyrolyse se termine par un refroidissement libre sous N<sub>2</sub> jusqu'à température ambiante. Les composites ainsi obtenus seront désignés par C-CIP-*j*, où *j* est la quantité finale de CIP contenue dans la sphère en carbone.

### III/ 3.2.1.2. Composites carbone-nickel ou carbone-cobalt

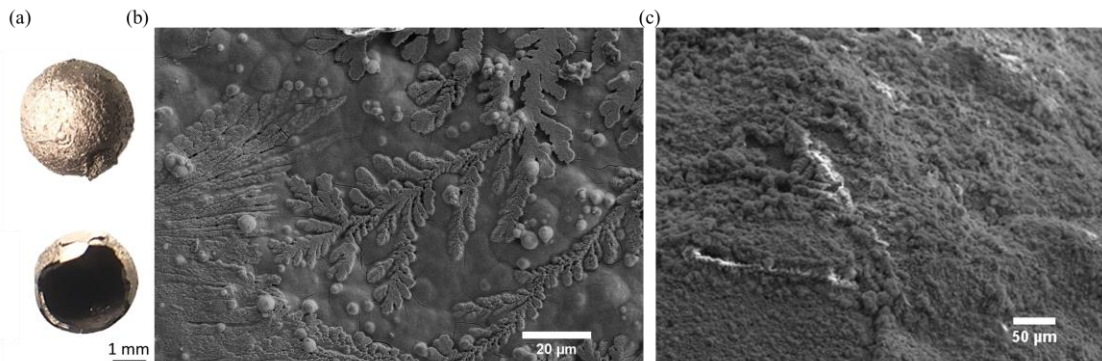
Afin d'obtenir des sphères composites bicouches, les sphères de Therma D220 ont d'abord été traitées par voie hydrothermale (HTT). Cette étape permet l'ensemencement de particules métalliques sur la surface de la sphère, nécessaires pour la formation d'une couche métallique par dépôt chimique (« electroless plating »). Pour ce faire, une dizaine de sphères ont été ajoutées à une solution aqueuse contenant 1g de sucre, 3.8 g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O (ou de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O le cas échéant) et 13.2 g d'eau, le tout étant placé en autoclave pendant 24h à 180 °C (pression de 10-15 bar). Dans cette première étape, le sel de nickel subit une hydrolyse et se dépose sous forme d'oxyde de nickel hydraté sur la surface des sphères. Dans le même temps, le saccharose forme un hydrochar à la surface des sphères, ayant pour effet d'augmenter la quantité de carbone à la pyrolyse. À la suite du traitement hydrothermal, les sphères ont été rincées à l'eau distillée, afin d'éliminer les sels résiduels, séchées à 105 °C, puis pyrolysées sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>, 75 mL·min<sup>-1</sup>) à une température de 900 °C (rampe de 1°C·min<sup>-1</sup>) pendant 2h. Les sphères et l'hydrochar ont ensuite été entièrement transformés en carbone, permettant à 900 °C la carboréduction de l'oxyde métallique, ce qui a conduit à la formation de particules métalliques de nickel ou de cobalt, dispersées dans toute l'épaisseur de la coquille des sphères creuses (Figure 3.20). Les sphères ainsi obtenues seront désignées par le signe HTT-*m*, où *m* désigne le métal utilisé.





**Figure 3.20.** Imagerie MEB des sphères (a) HTT-Ni et (b) HTT-Co après traitement hydrothermal et pyrolyse.

Enfin, une couche métallique a été déposée sur les sphères carbonées par dépôt autocatalytique à l'aide d'une technique de placage chimique. Cette méthode, basée sur la réduction d'un sel métallique par l'ion hypophosphite, permet un dépôt homogène en épaisseur sur toute la surface de l'objet à recouvrir. Le placage des sphères en carbone a alors été réalisé à partir d'une solution de  $\text{NiSO}_4$  ou de  $\text{CoCl}_2$  (les conditions expérimentales employées sont détaillées en Annexe 3, section A3/2.2.3).<sup>[109]</sup> Les sphères composites carbone-métal ainsi obtenues (Figure 3.21) seront désignées par  $m-x$  où  $m$  désigne le métal utilisé pour le placage et  $x$  l'épaisseur de la couche métallique (en  $\mu\text{m}$ ). Un récapitulatif des différentes sphères produites est présenté en Table 3.2.



**Figure 3.21.** (a) Sphère Ni-20 ; Images MEB de la surface des sphères (b) Ni-20 et (c) Co-15.

Moins marquées sur les sphères recouvertes de cobalt, les surfaces des sphères nickelées présentent des croissances dendritiques, typiques de cristallisation en solution (Figure 3.21a). La cartographie des éléments réalisée par EDS a permis de mettre en avant une distribution homogène des particules de métal après placage et éventuel recuit (Figure A3.9 et A3.10).

Il est bien connu que le revêtement métallique produit par dépôt chimique contient une quantité importante de phosphore (de l'ordre de 5 à 15 % en masse). Inévitable, la présence de phosphore tend à diminuer la densité, et par conséquent la conductivité électrique, ainsi que les propriétés magnétiques de la couche métallique.<sup>[110]</sup>

La réalisation d'un recuit à 300 °C permet de restaurer en partie ces propriétés par la décomposition des particules amorphes de phosphore et la précipitation de phosphure de nickel (Ni<sub>3</sub>P).<sup>[111,112]</sup>

**Table 3.2.** Récapitulatif – Sphères creuses carbone-métal.

Echantillon	Matériau Ferromagnétique	Forme
C-CIP- <i>j</i>	Poudre de fer carbonylé	Nanoparticules quantité : 2-20 % massique
HTT- <i>m</i>	Cobalt ou Nickel	Nanoparticules
Ni- <i>x</i>	Nickel	Placage chimique épaisseur : 10-20 µm
Co- <i>x</i>	Cobalt	Placage chimique épaisseur : 10-15 µm

### III/ 3.2.2. Conductivité électrique des sphères 3D

Les sphères de carbones creuses de 3 mm de diamètre ont une conductivité électrique mesurée d'environ 125 S·m<sup>-1</sup>. L'ajout de poudre de CIP à des concentrations de 2 à 20 % en masse conduit à une diminution significative de la conductivité électrique des sphères composites, dont les valeurs sont comprises entre 15 et 30 S·m<sup>-1</sup> (Table A3.13, Annexe 3).

Les sphères carbonées obtenues par traitement hydrothermal suivi d'une pyrolyse présentent une conductivité électrique moins importante que celle des sphères de carbone obtenues après pyrolyse seule, avec des valeurs entre 35 et 70 S·m<sup>-1</sup> pour HTT-Co et HTT-Ni, respectivement. Après le nickelage chimique, la conductivité de l'enveloppe des sphères composites augmente sensiblement jusqu'à des valeurs de 6.55×10<sup>4</sup> à 1.1 ×10<sup>5</sup> S·m<sup>-1</sup> (voir de nouveau Table A3.13, Annexe 3). Toutefois, à cause de la teneur élevée en phosphore dans la couche métallique, ces valeurs restent plutôt faibles vis-à-vis de la conductivité du nickel de haute pureté (1.43×10<sup>7</sup> S·m<sup>-1</sup>) et de nickel avec une teneur en phosphore de l'ordre de 11 % en masse (7×10<sup>5</sup> S·m<sup>-1</sup>). De la même manière, la conductivité électrique des sphères recouverte de cobalt augmente jusqu'à des valeurs de 1×10<sup>4</sup>, mais reste sensiblement inférieure à la conductivité électrique du cobalt pur (1.7×10<sup>7</sup> S·m<sup>-1</sup>).

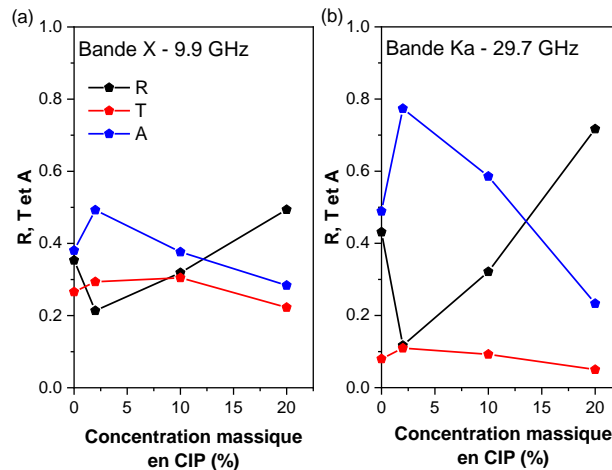
### III/ 3.2.3. Blindage électromagnétique des composites carbone-métal

Les propriétés d'absorption des micro-ondes d'une monocouche ordonnée de sphères composites 3D ont été étudiées sans la bande Ka (et plus précisément entre 24.6 et 40 GHz) et dans la bande X (entre 8 et 12.5 GHz), gamme de fréquences majoritairement représentée dans la littérature.

III/ 3.2.3.1. Composites carbone-CIP

Matériau fabriqué industriellement depuis les années 1920, les poudres de CIP ont suscité beaucoup d'intérêt en tant que matériau magnétique « doux » (*i.e.* facilement magnétisé et démagnétisé) utilisé dans les absorbeurs de micro-ondes. Ce matériau présente, en effet, une conductivité électrique modérée, une magnétisation à saturation élevée et des températures de Curie élevées par rapport aux autres poudres métalliques, ce qui tend à favoriser l'absorption des micro-ondes.<sup>[113]</sup>

Les propriétés d'absorption, de réflexion et de transmission des micro-ondes des sphères composites C-CIP, présentées en Figure 3.22 et en Figure A3.11, montrent des tendances similaires sur toute la gamme de fréquences avec une transmission de l'onde incidente très faible (même si cette dernière est légèrement plus marquée sur la bande X, Figure 3.22b) quelle que soit la concentration de nanoparticules.



**Figure 3.22.** Evolution des réflexion, transmission et absorption des sphères C-CIP-*x* en fonction de la concentration en poudre de fer CIP (% massique) à (a) 9.9 et (b) à 29.7 GHz

L'ajout de particules CIP dans la matrice carbonée permet d'augmenter la perte magnétique dans le composite, ce qui se traduit par une augmentation significative de l'absorption du matériau.

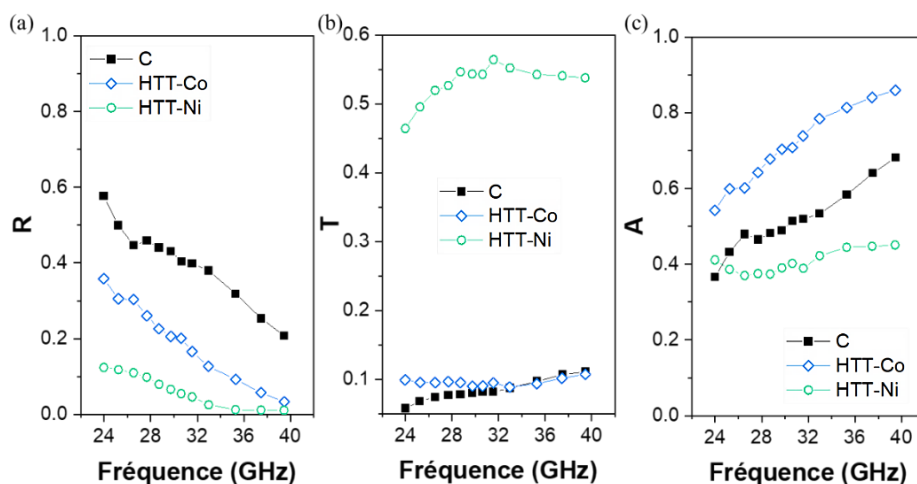
Toutefois, à des quantités de CIP plus élevées, l'absorption des sphères creuses diminue notablement jusqu'à observer, pour les sphères C-CIP-20, une dominance de la réflexion. En hautes fréquences, il est en effet connu que les particules sphériques de CIP présentent des pertes par courants de Foucault importantes.<sup>[113]</sup> Généralement bénéfiques pour l'absorption des micro-ondes, lorsque ces pertes deviennent substantielles, elles entraînent une diminution de la perméabilité et une réduction de l'absorption en raison de l'effet de peau. C'est le phénomène qui semble être observé ici.

Avec une efficacité de blindage maximale de 9.6 dB à 29.7 GHz et de 5.3 dB à 9.9 GHz, les composites C-CIP-2 présentent, néanmoins, des propriétés de blindage inférieures à celles des composites carbonés-CIP rapportés dans la littérature avec des efficacités de blindage électromagnétique généralement supérieures à 10 dB.<sup>[113,114]</sup> Toutefois, la réalisation de métamatériaux sous la forme de multicouches de sphères C-CIP-2, permettrait d'augmenter sensiblement l'efficacité du blindage jusqu'à 20.5 dB à 29.7 GHz pour deux couches de sphères, par exemple (Figure A3.12).

### III/ 3.2.3.2. Composites Carbone-Ni ou Carbone-Co

Autres matériaux magnétiques doux, le nickel et le cobalt sont des matériaux absorbants dotés de pertes diélectriques et magnétiques. Présentant ainsi un potentiel d'absorption notable, ces matériaux ont largement été intégrés sous forme de nanoparticules ou de placage métallique à des composites carbonés.<sup>[108,115–117]</sup>

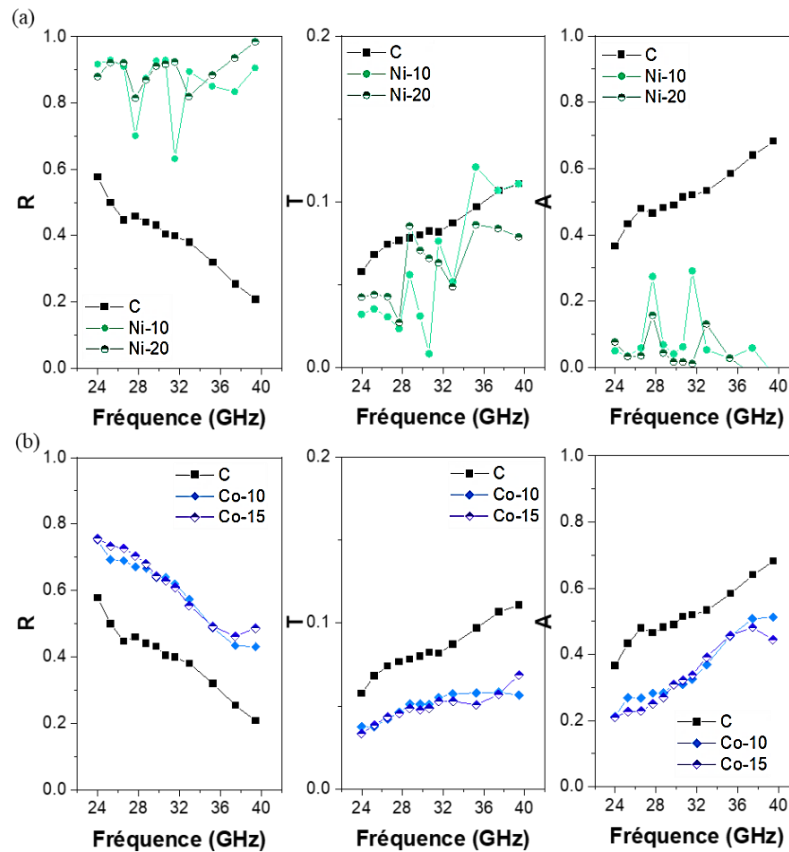
Les propriétés d'absorption, de réflexion et de transmission des sphères composites obtenues par voie hydrothermale sont présentées en Figure 3.23 et en Figure A3.13.



**Figure 3.23.** Spectres de (a) réflexion, (b) transmission et (c) absorption des sphères HTT-Ni et HTT-Co dans la bande Ka (24-40 GHz).

L'intégration des nanoparticules métalliques dans les sphères carbonées conduit, dans les deux gammes de fréquences étudiées, à une diminution de la réflexion des ondes incidentes. Alors que les sphères HTT-Co présentent une absorption significativement plus importante que celles des sphères en carbone, les sphères HTT-Ni présentent à la fois une diminution de l'absorption et augmentation notable de la transmission des ondes. Ce phénomène pourrait être associé à une diminution de la polarisation interfaciale dans le composite.<sup>[118]</sup>

Les sphères HTT-Co présentent une efficacité de blindage de 10.45 et 4.6 dB à 29.7 et à 9.4 GHz, respectivement. Du fait d'une transmission toujours notable, ces valeurs sont inférieures à celles obtenues pour des composites carbone poreux-cobalt avec de faibles concentrations en nanoparticules métalliques, avec une efficacité de blindage de l'ordre 20 dB dans la bande X.<sup>[108,118]</sup> En raison de l'épaisseur des couches métalliques sur les sphères de carbone et de leur conductivité élevée, la réponse aux micro-ondes des sphères composites plaquées carbone-nickel et carbone-cobalt se fait principalement par réflexion (Figure 3.24 et Figure A3.14).



**Figure 3.24.** Spectres de réflexion, transmission et absorption des sphères plaquées (a) au nickel et (b) au cobalt dans la bande Ka (24-40 GHz).

En effet, l'épaisseur de la couche métallique est largement supérieure à la profondeur de peau. Par conséquent la structure interne des sphères n'influence pas (ou très peu) les propriétés électromagnétiques comme cela peut être le cas pour des placages d'une dizaine de nanomètres.<sup>[119]</sup> Ainsi, l'augmentation de l'épaisseur de la couche métallique conduit à une diminution des performances d'absorption sur les deux gammes de fréquences.

### III/ 3.2.4. Bilan

Les propriétés électromagnétiques de sphères composites carbone-composé ferromagnétique (fer (CIP), nickel ou cobalt) creuses ont été évaluées entre 8 et 12 GHz (bande X) et entre 24.6 et 40 GHz (recouvrant la bande K<sub>a</sub>).

L'intégration de faibles quantités de particules métalliques lors de la formulation de la résine photosensible, dans le cas du CIP, ou par voie hydrothermale, dans les cas du nickel et du cobalt, conduit à une diminution de la réflexion de l'onde incidente et, à l'exception des sphères contenant du nickel, à l'augmentation des propriétés d'absorptions du métamatériau. Néanmoins, à des concentrations en nanoparticules élevées, les propriétés d'absorption des sphères chutent drastiquement au profit de la réflexion des ondes. Ce phénomène est de même mis en avant lors du placage métallique des sphères par des couches de nickel ou de cobalt aux épaisseurs supérieures à la profondeur de peau.

Un contrôle plus fin de la concentration des nanoparticules métalliques ou de l'épaisseur de métal déposée à la surface, l'utilisation combinée de différents matériaux ferromagnétiques et/ou diélectriques ainsi qu'une meilleure compréhension des mécanismes d'atténuation des ondes prenant place dans ces matériaux, contribuera au développement de métamatériaux globulaires encore plus prometteurs.

### III/ 3.3. Carbones fonctionnels 3D pour le blindage électromagnétique - Bilan

La réponse électromagnétique aux radiofréquences et aux micro-ondes de matériaux carbonés biosourcés, de composites carbone-diélectrique et de métamatériaux 3D composites carbone-ferromagnétique ont été évaluées. À haute fréquence, les propriétés des composites sont fortement influencées par la conductivité électrique de la matrice carbonée ainsi que par le type et la quantité de matériau diélectrique ou ferromagnétique associé au carbone. En effet, dans le cas des nanoparticules diélectriques, une quantité supérieure à 45% en masse permet d'augmenter l'absorption des ondes par rapport à la matrice carbonée seule, tandis que dans le cas des particules ferromagnétiques, une quantité inférieure ou égale à 10 % en masse conduit à une amélioration des performances d'absorption.

Une meilleure compréhension de ces phénomènes et l'optimisation des propriétés des matériaux pourrait passer par une étude approfondie et la modélisation des phénomènes apparaissant aux interfaces carbone-matériau diélectrique ou ferromagnétique, des mécanismes de réflexion, de transmission et d'absorption. Enfin, même si les sphères ont été étudiées sous la forme d'un réseau ordonné, la réalisation de réseaux vraiment compacts (donc avec contacts entre sphères), rendue parfois difficile par les dimensions des guides d'ondes, sera une étape essentielle pour l'amélioration des performances de ces métamatériaux.

Finalement, les carbones imprimés par SLA à partir de résine acrylates-tanins ou à partir de résine commerciale Therma D220, sont des matériaux prometteurs pour la conception de nouveaux absorbeurs à large bande. Le développement de carbones imprimés en 3D se présente donc comme une nouvelle alternative prometteuse pour la préparation d'architectures applicables au blindage électromagnétique à haute fréquence.

### **III/ 4. Conclusion**

Mis en œuvre dans des applications environnementales telles que la catalyse hétérogène (en tant que catalyseur ou support catalytique en phase liquide ou gaz) et le blindage électromagnétique (des radiofréquences et des micro-ondes), les carbones imprimés par stéréolithographie à partir de résine photosensible biosourcée (acrylates-tanins) ou de résine commerciale ont montré un potentiel certain.

Les performances des carbones 3D, quelle que soit l'application, dépendent fortement de leurs propriétés texturales, elles-mêmes dépendantes de la composition de la résine photosensible, précurseur du carbone, et des éventuels traitements post-pyrolyse réalisés sur les architectures. Ainsi, pour chacune des applications envisagées, une optimisation des matériaux devient nécessaire. Par exemple, dans le cas de la catalyse en phase liquide, une amélioration des performances des catalyseurs et supports catalytiques passera par le développement de la mésoporosité des structures tandis qu'en phase gaz, une augmentation de la surface spécifique serait préconisée. Pour les applications de blindage électromagnétique, un ajustement de la conductivité électrique et de la composition des carbones et composites carbonés pourrait être envisagé. Associée à cette optimisation des matériaux, l'ajustement des architectures, rendue aisée par la liberté de géométrie accessible par stéréolithographie, pourra, de même, contribuer à l'amélioration des performances. C'est dans ce contexte que le design d'architectures carbonées par fabrication additive prend tout son sens.

### III/ 5. Références

- [1] K. P. Gopinath, D.-V. N. Vo, D. Gnana Prakash, A. Adithya Joseph, S. Viswanathan, J. Arun, 'Environmental applications of carbon-based materials: a review', *Environ Chem Lett* **2021**, *19*, 557–582.
- [2] L. Zhong, R. Yu, X. Hong, 'Review of carbon-based electromagnetic shielding materials: film, composite, foam, textile', *Textile Research Journal* **2021**, *91*, 1167–1183.
- [3] E. Bordes-Richard, 'La catalyse hétérogène', *Actualité chimique - Société Chimique de France* **2015**, 392.
- [4] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, in *Carbon Materials for Catalysis*, John Wiley & Sons, Ltd, **2008**, pp. 177–217.
- [5] F. Rodríguez-reinoso, 'The role of carbon materials in heterogeneous catalysis', *Carbon* **1998**, *36*, 159–175.
- [6] J. Restivo, O. S. G. P. Soares, M. F. R. Pereira, in *Nanostructured Catalysts for Environmental Applications* (Eds.: M. Piumetti, S. Bensaid), Springer International Publishing, Cham, **2021**, pp. 273–308.
- [7] M. T. Kreutzer, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, J. J. Heiszwolf, 'Multiphase monolith reactors: Chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels', *Chemical Engineering Science* **2005**, *60*, 5895–5916.
- [8] F. Al Badran, S. Awdry, S. T. Kolaczowski, 'Development of a continuous flow reactor for pharmaceuticals using catalytic monoliths: Pt/C selective oxidation of benzyl alcohol', *Catalysis Today* **2013**, *216*, 229–239.
- [9] W. Joseph, 'Three-phase catalytic reactors for hydrogenation and oxidation reactions', *Physical Sciences Reviews* **2016**, *1*, DOI 10.1515/psr-2015-0019.
- [10] R. M. Heck, S. Gulati, R. J. Farrauto, 'The application of monoliths for gas phase catalytic reactions', *Chemical Engineering Journal* **2001**, *82*, 149–156.
- [11] V. Meille, 'Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces', *Applied Catalysis A: General* **2006**, *315*, 1–17.
- [12] L. M. Esteves, H. A. Oliveira, F. B. Passos, 'Carbon nanotubes as catalyst support in chemical vapor deposition reaction: A review', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2018**, *65*, 1–12.
- [13] E. Bogdan, P. Michorczyk, '3D Printing in Heterogeneous Catalysis—The State of the Art', *Materials* **2020**, *13*, 4534.
- [14] J. Zhu, P. Wu, Y. Chao, J. Yu, W. Zhu, Z. Liu, C. Xu, 'Recent advances in 3D printing for catalytic applications', *Chemical Engineering Journal* **2022**, *433*, 134341.
- [15] Y. Luo, W. Guo, H. H. Ngo, L. D. Nghiem, F. I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X. C. Wang, 'A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment', *Science of The Total Environment* **2014**, *473–474*, 619–641.
- [16] Directorate-General for Research and Innovation (European Commission), Horizon Results Booster, A. Pavlova, M. Hranilovic, V. Kuuliala, C. Della Libera, I. Vladimirova, *Micropollutants in the Water Systems: A Contribution to the Zero Pollution Action Plan from the R&I Perspective*, Publications Office of the European Union, LU, **2022**.
- [17] World Health Organization, 'Guidelines for drinking-water quality' **2011**.



- [18] B. S. Rathi, P. S. Kumar, D.-V. N. Vo, 'Critical review on hazardous pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, removal technologies and risk assessment', *Science of The Total Environment* **2021**, 797, 149134.
- [19] M. Salgot, M. Folch, 'Wastewater treatment and water reuse', *Current Opinion in Environmental Science & Health* **2018**, 2, 64–74.
- [20] A. A. Yaqoob, T. Parveen, K. Umar, M. N. Mohamad Ibrahim, 'Role of Nanomaterials in the Treatment of Wastewater: A Review', *Water* **2020**, 12, 495.
- [21] G. Ren, H. Han, Y. Wang, S. Liu, J. Zhao, X. Meng, Z. Li, 'Recent Advances of Photocatalytic Application in Water Treatment: A Review', *Nanomaterials* **2021**, 11, 1804.
- [22] A. Rehman, M. Park, S.-J. Park, 'Current Progress on the Surface Chemical Modification of Carbonaceous Materials', *Coatings* **2019**, 9, 103.
- [23] L. Giraldo, D. P. Vargas, J. C. Moreno-Piraján, 'Study of CO<sub>2</sub> Adsorption on Chemically Modified Activated Carbon With Nitric Acid and Ammonium Aqueous', *Frontiers in Chemistry* **2020**, 8.
- [24] S.-H. Pak, M.-J. Jeon, Y.-W. Jeon, 'Study of sulfuric acid treatment of activated carbon used to enhance mixed VOC removal', *International Biodeterioration & Biodegradation* **2016**, 113, 195–200.
- [25] M. Smith, L. Scudiero, J. Espinal, J.-S. McEwen, M. Garcia-Perez, 'Improving the deconvolution and interpretation of XPS spectra from chars by ab initio calculations', *Carbon* **2016**, 110, 155–171.
- [26] J. Filik, P. W. May, S. R. J. Pearce, R. K. Wild, K. R. Hallam, 'XPS and laser Raman analysis of hydrogenated amorphous carbon films', *Diamond and Related Materials* **2003**, 12, 974–978.
- [27] P. Albers, K. Deller, B. M. Despeyroux, A. Schäfer, K. Seibold, 'XPS-SIMS study on the surface chemistry of commercially available activated carbons used as catalyst supports', *Journal of Catalysis* **1992**, 133, 467–478.
- [28] Malvern, 'ZetaPotential-Introduction in 30min', can be found under <https://www.research.colostate.edu/wp-content/uploads/2018/11/ZetaPotential-Introduction-in-30min-Malvern.pdf>, (accès 07/2023).
- [29] K.-H. Park, C.-H. Lee, S.-K. Ryu, X. Yang, 'Zeta-potentials of Oxygen and Nitrogen Enriched Activated Carbons for Removal of Copper Ion', *Carbon letters* **2007**, 8, 321–325.
- [30] P. Chingombe, B. Saha, R. J. Wakeman, 'Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon', *Carbon* **2005**, 43, 3132–3143.
- [31] M. O. Corapcioglu, C. P. Huang, 'The surface acidity and characterization of some commercial activated carbons', *Carbon* **1987**, 25, 569–578.
- [32] J. Nawrocki, B. Kasprzyk-Hordern, 'The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation', *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, 99, 27–42.
- [33] S. Pirgalioglu, T. A. Özbelge, 'Comparison of non-catalytic and catalytic ozonation processes of three different aqueous single dye solutions with respect to powder copper sulfide catalyst', *Applied Catalysis A: General* **2009**, 363, 157–163.
- [34] INRS, 'Acide oxalique (FT 110). Généralités - Fiche toxicologique' n.d.
- [35] P. C. C. Faria, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, 'Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids', *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, 79, 237–243.
- [36] J. Restivo, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, E. Vanhaecke, M. Rønning, T. Iouranova, L. Kiwi-Minsker, S. Armenise, E. Garcia-Bordejé, 'Catalytic ozonation of oxalic acid using

carbon nanofibres on macrostructured supports’, *Water Science and Technology* **2012**, *65*, 1854–1862.

[37] R. P. Rocha, J. Restivo, J. P. S. Sousa, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, J. L. Figueiredo, ‘Nitrogen-doped carbon xerogels as catalysts for advanced oxidation processes’, *Catalysis Today* **2015**, *241*, 73–79.

[38] M. F. R. Pereira, A. G. Gonçalves, J. J. M. Órfão, ‘Carbon materials as catalysts for the ozonation of organic pollutants in water’, *Bol. Grupo Español Carbón* **2014**.

[39] O. S. G. P. Soares, R. P. Rocha, A. G. Gonçalves, J. L. Figueiredo, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, ‘Highly active N-doped carbon nanotubes prepared by an easy ball milling method for advanced oxidation processes’, *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *192*, 296–303.

[40] U. Jans, J. Hoigné, ‘Activated Carbon and Carbon Black Catalyzed Transformation of Aqueous Ozone into OH-Radicals’, *Ozone: Science & Engineering* **1998**, *20*, 67–90.

[41] J. Hoigné, in *Process Technologies for Water Treatment*, Springer US, Boston, MA, **1988**, pp. 121–141.

[42] J. Restivo, C. A. Orge, A. S. Guedes Gorito dos Santos, O. S. Gonçalves Pinto Soares, M. F. Ribeiro Pereira, ‘Influence of preparation methods on the activity of macro-structured ball-milled MWCNT catalysts in the ozonation of organic pollutants’, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, *9*, 104578.

[43] J. Restivo, E. Garcia-Bordejé, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, ‘Carbon nanofibers doped with nitrogen for the continuous catalytic ozonation of organic pollutants’, *Chemical Engineering Journal* **2016**, *293*, 102–111.

[44] C. A. Orge, J. P. S. Sousa, F. Gonçalves, C. Freire, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, ‘Development of Novel Mesoporous Carbon Materials for the Catalytic Ozonation of Organic Pollutants’, *Catal Lett* **2009**, *132*, 1–9.

[45] A. G. Gonçalves, J. L. Figueiredo, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, ‘Influence of the surface chemistry of multi-walled carbon nanotubes on their activity as ozonation catalysts’, *Carbon* **2010**, *48*, 4369–4381.

[46] C. A. Leon y Leon, J. M. Solar, V. Calemma, L. R. Radovic, ‘Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon’, *Carbon* **1992**, *30*, 797–811.

[47] P. C. C. Faria, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, ‘Ozone Decomposition in Water Catalyzed by Activated Carbon: Influence of Chemical and Textural Properties’, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 2715–2721.

[48] World Health Organization, ‘Bromate in Drinking-water -Background Document for Preparation of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality’, **2003**.

[49] M. Flury, A. Papritz, ‘Bromide in the Natural Environment: Occurrence and Toxicity’, *Journal of Environmental Quality* **1993**, *22*, 747–758.

[50] M. B. Heeb, J. Criquet, S. G. Zimmermann-Steffens, U. von Gunten, ‘Oxidative treatment of bromide-containing waters: Formation of bromine and its reactions with inorganic and organic compounds — A critical review’, *Water Research* **2014**, *48*, 15–42.

[51] L. Xie, C. Shang, ‘A review on bromate occurrence and removal strategies in water supply’, *Water Supply* **2006**, *6*, 131–136.

[52] N. Nurlan, A. Akmanova, W. Lee, ‘The Use of H<sub>2</sub> in Catalytic Bromate Reduction by Nanoscale Heterogeneous Catalysts’, *Nanomaterials (Basel)* **2022**, *12*, 1212.

- [53] J. Restivo, O. S. G. P. Soares, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, ‘Metal assessment for the catalytic reduction of bromate in water under hydrogen’, *Chemical Engineering Journal* **2015**, 263, 119–126.
- [54] J. Restivo, O. S. G. P. Soares, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, ‘Catalytic reduction of bromate over monometallic catalysts on different powder and structured supports’, *Chemical Engineering Journal* **2017**, 309, 197–205.
- [55] A. S. G. G. Santos, J. Restivo, C. A. Orge, M. F. R. Pereira, O. S. G. P. Soares, ‘Synthesis of monometallic macrostructured catalysts for bromate reduction in a continuous catalytic system’, *Environmental Technology* **2022**, 0, 1–16.
- [56] J. M. C. B. da Costa, J. R. M. Barbosa, J. Restivo, C. A. Orge, A. Nogueira, S. Castro-Silva, M. F. R. Pereira, O. S. G. P. Soares, ‘Engineering of Nanostructured Carbon Catalyst Supports for the Continuous Reduction of Bromate in Drinking Water’, *C* **2022**, 8, 21.
- [57] O. S. G. P. Soares, P. S. F. Ramalho, A. Fernandes, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, ‘Catalytic bromate reduction in water: Influence of carbon support’, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2019**, 7, 103015.
- [58] J. R. M. Barbosa, J. P. S. Sousa, J. Restivo, M. F. R. Pereira, O. S. G. P. Soares, ‘Palladium Impregnation on Electrospun Carbon Fibers for Catalytic Reduction of Bromate in Water’, *Processes* **2022**, 10, 458.
- [59] P. Gallezot, ‘La catalyse hétérogène : un outil clé pour le développement durable’, *Actualité chimique - Société Chimique de France* **2011**, 37–42.
- [60] H. Arakawa, *et. al* ‘Catalysis research of relevance to carbon management: progress, challenges, and opportunities’, *Chem Rev* **2001**, 101, 953–996.
- [61] J. Ashok, S. Pati, P. Hongmanorom, Z. Tianxi, C. Junmei, S. Kawi, ‘A review of recent catalyst advances in CO<sub>2</sub> methanation processes’, *Catalysis Today* **2020**, 356, 471–489.
- [62] B. Miao, S. S. K. Ma, X. Wang, H. Su, S. H. Chan, ‘Catalysis mechanisms of CO<sub>2</sub> and CO methanation’, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 4048–4058.
- [63] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, ‘Review on methanation – From fundamentals to current projects’, *Fuel* **2016**, 166, 276–296.
- [64] C. Lv, L. Xu, M. Chen, Y. Cui, X. Wen, Y. Li, C. Wu, B. Yang, Z. Miao, X. Hu, Q. Shou, ‘Recent Progresses in Constructing the Highly Efficient Ni Based Catalysts With Advanced Low-Temperature Activity Toward CO<sub>2</sub> Methanation’, *Frontiers in Chemistry* **2020**, 8.
- [65] L. P. L. Gonçalves, J. P. S. Sousa, O. S. G. P. Soares, O. Bondarchuk, O. I. Lebedev, Y. V. Kolen’ko, M. F. R. Pereira, ‘The role of surface properties in CO<sub>2</sub> methanation over carbon-supported Ni catalysts and their promotion by Fe’, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, 10, 7217–7225.
- [66] L. P. L. Gonçalves, M. Meledina, A. Meledin, D. Y. Petrovykh, J. P. S. Sousa, O. S. G. P. Soares, Y. V. Kolen’ko, M. F. R. Pereira, ‘Understanding the importance of N-doping for CNT-supported Ni catalysts for CO<sub>2</sub> methanation’, *Carbon* **2022**, 195, 35–43.
- [67] L. Shen, J. Xu, M. Zhu, Y.-F. Han, ‘Essential Role of the Support for Nickel-Based CO<sub>2</sub> Methanation Catalysts’, *ACS Catal.* **2020**, 10, 14581–14591.
- [68] F. M. Baena-Moreno, M. González-Castaño, J. C. Navarro de Miguel, K. U. M. Miah, R. Ossenbrink, J. A. Odriozola, H. Arellano-García, ‘Stepping toward Efficient Microreactors for CO<sub>2</sub> Methanation: 3D-Printed Gyroid Geometry’, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, 9, 8198–8206.
- [69] E. Tronconi, G. Groppi, C. G. Visconti, ‘Structured catalysts for non-adiabatic applications’, *Current Opinion in Chemical Engineering* **2014**, 5, 55–67.

- [70] A. Cybulski, J. A. Moulijn, ‘Monoliths in Heterogeneous Catalysis’, *Catalysis Reviews* **1994**, *36*, 179–270.
- [71] C. Y. Chaparro-Garnica, E. Bailón-García, A. Davó-Quñonero, P. Da Costa, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, ‘High Performance Tunable Catalysts Prepared by Using 3D Printing’, *Materials* **2021**, *14*, 5017.
- [72] M. González-Castaño, F. Baena-Moreno, J. Carlos Navarro de Miguel, K. U. M. Miah, F. Arroyo-Torralvo, R. Ossentrink, J. A. Odriozola, W. Benzinger, A. Hensel, A. Wenka, H. Arellano-García, ‘3D-printed structured catalysts for CO<sub>2</sub> methanation reaction: Advancing of gyroid-based geometries’, *Energy Conversion and Management* **2022**, *258*, 115464.
- [73] S. E. Lapinsky, A. C. Easty, ‘Electromagnetic interference in critical care’, *Journal of Critical Care* **2006**, *21*, 267–270.
- [74] T. Saliev, D. Begimbetova, A.-R. Masoud, B. Matkarimov, ‘Biological effects of non-ionizing electromagnetic fields: Two sides of a coin’, *Progress in Biophysics and Molecular Biology* **2019**, *141*, 25–36.
- [75] S. Bao, M. Zhang, Z. Jiang, Z. Xie, L. Zheng, ‘Advances in microwave absorbing materials with broad-bandwidth response’, *Nano Research* **2023**, DOI 10.1007/s12274-023-5654-6.
- [76] D. D. L. Chung, ‘Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials’, *Carbon* **2001**, *39*, 279–285.
- [77] R. Kumar, S. Sahoo, E. Joanni, R. K. Singh, W. K. Tan, K. K. Kar, A. Matsuda, ‘Recent progress on carbon-based composite materials for microwave electromagnetic interference shielding’, *Carbon* **2021**, *177*, 304–331.
- [78] M. Letellier, J. Macutkevicius, P. Kuzhir, J. Banys, V. Fierro, A. Celzard, ‘Electromagnetic properties of model vitreous carbon foams’, *Carbon* **2017**, *122*, 217–227.
- [79] D. Bychanok, S. Li, A. Sanchez-Sanchez, G. Gorokhov, P. Kuzhir, F. Y. Ogrin, A. Pasc, T. Ballweg, K. Mandel, A. Szczurek, V. Fierro, A. Celzard, ‘Hollow carbon spheres in microwaves: Bio inspired absorbing coating’, *Applied Physics Letters* **2016**, *108*, 013701.
- [80] D. Bychanok, S. Li, G. Gorokhov, K. Piasotski, D. Meisak, P. Kuzhir, E. A. Burgess, C. P. Gallagher, F. Y. Ogrin, A. P. Hibbins, A. Pasc, A. Sanchez-Sanchez, V. Fierro, A. Celzard, ‘Fully carbon metasurface: Absorbing coating in microwaves’, *Journal of Applied Physics* **2017**, *121*, 165103.
- [81] D. Bychanok, A. Zharov, P. Blyweert, I. Korobov, A. Sukhotski, G. Gorokhov, V. Fierro, P. Kuzhir, A. Celzard, in *2021 IEEE International Conference on Microwaves, Antennas, Communications and Electronic Systems (COMCAS)*, **2021**, pp. 461–464.
- [82] P. Kuzhir, A. Paddubskaya, D. Bychanok, A. Liubimau, A. Ortona, V. Fierro, A. Celzard, ‘3D-printed, carbon-based, lossy photonic crystals: Is high electrical conductivity the must?’, *Carbon* **2021**, *171*, 484–492.
- [83] M. Peng, F. Qin, ‘Clarification of Basic Concepts for Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness’, *Journal of Applied Physics* **2021**, *130*, 225108.
- [84] X. Chen, G. Wang, Y. Duan, S. Liu, ‘Electromagnetic characteristics of barium titanate/epoxide resin composites in X and Ku bands’, *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *453*, 433–436.
- [85] P. Saini, M. Arora, G. Gupta, B. K. Gupta, V. N. Singh, V. Choudhary, ‘High permittivity polyaniline–barium titanate nanocomposites with excellent electromagnetic interference shielding response’, *Nanoscale* **2013**, *5*, 4330.

- [86] Y. Akinay, F. Hayat, 'Synthesis and microwave absorption enhancement of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticle/polyvinylbutyral composites', *Journal of Composite Materials* **2019**, *53*, 593–601.
- [87] N. Joseph, S. K. Singh, R. K. Sirugudu, V. R. K. Murthy, S. Ananthakumar, M. T. Sebastian, 'Effect of silver incorporation into PVDF-barium titanate composites for EMI shielding applications', *Materials Research Bulletin* **2013**, *48*, 1681–1687.
- [88] Z. Guo, S.-E. Lee, H. Kim, S. Park, H. T. Hahn, A. B. Karki, D. P. Young, 'Fabrication, characterization and microwave properties of polyurethane nanocomposites reinforced with iron oxide and barium titanate nanoparticles', *Acta Materialia* **2009**, *57*, 267–277.
- [89] Z. Wang, K. Sun, P. Xie, Q. Hou, Y. Liu, Q. Gu, R. Fan, 'Design and analysis of negative permittivity behaviors in barium titanate/nickel metacomposites', *Acta Materialia* **2020**, *185*, 412–419.
- [90] A. Muzaffar, M. B. Ahamed, K. Deshmukh, M. Faisal, S. K. K. Pasha, 'Enhanced electromagnetic absorption in NiO and BaTiO<sub>3</sub> based polyvinylidene fluoride nanocomposites', *Materials Letters* **2018**, *218*, 217–220.
- [91] G. Wang, X. Chen, Y. Duan, S. Liu, 'Electromagnetic properties of carbon black and barium titanate composite materials', *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *454*, 340–346.
- [92] A.-P. Guo, X.-J. Zhang, J.-K. Qu, S.-W. Wang, J.-Q. Zhu, G.-S. Wang, L. Guo, 'Improved microwave absorption and electromagnetic interference shielding properties based on graphene-barium titanate and polyvinylidene fluoride with varying content', *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 2519–2526.
- [93] S. K. Singh, M. J. Akhtar, K. K. Kar, 'Impact of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO and BaTiO<sub>3</sub> on the microwave absorption properties of exfoliated graphite/epoxy composites at X-band frequencies', *Composites Part B: Engineering* **2019**, *167*, 135–146.
- [94] L. Vovchenko, O. Lozitsky, L. Matzui, V. Oliynyk, V. Zagorodnii, M. Skoryk, 'Electromagnetic shielding properties of epoxy composites with hybrid filler nanocarbon/BaTiO<sub>3</sub>', *Materials Chemistry and Physics* **2020**, *240*, 122234.
- [95] J. Castro-Gutiérrez, E. Palaimiene, J. Macutkevicius, J. Banys, P. Kuzhir, S. Schaefer, V. Fierro, A. Celzard, 'Electromagnetic Properties of Carbon Gels', *Materials* **2019**, *12*, 4143.
- [96] A. K. Jonscher, 'The "universal" dielectric response. I', *IEEE Electr. Insul. Mag.* **1990**, *6*, 16–22.
- [97] A. K. Jonscher, 'Dielectric relaxation in solids', *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1999**, *32*, R57.
- [98] H. Wang, H. Ma, 'Highly enhanced electromagnetic wave absorption bandwidth based on reduced graphene oxide-Fe aerogel composites', *Nanotechnology* **2019**, *31*, 095711.
- [99] L. F. Chen, C. K. Ong, C. P. Neo, V. V. Varadan, V. K. Varadan, *Microwave Electronics: Measurement and Materials Characterization*, John Wiley & Sons, Ltd, **2004**.
- [100] P. Kuzhir, A. Celzard, X. Chen, 'Microwave absorption by carbon-based materials and structures', *Journal of Applied Physics* **2022**, *131*, 200401.
- [101] O. Khani, M. Z. Shoushtari, K. Ackland, P. Stamenov, 'The structural, magnetic and microwave properties of spherical and flake shaped carbonyl iron particles as thin multilayer microwave absorbers', *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2017**, *428*, 28–35.
- [102] Z. Li, Y. Li, B. Shi, D. Tang, Y. Wang, L. Hao, 'Dual gradient direct ink writing of functional geopolymer-based carbonyl-iron/graphene composites for adjustable broadband microwave absorption', *Ceramics International* **2022**, *48*, 9277–9285.
- [103] Y. Zuo, Z. Yao, H. Lin, J. Zhou, J. Lu, J. Ding, 'Digital light processing 3D printing of graphene/carbonyl iron/polymethyl methacrylate nanocomposites for efficient microwave absorption', *Composites Part B: Engineering* **2019**, *179*, 107533.

- [104] P. Gong, L. Hao, Y. Li, Z. Li, W. Xiong, '3D-printed carbon fiber/polyamide-based flexible honeycomb structural absorber for multifunctional broadband microwave absorption', *Carbon* **2021**, *185*, 272–281.
- [105] D. Jang, H. N. Yoon, J. Seo, H. J. Cho, G. M. Kim, Y.-K. Kim, B. Yang, 'Improved electromagnetic interference shielding performances of carbon nanotube and carbonyl iron powder (CNT@CIP)-embedded polymeric composites', *Journal of Materials Research and Technology* **2022**, *18*, 1256–1266.
- [106] J. Zhang, D. Zhu, S. Zhang, H. Cheng, S. Chen, R. Tang, Z. H. Hang, T. Zhang, X. Zhang, Z. Yang, 'Asymmetric electromagnetic shielding performance based on spatially controlled deposition of nickel nanoparticles on carbon nanotube sponge', *Carbon* **2022**, *194*, 290–296.
- [107] Y.-J. Yim, K. Y. Rhee, S.-J. Park, 'Electromagnetic interference shielding effectiveness of nickel-plated MWCNTs/high-density polyethylene composites', *Composites Part B: Engineering* **2016**, *98*, 120–125.
- [108] G. Devi, N. Nagabhooshanam, M. Chokkalingam, S. K. Sahu, 'EMI shielding of cobalt, red onion husk biochar and carbon short fiber-PVA composite on X and Ku band frequencies', *Polymer Composites* **2022**, *43*, 5996–6003.
- [109] B. Durkin, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (Ed.: John Wiley & Sons Inc), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2016**, pp. 1–59.
- [110] R. Parkinson, 'Properties and applications of electroless nickel', *Nickel Development Institute* **1997**.
- [111] Advanced Plating Technologies, 'Electroless nickel plating : a guide' **2013**.
- [112] D. W. Baudrand, in *ASM Handbook : Surface Engineering*, **1994**.
- [113] K. S. Sista, S. Dwarapudi, D. Kumar, G. R. Sinha, A. P. Moon, 'Carbonyl iron powders as absorption material for microwave interference shielding: A review', *Journal of Alloys and Compounds* **2021**, *853*, 157251.
- [114] Z. Zhang, X. Chen, Z. Wang, L. Heng, S. Wang, Z. Tang, Y. Zou, 'Carbonyl iron/graphite microspheres with good impedance matching for ultra-broadband and highly efficient electromagnetic absorption', *Opt. Mater. Express, OME* **2018**, *8*, 3319–3331.
- [115] J. Deng, Z. Bai, B. Zhao, X. Guo, H. Zhao, H. Xu, C. B. Park, 'Opportunities and challenges in microwave absorption of nickel–carbon composites', *Physical Chemistry Chemical Physics* **2021**, *23*, 20795–20834.
- [116] L. Yan, J. Xiang, G. Guan, H. Zhang, Y. Zhang, K. Zhang, 'Tunable high-performance microwave absorption of cobalt nanoparticles wrapped in N-self-doped carbon nanofibers at ultralow filler loadings', *Journal of Alloys and Compounds* **2023**, *933*, 167808.
- [117] J. Y. Yusuf, H. Soleimani, Noorhana yahya, Y. K. Sanusi, L. L. Adebayo, S. Sikiru, F. A. Wahaab, 'Recent advances and prospect of cobalt based microwave absorbing materials', *Ceramics International* **2020**, *46*, 26466–26485.
- [118] Y. Wei, H. Liu, S. Liu, M. Zhang, Y. Shi, J. Zhang, L. Zhang, C. Gong, 'Waste cotton-derived magnetic porous carbon for high-efficiency microwave absorption', *Composites Communications* **2018**, *9*, 70–75.
- [119] G. Shen, Y. Xu, B. Liu, P. Du, Y. Li, J. Zhu, D. Zhang, 'Enhanced microwave absorption properties of N-doped ordered mesoporous carbon plated with metal Co', *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *680*, 553–559.







