



HAL
open science

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

Lucie Speyer

► **To cite this version:**

Lucie Speyer. Élaboration de mousses de graphène par voie solvothermale et modification de leurs propriétés physico-chimiques. Matériaux. Université de Lorraine, 2016. Français. NNT : 2016LORR0120 . tel-01468484

HAL Id: tel-01468484

<https://theses.hal.science/tel-01468484>

Submitted on 15 Feb 2017

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.



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 : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Chimie du solide

Présentée par :

Lucie SPEYER

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

Thèse soutenue publiquement à Nancy le 14 octobre 2016 devant le jury composé de :

M. Christophe Laurent	Professeur, CIRIMAT, Université Paul Sabatier	Président
Mme Pascaline Pré	Professeur, GEPEA, Ecole des Mines de Nantes	Rapporteur
Mme Katia Guérin	Maître de conférences, ICCF, Université Blaise Pascal	Rapporteur
M. Philippe Lagrange	Professeur, IJL, Université de Lorraine	Examineur
M. Alexandre Léonard	Chercheur, LGC, Liège	Examineur
Mme Claire Hérold	Directrice de recherche CNRS, IJL	Directrice de thèse
M. Sébastien Fontana	Maître de conférences, IJL, Université de Lorraine	Co-directeur de thèse
M. Sébastien Cahen	Maître de conférences, IJL, Université de Lorraine	Invité

*Institut Jean Lamour – UMR 7198 – CNRS – Université de Lorraine
Département CP2S – Equipe 205
Faculté des Sciences et Technologies – Campus Victor Grignard – BP 70239
54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex
Université de Lorraine – Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique*

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Chimie du solide

Présentée par :

Lucie SPEYER

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

Thèse soutenue publiquement à Nancy le 14 octobre 2016 devant le jury composé de :

M. Christophe Laurent	Professeur, CIRIMAT, Université Paul Sabatier	Président
Mme Pascaline Pré	Professeur, GEPEA, Ecole des Mines de Nantes	Rapporteur
Mme Katia Guérin	Maître de conférences, ICCF, Université Blaise Pascal	Rapporteur
M. Philippe Lagrange	Professeur, IJL, Université de Lorraine	Examineur
M. Alexandre Léonard	Chercheur, LGC, Liège	Examineur
Mme Claire Hérold	Directrice de recherche CNRS, IJL	Directrice de thèse
M. Sébastien Fontana	Maître de conférences, IJL, Université de Lorraine	Co-directeur de thèse
M. Sébastien Cahen	Maître de conférences, IJL, Université de Lorraine	Invité

*Institut Jean Lamour – UMR 7198 – CNRS – Université de Lorraine
Département CP2S – Equipe 205
Faculté des Sciences et Technologies – Campus Victor Grignard – BP 70239
54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex
Université de Lorraine – Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique*

Remerciements

Voici la soutenance passée, et j'espère remercier ici comme il se doit toutes les personnes qui m'ont aidée, d'une manière ou d'une autre, à arriver au bout de ce travail.

Je commencerai par remercier les membres du jury : le président Christophe Laurent, les rapporteurs Pascaline Pré et Katia Guérin, ainsi que les examinateurs Philippe Lagrange et Alexandre Léonard, pour avoir accepté d'évaluer mon travail, pour le temps et l'attention qu'ils y ont consacrés et pour les discussions intéressantes que nous avons eues le jour de la soutenance.

J'adresse toute ma reconnaissance à mes encadrants, Sébastien Fontana et Claire Hérold, pour avoir fait de ces trois ans chez les carbonés une expérience qui m'a énormément apporté scientifiquement bien sûr, mais aussi personnellement. Vous m'avez toujours accompagnée de la meilleure façon qui soit, en particulier lors des quelques périodes difficiles qu'on a connues, et vos conseils, remarques ainsi que votre grande gentillesse ont fait que je garderai toujours de très bons souvenirs de ma thèse. Que ce soit lors des manips, des discussions diverses ou des séances de correction de manuscrit, j'ai toujours énormément apprécié de travailler avec vous deux et je vous en remercie du fond du cœur.

Un immense merci également à Sébastien Cahen, mon co-co-encadrant, pour l'attention qu'il a continué à porter à ce que je faisais après m'avoir encadrée en stage de M2, pour ses idées et ses redoutables relectures, toujours dans la bonne humeur et en faisant abstraction de mes origines messines.

Je remercie grandement Jean-François Marêché pour l'aide inestimable qu'il nous a apportée en sauvant littéralement la plupart des appareils sur lesquels j'ai pu travailler. Grâce à lui j'ai eu un four de pyrolyse qui chauffe, un réacteur qui ne fuit pas et qui ne tombe pas en miettes, un appareil de recuit sous vide qui reste effectivement sous vide, ainsi qu'une bombe qui ne nécessite pas que je tape dessus pendant trois heures avec un marteau pour pouvoir l'ouvrir.

J'ai eu l'occasion de travailler avec un grand nombre de personnes au cours de ces trois ans, certaines de façon ponctuelle tandis que d'autres m'ont régulièrement vue débarquer avec mes échantillons. J'essaierai de n'oublier personne, et je commence par remercier Jaafar Ghanbaja pour le temps considérable qu'il m'a consacré pour les analyses de microscopie électronique en transmission, ainsi que pour sa grande sympathie. Merci également à Sylvie Migot. Je remercie Ghouti Medjahdi pour son aide avec la diffraction des rayons X. Merci à Lionel Aranda pour m'avoir formée à l'utilisation de la thermobalance et pour les analyses MEB, ainsi qu'à Jérôme Gleize et Pascal Franchetti du laboratoire LCP-A2MC à Metz pour leur aide et leur accueil toujours très gentil pour les mesures de spectroscopie Raman. Merci à Gianrico Lamura pour les mesures magnétiques, pour ses explications et pour la relecture de la partie du manuscrit correspondante, et merci à Fabrice Valsaque pour les isothermes d'adsorption au krypton. Même si je n'ai finalement pas présenté les résultats correspondants, je remercie aussi Sébastien Leclerc de la plateforme de RMN du laboratoire CRM2 pour les diverses mesures ainsi que pour son aide dans l'interprétation des résultats.

Merci à Bertrand, alias Paulo, pour nos pauses de toxicos et pour les quelques microgrammes de peau de doigts qu'il a peut-être réussi à sauver. Je déplore quand même le fait qu'à l'heure où

j'écris ces lignes, tu ne m'aies pas encore rapporté de vrais cookies et que tu te sois contenté de te gausser allègrement des miens.

Je remercie aussi les autres thésards et stagiaires de l'équipe, anciens ou actuels, et à ceux dont j'ai croisé la route en formation. Je vous souhaite le meilleur pour la suite. Merci en particulier aux stagiaires avec qui j'ai travaillé : Océane Louppe pour le travail remarquable qu'elle a fait sur les traitements post-élaboration et à qui je dois un chapitre quasi complet de ma thèse, Jérémy Mougin pour son non moins excellent travail sur les films et les mesures de conductivité, Romain Guillot qui a essuyé les plâtres du dépôt de platine sur les échantillons, et Sophie Ploneis pour son gros travail sur le changement d'alcool et en particulier pour le magnifique échantillon obtenu avec le phénol. Bon courage enfin à Lucie, qui continue ce travail et à qui je lègue la suite en toute confiance.

J'ai eu la chance de pouvoir faire de l'enseignement pendant ma thèse et je remercie Jean-Charles Moïse, directeur de la prépa CPP Nancy, de m'avoir accueillie dans son établissement. Merci aussi à Jean-François Portha de m'avoir fait découvrir le génie chimique ainsi qu'à mes collègues de TP Mylène et Assia.

Je termine par mes proches, en particulier Eric et ma famille. A mes parents et mes sœurs, je vous dédie ce travail, et je vous remercie d'avoir toujours été là pour moi.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	15
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	19
1. Généralités sur les matériaux carbonés	20
1.1. L'élément carbone.....	20
1.2. Les formes non-cristallines du carbone	21
1.3. Les phases cristallines du carbone	23
1.3.1. Le graphite	24
1.3.2. Les nanotubes de carbone et les fullerènes	26
1.3.3. Le graphène.....	27
1.3.3.1. Définition et structure.....	27
1.3.3.2. Structures associées au graphène.....	28
1.3.3.3. Historique du graphène	29
1.3.3.4. Propriétés du graphène	30
2. Méthodes d'élaboration du graphène	33
2.1. Exfoliation.....	33
2.1.1. Exfoliation du graphite	33
2.1.1.1. Exfoliation sèche.....	33
2.1.1.2. Exfoliation en phase liquide	34
2.1.2. Exfoliation de composés dérivés du graphite	36
2.1.2.1. Exfoliation de composés d'intercalation du graphite	36
2.1.2.2. Exfoliation de l'oxyde de graphite.....	38
2.2. Croissance supportée.....	41
2.2.1. Croissance sur surfaces métalliques.....	41
2.2.1.1. Croissance par ségrégation.....	41
2.2.1.2. Croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	42
2.2.2. Croissance sur carbure de silicium	42
2.3. Synthèses moléculaires	43
2.4. Résumé et discussion sur les méthodes de synthèse de graphène.....	44
3. Applications du graphène	45
3.1. Electronique	45
3.1.1. Transistors et circuits	45
3.1.2. Dispositifs électroniques souples.....	46
3.2. Energie	47
3.2.1. Piles à combustible	47
3.2.2. Batteries lithium-ion et supercondensateurs	47
3.3. Matériaux composites	49
3.4. Membranes.....	50
3.5. Capteurs	50
3.6. Biologie et médecine.....	50
4. Les structures tridimensionnelles de graphène	51
4.1. Intérêts et applications.....	51
4.2. Méthodes d'élaboration.....	53

4.2.1. Feuilletés de graphène froissés	53
4.2.2. Activation chimique de graphène	54
4.2.3. Auto-assemblage en phase liquide	54
4.2.4. Dépôt chimique en phase vapeur	56
4.3. La voie solvothermale	56
4.3.1. Généralités sur les réactions solvothermales	57
4.3.2. Synthèse de nanomatériaux carbonés par voie solvothermale	58
4.3.3. Synthèse de matériaux graphéniques par voie solvothermale	58
4.3.3.1. Principe de la synthèse	58
4.3.3.2. Caractéristiques des matériaux obtenus et mécanisme de formation	62
4.3.3.3. Synthèse de matériaux graphéniques dopés	65
5. Résumé et discussion	66
Références bibliographiques du chapitre I	67
CHAPITRE II : METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	75
1. Elaboration des mousses graphéniques	76
1.1. Réaction solvothermale	76
1.2. Traitement thermique	77
1.3. Lavage	78
1.4. Traitements post-élaboration	79
1.4.1. Recuit sous vide	79
1.4.2. Oxydation sous air sec	80
2. Techniques de caractérisation	80
2.1. Microscopie électronique en transmission (MET)	80
2.2. Diffraction des rayons X (DRX)	81
2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)	82
2.3.1. Analyse thermique simple sous air	83
2.3.2. Couplage analyse thermogravimétrique et spectrométrie de masse	83
2.3.2.1. Principe et instrumentation	83
2.3.2.2. Etude de la fonctionnalisation de surface des mousses graphéniques	84
2.3.2.3. Etude de la décomposition des alkoxydes de sodium	84
2.4. Spectroscopie Raman	85
2.4.1. Spectres Raman des structures graphitiques	85
2.4.2. Spectres Raman des matériaux carbonés désordonnés	88
2.4.3. Etude des alkoxydes de sodium	90
2.5. Volumétrie d'adsorption	91
2.5.1. Généralités sur l'adsorption	91
2.5.1.1. Le phénomène d'adsorption	91
2.5.1.2. Les isothermes d'adsorption : acquisition et classification	91
2.5.1.3. Informations apportées par les isothermes d'adsorption	93
2.5.2. Modèles d'interprétation des isothermes	94
2.5.2.1. Modèles classiques de caractérisation de la structure poreuse d'un solide	94
2.5.2.2. Modèle 2D-NLDFT	96
Références bibliographiques du chapitre II	100
CHAPITRE III : CARACTERISATION ET DECOMPOSITION DU PRODUIT SOLVOTHERMAL	103
1. Caractérisation du produit solvothermal	104

1.1. Premières observations et nature chimique.....	105
1.2. Spectroscopie Raman.....	108
1.2.1. Premier aperçu des résultats expérimentaux.....	108
1.2.2. Les bandes d'élongation O-H des alcools et de l'eau.....	111
1.2.2.1. Cas de l'eau.....	111
1.2.2.2. Cas des alcools.....	113
1.2.3. Retour sur les spectres Raman des alkoxydes de sodium.....	115
2. Etude de la décomposition thermique.....	119
2.1. Rappel de l'état de l'art.....	119
2.2. Analyse en mode balayage et choix des canaux.....	121
2.3. Thermogrammes et analyse par canaux.....	122
3. Vers la proposition d'un mécanisme de formation.....	126
3.1. Propriétés de l'éthanol supercritique.....	126
3.2. Mécanisme possible de formation de l'intermédiaire solvothermal.....	126
4. Conclusion.....	127
Références bibliographiques du chapitre III.....	129
CHAPITRE IV : ETUDE DE LA PYROLYSE SOUS AZOTE.....	131
1. Influence des paramètres de la pyrolyse.....	132
1.1. Influence de la température de pyrolyse.....	134
1.1.1. Microscopie électronique en transmission.....	135
1.1.2. Diffraction des rayons X.....	139
1.1.3. Spectroscopie Raman.....	143
1.1.3.1. Etude de la qualité cristalline.....	143
1.1.3.2. Etude de l'ordre d'empilement.....	146
1.1.4. Analyses thermogravimétriques.....	149
1.1.4.1. Sous air.....	149
1.1.4.2. Sous hélium.....	152
1.1.5. Volumétrie d'adsorption.....	155
1.1.6. Conclusion.....	159
1.2. Influence de la durée de pyrolyse.....	159
1.2.1. Microscopie électronique en transmission.....	160
1.2.2. Diffraction des rayons X.....	161
1.2.3. Spectroscopie Raman.....	162
1.2.4. Analyses thermogravimétriques.....	165
1.2.4.1. Sous air.....	165
1.2.4.2. Sous hélium.....	166
1.2.5. Volumétrie d'adsorption.....	167
1.2.6. Conclusion.....	169
1.3. Optimisation des paramètres.....	170
2. Mécanismes de la pyrolyse.....	171
2.1. Rôle et influence des composés du sodium.....	171
2.1.1. Pyrolyse à basse température.....	171
2.1.2. Pyrolyse à plus hautes températures.....	174
2.1.2.1. Les interactions carbone/composés du sodium.....	175
2.1.2.2. Application à la pyrolyse du produit solvothermal.....	178
2.1.3. Discussion et conclusion.....	184
2.2. Pyrolyse d'éthanolate de sodium commercial.....	184
2.2.1. Comparaison des échantillons.....	185

2.2.2. Discussion.....	190
3. Conclusion	192
Références bibliographiques du chapitre IV	194
CHAPITRE V : TRAITEMENTS POST-ELABORATION	197
1. Influence des traitements post-élaboration sur les mousses graphéniques	198
1.1. Recuit sous vide	198
1.1.1. Potentialités du traitement de recuit.....	198
1.1.2. Caractérisation des échantillons recuits	199
1.1.2.1. Microscopie électronique en transmission	199
1.1.2.2. Diffraction des rayons X.....	200
1.1.2.3. Spectroscopie Raman.....	202
1.1.2.4. Analyses thermogravimétriques.....	203
1.1.2.5. Volumétrie d'adsorption.....	206
1.1.3. Conclusion	207
1.2. Oxydation sous air sec	208
1.2.1. Purification de matériaux carbonés par oxydation sélective.....	208
1.2.2. Caractérisation des échantillons oxydés	209
1.2.2.1. Microscopie électronique en transmission	209
1.2.2.2. Spectroscopie Raman.....	210
1.2.2.3. Analyse thermogravimétrique sous air	213
1.2.2.4. Volumétrie d'adsorption.....	214
1.2.3. Conclusion	215
2. Recuit sous vide de l'échantillon élaboré dans les conditions optimales de pyrolyse	216
2.1. Portrait de l'échantillon recuit.....	216
2.2. Techniques de caractérisation complémentaires	218
2.2.1. Adsorption de krypton	218
2.2.2. Mesures magnétiques.....	222
2.2.2.1. Propriétés magnétiques des matériaux carbonés	222
2.2.2.2. Résultats expérimentaux	223
3. Conclusion	226
Références bibliographiques du chapitre V	227
CHAPITRE VI : INTERCALATION ET MISE EN FORME DES MOUSSES GRAPHENIQUES	229
1. Intercalation de métaux alcalins dans les mousses graphéniques	230
1.1. Généralités sur l'intercalation des métaux alcalins	230
1.1.1. Description des composés d'intercalation du graphite	230
1.1.2. Cas particulier du sodium et influence des impuretés.....	231
1.1.3. Intercalation dans les nanocarbones.....	232
1.2. Elaboration des composés d'intercalation avec les mousses graphéniques	233
1.3. Caractérisation des échantillons après réaction.....	234
1.3.1. Prise de masse et changement de couleur	234
1.3.2. Diffraction des rayons X.....	236
1.3.3. Spectroscopie Raman.....	239
1.3.3.1. Spectroscopie Raman des composés d'intercalation du graphite	239
1.3.3.2. Résultats expérimentaux	244
1.4. Conclusion	248
2. Dispersion et assemblage de films de graphène	249

2.1. Les dispersions	249
2.1.1. Préparation des dispersions	250
2.2.2. Caractérisation des dispersions	250
2.2. Les films	252
2.2.1. Préparation des films	252
2.2.2. Premiers résultats sur les mesures de conductivité des films.....	253
3. Conclusion	255
Références bibliographiques du chapitre VI.....	257
CONCLUSION GENERALE	259
ANNEXES	263
Annexe 1 : Diagrammes d'Ellingham du carbone, du sodium et de leurs oxydes	264
Annexe 2 : Influence de la durée de pyrolyse pour des températures de 800°C et 825°C	268
Annexe 3 : Adsorption de gaz rares sur les surfaces graphitiques : principe et dispositif de mesure	273
Annexe 4 : Mesure de résistivité par la méthode de Van der Pauw.....	277
Références bibliographiques	279

Introduction générale

Les matériaux carbonés sont connus par l'Homme depuis des siècles sous leurs formes les plus courantes comme le graphite, le diamant ou encore le charbon. Vers la fin du XXe siècle, avec les avancées technologiques concernant notamment les moyens d'observation des matériaux à l'échelle nanométrique de nouvelles formes de carbone ont suscité l'intérêt de la communauté scientifique : les fullerènes, les nanotubes de carbone et enfin le graphène.