Chapitre 4.  
Modélisation  
multiphysique



## IV/ 1. Introduction

La fabrication de carbones architecturés 3D à partir de résines acrylates-tanins est un procédé en trois étapes (formulation, impression 3D par stéréolithographie, pyrolyse), faisant appel à une multitude de paramètres et de mécanismes physico-chimiques complexes. Les relations entre la formulation de la résine photosensible biosourcée et les propriétés des pièces en carbone obtenues ont largement été étudiés dans le chapitre 2, ce qui a permis de mettre en avant les effets de la formulation du liant acrylate d'une part, et des précurseurs biosourcés d'autre part, sur les propriétés texturales et physiques des architectures carbonées.

Toutefois, il a aussi été souligné que le procédé d'impression pouvait parfois montrer des limites pour la fabrication d'architectures contenant des charges très absorbantes (cas des particules de fer présentées dans le chapitre 3), et que l'étape de pyrolyse pouvait engendrer de la fissuration dans les pièces épaisses.

Une meilleure connaissance et compréhension des étapes d'impression par stéréolithographie et de traitement thermique, à travers les différents phénomènes physiques mis en jeu, permettrait de compléter les expérimentations pour l'étude et l'optimisation de nouveaux matériaux. La modélisation multiphysique, une discipline de la modélisation numérique étudiant les multiples phénomènes en interaction,<sup>[1]</sup> devient donc un outil support indispensable à cette compréhension.

L'objectif est ici de modéliser les deux étapes clés de la fabrication de carbones 3D : l'impression par stéréolithographie d'une résine photosensible et la pyrolyse de composites acrylates-tanins. Après validation de ces premières approches numériques par comparaison avec des données expérimentales, l'effet des paramètres de formulation et du procédé sur les propriétés de la résine et de la pièce carbonée sera étudié. Enfin, une discussion sur les possibles améliorations des modèles sera proposée.

## IV/ 2. Nomenclature

### IV/ 2.1. Lettres grecques

Symbole	Définition	Unités
$\alpha$	Coefficient d'expansion thermique	$K^{-1}$
$\beta$	Coefficient de retrait	-
$\varepsilon$	Coefficient d'extinction molaire	$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
$\zeta$	Coefficient d'expansion thermique du composite acrylates-tanins	$K^{-1}$
$\lambda$	Conductivité thermique	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
$\mu$	Viscosité dynamique	$Pa \cdot s$
$\nu$	Coefficient de Poisson	-
$\rho$	Densité ou concentration massique	$kg \cdot m^{-3}$
$\tau$	Avancement de la réaction de carbonisation	-
$\Phi$	Rendement quantique de production d'espèces radicalaires	-
$\varphi$	Fraction volumique	-

### IV/ 2.2. Lettres romaines

Symbole	Définition	Unités
$C_d$	Epaisseur de couche durcie	$\mu m$
$C_p$	Capacité calorifique	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
$D_p$	Profondeur de pénétration de la lumière	$\mu m$
$E$	Module d'Young	$MPa$
$E_a$	Energie d'activation	$kJ \cdot mol^{-1}$
$f$	Fraction de volume libre	-
$f(T)$	Composante de $K_v$	-
$H$	Enthalpie de polymérisation	$J \cdot g^{-1}$
$h_c$	Coefficient d'expansion thermique ( $T < 200 \text{ }^\circ C$ )	$K^{-1}$
$h_v$	Enthalpie de vaporisation de l'eau	$J \cdot g^{-1}$
$I$	Irradiance	$W \cdot m^{-2}$
$K$	Perméabilité du matériau	$m^2$
$k$	Constante de vitesse	$s^{-1}$ ou $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_0$	Facteur pré-exponentiel	$s^{-1}$ ou $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_D$	Coefficient de transfert de masse de Darcy	$s \cdot m^{-1}$

$k_m$	Coefficient d'échange de masse par convection	$m \cdot s^{-1}$
$K_v$	Fonction de changement de phase de l'eau liquide en vapeur	
$m$	Masse	kg
$M$	Monomère	-
$M_j$	Masse molaire du composé $j$	$g \cdot mol^{-1}$
$\vec{m}_j$	Flux massique	$kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
$\vec{m}_{j,diff}$	Flux massique par diffusion	$kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
$\vec{m}_{j,cv}$	Flux massique par convection	$kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
$n$	Ordre de réaction	-
$p$	Conversion	-
$P$	Pression	Pa
$PI$	Photoamorceur	-
$P_{laser}$	Puissance du laser	W
$R_p$	Vitesse de polymérisation	$s^{-1}$
$S$	Contrainte mécanique	Pa
$T_g$	Température de transition vitreuse	K
$u$	Vecteur vitesse	$mm \cdot s^{-1}$
$W_0$	Rayon du faisceau gaussien	$\mu m$

### IV/ 2.3. Indices et exposants

Symbole	Définition
0	Standard – Etat de référence
$\infty$	Infini
a	apparent
C	Carbone
d	dissociation
D	Darcy
e	eau liquide
el	élastique
G	gaz de pyrolyse
i	initiation
m	monomère
p	propagation
poly	polymère
s	squelettique
t	terminaison
v	vapeur d'eau

## IV/ 3. Photopolymérisation appliquée à la stéréolithographie

La photopolymérisation est une méthode de polymérisation quasi instantanée (dans le cas des acrylates) présentant un potentiel notable dans la production de matériaux par méthodes conventionnelles pour l'industrie (adhésifs, revêtements, microélectronique, dentaire, etc.) mais aussi par stéréolithographie.<sup>[2]</sup> Les principales caractéristiques de la photopolymérisation conjuguent la capacité de polymériser à température ambiante avec une faible consommation énergétique et un contrôle temporel et spatial de la polymérisation.<sup>[3]</sup> Le contrôle spatial de la polymérisation est un enjeu majeur pour la stéréolithographie et la nécessité d'obtenir des architectures de hautes résolutions. Néanmoins, le retrait à la polymérisation, les contraintes, l'inhibition de l'oxygène et la présence de monomère potentiellement extractible restent des problèmes persistants, limitant l'application de certains monomères à la photopolymérisation et à la stéréolithographie. En effet, la réaction de polymérisation et les propriétés du polymère réticulé dépendent fortement des monomères et de la résine initiale ainsi que des conditions de polymérisation.<sup>[4-6]</sup>

La structure et les propriétés des polymères étant principalement régies par la cinétique de polymérisation, la modélisation numérique de la réaction de photopolymérisation par un modèle multiphysique permet de décrire l'évolution de la composition du milieu réactif (monomères, polymère, amorceurs, etc.) et d'étudier les changements de propriétés des matériaux pendant le processus de polymérisation.<sup>[7-11]</sup> Le modèle permet de même d'évaluer les caractéristiques de la résine (associée à une imprimante 3D), nécessaires à l'optimisation des paramètres d'impression.

### IV/ 3.1. Modèle multiphysique

#### IV/ 3.1.1. Hypothèses du modèle

Le modèle multiphysique présenté ici consiste à décrire la photopolymérisation d'une résine photosensible par l'action d'un laser monochromatique (405 nm) dans une imprimante de stéréolithographie de type *bottom-up* (la source lumineuse est placée sous le bac de résine photosensible). Le matériau photosensible est considéré comme un milieu homogène composé d'un mélange de monomères liquides ( $M$ ) et d'un amorceur ( $PI$ ), avant le passage du laser, et d'un polymère solide ( $P$ ) après le passage du laser. Lors de la réaction de polymérisation, les monomères réagissent pour former le réseau polymère solide sans perte ni création de matière. Cette approche macroscopique est centrée sur la description des mécanismes chimiques et thermiques de la photopolymérisation.

L'inhibition par l'oxygène présent dans la résine, ainsi que les transferts de matière et de chaleur entre la couche de résine et l'air présent dans la chambre d'impression, ne seront pas considérés pour cette première approche numérique.

#### IV/ 3.1.2. Irradiation lumineuse

L'irradiation lumineuse, en l'absence de phénomène de diffusion par des particules, est définie par la loi de Beer-Lambert.

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -2.3 \cdot \varepsilon \cdot [PI] \cdot I \quad (4.1)$$

$I$  l'irradiance ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ) du laser,  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire du milieu ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et  $[PI]$  la concentration en photoamorceur.

Dans le cas d'une distribution gaussienne (ce qui est le cas de la plupart des lasers),  $I$  est définie par l'équation (4.2).

$$I(x, y, z) = I(r, z) = I_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{W_0^2}\right) \exp(-2.3 \cdot \varepsilon \cdot [PI] \cdot z) \quad (4.2)$$

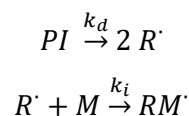
$$I_0 = \frac{P_{laser}}{\pi \cdot \frac{W_0^2}{2}} \quad (4.3)$$

avec  $W_0$  le rayon du faisceau gaussien, défini au point  $1/e^2$  (*i.e.* à l'endroit où l'irradiance locale est égale à 13.5 % de l'irradiance maximale avec  $\ln(e)=1$ ).<sup>[12]</sup>

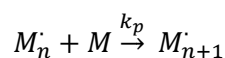
#### IV/ 3.1.3. Cinétique de photopolymérisation

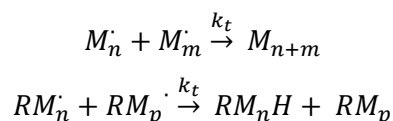
Comme introduit dans le chapitre 2, le mécanisme de photopolymérisation radicalaire peut être décrit selon le mécanisme suivant :<sup>[13,14]</sup>

##### Amorçage



##### Propagation



Terminaison (par recombinaison ou dismutation)


$PI$ ,  $M$ , et  $R$  représentent respectivement le photoamorceur, le monomère et le radical primaire.  $M_n \cdot$  représente un radical polymère composé de  $n$  unités monomères et  $M_{n+m}$ , un polymère à  $n+m$  unités monomères.  $k_d$ ,  $k_i$ ,  $k_p$  et  $k_t$  sont les constantes de vitesses ( $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ) associées à chaque étape de la polymérisation.

À partir de la description des vitesses élémentaires de chaque étape, les vitesses d'amorçage ( $R_i$ ),<sup>[15]</sup> de propagation ( $R_p$ ) et de terminaison ( $R_t$ ) sont exprimées selon les équations (4.4), (4.5) et (4.6).

$$R_i = 2\Phi\varepsilon[PI]I = 2I_a \quad (4.4)$$

avec  $\Phi$  le rendement quantique de production d'espèce active par le photoamorceur,  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire du photoamorceur ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ),  $[PI]$  la concentration en photoamorceur ( $mol \cdot L^{-1}$ ),  $I$  l'irradiance de la source lumineuse ( $W \cdot m^{-2}$ ) et  $I_a$  l'intensité lumineuse absorbée (en  $\mu Einstein \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$  ou parfois exprimée sous la forme d'une irradiance, en  $W \cdot m^{-2}$ ).

$$R_p = -\frac{\partial[M]}{\partial t} = k_p[M_n \cdot][M] \quad (4.5)$$

avec  $[M]$  et  $[M_n \cdot]$  la concentration en monomères et en espèces radicalaires ( $mol \cdot L^{-1}$ ).

$$R_t = -\frac{\partial[M_n \cdot]}{\partial t} = 2k_t[M_n \cdot]^2 \quad (4.6)$$

Par application de l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) et en émettant l'hypothèse d'une réaction limitée par la diffusion tout au long du procédé d'impression, la vitesse de polymérisation est décrite par l'équation (4.7).<sup>[16]</sup>

$$R_p = k_p[M] \sqrt{\frac{R_i}{2k_t}} = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} [M] \sqrt{I_a} \sim k^a [M] \sqrt{I_a} \quad (4.7)$$



La constante cinétique apparente est obtenue selon le principe du volume libre.<sup>[6,7]</sup> Elle est définie par l'équation (4.8).

$$k^a = k_0^a \frac{\exp\left(-\frac{E_a^a}{RT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_{c,p}}\right)} \quad (4.8)$$

avec  $k_0^a$  le facteur pré-exponentiel apparent ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $E_a^a$  l'énergie d'activation apparente de réaction ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Les fractions de volume libre du monomère et du polymère ( $f_m$  et  $f_p$ ) ont été déterminées à l'aide des coefficients d'expansion thermique ( $\alpha_m$  et  $\alpha_{poly}$ ,  $\text{K}^{-1}$ ) et des températures de transition vitreuse ( $\text{K}$ ) du monomère ( $T_{g,m}$ ) et du polymère ( $T_{g,p}$ ).<sup>[18]</sup>

$$f = f_m \cdot \varphi_m + f_p \cdot (1 - \varphi_m) \quad (4.9)$$

$$f_i = f_{c,p} + \alpha_i(T - T_{g,i}) \quad (4.10)$$

avec  $\varphi_m$  la fraction volumique en monomère directement liée à la conversion par l'équation (4.11).

$$\varphi_m = \frac{1 - p}{(1 - p) + \frac{\rho_m}{\rho_{poly}} \cdot p} \quad (4.11)$$

Finalement, la conversion (ici conversion des doubles liaisons  $\text{C}=\text{C}$  acrylate par polymérisation) s'exprime selon le rapport de la concentration de monomères :

$$p = 1 - \frac{[M]}{[M]_0} \quad (4.12)$$

#### IV/ 3.1.4. Conservation de l'énergie

Lors de la photopolymérisation radicalaire, une élévation de température des matériaux peut être observée. En effet, une partie de l'énergie apportée par le laser au matériau est transformée en chaleur. C'est toutefois la forte exothermicité de la polymérisation radicalaire qui contribue majoritairement à l'augmentation de la température dans la résine.

Ainsi, le bilan thermique considère le transfert de chaleur lié à la conductivité thermique par la loi de Fourier, l'exothermicité de la réaction et l'absorption du photoamorceur.

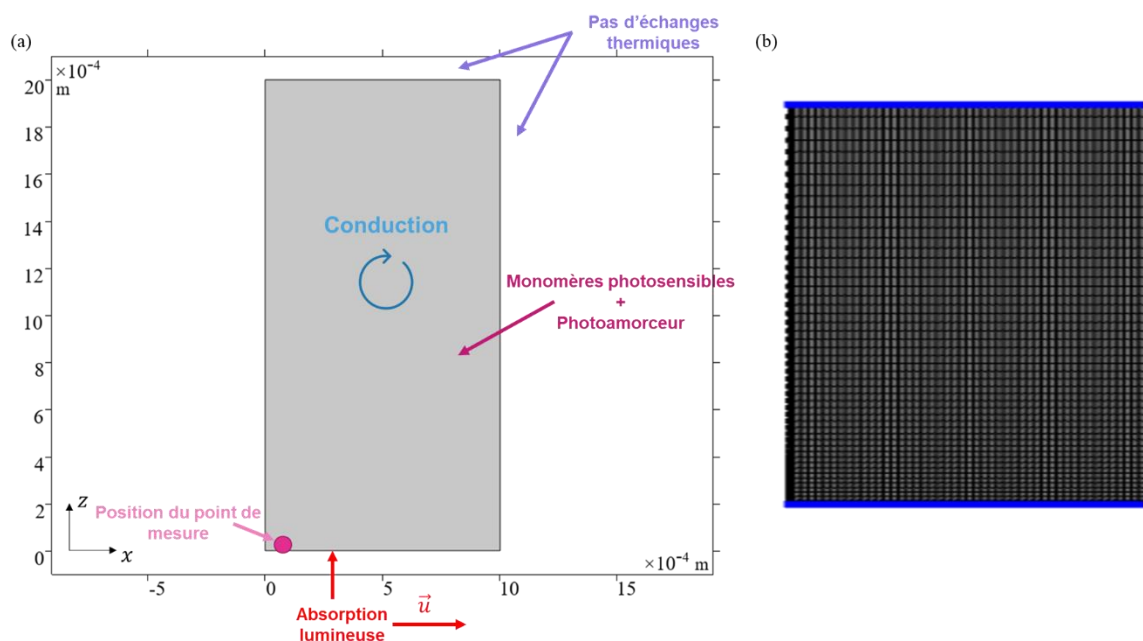
L'exposition de la résine au rayonnement du laser étant très courte, et l'absorbance des monomères étant faible, l'effet de l'échauffement du laser sur ces derniers peut être négligé.<sup>[19]</sup>

$$\rho_m C_{p,m} \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla(-\lambda \cdot \nabla T) = R_p \cdot \Delta H + \varepsilon \cdot [PI] \cdot I \quad (4.13)$$

avec  $\rho_m$  la densité du monomère ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $C_{p,m}$  la chaleur spécifique du monomère ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $\lambda$  la conductivité thermique de la résine ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et  $\Delta H$  l'enthalpie de polymérisation ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

#### IV/ 3.1.5. Géométrie, paramètres du modèle et conditions aux limites

Un modèle 2D a ainsi été mis en œuvre avec le logiciel COMSOL Multiphysics V6.1 utilisant la méthode des éléments finis. La géométrie initiale est un rectangle de 1 mm de large et 2 mm de hauteur représentant une couche de matériau photosensible délimitée par une zone d'impression (Figure 4.1a). Le maillage correspondant est composé de 40 000 éléments de domaine et 800 éléments de frontière de forme rectangulaire avec une distribution plus resserrée sur la surface inférieure (Figure 4.1b).



**Figure 4.1.** (a) Géométrie initiale et physiques appliquées au modèle ; (b) Maillage du modèle

Ce modèle étant un modèle dynamique, une vitesse  $u$  décrit le mouvement longitudinal du laser appliqué le long de la surface inférieure de la couche de résine (axe  $x$ ), ce qui permet de simuler le balayage du laser dans l'imprimante SLA au cours du temps.

Enfin, la réaction se fait sans aucun échange de masse ni échange thermique avec l'extérieur.

Afin de compléter le modèle présenté dans les paragraphes précédents, l'ensemble des paramètres intégrés au modèle sont détaillés dans la Table 4.1.

**Table 4.1.** Paramètres du modèle de photopolymérisation.

Symbole	Définition	Unités	Valeur	Référence
$\alpha_m$	Coefficient d'expansion thermique du monomère	$K^{-1}$	$200 \times 10^{-6}$	[16]
$\alpha_{poly}$	Coefficient d'expansion thermique du polymère	$K^{-1}$	$20 \times 10^{-6}$	[16]
$\Delta H$	Enthalpie de réaction	$kJ \cdot mol^{-1}$	70	[20]
$\varepsilon$	Coefficient d'extinction molaire du photoamorceur	$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	521	[21]
$\lambda$	Conductivité thermique du polymère	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	0.2	[22]
$\rho_m$	Densité du monomère	$kg \cdot m^{-3}$	1170	Donnée expérimentale
$\rho_{poly}$	Densité du polymère	$kg \cdot m^{-3}$	1250	Donnée expérimentale
$\Phi$	Rendement quantique de production d'espèces actives par le photoamorceur	-	0.6	[21]
$C_{p,m}$	Capacité calorifique du monomère	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	857	[23]
$E_a^a$	Energie d'activation apparente	$J \cdot mol^{-1}$	17967	Estimé à partir des données expérimentales
$f_{c,p}$	Volume libre critique de la propagation	-	0.0374	Estimé à partir des données expérimentales
$I_0$	Irradiance initiale du laser	$W \cdot m^{-2}$	$1.40 \times 10^8$	[24]
$k_0^a$	Facteur pré-exponentiel	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	1.341	Estimé à partir des données expérimentales
$M_0$	Concentration initiale en monomères	$mol \cdot m^{-3}$	2795.3	Calculé
$[PI]_0$	Concentration initiale en photoamorceur	$mol \cdot m^{-3}$	2.45	Propriété
$R$	Constante des gaz parfaits	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	8.314	-
$T_0$	Température initiale	K	308.15	-
$T_{g,m}$	Température de transition vitreuse du monomère	K	362.15	[23]
$T_{g,poly}$	Température de transition vitreuse du polymère	K	399.15	[25]

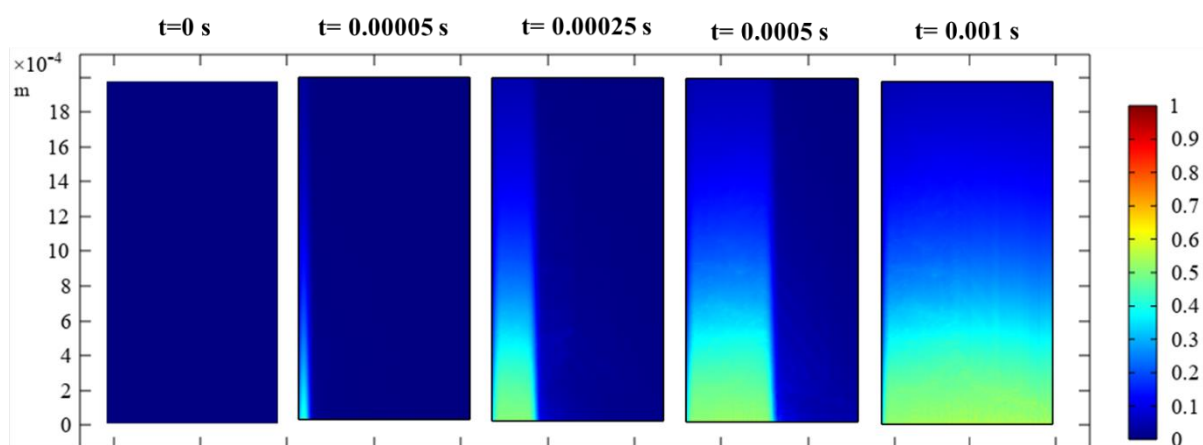
## IV/ 3.2. Validation du modèle

### IV/ 3.2.1. Conversion et vitesse de polymérisation

Différentes simulations de polymérisation d'une couche de résine photosensible acrylate ont été réalisées à la température de fonctionnement de l'imprimante (environ 35 °C). Les données simulées seront étudiées, sauf mention contraire, en un point situé sur la face inférieure de la couche de résine, à l'interface entre la résine et le bac d'impression ( $x = 50 \mu\text{m}$ ,  $z = 5 \mu\text{m}$ , représenté en Figure 4.1).

La conversion des doubles liaisons C=C de la résine acrylate sur la face inférieure de la résine, ainsi que la vitesse de polymérisation pour une vitesse de balayage de laser de 1000  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , ont été comparées avec les résultats expérimentaux obtenus par suivi FT-IR de la polymérisation la résine photosensible ne contenant pas de tanins, présentés dans le Chapitre 2, section II/ 3.1.4. Les valeurs de l'épaisseur de couche solidifiée après irradiation,  $C_d$  ( $\mu\text{m}$ ) ont été obtenues pour des vitesses de balayage de laser entre 250 et 2000  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  et comparées aux valeurs expérimentales étudiées en section II/ 3.1.5 du Chapitre 2. Finalement, les valeurs de la profondeur de pénétration de la lumière  $D_p$  ( $\mu\text{m}$ ) obtenues par le modèle,<sup>[12]</sup> par calcul et expérimentalement, seront comparées.

L'évolution de la conversion des doubles liaisons acrylates au sein d'une couche de résine photosensible simulée au cours du temps et de la position du laser au sein de la géométrie 2D (vitesse de balayage de 1000  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) est représentée en Figure 4.2.

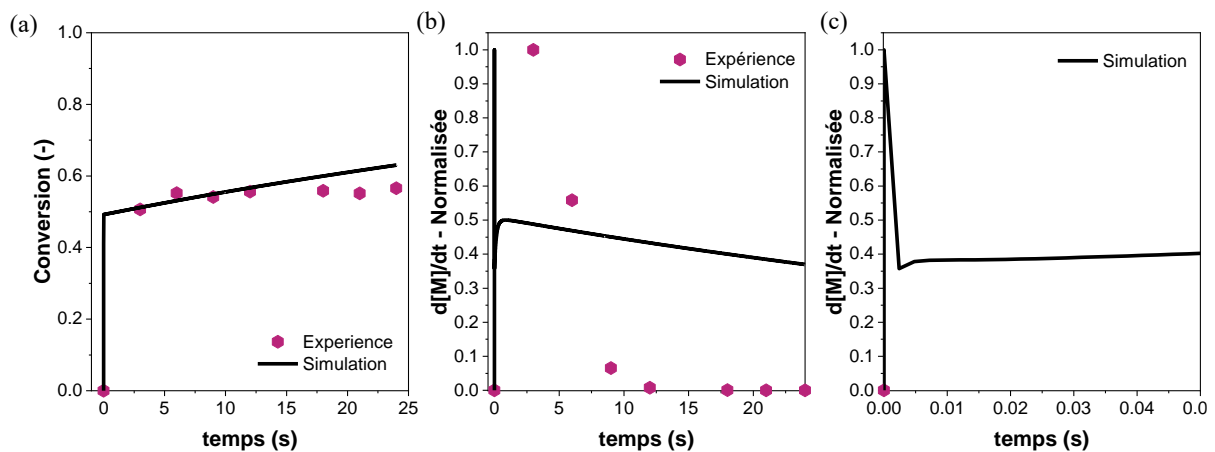


**Figure 4.2.** Evolution de la conversion simulée des doubles liaisons acrylates au sein d'une couche de résine simulée par COMSOL pour une vitesse de laser de 1000  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

La région colorée en vert correspond à la section transversale du laser gaussien où l'intensité lumineuse est la plus importante, conduisant par conséquent à une conversion plus élevée.

Toutefois, l'intensité lumineuse du laser reste suffisante pour mener à une polymérisation, certes avec une conversion plus faible, sur toute la couche de résine (épaisseur simulée de 2 mm). De par l'intensité lumineuse du laser définie comme constante au cours du temps, sa forme et sa vitesse de déplacement constantes selon l'axe  $x$ , la profondeur de la région associée à la conversion la plus élevée reste sensiblement homogène tout le long de l'axe.

La comparaison des profils de conversion expérimentaux et simulés en fonction du temps d'irradiation (Figure 4.3a) a ainsi montré des tendances globales similaires. Ces derniers indiquent une polymérisation quasi instantanée de la résine photosensible avec une conversion critique de l'ordre de 0.49 atteinte après un temps d'irradiation très court (de l'ordre d'une à quelques secondes).



**Figure 4.3.** (a) Conversion et (b) vitesse de polymérisation normalisée en fonction du temps pour une vitesse de balayage laser de  $1000 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . (c) Zoom sur la courbe de vitesse de polymérisation simulée près de  $t = 0$ .

La conversion au sein de la couche de résine augmente ensuite très légèrement après 12 secondes d'illumination jusqu'à une conversion de 55 % expérimentalement et de 56 % pour la simulation numérique. Une légère déviation entre les données simulées et expérimentales est ensuite observée pour des temps d'irradiation supérieurs à 12 s. Alors que le système expérimental semble avoir atteint sa conversion finale après 12 s d'illumination, la conversion obtenue par simulation, tend à augmenter légèrement avec la durée de l'irradiation.

Ce phénomène est aussi observé pour les vitesses de polymérisation (Figure 4.3b). En effet, les vitesses de polymérisation observées expérimentalement et par simulation présentent des profils plutôt similaires au tout début de la réaction, avec une augmentation immédiate et significative de la vitesse de polymérisation. Typique des photopolymérisations radicalaires, ce phénomène appelé auto accélération est ensuite suivi d'une diminution notable de la vitesse.<sup>[26]</sup>

Toutefois, la vitesse de polymérisation simulée atteint son maximum dès le début de l'illumination (après seulement 0.00001 s) et diminue de façon quasi immédiate, ce qui conduit à une courbe au profil particulièrement tassé, différent du profil observé expérimentalement (Figure 4.3c).

Enfin, alors qu'expérimentalement, la réaction s'interrompt après environ 12 secondes d'irradiation, la vitesse de polymérisation obtenue par simulation numérique atteint un palier après 0.002 s d'illumination. En effet, même si la polymérisation est notablement ralentie, la conversion n'ayant pas atteint 100 %, le modèle considère la présence de monomères pouvant donc encore réagir. En effet, une fois la conversion critique atteinte, l'augmentation significative de la viscosité du système réduit considérablement la diffusion des radicaux et des monomères au sein de la résine et freine, par conséquent, la polymérisation. Cet effet de gel non défini dans la première approche numérique proposée dans ces travaux, dessine les premières limites du modèle.

De même, la présence d'oxygène, inhibiteur de radicaux dans la résine, peut fortement influencer la conversion et la vitesse de polymérisation d'une résine.<sup>[10,27]</sup> L'impression par stéréolithographie se faisant en milieu non inerte, la modélisation de la diffusion des espèces oxygénées demandera une attention particulière lors de l'optimisation du modèle.

La corrélation entre les résultats numériques et expérimentaux reste tout de même satisfaisante compte tenu des hypothèses appliquées au modèle.

#### IV/ 3.2.2. Paramètres de la résine associée à l'imprimante de stéréolithographie

Pour compléter la validation du modèle multiphysique proposé, il est intéressant de corréler les résultats des paramètres de la résine associée à l'imprimante de stéréolithographie étudiée ici avec les résultats expérimentaux obtenus par la méthode semi-empirique des *Working Curves*. Pour rappel, les *Working Curves* sont des relations semi-empiriques simplifiées mettant en relation l'épaisseur de couche solidifiée après irradiation,  $C_d$  ( $\mu\text{m}$ ), la profondeur de pénétration de la lumière  $D_p$  ( $\mu\text{m}$ , définie comme la profondeur de résine pour laquelle l'irradiance  $I$  est équivalente à environ 37 % de l'irradiance à la surface de la résine),  $E_c$  ( $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) l'énergie critique à apporter au système photosensible pour que la résine atteigne son point de gel, et l'exposition maximale à la surface  $E_{max}$ , ( $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).<sup>[12,28]</sup>

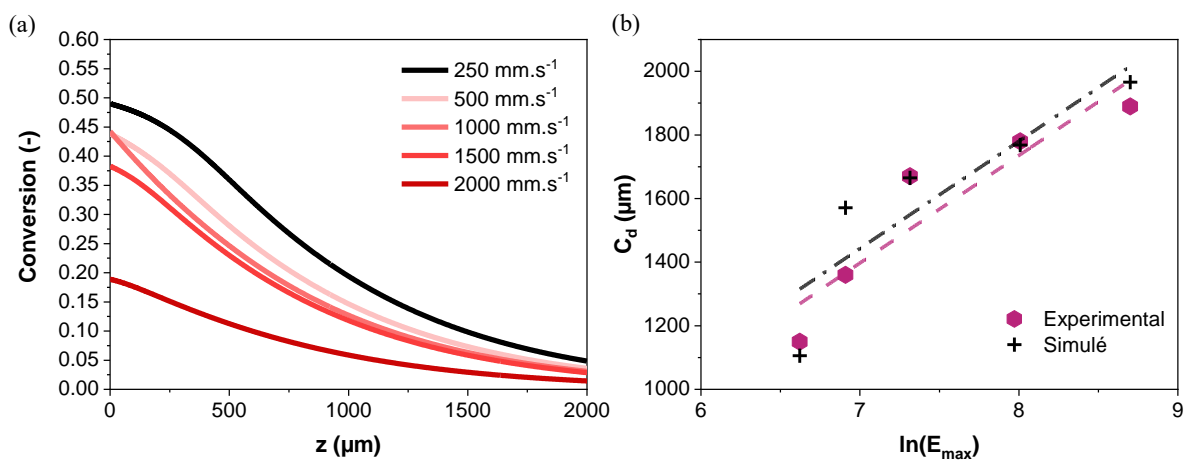
$$C_d = D_p \ln\left(\frac{E_{max}}{E_c}\right) \quad (4.14)$$

L'énergie apportée au système par le laser est définie à partir de l'équation (4.3) telle que :

$$E_{max} = \sqrt{\frac{2 P_{laser}}{\pi W_0 \cdot V_s}} \quad (4.15)$$

avec  $V_s$  ( $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) la vitesse de balayage du laser dans l'imprimante.

Dans le cas de la simulation numérique, les couches de résine acrylate seront considérées comme polymérisées et suffisamment durcies pour une conversion supérieure à 0.05 (conversion minimale de micro-gélation généralement acceptée pour les monomères acrylates polyfonctionnels).<sup>[29]</sup>



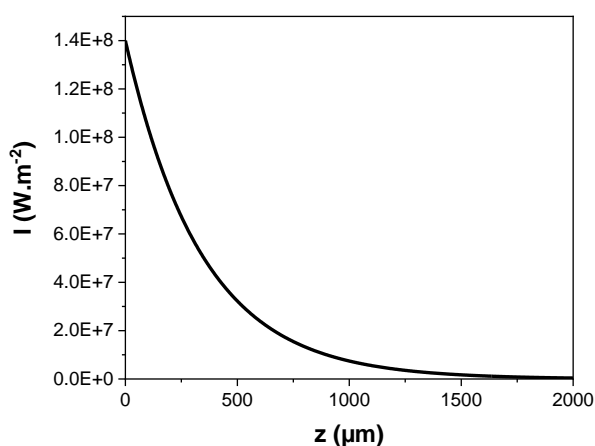
**Figure 4.4.** (a) Conversion en fonction de l'épaisseur de la couche de résine pour différentes vitesses de laser; (b) Epaisseur de couche solidifiée ( $C_d$ ,  $\mu\text{m}$ ) en fonction du logarithme de l'énergie apportée au système ( $\ln(E_{max})$ ).

Comme attendu, la conversion simulée des fonctions  $C=C$  de la résine diminue avec l'épaisseur de la couche de résine et avec l'augmentation de la vitesse de balayage du laser (Figure 4.4a). À partir de ces courbes, il est possible de déterminer l'épaisseur de couche durcie pour chaque vitesse et de tracer les *Working curves* simulées (Figure 4.4b). Les épaisseurs de couches polymérisées obtenues numériquement sont légèrement supérieures à celles obtenues expérimentalement, mais restent du même ordre de grandeur.

Il est aussi intéressant de noter que, dans le cas d'un système photosensible non contrôlé optiquement (*i.e.* sans photo-inhibiteur), la relation entre épaisseur durcie et énergie n'est pas parfaitement linéaire. Des effets de polymérisation frontale, de dilatation induite par la température ou de retrait au moment de la polymérisation peuvent effectivement être plus ou moins marqués.<sup>[4,8,30]</sup>

La profondeur de pénétration de la lumière ( $D_p$ ) associée à la résine acrylate modélisée a été estimée analytiquement,<sup>[12]</sup> puis à partir des données des *Working curves*. Les valeurs obtenues par calcul et simulation (à partir des Figure 4.4b et Figure 4.5) ont été comparées avec les données expérimentales (Table 4.2).

Les valeurs obtenues à partir de la modélisation numérique et des *Working curves* simulées sont légèrement inférieures à la valeur de  $D_p$  expérimentale. Toutefois, l'écart entre la valeur expérimentale, les valeurs numériques et analytiques ne dépassant pas 2 %, il est possible de conclure que le modèle numérique proposé est représentatif du système photosensible acrylate défini.



**Figure 4.5.** Intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur de la couche de résine photosensible.

**Table 4.2.** Profondeur de pénétration de la lumière  $D_p$  obtenue numériquement et expérimentalement par *Working curves*.

$D_p$ calculé ( $\mu\text{m}$ ) $D_p = \frac{1}{\epsilon_{PI} \cdot [PI] \ln(10)}$	$D_p$ – modélisation ( $\mu\text{m}$ )	$D_p$ - <i>Working curves</i> simulées ( $\mu\text{m}$ )	$D_p$ - <i>Working curves</i> expérimentales ( $\mu\text{m}$ )
340.4	337.2	337.3	338.19

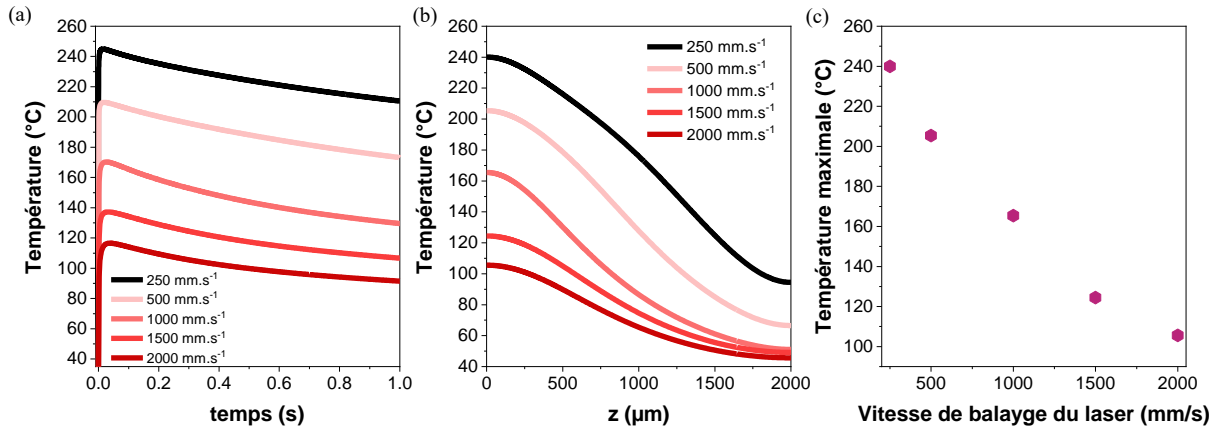
Ainsi, en prenant en compte les différents paramètres corrélés expérimentalement, le modèle multiphysique développé peut être validé et utilisé comme première approche pour simuler la polymérisation d'une couche de résine photosensible dans une imprimante de stéréolithographie.

#### IV/ 3.2.3. Etude de la température de la résine

Cette approche numérique permet aussi la prise en compte de l'évolution de la température au sein de la couche de résine lors de la polymérisation. En effet, une conséquence directe de l'illumination de la résine et de la polymérisation est une accumulation rapide de chaleur dans le milieu (Figure 4.6).



Difficilement mesurable expérimentalement en chaque point de la résine et à chaque instant de la polymérisation, la température est un facteur important pouvant favoriser la polymérisation, mais aussi induire des contraintes dans le polymère formé.



**Figure 4.6.** Distribution de la température dans la couche de résine en fonction (a) du temps et (b) de la profondeur ( $z$ ) à  $t=0.1$  s. (c) Evolution de la température maximale en fonction de la vitesse de balayage du laser.

Après une irradiation de  $t=0.1$  s, la température simulée maximale (mesurée le long de l'axe  $x = 50 \mu\text{m}$ ) atteinte par le système est comprise entre 106 et 240 °C pour des vitesses de balayage de laser de 2000 et 250  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . La température diminue avec l'épaisseur de la couche de résine et plus particulièrement au-delà de  $D_p$  (340  $\mu\text{m}$ ). Néanmoins, la température de la résine reste supérieure à 75 °C à une épaisseur de 2000  $\mu\text{m}$  pour les vitesses de balayage les plus faibles (*i.e.* 250 et 500  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Il est en effet courant, lors de l'impression de résines non contrôlées optiquement, d'obtenir des pièces très chaudes, difficilement manipulables dans l'instant. Toutefois, il est important de garder en mémoire que les profils de températures sont obtenus par simulation au niveau microscopique dans un système simplifié. En effet, dans ce premier modèle, le laser est au contact direct du point de mesure, ce qui conduit inévitablement à une surestimation de la température du système, pouvant alors atteindre des températures supérieures à la température de dégradation de la résine (débutant aux environs de 170 °C). La modélisation numérique permet donc, dans le cas de la température, de mettre en avant des tendances, mais les valeurs obtenues ne sont sans doute pas totalement représentatives de la réalité.

Enfin, ces températures élevées peuvent induire des déformations et des contraintes mécaniques au niveau de la couche de résine, mais aussi de fortes contraintes au niveau du bac d'impression, pouvant causer un endommagement de ce dernier.<sup>[31,32]</sup> Ainsi, l'évolution de la température au sein de la résine sera un paramètre intéressant à étudier.

### IV/ 3.3. Etude paramétrique

Dans le procédé de stéréolithographie, l'épaisseur des couches à imprimer et la vitesse de balayage du laser (et par conséquent l'énergie apportée au système), sont deux paramètres facilement ajustables. Néanmoins, pour améliorer les performances en termes de vitesse de polymérisation et de précision d'impression par le contrôle de la pénétration de la lumière, la formulation des résines photosensibles est un élément clé. L'effet de la concentration en photoamorceur puis du coefficient d'extinction molaire d'une charge absorbante sur la conversion, la vitesse de polymérisation, la profondeur de pénétration de la lumière et la température du système lors de la polymérisation seront étudiés pour une vitesse de balayage du laser de  $1000 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

#### IV/ 3.3.1. Concentration en photoamorceur – $[PI_0]$

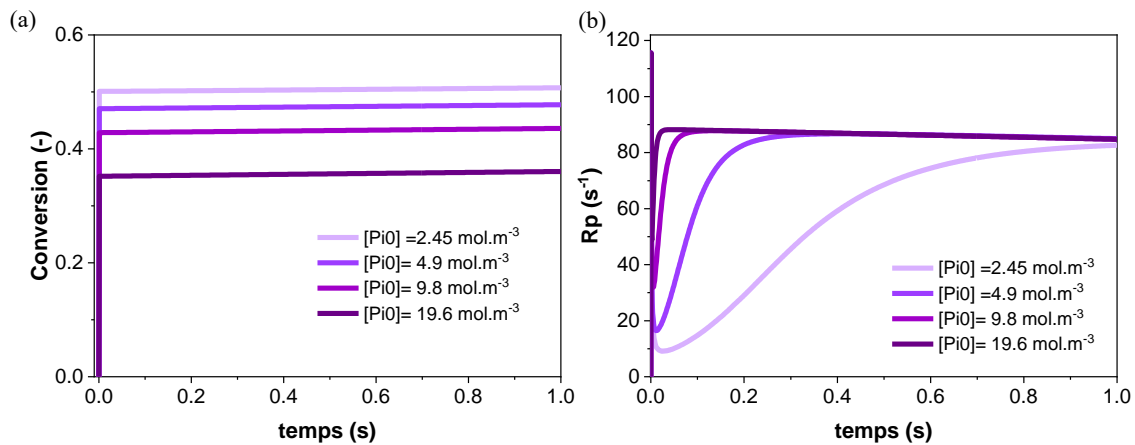
Il pourrait paraître évident qu'augmenter la concentration en photoamorceur dans une résine photosensible conduirait à une augmentation de la conversion et de la vitesse de polymérisation.<sup>[33,34]</sup> Cette observation est vraie pour de faibles concentrations en photoamorceur (entre 0.1 et 1.5 %).

Néanmoins, il a été montré que dans le cas de formulations complexes contenant des monomères tri- ou tetra-fonctionnels, l'augmentation de la concentration en photoamorceur peut conduire à une diminution de la profondeur de pénétration de la lumière et à une modification du point du gel, et par conséquent de la conversion critique.<sup>[35-37]</sup> En effet, la polymérisation de monomères diacrylates et de monomères de fonctionnalités supérieures forme des réseaux fortement réticulés à de faibles conversions, ce qui limite la mobilité des monomères et des radicaux dans le milieu. Il existe donc une concentration en photoamorceur permettant d'optimiser, pour une énergie donnée apportée au système, la vitesse de polymérisation et la profondeur de durcissement de la résine.<sup>[28]</sup>

Ce phénomène est souligné par le modèle numérique, où la conversion maximale du système en  $x = 50 \text{ }\mu\text{m}$  et  $y = 5 \text{ }\mu\text{m}$ , après 0.001 s d'irradiation, diminue de 0.49 à 0.35 pour une concentration en photoamorceur de 2.45 et  $19.6 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectivement. Toutefois, la constante cinétique et l'énergie d'activation intégrées dans le modèle étant restées inchangées, la vitesse maximale de polymérisation simulée est identique quelle que soit la concentration en photoamorceur (Figure 4.7). Comme observé en section IV/ 3.2., la réaction simulée se poursuit après 0.01 s d'irradiation, ce qui se traduit par une vitesse de polymérisation simulée non nulle.

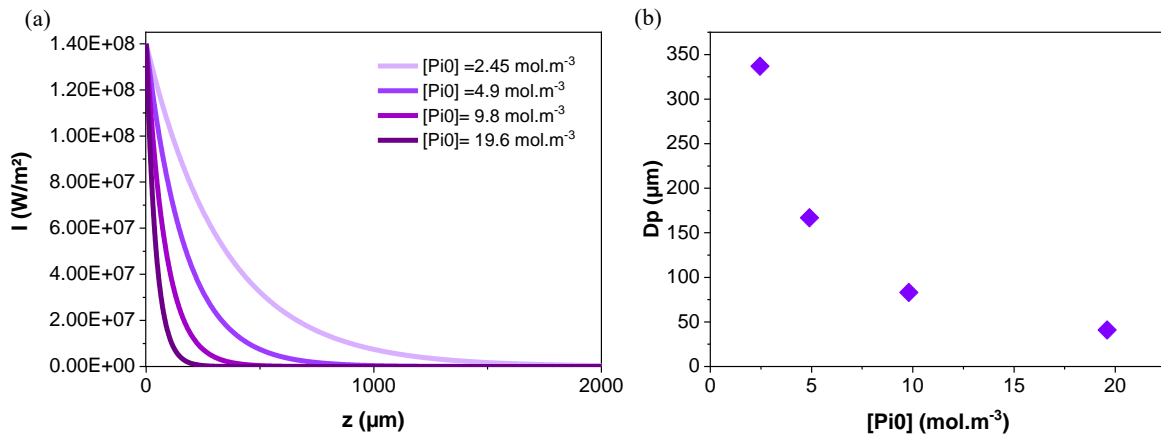
Quelle que soit la concentration en photoamorceur étudiée, la vitesse de polymérisation simulée atteint un plateau à une vitesse d'environ  $82 \text{ s}^{-1}$  (Figure 4.7b). Il est de même intéressant de noter que ce dernier est atteint plus rapidement pour les concentrations de photoamorceurs simulées les plus élevées (environ  $0.032 \text{ s}$  d'irradiation pour  $[\text{Pi}_0] = 19.6 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$  contre plus d'une seconde pour  $[\text{Pi}_0] = 2.45 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

Grâce à ses propriétés d'absorption, le photoamorceur présente aussi une influence notable sur la pénétration de la lumière dans la résine. Ainsi, avec l'augmentation de la concentration en photoamorceur  $[\text{Pi}_0]$ , la pénétration simulée de la lumière dans la résine ( $D_p$ ) diminue fortement de  $337 \mu\text{m}$ , pour la concentration la plus faible en photoamorceur, jusqu'à atteindre une valeur de  $41 \mu\text{m}$  pour la concentration la plus élevée (Figure 4.8).