Le graphène, plan unique d'atomes de carbone en arrangement hexagonal, présente une combinaison de diverses propriétés tout à fait remarquables. D'un point de vue théorique, il s'agit d'un système connu depuis 1947, grâce aux travaux effectués par Wallace sur sa structure électronique. Néanmoins, ce n'est qu'en 2004 que Novoselov et Geim (prix Nobel de physique en 2010) parviennent à isoler des plans de graphène par exfoliation mécanique de graphite, et à mettre en évidence certaines potentialités de ce matériau ; depuis, le graphène fait l'objet d'un travail de recherche considérable. En effet, il possède d'exceptionnelles propriétés de transport électronique et thermique, de même qu'une excellente résistance mécanique et une transparence presque totale. Ces propriétés ouvrent la voie à des domaines d'applications variés, tels que l'électronique (transistors...), l'énergie (batteries, piles à combustible...), l'optique (écrans, photodétecteurs...) ou encore la biomédecine (vecteur de médicaments...). L'élaboration de graphène est donc un enjeu très important : plusieurs méthodes ont été développées, chacune menant à des échantillons très différents selon qu'ils sont déposés sur un substrat, pulvérulents ou en suspension en milieu liquide. Ils possèdent donc des caractéristiques structurales et des propriétés physiques variables, et leur obtention est plus ou moins adaptable à une échelle industrielle. L'obtention de feuillets de graphène au sens strict reste difficile, même si de considérables progrès ont été effectués.

Parallèlement à la recherche sur l'obtention de matériaux à caractère bidimensionnel, un grand nombre d'études s'est plus récemment focalisé sur les matériaux graphéniques tridimensionnels, c'est-à-dire sous forme de feuillets de graphène froissés ou bien assemblés sous forme de mousses. Ce type de structures a l'avantage de restituer, au moins partiellement, les propriétés du graphène, tout en présentant une grande surface accessible : cette combinaison est particulièrement intéressante dans certains domaines d'application comme l'énergie. La plupart des méthodes de préparation de matériaux graphéniques tridimensionnels fait intervenir l'oxyde de graphène, obtenu à partir de l'oxydation du graphite.

Parmi les voies d'élaboration moins utilisées, certaines font intervenir une réaction solvothermale entre un alcool et un métal alcalin suivie par un traitement thermique du produit issu de la réaction. Cette méthode de synthèse bottom-up, contrairement aux méthodes plus classiques, est une voie intéressante, qui peut fournir de grandes quantités de matériau et qui a fait l'objet de peu d'études. En effet, la littérature existante fait notamment apparaître un manque d'informations relatives au composé solvothermal. Elle fournit également peu de données concernant l'influence du traitement thermique sur le matériau final ou les mécanismes d'obtention de mousses de graphène.

Ces travaux sont donc consacrés à l'élaboration de mousses de graphène par voie solvothermale. La réaction solvothermale, réalisée avec de l'éthanol et du sodium, est suivie d'une pyrolyse sous flux d'azote. Une étude précise du produit solvothermal d'une part, des matériaux carbonés finaux d'autre part, a été menée afin de compléter les données existantes dans la littérature. Enfin, la modification des propriétés physico-chimiques des échantillons ainsi que leur mise en forme ont été explorées en s'appuyant sur la chimie de l'intercalation dans les matériaux carbonés, bien connue dans l'équipe.

Ce mémoire est organisé en six chapitres.

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique qui commence par décrire de façon générale les matériaux carbonés et plus spécifiquement le graphène, en particulier ses propriétés, ses applications ainsi que les techniques d'élaboration actuellement connues. Cet état de l'art est suivi par la présentation des matériaux graphéniques tridimensionnels et leurs méthodes d'obtention les plus courantes, puis par une partie plus détaillée sur l'élaboration de ce type de structures par voie solvothermale.

Le deuxième chapitre présente les méthodes et techniques expérimentales mises en œuvre au cours de ce travail de thèse pour préparer les mousses de graphène et les caractériser.

Le troisième chapitre porte sur la caractérisation du produit issu de la réaction solvothermale entre l'éthanol et le sodium, et sur sa comparaison avec son homologue commercial. Pour ce faire, plusieurs techniques complémentaires telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et l'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse ont été mises en œuvre.

Dans le quatrième chapitre est menée une étude approfondie de la pyrolyse sous azote du produit de la réaction solvothermale. L'analyse de l'influence des paramètres de la pyrolyse sur les caractéristiques physico-chimiques des échantillons finaux permet de déterminer les conditions d'élaboration optimales et de proposer un mécanisme de formation des mousses de graphène.

Le cinquième chapitre traite de la mise en place de traitements post-élaboration - recuit sous vide et oxydation sous air sec - afin d'améliorer les propriétés des mousses de graphène issues de la pyrolyse.

Enfin, le sixième chapitre concerne l'intercalation de métaux alcalins dans les mousses graphéniques. Les composés ainsi obtenus font ensuite l'objet d'un procédé de dispersion et réassemblage, afin d'obtenir des films de graphène dont la conductivité électrique est évaluée.

Chapitre I : Etude bibliographique

Cette étude bibliographique débute par une présentation générale des matériaux carbonés, qui se focalise ensuite plus précisément sur le graphène et les matériaux graphéniques. Les applications et les techniques d'élaboration principales du graphène sont présentées, avant d'aborder les structures tridimensionnelles de graphène. De même, les potentialités et les applications possibles de ce type de structure sont répertoriées, avant une présentation détaillée de l'élaboration de mousses graphéniques par voie solvothermale.

1. Généralités sur les matériaux carbonés

1.1. L'élément carbone

Le carbone est un élément chimique de la famille des non-métaux, appartenant à la colonne 14 de la classification périodique. Il s'agit d'un élément fondamental pour la vie sur Terre : les molécules organiques telles que les protéines, essentielles dans le monde du vivant, possèdent un squelette carboné. Le carbone est également présent sous forme de sédiments dans la croûte terrestre et donne lieu à la formation de gaz naturel et de pétrole, qui sont deux sources d'énergies primaires fossiles majeures pour l'Homme.

La configuration électronique du carbone, de numéro atomique $Z = 6$, dans son état fondamental s'écrit : $1s^2 2s^2 2p^2$. Il possède donc quatre électrons de valence, ce qui lui permet de former des liaisons de trois hybridations différentes, sp^1 , sp^2 et sp^3 , dont la géométrie est représentée figure I-1.

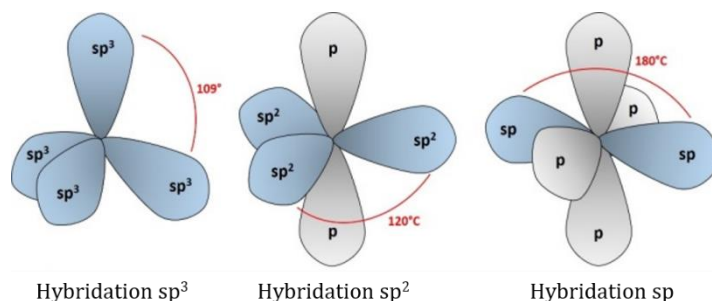


Figure I-1 : Géométrie des orbitales hybrides formées par les atomes de carbone.

Les liaisons hybridées sp^3 sont de géométrie tétragonale, avec un angle entre orbitales de 109° . L'hybridation sp^2 présente une géométrie trigonale avec un angle de 120° . Enfin, l'hybridation sp se caractérise par une configuration linéaire.

Ces trois types de liaisons possibles donnent lieu à l'existence d'une très large gamme de matériaux carbonés, cristallins ou non. Certains sont d'origine naturelle, comme le graphite ou le charbon, et sont utilisés par l'Homme depuis des siècles, alors que d'autres, comme le graphène et les nanotubes de carbone, sont obtenus par voie de synthèse et suscitent de nos jours une recherche de pointe. Cette partie se propose de décrire succinctement les principaux matériaux carbonés, en particulier le graphène qui fait l'objet de ces travaux.

1.2. Les formes non-cristallines du carbone

Les charbons, qui proviennent à l'état naturel de la sédimentation de la matière organique, constituent la forme la plus commune de carbone désordonné. Ce terme regroupe différents matériaux (tourbe, houille, anthracite, coke) qui varient de par leur teneur en impuretés comme l'hydrogène ou l'oxygène (appelées hétéroatomes). Les charbons constituent le principal combustible fossile utilisé par l'Homme et fournissent une grande partie de l'électricité mondiale.

Une grande variété de matériaux carbonés amorphes est également obtenue par voie de synthèse par un procédé de carbonisation, c'est-à-dire le traitement thermique d'un précurseur qui a pour effet de ne laisser que les atomes de carbone et d'éliminer des hétéroatomes. La structure finale du matériau dépend du procédé utilisé et du précurseur employé, de sa nature ou de son état physique (figure I-2).

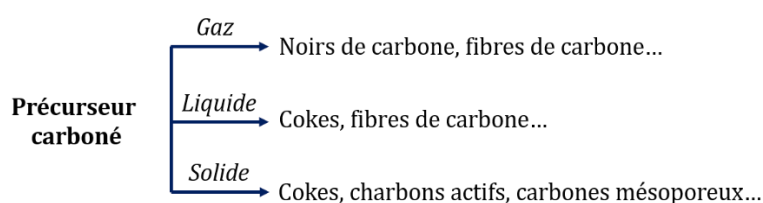


Figure I-2 : Exemples de carbones non-cristallins produits à partir de différents précurseurs carbonés (adapté d'après [1]).

La suite de ce paragraphe s'attache à la description de quelques exemples de carbones amorphes poreux, qui sont très largement utilisés dans de nombreux domaines : catalyse, dépollution, chimie séparative, matériaux composites ou encore énergie.

- *Cokes et charbons actifs*

Les cokes et les charbons actifs sont obtenus par traitement thermique de précurseurs tels que les brais, issus de l'industrie pétrolière, ou d'espèces naturelles comme le saccharose. Ils présentent une structure constituée de petites briques de couches aromatiques, assemblées de façon désordonnée les unes par rapport aux autres et appelées USB (Unités Structurales de Base). Le schéma d'un coke artificiel (figure I-3) a été proposé par Oberlin *et al.* [2] et fait apparaître les USB qui sont caractéristiques d'un ordre cristallin local (LMO, Local Molecular Order), ainsi que de la présence de pores.

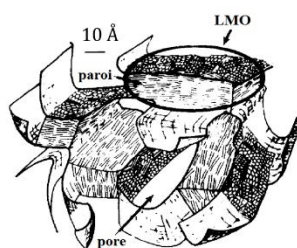


Figure I-3 : Schéma de la structure d'un coke [2].

Les charbons actifs sont produits avec l'objectif d'obtenir une porosité plus importante que celle des cokes. Ils sont synthétisés à partir d'un précurseur carboné comme la houille, ou d'origine agricole comme le bois ou les coques de noix de coco. Deux procédés de traitements des précurseurs sont possibles : l'activation physique et l'activation chimique. Lors du procédé d'activation physique, le précurseur est carbonisé pour former un coke, puis traité à haute température (typiquement 900°C à 1000°C) sous vapeur d'eau ou dioxyde de carbone afin de développer sa porosité. Dans le cas d'une activation chimique, le précurseur est imprégné d'un agent activant (typiquement $ZnCl_2$ ou KOH) puis subit également un traitement thermique, mais à température plus basse que dans le cas de l'activation physique, soit environ 500°C. Il en résulte des charbons possédant une grande microporosité (les micropores sont des pores de taille inférieure à 2 nm [3]) et une surface spécifique élevée, dépendant du précurseur, du procédé et des conditions opératoires. Ils sont employés dans de nombreux domaines comme la purification, la séparation de liquides et de gaz, les masques respiratoires et la catalyse [4].

D'autres méthodes peuvent être utilisées pour l'obtention de matériaux carbonés microporeux. L'utilisation de templates microporeux, comme des zéolites microporeuses [5] ou des réseaux organométalliques (Metal-organic frameworks MOFs) [6], passe par l'imprégnation du template avec un précurseur carboné, puis par une carbonisation. La technique de dépôt chimique en phase vapeur d'un gaz carboné s'adapte aussi aux templates [5]. La structure carbonée obtenue étant

une réplique de celle du template, cette méthode offre un grand contrôle de la porosité, mais engendre un coût relativement important.

- *Les noirs de carbone*

Les noirs de carbone s'obtiennent par pyrolyse d'hydrocarbures, et sont présents dans les suies et gaz d'échappement. Ils sont constitués de sphères de carbone plus ou moins ordonné de taille de l'ordre de la dizaine ou de la centaine de nanomètres, regroupées en agrégats microporeux [7]. Les noirs de carbone les plus courants sont le Vulcan[®] XC-72R et le BlackPearls[®] 2000, tous deux produits par la société Cabot Corporation. Ils sont utilisés comme additifs dans les pneus, les câbles, les encres, et constituent un support de catalyseur dans les piles à combustible, en raison de leur porosité et de leur bonne conductivité électrique [8] (de l'ordre de quelques $S.cm^{-1}$ [9]).

- *Les fibres de carbone et les carbones mésoporeux*

Les fibres de carbone présentent une structure mésoporeuse (pores entre 2 et 50 nm) et sont synthétisées par pyrolyse de polyacrylonitrile, de brai, ou encore par pyrolyse d'hydrocarbures en présence de catalyseurs métalliques. Elles se présentent sous forme de filaments de quelques micromètres de diamètre, et leur usage est extrêmement répandu dans le renforcement de matériaux composites pour les domaines aéronautique, aérospatial, automobile et sportif [10].

Les matériaux carbonés mésoporeux de façon plus générale peuvent être utilisés comme adsorbants pour des molécules de taille plus importante que dans les carbones microporeux, des colorants par exemple, ou dans le domaine de l'énergie [11]. Parmi les diverses techniques d'obtention de carbones mésoporeux, l'utilisation de silice mésoporeuse comme template [12] ou la carbonisation à partir d'aérogels [13] peuvent être citées.

1.3. Les phases cristallines du carbone

Comme il l'a été précédemment énoncé, l'atome de carbone peut former des orbitales hybrides de trois géométries différentes. De fait, les formes allotropiques du carbone présentent une structure et une dimensionnalité directement reliée à la nature des liaisons chimiques qui les composent (tableau I-1).

Tableau I-1 : Formes allotropiques du carbone et dimensionnalité suivant le type de liaison.

Hybridation	sp^3	$sp^{2+\epsilon}$	$sp^{2+\epsilon}$	sp^2	sp^1
Phase cristalline	Diamant	Nanotube de carbone	Fullerite	Graphite Graphène	Carbyne
Dimensionnalité	3	1	0	2	1

Seules les variétés allotropiques de basse dimensionnalité sont décrites dans les paragraphes suivants, à l'exception des carbynes qui sont très difficiles à isoler.

1.3.1. Le graphite

Le graphite est l'état standard de référence du carbone, et sa forme cristalline la plus commune. Il est constitué d'un empilement selon l'axe cristallographique \vec{c} de plans d'atomes de carbone en arrangement hexagonal, découlant de la géométrie des orbitales sp^2 , ces plans étant appelés feuillets de graphène. Les plans sont liés entre eux par des interactions de Van der Waals, et la distance séparant deux plans consécutifs est de 335 pm. Au sein d'un même feuillet, les liaisons sont covalentes et la distance entre deux atomes de carbone vaut 142 pm. L'arrangement relatif des plans selon l'axe \vec{c} donne lieu à l'existence de trois variétés différentes de graphite. Dans le graphite hexagonal, deux plans consécutifs sont décalés l'un par rapport à l'autre de 142 pm [14]. Ce type d'empilement dit ABAB est le plus stable. Lorsque la périodicité de ce même décalage se fait sur trois plans au lieu de deux, la structure est rhomboédrique et décrite par un empilement ABCABC [15]. Les caractéristiques de ces deux formes allotropiques sont listées dans le tableau I-2 et leurs structures sont représentées figure I-4.

Tableau I-2 : Caractéristiques cristallographiques relatives au graphite hexagonal et rhomboédrique.

Phase cristalline	Groupe d'espace	Nombre d'atomes par maille	Paramètres de maille (pm)	Positions de Wyckoff
Graphite hexagonal	$P6_3/mmc$	4	a = 246 c = 670	2b (0, 0, 1/4) 2c (1/3, 2/3, 1/4)
Graphite rhomboédrique	$R-3m$	2	a = 363,5 $\alpha = 39,5^\circ$	2c (1/6, 1/6, 1/6)

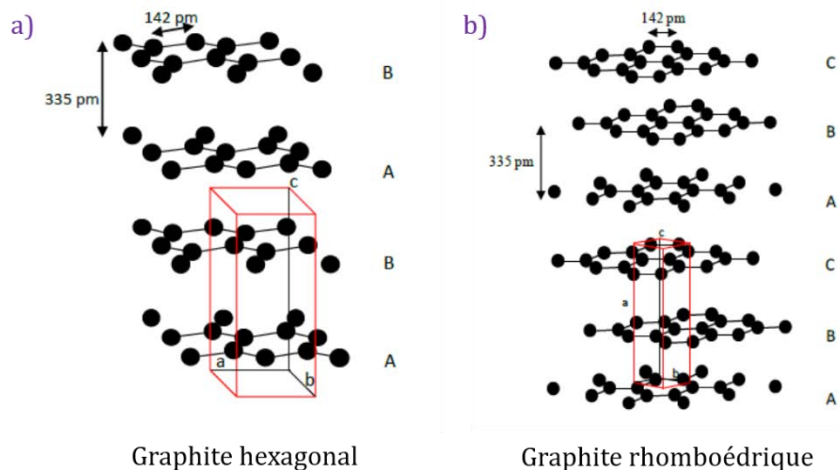


Figure I-4 : (a) Représentation de la structure hexagonale du graphite (b) Représentation hexagonale de la structure rhomboédrique du graphite. Les mailles élémentaires sont représentées en trait rouge.

Lorsque le positionnement des plans atomiques les uns par rapport aux autres selon l'axe \vec{c} est aléatoire, tout en gardant la même distance interplanaire, le graphite est dit turbostratique.

A l'état naturel, les ressources de graphite se situent en Chine et à Madagascar. Il se présente sous forme de paillettes polycristallines. Il peut également être synthétisé par graphitisation, qui est le traitement thermique d'un matériau carboné dans une gamme de température de 2000-2500°C [2]. Lorsqu'un matériau carboné est dit graphitisable, ses unités structurales de base sont déjà suffisamment ordonnées les unes par rapport aux autres pour que le traitement thermique les oriente et les unifie jusqu'à l'obtention de graphite. C'est le cas par exemple des noirs de carbone. Il existe cependant des matériaux non graphitisables, comme le coke de saccharose, qui présentent une structure de base trop désordonnée pour que le traitement thermique puisse conduire à du graphite. Du graphite synthétique peut enfin être obtenu par craquage d'hydrocarbures à haute température et haute pression. Il est dans ce cas appelé graphite pyrolytique : le matériau présente une faible mosaïcité et une grande qualité cristalline.

En raison de sa structure lamellaire donc anisotrope, les propriétés du graphite sont très différentes selon l'axe \vec{a} ou l'axe \vec{c} . Certaines de ces propriétés sont reportées, pour le graphite hexagonal, dans le tableau I-3 [16], [17].

Tableau I-3 : Propriétés du graphite hexagonal suivant les directions \vec{a} et \vec{c} [16], [17].