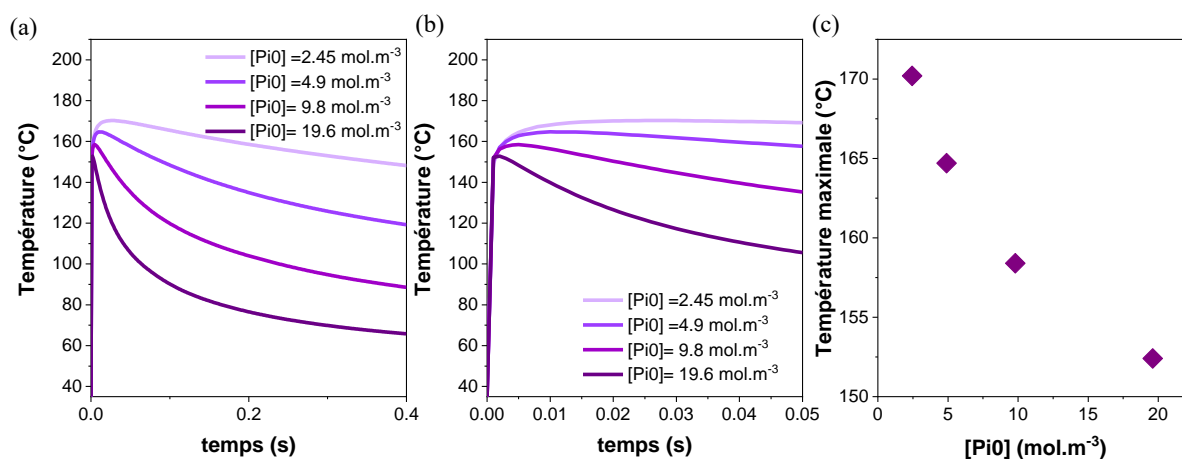
**Figure 4.7.** (a) Conversion et (b) vitesse de polymérisation en fonction du temps d'irradiation pour différentes concentrations en photoamorceur en un point de coordonnées ( $x = 50 \mu\text{m}$ ,  $y = 5 \mu\text{m}$ ).

Ainsi, le contrôle de la précision d'impression par celui de la pénétration de la lumière dans la résine peut être réalisé par l'ajustement de la concentration en photoamorceur.



**Figure 4.8.** (a) Irradiance en fonction de l'épaisseur de la couche de résine  $z$  ( $\mu\text{m}$ ) le long de l'axe  $x = 50 \mu\text{m}$  ; (b) profondeur de pénétration de la lumière,  $D_p$ , en fonction de la concentration en photoamorceur.

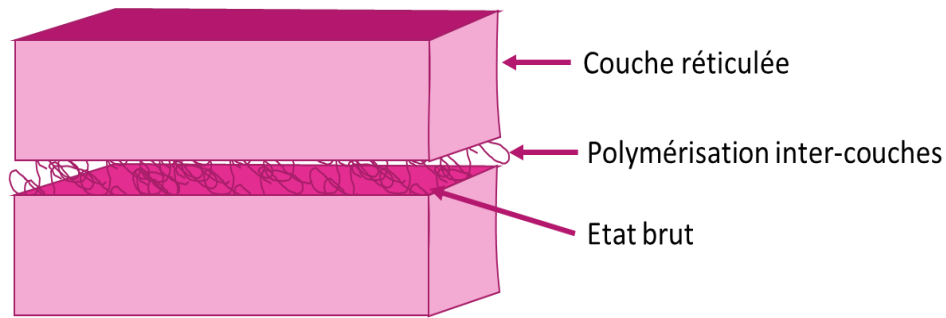
Enfin, l'augmentation de la concentration en photoamorceur induit une diminution de la température maximale simulée au sein de la résine de 170 °C pour  $[PI_0] = 2.45 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$  à 152 °C pour  $[PI_0] = 19.6 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$  (Figure 4.9). Puis, à mesure que polymérisation ralentit, la température de la résine diminue, et ce, de façon d'autant plus importante que la concentration en photoamorceur est élevée. Cette diminution notable peut être associée aux transferts de chaleur par conduction entre la résine polymérisée et une quantité plus importante de résine non polymérisée.



**Figure 4.9.** (a) et (b) Distribution de la température dans la couche de résine en fonction du temps (b) étant un zoom de (a) aux temps courts ; (c) évolution de la température maximale en fonction de la concentration en photoamorceur.

L'augmentation de la concentration en photoamorceur conduit dans le cas du système simulé à une diminution de la conversion des fonctions réactives. Toutefois, grâce à ses propriétés d'absorption, une concentration élevée en photoamorceur s'accompagne par la diminution de la profondeur de pénétration de la lumière dans la résine ainsi que par une réduction de la température maximale du milieu lors de la réaction.

Il est nécessaire de garder en mémoire qu'une profondeur de pénétration de la lumière trop faible et une conversion limitée peuvent être un frein à l'impression par stéréolithographie. En effet, en SLA, la couche imprimée reste dans un état dit « brut » dans lequel des groupes polymérisables subsistent à la surface de cette dernière. Pendant l'impression de la couche suivante, grâce à une pénétration adaptée de la lumière, les groupes accessibles de la couche précédente vont pouvoir former des liaisons covalentes avec les monomères en cours de la polymérisation et ainsi assurer une cohérence mécanique de la pièce (Figure 4.10).<sup>[38]</sup> Si la valeur de  $D_p$  est inférieure à l'épaisseur de couche à imprimer, la cohésion mécanique entre les différentes couches sera moindre (voire impossible). La pièce ainsi imprimée présentera alors de nombreux défauts et ne sera pas utilisable.



**Figure 4.10.** Cohésion mécanique par polymérisation entre deux couches de résines imprimées [Adapté de <sup>[38]</sup>].

De plus, les photoamorceurs étant des composés particulièrement coûteux (de 2500 à 6000 €·kg<sup>-1</sup>), augmenter leur concentration dans la résine n'est généralement pas l'option privilégiée. Il est en effet plus courant d'intégrer à la résine photosensible des agents de contrôle de la pénétration de la lumière sous la forme de photoinhibiteurs, d'absorbants d'UV, d'agents de blanchiment optique ou autres charges absorbantes.

#### IV/ 3.3.2. Ajout de charges absorbantes non réactives - $\epsilon$

La profondeur de pénétration de la lumière,  $D_p$ , fonction du coefficient d'absorption molaire et de la concentration en composé absorbant contenu dans la résine peut être, en présence de charges absorbantes autres que le photoamorceur, définie par l'équation (4.16).

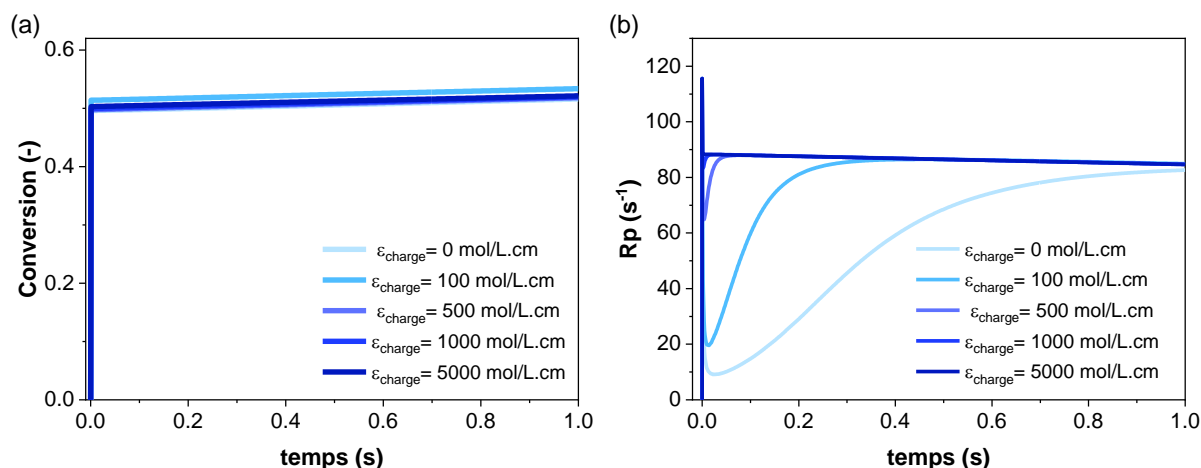
$$D_p = \frac{1}{\epsilon_{Abs} \cdot [Abs] \ln(10)} = \frac{1}{(\epsilon_{PI} \cdot [PI] + \epsilon_{charge} \cdot [charge]) \ln(10)} \quad (4.16)$$

Ainsi, pour une concentration donnée en charge absorbante, le coefficient d'extinction molaire de ces dernières aura, de façon évidente, un effet sur la pénétration de la lumière et sur la polymérisation de la résine acrylate. Il est donc intéressant, dans le cadre du développement de résines chargées, d'évaluer par la simulation leurs propriétés afin d'optimiser les paramètres d'impression.

Cette première approche vise à simuler les effets sur la polymérisation de charges peu à moyennement absorbantes ayant des coefficients d'extinction molaire compris entre 0 (qui pourrait correspondre à la résine de référence, *i.e.*, sans ajout de charges absorbantes) et 5000 mol·L<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>. L'effet du coefficient d'extinction molaire de charges absorbantes intégrées à la résine photosensible à une concentration de 10 mol·m<sup>-3</sup> sera ainsi étudié.

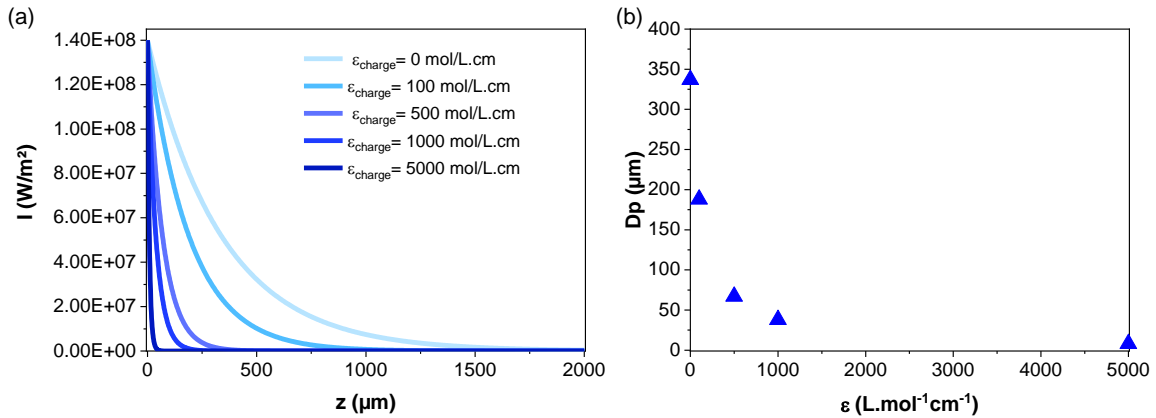
Quelle que soit la valeur du coefficient d'extinction molaire, l'ajout de charges absorbantes à hauteur de  $10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  ne modifie pas de façon significative la conversion du système (environ 0.5) ou la vitesse maximale de polymérisation par rapport à la résine de référence ne contenant aucune charge (ou une charge non absorbante) (Figure 4.11).

En effet, si l'on considère une dispersion homogène de charges, leur présence en faible concentration n'affecte pas la viscosité du milieu et n'intervient pas dans la réaction. Par conséquent, l'effet de ces charges sur la conversion et la vitesse de polymérisation reste minime. Toutefois, dans le cas de charges inhibitrices de radicaux ou plus fortement absorbantes (comme les tanins, étudiés dans le Chapitre 2), un temps d'inhibition et une réduction de la vitesse de polymérisation sont généralement observés.<sup>[39]</sup> Dans le cas de la simulation numérique proposée ici, cet effet d'inhibition n'est pas observé.



**Figure 4.11.** (a) Conversion et (b) vitesse de polymérisation en fonction du temps pour différents coefficients d'extinction molaire.

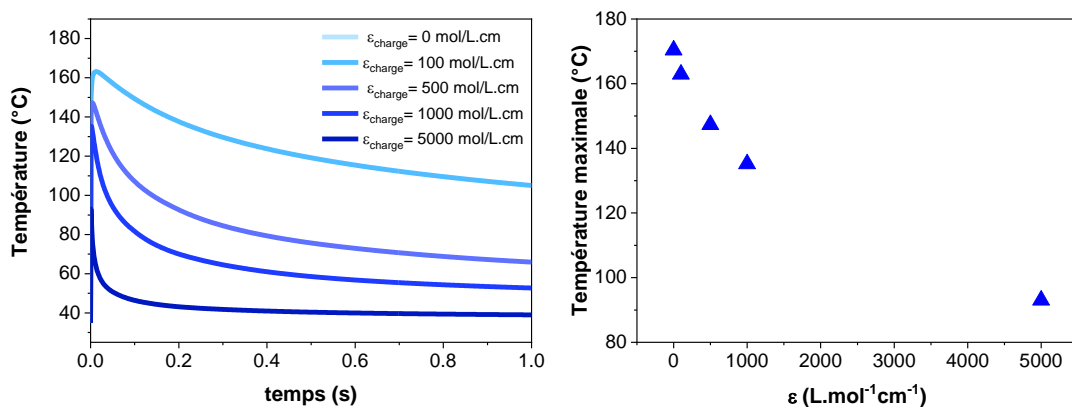
Comme attendu, la pénétration simulée de la lumière dans le matériau, fonction de la concentration en espèces absorbantes et de leurs coefficients d'extinction molaire, est atténuée (Figure 4.12). Tandis que la résine sans charges absorbantes présente une valeur de pénétration de la lumière de  $337 \mu\text{m}$ , des valeurs particulièrement faibles de  $D_p$ , estimées entre  $8$  et  $38 \mu\text{m}$ , ont été obtenues pour des coefficients d'extinction molaire de  $1000$  à  $5000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (Figure 4.12b). De telles valeurs soulignent l'intérêt de l'utilisation de ce type de charges pour augmenter la précision de l'impression tout en mettant en avant le risque de manque de cohérence mécanique lors de l'utilisation d'une concentration élevée de charges particulièrement absorbantes (ce qui est généralement le cas lors de l'impression de composites carbonés).



**Figure 4.12.** Irradiance en fonction de l'épaisseur de la couche de résine  $z$  (μm) le long de l'axe  $x = 50$  μm ; (b) profondeur de pénétration de la lumière,  $D_p$ , en fonction du coefficient d'extinction molaire de la charge photo-inhibitrice/absorbante.

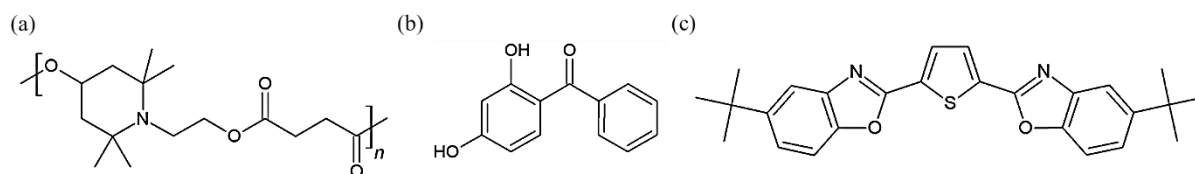
Finalement, la pénétration de la lumière étant plus faible, la température maximale simulée au sein de la résine décroît significativement de 170 °C pour la résine sans charge absorbante (représentée par  $\epsilon_{charge} = 0$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) à 92 °C pour la résine contenant les charges les plus absorbantes (Figure 4.13). Comme observé en section IV/ 3.3.1, la température au point de mesure chute d'autant plus rapidement au cours du temps que l'épaisseur de résine polymérisée est faible (Figure 4.13a).

Dans cette première approche numérique, la conductivité thermique des charges ainsi que leur contribution au bilan thermique ont été négligées. Toutefois, le modèle pourrait dessiner un nouveau rôle à ces charges. Plus qu'un seul effet d'absorption de la lumière, ces dernières peuvent aussi contribuer à une meilleure dissipation de la chaleur au sein de la résine et ainsi limiter les contraintes liées à l'augmentation de la température.



**Figure 4.13.** (a) Distribution de la température dans la couche de résine en fonction du temps en un point de coordonnées ( $x = 50$  μm,  $z = 5$  μm) ; (b) évolution de la température maximale en fonction du coefficient d'extinction molaire de la charge absorbante.

L'effet des charges absorbantes sur la réduction de la pénétration de la lumière et de la température lors de la polymérisation s'est donc montré particulièrement important. Si la charge choisie est faiblement absorbante (avec un coefficient d'extinction molaire de 0 à  $500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , comme dans le cas des tanins de mimosa étudiés dans les chapitres précédents), augmenter sa concentration au sein de la résine aboutira à une amélioration significative de la précision d'impression et à une probable diminution de la température du milieu après la polymérisation. Toutefois, la viscosité de la résine photosensible en sera particulièrement affectée et deviendra limitante. Aussi, les résines photosensibles commerciales contiennent généralement des photo-stabilisants à base d'amines encombrées (HALS), des absorbeurs d'UV-A ou des agents de blanchissement optique (Figure 4. 14) tels que le BBOT (2,5-Bis(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)thiophène), dont le coefficient d'extinction molaire est de l'ordre de  $50\,000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 4. 14.** Exemple de structures de : (a) HALS, (b) absorbant d'UV-A et (c) d'agent de blanchissement optique (BBOT) commerciaux.

Ajoutés à des concentrations de 0.1 à 0.2 % massique, ces composés permettent le développement de résines présentant un bon compromis entre haute précision, imprimabilité et cohésion mécanique entre les couches.<sup>[40]</sup>

#### IV/ 3.4. Bilan

Un modèle multiphysique bidimensionnel simulant la photopolymérisation d'une couche de résine acrylate photosensible dans une imprimante SLA *bottom-up* a été mis en œuvre en deux dimensions. Les données issues des simulations numériques (conversion, vitesse de polymérisation ainsi que profondeur de pénétration de la lumière dans la résine) ont été comparées aux données expérimentales et validées.

L'augmentation significative de la température simulée au sein de la couche de résine a permis de souligner la forte exothermicité de la résine acrylate ne contenant aucun photo-inhibiteur ou charge absorbante. Cette hausse soudaine de température conduit à une augmentation des contraintes thermiques et mécaniques dans la résine et pourrait même conduire à un endommagement du bac d'impression.



Une étude paramétrique ciblant la concentration en photoamorceur et le coefficient d'extinction molaire de la résine a permis de souligner l'influence des espèces absorbantes sur la photopolymérisation des résines photosensibles. Permettant d'améliorer la précision de l'impression et de diminuer significativement la température au sein du système réactif, la présence d'espèces photo-inhibitrices (*i.e.* photo-inhibiteurs et/ou charges absorbantes telles que des particules de tanins ou des charges carbonées) nécessitera tout de même une optimisation des paramètres d'impression (vitesse de balayage du laser et épaisseur de couche à imprimer) afin de garantir une cohérence mécanique entre les différentes couches de résine polymérisées.

De toute évidence, ce modèle est une représentation simplifiée de la réalité. L'approche de la modélisation laisse la possibilité de l'étendre et d'y inclure davantage de phénomènes tels que la description du processus de solidification par un modèle de matériau élastique linéaire avec un module de Young dépendant de la conversion, l'inhibition de la polymérisation par la présence d'oxygène dans la résine et dans le milieu environnant, ou encore d'autres effets dépendant de la vitesse de polymérisation comme la viscoélasticité.

Cette première approche reste néanmoins prometteuse et peut être considérée comme un outil de compréhension et d'optimisation des paramètres d'impression pour le développement de nouvelles résines photosensibles contenant notamment des charges carbonées.

#### **IV/ 4. Simulation de la pyrolyse de composites acrylates-tanins**

L'obtention de carbones 3D par stéréolithographie est nécessairement un procédé en deux étapes : impression d'abord, traitement thermique ensuite. Dans cette partie, une première approche de simulation de l'étape de pyrolyse sera abordée.

La pyrolyse de composés biosourcés implique une série complexe de réactions, elles-mêmes influencées par la vitesse de chauffe, la température de pyrolyse et la pression, mais aussi par la composition et la taille des particules de biomasse.<sup>[41-44]</sup> Le processus simplifié de pyrolyse, présenté comme une réaction à une seule étape produisant du charbon et du gaz, est généralement associé à une cinétique de premier ordre.<sup>[45-47]</sup>

Toutefois, la pyrolyse de biomasse (ou de composite contenant de la biomasse) étant un phénomène physico-chimique et thermomécanique complexe, la réalisation d'un modèle absolu et définitif reste un défi.

Les modèles multiphysiques deviennent donc nécessaires, notamment lorsque le maintien de la géométrie complexe de la structure à pyrolyser et de celle des carbones correspondants devient primordial.

Jusqu'alors, seules quelques études ont rapporté la simulation des mécanismes cinétiques couplés au comportement mécanique d'une particule ou d'une structure 3D par l'introduction d'un paramètre de retrait. <sup>[48,49]</sup> Ainsi, le modèle développé ici vise à présenter une première approche dans la simulation de la pyrolyse d'un composite acrylates-tanin imprimé en 3D en étudiant non seulement le mécanisme cinétique, mais aussi le comportement thermomécanique du matériau au cours de la pyrolyse.

## **IV/ 4.1. Modèle multiphysique**

### **IV/ 4.1.1. Hypothèses du modèle**

Le modèle numérique permet l'étude de la pyrolyse d'un cylindre imprimé par stéréolithographie à partir de résine acrylate photosensible contenant 25 % en masse de tanins (dont la formulation et les propriétés ont été étudiées dans le Chapitre 2).

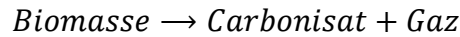
Expérimentalement et comme introduit dans le modèle, la pyrolyse est réalisée avec une rampe de température contrôlée (avec des valeurs de 5, 10, 15 et 20 K·min<sup>-1</sup>), et sous flux constant d'azote. Afin de simplifier l'analyse du système, les hypothèses suivantes sont introduites :

- ⊗ Le cylindre et le matériau qui le compose sont considérés comme étant homogènes tout au long du traitement thermique.
- ⊗ Le composite acrylates-tanins se décompose en eau, en carbone et en gaz de pyrolyse.
- ⊗ Pendant le dégagement gazeux (libération de vapeur d'eau à 373.15 K et libération des gaz de pyrolyse tout au long de la carbonisation), l'azote pénètre par diffusion dans les pores du matériau à partir de la surface externe de ce dernier.
- ⊗ Les gaz de pyrolyse sont représentés par une phase gazeuse homogène dont les propriétés seront modélisées par les propriétés physiques du CO<sub>2</sub> (gaz produit en grande quantité lors de la carbonisation).
- ⊗ La loi des gaz parfaits est applicable.

Cette première approche simplifiée de la pyrolyse de composites biosourcés à l'échelle macroscopique est centrée sur la description des mécanismes chimiques, thermiques et mécaniques de la carbonisation ainsi que sur l'étude des paramètres influençant ces mécanismes.

#### IV/ 4.1.2. Cinétique de pyrolyse

La pyrolyse est un processus de décomposition thermo-chimique endothermique aboutissant à la formation de nombreux composés : gaz, carbonisat et goudrons. Ces produits de réactions résultent à la fois de la décomposition primaire de la structure pyrolysée et des réactions secondaires des produits organiques condensables. Le mécanisme de pyrolyse peut être décrit au moyen d'une réaction simplifiée :<sup>[50-52]</sup>



Les modèles cinétiques de dégradation à haute température peuvent être décrits par une loi d'Arrhenius (4.17).<sup>[52,53]</sup>

$$\frac{d\tau}{dt} + \nabla \cdot (\tau \cdot \vec{u}) = k(T)(1 - \tau)^n \quad (4.17)$$

$$k(T) = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4.18)$$

où  $n$  est l'ordre de la réaction (égal à 1 dans la suite de l'étude),  $k_0$  ( $s^{-1}$ ) est le facteur pré-exponentiel,  $R$  ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) est la constante universelle des gaz,  $T$  (K) est la température,  $E_a$  ( $kJ \cdot mol^{-1}$ ) est l'énergie d'activation et  $\tau$  est l'avancement de la réaction de carbonisation (sans unité), définie par :

$$\tau = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (4.19)$$

où  $m_0$ ,  $m_t$  et  $m_f$  représentent respectivement la masse initiale du composite, sa masse à un temps  $t$  et sa masse à la fin de la réaction.

#### IV/ 4.1.3. Conservation de la masse

Afin d'évaluer les variations de masse au cours de la pyrolyse, un bilan de conservation de masse est établi pour le polymère ( $poly$ ) l'eau liquide ( $w$ ), la vapeur d'eau ( $v$ ), les gaz de pyrolyse ( $G$ ), le  $N_2$  et le carbonisat ( $c$ ). Les différents composés sont définis par leur concentration massique ( $\rho_j$ ,  $kg \cdot m^{-3}$ ), définie comme le rapport de la masse de la phase considérée par le volume total de la structure à l'instant  $t$ .

La matrice polymère et la matrice carbonée étant poreuses, le transfert de masse des produits de pyrolyse couvre le transport des espèces diluées dans le milieu poreux saturé ou partiellement saturé, par diffusion et convection selon les équations (4.20) à (4.30).<sup>[54-57]</sup>

La phase polymère initiale (*poly*), est dégradée avec la progression de la réaction ( $\tau$ ) et se déplace avec le retrait de la matrice. L'équation de conservation (4.20) est proposée pour modéliser ce phénomène.

$$\frac{\partial \rho_{poly}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_{poly} \vec{u}) = -\rho_{poly,0} \cdot \frac{\partial \tau}{\partial t} \quad (4.20)$$

où  $\vec{u}$  ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) est la vitesse locale d'expansion,  $\rho_{poly}$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) est la concentration massique en polymère,  $\rho_{poly,0}$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) est la concentration massique initiale du polymère dans le milieu et  $\tau$  (-) est l'avancement de la réaction.

Dans cette approche, la phase polymère (qui n'existe qu'à l'état initial) est transformée en carbone et en gaz par l'intermédiaire d'un état transitoire aux propriétés continues. Cependant, il est nécessaire de garder à l'esprit qu'un tel modèle simplifié ne reflète pas la réalité des nombreuses transformations chimiques ayant lieu lors de la pyrolyse, mais met plutôt en évidence les phénomènes thermiques et physiques impliqués au niveau macroscopique.

Une faible quantité d'eau est considérée comme présente dans le composite à l'état initial. Cette fraction est vaporisée puis transférée à l'extérieur du matériau par diffusion. Les transferts de masse associés à l'eau liquide ( $w$ ) et à la vapeur d'eau ( $v$ ) sont décrits par :

$$\frac{\partial \rho_w}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_w \vec{u} + \vec{m}_w) = K_v \quad (4.21)$$

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_v \vec{u} + \vec{m}_v) = -K_v \quad (4.22)$$

où  $\rho_j^a$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) est la concentration massique en eau ( $w$ ) ou en vapeur ( $v$ ), et  $\vec{m}_w$  et  $\vec{m}_v$  ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) sont les flux massiques d'eau liquide et de vapeur, respectivement.

Enfin,  $K_v$  est une fonction dépendante de la température locale relative à la vaporisation de l'eau, telle que :

$$K_v = \rho_{w,0} \frac{\partial f(T)}{\partial t} = \rho_{w,0} \frac{\partial f(T)}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.23)$$

où  $\rho_{w,0}$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) est la concentration massique initiale de l'eau dans le composite.

Le modèle numérique suppose que l'évaporation de l'eau contenue initialement dans le composite, considérée alors comme un corps pur, se fait progressivement dans une plage de température définie ( $\Delta T_v$ ) entre 100 °C et 110 °C. Le terme  $K_v$  permet donc de décrire la quantité d'eau liquide changeant de phase.

Ce changement d'état a été modélisé par une fonction sigmoïde notée  $f(T)$ , centrée sur la température de vaporisation de l'eau ( $T_v = 100$  °C), définie par l'équation (4.24).

$$\frac{\partial f(T)}{\partial t} = \frac{1}{\sqrt{\pi} \left(\frac{\Delta T_v}{4}\right)^2} \exp\left(\frac{-(T - T_v)^2}{\left(\frac{\Delta T_v}{4}\right)^2}\right) \quad (4.24)$$

Finalement, le flux massique d'eau liquide à travers le matériau est modélisé par un transfert de masse par diffusion.

$$\overrightarrow{m}_w = -D_w \overrightarrow{\nabla} \rho_w \quad (4.25)$$

où  $D_w$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) est le coefficient de diffusion de l'eau dans le matériau poreux.

La pyrolyse étant réalisée sous atmosphère inerte, en l'occurrence, sous flux continu d'azote, le modèle considère un transfert de  $\text{N}_2$  de l'atmosphère environnante du matériau vers l'intérieur de la matrice poreuse afin d'équilibrer la pression lorsque les gaz de pyrolyse sont évacués du milieu. Pour simuler ces phénomènes, les équations de conservation (4.26) et (4.27) sont utilisées.

$$\frac{\partial \rho_G}{\partial t} + \overrightarrow{\nabla} \cdot (\rho_G \overrightarrow{u} + \overrightarrow{m}_G) = \rho_{max,G} \frac{\partial \tau}{\partial t} \quad (4.26)$$

$$\frac{\partial \rho_{N_2}}{\partial t} + \overrightarrow{\nabla} \cdot (\rho_{N_2} \overrightarrow{u} + \overrightarrow{m}_{N_2}) = 0 \quad (4.27)$$

où  $\overrightarrow{u}$  est la vitesse locale d'expansion de la matrice solide,  $\rho_G$  et  $\rho_{N_2}$  ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) sont les concentrations massiques en gaz de pyrolyse et  $\overrightarrow{m}_G$  et  $\overrightarrow{m}_{N_2}$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) sont les flux massiques de gaz de pyrolyse et de  $\text{N}_2$ , respectivement. Finalement  $\rho_{max,G}$  ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) est la quantité maximale de gaz produite, en supposant que la quantité de matériau composite non convertie en carbone soit convertie en gaz.

Le débit massique des espèces liquides et gazeuses au sein de la matrice poreuse ( $\overrightarrow{m}_j$ ) intègre un transfert de diffusion moléculaire de type Fick ( $\overrightarrow{m}_{j,diff}$ ,  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et un transfert par convection ( $\overrightarrow{m}_{j,cv}$ ,  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), défini par une loi de Darcy (équations 4.28 et 4.29).<sup>[57]</sup>

$$\overrightarrow{m}_j = \overrightarrow{m}_{j,diff} + \overrightarrow{m}_{j,cv} = -D_j \overrightarrow{\nabla} \rho_j - \rho_j \frac{K}{\mu} \overrightarrow{\nabla} P \quad (4.28)$$

$$\mu = \mu_v \left( \frac{\rho_v}{\rho_v^a + \rho_G + \rho_{N_2}} \right) + \mu_{CO_2} \left( \frac{\rho_v}{\rho_v^a + \rho_G + \rho_{N_2}} \right) + \mu_{N_2} \left( \frac{\rho_v}{\rho_v^a + \rho_G + \rho_{N_2}} \right) \quad (4.29)$$

avec  $D_j$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) le coefficient de diffusion du composé  $j$  dans le matériau,  $K$  ( $\text{m}^2$ ) la perméabilité du milieu poreux et  $\mu$  la viscosité dynamique des espèces gazeuses ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ).  $\rho_j$  ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) est la concentration massique du composé  $j$  durant la réaction, et la pression totale  $P$  ( $\text{Pa}$ ) est égale à la somme des pression partielles ( $P = P_G + P_v + P_{N_2}$ ).

La phase carbonée ( $C$  pour carbonisat et carbone), apparaît durant la carbonisation suite à la dégradation du composite. Le bilan matière est défini suivant l'équation (4.30).

$$\frac{\partial \rho_C}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_C \vec{u} + \vec{m}_C) = \rho_{max,C} \cdot \frac{\partial \tau}{\partial t} \quad (4.30)$$

où  $\rho_C$  est la concentration massique en carbone et  $\rho_{max,C}$  ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) la concentration maximale de carbonisat formé durant la pyrolyse.

#### IV/ 4.1.4. Conservation de la chaleur

Durant la pyrolyse, la chaleur est transmise au solide par conduction au sein de la structure, par convection au sein des pores induits par les transferts de matière et éventuellement par rayonnement à la surface du solide. La convection étant négligeable dans les pores de diamètre inférieur à 1 mm (ce qui est le cas des carbones 3D, voir à nouveau Chapitre 2), seules la conduction au sein de la structure et la convection à partir de la surface de la structure seront considérées dans les équations (4.31) et (4.32).<sup>[58]</sup>

$$\begin{aligned} \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left( -\lambda \vec{\nabla} T + \rho C_p (T - T_0) \vec{u} + \vec{m}_v [C_{p,v}(T - T_0) + h_v] \right. \\ \left. + \vec{m}_w C_{p,w}(T - T_0) + \vec{m}_G C_{p,G}(T - T_0) \right. \\ \left. + \vec{m}_{N_2} C_{p,N_2}(T - T_0) \right) = Q \end{aligned} \quad (4.31)$$

$$\begin{aligned} Q = - \left( \frac{\partial \rho_v}{\partial t} [C_{p,v}(T - T_0) + h_v] + \frac{\partial \rho_w}{\partial t} C_{p,w}(T - T_0) + \frac{\partial \rho_G}{\partial t} C_{p,G}(T - T_0) \right. \\ \left. + \frac{\partial \rho_{N_2}}{\partial t} C_{p,N_2}(T - T_0) + \frac{\partial \rho_C}{\partial t} C_{p,C}(T - T_0) \right. \\ \left. + \frac{\partial \rho_{poly}}{\partial t} C_{p,poly}(T - T_0) \right) \end{aligned} \quad (4.32)$$

avec  $C_{p,j}$  la capacité calorifique du composé  $j$  ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T_0$  la température initiale (298.15 K),  $h_v$  l'enthalpie de vaporisation de l'eau ( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) et  $\lambda$  la conductivité thermique du matériau ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

La capacité thermique totale du milieu est établie comme la somme des capacités thermiques des constituants de la structure 3D, pondérée par les ratios de matières selon l'équation (4.33).

$$\rho C_p = \rho_v C_{p,v} + \rho_w C_{p,w} + \rho_G C_{p,G} + \rho_{N_2} C_{p,N_2} + \rho_C C_{p,C} + \rho_{poly} C_{p,poly} \quad (4.33)$$

De même, la conductivité thermique totale du matériau,  $\lambda$ , définie par l'équation (4.34), rend compte des propriétés du matériau vis-à-vis du transport de chaleur par conduction.

$$\lambda = \lambda_c \frac{\rho_c}{\rho_{s,c}} + \left( \frac{P_G \cdot M_{CO_2} + P_{N_2} \cdot M_{N_2} + P_v \cdot M_v}{(P_G + P_{N_2} + P_v) \cdot M_{N_2}} \right) \lambda_{gas} + \lambda_p \frac{\rho_{poly}}{\rho_{poly,0}} \quad (4.34)$$

où  $P_j$  la pression partielle (Pa) et  $M_j$  la masse molaire de chaque composant  $j$  ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $\rho_{poly,0}$  la densité initiale du polymère et  $\rho_{s,c}$  la densité squelettique du carbone poreux obtenu à la fin de la pyrolyse ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

#### IV/ 4.1.5. Conservation de la quantité de mouvement

L'exposition des matériaux organiques tels que la biomasse ou les polymères à des hautes températures provoque une dégradation de la structure, entraînant alors un rétrécissement de l'architecture par une déformation élastique puis plastique. De même, lors de la pyrolyse, le dégagement des gaz provoque une augmentation de la pression au sein du matériau et induit des contraintes importantes conduisant parfois à des fissures ou à une déformation permanente du solide.

La modélisation du retrait ou du gonflement d'une structure pendant la pyrolyse est notablement plus complexe, car elle peut être influencée par le flux thermique de surface, la distribution de la température, la géométrie du matériau, etc. De nombreuses études supposent une pyrolyse sans retrait ou gonflement<sup>[42,59]</sup> ou introduisent un facteur de retrait, fonction de la conversion du matériau initial en carbone.<sup>[48,60,61]</sup>

La première approche du modèle de pyrolyse propose un comportement élastique défini à partir du module d'Young et du coefficient de Poisson du matériau au cours du temps, par les équations (4.35) à (4.37).

$$\nabla \cdot S_{el} + F_v = 0 \quad (4.35)$$

$$S_{el} = C : \varepsilon'_{el} \quad (4.36)$$

$$C = C(E(T), \vartheta) \quad (4.37)$$

où  $S_{el}$  est la contrainte élastique (Pa),  $E$  est le module de Young du matériau (Pa, déterminé en fonction de la température par DMA) et  $\vartheta$  est le coefficient de poisson (-).

La contribution élastique intègre les déformations liées à la dilatation thermique observée entre la température initiale et 473 K ( $\varepsilon_T$ ), ainsi que les déformations liées au retrait induit par la dégradation du polymère ( $\varepsilon_\alpha$ ).

$$\varepsilon'_{el} = \varepsilon' - (\varepsilon_T + \varepsilon_\alpha) \quad (4.38)$$

$$\varepsilon'_T = \zeta(T) \cdot (T - T_0) \quad (4.39)$$

$$\varepsilon'_\alpha = -\beta \cdot (\tau - \tau_0) \quad (4.40)$$

où  $\zeta(T)$  est le coefficient de dilatation thermique ( $K^{-1}$ ) et  $\beta$  est le coefficient de retrait (-).

#### IV/ 4.1.6. Géométrie, paramètres du modèle et conditions aux limites

La géométrie simulée représente un cylindre en composite acrylates-tanins de rayon et de hauteur de 10 mm. Afin de simplifier les équations, tout en travaillant en volume par révolution, le modèle a été développé en géométrie 2D axisymétrique. Le cylindre est alors représenté par un rectangle et une condition de symétrie, représentée sur la Figure 4.15 par l'axe vert et appliquée sur la limite gauche de la géométrie.

Le maillage correspondant est constitué de 1947 éléments triangulaires avec une distribution en nombre plus importante sur les surfaces extérieures. Un maillage mobile ALE (méthode Lagrangienne-Eulérienne arbitraire) a été utilisé pour représenter l'expansion puis le retrait de la structure avec la température. Un ordonnancement linéaire des éléments a été appliqué aux différentes équations, excepté pour la conservation du moment pour laquelle un ordonnancement quadratique a été utilisé.

Les paramètres d'entrée du modèle et les propriétés physiques des différents composants du matériau sont résumés dans la Table 4.3.

Le flux massique dû à la convection à l'interface entre la structure 3D et l'atmosphère environnante est liée à la différence de concentration en gaz. De plus, il existe à la surface un flux de Darcy, proportionnel à la différence de pression entre la structure et l'atmosphère.<sup>[57]</sup>

$$\dot{m}_{j,B} = k_m(\rho_{j,\infty} - \rho_{j,0}) + \frac{P_j}{P} \cdot k_D(P_\infty - P_0) \quad (4.41)$$

où  $k_m$  ( $m \cdot s^{-1}$ ) est le coefficient d'échange de masse par convection,  $k_D$  le coefficient de transfert de masse de Darcy ( $s \cdot m^{-1}$ ) et  $P_0$  (Pa) est la pression initiale dans le four.



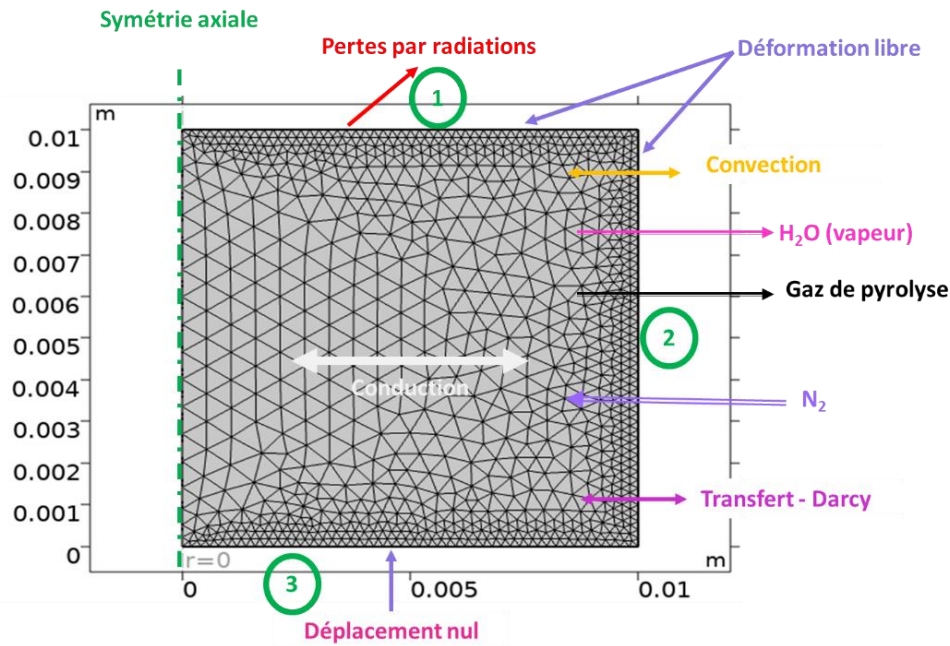


Figure 4.15. Géométrie et physiques appliquées au modèle.

Le transfert thermique à l'interface prend en compte la convection et les pertes de chaleur liées à l'évaporation de l'eau et à la diffusion des gaz.

$$\begin{aligned}
 -\lambda \nabla T = & h_c (T_{four} - T) + \dot{m}_{v,B} [C_{p,v}(T - T_0) + h_v] + \dot{m}_{w,B} C_{p,w}(T - T_0) \\
 & + \dot{m}_{G,B} C_{p,G}(T - T_0) + \dot{m}_{N_2,B} C_{p,N_2}(T - T_0)
 \end{aligned} \quad (4.42)$$

$\lambda$  est la conductivité thermique du matériau ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $h_c$  le coefficient de convection à la surface ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ), et  $T_{four}$  la température du four (K).

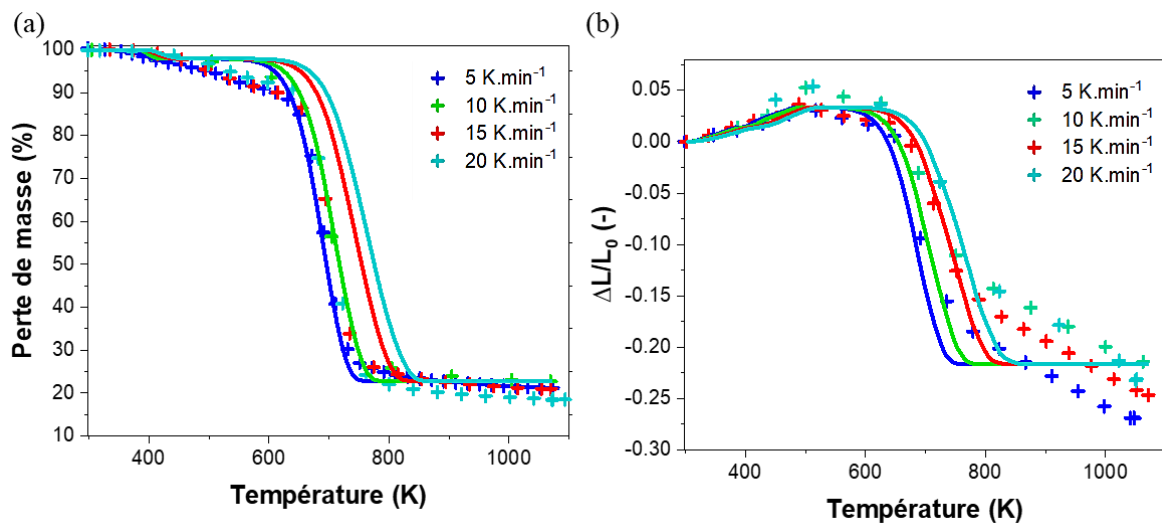
Finalement, un déplacement nul le long de la coordonnée  $z$  est appliqué sur la frontière inférieure (frontière 3 en Figure 4.15), tandis que la déformation est laissée libre pour le reste des frontières.

**Table 4.3.** Paramètres du modèle de pyrolyse.

Symbole	Définition	Unités	Valeur	Référence
$\beta$	Coefficient de retrait	-	0.25	Estimé à partir des données expérimentales
$\rho_C$	Densité du carbone kg	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	1800	Donnée expérimentale
$\rho_{max,G}$	Masse volumique maximale de gaz produit durant la pyrolyse	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	960.4	Estimée à partir des données expérimentales
$\rho_{max,C}$	Masse volumique maximale de carbone	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	411.6 $1.02 \times 10^{-5}$	Estimée à partir des données expérimentales
$\rho_{P,0}$	Masse volumique initiale du polymère	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	1400	Donnée expérimentale
$\rho_{w,0}$	Masse volumique initiale d'eau	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	28	Estimée par ATG
$\lambda$	Conductivité thermique du polymère, du carbone (carbone sous forme de mousse, densité 0.4), des gaz de pyrolyse et du $\text{N}_2(\text{g})$	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	0.2	[22]
			0.2	[62]
			0.09	[63]
$\mu$	Viscosité dynamique de la vapeur d'eau, du $\text{CO}_2$ et du $\text{N}_2$	Pa·s	$1.02 \times 10^{-5}$	[63]
			$1.48 \times 10^{-5}$	
			$1.76 \times 10^{-5}$	
$\nu$	Coefficient de Poisson	-	0.1	
$\tau_0$	Conversion initiale	-	0	-
$\zeta$	Coefficient d'expansion thermique du composite acrylates-tanins ( $T < 200^\circ\text{C}$ )	$\text{K}^{-1}$	$2 \times 10^{-4}$	Estimé à partir des données expérimentales
$C_p$	Capacité calorifique du polymère, carbone, gaz de pyrolyse, $\text{N}_2$ , vapeur d'eau ( $\nu$ ) et eau liquide ( $w$ )	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	1190	[64] [63]
			1190	
			846	
			1039	
			2010	
			4180	
$D_j$	Coefficient de diffusion de la vapeur d'eau, du $\text{CO}_2$ et de $\text{N}_2$ au sein du matériau	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$2 \times 10^{-5}$	[63]
$E_a$	Energie d'activation	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	122	Fit
$h_c$	Coefficient de transfert thermique	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$	50	[65]
$h_v$	Enthalpie de vaporisation de la vapeur			
$K$	Perméabilité du matériau	$\text{m}^2$	$1 \times 10^{-12}$	[66]
$k_0$	Facteur pré-exponentiel	$\text{s}^{-1}$	$7.36 \times 10^6$	Fit
$k_m$	Coefficient d'échange de masse par convection	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	0.05	Calculé
$k_D$	Coefficient de transfert de masse de Darcy	$\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$	$1 \times 10^{-4}$	[57]
$M$	Masse molaire de l'eau, de $\text{CO}_2$ et de $\text{N}_2$	$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.018	-
			0.044	
			0.028	
$P_0$	Pression initiale	Pa	101325	-
$R$	Constante universelle des gaz	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	8.314	-
$T_0$	Température initiale	K	298.15	-

#### IV/ 4.2. Validation du modèle

Différentes simulations de pyrolyse d'un composite acrylates-tanins (25 % en masse de tanin) ont été réalisées entre 25 et 800 °C à des rampes de chauffe de 5, 10, 15, 20 K·min<sup>-1</sup>. La perte de masse relative, le retrait linéaire, la pression partielle de la vapeur d'eau et des gaz de pyrolyse simulés en fonction de la température ont ensuite été comparés avec la perte de masse, l'intensité du courant ionique (du détecteur du spectromètre de masse couplé à l'ATG) pour les composés issus de la décomposition, et le retrait linéaire expérimentaux obtenus par ATG, ATG couplée Masse et TMA, respectivement.