Direction	Conductivité électrique ($S.m^{-1}$)	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Module de Young (GPa)
Parallèle à l'axe \vec{c}	2.10^4 à 4.10^4	5.10^2 à 9.10^2	36,5
Normale à l'axe \vec{c}	10^5 à 3.10^5	2.10^3 à 4.10^3	1060

1.3.2. Les nanotubes de carbone et les fullerènes

Les nanotubes de carbone et les fullerènes sont deux formes synthétiques de carbone. Les nanotubes ont été observés pour la première fois en 1991 [18]. Il s'agit d'une structure cylindrique formée par l'enroulement d'un feuillet de graphène (nanotube mono-feuillet) ou de l'enroulement concentrique de plusieurs feuillets (nanotube multi-feuillets) (figure I-5).

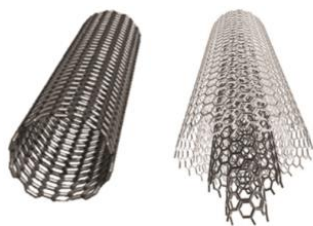


Figure I-5 : Nanotubes de carbone mono-feuillet (gauche) et multi-feuillets (droite).

Les nanotubes de carbone suscitent un très grand intérêt en raison de leurs propriétés particulières. En effet, un nanotube de carbone mono-feuillet possède une mobilité de porteurs de charge supérieure à $10^5 \text{ cm.V}^{-1}.s^{-1}$ [19] (à titre de comparaison, les semi-conducteurs de type III-V, comme GaAs, ont une mobilité de l'ordre de $10^3 \text{ cm.V}^{-1}.s^{-1}$), une conductivité thermique de $300 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$ [20] (celle du cuivre vaut $390 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$), un module de Young de 1250 GPa [21] (celui des aciers se situe aux alentours de 200 GPa) et des propriétés d'émission de champ [22]. De nombreuses applications découlent de ces propriétés, par exemple la constitution de transistors [22] ou de matériaux composites renforcés [23]. Cependant, divers verrous technologiques, concernant notamment la pureté et l'individualisation des nanotubes produits industriellement, freinent encore à l'heure actuelle leur développement à grande échelle. Les fullerènes, dont la première synthèse date de 1985 [24] présentent quant à eux une géométrie sphérique. L'assemblage des fullerènes selon une géométrie cubique à faces centrées donne la phase cristalline appelée fullerite (tableau I-1).

1.3.3. Le graphène

1.3.3.1. Définition et structure

Le graphène désigne un plan d'atomes de carbone hybridés sp^2 . Il est ainsi le constituant de base du graphite, des nanotubes de carbone et des fullerènes. La figure I-6 montre un plan de graphène.

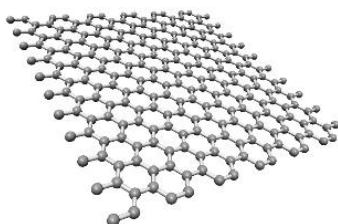


Figure I-6 : Représentation d'un plan de graphène.

De manière plus précise, la maille élémentaire du graphène (figure I-7) contient deux atomes de carbone A et B, chacun formant un réseau bidimensionnel hexagonal.

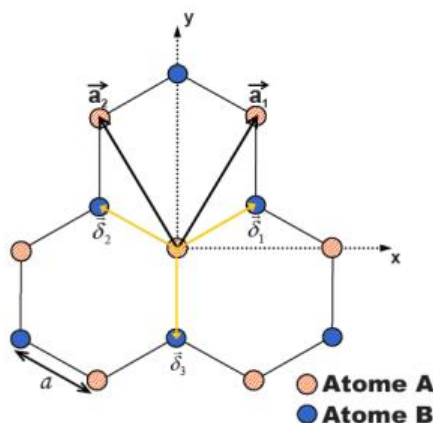


Figure I-7 : Maille élémentaire du graphène [25].

Les deux sous-réseaux A et B sont décalés l'un par rapport à l'autre d'une distance de 142 pm, la distance carbone-carbone retrouvée dans les structures hybridées sp^2 . La combinaison des orbitales sp^2 de deux atomes de carbone voisins forme les bandes liante σ et antiliante σ^* . Il reste alors un électron dans l'orbitale p_z de chaque atome de carbone, ce qui génère les bandes π et π^* . Les vecteurs de base \vec{b}_1 et \vec{b}_2 du réseau réciproque du graphène définissent une première zone de Brillouin hexagonale, représentée figure I-8.

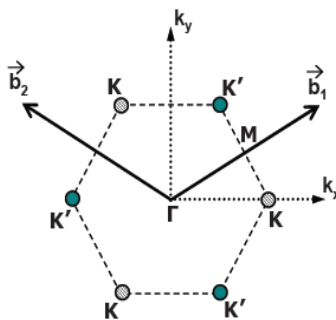


Figure I-8 : Première zone de Brillouin, points de symétrie et vecteurs de base du réseau réciproque du graphène [25].

Le graphène peut présenter certains défauts structuraux, bien que sa basse dimensionnalité réduise le nombre d'imperfections possibles. Par exemple, le plan de graphène peut ne pas être strictement constitué d'hexagones d'atomes de carbone : ce sont les défauts de Stone-Wales (figure I-9), où quatre hexagones sont transformés en deux pentagones et deux heptagones par rotation d'une des liaisons.

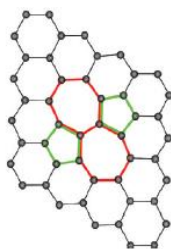


Figure I-9 : Défaut de Stone-Wales dans un plan de graphène [26].

Des lacunes simples et doubles peuvent apparaître, ainsi que des dislocations, des adatoms et des impuretés de substitution. Ces défauts ont une forte influence sur les propriétés physiques du graphène, comme cela sera montré par la suite. De plus, certains défauts génèrent des liaisons pendantes qui augmentent la réactivité chimique du graphène [26].

1.3.3.2. Structures associées au graphène

Comme il sera exposé plus tard dans ce chapitre, l'obtention d'un plan de graphène est difficile et le plus souvent, les méthodes de synthèse permettent d'obtenir un empilement de plusieurs plans, souvent appelé graphène même dans la littérature. De fait, une terminologie spécifique aux matériaux carbonés à caractère bidimensionnel a été établie [27] et il convient de distinguer les structures suivantes du plan de graphène unique :

- *graphène bilayer ou trilayer* : structure en suspension libre ou reposant sur un substrat, composée d'un empilement de deux ou trois plans de graphène de dimension latérale étendue ;
- *few-layer graphene (FLG)* : définition identique, pour un empilement de deux à cinq plans ;
- *multi-layer graphene (MLG)* : définition identique, pour un empilement de six à dix plans ;
- *nanofeuillets de graphite* : matériaux graphitiques bidimensionnels dont l'une des dimensions n'excède pas 100 nm ;
- *nanoruban de graphène* : plan de graphène comme défini ci-dessus, dont les dimensions latérales ne dépassent pas respectivement 100 nm et 10 nm ;
- *matériaux carbonés graphéniques* : définition englobant au sens large tous les matériaux carbonés constitués d'atomes hybridés sp^2 , comme les structures définies ci-dessus, ou encore les carbones désordonnés (noirs de carbone, charbons actifs, dont les USB sont hybridées sp^2) et le graphite.

1.3.3.3. Historique du graphène

La première étude théorique spécifique au graphène date de 1947, lorsque Wallace en calcule la structure de bande [28], et la première synthèse probable de graphène est attribuée à Boehm, en 1962, par réduction chimique et thermique d'oxyde de graphite [29]. En 1968, Morgan et Somorjai observent la formation de plans de graphène par dissociation d'hydrocarbures sur du platine : il s'agit de la première synthèse de graphène par croissance supportée [30]. D'autres observations de plans de graphène sur métaux sont reportées [31], [32] et en 1975, une autre grande technique de fabrication de graphène par croissance supportée apparaît avec le chauffage d'un cristal de carbure de silicium [33]. Après la découverte des fullerènes en 1985 [24] et des nanotubes de carbone en 1991 [18], certains travaux théoriques portant sur les propriétés électroniques de ces structures ont indirectement contribué à une meilleure connaissance du graphène [34].

En 2004, deux physiciens d'origine russe, Novoselov et Geim, obtiennent des plans de graphène d'une excellente qualité cristalline par exfoliation mécanique de graphite [35]. Ils réalisent plusieurs mesures sur le matériau obtenu et mettent en évidence des propriétés très particulières dont certaines avaient déjà été prédites par Wallace [28]. Parallèlement à ces travaux, l'équipe de Berger *et al.* s'intéresse quant à elle à l'obtention de graphène sur carbure de silicium [36]. Ces premières études, en plus de permettre à Novoselov et Geim d'obtenir le prix Nobel de Physique en 2010, vont faire bénéficier le graphène d'un énorme regain d'intérêt de la part des chercheurs. En effet, le

graphène suscite un considérable travail de recherche, tant fondamental qu'appliqué, pour caractériser et comprendre ses propriétés particulières, ainsi que pour améliorer les méthodes de synthèse déjà connues, tenter d'en établir de nouvelles, et développer des applications. La figure I-10 témoigne de l'intérêt porté au graphène à travers le nombre de publications qui lui sont consacrées depuis 2003.

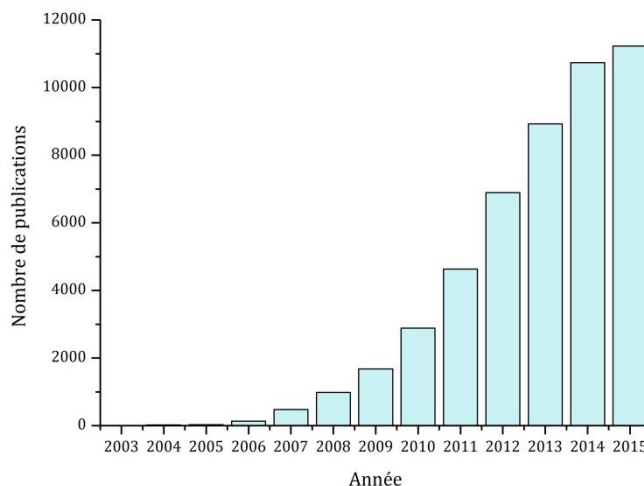


Figure I-10 : Evolution annuelle du nombre de publications dont le titre contient le mot-clé graphène sur le moteur de recherche Web of Science.

La suite de ce chapitre se propose donc d'énoncer les propriétés du graphène, puis de donner un aperçu des nombreuses applications qui en découlent. Les principales méthodes de synthèse de graphène et structures reliées au graphène seront explicitées et comparées.

1.3.3.4. Propriétés du graphène

- *Structure électronique et propriétés quantiques*

En 1947, Wallace calcule la structure de bande du graphène [28], schématisée figure I-11.

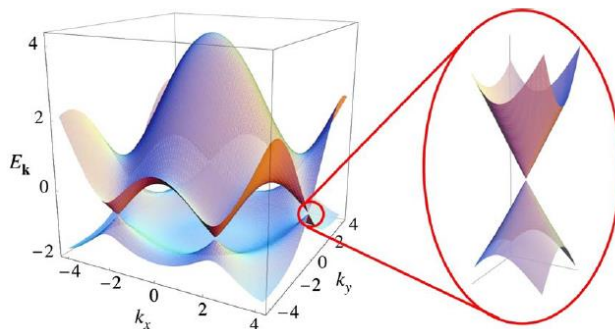


Figure I-11 : Représentation de la structure de bande du graphène [37].

Les bandes de valence et de conduction se rejoignent au niveau de Fermi pour les points K et K' de la première zone de Brillouin (voir figure I-8). Le graphène peut ainsi être considéré comme un semi-conducteur, car la densité électronique au niveau de Fermi est nulle, mais également comme un semi-métal étant donné que les bandes de valence et de conduction se rejoignent ponctuellement. Le terme « semi-conducteur à gap nul » est majoritairement utilisé. Par ailleurs, au voisinage du niveau de Fermi, la relation de dispersion $E = f(k)$ n'est pas quadratique, comme c'est le cas pour les systèmes décrits par l'équation de Schrödinger, mais linéaire. La structure est alors dite en cônes (voir zoom de la figure I-11), et elle est caractéristique de systèmes décrits par une équation de Dirac. Les porteurs de charge se comportent comme des particules relativistes telles que les photons et se déplacent avec une vitesse effective, dite vitesse de Fermi, environ égale à 10^6 m.s^{-1} . Ils possèdent également une masse effective nulle. Le graphène présente une autre propriété quantique particulière : l'effet Hall quantique à température ambiante [38]. Ainsi, par sa structure électronique singulière et les propriétés qui en découlent, le graphène fait figure d'objet d'étude fondamentale particulièrement intéressant.

La linéarité de la relation de dispersion est uniquement propre au graphène monocouche. Elle disparaît pour le graphène bicouche et à partir d'une dizaine de plans, la structure électronique de l'empilement devient identique à celle du graphite [39]. Cette évolution de la structure électronique en fonction du nombre de plans est à l'origine de la distinction faite entre graphène multi-couches et graphite.

- *Propriétés de transport*

Le graphène étant un semi-conducteur à gap nul, les porteurs de charge n'ont aucune barrière énergétique à franchir entre la bande de valence et la bande de conduction. De plus, ils sont peu affectés par la diffusion électronique. Par conséquent, la mobilité des porteurs de charge d'un plan de graphène en suspension libre atteint la valeur considérable de $230000 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [40]. Il s'agit de la valeur la plus élevée jamais relevée pour aucun semi-conducteur, même pour les nanotubes de carbone. Dans le cas de nanorubans de graphène, des valeurs de l'ordre de $10^6 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ont été reportées [41]. Cependant, les propriétés de transport électronique du graphène sont fortement influencées d'une part par le substrat sur lequel il est déposé, d'autre part par la présence de défauts. Pour le graphène obtenu par exfoliation mécanique, qui est, comme il le sera expliqué par la suite, la technique permettant d'obtenir une qualité cristalline optimale, le feuillet est déposé sur un substrat en silice et les valeurs de mobilité relevées expérimentalement sont de l'ordre de 10000 à $15000 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [35], [38], [42]. Les défauts conduisent également à un phénomène de diffusion des électrons, qui affecte les propriétés de transport [43]. Dans le cas du few-layer et multi-layer

graphène, la mobilité de porteurs de charge diminue lorsque le nombre de plans dans l'empilement augmente [38], [44].

Le graphène se distingue également par ses propriétés de transport thermique : sa conductivité thermique est de $5300 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, la valeur la plus grande jamais mesurée [45]. A titre de comparaison, celle du diamant, le meilleur conducteur thermique parmi les matériaux massifs, vaut $2200 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. En raison des interactions entre les feuillets, pour un empilement de quelques plans de graphène, la conductivité thermique baisse pour atteindre celle du graphite (voir tableau I-3) [46].

- *Propriétés mécaniques*

En raison du réseau d'hybridation sp^2 , le graphène possède d'excellentes propriétés mécaniques, tout comme les nanotubes de carbone. Le module de Young du graphène est égal à celui du diamant, soit 1 TPa. Il possède une excellente flexibilité, ainsi qu'un allongement à la rupture de 25 %, valeur unique pour un matériau cristallin. Sa résistance à la rupture vaut $48000 \text{ kN.m.kg}^{-1}$, soit 300 fois plus que celle des aciers [47]. Par ailleurs, la flexibilité diminue dans le cas où plusieurs plans de graphène sont empilés [48].

- *Propriétés optiques*

Un plan de graphène est transparent à 97,7 %, et ce quelle que soit la longueur d'onde incidente. Pour un empilement de plans, la transparence varie donc linéairement avec l'épaisseur, ce qui peut être une méthode de dénombrement des feuillets de graphène [49].

- *Propriétés de surface*

Le graphène est imperméable à toutes les espèces chimiques gazeuses, y compris l'hélium. Cela s'explique par le schéma tracé figure I-12.

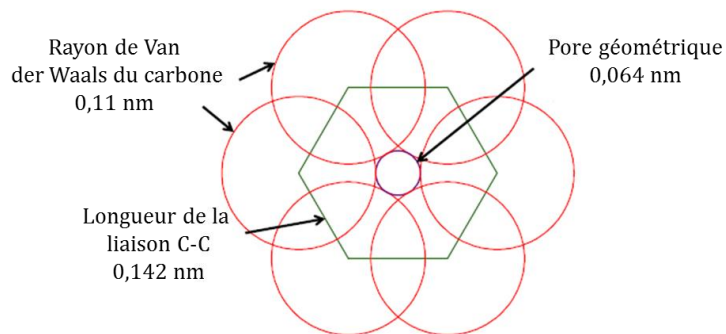


Figure I-12 : Schéma permettant de calculer la taille des pores d'un plan de graphène [50].

En considérant la longueur de liaison carbone-carbone dans un plan de graphène et le rayon de Van der Waals du carbone, il ne reste qu'un pore de taille 0,064 nm à travers le plan, ce qui est insuffisant pour laisser passer jusqu'à un atome d'hélium dont le rayon de Van der Waals est de 0,314 nm. En plus de ce critère géométrique, le nuage électronique en surface du plan atomique a un effet répulsif [50]. Par ailleurs, le graphène possède une surface spécifique théorique de $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [51].

2. Méthodes d'élaboration du graphène

Malgré la nomenclature mise en place pour les matériaux carbonés bidimensionnels [27], de nombreux travaux font état de la synthèse de graphène alors qu'en réalité, les échantillons sont plutôt de type FLG ou MLG. Cette partie reprendra toutefois la terminologie des auteurs.

2.1. Exfoliation

Dans le graphite, la cohésion du cristal selon l'axe \vec{c} est assurée par des liaisons de Van der Waals. Le principe de base des techniques d'exfoliation est de rompre ces liaisons, par voie dite sèche ou en phase liquide, afin de parvenir à l'obtention de graphène. Il est également possible d'exfolier d'autres matériaux à base de graphite, comme les composés d'intercalation et l'oxyde de graphite.

2.1.1. Exfoliation du graphite

2.1.1.1. Exfoliation sèche

L'exfoliation mécanique est la technique de synthèse rendue célèbre par Novoselov et Geim. Le principe est très simple et consiste à appliquer un ruban adhésif sur du graphite (typiquement du graphite pyrolytique choisi pour sa qualité cristalline supérieure), à décoller le ruban en isolant une certaine épaisseur de plans de graphène, et à répéter l'opération sur le film ainsi obtenu jusqu'à l'obtention de l'épaisseur la plus fine possible [35]. Le matériau est ensuite généralement transféré

sur un substrat SiO₂/Si pour permettre la sélection des monofeuillets par des techniques de caractérisation comme la microscopie optique (figure I-13).

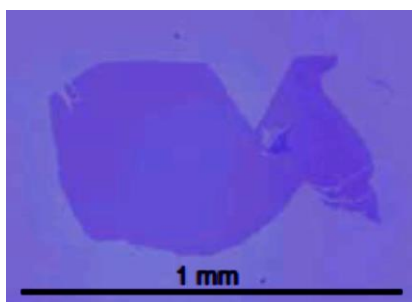


Figure I-13 : Microscopie optique d'un plan de graphène sur substrat SiO₂/Si [52].

L'exfoliation mécanique reste à ce jour la technique permettant d'obtenir la meilleure qualité électronique et structurale. Cependant, elle n'est pas du tout adaptée à la production industrielle : sa principale application demeure la recherche fondamentale et l'élaboration de prototypes pour diverses applications [53].