**Figure 4.16.** Résultats expérimentaux (points) et simulés (lignes) pour (a) la perte de masse et (b) le retrait linéaire d'un cylindre 3D en composite acrylates-tanins.

Quelle que soit la rampe de température simulée, deux phases de décomposition peuvent être observées sur les profils de perte de masse. La première phase de décomposition, entre 303 et 573 K, correspond expérimentalement à la libération de l'humidité et des molécules d'eau résultant de la condensation des groupements hydroxyyles des tanins. La deuxième phase, liée à la décomposition des tanins et des chaînes polymères, et à la carbonisation du composite, se produit entre 573 et 923K (Figure 4.16a).

Expérimentalement (comme détaillé dans le chapitre 2, section II.3.6), la première région de perte de masse est sous-divisée en deux régions : la première, observée entre 303 et 383 K, représente effectivement la perte de masse liée à l'évaporation des molécules d'eau, tandis que la seconde, mesurée entre 443 et 583 K correspond à la dégradation des acrylates et des tanins avant la carbonisation.

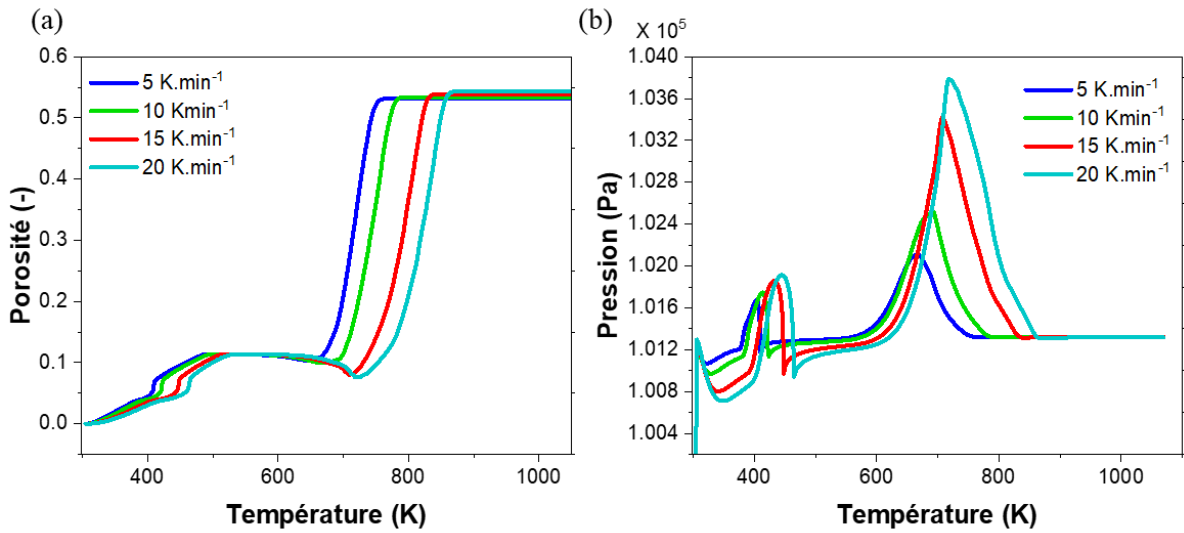
L'absence de cette région dans la simulation souligne la complexité de prédire toutes les réactions se produisant au cours de la pyrolyse, notamment lorsqu'elle implique une dépolymérisation aléatoire des acrylates <sup>[67,68]</sup> et de nombreuses réactions secondaires. <sup>[52,69]</sup>

À de faibles rampes de température (5 et 10 K·min<sup>-1</sup>), le profil de la perte de masse simulée et expérimentale sont similaires, ce qui tend à confirmer les hypothèses utilisées dans ce modèle. Néanmoins, à des rampes de températures plus élevées (15 et 20 K·min<sup>-1</sup>), les profils de perte de masse simulés diffèrent des résultats expérimentaux. En effet, pour ces rampes de températures, la perte de masse simulée est observée à des températures plus élevées que celles obtenues expérimentalement. Ces différences soulignent donc l'effet des réactions secondaires et des paramètres associés sur la perte de masse observée du composite. En effet, « une gamme large de conditions expérimentales révèle davantage les inhomogénéités chimiques des composants de la biomasse ». <sup>[70]</sup>

Compléter la cinétique de réaction de carbonisation par la prise en compte des réactions de décomposition primaires et secondaires de chaque composant, en intégrant une éventuelle loi de puissance sur les cinétiques associées à fraction gazeuse, permettrait de prédire de manière plus précise le comportement du matériau lors de la pyrolyse.

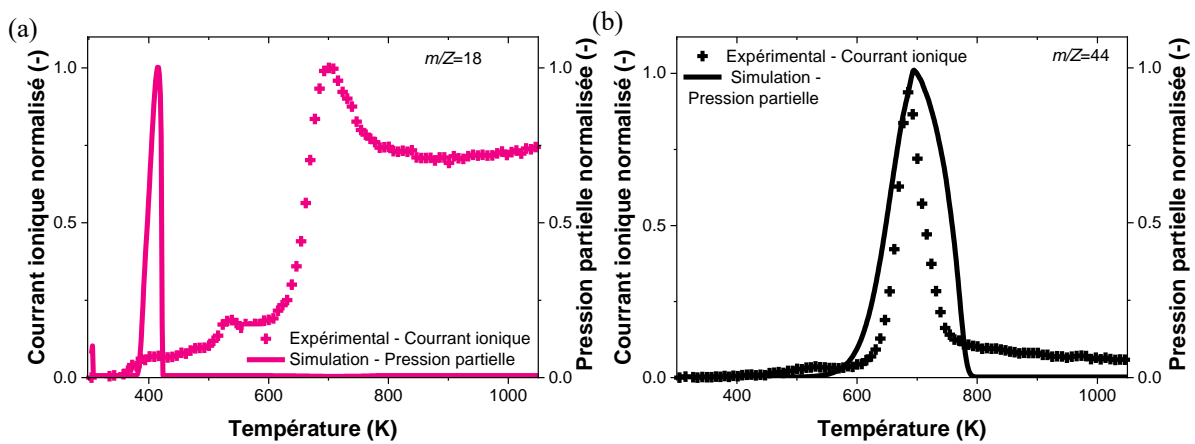
La mesure simulée du déplacement linéaire du cylindre 3D dans la direction  $z$  suit, pour les différentes rampes de températures, le profil obtenu expérimentalement par TMA jusque 443 K, où une légère expansion liée à la mobilité accrue des chaînes de polymère au-dessus de la  $T_g$  (388 K) est observée (Figure 4.16b). Les changements abrupts de pente observés expérimentalement entre 453 et 493 K peuvent être liés à la fusion du polymère conduisant à une expansion rapide puis à un retrait soudain du matériau sous l'effet de la charge imposée par la TMA (50 mN). Les profils de retraits expérimentaux et numériques deviennent à nouveau similaires entre 493 et 753 K, température à laquelle la mobilité du matériau change drastiquement. En effet, au cours de la carbonisation, lorsque le matériau devient plus rigide, la mobilité atomique change de régime. Ce changement s'accompagne également d'une compétition entre le gain de porosité au cœur de l'architecture et le retrait en surface (Figure 4.16a). De même, l'augmentation de la rampe de chauffe conduit à une forte augmentation de la pression simulée au sein de la structure 3D (Figure 4.17b) lors des étapes d'évaporation de l'eau et de carbonisation. En effet, les pyrolyses dites « rapides » favorisent la formation d'une grande quantité de vapeurs condensables et de gaz permanents sur une plage de température relativement réduite. <sup>[71,72]</sup>

Dans le cas des architectures 3D, la diffusion lente des gaz à travers le matériau conduit à une augmentation significative de la pression interne puis à d'éventuelles fissures.



**Figure 4.17.** (a) Porosité et (b) pression totale simulées en fonction de la température à différentes rampes de température.

Comme présenté dans le chapitre 2, de nombreuses espèces gazeuses telles que l'eau ( $m/Z=18$ ) et le dioxyde de carbone ( $m/Z = 44$ ) sont formées en quantité significative lors de la pyrolyse de composites acrylates-tanins, qui contribuent à l'augmentation de la pression interne de la structure 3D. Le modèle numérique cherche à simuler l'évolution des pressions partielles des composés gazeux formés lors de la pyrolyse, vapeur d'eau et gaz de pyrolyse, sous la forme d'une phase homogène (Figure 4.18).



**Figure 4.18.** Pression partielle simulée et intensité du signal mesurée par spectroscopie de masse de (a) l'eau et (b) des gaz de pyrolyse en fonction de la température pour une rampe de chauffe de 10 K.min<sup>-1</sup>.

Expérimentalement, les pics de courant ionique correspondant à  $m/Z = 18$  sont observés à des températures de 397, 526 et 688 K. Seul le pic à 397 K, aussi présent sur la simulation numérique, peut directement être attribué à l'eau présente dans le composite tandis que le courant ionique mesuré à plus haute température est associé aux molécules d'eau libérées lors des condensations et déshydratation successives survenant lors de la carbonisation. Enfin, le pic correspondant à la production simulée de gaz de pyrolyse est observé à environ 688 K, ce qui correspond notamment au pic d'intensité de courant ionique associé au  $\text{CO}_2$  ( $m/Z = 44$ ).

Ainsi, l'évolution de la production de gaz avec la température calculée par le modèle est en accord avec l'évolution des intensités de courant ionique mesurées par ATG-Masse.

En prenant en compte les différents paramètres corrélés expérimentalement, le modèle développé peut être validé et utilisé comme première approche pour simuler le comportement des composites acrylates-tanins pendant la pyrolyse.

### IV/ 4.3. Etudes paramétriques

Certains paramètres d'entrée du modèle ayant été obtenus par ajustement des simulations aux évolutions expérimentales, une étude paramétrique de ces propriétés est réalisée afin de déterminer leurs effets sur les résultats de simulation. Ensuite, afin de renforcer l'utilisation du modèle numérique en tant qu'outil d'optimisation des procédés, une étude des effets des caractéristiques de la pièce 3D à pyrolyser et du programme de pyrolyse sera réalisée.

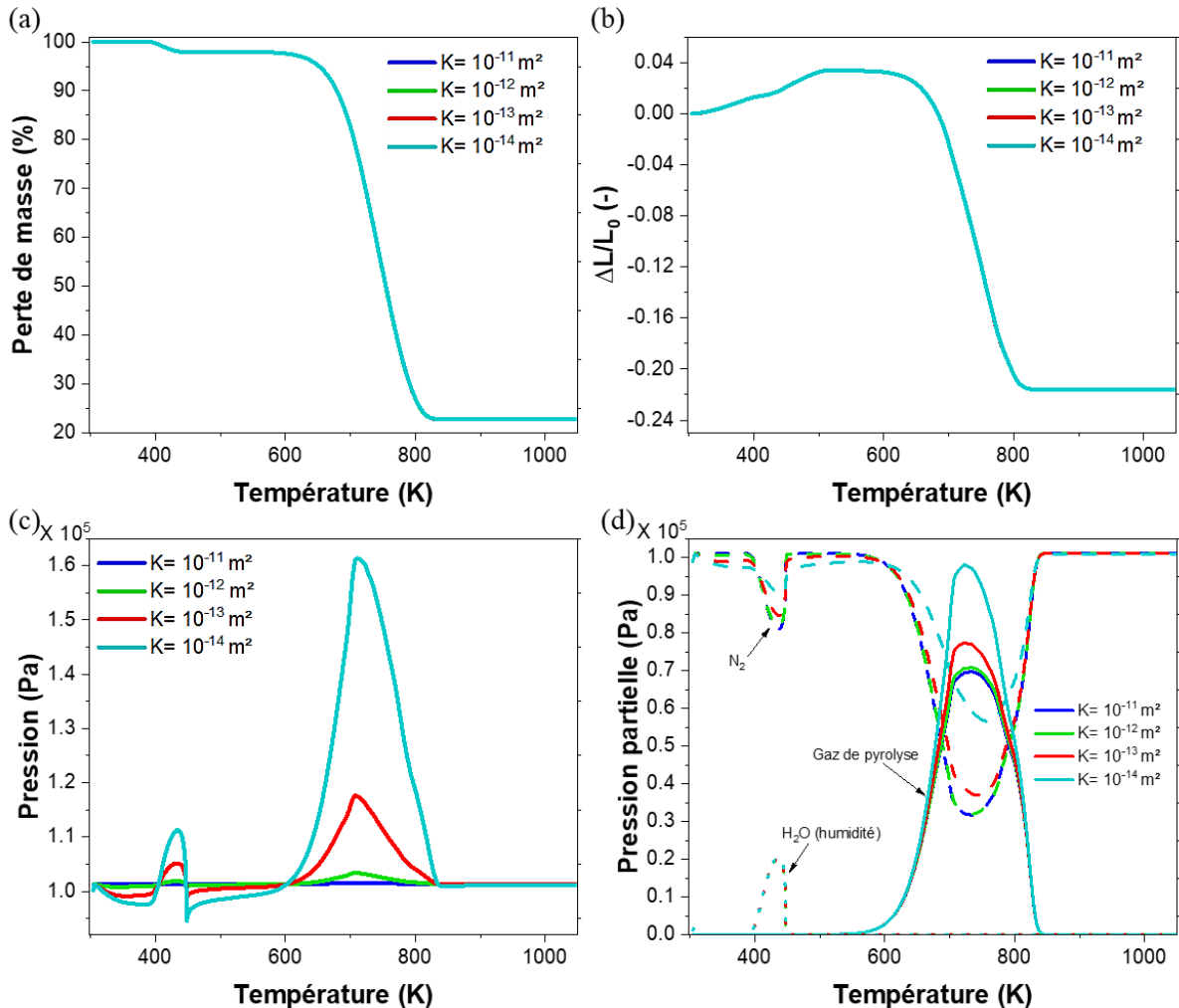
#### IV/ 4.3.1. Paramètres du modèle (rampe à $15 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ )

##### IV/ 4.3.1.1. Perméabilité

Pour étudier l'importance du transfert de masse des gaz à l'intérieur du composite puis à l'intérieur de la matrice carbonée poreuse, l'effet de la perméabilité du carbone a été examiné. La simulation utilisée pour la validation du modèle ( $K = 10^{-12} \text{ m}^2$ ) vise à décrire un matériau carboné moyennement perméable.

Comme les gaz ont peu d'importance sur l'influence de la distribution de la température, la variation de la perméabilité n'influence pas notablement la perte de masse ou le retrait simulé (Figure 4.19a et b). Cependant, lorsque la perméabilité diminue ( $K = 10^{-13}$ - $10^{-14} \text{ m}^2$ ), des pressions élevées sont observées dans la région d'évaporation et de carbonisation (Figure 4.18c et d). En dessous de 473 K, l'augmentation significative de la pression de  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  pour  $K = 10^{-11} \text{ m}^2$  à  $1.11 \times 10^5 \text{ Pa}$  pour  $K = 10^{-14} \text{ m}^2$ , est due à la limitation de la diffusion de l'eau changeant de phase.

L'augmentation particulièrement notable de la pression à 723 K (pour le pic de gaz de pyrolyse avec des valeurs jusqu'à  $1.614 \times 10^5$  Pa) observée pour ces faibles perméabilités et liée à l'accumulation de la quantité de gaz dans la structure carbonée conduirait certainement à des fissures importantes dans la structure.



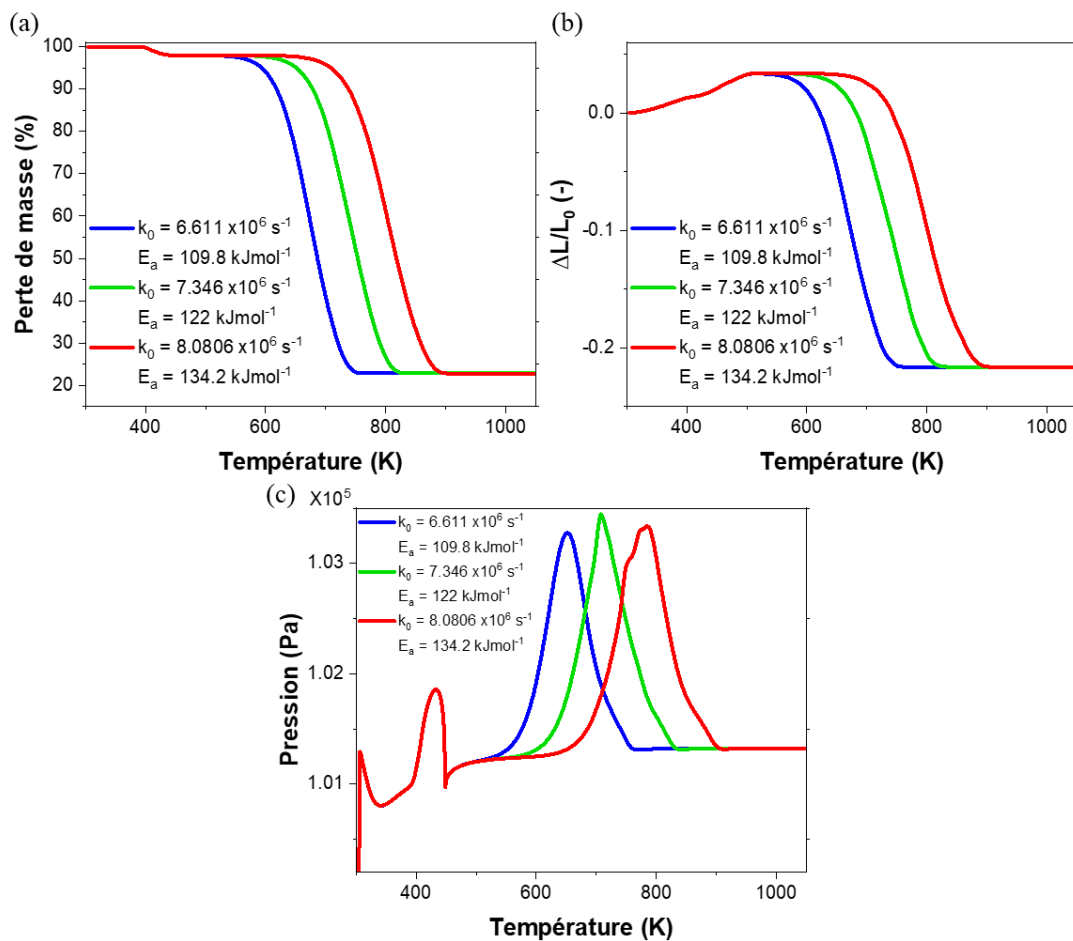
**Figure 4.19.** Evolution simulée de (a) la perte de masse, (b) du retrait linéaire, (c) de la pression totale et (d) de la pression partielle de chaque gaz, pour différentes valeurs de perméabilité du matériau carboné.

#### IV/ 4.3.1.2. Paramètres cinétiques

Les effets de la cinétique de la réaction de pyrolyse ont été étudiés en faisant varier le facteur pré-exponentiel ( $k_0$ ,  $\text{s}^{-1}$ ) et l'énergie d'activation ( $E_a$ ,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Les paramètres cinétiques étant liés par l'effet de compensation (relation linéaire entre le logarithme du facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation), ces deux paramètres doivent être modifiés simultanément.<sup>[73]</sup>

La variation de ces paramètres de plus ou moins 10 % a entraîné une légère modification du profil et des températures associées à la perte de masse et au retrait linéaire lors de la pyrolyse (Figure 4.20a). Toutefois, les propriétés simulées du carbone poreux (rendement à la pyrolyse et retrait linéaire) sont restées identiques pour des températures supérieures à 873 K.

En effet, en raison d'un apport d'énergie plus élevé nécessaire au démarrage de la réaction (et par conséquent, une température plus élevée), le couple de paramètres cinétiques ( $k_0 = 8.086 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ,  $E_a = 134.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) conduit à un écart d'environ 70 K avec le profil de perte de masse et de retrait sur l'étape de carbonisation obtenu par le couple ( $k_0 = 7.346 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ,  $E_a = 122 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (Figure 4.20b).



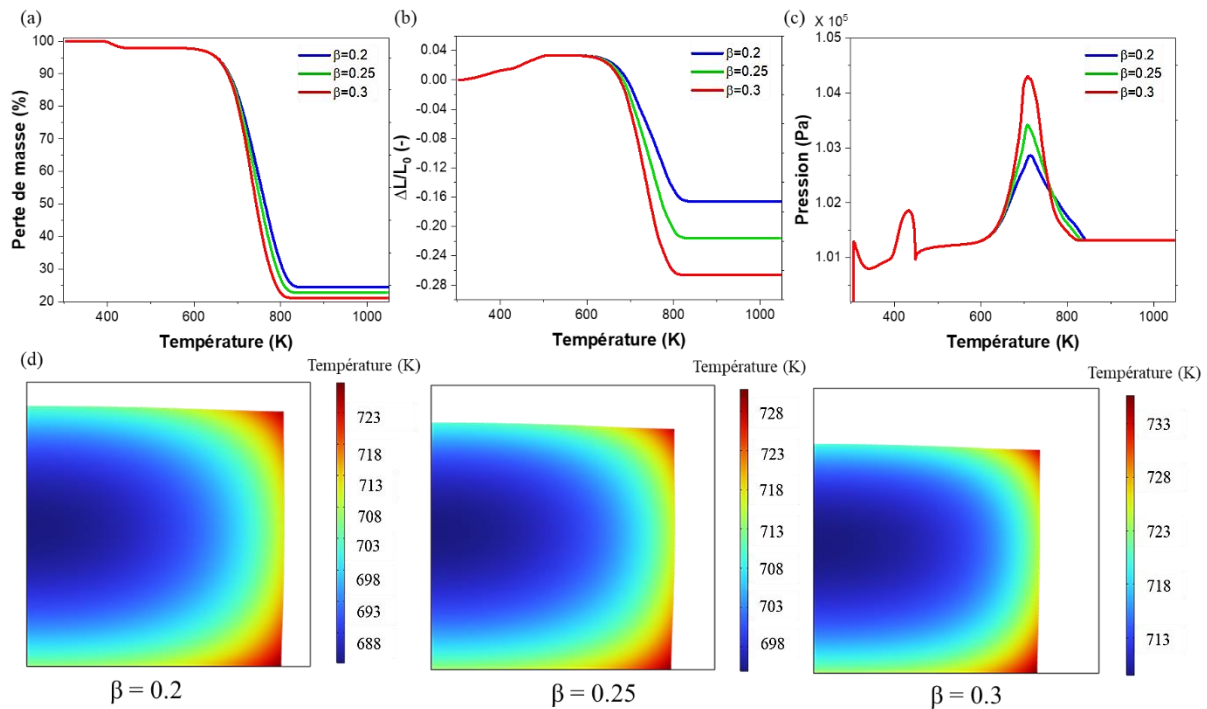
**Figure 4.20.** (a) Perte de masse, (b) retrait linéaire et (c) pression totale simulés pour différents couples de facteurs pré-exponentiel/énergie d'activation.

Comme les profils de perte de masse et les temps de séjour des gaz de pyrolyse dans les structures sont similaires pour les différents paramètres cinétiques, les pressions maximales estimées par la simulation restent proches avec des valeurs autour de  $1.033 \times 10^5 \text{ Pa}$ .



IV/ 4.3.1.3. Facteur de retrait linéaire ( $\beta$ )

Le retrait à la pyrolyse a été modélisé par un déplacement linéaire en utilisant un facteur de retrait,  $\beta$ . La variation de ce facteur de 0.2 à 0.3 induit donc un effet majeur sur le comportement mécanique de la structure lors de la pyrolyse avec un retrait linéaire estimé entre 16 et 26 %. Cette augmentation du retrait s'accompagne d'une légère accélération de la perte de masse, observée par le changement de pente à des températures supérieures à 583 K et d'une diminution du rendement à la pyrolyse de 25 à 20 % (Figure 4.21a et b). En conséquence, la quantité de gaz formée lors de la pyrolyse augmente et le temps de résidence diminue (ce qui se traduit par un affinement des pics de pression associés à la carbonisation), conduisant à une augmentation notable de la pression interne à la structure poreuse (Figure 4.21c).



**Figure 4.21.** (a) Retrait linéaire, (b) perte de masse, (c) pression totale et (d) distribution de température à  $t=1823$ s pour différents coefficients de retrait.

Il est en effet connu qu'en raison d'une réduction de l'épaisseur de la structure (et du carbone constitutif), le transfert de chaleur à travers le solide augmente, ce qui influence la vitesse de réaction et le rendement des produits de la combustion.<sup>[48]</sup> Plus le facteur de retrait est important, plus la structure sera fine et meilleurs seront les transferts de chaleur, menant par conséquent à une pyrolyse plus rapide. Comme le montre la Figure 4.21d, pour une même durée de pyrolyse (1823 s), les gradients de température observés entre le cœur et la surface de la structure sont fortement influencés par le coefficient de retrait du matériau. Plus le coefficient est élevé, plus petite sera la structure et meilleurs seront les transferts de chaleur.

En conséquence, plus le coefficient de retrait est élevé, plus la température en surface de la structure est élevée (723 et 733 K pour  $\beta = 0.2$  et  $\beta = 0.3$ , respectivement) et la différence de température entre la surface et le cœur est réduite (seulement 20 K pour  $\beta = 0.3$  tandis que l'écart s'élève à 35 K pour  $\beta = 0.2$ ).

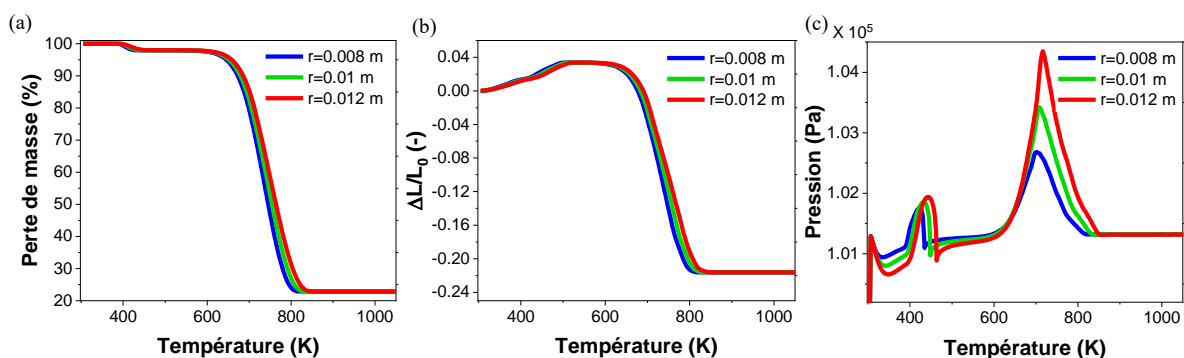
L'effet des différents paramètres du modèle sur le rendement en carbone, le retrait linéaire et la pression totale de gaz au sein de la structure lors de la pyrolyse a ainsi été évalué. Cette première approche permet une meilleure compréhension des mécanismes physiques mis en jeu et des paramètres contrôlant la pyrolyse.

Néanmoins, dans le cadre de l'utilisation du modèle numérique comme aide à l'optimisation du procédé, ces paramètres, étant intrinsèques au matériau, ne peuvent pas être modifiés expérimentalement. Ainsi, une étude paramétrique sur les caractéristiques du procédé (taille de la structure 3D et programme de pyrolyse), a été envisagée.

#### IV/ 4.3.2. Paramètres caractéristiques du procédé (rampe à $15 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ )

##### IV/ 4.3.2.1. Rayon du cylindre 3D

L'effet de l'épaisseur et de la taille de la structure imprimée en 3D sur le transfert de chaleur, de masse et sur la diffusion des gaz a été étudiée par la modélisation d'échantillons cylindriques de 8, 10 et 12 mm de rayon (Figure 4.22).



**Figure 4.22.** (a) Perte de masse, (b) retrait linéaire et (c) pression totale obtenus lors de la pyrolyse simulée de cylindres de 8, 10 et 12 mm de diamètre.

Comme attendu, le transfert de chaleur et la diffusion des gaz simulés numériquement sont plus efficaces pour la structure la plus fine par rapport aux cylindres de 10 et 12 mm de diamètre, ce qui se traduit par une perte de masse et un retrait légèrement plus rapide ainsi qu'à une pression de gaz plus faible tout au long de l'étape de pyrolyse (Figure 4.22).

En effet, pour les structures plus épaisses, les transferts de chaleur en surface sont plus rapides que les transferts au cœur de la structure. Ainsi, plus le matériau est épais, plus il faudra de temps pour que le cœur de l'architecture atteigne la température de pyrolyse, ce qui entraîne la formation d'un gradient de température important à travers la structure. En conséquence, les gaz de pyrolyse associés à la carbonisation sont libérés à des températures plus basses pour la structure de 8 mm de diamètre (700 K) que pour la structure de 12 mm de diamètre (716 K, Figure 4.22c).

#### IV/ 4.3.2.2. Programme de pyrolyse – ajout d'un palier isotherme

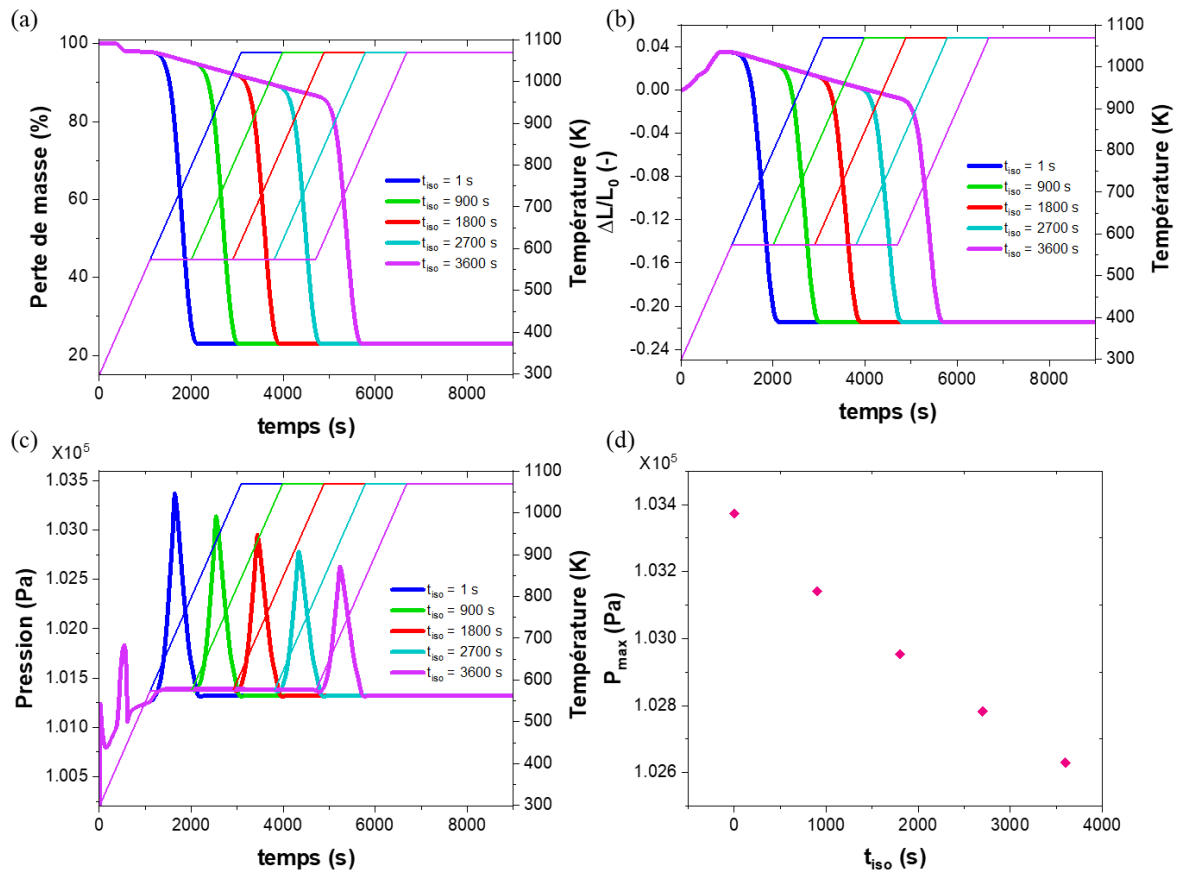
À travers les différentes études paramétriques, il a été montré que la température de pyrolyse et le temps de séjour du gaz au sein de la structure 3D ont un effet significatif sur la distribution et les propriétés des produits de pyrolyse. Ainsi, la modification du programme de pyrolyse par l'ajout d'un palier isotherme peut influencer de façon notable le transfert de chaleur et de masse pendant la carbonisation.

Les effets du programme de pyrolyse sur les propriétés de l'architecture 3D ont été examinés à travers deux approches. La première consiste à faire varier la durée d'une isotherme ( $t_{iso}$ , s) à 573 K (juste avant la dégradation du composite) tandis que la seconde approche cherche à évaluer l'effet de la température de cette isotherme ( $T_{iso}$ , K).

Comme indiqué par la faible pente associée à la perte de masse et au retrait linéaire, tout au long de l'isotherme, la modification du programme de pyrolyse simulé conduit à une perte de masse et à un retrait linéaire particulièrement modéré. Néanmoins, quelle que soit la durée de l'isotherme, la perte de masse et le retrait associés à l'étape de carbonisation présentent des pentes notablement plus importantes et toutes identiques (Figure 4.23 a et b).

L'ajout d'un palier isotherme à 573 K n'influence donc pas la vitesse de la perte de masse et du retrait linéaire associés à la carbonisation. Toutefois, il est intéressant de noter que la pression totale de gaz associée à l'étape de carbonisation diminue de  $1.034 \times 10^5$  à  $1.026 \times 10^5$  Pa avec l'augmentation de la durée de l'isotherme de 1 à 3600s (Figure 4.23c et d).

En effet, l'allongement du temps de séjour à 573 K permet une distribution plus homogène de la température, conduisant à une libération continue de l'eau et des petites molécules issues la dégradation des chaînes polymères (principalement composés aliphatiques et molécules de faible poids moléculaire).<sup>[74]</sup> Ainsi, à la température de carbonisation, la quantité de gaz formée par unité de temps est plus faible, ce qui entraîne une diminution de la pression totale.

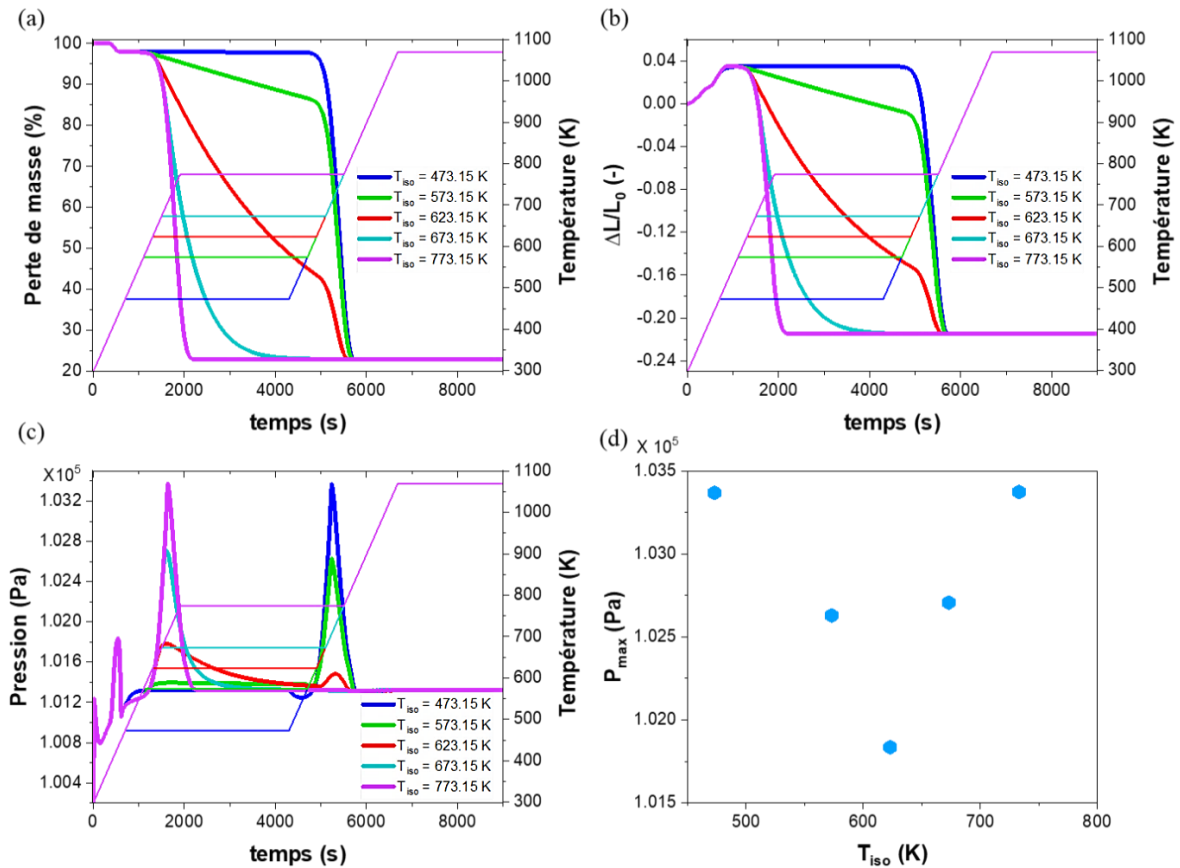


**Figure 4.23.** (a) Perte de masse, (b) retrait linéaire, (c) pression totale dans la structure composite en fonction du temps pour des programmes de pyrolyse simulés contenant des isothermes à 300 °C d’une durée de 1 à 3600 s. (d) Pression maximale en fonction de la durée de l’isotherme à 300 °C.

Le contrôle de la perte de masse et du retrait linéaire lors de la dégradation du composite est une étape essentielle pour éviter les déformations et éventuelles fissures du matériau induites par l’augmentation soudaine de la pression. Ce contrôle est d’autant plus décisif lorsqu’il est question de maintenir la géométrie d’architectures complexes.

Pour aller plus loin dans cette démarche, il est pertinent d’évaluer l’effet de la température de l’isotherme sur le contrôle de la perte de masse et des propriétés du carbone final (Figure 4.24). Il a été choisi de simuler des programmes de pyrolyse avec un palier isotherme de 3600 s à 473 K (avant la seconde région de perte de masse), 573 K (comme référence), 623 K (température intermédiaire), 673 K (pendant la carbonisation) et 773 K (en fin de carbonisation).

Les profils de perte de masse et de retrait observés lors de l’ajout d’une isotherme à 473 K ou à 773 K (Figure 4.24) sont identiques à ceux obtenus avec le programme de pyrolyse sans isotherme. À ces deux températures, la conversion de la résine en carbone est en effet très lente ou proche de la conversion finale. Ainsi, l’effet de ces isothermes sur la diffusion des espèces gazeuses, et par conséquent sur la pression, est particulièrement réduit.



**Figure 4.24.** (a) Perte de masse, (b) retrait linéaire, (c) pression totale dans la structure composite en fonction du temps pour des programmes de pyrolyse simulés contenant des isothermes d'une durée de 3600 s à des températures de 200 à 500 °C. (d) Pression maximale en fonction de la température de l'isotherme.

Au contraire, les isothermes à 573 et à 673 K, ont donné lieu à des profils de perte de masse et de retrait particulièrement différents des profils obtenus aux deux autres températures. En effet, un ralentissement significatif de la vitesse de la réaction, signalé par un changement de pente à la température de l'isotherme, a pu être observé.

Ce contrôle occasionne une diminution notable de la pression au sein de la structure lors de l'étape de carbonisation avec des valeurs réduites à  $1.026 \times 10^5$  Pa et  $1.027 \times 10^5$  Pa pour les isothermes à 573 et à 673 K, respectivement. (Figure 4.24d).

La pyrolyse simulée en présence d'une isotherme à 623 K (température correspondant au tout début de la dégradation de la résine) montre un profil de perte de masse et de retrait adoucis par rapport aux profils obtenus à 673 et 773 K. Dans cette simulation deux pics de basse pression peuvent être observés à 1640 s ( $T = 623$  K) et à 5400 s ( $T = 748$  K) (voir à nouveau Figure 4.24). Le premier pic, associé à la dépolymérisation du composite acrylates-tanins, est très large et donc peu intense. La pression maximale, estimée à  $1.018 \times 10^5$  Pa, reste particulièrement faible par rapport aux autres simulations.

Enfin, en raison de l'importante perte de masse et de l'élimination de gaz observées au cours de l'isotherme, la pression associée à la carbonisation se retrouve réduite à  $1.015 \times 10^5$  Pa.

Ainsi, intégrer au programme de pyrolyse un palier isotherme d'une heure aux températures clés de la dégradation du matériau permet un meilleur contrôle de la conversion du matériau en carbone et une réduction significative du risque de fissuration. Ces conclusions, apportées par le modèle, ont aussi été observées expérimentalement lors de la pyrolyse de cubes pleins pour lesquels les fissures ont été sensiblement réduites. Cela a conduit à la modification du programme de pyrolyse utilisé dans le Chapitre 2.

#### **IV/ 4.4. Bilan**

Un modèle multiphysique bidimensionnel permettant de simuler la pyrolyse d'un composite acrylates-tanins imprimé en 3D a été mis en œuvre. La perte de masse, le retrait linéaire et la température de libération des gaz de pyrolyse, à différentes rampes de températures, ont été comparés aux données expérimentales obtenues par analyses thermogravimétriques, thermomécaniques et spectroscopie de masse réalisées dans les mêmes conditions. La corrélation simulation/ données expérimentales permet de valider cette première approche.

La perméabilité, les paramètres cinétiques et le coefficient de retrait se sont avérés être des paramètres multiphysiques clés. Une analyse des caractéristiques du procédé, notamment par la modification du programme de pyrolyse, indique qu'une isotherme de longue durée aux températures clés de décomposition, préférentiellement autour du début de la dégradation (ici 623 K), favorise une perte de masse plus lente et contrôlée, une meilleure libération des gaz pyrolytiques, et par conséquent une réduction de la pression interne, limitant les possibles fissures.

La forte interaction entre les réactions chimiques et les transferts de masse et de chaleur impliqués dans la pyrolyse souligne les difficultés de modélisation du traitement thermique des bio-composites, matériaux particulièrement complexes. Le perfectionnement du modèle par l'intégration d'un mécanisme multicomposants associé à des réactions secondaires permettra d'affiner les profils de conversion et de retrait des structures. Finalement, la modélisation du comportement à la pyrolyse de différentes architectures complexes (ajourées, longilignes, etc.), permettra de préciser les conditions optimales de pyrolyse afin de limiter la fissuration, mais aussi le gauchissement.

## IV/ 5. Conclusion

Deux modèles multiphysiques ont été développés pour simuler les deux principales étapes de la préparation de carbones 3D imprimés par stéréolithographie de résine acrylates-tanins : l'étape de photopolymérisation et l'étape de pyrolyse.

La description des phénomènes physiques considère tout d'abord un bilan matière sur les différentes espèces présentes dans le matériau initial et dans son environnement, permettant ainsi de suivre l'évolution des matériaux au cours de la réaction. Un bilan d'énergie permet de rendre compte de la contribution de chaque composant (polymérisation, changement d'état, diffusion, etc.). Dans le cas de la pyrolyse, ces équations sont complétées par l'établissement des différentes propriétés mécaniques et structurales.

Ces premières approches numériques, bien que simplifiées, se sont montrées cohérentes avec les données expérimentales et peuvent être utilisées comme outils de prédiction. Ils permettent une meilleure compréhension des différents phénomènes physico-chimiques et mécaniques mis en jeu lors de l'impression d'une pièce ou de sa pyrolyse ainsi que de leurs interactions.

Grâce aux études paramétriques simulant les effets des données de formulation (concentration en photoamorceur, coefficient d'extinction molaire d'une charge absorbante) ou du procédé (taille de l'architecture, programme de pyrolyse), les modèles multiphysiques permettent de compléter les données expérimentales et deviennent dès lors des outils d'aide à la décision pour l'optimisation des procédés, et par conséquent des matériaux.

## IV/ 6. Références

- [1] M. Peksen, in *Multiphysics Modelling* (Ed.: M. Peksen), Academic Press, **2018**, pp. 1–35.
- [2] C. DECKER, ‘Polymérisation sous rayonnement UV’, *Techniques de l’ingénieur Plastochimie et analyse physico-chimique 2000, base documentaire : TIB139DUO*.
- [3] C. Decker, ‘The use of UV irradiation in polymerization’, *Polymer International* **1998**, *45*, 133–141.
- [4] C. N. Bowman, C. J. Kloxin, ‘Toward an enhanced understanding and implementation of photopolymerization reactions’, *AIChE J.* **2008**, *54*, 2775–2795.
- [5] L. Flach, R. P. Chartoff, ‘A process model for nonisothermal photopolymerization with a laser light source. II: Behavior in the vicinity of a moving exposed region’, *Polym. Eng. Sci.* **1995**, *35*, 493–498.
- [6] L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, P. Lebaudy, ‘Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer: 1. Influence of photoinitiator concentration, temperature and light intensity’, *Polymer* **1997**, *38*, 6089–6096.
- [7] M. Lang, S. Hirner, F. Wiesbrock, P. Fuchs, ‘A Review on Modeling Cure Kinetics and Mechanisms of Photopolymerization’, *Polymers* **2022**, *14*, 2074.
- [8] M. F. Perry, G. W. Young, ‘A Mathematical Model for Photopolymerization From a Stationary Laser Light Source’, *Macromol. Theory Simul.* **2005**, *14*, 26–39.
- [9] Y. Tang, C. Henderson, J. Muzzy, D. W. Rosen, ‘Stereolithography cure modelling and simulation’, *IJMPT* **2004**, *21*, 255.
- [10] M. D. Goodner, C. N. Bowman, ‘Development of a comprehensive free radical photopolymerization model incorporating heat and mass transfer effects in thick films’, *Chemical Engineering Science* **2002**, *57*, 887–900.
- [11] L. Flach, R. P. Chartoff, ‘A process model for nonisothermal photopolymerization with a laser light source. I: Basic model development’, *Polymer Engineering & Science* **1995**, *35*, 483–492.
- [12] P. F. Jacobs, ‘Fundamentals of Stereolithography’ **1992**.
- [13] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, **1953**.
- [14] P. J. Flory, ‘The Mechanism of Vinyl Polymerizations’, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 241–253.
- [15] A. R. Shultz, M. G. Joshi, ‘Kinetics of photoinitiated free-radical polymerization’, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1984**, *22*, 1753–1771.
- [16] K. Gao, B. L. J. Ingenhut, A. P. A. Van de Ven, F. O. Valega Mackenzie, A. T. ten Cate, Lausanne, Switzerland, ‘Multiphysics modelling of photo-polymerization in stereolithography printing process and validation’, *Proceedings of the 2018 COMSOL Conference in Lausanne* **2018**, pp. 22–24.
- [17] M. D. Goodner, H. R. Lee, C. N. Bowman, ‘Method for Determining the Kinetic Parameters in Diffusion-Controlled Free-Radical Homopolymerizations’, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1247–1252.
- [18] K. S. Anseth, C. N. Bowman, ‘Reaction Diffusion Enhanced Termination in Polymerizations of Multifunctional Monomers’, *Polymer Reaction Engineering* **1993**, *1*, 499–520.