D'autres techniques d'exfoliation par voie sèche ont été développées, motivées par la qualité cristalline du graphène obtenu par exfoliation mécanique et cherchant à solutionner le problème de la production à grande échelle. L'ablation laser de graphite [54] ou l'exfoliation anodique [55] ont été réalisées et donnent également un matériau de grande qualité.

2.1.1.2. Exfoliation en phase liquide

L'exfoliation en phase liquide du graphite repose sur la dispersion du graphite dans un solvant et le passage de la dispersion aux ultrasons. Les ultrasons vont, grâce aux forces hydrodynamiques, créer un phénomène de cavitation, c'est-à-dire de formation de bulles. Ces bulles vont pouvoir rompre les liaisons de Van der Waals entre les plans de graphène, et le solvant doit pouvoir stabiliser les plans en suspension pour empêcher leur réaggrégation.

La caractéristique fondamentale du solvant à considérer dans cette optique est la tension de surface. En effet, un solvant de tension de surface adaptée va permettre de minimiser la tension interfaciale entre les feuillets de graphène et les molécules de solvant, et donc empêcher leur réaggrégation. La tension de surface idéale est de 40 à 50 mJ.m⁻². L'exfoliation de graphite est donc réalisée dans des solvants comme la N-méthylpyrrolidone (NMP) ou le diméthylformamide (DMF). Il est nécessaire d'ajouter une étape de centrifugation afin d'éliminer les particules les plus épaisses [56]. Ce procédé permet d'obtenir des dispersions de particules de taille micrométrique, d'une

épaisseur généralement inférieure à 5 plans, avec un rendement final de 1% en graphène monofeuillet. Un temps de passage aux ultrasons très long (plus de 300 heures) permet d'obtenir des concentrations de l'ordre de 1 mg.mL^{-1} avec un rendement monofeuillet de 4%, mais les ultrasons ont tendance à fractionner les feuillets et réduire leur taille [57].

Cependant, les solvants de type NMP ou DMF sont toxiques. De plus, leur point d'ébullition élevé (202°C pour la NMP et 153°C pour le DMF) est problématique dans la mesure où leur évaporation s'effectue lentement lorsque la dispersion est déposée sur un substrat (en vue par exemple de fabriquer un film de graphène), ce qui favorise la réagrégation des particules. L'isopropanol et le chloroforme, qui possèdent des points d'ébullition peu élevés (respectivement 82°C et 62°C), fournissent des dispersions de graphène moins concentrées que la NMP et le DMF, possédant environ 1% de graphène monocouche, mais qui se réagrègent moins facilement lors d'un procédé de dépôt [58].

L'eau ne possède pas la tension de surface requise pour stabiliser les plans de graphène. Toutefois, l'ajout de surfactants peut permettre l'exfoliation de graphite en milieu aqueux. Un surfactant, ou tensioactif, est une molécule présentant une partie hydrophobe et une partie hydrophile : deux exemples courants de surfactants employés pour l'obtention de graphène sont le sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) [59] et le cholate de sodium [60]. Lors de la dispersion de plans de graphène dans le milieu aqueux, la partie hydrophobe du surfactant s'associe avec les plans de graphène et la partie hydrophile pointe vers l'eau. L'ensemble forme une sorte de capsule qui stabilise ainsi le plan de graphène en milieu aqueux. De même que pour l'exfoliation en solvant organique, la dispersion grâce aux surfactants fournit des particules de taille micrométrique constituées de quelques plans de graphène [59], [61]. Un ajout continu de surfactant pendant l'exfoliation permet d'atteindre des concentrations de 15 mg.mL^{-1} [61], et une séparation contrôlée des particules selon leur épaisseur est possible grâce à la technique de centrifugation par gradient de densité [60].

Le procédé d'exfoliation du graphite, en milieu organique ou aqueux, n'introduit pas de défauts structuraux dans les plans de graphène [56], [58], [59]. Les dispersions sont stables pendant plusieurs semaines voire plusieurs mois [56].

D'autres exfoliants moins classiques ont été employés pour réaliser des dispersions de graphène à partir de graphite. Les liquides ioniques, par exemple, permettent d'obtenir des dispersions de particules de moins de 5 plans de graphène, à des concentrations pouvant atteindre 5 mg.mL^{-1} [62], même si certains peuvent conduire à une fonctionnalisation des plans [63]. Les liquides ioniques sont néanmoins des composés assez coûteux.

2.1.2. Exfoliation de composés dérivés du graphite

2.1.2.1. Exfoliation de composés d'intercalation du graphite

- *Les composés d'intercalation du graphite*

Grâce à sa structure lamellaire, le graphite peut accueillir des espèces chimiques, dites insérats, dans ses espaces interplanaires pour donner des composés d'intercalation du graphite. Ceux-ci sont caractérisés par trois paramètres :

- le stade s : le nombre de plans de graphène entre deux couches successives d'insérat ;
- la distance interplanaire d_i : la distance entre deux feuillets de graphène qui encadrent un plan d'insérat ;
- la période d'identité I_c : la distance entre deux couches successives d'insérat.

Ces trois paramètres sont reliés par la relation suivante :

$$I_c \text{ (en pm)} = d_i + 335(s-1) \quad \text{(I-1)}$$

Le schéma d'un composé d'intercalation du graphite de stade 2 est représenté figure I-14.

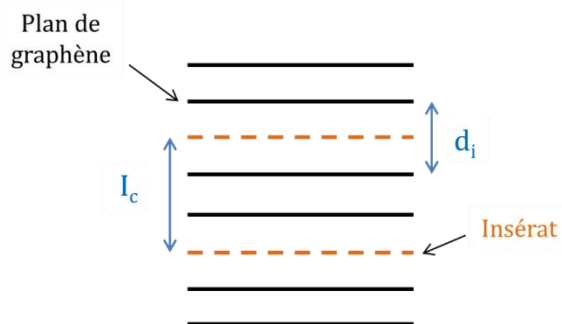


Figure I-14 : Schéma d'un composé d'intercalation du graphite de stade 2.

L'intercalation est une réaction d'oxydoréduction qui s'accompagne d'un transfert de charge entre les plans de graphène et l'insérat, le graphite étant un amphotère pouvant réagir avec des accepteurs et des donneurs d'électrons. Dans l'exemple bien connu du composé KC_8 et de l'intercalation des métaux alcalins en général, le métal agit comme un donneur d'électrons. Il acquiert une charge partielle positive, tandis que les plans de graphène ont une charge partielle négative. Il existe plusieurs familles de composés d'intercalation du graphite, comme les composés graphite-métal alcalin ou graphite-chlorures de métaux de transition parmi les exemples les plus

connus. Ils possèdent des propriétés physiques intéressantes, comme des conductivités électriques élevées et une forte anisotropie [64]. Certains composés d'intercalation peuvent également être supraconducteurs : une température de transition record de 11,5 K a notamment été relevée pour le composé CaC_6 [65]. Le composé LiC_6 fait partie intégrante de la technologie des batteries lithium-ion, tandis que le composé CsC_8 est utilisé comme piège dans les horloges atomiques à jets de césium dans le système Galileo.

- *Exfoliation thermique des composés d'intercalation du graphite*

L'exfoliation thermique s'effectue le plus souvent à partir de composés d'intercalation obtenus avec de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique. Lorsqu'un choc thermique violent est apporté au composé d'intercalation, l'insérat n'a pas le temps de diffuser hors de la structure et se vaporise directement au cœur du matériau, produisant sous l'effet d'une forte pression un écartement des plans de graphène selon l'axe \vec{c} et une forte augmentation de volume. Le matériau ainsi obtenu est appelé graphite exfolié. Très peu dense, il présente une structure dite en accordéon (figure I-15) [66], [67], [68].

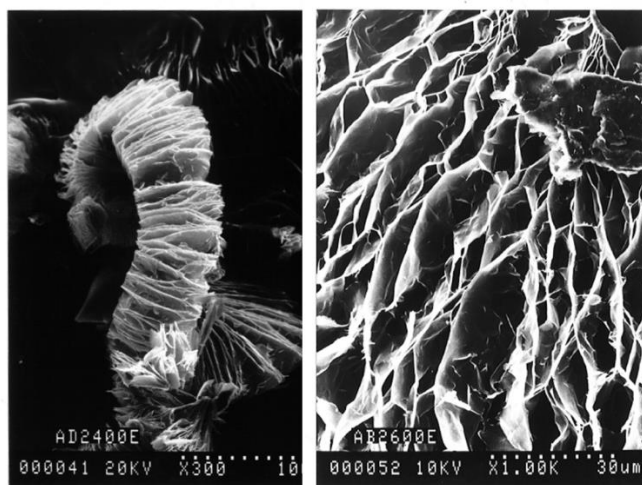


Figure I-15 : Micrographies MEB à différents grossissements de graphite exfolié élaboré au laboratoire.

Il peut être recompacté et utilisé comme joint (sous forme de Papyex[®] notamment), ou bien subir une étape d'exfoliation subséquente pour fournir une dispersion de graphène. Le principe est le même que celui de l'exfoliation de graphite, cependant l'emploi de graphite exfolié permet de réduire l'énergie nécessaire à la dispersion puisque la distance interplanaire est plus élevée [69]. Le graphite exfolié peut également subir des étapes d'ultrasonication et de broyage pour donner un matériau appelé graphite micronique plat (GMP), constitué de particules monocristallines de

plusieurs dizaines de micromètres de large et de quelques dizaines de plans de graphène d'épaisseur [70]. Le GMP possède comme application possible la constitution de composites polymères conducteurs [71] et est utilisé dans les piles alcalines.