- [19] D. Pananakis, D. C. Watts, ‘Incorporation of the heating effect of the light source in a non-isothermal model of a visible-light-cured resin composite’, *Journal of Materials Science* **2000**, 35, 4589–4600.
- [20] D. J. Broer, G. N. Mol, G. Challa, ‘Temperature effects on the kinetics of photoinitiated polymerization of dimethacrylates’, *Polymer* **1991**, 32, 690–695.
- [21] Sartomer, ‘Technical Data Sheet - Speedcure BPO Phenyl bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide’ **2020**.
- [22] M. J. Assael, S. Botsios, K. Gialou, I. N. Metaxa, ‘Thermal Conductivity of Polymethyl Methacrylate (PMMA) and Borosilicate Crown Glass BK7’, *Int J Thermophys* **2005**, 26, 1595–1605.
- [23] ‘Cheméo’, can be found under <https://www.chemeo.com/>, (accè 07/2023).
- [24] DWS, ‘DIGITALWAX 028 User manual’ **2016**.
- [25] P. Blyweert, V. Nicolas, J. Macutkevic, V. Fierro, A. Celzard, ‘Tannin-based resins for 3D printing of porous carbon architectures’, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**.
- [26] B. O’Shaughnessy, J. Yu, ‘Autoacceleration in Free Radical Polymerization. 1. Conversion’, *Macromolecules* **1994**, 27, 5067–5078.
- [27] F. R. Wight, ‘Oxygen inhibition of acrylic photopolymerization’, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1978**, 16, 121–127.
- [28] J. H. Lee, R. K. Prud’homme, I. A. Aksay, ‘Cure depth in photopolymerization: Experiments and theory’, *J. Mater. Res.* **2001**, 16, 3536–3544.
- [29] I. V. Khudyakov, ‘Post-Polymerization’, *Radtech report* **2010**, 47–52.
- [30] F. Petko, A. Świeży, J. Ortyl, ‘Photoinitiating systems and kinetics of frontal photopolymerization processes – the prospects for efficient preparation of composites and thick 3D structures’, *Polymer Chemistry* **2021**, 12, 4593–4612.
- [31] S. S. HUR, J. R. YOUN, ‘Thermal deformation of a photo-cured polymer for the analysis of stereolithography’, *Polym.-plast. technol. eng. (Softcover ed.)* **2000**, 39, 651–666.
- [32] S. Westbeek, J. A. W. van Dommelen, J. J. C. Remmers, M. G. D. Geers, ‘Multiphysical modeling of the photopolymerization process for additive manufacturing of ceramics’, *European Journal of Mechanics - A/Solids* **2018**, 71, 210–223.
- [33] T. Scherzer, U. Decker, ‘Kinetic investigations on the UV-induced photopolymerization of a diacrylate by time-resolved FTIR spectroscopy: the influence of photoinitiator concentration, light intensity and temperature’, *Radiation Physics and Chemistry* **1999**, 55, 615–619.
- [34] Z. Doğruyol, N. Arsu, S. K. Doğruyol, Ö. Pekcan, ‘Producing critical exponents from gelation for various photoinitiator concentrations; a photo differential scanning calorimetric study’, *Progress in Organic Coatings* **2012**, 74, 181–185.
- [35] S. Jin, E. Kareliussen, C.-M. Cheng, Florida, USA, Photoinitiator Effect on Depth of Cure in Visible Light Cure Polymerization, *Radtech* **2020**.
- [36] T. J. White, L. V. Natarajan, T. J. Bunning, C. Allan Guymon, ‘Contribution of monomer functionality and additives to polymerization kinetics and liquid crystal phase separation in acrylate-based polymer-dispersed liquid crystals (PDLCs)’, *Liquid Crystals* **2007**, 34, 1377–1385.
- [37] K. Wang, B. Li, K. Ni, B. Li, Z. Wang, ‘Optimal photoinitiator concentration for light-cured dental resins’, *Polymer Testing* **2021**, 94, 107039.

- [38] ‘Validation de l’isotropie en impression 3D SLA’, can be found under <https://formlabs.com/fr/blog/validation-isotropie-en-impression-3d-sla/>, (accès 07/2023).
- [39] M. Chen, M. Zhong, J. A. Johnson, ‘Light-Controlled Radical Polymerization: Mechanisms, Methods, and Applications’, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10167–10211.
- [40] Autodesk, ‘Standard Clear Prototyping Resin (PR48)’ **2015**.
- [41] K. Kwiatkowski, B. Górecki, J. Korotko, W. Gryglas, M. Dudyński, K. Bajer, ‘Numerical Modeling of Biomass Pyrolysis—Heat and Mass Transport Models’, *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications* **2013**, *64*, 216–234.
- [42] S. Solanki, B. Baruah, P. Tiwari, ‘Modeling and simulation of wood pyrolysis process using COMSOL Multiphysics’, *Bioresource Technology Reports* **2022**, *17*, 100941.
- [43] D. Kardaś, P. Hercel, I. Wardach-Święcicka, S. Polesek-Karczewska, ‘On the kinetic rate of biomass particle decomposition - Experimental and numerical analysis’, *Energy* **2021**, *219*, 119575.
- [44] K. Wang, H. Zhang, S. Chu, Z. Zha, ‘Pyrolysis of single large biomass particle: Simulation and experiments’, *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2021**, *29*, 375–382.
- [45] B. M. Wagenaar, W. Prins, W. P. M. van Swaaij, ‘Flash pyrolysis kinetics of pine wood’, *Fuel Processing Technology* **1993**, *36*, 291–298.
- [46] S. S. Alves, J. L. Figueiredo, ‘Kinetics of cellulose pyrolysis modelled by three consecutive first-order reactions’, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1989**, *17*, 37–46.
- [47] J. J. M. Orfão, F. J. A. Antunes, J. L. Figueiredo, ‘Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model’, *Fuel* **1999**, *78*, 349–358.
- [48] C. Di Blasi, ‘Heat, momentum and mass transport through a shrinking biomass particle exposed to thermal radiation’, *Chemical Engineering Science* **1996**, *51*, 1121–1132.
- [49] B. Cardenas-Benitez, C. Eschenbaum, D. Mager, J. G. Korvink, M. J. Madou, U. Lemmer, I. D. Leon, S. O. Martinez-Chapa, ‘Pyrolysis-induced shrinking of three-dimensional structures fabricated by two-photon polymerization: experiment and theoretical model’, *Microsyst Nanoeng* **2019**, *5*, 38.
- [50] P. Ghodke, R. N. Mandapati, ‘Kinetic Modeling of Indian Rice Husk Pyrolysis’, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **2018**, *16*, DOI 10.1515/ijcre-2017-0048.
- [51] A. Chairat, Z. Duan, O. Fiquet, C. Ablitzer, L. Cassayre, H. Vergnes, P. Floquet, X. Joulia, in *Computer Aided Chemical Engineering*, Elsevier, 2017, pp. 343–348.
- [52] C. Di Blasi, ‘Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis’, *Progress in Energy and Combustion Science* **2008**, *34*, 47–90.
- [53] T. Rogaume, ‘Thermal decomposition and pyrolysis of solid fuels: Objectives, challenges and modelling’, *Fire Safety Journal* **2019**, *106*, 177–188.
- [54] A. K. Datta, ‘Porous media approaches to studying simultaneous heat and mass transfer in food processes. I: Problem formulations’, *Journal of Food Engineering* **2007**, *80*, 80–95.
- [55] M. I. H. Khan, C. P. Batuwatta-Gamage, M. A. Karim, Y. Gu, ‘Fundamental Understanding of Heat and Mass Transfer Processes for Physics-Informed Machine Learning-Based Drying Modelling’, *Energies* **2022**, *15*, 9347.
- [56] W. Chao-Yang, C. Beckermann, ‘A two-phase mixture model of liquid-gas flow and heat transfer in capillary porous media—I. Formulation’, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **1993**, *36*, 2747–2758.

- [57] V. Nicolas, F. Vanin, D. Grenier, T. Lucas, C. Doursat, D. Flick, ‘Modeling bread baking with focus on overall deformation and local porosity evolution’, *AIChE Journal* **2016**, *62*, 3847–3863.
- [58] L. J. Gibson, M. F. Ashby, Eds. , in *Cellular Solids: Structure and Properties*, Cambridge University Press, Cambridge, **1997**, pp. 283–308.
- [59] B. Miljkovic, B. Nikolovski, D. Mitrović, J. Janevski, ‘Modeling for Pyrolysis of Solid Biomass’, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* **2020**, *64*, 192–204.
- [60] H. Zhong, Q. Xiong, Y. Zhu, S. Liang, J. Zhang, B. Niu, X. Zhang, ‘CFD modeling of the effects of particle shrinkage and intra-particle heat conduction on biomass fast pyrolysis’, *Renewable Energy* **2019**, *141*, 236–245.
- [61] F. Zhu, K. Li, in *2010 Third International Conference on Information and Computing*, **2010**, pp. 139–142.
- [62] A. Szczurek, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, ‘Emulsion-templated porous carbon monoliths derived from tannins’, *Carbon* **2014**, *74*, 352–362.
- [63] W. M. Haynes, Ed. , *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, **2016**.
- [64] J. Wen, in *Physical Properties of Polymers Handbook* (Ed.: J.E. Mark), Springer, New York, NY, **2007**, pp. 145–154.
- [65] A. Shitzer, ‘Wind-chill-equivalent temperatures: regarding the impact due to the variability of the environmental convective heat transfer coefficient’, *Int J Biometeorol* **2006**, *50*, 224–232.
- [66] M. Letellier, S. Ghaffari Mosanenzadeh, H. Naguib, V. Fierro, A. Celzard, ‘Acoustic properties of model cellular vitreous carbon foams’, *Carbon* **2017**, *119*, 241–250.
- [67] F. Bertini, G. Audisio, V. V. Zuev, ‘Investigation on the thermal degradation of poly-n-alkyl acrylates and poly-n-alkyl methacrylates (C1–C12)’, *Polymer Degradation and Stability* **2005**, *89*, 233–239.
- [68] P. K. Johnston, E. Doyle, R. A. Orzel, ‘Acrylics: A Literature Review of Thermal Decomposition Products and Toxicity’, *Journal of the American College of Toxicology* **1988**, *7*, 139–200.
- [69] Z. Kaczor, Z. Buliński, S. Werle, ‘Modelling approaches to waste biomass pyrolysis: a review’, *Renewable Energy* **2020**, *159*, 427–443.
- [70] E. Mészáros, G. Várhegyi, E. Jakab, B. Marosvölgyi, ‘Thermogravimetric and Reaction Kinetic Analysis of Biomass Samples from an Energy Plantation’, *Energy Fuels* **2004**, *18*, 497–507.
- [71] A. Bridgwater, in *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering* (Ed.: L. Rosendahl), Woodhead Publishing, **2013**, pp. 130–171.
- [72] M. Görling, M. Larsson, P. Alvfors, ‘Bio-methane via fast pyrolysis of biomass’, *Applied Energy* **2013**, *112*, 440–447.
- [73] L. Liu, Q.-X. Guo, ‘Isokinetic Relationship, Isoequilibrium Relationship, and Enthalpy–Entropy Compensation’, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 673–696.
- [74] J. Sun, F. He, Y. Pan, Z. Zhang, ‘Effects of pyrolysis temperature and residence time on physicochemical properties of different biochar types’, *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil & Plant Science* **2017**, *67*, 12–22



# Conclusion et perspectives



L'impression 3D de carbone, en tant que technologie émergente, fait face à de nombreux défis tels que l'obtention d'architectures carbonées complexes et fonctionnelles en un nombre réduit d'étapes, ou la combinaison entre haute technologie et approche durable. Le développement et l'application de matériaux carbonés architecturés dérivés de bioressources, objectif principal de cette thèse, tendent à apporter des éléments de réponse à ces défis majeurs. Les travaux ainsi menés ont donné des résultats originaux et prometteurs concernant la formulation de résines photosensibles biosourcées à base de tanins, leur impression par stéréolithographie et l'obtention d'architectures carbonées complexes dérivées de ces mêmes résines.

L'étude approfondie des caractéristiques rhéologiques, chimiques et cinétiques des résines photosensibles acrylates-tanins obtenues à partir de monomères et d'oligomères acrylates (nommés PETA, CN154 CG et HDDA), d'un photoamorceur radicalaire (BAPO) et de particules de tanins condensés, précurseurs de carbone, dans des quantités comprises entre 0 et 30 % massique, ont permis de mettre en avant le rôle de photoinhibiteur des tanins condensés. En effet, par leur absorption à 405 nm, mais aussi, et surtout, grâce au phénomène de rougissement observé sous UV en présence d'oxygène, les tanins inhibent la réaction de polymérisation et limitent la pénétration de la lumière dans la résine. Ces phénomènes contribuent à l'amélioration des performances d'impression, nécessaire lors de la fabrication de systèmes complexes.

Les caractérisations des architectures carbonées obtenues à partir de ces résines composites ont souligné la forte dépendance des propriétés texturales et physiques à la quantité de tanins introduite dans la résine photosensible. Permettant à la fois d'augmenter le rendement à la pyrolyse (de 10 à 20 %) et de limiter le retrait et les distorsions à l'issue de la pyrolyse, l'ajout de tanins dans la résine acrylate participe aussi à la modulation des propriétés texturales et physiques. Essentiellement microporeux, ces carbones présentent des surfaces spécifiques faibles (inférieures à  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), pouvant toutefois être facilement développées par activation physique.

La relation entre la formulation de la résine photoactive acrylate et les propriétés texturales et physiques des carbones 3D a ensuite été évaluée par la réalisation d'un plan d'expériences. Les différentes combinaisons des trois composants acrylates pour une même quantité de tanins ont permis de mettre en avant que, pour des propriétés texturales similaires, les propriétés mécaniques des carbones 3D étaient influencées par la formulation de la résine photosensible

précurseur, et plus spécifiquement, par la quantité de diluant réactif (HDDA). L'analyse statistique s'est donc révélée être un outil de choix pour une meilleure compréhension des relations structures/propriétés et pour l'optimisation des paramètres de formulation des résines photosensibles.

Afin d'augmenter le rendement à la pyrolyse des résines biosourcées, mais aussi d'accroître la compatibilité entre les tanins condensés, hydrophiles, et la résine acrylate, hydrophobe, la synthèse verte de monomères aromatiques biosourcés (la vanilline méthacrylate et les tanins méthacrylates) a été réalisée. Grâce à une densité de réticulation plus importante, l'intégration de ces monomères à la résine photosensible a conduit à une augmentation significative de la température de transition vitreuse et à un rendement à la pyrolyse pouvant alors atteindre 27 %. Les caractérisations texturales ont révélé que l'ajout de ces monomères permet l'obtention de carbones plus denses, plus résistants (modules d'Young supérieurs à 300 MPa) et aux surfaces spécifiques particulièrement faibles, ce qui donne à ces matériaux un caractère de résistance à l'oxydation attrayant.

Ces différentes approches ont permis le développement d'une large gamme de matériaux carbonés dont les propriétés texturales et physiques peuvent être adaptées à différentes applications environnementales.

Il a, en effet, été montré que l'activation physique des carbones 3D offre la possibilité de préparer des matériaux architecturés appliqués en tant que catalyseur ou support catalytique pour la catalyse hétérogène en phase liquide, pour le traitement de polluants organiques et inorganiques, ou en phase gaz, pour la valorisation du CO<sub>2</sub>. Il a été constaté que, même si les propriétés texturales des monolithes carbonés n'étaient pas optimisées, les performances des catalyseurs suivaient les tendances observées lors d'études réalisées sur des charbons actifs aux différentes propriétés de chimie de surface. L'étude en phase liquide a confirmé que les structures carbonées poreuses facilitent l'élimination des polluants dans l'eau. Toutefois, un réseau mésoporeux développé ainsi qu'une surface basique tendent à favoriser les performances catalytiques dans le cas des réactions étudiées (ozonation de l'acide oxalique et réduction d'ions bromates).

Finalement, l'étude des architectures 3D en tant que support catalytique pour la méthanation du CO<sub>2</sub> a mis en avant le potentiel des structures en carbone biosourcé. Stables thermiquement et mécaniquement, les catalyseurs macrostructurés présentent des performances comparables à celles obtenues avec des lits de charbon actif.



Ces dernières peuvent encore être améliorées par une optimisation des propriétés texturales et l'utilisation de nouvelles architectures 3D favorisant les transferts de chaleur et de masse au sein du réacteur.

D'autre part, la conductivité électrique modérée des matériaux carbonés obtenus s'est montrée attrayante pour des applications de blindage électromagnétique. Malgré une absorption large bande et une efficacité de blindage de l'ordre de 22 dB, il a été constaté que la réponse aux ondes électromagnétiques de ces matériaux poreux reste dominée par la réflexion. Une étude approfondie des propriétés électromagnétiques à basses (20 Hz-1 MHz) et hautes fréquences (24.6-40 GHz) de composites carbone-titanate de baryum a montré que la présence de matériau diélectrique améliore l'absorption des structures composites 3D seulement pour de hauts taux de charges (46 % massique).

L'étude des propriétés de blindage électromagnétique de carbones 3D a ensuite été prolongée par le développement de métasurfaces et métamatériaux globulaires carbone-matériau ferromagnétique (poudre de fer, nickel ou cobalt) à partir d'une résine commerciale. Une concentration modérée en nanoparticules de fer (2 % massique) ou de cobalt (nanoparticules intégrées par traitement hydrothermal) au sein des composites, semble favoriser la dissipation des ondes incidentes par absorption tandis qu'une grande quantité de nanoparticules ou la présence d'un revêtement métallique d'une épaisseur supérieure à la profondeur de peau favorise la réflexion des ondes incidentes. Prometteurs, ces matériaux justifient la poursuite d'études détaillées des mécanismes d'atténuation des ondes mis en jeu ainsi que l'optimisation de leurs propriétés par l'utilisation combinée, par exemple, de matériaux ferromagnétiques et diélectriques.

Finalement, les phénomènes physiques clés impliqués dans la préparation des structures carbonées lors des étapes d'impression et de pyrolyse ont pu être analysés par une approche de modélisation multiphysique. La modélisation numérique de l'impression par stéréolithographie et une étude paramétrique ciblant l'influence d'espèces absorbantes sur la polymérisation des résines photosensibles ont permis de souligner l'effet bénéfique de ces espèces (pouvant être des tanins ou des charges carbonées) sur la réduction de la température simulée au sein du matériau à l'issue de la polymérisation, mais aussi sur l'augmentation de la précision d'impression.

De même, la simulation de l'étape de pyrolyse d'une architecture acrylates-tanins a fait ressortir les nombreuses interactions entre les réactions chimiques et les transferts de masse et de chaleur impliqués dans le procédé. Il a été constaté que les paramètres intrinsèques au matériau, tels que sa perméabilité et son coefficient de retrait à la pyrolyse, les paramètres de la cinétique de réaction, ainsi que les paramètres du procédé tels que la taille du matériau à pyrolyser et le programme de pyrolyse, influencent de façon majeure le comportement à la pyrolyse des architectures 3D acrylates-tanins et les propriétés des carbones qui en dérivent.

Si les premières versions de ces modèles ne permettent pas d'accéder à une prédiction totalement fidèle des propriétés des structures obtenues, elles posent des bases satisfaisantes pour de premières études paramétriques et en tant qu'outil d'aide à l'optimisation des paramètres des procédés d'impression et de pyrolyse. Ainsi, de nombreuses améliorations pourront encore jaloner le développement de ces deux modèles.

Les études menées lors de ces travaux de thèse ont ainsi contribué aux recherches actuelles sur les carbones 3D, par l'évaluation et la compréhension des relations formulation-structure-performances de matériaux biosourcés adaptables. Toutefois, même si de nombreux résultats ont été mis en avant dans nos travaux, le potentiel des carbones 3D obtenus par stéréolithographie de résines biosourcées n'a été qu'effleuré.

En effet, de nombreuses voies peuvent encore être explorées afin d'ajuster, entre autres, les propriétés texturales de diverses architectures carbonées complexes pouvant être employées dans d'autres applications, dont l'évaporation solaire, pour laquelle de premiers résultats se sont montrés très prometteurs dans le cadre d'une autre thèse menée au laboratoire. Une approche de dopage des carbones 3D par l'introduction de précurseurs phosphorés, soufrés ou encore borés permettrait, de même, d'élargir les applications des matériaux architecturés à de nouveaux procédés catalytiques ou électrochimiques.

À plus long terme, le développement de nouvelles résines photosensibles, à partir d'autres monomères et d'oligomères dérivés de bioressources aromatiques comme l'eugénol, semble être indispensable.

Finalement, l'exploration d'autres techniques d'impression, telles que le DIW ou le Binder Jetting permettrait de s'affranchir, en partie, des contraintes intrinsèques à la SLA telle que la quantité maximale de tanins dans la résine, et d'étudier d'autres facettes des tanins de mimosa pour l'impression 3D de carbone.

# ANNEXES



# Annexe 1. Techniques de caractérisations



## A1/ 1. Rhéologie et granulométrie

### A1/ 1.1. Rhéologie – Mesures de viscosité

La rhéologie est l'étude des écoulements et des déformations d'un fluide. Les propriétés rhéologiques des fluides peuvent notamment être étudiées par la mesure de la viscosité.

La viscosité est la résistance à l'écoulement d'un fluide soumis à une contrainte tangentielle. Elle dépend de la nature physico-chimique du fluide et de la présence de particules ou d'objets en suspension. Selon la forme de la relation entre la contrainte et le taux de cisaillement (Figure A1.1), les fluides sont dits Newtoniens (relation linéaire) ou complexes (relation non-linéaire).<sup>[1]</sup>

#### ∅ Les fluides Newtoniens

La viscosité dynamique des systèmes Newtoniens est indépendante des forces extérieures qui agissent sur le fluide. Cette dernière est définie par :

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{A1.1})$$

où  $\tau$  désigne la contrainte de cisaillement (Pa),  $\eta$  la viscosité dynamique (Pa·s) et  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement (s<sup>-1</sup>).

#### ∅ Les fluides complexes

Les fluides non-Newtoniens sont des systèmes pour lesquels la relation contrainte/taux de cisaillement n'est plus linéaire. La viscosité est alors dite apparente. Plusieurs comportements peuvent décrire ces fluides complexes :

- **Systèmes rhéofluidifiants** (ou pseudo-plastiques) : du fait d'une réorganisation des entités composant le fluide, la viscosité apparente de ces fluides tend à diminuer avec la contrainte. C'est le comportement typique des suspensions diluées de polymères ou de particules. En effet, plus le cisaillement est important, plus les particules asymétriques s'orientent dans le sens de l'écoulement, ce qui conduit à une diminution des frottements internes.
- **Systèmes rhéoépaississants** : contrairement aux fluides rhéofluidifiants, les fluides rhéoépaississants voient leur viscosité apparente augmenter fortement avec la contrainte. C'est le cas typique des sables mouillés ou des suspensions très concentrées.

Les systèmes rhéofluidifiants et rhéoépaississants peuvent être modélisés par une loi de puissance dite d'Ostwald-De Waele :

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (\text{A1.2})$$

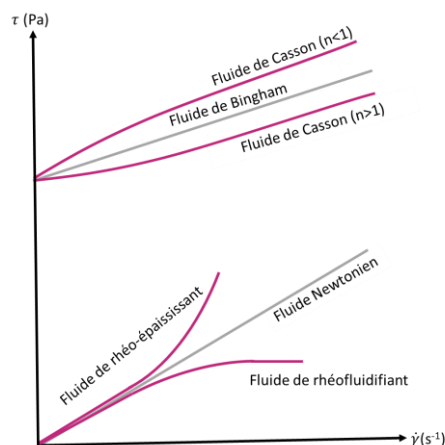
avec  $n$ , l'indice d'écoulement.

- **Systèmes à seuil** : les corps dits « plastiques » sont des fluides dont l'écoulement ne se produit qu'à partir d'une contrainte seuil,  $\tau_c$ .

$$\tau = \tau_c + k\dot{\gamma}^n \quad (\text{A1.3})$$

Ce comportement est généralement lié à l'existence d'une structure tridimensionnelle assez rigide au sein du fluide, nécessitant une force importante pour la rompre. Selon la modélisation, deux types de fluides se distinguent : fluides plastiques de Bingham, lorsque au-delà du seuil d'écoulement critique, le fluide se comporte comme un liquide Newtonien, et fluides de Casson ou d'Herschel-Bulkley, lorsque le fluide adopte un comportement rhéofluidifiant.

- **Systèmes thixotropes et rhéopectiques** : À cause des changements de structures non instantanés, les fluides thixotropes ont un écoulement dont les caractéristiques ne sont plus seulement dépendantes de la contrainte ou du taux de déformation, mais aussi du temps. Sous contrainte constante et au cours du temps, le fluide se déstructure et la viscosité apparente diminue (thixotropie) ou augmente (anti-thixotropie ou comportement rhéopectique). Inversement, laissé au repos, le fluide thixotrope se restructure.



**Figure A1.1** Représentation de rhéogrammes de différents comportements rhéologiques usuels.

Le comportement rhéologique des résines formulées durant cette thèse a été évalué à l'aide d'un viscosimètre Brookfield DVII+ PRO avec géométrie cône plan (CPE-51, gap de 0.013 mm) à température ambiante.



### A1/ 1.2. Distribution de taille de particules par diffraction laser

La diffraction laser est une technique de mesure globale et indirecte permettant de mesurer la distribution granulométrique de particules dont la taille peut varier de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs millimètres. Cette méthode repose sur la déviation d'un faisceau laser par un ensemble de particules suspendues dans un liquide ou dans un flux d'air : chaque particule diffracte la lumière selon un angle qui est fonction de sa taille.

La distribution de taille des particules (considérées comme étant des particules sphériques idéales) est calculée par application de la théorie de diffusion de la lumière de Fraunhofer (ou de Mie dans le cas de particules de tailles inférieures à 10  $\mu\text{m}$ ) aux images de diffraction alors obtenues. Représentée sous forme d'histogramme ou plus communément sous la forme d'une distribution en nombre (en surface ou en volume), les caractéristiques granulométriques et distribution de taille d'une population de particules sont généralement décrites par leur mode de distribution (unimodale ou plurimodale) et par leurs paramètres de dispersion :

- Le diamètre médian, généralement noté  $d_{50}$ , diamètre équivalent pour lequel la valeur de distribution cumulée est de 50 %.
- Les fractiles, principalement à 10 ( $d_{10}$ ) et 90 % ( $d_{90}$ ), dimensions de particules correspondant à des pourcentages cumulatifs déterminés.



**Figure A1.2.** Granulomètre à diffraction laser Mastersizer 3000 de Malvern.<sup>[2]</sup>

Un granulomètre à diffraction laser MALVERN Mastersizer 3000 (Figure A1.2) équipé d'un échantillonneur Aero S a été utilisé pour mesurer la distribution de taille des particules de tanins par voie sèche. Les mesures ont été réalisées trois fois (puis moyennées) sur un échantillon de tanins de mimosa préalablement séché à 100°C pendant quelques heures.

## A1/ 2. Caractérisations chimiques

### A1/ 2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

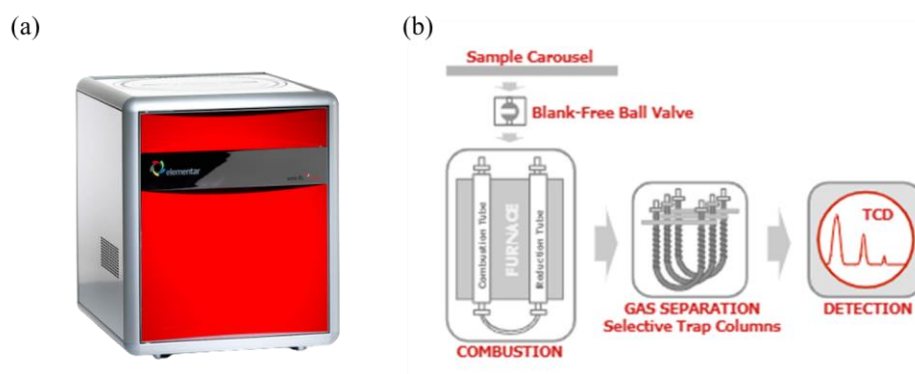
La spectroscopie infrarouge repose sur l'absorption de rayonnements infrarouges de groupements fonctionnels à des énergies de vibration spécifiques. L'interférogramme alors enregistré résulte, à la suite d'une transformée de Fourier, en un spectre donnant « l'empreinte » chimique caractéristique des molécules en présence. Cette technique, rapide et particulièrement simple à mettre œuvre, permet l'identification de substances inconnues (par identification de groupements fonctionnels et utilisation de bases de données), l'analyse qualitative d'une réaction (présence d'un composant, présence d'une nouvelle fonction, etc.) mais aussi des suivis de cinétique.<sup>[3]</sup>

L'acquisition des spectres FTIR a été réalisée avec un spectromètre Frontier 400 de Perkin Elmer ATR, en mode transmission entre 600 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Le suivi de la cinétique de polymérisation a été effectué par l'acquisition de spectres FTIR de l'échantillon d'intérêt après différents temps d'irradiation dans un four UV (405 nm, DWS, mesures à intervalles de 10 secondes entre 1 et 300 s) à température ambiante.

### A1/ 2.2. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire CHNS permet de déterminer la proportion d'atomes de carbone (C), d'hydrogène (H), d'azote (N) et de soufre (S) de matériaux organiques ou carbonés.

Les compositions « bulk » de nos matériaux ont été obtenus grâce à un analyseur élémentaire Vario EL Cube de chez Elementar (Figure A1.3).



**Figure A1.3.** (a) Analyseur élémentaire Vario EL Cube et (b) processus de mesure. [Adapté d'Elementar <sup>[4]</sup>]

Après avoir été préalablement séchée pour s'affranchir de toute trace résiduelle d'humidité, une quantité très précise de matériau (alors sous forme d'une poudre fine) est pesée et brûlée dans un four de combustion à des températures supérieures à 1200 °C. Les gaz et vapeurs issus de la combustion (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>) sont piégés et concentrés sur trois colonnes d'adsorption puis envoyés vers un détecteur à conductivité thermique (TCD) afin d'identifier les pourcentages massiques de C, H, N, et vers un détecteur IR pour la quantification de S. La quantité d'oxygène est généralement obtenue par différence. Il est toutefois possible de la mesurer directement à l'aide d'une autre colonne de combustion.

### **A1/ 2.3. Spectrométrie photoélectronique X**

La spectroscopie photoélectronique X (*X-ray Photoelectrons Spectroscopy* -XPS) est une méthode permettant l'analyse de la chimie de surface d'un matériau par la détermination de l'énergie de dissociation des différentes liaisons localisées sur la zone d'étude.

L'échantillon est bombardé par des rayons X monochromatiques, permettant, par la rupture de liaisons et par l'éjection des électrons engagés dans ces dernières, d'ioniser une partie des atomes présents à la surface de l'échantillon. La différence entre l'énergie cinétique des électrons ainsi éjectés et l'énergie du faisceau incident donne accès à l'énergie de la liaison rompue.

Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre *Kratos Axis Ultra HSA* équipé d'une source monochromatique Al (CEMUP, Porto). Le traitement des spectres par application d'un fond de type Shirley et la quantification des éléments ont été réalisés à l'aide du logiciel CasaXPS®. La déconvolution des pics des spectres de C1s, O1s et N1s ont été réalisés par ajustement de courbes gaussiennes lorentziennes selon la méthode des moindres carrés.

### **A1/ 2.4. Chromatographie**

#### **A1/ 2.4.1. Chromatographie haute performance en phase liquide (HPLC)**

La chromatographie en phase liquide est une technique analytique reposant sur la séparation, sous pression, d'analytes en fonction de l'affinité de chacun envers la phase stationnaire ou la phase mobile. Cette technique permet, après développement de méthodes, de purifier, identifier et quantifier un ou plusieurs composés présents dans l'échantillon.

La nature des phases stationnaire et mobile dépend de la nature et du nombre d'analytes à séparer.

Seront alors distinguées chromatographie d'adsorption (rétention par adsorption physique sur la phase stationnaire), chromatographie de partage en phase normale ou inverse (affinité selon la polarité), chromatographie ionique (affinité selon la charge ou interactions électrostatiques),<sup>[5]</sup> chromatographie chirale (séparation d'énantiomères) et chromatographie d'exclusion stérique (séparation par taille).

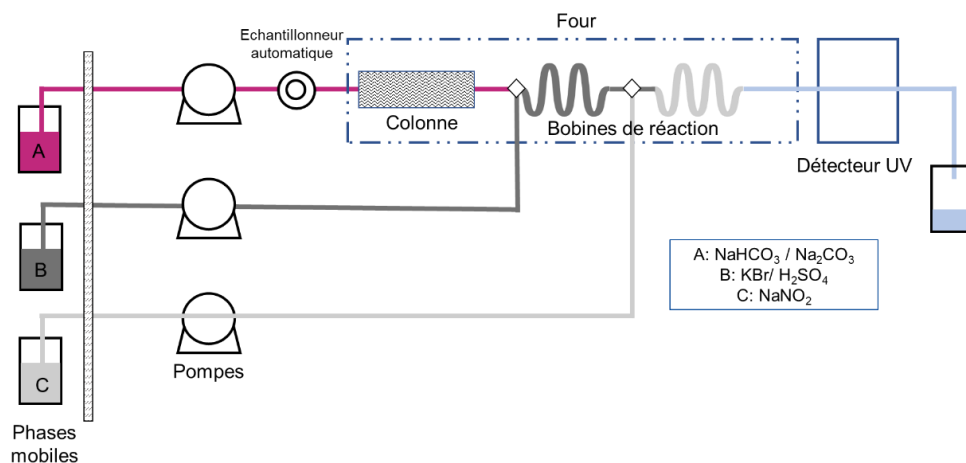
Dans le cadre du suivi cinétique de la dégradation de polluants modèles, l'analyse des différents composés est effectuée par chromatographie ionique.

#### ∅ Ozonation de l'acide oxalique<sup>[6]</sup>

L'analyse et la quantification de l'acide oxalique a été réalisé à l'aide d'une HPLC Hitachi Elite LaChrom équipée d'un détecteur UV-visible (détection à  $\lambda = 200$  nm) et d'une colonne Hitachi Alltech OA-2000. Une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5 mM) à un débit de  $0.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  a été utilisée comme phase mobile pour déterminer la concentration d'acide oxalique au cours du temps de réaction.

#### ∅ Réduction du bromate

La progression de la réduction du bromate a été suivie à l'aide d'un système d'analyse de bromate LC Shimadzu mesurant l'absorbance des ions ( $\lambda = 268$  nm) à l'aide d'une méthode de dérivation post-colonne appelée méthode de l'ion tribromure (Figure A1.4).<sup>[7]</sup> Une phase mobile de  $\text{NaHCO}_3$  (12 mM) -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.6 mM) est utilisée pour la séparation du bromate à un débit de  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Une solution de  $\text{KBr}$  (1.5 M) -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1M), à un débit de  $0.25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , et une solution de  $\text{NaNO}_2$  (1.2 mM) à un débit de  $0.35 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  sont utilisées pour les réactions post-colonne.



**Figure A1.4.** Schématisation du système d'analyse de bromate Shimadzu. [Adapté de <sup>[7]</sup>]

### A1/ 2.4.2. Chromatographie en phase gaz (GC)

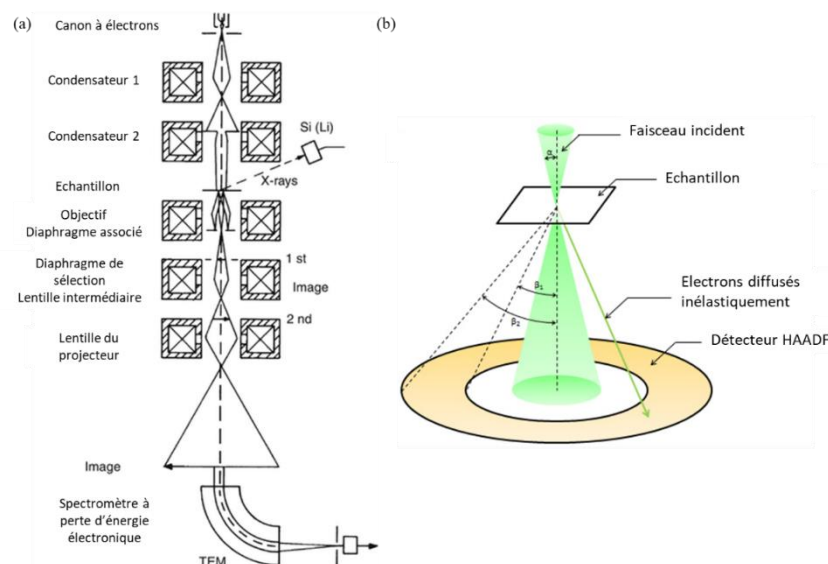
Comme la chromatographie en phase liquide, la chromatographie en phase gaz (GC) permet de séparer sur une phase stationnaire (liquide non volatil ou solide adsorbant), d'analyser et de quantifier les molécules d'un mélange gazeux.

Les produits de la réaction de méthanation du  $\text{CO}_2$  ont été séparés puis analysés à l'aide d'un chromatographe en ligne (GC 1000, DANI), équipé d'une colonne capillaire GS-CarbonPLOT et d'un détecteur à conductivité thermique (TCD). L'hélium est utilisé comme gaz vecteur et le  $\text{N}_2$  comme standard interne. Avant d'être injecté dans la GC, un condenseur Microactivity XS15 (PID Eng & Tech) retire l'eau formée comme sous-produit lors de la réaction.

## A1/ 3. Caractérisations structurales

### A1/ 3.1. Microscopie électronique en transmission

La structure ordonnée ou désordonnée des matériaux carbonés peut être observée par microscopie électronique en transmission (MET). Le principe du fonctionnement du MET, présenté en Figure A1.5a, repose sur l'interaction entre une lame mince du matériau étudié et un faisceau d'électron. Un système composé de lentilles électromagnétiques et de diaphragmes permet de condenser et focaliser les électrons émis par la source afin de reconstruire une image agrandie de la zone étudiée.<sup>[8]</sup>



**Figure A1.5.** Schéma de principe (a) du microscope électronique en transmission (MET) et (b) de la technique de microscopie électronique en transmission à balayage en champ sombre annulaire à angle élevé (HAADF).

Selon les informations recherchées, différentes techniques peuvent être employées (diffraction, EDX, etc.). L'une d'entre elle, la microscopie électronique en transmission à balayage en champ sombre annulaire à angle élevé (*High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy*, HAADF-STEM, Figure A1.5b), utilisée dans le cadre de l'étude de supports catalytiques carbonés, est une technique sensible aux variations de numéro atomique ( $Z$ ) des éléments présents dans l'échantillon. Des images dites « à contraste de  $Z$  » seront alors obtenues. En effet, en raison d'interactions électrostatiques plus importantes entre le noyau et le faisceau d'électrons, davantage d'électrons sont diffusés inélastiquement pour les éléments ayant un  $Z$  élevé. Le détecteur HAADF détecte ainsi un signal plus important en présence de ce type d'atomes, ce qui tend à les faire apparaître plus clairs sur l'image résultante.<sup>[9,10]</sup>

L'acquisition des images a été effectuée avec un JEM-ARM 200F Cold FEG TEM/STEM de JEOL sous 200 kV et utilisant une sonde d'aberration sphérique ainsi que des correcteurs d'image. Les différents échantillons ont été dispersés dans l'éthanol à l'aide d'un bain à ultrasons, après quoi une seule goutte de suspension a été déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de dentelle de carbone (200 mesh), puis laissée à sécher avant observation.

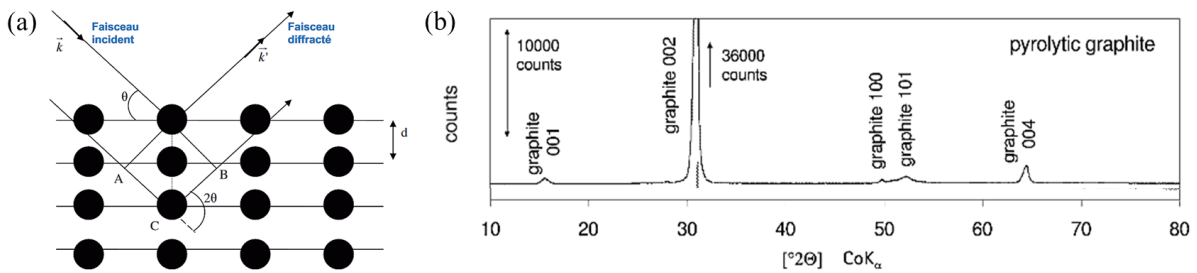
La microscopie TEM a été réalisée au Centre de Compétences Microscopie, Microsondes et Métallographie (CC 3M) de l'IJL par Jaafar GHANBAJA et Mélanie EMO.

### **A1/ 3.2. Diffraction des rayons X**

La Diffraction des rayons X (DRX) est une technique reposant sur les interactions des rayons X avec la structure atomique d'un matériau. Si ce dernier présente des récurrences périodiques (i.e. une structure cristalline) dont la distance caractéristique ( $d$ ) est du même ordre de grandeur (Å) que la longueur d'onde ( $\lambda$ ), la diffraction du rayon incident produit un motif d'interférence constructif suivant la loi de Bragg<sup>[11]</sup> (Figure A1.6):

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (\text{A1.4})$$

En faisant varier l'angle d'incidence  $\theta$ , différents pics d'intensité sont observés. Ils permettent, par identification du type et des espacements des plans du réseau, de déterminer la structure cristalline 3D de l'échantillon.



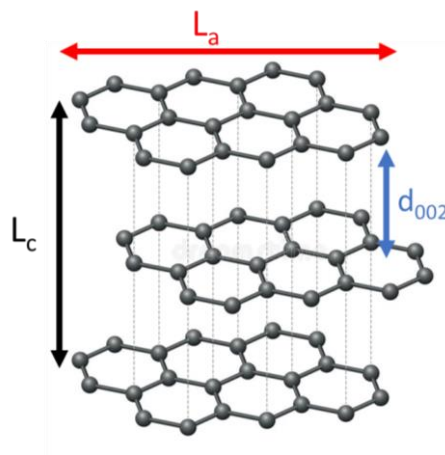
**Figure A1.6.** (a) Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés de la distance  $d$ . (b) Diffractogramme du graphite pyrolytique. [Adapté de <sup>[11]</sup> et <sup>[12]</sup>]

Dans le cas d'un système cristallin composé de carbone  $sp^2$ , la taille des domaines cohérents peut être calculée à partir des équations modifiées de Scherrer :

$$L_{a,XRD} = \frac{1.84\lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{A1.5})$$

$$L_{c,XRD} = \frac{0.91\lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{A1.6})$$

$L_a$  et  $L_c$  sont les longueurs caractéristiques des domaines cohérents suivant l'axe  $a$  et l'axe  $c$  (Figure A1.6), définies respectivement à partir des réflexions  $d_{002}$  et  $10\ell$  localisées pour  $2\theta=26^\circ$  et  $2\theta=42^\circ$ , respectivement dans le cas d'une anticathode en cuivre;  $\theta$  est l'angle de Bragg et  $B$  est la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) de la réflexion (Figure A1.7).



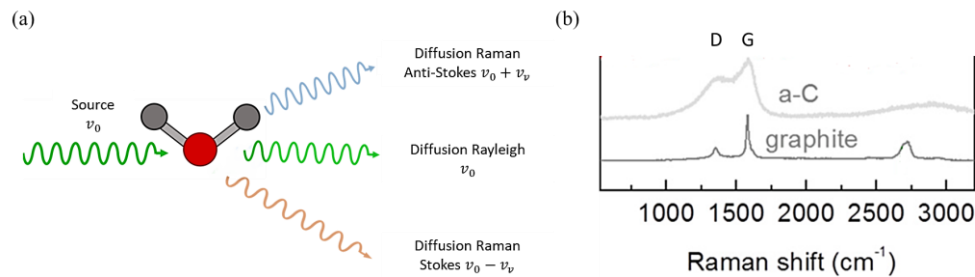
**Figure A1.7.** Distances caractéristiques d'une structure graphitique.

Les mesures de DRX ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre à poudre D8 Advance de Bruker dans une configuration Bragg-Brentano en réflexion. Ce dernier est équipé d'une source de rayon X avec anode en cuivre fonctionnant à 40 kV et 40 mA.

### A1/ 3.3. Spectroscopie Raman

Comme la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman permet d'accéder aux niveaux vibrationnels et rotationnels de molécules. Cette méthode optique repose sur l'irradiation d'une substance par une source monochromatique intense de fréquence  $\nu_0$  et l'analyse spectroscopique des raies diffusées. La diffusion peut se faire sans changement de fréquence (diffusion Rayleigh) ou par diffusion inélastique, donc avec changement de fréquence  $\nu_{RS} = \nu_0 \pm \nu_v$  (diffusion de Raman-Stokes ou anti-Stokes), où  $\nu_v$  représente la fréquence d'un mode de vibration de la molécule (Figure A1.8).<sup>[13]</sup>

C'est un outil essentiel pour la caractérisation des nanostructures et du degré de cristallinité du carbone. En effet, la forme des bandes et le rapport d'intensité entre la bande D (bande du diamant ou par extension de « défaut » dans les carbones  $sp^2$ , localisée à  $1350\text{ cm}^{-1}$ ) et la bande G (bande dite « du graphite », centrée autour de  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) permettent d'attester la présence de cristallites (carbone  $sp^2$ ) ou de carbone désordonné (carbone  $sp^3$ ), respectivement.



**Figure A1.8.** (a) Diffusion Rayleigh et diffusion Raman produite après interaction entre la source monochromatique et un matériau ; (b) Spectre Raman d'un graphite et d'un charbon actif.[Adapté de <sup>[14]</sup>]

À partir des spectres Raman obtenus avec un laser de longueur d'onde  $638\text{ nm}$  (rouge), il est aussi possible de déduire la taille des domaines cohérents à partir de la largeur à mi-hauteur de la bande G ( $WHM_G$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) selon l'équation (A1.7).<sup>[15]</sup> Cette dernière est valide pour des domaines cohérents inférieurs à  $10\text{ nm}$ , ce qui s'applique parfaitement aux carbones étudiés dans ce manuscrit

$$WHM_G = (68 \pm 4) - (5.2 \pm 0.5)L_{a,Raman} \quad (\text{A1.7})$$

Les spectres Raman ont été enregistrés avec un spectromètre XploRa de Horiba équipé d'un objectif longue-distance  $50\times$ . L'acquisition se fait à l'aide d'un réseau holographique à  $1200$  traits par mm et de lasers polarisés circulairement de longueurs d'onde  $532$  et  $638\text{ nm}$ , filtrés à  $10\%$  de leur énergie. Chaque spectre est obtenu par l'accumulation de deux scans dans la gamme  $200$  à  $3800\text{ cm}^{-1}$  puis est traité avec le logiciel Labspec 6 (Horiba) selon la méthode décrite par Mallet-Ladeira *et al.*<sup>[15]</sup>



## A1/ 4. Morphologie

### A1/ 4.1. Microscopie Electronique à Balayage

La morphologie des carbones imprimés (en surface et sur des zones de fractures) a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide de microscopes GeminiSEM 360 ou GeminiSEM560 de Zeiss (Figure A1.9), sans préparation préalable nécessaire.



**Figure A1.9.** GeminiSEM 560 de Zeiss.<sup>[16]</sup>

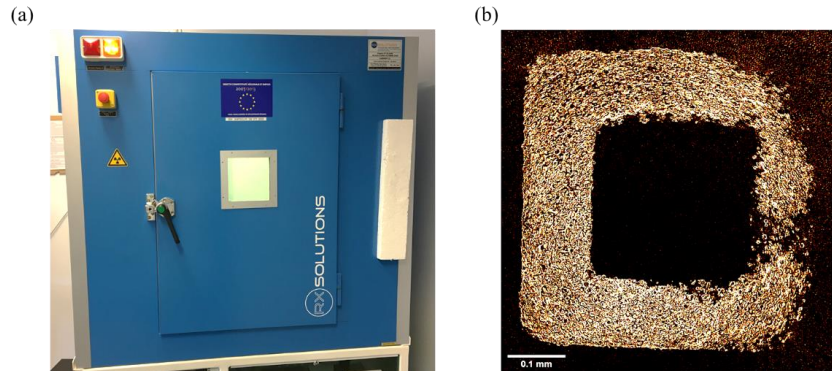
L'observation de certains échantillons a été couplée à de la spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX), permettant d'identifier les éléments présents en surface de l'échantillon. Cette technique repose sur l'analyse des rayons X caractéristiques générés par un échantillon irradié par un faisceau d'électrons (entre 0 et 20 keV).

L'acquisition des images a été effectuée au Centre de Compétences Microscopie, Microsondes et Métallographie (CC 3M) de l'IJL avec l'aide Christine GENDARME et Pauline HARAUX.

### A1/ 4.2. Tomographie aux rayons X

La tomographie aux rayons X est une technique de caractérisation tridimensionnelle non destructive. Un échantillon, placé sur une plateforme tournante, est traversé par des rayons X émis par une source. Ces derniers sont ensuite reçus par un détecteur CCD. L'énergie du faisceau transmis est atténuée par le coefficient d'absorption du matériau et par l'épaisseur traversée.

Ces informations sont converties numériquement en une projection en coupe de toutes les sections du volume étudié. Grâce à la rotation du matériau et à l'acquisition d'un grand nombre d'images, il est possible de réaliser une reconstruction 2D ou 3D du matériau étudié (Figure A1.10).



**Figure A1.10.** (a) Tomographe RX solution ; (b) Projection en coupe d'une architecture 3D poreuse.

L'acquisition des images a été effectuée au CRAN, site d'Epinal, par Julien LALLEMAND sur un Tomographe RX Solutions avec une résolution de 4  $\mu\text{m}$ . Les reconstructions ont été réalisées avec le logiciel ImageJ®.

## A1/ 5. Caractérisations texturales

Tout matériau solide contenant des cavités, canaux ou interstices peut être qualifié de poreux. Les pores jouent un rôle majeur dans les propriétés des matériaux carbonés, permettant par exemple une adsorption contrôlée de molécules. Sont généralement distingués les pores intra et interparticulaires, qu'ils soient ouverts ou fermés (*i.e.*, respectivement accessibles ou non à un gaz ou un liquide).

Les pores ont été classés par l'IUPAC<sup>[17]</sup> selon leur largeur, donnant ainsi un référentiel commun applicable à tout type de porosité :

- Micropores : < 2 nm
  - Parmi les micropores se distinguent les ultramicropores (<0.7 nm) et les supermicropores (0.7-2 nm)
- Mésopores : 2-50 nm
- Macropores : > 50 nm

Les carbones poreux issus de l'impression 3D sont des structures à porosité hiérarchique formée par les pores intrinsèques au matériau, dont ceux formés lors de la pyrolyse, et la porosité induite par l'architecture.

La porosité des carbones peut être étudiée par différentes méthodes comme la physisorption de gaz, la porosimétrie au mercure et la pycnométrie à l'hélium, techniques largement utilisées dans le présent travail.

Chaque méthode fournit des informations sur certains types de porosités (ouvertes ou fermées) dans une plage de diamètres donnée (de quelques centaines de microns à quelques centièmes de nanomètres). La physisorption de gaz et la porosimétrie au mercure renseignent sur la surface accessible, le volume des pores et la distribution de taille de ces derniers, tandis que la densité squelettique est déterminée par pycnométrie à l'hélium.

### **A1/ 5.1. Pycnométrie à l'hélium**

La pycnométrie à l'hélium est une technique employée pour déterminer la densité vraie, aussi appelée densité squelettique ( $\rho_s$ ), d'un matériau. L'hélium pouvant pénétrer dans tous les pores et espaces vides, une mesure précise du volume occupé par le squelette du matériau est possible. Comme la masse de matériau introduite est précisément connue, la densité peut être déduite.

Ces mesures ont été réalisées avec un Accupyc II 1340 de Micromeritics.

Le matériau est tout d'abord finement broyé, afin d'éviter les erreurs liées à une possible porosité fermée, puis séché à 105 °C pendant plusieurs heures. Une masse précise de poudre est ensuite placée dans un volume calibré (1 cm<sup>3</sup>), lui-même inséré dans une chambre de mesure. Après 10 cycles de purge, les modifications de pression d'hélium sont mesurées en continu et la densité squelettique est évaluée sur 30 à 50 cycles de compression/détente.

À partir de la densité squelettique et de la masse volumique,  $\rho_b$ , (déterminée à partir de mesures de la masse et du volume de trois échantillons), il est possible de calculer la porosité totale ( $\Phi$ ) du matériau, d'après telle que :

$$\Phi = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} \quad (\text{A1.8})$$

### A1/ 5.2. Porosimétrie au mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure est une méthode de caractérisation des pores dont le diamètre couvre les macropores et une grande partie des mésopores. Cette méthode repose sur l'intrusion de mercure, liquide non mouillant, dans les pores d'un solide soumis à des pressions croissantes de mercure (mesurées en continu). Le calcul de la distribution de tailles des pores des solides non compressibles aux pressions des mesures s'appuie sur l'équation de Washburn, décrivant le phénomène de dépression capillaire d'un liquide non mouillant dans un pore cylindrique de diamètre  $D$  (nm) :

$$D = - \left( \frac{1}{P} \right) 4\gamma \cos\varphi \quad (\text{A1.9})$$

où  $\gamma$  est la tension superficielle du mercure (485 mJ.m<sup>-2</sup>),  $\varphi$  est l'angle de contact entre le mercure et le matériau (généralement fixé à 140°) et  $P$  est la pression d'intrusion (MPa).

L'intrusion de mercure a été réalisée à l'aide d'un appareil AutoPore IV 9500 de Micromeritics comportant une chambre basse pression (0.001-0.24 MPa) et une chambre haute pression (0.245-414 MPa).

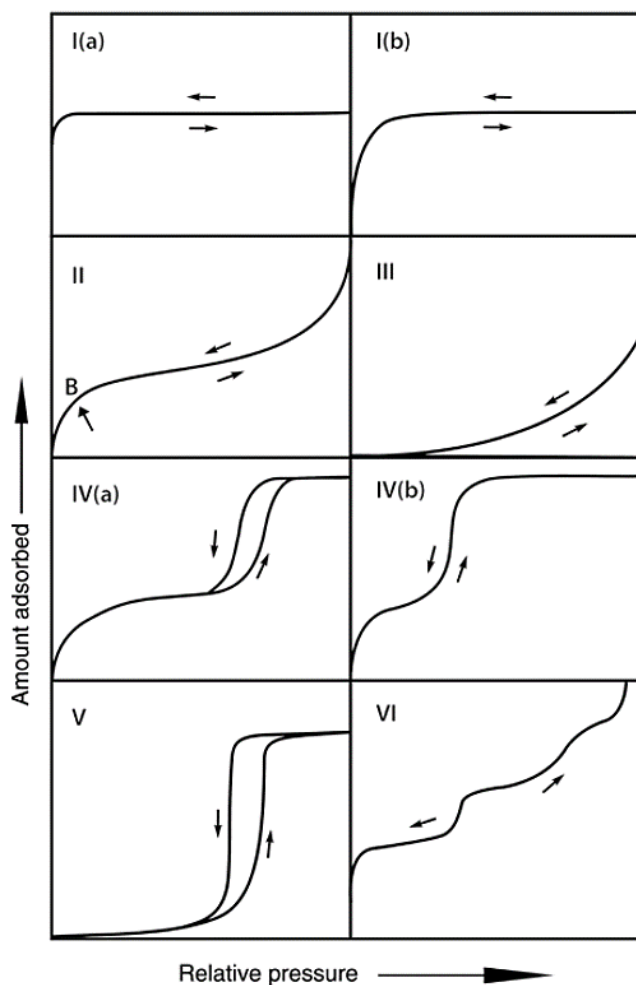
### A1/ 5.3. Physisorption des gaz

La physisorption des gaz est une technique analytique très largement répandue pour la caractérisation de la porosité des matériaux. Cette technique repose sur l'adsorption/désorption physique à basse température d'une molécule sonde gazeuse à la surface d'un solide. L'analyse de la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression relative ( $P/P^0$ ) à température constante (d'où le nom « isothermes » d'adsorption-désorption) permet d'accéder aux propriétés texturales du matériau étudié. La forme de ces isothermes donne, par exemple, des indices sur la nature de la porosité.<sup>[18]</sup> Ces isothermes ont été classées en six catégories par l'IUPAC<sup>[17]</sup> et sont représentées en Figure A1.11, et les texture poreuses correspondantes sont présentées en Table A1.1.

Pour les matériaux carbonés présentés dans ce manuscrit, les isothermes N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> (à -196 °C) ont été obtenus avec les dispositifs d'adsorption automatique 3Flex, ASAP 2020 de Micromeritics. Avant chaque mesure, les échantillons sont dégazés sous vide et à 110 °C pendant au moins 48h.

**Table A1.1.** Matériaux associés avec les différents isothermes d'adsorption-désorption, selon la classification IUPAC.<sup>[17]</sup>

<b>Isothermes d'adsorption-désorption</b>	
Type I	(a) Matériaux microporeux (taille de pores < 1 nm) (b) Matériaux avec des micropores plus larges et mésopores étroits (< 2.5 nm)
Type II	Matériaux non-poreux ou présentant des macropores
Type III	Matériaux non-poreux ou macroporeux avec de faibles interactions adsorbat-adsorbant
Type IV	(a) Matériaux mésoporeux (b) Matériaux mésoporeux avec des pores de taille < 4nm
Type V	Adsorption d'eau sur matériaux micro- ou mésoporeux hydrophobes
Type VI	Matériaux non-poreux à surface homogène

**Figure A1.11.** Classification IUPAC des isothermes d'adsorption.<sup>[17]</sup>

En appliquant la méthode BET aux isothermes d'adsorption N<sub>2</sub>, il est possible d'estimer l'aire spécifique du matériau ( $A_{\text{BET}}$ , m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) en appliquant aux isothermes l'équation BET linéarisée :

$$\frac{p}{n^a(p^0 - p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{(C - 1)}{n_m^a C} \cdot \frac{p}{p^0} \quad (\text{A1.10})$$

où  $n^a$  est la quantité de gaz adsorbée à la pression relative  $\frac{p}{p^0}$ ,  $n_m^a$  est la capacité de la monocouche, et  $C$ , est une constante positive dépendante de la forme de l'isotherme.

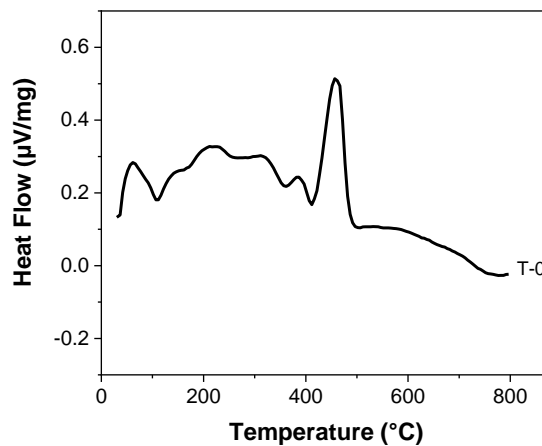
Cette méthode consiste à déterminer la capacité de la monocouche du matériau. Connaissant la section d'encombrement de la molécule de N<sub>2</sub> (généralement présumée à une valeur de 0.162 nm<sup>2</sup> à 77K), l'aire BET peut être calculée. Les valeurs de  $A_{\text{BET}}$  sont obtenues grâce au logiciel Microactive® de Micromeritics, en suivant les recommandations de l'IUPAC pour la sélection d'une plage de pression  $P/P^0$  valide (généralement entre 0.01 et 0.3)<sup>[19]</sup> pour l'application de la méthode à l'isotherme d'adsorption.

Néanmoins, en présence de nombreux micropores, la séparation de l'adsorption monocouche/multicouche devient plus difficile, conduisant à une plus grande incertitude sur l'aire spécifique.<sup>[20]</sup> Plusieurs théories de la fonctionnelle de la densité (DFT), prenant en compte la forme des pores et l'hétérogénéité de la surface, ont été développées pour contourner les limitations de la méthode BET et ainsi améliorer la précision de la description des pores en retraçant de manière continue les domaines micro- et mésoporeux.<sup>[21]</sup> Ainsi, la théorie de la fonctionnelle de la densité non localisée 2D pour les surfaces hétérogènes (2D-NLDFT HS) a été utilisée pour déterminer la distribution de taille de pores (PSD) du matériau par l'analyse simultanée des isothermes de N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> (logiciel SAIES® de Micromeritics).<sup>[22]</sup> À partir de ces données, il est possible d'obtenir une valeur bien plus précise de la surface spécifique des matériaux, du volume total de pores et du volume des pores associés à un type de porosité donnée (ultramicro-, supermicro- et mésopores).

## A1/ 6. Caractérisations thermiques

### A1/ 6.1. Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*) permet de mesurer le flux de chaleur associé à une réaction, un changement de phase ou à tout autre événement thermique d'un échantillon soumis à une rampe de température (Figure A1.12). Dans le cas des polymères, il est particulièrement intéressant d'extraire des thermogrammes DSC l'enthalpie de réticulation et la température de transition vitreuse ( $T_g$ ).



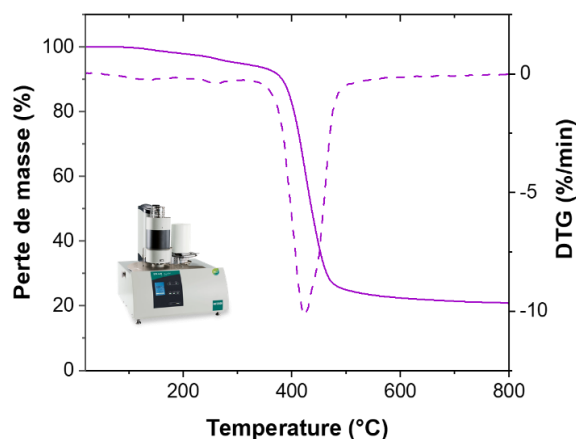
**Figure A1.12.** Thermogramme DSC typique d'une résine acrylate sous argon.

Les analyses DSC ont été effectuées conjointement aux analyses thermogravimétriques à l'aide d'une microbalance STA 449 F3 Jupiter de Netzsch avec un accessoire DSC.

### A1/ 6.2. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps et de la température dans une atmosphère contrôlée. De cette façon, il est possible d'évaluer l'humidité, la stabilité thermique, les températures de dégradation, les quantités de matières volatiles, de carbone fixe et de cendres, ou encore la cinétique d'oxydation à haute température d'un matériau. Couplée à un spectromètre de masse, cette technique permet l'identification des composés produits lors de la dégradation thermique et entraînés par le gaz porteur au cours de l'expérience.

La dérivée de la masse (DTG) en fonction de la température (ou du temps) donne des informations supplémentaires : elle révèle les pics de changement de masse et donne des informations précises sur les températures maximales de pertes de masses pour un évènement donné (Figure A1.13).



**Figure A1.13.** Thermogramme typique obtenu par ATG à l'aide de la microbalance STA 449F3 Jupiter (encart).

Les mesures ont été réalisées avec une microbalance STA 449F3 Jupiter de Netzsch suivant différentes procédures :

⊗ Détermination de la stabilité thermique et du rendement final en carbone

Environ 15 mg d'échantillon (composite polymérisé) sont chargés dans le creuset et chauffés à  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  de la température ambiante à  $800\text{ °C}$  sous flux d'argon.

⊗ Détermination du taux de cendres

Environ 15 mg d'échantillon (composite polymérisé) sont chargés dans le creuset et chauffés à  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  de la température ambiante à  $800\text{ °C}$  sous flux d'argon. Puis, toujours à  $800\text{ °C}$ , l'échantillon est exposé à un flux d'air synthétique ( $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) pendant 20 minutes.

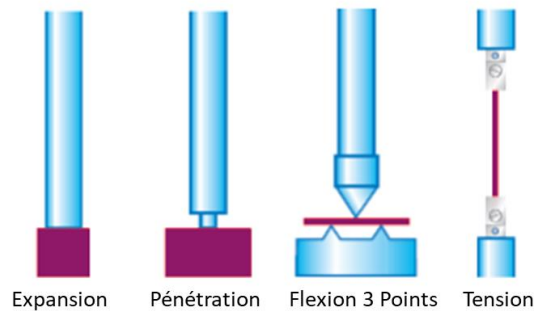
⊗ Cinétique d'oxydation

Environ 10 mg d'échantillon (carbone) sont chargés dans le creuset et chauffés de la température ambiante à  $1200\text{ °C}$  à différentes rampes de température ( $5, 10, 15$  et  $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) sous un flux constant d'air synthétique ( $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ).



### A1/ 6.3. Analyse thermomécanique

L'analyse thermomécanique (TMA) permet une mesure facile et rapide du changement de dimensions d'un échantillon soumis à une rampe de température donnée. Selon les données recherchées (coefficient de dilatation thermique, retrait, dureté, résistance mécanique), l'analyse statique peut se faire selon différents modes de dilatation libre ou sous contrainte (pénétration, déformation en flexion ou traction/compression) (Figure A1.14).



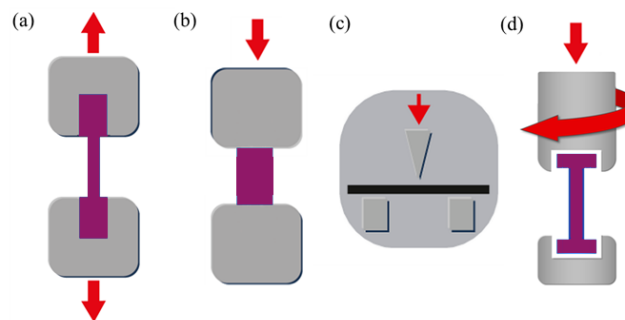
**Figure A1.14.** Différents modes de mesures thermomécaniques. [Adapté de <sup>[23]</sup>]

Une TMA 402 F1 Hyperion® de Netzsch en mode expansion a été utilisée pour évaluer le retrait ( $\Delta L/L_0$  avec  $L_0$  la longueur initiale de l'échantillon, mesuré à température ambiante) des architectures 3D avec l'élévation de température.

## A1/ 7. Caractérisations mécaniques

### A1/ 7.1. Traction et compression uniaxiale

Les matériaux étant souvent soumis à des charges lors de leur utilisation, il est nécessaire de caractériser leurs propriétés mécaniques. Selon l'application visée, ces propriétés peuvent être étudiées en compression, traction, flexion, cisaillement et sous forme de sollicitation uni- ou multiaxiales (Figure A1.15).



**Figure A1.15.** Quelques exemples d'essais mécaniques : (a) traction, (b) compression, (c) flexion trois points et (d) torsion-compression. [Adapté de <sup>[24]</sup>]

Les résultats des tests mécaniques dépendent de la taille et de la forme de l'échantillon sollicité, de sa fixation dans la machine d'essai et de la manière dont le test est effectué (vitesse de sollicitation, par exemple), d'où le développement et l'utilisation de normes, permettant une uniformisation utile aux comparaisons.<sup>[25]</sup>

Les essais mécaniques permettent, notamment, d'obtenir une courbe de contrainte en fonction de la déformation décrivant de façon globale le comportement mécanique de l'échantillon. De ces courbes sont extraites les grandeurs caractéristiques mécaniques de résistance ( $\sigma$ , MPa) d'élongation ( $\varepsilon$ , %) maximale (à la rupture, à la compression, etc.) et le module d'Young ( $E$ , MPa), défini, selon la loi de Hooke, comme étant la pente de la partie linéaire.

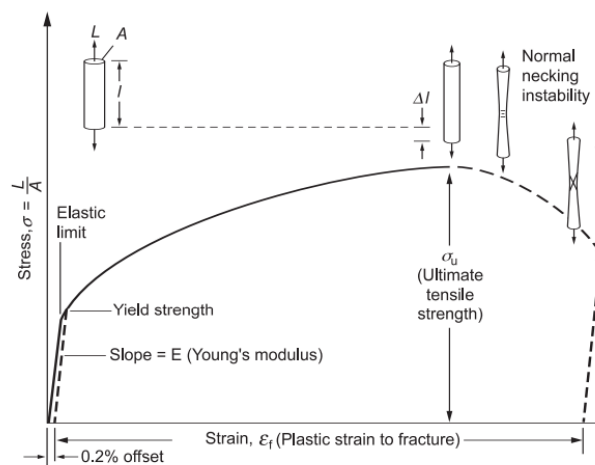
$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (\text{A1.11})$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 \quad (\text{A1.12})$$

où  $F$  est la charge (N) appliquée sur la section  $A$  (m<sup>2</sup>) du matériau.  $\Delta L$  est la déformation (mm) et  $L_0$  est la longueur initiale de l'échantillon (mm).

#### ⊗ Différents comportements en traction uniaxiale à charge croissante

Généralement employée pour la caractérisation de polymères ou de fibres, la traction uniaxiale est l'un des essais les plus fréquemment réalisés et représentés dans les normes. Lors de l'essai de traction, un échantillon (sous la forme d'une éprouvette aux dimensions normées)<sup>[25,26]</sup> est étiré jusqu'à la rupture. Les différents régimes pouvant être observés sont présentés en Figure A1.16.



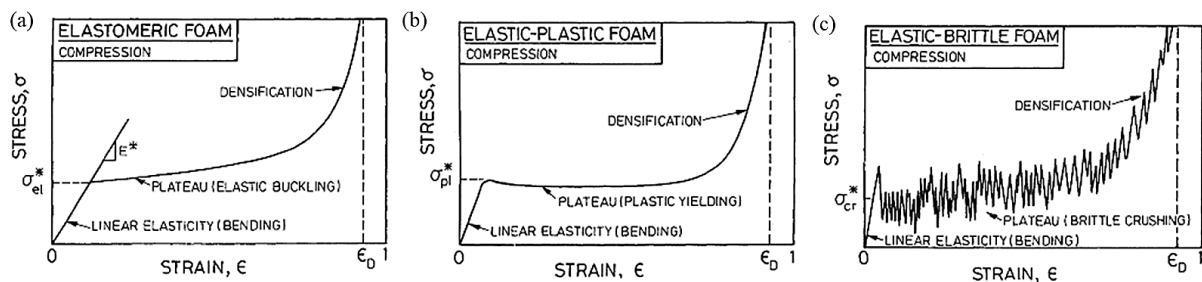
**Figure A1.16.** Courbe typique de traction uniaxiale et régimes de déformation correspondants.<sup>[27]</sup>

- Zone élastique : La déformation est réversible jusqu'à la limite d'élasticité. Dans le cas où la rupture de pente ne serait pas franche, la limite d'élasticité conventionnelle est généralement définie comme étant la contrainte donnant 0.2 % de déformation.
- Déformation plastique : La déformation homogène n'est plus réversible. La contrainte augmente avec l'élongation jusqu'à un maximum défini comme étant la résistance à la traction (*ultimate tensile strength*).
- Striction (ou *necking*): À partir du point « d'allongement sous charge maximale », la déformation est concentrée sur une zone d'étranglement. La section de l'échantillon, diminue conduisant à une réduction de la force enregistrée jusqu'à la rupture.

Selon la position du point de fracture, le matériau est dit ductile (matériau à larges élongations, rupture dans la zone plastique) ou fragile (rupture à de faibles élongations, généralement à l'issue de la zone élastique).

#### ⌘ Différents comportements en compression

Les tests de compression uniaxiale, simples à mettre en œuvre, sont largement répandus dans la littérature pour l'étude des matériaux poreux et notamment, lors de l'étude de mousses. L'échantillon, découpé sous forme de cylindre ou de parallélépipède, est inséré entre les deux plateaux de la machine d'essais. Le plateau supérieur descend à vitesse constante et un capteur mesure la force résultante lors de la compression de cet échantillon. Selon la nature du matériau et sa structure poreuse, trois comportements peuvent être identifiés : élastomère, élasto-plastique ou élastique-fragile (Figure A1.17).<sup>[28]</sup>



**Figure A1.17.** Courbes contraintes-déformations montrant les régimes élastiques, d'effondrement et de densification de mousses (a) élastomères, (b) élastiques-plastiques et (c) élastiques-fragiles.<sup>[28]</sup>

Le comportement mécanique des matériaux cellulaires fragiles est fortement affecté par les conditions de fixation des éprouvettes aux plateaux de compression.

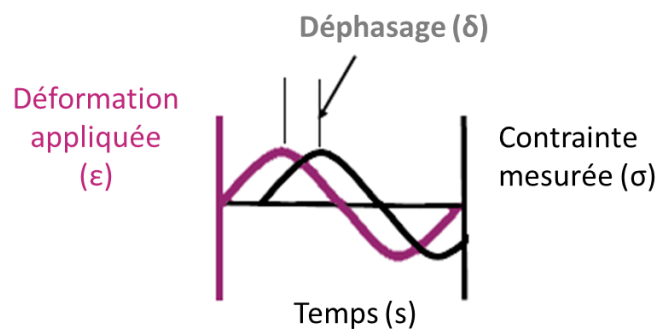
Une liaison rigide conduit à une répartition plus homogène de la charge sur l'ensemble de la section, et, par conséquent à une valeur plus élevée et plus représentative de la résistance à la compression.<sup>[29,30]</sup>

Ainsi, les échantillons de carbones (sous la forme de cubes d'arête 5 mm) sont tout d'abord collés sur des plaques de PMMA avec une très fine couche d'époxy puis sont testés dans le sens de l'impression (direction Z, *i.e.* orthogonale aux couches successives).

Les tests mécaniques ont été réalisés à l'aide d'une machine d'essais universelle Instron 5944 équipée d'une cellule de charge de 2 kN. Pour chaque type de matériau, les essais ont été répétés 3 fois à une vitesse constante de compression de 2 mm·min<sup>-1</sup> et de 5 mm·min<sup>-1</sup>, respectivement.

### A1/ 7.2. Analyse mécanique dynamique

L'analyse mécanique dynamique (DMA) permet de mesurer les propriétés viscoélastiques des matériaux en fonction de la température. Cette technique consiste à appliquer à l'échantillon une déformation sinusoïdale de fréquence donnée et à mesurer, en fonction du temps et de la température, la réponse du matériau. Dans ces conditions, un décalage temporel d'un angle de phase  $\delta$ , ( $0^\circ < \delta < 90^\circ$ ), est observé entre la contrainte et la déformation (Figure A1.18).<sup>[31,32]</sup>

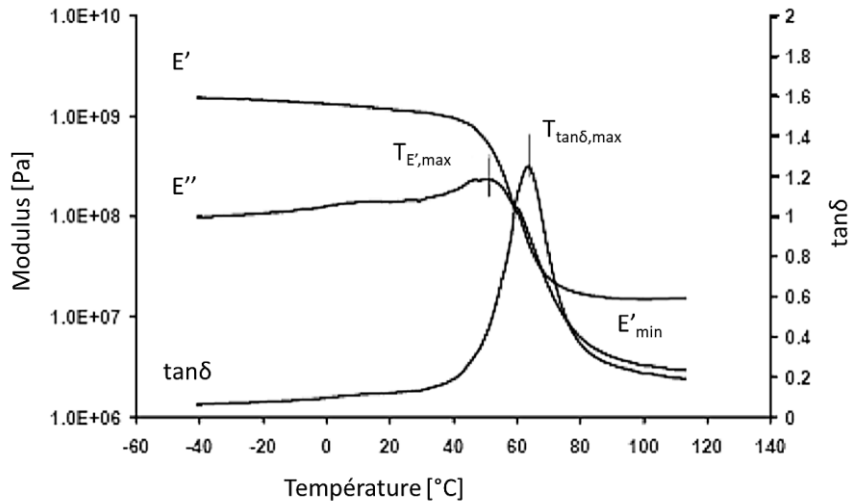


**Figure A1.18.** Déphasage entre la contrainte et la déformation pour les matériaux viscoélastiques.

À partir de la relation entre la force ( $\sigma$ , *stress*) et la déformation ( $\varepsilon$ , *strain*), issue de la mécanique classique, il est possible d'obtenir le module d'Young du matériau sous la forme d'un module complexe ( $E^*$ ) tel que :

$$E^* = E' + iE'' \quad (\text{A1.13})$$

Les mesures DMA expriment la capacité d'un matériau à restituer de l'énergie par la mesure du module élastique ( $E'$ ), à perdre de l'énergie par la mesure du module de perte ( $E''$ ) et le rapport de ces effets ( $\tan \delta = E''/E'$ , appelé coefficient d'amortissement). L'évolution typique de ces modules et coefficients pour un matériau viscoélastique est représentée en Figure A1.19.



**Figure A1.19.** Thermogramme DMA typique d'un matériau viscoélastique.<sup>[33]</sup>

Finalement, l'évolution de  $\tan \delta$  en fonction de la température apporte des renseignements (généralement plus précis que les autres méthodes traditionnellement utilisées) sur la température de transition vitreuse et la température d'éventuels événements thermiques se produisant dans le matériau polymère.<sup>[34]</sup>

Une TMA 402 F1 Hyperion® de Netzch avec une géométrie en flexion 3 point a été utilisée en mode dynamique pour évaluer les propriétés viscoélastiques de composites acrylates-tanin. Une force de 50 mN est appliquée à l'état initial sur l'échantillon, puis ce dernier est soumis à une déformation dynamique sinusoïdale de  $50 \pm 30$  mN à une fréquence de 0.1 Hz. Les échantillons ont été imprimés par stéréolithographie avec des dimensions de 25 mm × 5 mm × 1 mm et testés selon McAninch *et al.*<sup>[35]</sup>, avec une augmentation de température de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de 20 à 300 °C pour l'étude des composites et des interactions matrices/charges, et jusqu'à 900 °C pour l'étude de la pyrolyse (permettant d'implémenter dans la modélisation numérique de la pyrolyse des composites acrylates-tanins une évolution précise du module en fonction du temps et de la température).

## A1/ 8. Caractérisations physiques

### A1/ 8.1. Conductivité électrique

La conductivité électrique a été mesurée par la méthode quatre-points à l'aide d'un appareil source-mesure Keithley 6430 sur des parallélépipèdes de dimensions  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$  et calculée selon la loi d'Ohm (A1.14) :

$$\sigma = \frac{2I}{|V^+| + |V^-|} \cdot \frac{L}{S} \quad (\text{A1.14})$$

où  $|V^+|$  et  $|V^-|$  sont les valeurs de tension ( $V$ ) mesurées avec le courant  $I$  ( $A$ ) appliqué dans un sens (+) puis dans l'autre (-), de manière à corriger un léger effet thermoélectrique.  $S$  ( $\text{cm}^2$ ) est l'aire de la section transversale et  $L$  ( $\text{cm}$ ) la distance entre les deux points de mesures. Avant toute mesure, de fins fils de cuivre ont été collés sur deux faces opposées des parallélépipèdes à l'aide de laque d'argent.

La conductivité électrique d'une structure de carbone peut varier considérablement en fonction de la texture du carbone, qui elle-même est fonction du précurseur, de la température de traitement thermique et aussi de la densité relative du matériau. Il est donc d'usage de déterminer la conductivité électrique du squelette.

Cette dernière,  $\sigma_s$ , a été obtenue avec l'équation (A1.15) donnant une bonne approximation pour les structures rigides (de porosité  $\Phi$ ) à cellules ouvertes avec effet de nœuds.<sup>[36,37]</sup>

$$\sigma_s = \frac{3 \sigma}{[(1 - \Phi) + 2(1 - \Phi)^{3/2}]} \quad (\text{A1.15})$$

Cette équation a été préférée à d'autres approximations correspondant à des porosités fermées. Les précurseurs de polymères produisent, en effet, lors de la pyrolyse, une quantité généralement importante de gaz conduisant à une porosité totalement ouverte.

## A1/ 8.2. Propriétés électromagnétiques

### A1/ 8.2.1. Généralités

Les propriétés électromagnétiques regroupent les réponses électriques et magnétiques de matériaux face à un quelconque rayonnement électromagnétique. Ces propriétés sont non seulement dépendantes de la nature de l'onde incidente et de la composition des matériaux, mais aussi de leurs structures et architectures. Le domaine qui nous intéresse principalement est celui des rayonnements peu énergétiques et plus précisément celui des micro-ondes (300 MHz-300 GHz). C'est en effet un domaine assez vaste, principalement utilisé en communication pour la radiodiffusion civile et militaire, la télédiffusion, la téléphonie (4G et 5G), les radars, satellites, etc. Une classification des différentes bandes fréquentielles couramment utilisées dans ces domaines est présentée en Table A1.2.

**Table A1.2.** Classification du domaine des microondes.<sup>[38,39]</sup>

Désignation du domaine	Fréquence [GHz]
Bande P	0.23-1
Bande L	1-2
Bande S	2-4
Bande C	4-8
Bande X	8-12.5
Bande Ku	12.5-18
Bande K	18-26.5
Bande Ka	26.5-40
Millimétriques	40-300

La théorie de l'électromagnétisme ne sera pas rappelée ici et seront uniquement décrits les paramètres utilisés dans les études présentes dans le manuscrit. Ainsi, l'influence du champ magnétique et les variations de perméabilité ne seront pas abordées, car particulièrement faibles dans le cas des carbones poreux.

### A1/ 8.2.2. Dispersion diélectrique et permittivité électrique

Sous l'action d'un champ électrique, un milieu matériel se polarise : chaque volume mésoscopique de matière acquiert un moment dipolaire électrique induit par le champ, caractérisé par un moment dipolaire volumique  $P$ , aussi appelé vecteur de polarisation électrique. Dans les milieux linéaires, homogènes et isotropes, la dispersion diélectrique est définie à travers la relation existant entre le vecteur déplacement électrique  $D$ , le moment dipolaire volumique  $P$  et le champ électrique appliqué  $E$  :

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon_r E \quad (\text{A1.16})$$

$$P = \varepsilon_0 (1 - \varepsilon_r) E \quad (\text{A1.17})$$

avec  $\varepsilon_r$  la constante diélectrique (ou permittivité relative) et  $\varepsilon_0 = 8.854187 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ , la permittivité diélectrique du vide. D'où :

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon E \quad (\text{A1.18})$$

avec  $\varepsilon$  la permittivité complexe.

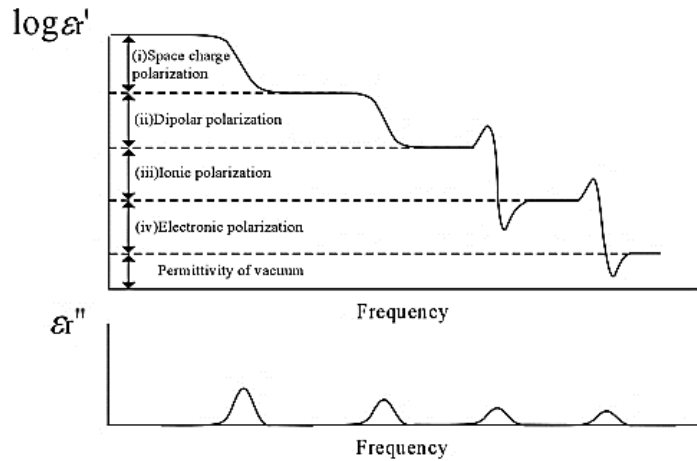
La permittivité complexe décrit l'influence du champ électrique sur l'organisation des charges au sein du matériau (déplacement et orientation des dipôles) selon :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (\text{A1.19})$$

où la partie réelle,  $\varepsilon'(\omega)$ , est une mesure de la polarisabilité du milieu en fonction de la fréquence.

Le type de polarisation (interfaciale, dipolaire, ionique ou électronique)<sup>[40]</sup> dépend de la nature du matériau, mais aussi de la fréquence de l'onde incidente. Lorsque la fréquence augmente, l'intensité des différentes polarisations tend à diminuer. Ainsi  $\varepsilon'(\omega)$  diminue et tend à converger vers  $\varepsilon_0$  à de très hautes fréquences (Figure A1.20). Les structures carbonées poreuses manifestent une accumulation de charges aux nombreuses interfaces carbone/air, conduisant à une augmentation de la polarisation à l'interface, devenant alors la polarisation prédominante.<sup>[41]</sup>





**Figure A1.20.** Dépendance en fréquence des parties réelles et imaginaires de la permittivité.<sup>[42]</sup>

La partie imaginaire,  $\varepsilon''(\omega)$ , est liée aux pertes d'énergie et définit la puissance moyenne absorbée par unité de volume. Elle est directement reliée à la conductivité électrique par :

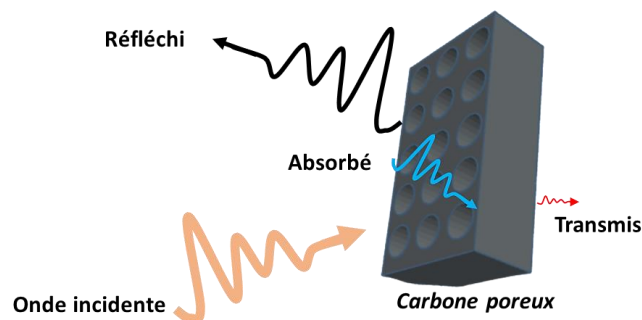
$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma(\omega)}{\varepsilon_0 \omega} \quad (\text{A1.20})$$

Finalement, les pertes diélectriques sont décrites par :

$$\tan \delta_e = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (\text{A1.21})$$

### A1/ 8.2.3. Blindage électromagnétique

Lorsque les ondes électromagnétiques rencontrent un matériau conducteur, elles peuvent être en partie réfléchies, absorbées ou transmises (Figure A1.21). On parle de blindage lorsque l'on cherche à isoler du champ électromagnétique un volume donné de l'espace, soit pour limiter l'émission des champs vers l'extérieur, soit pour protéger le matériau de sources de perturbations électromagnétiques.



**Figure A1.21.** Schématisation de la réponse d'un matériau soumis à un rayonnement électromagnétique.

L'efficacité du blindage électromagnétique (*ElectroMagnetic Interference Shielding Effectiveness*, EMI SE ou SE), est définie comme le rapport des champs électriques ( $E$ ) ou magnétiques ( $H$ ) transmis et incidents, et s'exprime selon :

$$SE = 20 \log \frac{E_t}{E_i} \quad (\text{A1.22})$$

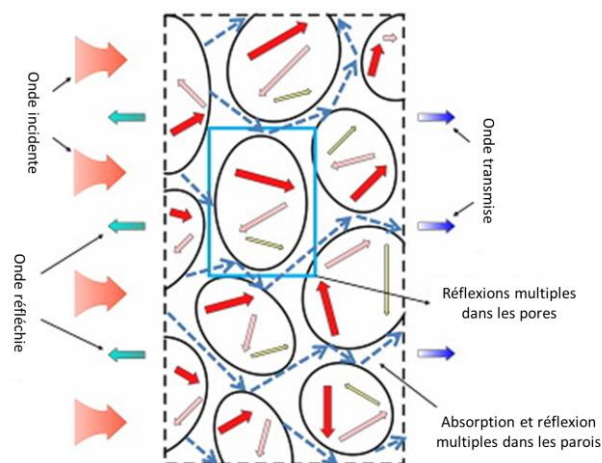
$$SE = 20 \log \frac{H_t}{H_i} \quad (\text{A1.23})$$

Plusieurs facteurs permettent de déterminer l'efficacité d'un blindage électromagnétique :<sup>[43]</sup>

- La fréquence du champ électromagnétique incident
- Les paramètres du matériau (conductivité, perméabilité et permittivité)
- L'épaisseur du blindage
- Le type de source du champ électromagnétique (onde plane, champ électrique ou magnétique)
- La distance entre la source et le blindage
- La dégradation du blindage
- La qualité de surface du blindage

Le blindage électromagnétique est usuellement décrit par la théorie de Schelkunoff<sup>[44]</sup> sous la forme de trois mécanismes distincts (schématisés en Figure A1.22) : l'atténuation des ondes au sein du milieu par absorption ( $SE_A$ ), la réflexion des ondes à la surface du matériau ( $SE_R$ ) et les pertes par réflexions multiples au sein des interfaces du matériau ( $SE_M$ ) tels que :

$$SE = SE_A + SE_R + SE_M \quad (\text{A1.24})$$



**Figure A1.22.** Schéma des mécanismes d'interaction des ondes électromagnétiques avec un matériau poreux. [Adapté de <sup>[47]</sup>]

*AI/ 8.2.3.1. Atténuation par absorption*

Quand une onde électromagnétique pénètre dans la matière, l'amplitude des champs électrique et magnétique décroît, car une partie de l'énergie est cédée à la matière sous forme d'échauffement. Les pertes par absorption peuvent être exprimées en fonction de l'épaisseur du milieu traversé ( $l$ ) et de l'épaisseur de peau,  $\delta$ , elle-même exprimée en fonction de la perméabilité magnétique ( $\mu$ ), de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) et de la fréquence  $f$ .

$$SE_A = 8.69 \frac{l}{\delta} = 8.69 \cdot l \cdot \sqrt{\pi f \mu \sigma} \approx 131.71 \cdot \sqrt{f \mu_r \sigma_r} \quad (\text{A1.25})$$

avec  $\mu_r$  la perméabilité magnétique relative par rapport au vide ( $\mu_r = \mu/\mu_0$ ) et  $\sigma_r$  la conductivité relative par rapport au cuivre.<sup>[43,45]</sup>

*AI/ 8.2.3.2. Atténuation par réflexion*

L'atténuation par réflexion à une interface est liée à la différence entre les impédances ( $Z$ ) caractéristiques des deux milieux. C'est un mécanisme prédominant pour les métaux par exemple. Les pertes par réflexion peuvent être exprimées selon :<sup>[43]</sup>

$$SE_R = 20 \log\left(\frac{Z_w}{4 \cdot Z_s}\right) \quad (\text{A1.26})$$

avec  $Z_s = \sqrt{\frac{2\pi f \mu}{\sigma}}$  l'impédance du blindage et  $Z_w = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} = 377k$  l'impédance de l'onde.

Dans le cas d'atténuation par réflexion en champ lointain ( $k=1$ ), (A1.26) s'écrit alors :

$$SE_R = 168 - 10 \log\left(\frac{f \mu_r}{\sigma_r}\right) \quad (\text{A1.27})$$

*AI/ 8.2.3.3. Atténuation par réflexions multiples dans le blindage*

Lorsque l'épaisseur du matériau est du même ordre de grandeur que l'épaisseur de peau, de multiples réflexions peuvent avoir lieu aux interfaces conducteur/diélectrique. Le terme de correction des multiples réflexions (en négligeant l'effet de la constante de phase) est donné par :<sup>[46]</sup>

$$SE_M = 20 \log \left| 1 - e^{-2\frac{l}{\delta}} \right| \quad (\text{A1.28})$$

De même, il peut y avoir de multiples réflexions au sein des cellules du matériau poreux.

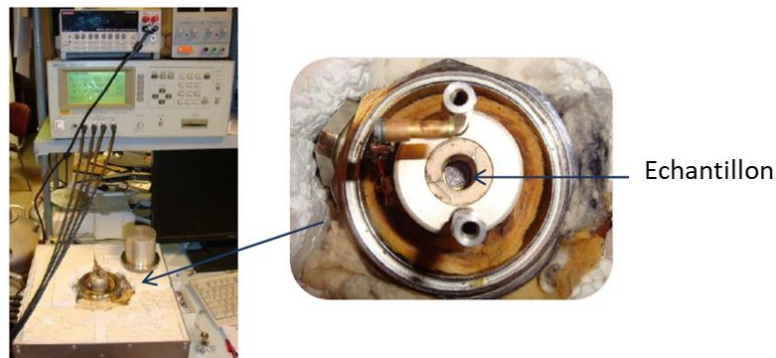
Les mécanismes restent aujourd'hui difficiles à décrire, mais ils semblent être principalement liés à l'accroissement du nombre d'interfaces internes, ce qui peut rappeler le comportement observé dans des absorbants multicouches.<sup>[47]</sup>

#### A1/ 8.2.4. Méthodes de mesures

Les différentes caractérisations électromagnétiques des carbones 3D ont été réalisées à la faculté de physique de Vilnius (Lituanie).

##### A1/ 8.2.4.1. Mesures de la conductivité électrique à basses fréquences

La conductivité électrique à basses fréquences (entre 20 Hz et 1 MHz) d'échantillons cylindriques d'environ 6 mm de hauteur et 4.5 mm de diamètre a été déterminée à l'aide d'un pont RLC HP4284A (Figure A1. 22).



**Figure A1.23.** Système de mesure des propriétés diélectriques aux basses fréquences (20 Hz – 1 MHz).

La conductivité électrique est obtenue à partir de l'équation (A1.29).

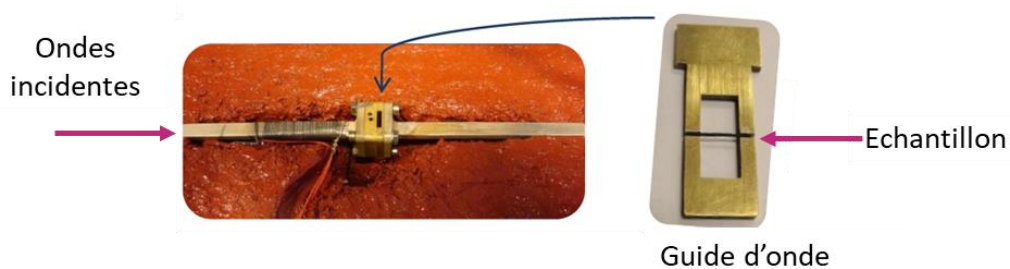
$$\sigma = \frac{h}{RS} \quad (\text{A1.29})$$

où  $h$  est la hauteur de l'échantillon,  $R$  est la résistance de l'échantillon déterminée par la mesure de l'impédance complexe ( $Z^* = R + jX$ ) et  $S$  est la surface de l'échantillon en contact avec l'électrode de mesure.

### A1/ 8.2.4.2. Mesures en hautes fréquences – Micro-ondes

Les mesures dans le domaine des micro-ondes ont été réalisées avec un analyseur ELMIKA R2-408R. Les tailles du guide d'onde et de l'échantillon dépendent de la gamme de fréquence analysée : un guide d'onde de section  $23 \times 10 \text{ mm}^2$  est utilisé pour les fréquences de 8 à 12 GHz (bande X), tandis qu'un second guide d'onde, de section  $7.2 \times 3.4 \text{ mm}^2$  (Figure A1.23), est employé pour les mesures entre 26 et 40 GHz (bande Ka).

Ces mesures permettent d'avoir accès aux données de permittivité diélectrique ainsi qu'aux modules de l'amplitude des signaux transmis ( $S_{21}$ ) et réfléchis ( $S_{11}$ )



**Figure A1.24.** (a) Guide d'onde et (b) porte échantillon de section  $7.2 \times 3.4 \text{ mm}^2$ .<sup>[48]</sup>

La dépendance des paramètres électromagnétiques à la température a été étudiée (à basses et hautes fréquences) à l'aide des mêmes systèmes décrits ci-dessus, isolés thermiquement, et refroidis à l'aide d'un cryostat avec circuit d'azote liquide.

## A1/ 9. Références

- [1] E. Guazzelli, 'Rhéologie des fluides complexes' 2001.
- [2] Malvern, 'Mastersizer 3000', can be found under <https://www.malvernpanalytical.com/fr/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-3000>, (accès 07/2023).
- [3] R. Anastasio, W. Peerbooms, R. Cardinaels, L. C. A. van Breemen, 'Characterization of Ultraviolet-Cured Methacrylate Networks: From Photopolymerization to Ultimate Mechanical Properties', *Macromolecules* **2019**, *52*, 9220–9231.
- [4] Elementar, 'Vario EL cube analyseur élémentaire organiques', can be found under <https://www.elementar.com/fr/produits/analyseurs-elementaires-organiques/vario-el-cube>, (accès 07/2023).
- [5] G. Lodi, G. Storti, L. A. Pellegrini, M. Morbidelli, 'Ion Exclusion Chromatography: Model Development and Experimental Evaluation', *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 1621–1632.
- [6] J. Restivo, C. A. Orge, A. S. Guedes Gorito dos Santos, O. S. Gonçalves Pinto Soares, M. F. Ribeiro Pereira, 'Influence of preparation methods on the activity of macro-structured ball-milled MWCNT catalysts in the ozonation of organic pollutants', *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, *9*, 104578.
- [7] Shimadzu Corporation, 'Analysis of Bromate by Post-column Ion Chromatography'.
- [8] H. Kohl, in *Encyclopedia of Nanotechnology* (Ed.: B. Bhushan), Springer Netherlands, Dordrecht, **2012**, pp. 2767–2780.
- [9] Jeol, 'high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM | Glossary | JEOL Ltd.', can be found under <https://www.jeol.com/>, (accès 07/2023).
- [10] S. Utsunomiya, R. C. Ewing, 'Application of High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy, Scanning Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectrometry, and Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy to the Characterization of Nanoparticles in the Environment', *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 786–791.
- [11] H. Stanjek, W. Häusler, 'Basics of X-ray Diffraction', *Hyperfine Interactions* **2004**, *154*, 107–119.
- [12] C. Aronica, 'La diffraction des rayons X', *Actualité chimique - Société Chimique de France* **2010**, 346.
- [13] J. R. Ferraro, C. W. Brown, K. Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier, **2003**.
- [14] A. Milani, M. Tommasini, V. Russo, A. L. Bassi, A. Lucotti, F. Cataldo, C. S. Casari, 'Raman spectroscopy as a tool to investigate the structure and electronic properties of carbon-atom wires', *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 480–491.
- [15] P. Mallet-Ladeira, P. Puech, C. Toulouse, M. Cazayous, N. Ratel-Ramond, P. Weisbecker, G. L. Vignoles, M. Monthieux, 'A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials: A better alternative to the Tuinstra–Koenig law', *Carbon* **2014**, *80*, 629–639.
- [16] Zeiss, 'GeminiSEM Family – FE-SEM', can be found under <https://www.zeiss.fr/microscopie/produits/microscopes-electroniques-a-balayage/geminisem.html>, (accès 07/2023).
- [17] IUPAC, 'Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry', *Pure and Applied Chemistry* **1972**, *31*, 577–638.

- [18] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, 'Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)', *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*, 1051–1069.
- [19] K. Kaneko, C. Ishii, 'Superhigh surface area determination of microporous solids', *Colloids and Surfaces* **1992**, *67*, 203–212.
- [20] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, in *Studies in Surface Science and Catalysis* (Eds.: P.L. Llewellyn, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, N. Seaton), Elsevier, **2007**, pp. 49–56.
- [21] M. Kwiatkowski, V. Fierro, A. Celzard, 'Confrontation of various adsorption models for assessing the porous structure of activated carbons', *Adsorption* **2019**, *25*, 1673–1682.
- [22] J. Jagiello, J. P. Olivier, 'Carbon slit pore model incorporating surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation', *Adsorption* **2013**, *19*, 777–783.
- [23] 'Analyse thermomécanique - Instruments de TMA Linseis', *Linseis Messgeräte GmbH* **2018**.
- [24] Zwick Roell, 'Systèmes d'essai ZwickRoell / Essai de matériau', can be found under <https://www.zwickroell.com/fr/>, (accès 07/2023).
- [25] ISO/ASTM, *Plastics — Determination of tensile properties — Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics - ISO 527-2*, ASTM International, **2012**.
- [26] ISO/ASTM, *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics- ASTM-D638*, **1991**.
- [27] G. T. (Rusty) Gray, P. J. Maudlin, L. M. Hull, Q. K. Zuo, S.-R. Chen, 'Predicting material strength, damage, and fracture The synergy between experiment and modeling', *J Fail. Anal. and Preven.* **2005**, *5*, 7–17.
- [28] L. J. Gibson, M. F. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*, Cambridge University Press, **1997**.
- [29] R. Brezny, D. J. Green, 'Uniaxial Strength Behavior of Brittle Cellular Materials', *J American Ceramic Society* **1993**, *76*, 2185–2192.
- [30] R. J. Mora, A. M. Waas, 'Strength scaling of brittle graphitic foam', *Proc. R. Soc. Lond. A* **2002**, *458*, 1695–1718.
- [31] R. P. Chartoff, J. D. Menczel, S. H. Dillman, in *Thermal Analysis of Polymers*, John Wiley & Sons, Ltd, **2009**, pp. 387–495.
- [32] K. P. Menard, N. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis*, CRC Press, Boca Raton, **2020**.
- [33] W. Schlesing, M. Buhk, M. Osterhold, 'Dynamic mechanical analysis in coatings industry', *Progress in Organic Coatings* **2004**, *49*, 197–208.
- [34] ISO/ASTM, *Plastics — Thermomechanical analysis (TMA) — Part 2: Determination of coefficient of linear thermal expansion and glass transition temperature*, ISO 11359-2:2021, **2021**.
- [35] I. M. McAninch, G. R. Palmese, J. L. Lenhart, J. J. La Scala, 'DMA testing of epoxy resins: The importance of dimensions', *Polymer Engineering & Science* **2015**, *55*, 2761–2774.
- [36] M. F. Ashby, A. Evans, N. A. Fleck, L. J. Gibson, J. W. Hutchinson, H. N. G. Wadley, *Metal Foams: A Design Guide*, Boston, **2000**.
- [37] F. G. Cuevas, J. M. Montes, J. Cintas, P. Urban, 'Electrical conductivity and porosity relationship in metal foams', *J Porous Mater* **2009**, *16*, 675–681.

- [38] International Telecommunication Union, *Nomenclature des bandes de fréquences et de longueurs d'onde employées en télécommunication*, **2015**.
- [39] Grigas, *Microwave Dielectric Spectroscopy of Ferroelectrics and Related Materials*, CRC Press, London, **1996**.
- [40] A. R. von Hippel, S. O. Morgan, 'Dielectric Materials and Applications', *J. Electrochem. Soc.* **1955**, *102*, 68Ca.
- [41] J.-B. Cheng, H.-G. Shi, M. Cao, T. Wang, H.-B. Zhao, Y.-Z. Wang, 'Porous carbon materials for microwave absorption', *Materials Advances* **2020**, *1*, 2631–2645.
- [42] M. Hotta, M. Hayashi, M. T. Lanagan, D. K. Agrawal, K. Nagata, 'Complex Permittivity of Graphite, Carbon Black and Coal Powders in the Ranges of X-band Frequencies (8.2 to 12.4 GHz) and between 1 and 10 GHz', *ISIJ International* **2011**, *51*, 1766–1772.
- [43] J. W. Gooch, J. K. Daher, in *Electromagnetic Shielding and Corrosion Protection for Aerospace Vehicles* (Eds.: J.W. Gooch, J.K. Daher), Springer, New York, NY, **2007**, pp. 17–24.
- [44] S. A. Schelkunoff, *Electromagnetic Waves*, Van Nostrand, **1960**.
- [45] Z. Xu, H. Hao, 'Electromagnetic interference shielding effectiveness of aluminum foams with different porosity', *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, *617*, 207–213.
- [46] M. H. Al-Saleh, U. Sundararaj, 'Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites', *Carbon* **2009**, *47*, 1738–1746.
- [47] B. Zhao, M. Hamidinejad, S. Wang, P. Bai, R. Che, R. Zhang, C. B. Park, 'Advances in electromagnetic shielding properties of composite foams', *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 8896–8949.
- [48] M. Letellier, 'Optimisation de Mousses de Carbone Dérivées de Tannin Par l'étude et La Modélisation de Leurs Propriétés Physiques', Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, **2015**.



Annexe 2. Données  
complémentaires au  
Chapitre 2



## A2/ 1. Réactivités des tanins condensés

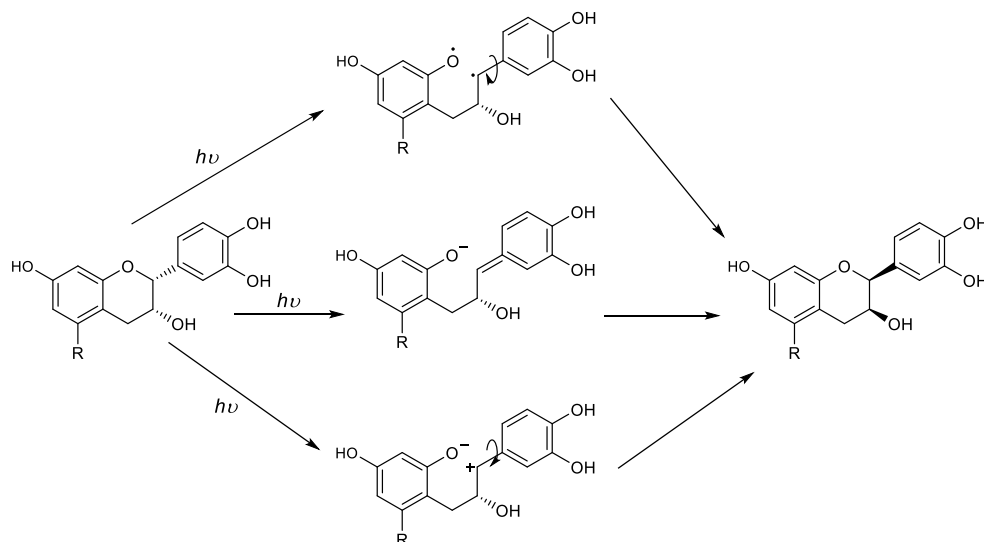


Figure A2.1. Mécanismes d'épimérisation de la catéchine.<sup>[1,2]</sup>

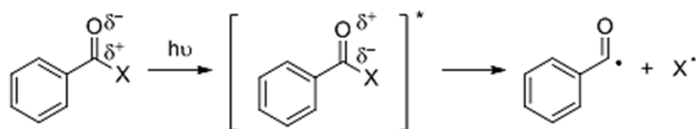
## A2/ 2. Résines photopolymérisables biosourcées

### A2/ 2.1. Polymérisation radicalaire – Mécanismes d'amorçage

#### A2/ 2.1.1. Mécanisme de type I

Les photoamorceurs réagissant via un mécanisme de type I sont des molécules susceptibles de générer des radicaux par rupture homolytique en  $\alpha$  ou en  $\beta$  du carbonyle (Figure A2.2). La transition de l'état fondamental à l'état excité du photoamorceur sous irradiation ( $n \rightarrow \pi^*$ ) a pour conséquence d'inverser la polarisation de la double liaison cétone ( $C=O$ ) permettant la libération de deux radicaux, dont un radical benzoyle, particulièrement réactif.<sup>[3]</sup>

#### Rupture homolytique en $\alpha$ du carbonyle



#### Rupture homolytique en $\beta$ du carbonyle

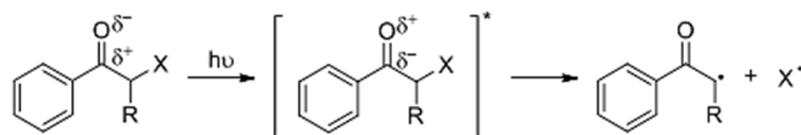
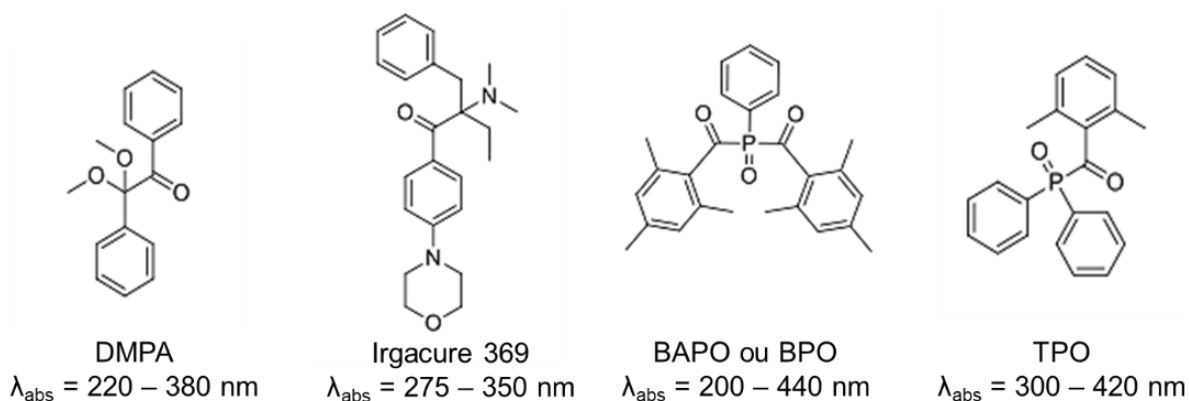


Figure A2.2. Mécanisme d'amorçage de type I sur une cétone aromatique.

Généralement très efficaces (rendement de dissociation,  $\Phi$ , généralement supérieur à 0.3), de nombreux photoamorceurs commerciaux de type I ont été développés depuis les années 1970 et permettent une polymérisation sur une large gamme de longueur d'onde du proche UV (UV-A) au visible (absorbance jusqu'à 440 nm pour certains amorceurs comme présentés en Figure A2.3).<sup>[4]</sup>



**Figure A2.3.** Exemples de photoamorceurs commerciaux de type I.

### A2/ 2.1.2. Mécanisme de type II

La formation des radicaux des photoamorceurs de type II implique une réaction entre un photosensibilisateur (PS) qui absorbe la lumière et un (ou plusieurs) co-amorceur(s). Ce processus bimoléculaire peut suivre deux voies réactionnelles : l'abstraction d'hydrogène et le transfert d'électrons.

#### A2/ 2.1.2.1. Abstraction d'hydrogène

Sous irradiation lumineuse, le photosensibilisateur (PS) passe d'un état excité singulet à un état triplet dont la durée de vie est suffisamment longue pour réagir avec le co-amorceur (amine ou thiol, par exemple).<sup>[5,6]</sup> Ce dernier joue alors le rôle de donneur d'hydrogène (DH). Cette réaction produit un radical stable (et stériquement encombré) ainsi qu'un radical issu du co-amorceur, capable de réagir avec les monomères présents dans le milieu (Figure A2.4).



**Figure A2.4.** Formation de radicaux par abstraction d'hydrogène

## A2/ 2.1.2.2. Transfert d'électrons

Lorsqu'il se désexcite, le PS transfère (ou capte) un ou plusieurs électrons au co-amorceur. L'exciplexe ainsi formé se désactive par transfert de proton pour former deux radicaux induisant la réaction de polymérisation (Figure A2.5).



Figure A2.5. Mécanisme général d'amorçage par transfert d'électrons.

Certaines cétones aromatiques comme la benzophénone, la camphorquinone ou les dérivés de thioxanthone (Figure A2.6) sont des photoamorceurs connus et souvent employés en dentisterie.

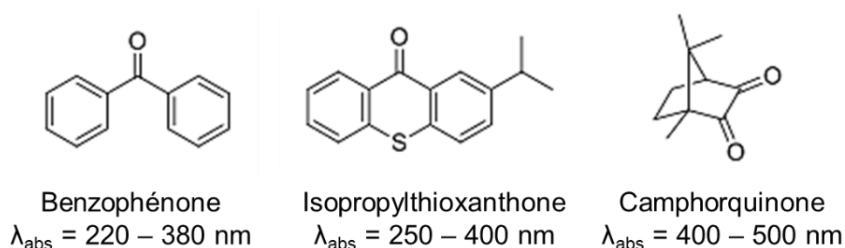


Figure A2.6. Quelques exemples de photoamorceurs de type II.

Selon le choix du photosensibilisateur, les systèmes peuvent être sensibles à des longueurs d'ondes allant de l'UV jusqu'au proche infrarouge. Néanmoins, ces systèmes, plutôt complexes, sont généralement moins efficaces que les photoamorceurs Norrish de type I.

## A2/ 2.2. Caractérisation chimiques – cinétiques

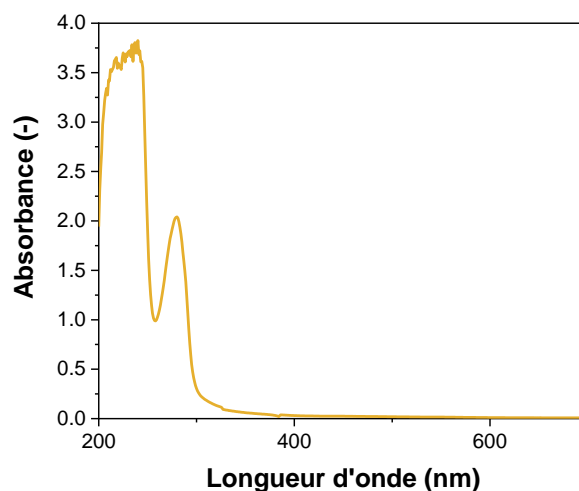


Figure A2.7. Spectre UV-Visible de tanins de mimosa dans l'eau, [Tanins] = 0.0025 mol·L<sup>-1</sup>.

## A2/ 2.3. Caractérisations thermiques

**Table A2.1.** Rendements à la pyrolyse des résines T-0 à T-30 déterminés par ATG.

Echantillon	Rendement à la Pyrolyse (%)
T-0	11.7
T-10	12.8
T-20	14.3
T-25	20.8
T-30	20.9

## A2/ 3. Effet du taux de tanins

**Table A2.2.** Teneur (% massiques) en C, H, N, S et O des carbones 3D obtenus par analyse élémentaire.

Echantillon	C%	H%	N%	S%	O% (calculé)
CT-0	96.3	1.3	0.3	0	2.1
CT-10	95.2	1.3	0.3	0	3.2
CT-20	94.3	1.3	0.5	0	3.9
CT-25	94.8	1.4	0.3	0	3.5
CT-30	94.7	1.3	0.5	0	3.5

**Table A2.3.** Paramètres texturaux de carbones 3D préparés à partir de différents taux de tanins.

Echantillon	CT-0	CT-10	CT-20	CT-25	CT-30
$\rho_b$ (g·cm <sup>-3</sup> )	0.442 ± 0.016	0.305 ± 0.029	0.351 ± 0.018	0.404 ± 0.046	0.408 ± 0.019
$\rho_s$ (g·cm <sup>-3</sup> )	1.85 ± 0.04	1.81 ± 0.07	1.83 ± 0.09	1.85 ± 0.10	1.80 ± 0.07
$\Phi$ (-)	0.76 ± 0.01	0.83 ± 0.02	0.81 ± 0.01	0.78 ± 0.03	0.78 ± 0.01
$A_{BET}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	-	-	265	355	375
$S_{NLDFT}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	-	-	850	890	910
$V_T$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	-	-	0.20	0.22	0.23
$V_\mu$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	-	-	0.20 (100 %)	0.22 (100 %)	0.22 (95 %)
$V_{s\mu}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	-	-	0.05 (25 %)	0.07 (32 %)	0.07 (30 %)
$V_{u\mu}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	-	-	0.15 (75 %)	0.15 (68 %)	0.15 (65 %)
$V_{<0.5nm}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	-	-	0.13 (65 %)	0.12 (59 %)	0.13 (59 %)
$L_0$ (nm)	-	-	0.69	0.69	0.79
$L_{0\mu}$ (nm)	-	-	0.56	0.59	0.58
$L_{0u\mu}$ (nm)	-	-	0.43	0.44	0.43
$L_{0s\mu}$ (nm)	-	-	0.98	0.95	0.93
$L_{0<0.5nm}$ (nm)	-	-	0.38	0.37	0.38

$\rho_b$ : densité apparente;  $\rho_s$ : densité squelettique;  $\Phi$ : porosité totale;  $A_{BET}$ : aire BET;  $V_T$ : volume total de pores;  $V_{<0.5nm}$ : volume de pore dont le diamètre est inférieur à 0.5nm,  $V_{u\mu}$ : volume des ultra-micropores (pores de diamètre inférieur à 0.7 nm);  $V_{s\mu}$ : volume des super-micropores (pores de diamètres entre 0.7 et 2 nm);  $V_\mu$ : volume microporeux (diamètres de pore inférieurs à 2.0 nm). Les valeurs entre parenthèses représentent la fraction volumique de chaque population.  $L_0$ ,  $L_{0<0.5nm}$ ,  $L_{0u\mu}$ ,  $L_{0s\mu}$ , and  $L_{0\mu}$  sont les diamètres moyens des pores dans chaque gamme de porosité considérée.

**Table A2.4.** Conductivité électrique des carbones 3D.

Echantillon	Conductivité électrique ( $S \cdot cm^{-1}$ )	Estimation de la conductivité du squelette carboné ( $S \cdot cm^{-1}$ )
CT-0	7.05	44.50
CT-10	6.05	58.94
CT-20	7.03	58.54
CT-25	6.77	47.91
CT-30	6.38	43.13

**Table A2.5.** Propriétés mécaniques principales des carbones 3D, mesurées en compression.

Echantillon	Résistance à la compression (MPa)	Déformation à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
CT-0	$2.89 \pm 0.08$	$4.9 \pm 0.1$	$155.62 \pm 0.80$
CT-10	$1.42 \pm 0.08$	$7.0 \pm 0.1$	$83.21 \pm 0.52$
CT-20	$1.60 \pm 0.06$	$5.2 \pm 0.5$	$93.71 \pm 0.62$
CT-25	$1.86 \pm 0.03$	$2.9 \pm 0.3$	$153.05 \pm 1.80$
CT-30	$1.68 \pm 0.04$	$2.7 \pm 0.2$	$149.77 \pm 2.79$

## A2/ 4. Effet de la formulation acrylate

### A2/ 4.1. Modèles de Schéffé

En statistiques, la méthodologie de la surface de réponse explore la relation entre les variables explicites ( $x_i$ , avec  $i$  allant de 1 à  $q$ , le nombre de variables) et une ou plusieurs variables réponses ( $\hat{Y}$ ). Cette relation est décrite à l'aide d'un modèle statistique prenant la forme d'équations mathématiques décrivant l'influence des variables  $x_i$  sur la (ou les) variable(s) réponse(s)  $\hat{Y}$ .

Les formes les plus simples de modèles statistiques introduites par Schéffé sont les modèles polynomiaux, tels que les modèles linéaires et cubiques réduits introduits dans le présent travail :

Modèle Linéaire

$$\hat{Y} = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i \quad (\text{A2.1})$$

Modèle cubique réduit

$$\hat{Y} = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j}^{q-1} \sum_j^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_i^{q-2} \sum_{j < k}^{q-1} \sum_k^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (\text{A2.2})$$

## A2/ 4.2. Analyse de Variance – ANOVA

L'analyse de variance (ANOVA) est un ensemble de méthodes analytiques utilisé pour analyser les différences entre les moyennes de valeurs. Dans un plan de mélange, cette méthode est principalement utilisée pour tester les effets de facteurs multiples ( $x$ ,  $y$  et  $z$ ) et leurs interactions ( $xy$ ,  $xz$ ,  $yz$  et  $xyz$ ) sur une quantité mesurée.

Le test de Fischer est recommandé pour comparer les modèles statistiques qui ont été ajustés à un ensemble de données afin d'identifier le modèle qui correspond le mieux à cette population de données. La première étape consiste à obtenir la valeur  $F$  à partir des données. Cette dernière est définie comme le rapport entre le carré de la moyenne (*i.e.* la variance) et le carré des résidus.

Ensuite, pour confirmer ou rejeter l'hypothèse nulle (dans notre cas  $H_0$  : « il n'y a pas d'effet de facteur »), deux méthodes peuvent être appliquées :

### ⌘ La méthode des tables

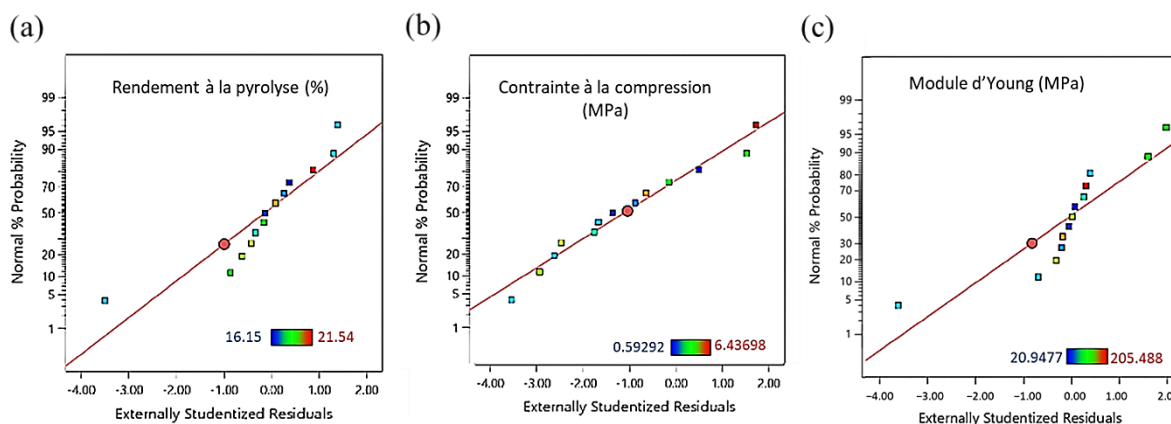
Cette méthode compare la valeur calculée de  $F$  (parfois notée  $F_{\text{obs}}$ , pour observée) avec la valeur critique ( $F_{\text{crit}}$ ) déterminée à partir de la table de Fischer à un niveau de significativité ( $\alpha$ ) et un degré de liberté donné. Si  $F_{\text{obs}} > F_{\text{crit}}$ , l'hypothèse nulle est rejetée et le modèle est dit significatif.

### ⌘ La méthode logicielle

Cette méthode calcule la probabilité ( $\text{Prob}>F$  ou *p-value*) d'obtenir une valeur de  $F_{\text{crit}}$  supérieure ou égale à la valeur observée. L'hypothèse nulle est rejetée si cette probabilité est inférieure ou égale au niveau de significativité ( $\alpha$ ).

Issue des calculs de l'ANOVA, la droite normale des résidus est un outil visuel utile. Si la majorité des points suivent la droite de Henry, le modèle est significatif et indique une bonne corrélation entre résultats expérimentaux et résultats obtenus par le modèle statistique (Figure A2.8).





**Figure A2.8.** Graphique des résidus pour (a) le rendement à la pyrolyse, (b) la résistance à la compression et (c) le module d'Young.

A noter que pour le module d'Young, la relation entre la probabilité normale et les résidus est quasi linéaire. En effet, la formulation 11 (ayant les résidus les plus importants par rapport au modèle) semble être un point aberrant. En supposant que les termes d'erreur sont normalement distribués, l'élimination de la valeur aberrante de l'ensemble des données conduit à une meilleure distribution des points selon la droite de Henry et appuie la significativité du modèle.

## A2/ 5. Effet du précurseur biosourcé

**Table A2.6.** Formulations des différentes résines acrylates-vanilline-tanins.

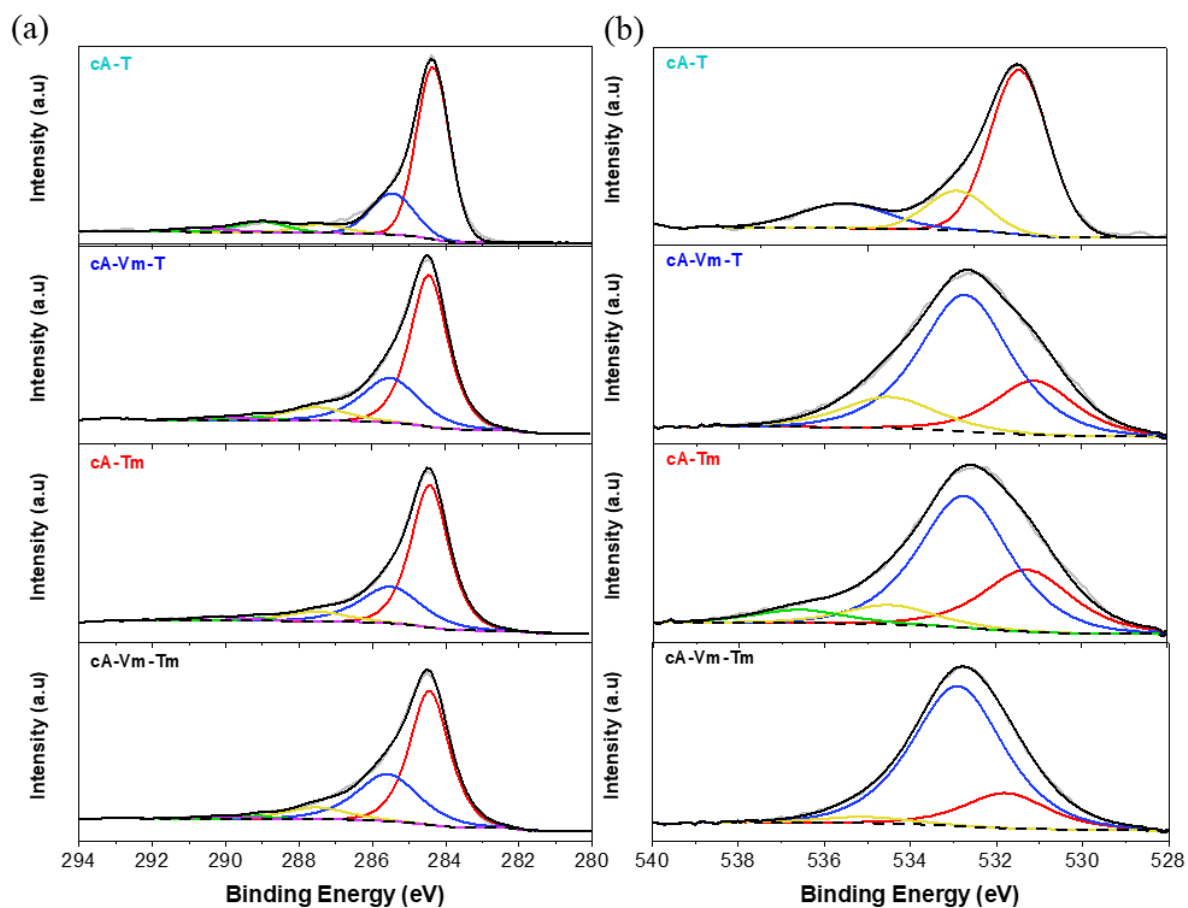
Ingrédients (% massiques)	A-T	A-Vm-T	A-Tm	A-Vm-Tm
CN154 CG	29.9	16.6	29.9	16.6
PETA	29.9	16.6	29.9	16.6
HDDA	14.9	8.3	14.9	8.3
BAPO	0.3	0.3	0.3	0.3
Vanilline méthacrylate (Vm)	-	33.1	-	33.1
Tanins	25	25	-	-
Tanins méthacrylates (Tm)	-	-	25	25

**Table A2.7.** Teneur (% massiques) en C, H, N, S et O des carbones 3D dérivés des résines A-T, A-Vm-T, A-Tm et A-Vm-Tm, obtenus par analyse élémentaire.

Echantillon	C%	H%	N%	S%	O% (calculé)
cA-T	94.8	1.4	0.3	0	3.5
cA-Vm-T	93.7	0.7	0.5	0	5.1
cA-Tm	94.4	0.4	0.8	0	4.4
cA-Vm-Tm	94.2	0.5	0.8	0	4.5

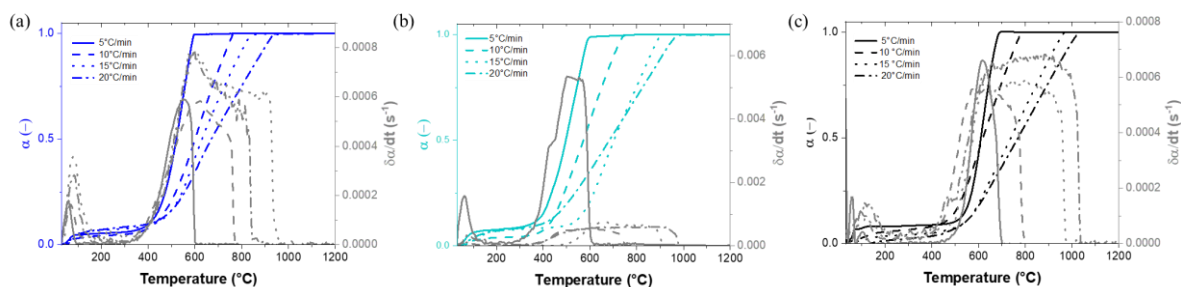
**Table A2.8.** Attribution des pics et contribution relative des fonctions de surface obtenues par XPS des carbones 3D dérivés des résines A-T, A-Vm-T, A-Tm et à A-Vm-Tm

	C1s					O1s			
	C-I	C-II	C-III	C-IV	C-V	O-I	O-II	O-III	O-IV*
	Aire [BE] (% [eV])	Aire [BE] (% [eV])	Aire [BE] (% [eV])	Aire [BE] (% [eV])	Aire [BE] (% [eV])	Aire [BE] (% [eV])	Aire [BE] (% [eV])	Aire [BE] (% [eV])	Aire [BE] (% [eV])
cA-T	66.1 [284.4]	20.6 [285.5]	4.6 [287.4]	6.1 [289.1]	2.7 [290.1]	67.7 [531.4]	15.4 [533.5]	16.9 [535.9]	
cA-Vm-T	61.6 [284.5]	27.6 [285.5]	8.7 [287.5]	0.8 [289.1]	1.3 [290.1]	22.2 [531.1]	69.2 [532.7]	14.9 [534.5]	
cA-Tm	63.1 [284.4]	26.5 [285.5]	7.0 [287.5]	0.9 [289.1]	2.4 [290.2]	26.8 [531.3]	58.7 [532.7]	8.6 [534.5]	5.9 [536.6]
cA-Vm-Tm	58.9 [284.4]	32.2 [285.6]	7.9 [287.5]	0.8 [289.1]	1.1 [290.2]	18 [531.8]	78.5 [532.9]	3.5 [535.1]	

**Figure A2.9.** Spectres XPS déconvolués C1s et O1s des différents carbones 3D.

**Table A2.9.** Propriétés texturales des carbones 3D en fonction de leur formulation initiale.

Echantillon	cA-T	cA-Vm-T	cA-Tm	cA-Vm-Tm
$\rho_b$ (g·cm <sup>-3</sup> )	0.41	0.63	0.49	0.74
$\rho_s$ (g·cm <sup>-3</sup> )	1.85	1.70	1.85	1.66
$\Phi$ (-)	78	63	73	55
$A_{BET}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	355	54	28	3
$V_T$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0.22	0.024	0.01	0.004
$V_{meso}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0	0.0028	0	0.0035
$V_\mu$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0.22	0.021	0.01	0.0004

**Figure A2.10.** Courbes de conversion et vitesses de réaction en fonction de la température pour les carbones (a) cA-T ; (b) cA-Vm-T et (c) cA-Vm-Tm.**Table A2.10.** Energies d'activation de la réaction d'oxydation des carbones imprimés en 3D, obtenues par la méthode KAS.

Echantillon	$E_a$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
cA-T	76
cA-Vm-T	57
cA-Tm	49
cA-Vm-Tm	38

**Table A2.11.** Conductivité électrique et conductivité électrique du squelette estimé pour les carbones cA-T, cA-Vm-T, cA-Tm et cA-Vm-Tm.

Echantillon	Conductivité électrique (S·cm <sup>-1</sup> )	Estimation de la conductivité du squelette carboné (S·cm <sup>-1</sup> )
cA-T	6.77	47.91
cA-Vm-T	10.50	38.32
cA-Tm	9.76	42.94
cA-Vm-Tm	14.65	54.47

**Table A2.12.** Propriétés mécaniques principales des carbones cA-T, cA-Vm-T, cA-Tm et cA-Vm-Tm.

Echantillon	Résistance à la compression (MPa)	Déformation à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
cA-T	4.3 ± 1.1	1.67 ± 0.3	205 ± 1.0
cA-Vm-T	8.3 ± 1.5	3.88 ± 0.3	350.7 ± 3.3
cA-Tm	7.7 ± 0.5	3.4 ± 0.1	301.7 ± 1.3
cA-Vm-Tm	6.7 ± 0.9	2.7 ± 0.2	387 ± 8.4

## A2/ 6. Références

- [1] M. Sisa, S. L. Bonnet, D. Ferreira, J. H. Van der Westhuizen, 'Photochemistry of Flavonoids', *Molecules* **2010**, *15*, 5196–5245.
- [2] K. Forest, P. Wan, C. M. Preston, 'Catechin and hydroxybenzhydrols as models for the environmental photochemistry of tannins and lignins', *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *3*, 463.
- [3] C. H. Bamford, R. G. W. Norrish, 'Primary photochemical reactions. Part VII. Photochemical decomposition of isovaleraldehyde and di-n-propyl ketone', *J. Chem. Soc.* **1935**, 1504–1511.
- [4] J. P. Fouassier, J. Lavelée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**.
- [5] D. Kim, J. W. Stansbury, 'Kinetic pathway investigations of three-component photoinitiator systems for visible-light activated free radical polymerizations', *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, *47*, 887–898.
- [6] M. A. Tasdelen, N. Moszner, Y. Yagci, 'The use of poly(ethylene oxide) as hydrogen donor in type II photoinitiated free radical polymerization', *Polym. Bull.* **2009**, *63*, 173–183.

Annexe 3. Données  
complémentaires au  
Chapitre 3



## A3/ 1. Carbones fonctionnels pour la catalyse hétérogène

### A3/ 1.1. Propriétés texturales

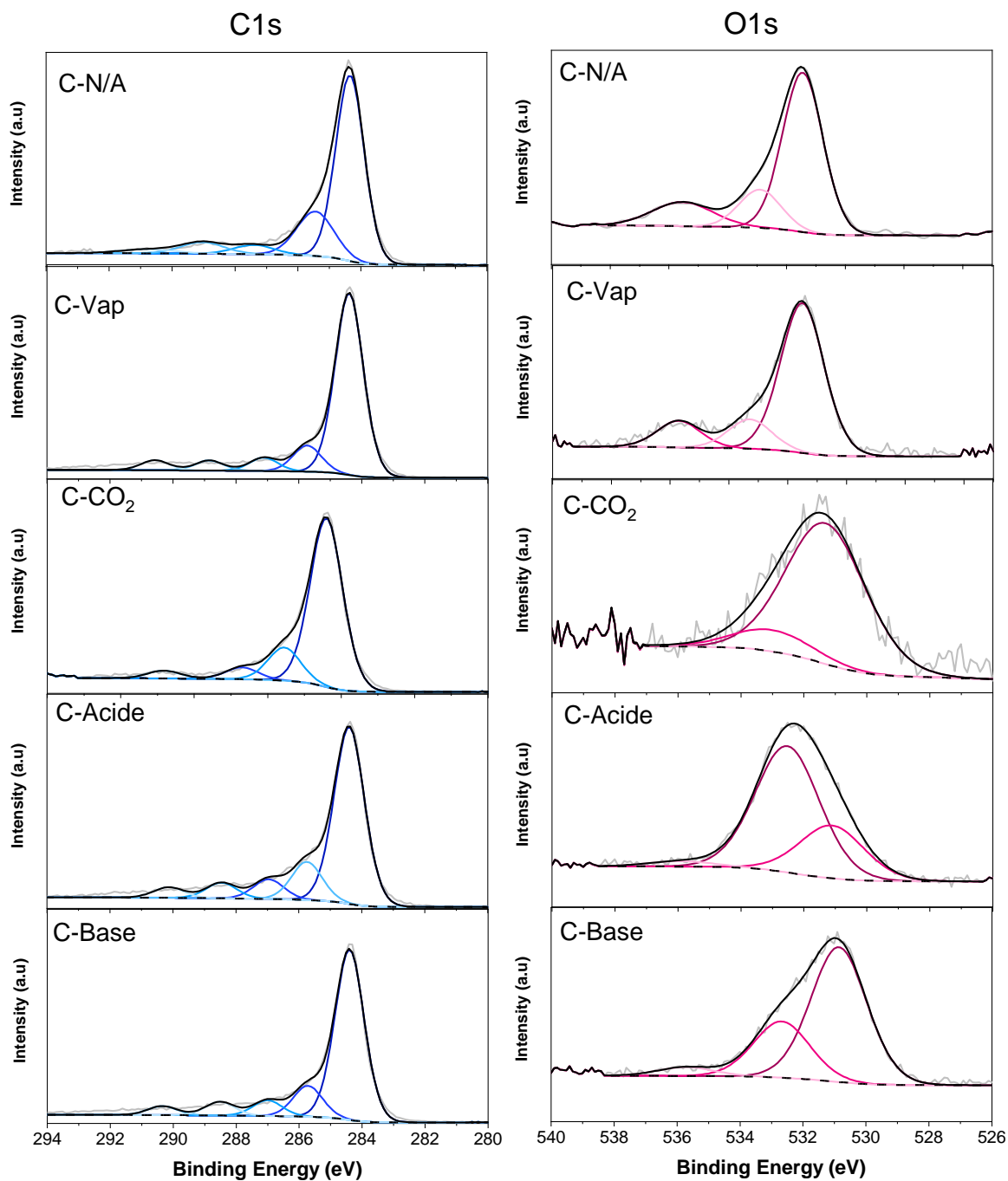
**Table A3.1.** Propriétés texturales des monolithes 3D pour la catalyse en phase liquide

Echantillon	C-N/A	C-Vap	C-CO <sub>2</sub>	C-Acide	C-Base
$A_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	261	587	390	183	255
$S_{\text{NLDFT}}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	222	628	454	215	298
$S_{\text{meso}}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0.49	18.2	12.9	3.7	4.1
$S_{\mu}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	221.4	610.4	441.7	212.1	294.88
$S_{\text{sq}}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	186.4	190.5	89.6	48.2	49.2
$S_{\text{up}}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	34.9	419.9	352.2	163.9	245.7
$V_{\text{T}}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0.103 (100 %)	0.27 (100 %)	0.19 (100 %)	0.08 (100 %)	0.11 (100 %)
$V_{\text{meso}}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0.005 (4.9 %)	0.058 (21.2 %)	0.037 (19.9 %)	0.015 (17.5 %)	0.02 (13.2 %)
$V_{\mu}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0.098	0.22	0.15	0.07	0.09
$V_{\text{sq}}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0.090	0.09	0.04	0.02	0.02
$V_{\text{up}}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0.008	0.13	0.11	0.05	0.07
$V_{<0.5\text{nm}}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0.001	0	0	0.005	0

### A3/ 1.2. Propriétés chimiques

**Table A3.2.** Attribution des pics et contribution relative des fonctions de surface obtenues par XPS des monolithes 3D tels que synthétisés, activés et/ou traités.

	C1s					O1s			N1s		
	C-I	C-II	C-III	C-IV	C-V	O-I	O-II	O-III	N-6	N-Q	
	Aire [BE] (% [eV])	Aire [BE] (% [eV])	Aire [BE] (% [eV])	Aire [BE] (% [eV])	Aire [BE] (% [eV])	Aire [BE] (% [eV])	Aire [BE] (% [eV])	Aire [BE] (% [eV])	Aire [BE] (% [eV])	Aire [BE] (% [eV])	Aire [BE] (% [eV])
C-N/A	79.9 [285]	15.3 [286.2]	5.6 [287.6]	5.6 [289.4]	2.6 [291.2]	73.25 [531.5]	13.0 [533.3]	12.8 [535.7]	0	0	0
C-Vap	75.3 [285.1]	10.84 [286.4]	5.54 [287.7]	4.2 [289.5]	4.15 [291.2]	86.32 [531.3]	13.21 [533.0]	0.47 [537.4]	0	0	0
C-CO <sub>2</sub>	76.15 [285.1]	14.98 [286.2]	5.34 [287.3]	3.53 [289.4]	-	94.17 [530.9]	4.15 [533.4]	1.69 [536.1]	0	0	0
C-Acide	67.84 [285.1]	14.64 [286.4]	7.53 [287.6]	5.96 [289.1]	4.03 [290.8]	28.67 [531.1]	68.43 [532.5]	2.90 [535.9]	9.83 [398.2]	81.20 [399.7]	8.96 [401.9]
C-Base	71.09 [284.9]	12.92 [286.3]	6.53 [287.6]	5.7 [289.1]	3.77 [290.9]	67.43 [530.7]	28.14 [532.7]	4.43 [535.7]	18.27 [398.2]	81.73 [399.7]	0



**Figure A3.1.** Spectres XPS déconvolués C1s et O1s des monolithes 3D pour la catalyse.



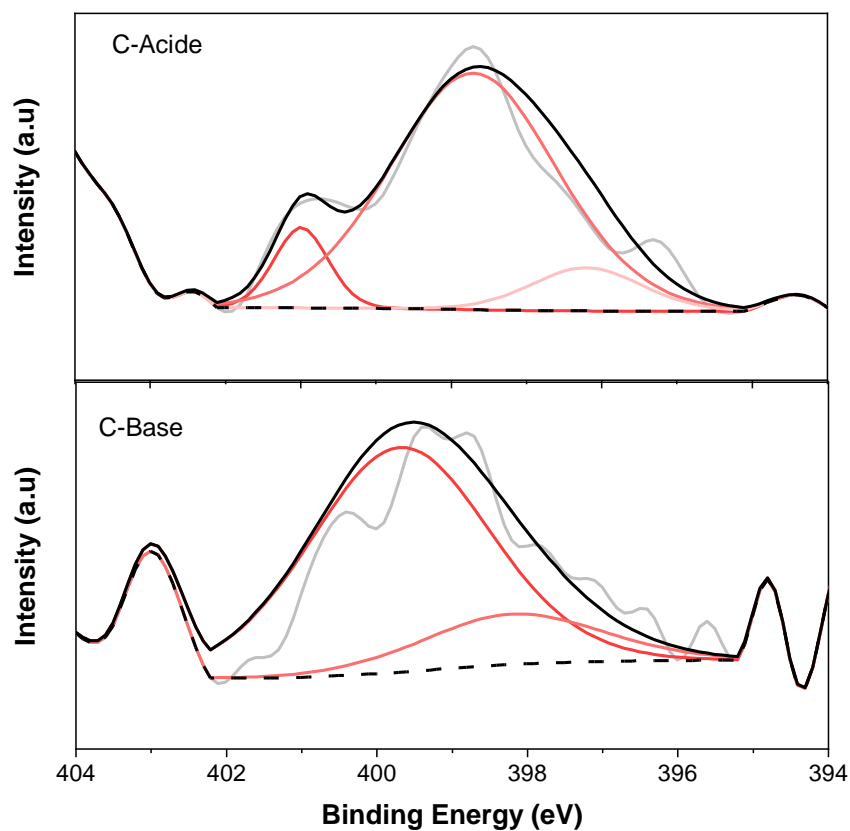


Figure A3.2. Spectres XPS déconvolués N1s des échantillons C-Acide et C-Base.

Table A3.3. Composition chimique des carbones pour la catalyse.

Echantillon	XPS (%m)			Analyse élémentaire (%m)				
	C	N	O	C	H	N	S	O (calculé)
C-N/A	91.64	0	8.36	94.8	1.4	0.3	0	3.5
C-Vap	96.54	0	1.83	90.29	0.90	0.02	0	8.78
C-CO <sub>2</sub>	88.71	0.34	11.88	92.1	0.8	0.7	0	6.4
C-Acide	87.53	1.26	12.53	86.1	1.2	0.8	0	11.9
C-Base	90.96	0.46	9.96	90.1	0.7	0.6	0	8.6

**Table A3.4.** Potentiel zêta et pH à charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) des carbones pour la catalyse.

Echantillon	potentiel zêta (mV)	$\text{pH}_{\text{PZC}}$
C-N/A	-22.9	7.5
C-Vap	-25.1	7.3
C-CO <sub>2</sub>	-27.5	7.2
C-Acide	-30.4	5
C-Base	-16.7	7.7

### A3/ 1.3. Catalyse hétérogène en phase liquide

#### A3/ 1.3.1. Montage

Pour évaluer l'activité des catalyseurs structurés, un dispositif expérimental du laboratoire *Laboratory of Separation and Reaction Engineering – Laboratory of Catalysis and Materials* (LRSE-LCM) de la faculté d'ingénierie chimique de l'Université de Porto (*FEUP*, Portugal) a été utilisé. Ce dispositif consiste en une colonne à bulles avec boucle de recirculation interne (Figure A3.3).



**Figure A3.3.** Dispositif expérimental – Réacteur catalytique continu. Le réacteur de gauche est destiné à l'ozonation catalytique, celui de droite à la réduction de micropolluants par l'hydrogène.

Dans le système co-courant employé, l'effluent liquide est introduit au pied de la colonne à l'aide d'une pompe péristaltique ayant un débit de  $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Cette même pompe est équipée d'une seconde tête permettant la recirculation d'une partie de la solution du haut vers le bas de la colonne à un débit de  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  via une boucle extérieure à la colonne. Finalement, le volume de solution au sein du réacteur reste constant grâce à une sortie continue à un débit de  $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  en haut de colonne.

L'ozone généré à partir d'oxygène pur à l'aide d'un générateur BMT 802 N, ou l'hydrogène, sont introduits en bas de colonne par un pulvérisateur de bulles à un débit de  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .

La distribution du temps de séjour du réacteur à bulles a été au préalable évaluée à l'aide d'une méthode de traçage de colorant textile.<sup>[1]</sup> Dans ces conditions, le temps de séjour de la solution est d'environ 21 minutes.

### A3/ 1.3.2. Minéralisation de l'acide oxalique

**Table A3.5.** Constantes de vitesses apparentes pour la minéralisation de l'acide oxalique en dispositif continu ou semi-batch (déterminées sur les 60 premières minutes de réaction).

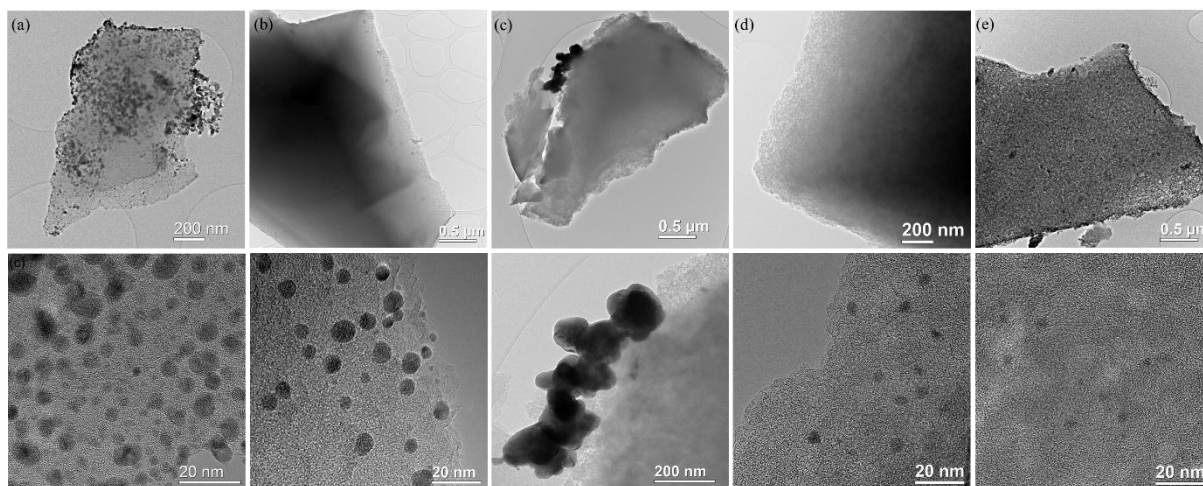
Echantillon	Constante de vitesse apparente ( $\text{min}^{-1}$ )	
	$k_{a,O\text{-continu}}$	$k_{a,O\text{-semi-batch}}$
Ozonation non catalytique	0.0007	0.001
C-N/A	0.006	-
C-Vap	0.0124	0.0026
C-CO <sub>2</sub>	0.0086	0.0015
C-Acide	0.004	-
C-Base	0.0083	0.0016

A3/ 1.1.1.

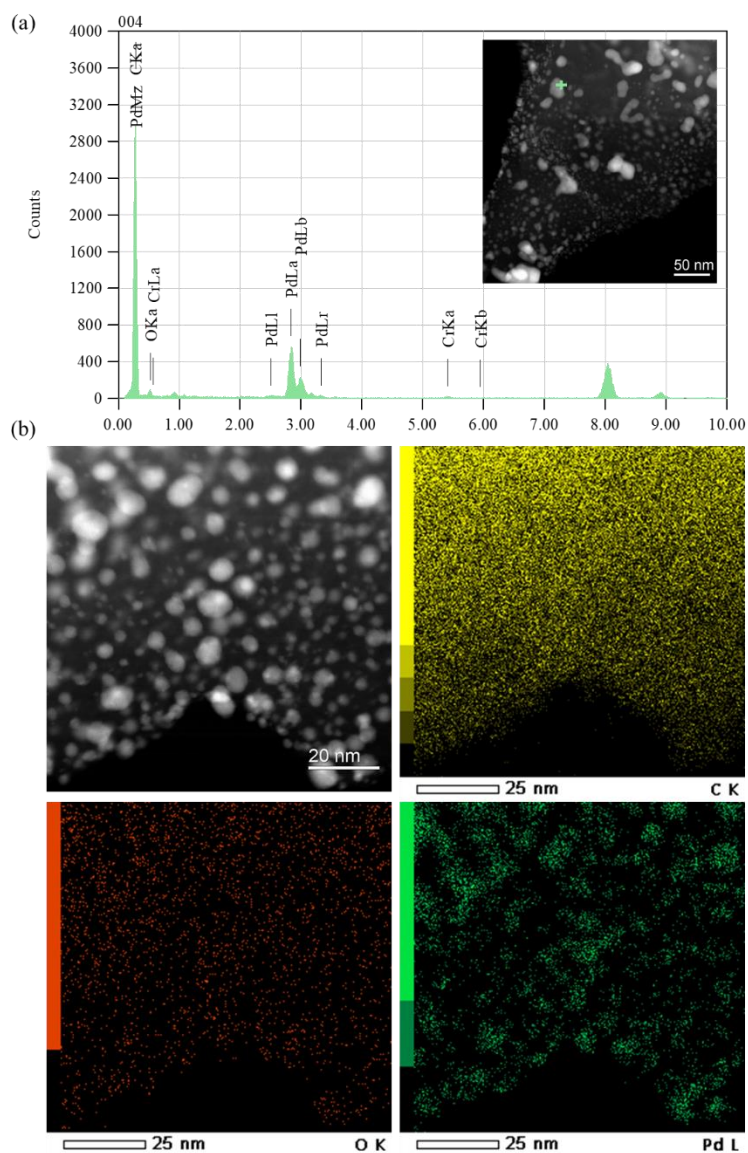
### A3/ 1.3.3. Réduction des bromates

**Table A3.6.** Quantité de Pd imprégnée sur les monolithes carbonés par voie humide.

Echantillon	Quantité de Pd imprégnée (%m)
Pd-C-N/A	0.87
Pd-C-Vap	0.95
Pd-C-CO <sub>2</sub>	0.72
Pd-C-Acide	0.98
Pd-C-Base	0.99



**Figure A3.4.** Images MET et MET haute résolution (HR-TEM) de (a) Pd-C-N/A, (b) Pd-C-Vap, (c) Pd-C-CO<sub>2</sub>, (d) Pd-C-Acide et (e) Pd-C-Base.



**Figure A3.5.** (a) Image HA-ADF à faible grossissement de Pd-C-N/A et spectre EDS correspondant ; (b) Image MET HA-ADF de Pd-C-N/A et cartographie EDS correspondante du carbone, de l'oxygène et du palladium.

**Table A3.7.** Constante de vitesse apparente et activité catalytique (*turn-over frequency*, TOF) pour la réduction en dispositif continu des ions bromates en bromures par hydrogénation catalytique.

Echantillon	Constante de vitesse apparente (min <sup>-1</sup> )	Constante de vitesse apparente normalisée par masse de catalyseur (min <sup>-1</sup> ·g <sub>C</sub> <sup>-1</sup> )	TOF (g·m <sup>-2</sup> ·min <sup>-1</sup> )
Hydrogène seul	0.0035	-	-
Pd-C-N/A	0.024	0.014	2.56
Pd-C-Vap	0.039	0.029	0.925
Pd-C-CO <sub>2</sub>	0.017	0.012	0.394
Pd-C-Acide	0.009	0.005	0.952
Pd-C-Base	0.009	0.006	1.86

Les valeurs de la *turn-over-frequency* (TOF) prennent en compte la constante de vitesse apparente du premier ordre ( $k_a$ ) et la surface spécifique métallique ( $S_M$ ), selon les équations (A3.1) et (A3.2).<sup>[2]</sup>

$$TOF = \frac{k_a}{S_M} \quad (\text{A3.1})$$

$$S_M = \frac{n_m^a \cdot \mathcal{N} \cdot n}{n_s} \quad (\text{A3.2})$$

$n_m^a$  où correspond au nombre de moles de H<sub>2</sub> adsorbées par gramme de catalyseur (obtenu par mesure de chimisorption, voir Table 3.1 du Chapitre 3,  $\mathcal{N}$  est la constante d'Avogadro ;  $n$  est le nombre d'atomes de métal par molécule d'hydrogène adsorbée, ici 1, et  $n_s$  est le nombre d'atomes dans la surface par unité de surface ( $1.27 \times 10^{19}$  m<sup>-2</sup> pour Pd).

### A3/ 1.4. Catalyse hétérogène en phase gaz

#### A3/ 1.4.1. Propriétés texturales

**Table A3.8.** Propriétés texturales des monolithes 3D pour la catalyse en phase gaz

Echantillon	C <sub>G</sub> -N/A	C <sub>G</sub> -Vap	C <sub>G</sub> -CO <sub>2</sub>
$A_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	36	203	145
$S_{\text{NLDFT}}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	26	216	172.9
$S_{\text{meso}}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	1.4	0	0.5
$S_{\mu}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	24.9	216	172.4
$S_{\text{sp}}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	24.9	77.3	41.3
$S_{\text{up}}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0	138.7	131.1
$V_{\text{T}}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0.027	0.073	0.060
$V_{\text{meso}}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0.014	0	0.004
$V_{\mu}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0.013	0.073	0.056
$V_{\text{sp}}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0.013	0.033	0.019
$V_{\text{up}}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0	0.040	0.037
$V_{<0.5\text{nm}}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0.0001	0.0002	0.006

### A3/ 1.4.2. Performances catalytiques



**Figure A3.6.** Dispositif expérimental – Réacteur catalytique en phase gaz.

Dans le système employé, le catalyseur est installé dans un réacteur en quartz à lit fixe ayant un diamètre intérieur d'environ 1 cm.

Chaque expérience est constituée de 4 étapes :

1. Réduction *in situ* de l'échantillon étudié sous un flux d'hydrogène ( $35 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , 1 bar) à une température de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes.
2. Abaissement sous He ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) de la température du réacteur jusqu'à  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ .
3. Alimentation du réacteur par un mélange gazeux stœchiométrique de 10 % de  $\text{CO}_2$  et 40 % de  $\text{H}_2$ , équilibré par 50 % de He pour un débit total de  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .
4. Suivi de la réaction de méthanation (un chromatogramme toutes les 6 minutes)
  - a. Montée de la température jusqu'à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  (rampe d'environ  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )
  - b. Refroidissement jusque  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  (rampe d'environ  $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )

## A3/ 2. Carbones fonctionnels pour le blindage électromagnétique

### A3/ 2.1. Blindage électromagnétique de carbone biosourcé –

#### Composite carbone- BaTiO<sub>3</sub>

**Table A3.9.** Caractéristiques des composites carbone biosourcé-BaTiO<sub>3</sub>

Concentration initiale en BaTiO <sub>3</sub> , $\phi_i$ (%m)	Concentration finale en BaTiO <sub>3</sub> , $\phi_f^*$ (%m)	Concentration finale en BaTiO <sub>3</sub> , $\Phi^{**}$ (%vol)	Densité apparente, $\rho_b$ (g·cm <sup>-3</sup> )
0	0	0	0.42
5	20	2.5	0.73
10	35	5.3	0.89
15	46	7.9	1.01

\* Calculé comme  $\phi_f = \frac{\phi_i}{(1-Y_c)\phi_i + Y_c}$  où  $Y_c$  est le rendement en carbone de la résine acrylates-tanins après pyrolyse (20.8 %), \*\* Calculé comme  $\Phi = \phi_f \times \rho_b / 6.02$  où 6.02 g·cm<sup>-3</sup> est la densité du BaTiO<sub>3</sub>.

**Table A3.10.** Paramètres d'ajustement de la loi d'Arrhenius pour les composites 3D.

Concentration finale en BaTiO <sub>3</sub> , $\phi_f$	Température (K)	$\sigma_0$ (S·cm <sup>-1</sup> )	$E/k$ (K) [meV]
0	T < 155	7.2	137 [11.8]
	T > 155	9.6	184 [15.8]
20	T < 138	11.2	73 [6.3]
	T > 153	13.4	97.4 [8.4]
35	T < 161	11.2	103.5 [8.9]
	T > 161	13.8	136 [11.7]
46	T < 212	12.6	103 [8.9]
	T > 212	21.2	210 [18.1]

### A3/ 2.2. Blindage électromagnétique de sphères carbone-métal

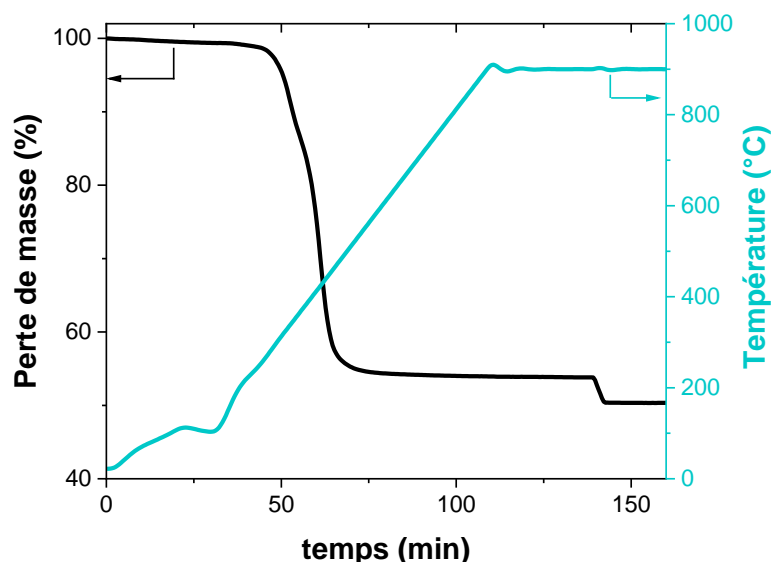
#### A3/ 2.2.1. Propriétés de la résine Therma D220

La résine Therma D220 (DWS, Italie) est une résine photosensible organique contenant 40 à 60 % de particules de silice. Les caractéristiques techniques de cette résine sont détaillées en Table A3.11.

**Table A3.11.** Caractéristiques techniques de la résine Therma D220

Apparence	Bleu clair
Viscosité à 25°C (Pa·s)	12
Viscosité à 25°C sous cisaillement 100 s <sup>-1</sup>	1.3
Densité (g·cm <sup>-3</sup> )	1.52

Afin de déterminer la teneur en carbone de la résine Therma D220, une analyse thermogravimétrique (Figure A3.7) a été menée jusqu'à 900°C, d'abord sous circulation d'argon (pour procéder à la pyrolyse, 50 mL·min<sup>-1</sup>), puis après 1h de pyrolyse, en faisant circuler de l'air synthétique à la place de l'argon (50 mL·min<sup>-1</sup>).



**Figure A3.7.** Analyse Thermogravimétrique sous argon puis sous air de la résine Therma D220 polymérisée.

La première perte de masse (entre 265 et 600°C) correspond à la pyrolyse de la résine, tandis que la seconde perte de masse (à environ 140 minutes, sous une température de 900°C), correspond à la combustion du carbone dans l'air. La masse restante dans le creuset, correspond à de la silice pure, représentant 50 % en poids de la résine. La teneur en carbone mesurée est de 7.5 %m, ce qui reste assez faible, mais ce qui permet néanmoins d'obtenir un matériau complètement noir ayant une conductivité électrique de l'ordre de 100 S·m<sup>-1</sup>.

### A3/2.2.2. Préparation des composites Carbone-CIP

**Table A3.12.** Caractéristiques des composites carbone-CIP

Echantillon	Concentration initiale en CIP, $\phi_i$	Concentration finale en CIP, $\phi_f^*$
	(%m)	(%m)
C-CIP-2	1	1.8
C-CIP-10	5	9
C-CIP-20	10	18.2

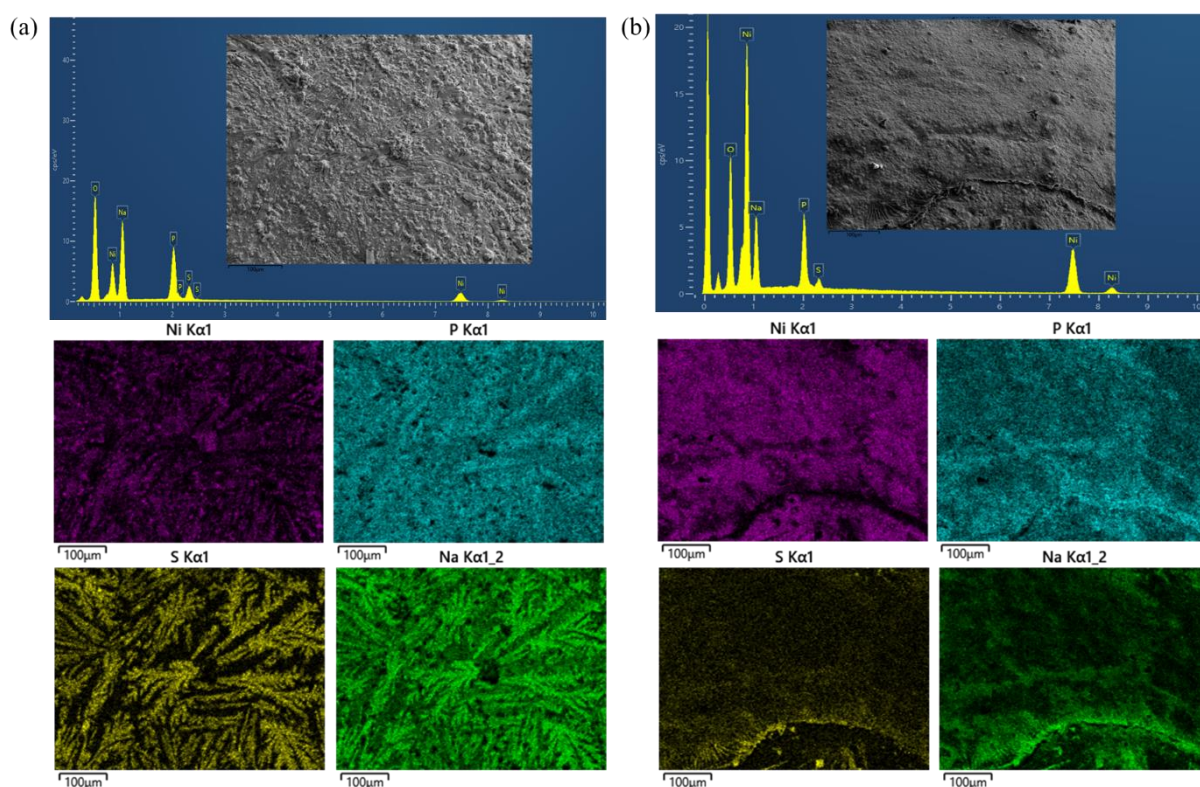


## A3/ 2.2.3. Revêtement métallique par dépôt chimique

## A3/ 2.2.3.1. Nickelage chimique

Le nickelage des sphères carbonées après traitement hydrothermal est réalisé selon le protocole suivant :

3.75g de  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 4g de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , 4.25g de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  et 250 mL d'eau distillée sont introduits dans un bécher équipé d'un agitateur magnétique. La solution est chauffée à  $80^\circ\text{C}$  avant immersion des sphères de carbone. Ces dernières sont maintenues dans la solution, sous agitation, par une membrane en polymère pendant 15 à 30 minutes, selon l'épaisseur de métal à déposer. Après nickelage, les sphères sont rincées à l'eau distillée et séchées à  $105^\circ\text{C}$  pendant 24h.

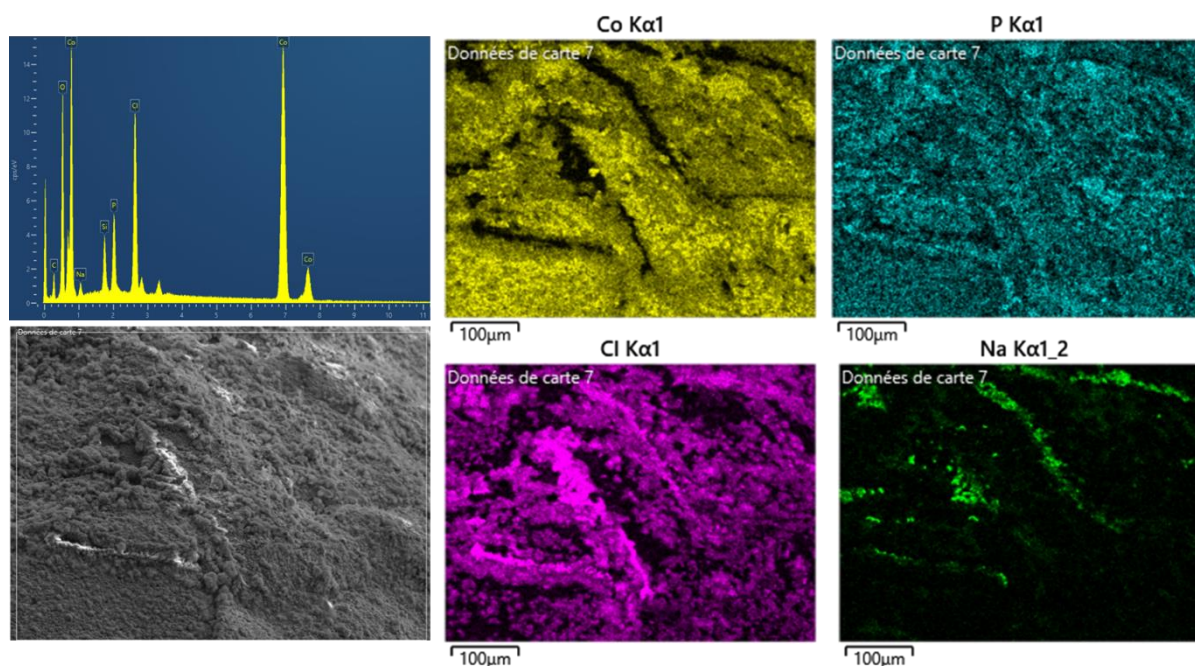


**Figure A3.9.** Spectre EDS et cartographie des éléments présents en surface d'une sphère de carbone (a) après nickelage (b) après nickelage et recuit.

## A3/ 2.2.3.2. Placage au Cobalt

Le placage des sphères au Cobalt est réalisé selon le protocole adapté de Brenner *et al.*<sup>[3]</sup>

1.2g de  $\text{CoCl}_2$ , 1.32g de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , 2.5g de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (citrate de potassium) et 1g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sont ajoutés à 100 mL d'eau distillée dans un bécher. Le pH de la solution est ajusté à 10 à l'aide de pastilles de  $\text{NaOH}$  puis la solution est chauffée à environ 90 °C. Comme pour le nickelage, les sphères sont maintenues immergées, sous agitation, pendant 15 à 30 minutes.



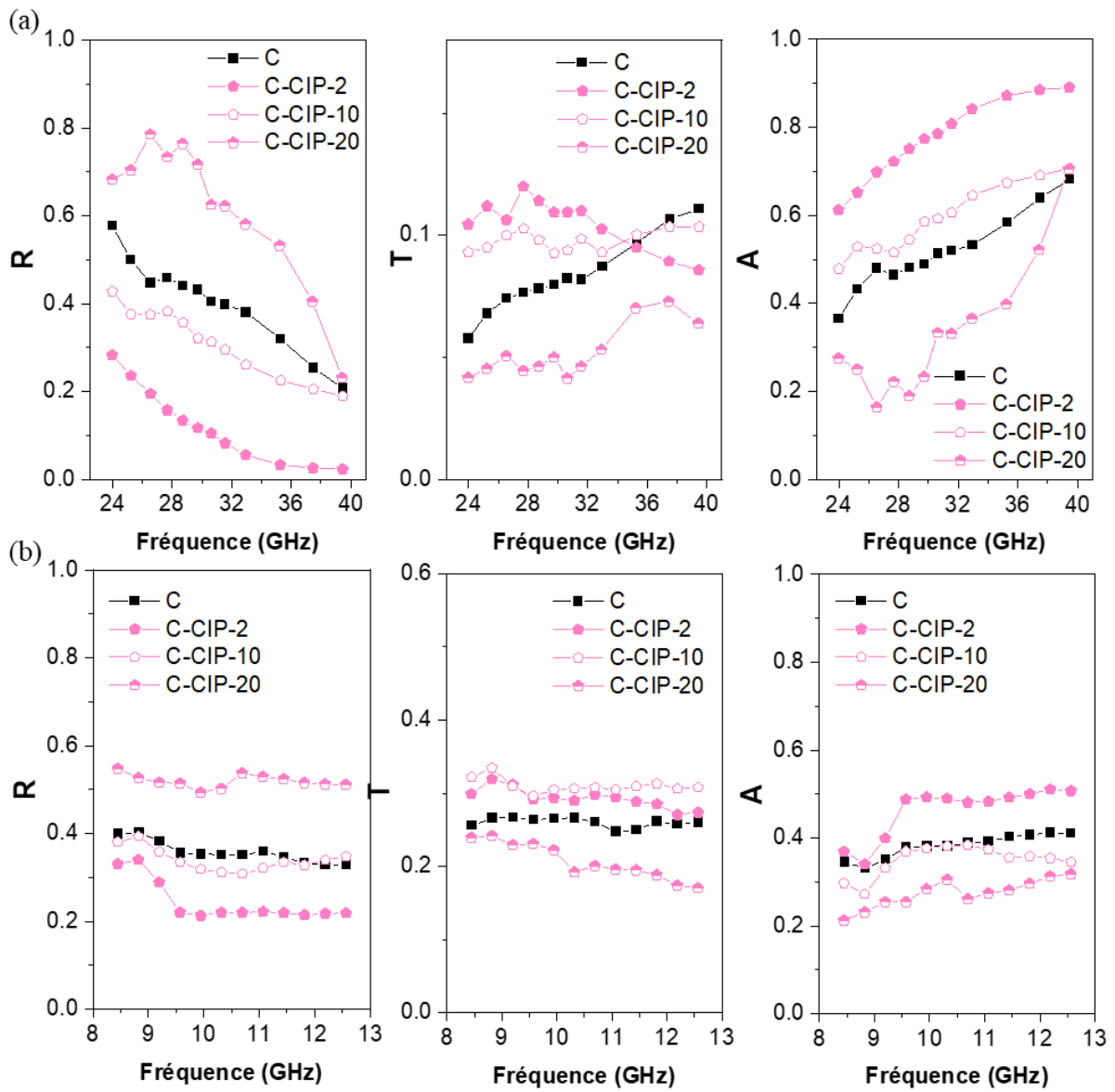
**Figure A3.10.** Spectre EDS et cartographie des éléments présents en surface d'une sphère de carbone après placage au cobalt.

## A3/ 2.2.4. Propriétés des sphères 3D composites carbone-métal

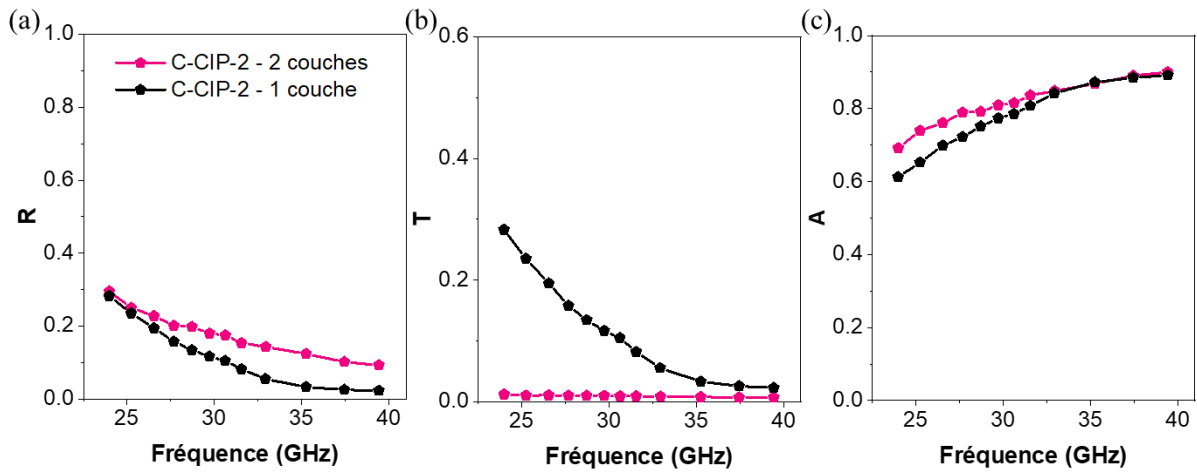
**Table A3.13.** Conductivité électrique des sphères 3D composites carbone-métal

Echantillon	Conductivité électrique ( $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ )
Sphère de carbone	125
C-CIP-2	20
C-CIP-10	15
C-CIP-20	30
HTT-Ni	70
Ni-10	$6.5 \times 10^4$
Ni-20	$1.1 \times 10^5$
HTT-Co	36
Co-10	$9.3 \times 10^3$
Co-15	$1 \times 10^4$

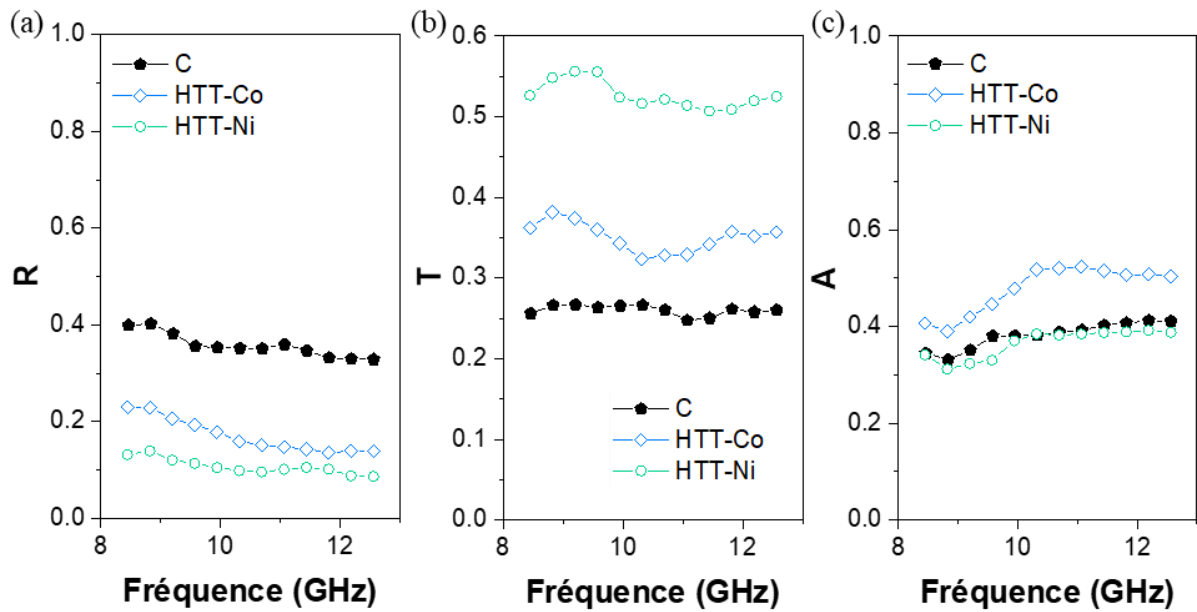
## A3/ 2.2.5. Blindage électromagnétique – performances de sphères 3D



**Figure A3.11.** Réflexion, transmission et absorption des sphères C-CIP- $x$  dans la gamme de fréquences : (a) 24-40 GHz et (b) 8-12.5 GHz.



**Figure A3.12.** Spectres de (a) réflexion, (b) transmission et (c) absorption entre 24 et 40 GHz des métamatériaux à une et à deux couches de sphères C-CIP-2.



**Figure A3.13.** Spectres de (a) réflexion, (b) transmission et (c) absorption des sphères HTT-Ni et HTT-Co dans la bande X (8-12.5 GHz).

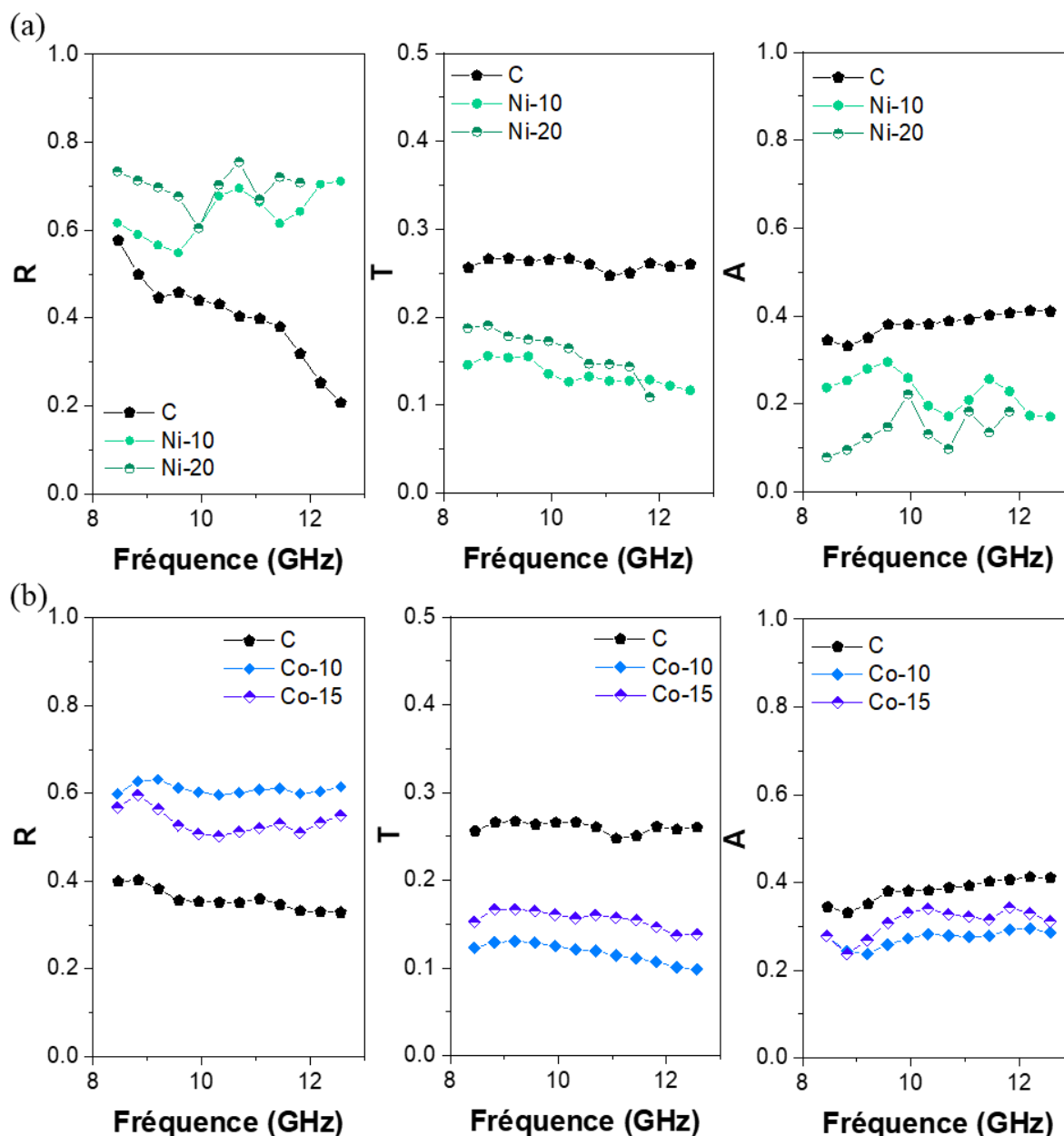


Figure A3.14. Spectres de réflexion, transmission et absorption des sphères plaquées (a) nickel et (b) cobalt dans la bande X (8-12.5 GHz).

### A3/ 4. Références

- [1] J. Restivo, C. A. Orge, A. S. Guedes Gorito dos Santos, O. S. Gonçalves Pinto Soares, M. F. Ribeiro Pereira, 'Influence of preparation methods on the activity of macro-structured ball-milled MWCNT catalysts in the ozonation of organic pollutants', *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, *9*, 104578.
- [2] J. R. M. Barbosa, J. P. S. Sousa, J. Restivo, M. F. R. Pereira, O. S. G. P. Soares, 'Palladium Impregnation on Electrospun Carbon Fibers for Catalytic Reduction of Bromate in Water', *Processes* **2022**, *10*, 458.
- [3] A. Brenner, G. E. Riddell, 'Deposition of nickel and cobalt by chemical reduction', *Journal of research of the National Bureau of Standards* **1947**, *39*, 385.



# Production scientifique





## Publications dans des revues scientifiques

### Parues

- P. Blyweert, V. Nicolas, V. Fierro, A. Celzard. 3D printing of carbon-based materials : a review. *Carbon* (2021). DOI :10.1016/j.carbon.2021.07.036
- P. Blyweert, V. Nicolas, V. Fierro, A. Celzard. Experimental design optimisation of Acrylate-tannin photocurable resin for 3D printing of biobased porous carbon architectures. *Molecules* (2022). DOI :10.3390/molecules27072091
- P. Blyweert, V. Nicolas, J. Macutkevic, V. Fierro, A. Celzard. Tannin-based resins for 3D printing of porous carbon architecture. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* (2022). DOI :10.1021/acssuschemeng.2c01686
- P. Blyweert, V. Nicolas, V. Fierro, A. Celzard. 3D-printed carbons with improved properties and oxydation resistance. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* (2023). DOI : 10.1021/acssuschemeng.3c00152
- P. Blyweert, A. Zharov, D. Meisak, A. Plyushch, J. Macutkevic, J. Banys, V. Fierro, A.Celzard. Electromagnetic properties of 3D-printed carbon-BaTiO<sub>3</sub> composites. *Applied Physics Letters* (2023). DOI : 10.1063/5.0145532
- M. Pelanconi, P. Blyweert, G. Bianchi, V. Nicolas, D. Viganò, S. Bottacin, V. Fierro, A. Celzard, A. Ortona. New, 3D binder-jetted carbons with minimal periodic surface structures. *Carbon* (2023). DOI : 10.1016/j.carbon.2023.118252
- P. Blyweert, V. Nicolas, V. Fierro, A. Celzard. Greener and more mechanically robust 3D acrylate composites with added tannin. *Industrial Crops and Product* (2023). DOI : 10.1016/j.indcrop.2023.117179

### Soumises

- P. Blyweert, V. Nicolas, V. Fierro, A. Celzard. Modeling the pyrolysis of 3D-printed tannin composites. *International Journal of Heat and Mass Transfer*

### En préparation

- P. Blyweert, J. Restivo, O.S.G.P. Soares, V. Nicolas, V. Fierro, M.F.R Pereira, A. Celzard. First insights into the catalytic activity of 3D-printed carbon architectures.

## Communications orales

### *En conférences internationales*

- Dzmitry BYCHANOK, Alexander ZHAROV, Pauline BLYWEERT, Ian KOROBOV, Aliaksei SUKHOTSKI, Gleb GOROKHOV, Vanessa FIERRO, Polina KUZHIR, Alain CELZARD. Characterization of individual Hollow Spheres Meatoms in Microwaves. *IEEE COMCAS2021*, Tel Aviv (Israel), 1-3 Novembre **2021**.
- Alain CELZARD, Alexander ZHAROV, Pauline BLYWEERT, Dzimtry BYCHANOK, Jan MACUTKEVIC, Vanessa FIERRO, Polina KUZHIR. Periodic carbon structures for electromagnetic applications. *World Conference on Carbon - Carbon 2022*, Londres (UK), 3-8 Juillet **2022**.
- Alain CELZARD, Alexander ZHAROV, Pauline BLYWEERT, Dzimtry BYCHANOK, Jan MACUTKEVIC, Polina KUZHIR, Vanessa FIERRO. Structure and properties of periodic porous architectures prepared by 3D printing. *Carbon Chemistry and Materials (CCM-2022)*, Rome (Italie), 10-14 Octobre **2022**.
- Pauline BLYWEERT, Vincent NICOLAS, Vanessa FIERRO, Alain CELZARD. Porous bio-sourced carbons by stereolithography. *World Conference on Carbon - Carbon 2023*, Cancùn (Mexique), 16-21 Juillet **2023**.
- Alain CELZARD, Pauline BLYWEERT, Vincent NICOLAS, Vanessa FIERRO. State of the art of carbon 3D printing. *World Conference on Carbon - Carbon 2023*, Cancùn (Mexique), 16-21 Juillet **2023**.
- Marco PELANCONI, Pauline BLYWEERT, Giovanni BIANCHI, Vincent NICOLAS, Vanessa FIERRO, Alain CELZARD, Alberto ORTONA. Additive manufacturing of carbon TPMS by binder jetting and powder bed fusion followed by polymer infiltration and pyrolysis. *8th International Symposium on additive manufacturing and 3D printing Technologies*, Daytona Beach (USA), 28 Janvier-2 Février **2024**

*En conférences nationales*

- Alain CELZARD, Alexander ZHAROV, Pauline BLYWEERT, Dzimtry BYCHANOK, Jan MACUTKEVIC, Vanessa FIERRO, Polina KUZHIR. Propriétés électromagnétiques de structures poreuses en carbone. *SFEC 2021*, Murol (France), 21-24 septembre **2021**.
- Pauline BLYWEERT, Vincent NICOLAS, Vanessa FIERRO, Alain CELZARD. Carbones poreux par impression 3D de résine à base de tanin. *SFEC 2021*, Murol (France), 21-24 septembre **2021**.
- Pauline BLYWEERT, Vincent NICOLAS, Vanessa FIERRO, Alain CELZARD. Carbones poreux biosourcés par impression 3D : nouveaux matériaux, nouveaux potentiels. *SFEC 2022*, Nouan-Le-Fuzelier (France), 4-7 avril **2022**.
- Alain CELZARD, Marco PELANCONI, Pauline BLYWEERT, Giovanni BIANCHI, Vincent NICOLAS, Davide VIGANO, Samuele BOTTACIN, Vanessa FIERRO, Alberto ORTONA. Carbones à surfaces minimales triplement périodiques imprimés en 3D par jet de liant, *SFEC 2023*, Gosier (Guadeloupe, France), 22-26 mai **2023**.

*En manifestation locales*

- Pauline BLYWEERT, Vincent NICOLAS, Vanessa FIERRO, Alain CELZARD. Résines à base de tanin pour l'impression 3D d'architectures poreuses en carbone. *GFP Grand-Est 17<sup>e</sup> journées scientifiques*, Nancy (France), 6-7 juillet **2021**.
- Pauline BLYWEERT, Vincent NICOLAS, Vanessa FIERRO, Alain CELZARD. Carbones fonctionnels par impression 3D de résines biosourcées. *Journées scientifiques des doctorants du département « Nanomatériaux, Electronique et Vivant »*, Nancy (France), 10 Juin **2022**.
- Pauline BLYWEERT, Vincent NICOLAS, Vanessa FIERRO, Alain CELZARD. Carbones poreux imprimés en 3D par stéréolithographie. *Séminaire C2MP*, Nancy (France), 16 Juin **2022**.





## Résumé

Dans cette thèse, des architectures carbonées poreuses, obtenues par pyrolyse de structures imprimées par stéréolithographie (SLA) de résines photosensibles biosourcées dérivées de tanins et de liant organique acrylate, ont été préparées pour en étudier les propriétés. Les propriétés texturales et mécaniques des carbones poreux ont pu être adaptées par la modification des formulations des résines photosensibles précurseurs en termes de quantité de tanins et de formulation de la résine acrylate liante, ou encore par le type de précurseurs biosourcés utilisé. Ces différentes approches ont permis d'obtenir une large gamme de structures carbonées aux propriétés facilement ajustables pour des applications environnementales ou électromagnétiques. Ainsi, après activation physique, les carbones structurés par SLA appliqués à la catalyse hétérogène en phase liquide pour l'épuration de l'eau, et en phase gaz pour la valorisation du CO<sub>2</sub>, ont montré des performances prometteuses. De même, grâce à leur conductivité électrique modérée, les carbones et composites carbone-matériau diélectrique ou carbone-matériau ferromagnétique obtenus par SLA se positionnent comme une possible alternative aux méthodes conventionnelles d'élaboration de métasurfaces et métamatériaux absorbeurs à large bande pour le blindage électromagnétique à hautes fréquences (entre 8 et 40 GHz). Enfin, la modélisation multiphysique des deux procédés clés pour l'obtention des architectures carbonées, impression puis pyrolyse, a également permis de mieux comprendre les interactions des phénomènes physiques mis en jeu lors de ces étapes. Plus qu'un outil de prédiction, l'approche numérique est devenue un outil d'optimisation du procédé et des matériaux.

*Mots-clés : Impression 3D, Stéréolithographie, Tanins, Résine biosourcée, Carbones poreux*

## Abstract

In this thesis, porous carbon architectures obtained by pyrolysis of stereolithography (SLA)-printed biosourced photosensitive resins derived from tannin and organic acrylate binder were prepared to study their properties. The textural and mechanical properties of the porous carbons were adapted by modifying the precursor resin formulations in terms of tannin quantity, acrylate resin binder composition or the type of biosourced precursor used. These different approaches have led to the production of a wide range of carbon structures whose properties can easily be adjusted for environmental or electromagnetic applications. Thus, after physical activation, 3D-printed carbon monoliths applied to heterogeneous catalysis in the liquid phase for water treatment, and in the gas phase for CO<sub>2</sub> valorization, have shown promising performances. In addition, thanks to their moderate electrical conductivity, carbons and carbon-dielectric material or carbon-ferromagnetic material composites obtained by SLA are potential alternative to conventional methods to produce broadband absorbers metasurfaces and metamaterials for electromagnetic shielding at high frequencies (between 8 and 40 GHz). Finally, the multiphysics modeling of the two main processes to obtain carbon architecture, printing and then pyrolysis, has also led to a better understanding of the interactions of the physical phenomena involved during these stages. More than a prediction tool, the numerical approach becomes a process and material optimization tool.

*Keywords: 3D printing, Stereolithography, Tannin, Bio-based resin, Porous carbons*