- *Exfoliation en phase liquide des composés d'intercalation du graphite*

La dispersion d'un composé d'intercalation du graphite, le plus souvent à base de métaux alcalins, dans un solvant polaire conduit à son exfoliation du fait de la séparation de charges. Les interactions électrostatiques stabilisent les plans de graphène chargés négativement en suspension. Le composé le plus utilisé est KC_8 [72], [73], l'exfoliation de $K(THF)C_{24}$ a également été reportée [74]. Les exfoliations ont d'abord été réalisées dans des solvants à haut point d'ébullition comme la NMP mais, tout comme pour l'exfoliation de graphite, ils peuvent être remplacés par des solvants plus faciles à éliminer comme le THF (tétrahydrofurane) [73]. Les dispersions sont agitées et centrifugées et les particules obtenues, de taille micrométrique, sont constituées d'un empilement de un à quelques plans de graphène [72], [73], [74]. Les concentrations obtenues sont du même ordre que celles des dispersions obtenues directement à partir du graphite [72]. Lors du dépôt des dispersions sur un substrat, l'exposition à l'air des feuillets de graphène leur rend leur état d'oxydation 0 et conduit les contre-ions $K^{\delta+}$ à s'oxyder. Les oxydes s'éliminent facilement par lavage [74]. Le principal inconvénient de cette voie d'obtention de graphène est l'extrême sensibilité à l'air des métaux alcalins et des composés d'intercalation du graphite, qui doivent être manipulés sous atmosphère inerte.

2.1.2.2. Exfoliation de l'oxyde de graphite

- *L'oxyde de graphite*

L'oxyde de graphite est un composé connu depuis de nombreuses années. Il s'agit de graphite ayant subi un traitement en milieu acide oxydant. Plusieurs méthodes historiques de synthèse d'oxyde de graphite existent, comme la méthode de Hummers ou la méthode de Staudenmaier. La méthode de Hummers consiste à traiter le graphite avec de l'acide sulfurique, du permanganate de potassium et du nitrate de sodium [75].

L'oxyde de graphite, un solide jaune clair, est donc constitué d'un empilement de plans de « graphène » portant divers types de fonctions oxygénées. Les fonctions oxygénées que peuvent présenter un matériau carboné sont listées figure I-16.

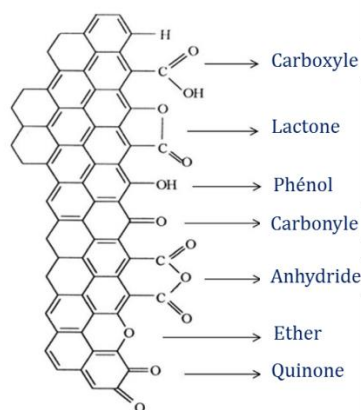


Figure I-16 : Fonctions oxygénées portées par les matériaux carbonés (d'après [76]).

La structure de l'oxyde de graphite dépend du traitement oxydant [77] et de la qualité cristalline du graphite de départ [78]. Il est donc difficile d'établir une structure-type pour ce genre de matériau et plusieurs modèles ont été établis [79]. L'oxyde de graphite comporte la plupart du temps des fonctions phénol, carbonyle, carboxyle, éther et lactone (figure I-16) [80]. Ces fonctions ont pour effet de doubler la distance interplanaire du composé par rapport à celle du graphite [81], et le traitement oxydant conduit également à la dégradation du réseau sp^2 .

- *Exfoliation thermique de l'oxyde de graphite*

Cette technique expérimentée par Boehm en 1962 conduit à la première observation probable de graphène [29] et a été reprise récemment avec les travaux menés sur la synthèse de graphène. Lorsque l'oxyde de graphite est chauffé rapidement à une température de l'ordre de 1000°C , les fonctions organiques se décomposent en CO et CO_2 . La pression ainsi générée suffit pour exfolier les plans de graphène. Un solide noir composé de feuillets de graphène froissés est obtenu et après dispersion dans la NMP ou le DMF, des monofeuillets de graphène de dimensions latérales micrométriques peuvent être isolés [81], [82].

Le traitement oxydant perturbe le réseau sp^2 des feuillets et donc compromet leurs propriétés. Même si la décomposition thermique des fonctions élimine une grande partie de l'oxygène [81], une structure graphène idéale ne peut pas être restaurée. Le chauffage violent conduit à la formation supplémentaire de groupements carbonyle et époxy, thermodynamiquement très stables donc difficiles à éliminer. De plus, l'élimination des fonctions laisse des atomes hybridés sp^3 et des lacunes atomiques au sein des plans (figure I-17) [83].

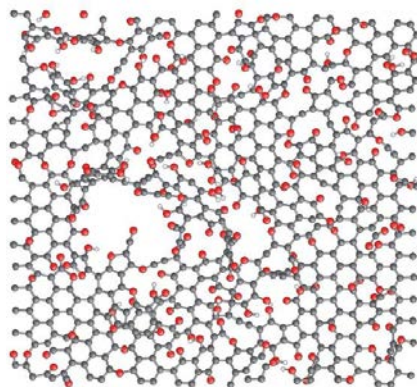


Figure I-17 : Structure de l'oxyde de graphène après exfoliation thermique (atomes de carbone en gris, d'oxygène en rouge et d'hydrogène en blanc) [83].

- *Exfoliation en phase liquide de l'oxyde de graphite*

Les fonctions oxygénées greffées sur les plans de l'oxyde de graphite les rendent hydrophiles, contrairement à une surface purement carbonée, qui est quant à elle très hydrophobe. Ainsi, une simple dispersion dans l'eau suffit à exfolier l'oxyde de graphite et à stabiliser des particules majoritairement constituées d'un seul plan [84], [85]. L'oxyde de graphite s'exfolie également en milieu organique [86]. Le matériau ainsi obtenu est appelé oxyde de graphène. Il porte les mêmes fonctions que l'oxyde de graphite parent et le rapport atomique carbone/oxygène est compris entre 2 et 3 [84], [87]. La caractérisation des propriétés de transport dénote une forte dégradation du réseau sp^2 : l'oxyde de graphène est un matériau quasiment isolant [85].

Afin de restaurer les propriétés de l'oxyde de graphène, une étape de réduction est mise en place. Le réducteur le plus couramment employé est l'hydrazine N_2H_4 . Ce traitement permet d'éliminer une bonne partie de l'oxygène (le rapport atomique carbone/oxygène peut remonter jusqu'à 10) et d'améliorer significativement les propriétés de conduction [84], [85]. Cependant, la mobilité de porteurs de charge est de $30 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui reste encore très inférieur aux résultats obtenus sur du graphène « pur » [85]. Par ailleurs, comme la fonctionnalisation est plus faible après réduction, les particules deviennent moins hydrophiles, tendent à se réagréger en milieu aqueux et sont très difficilement redispersables [84]. L'hydrazine étant toxique, plusieurs études ont été réalisées afin de la remplacer. Des composés non dangereux comme l'acide ascorbique (vitamine C) sont tout aussi efficaces [88]. Par ailleurs, les fonctions oxygénées étant plus ou moins stables thermiquement, la réduction de l'oxyde de graphène peut se faire par réduction thermique à des températures de l'ordre de 1000°C [89], [83]. Il a été montré que la réduction thermique pourrait conduire, à haute température, à la formation de groupes oxygénés particulièrement stables et difficiles à éliminer [83], mais elle donne de bons résultats, voire meilleurs que par réduction chimique, notamment en ce qui concerne la restauration du réseau d'hybridation sp^2 et des propriétés de transport [89].

2.2. Croissance supportée

La croissance supportée constitue une technique majeure de synthèse de plans de graphène. Différents substrats existent, en particulier les métaux de transition et le carbure de silicium.

2.2.1. Croissance sur surfaces métalliques

Il existe deux mécanismes de croissance de graphène sur surfaces métalliques : la ségrégation ou le dépôt en phase vapeur (ou CVD : Chemical Vapor Deposition). La croissance selon l'un de ces deux mécanismes dépend essentiellement de la solubilité du carbone dans le métal du substrat.

2.2.1.1. Croissance par ségrégation

La croissance par ségrégation ou précipitation consiste tout d'abord à doper en carbone un métal dans lequel sa solubilité est suffisante (de l'ordre de quelques % atomiques). Le dopage peut se faire par exposition à des gaz carbonés [32], [90] ou à partir de carbone solide [91]. Le métal dopé en carbone est chauffé aux alentours de 800 à 900°C, puis refroidi. Lors du refroidissement, la solubilité du carbone dans le métal diminue, ce qui conduit à sa précipitation en surface. Les atomes de carbone en surface se réarrangent alors pour former un ou plusieurs plans de graphène. La précipitation de graphène a été réalisée avec divers métaux de transition, généralement du cobalt [91] ou du nickel [32] qui ne sont pas très coûteux, mais aussi avec des métaux rares comme du palladium [91]. Les plans de graphène obtenu par précipitation (dont la surface peut atteindre l'ordre du cm^2) présentent une très bonne qualité cristalline, malgré l'existence de plis qui proviennent d'une différence d'expansion thermique avec le métal [92]. Cependant, la croissance d'un nombre donné de plans de graphène nécessite un grand contrôle des températures de précipitation. L'alliage d'un métal utilisé pour la précipitation et d'un autre métal dans lequel le carbone est peu soluble permet d'augmenter ce contrôle [92], de même que l'utilisation d'un substrat métallique de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur [90].

2.2.1.2. Croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Pour les métaux dans lesquels le carbone est très peu soluble, comme par exemple le cuivre, la précipitation n'est pas réalisable et la croissance de graphène se fait par CVD (Chemical Vapor Deposition). La CVD est une technique de dépôt de films minces reposant sur la décomposition de précurseurs gazeux sur un substrat porté à haute température. La première obtention de graphène par CVD a été réalisée par dépôt de divers hydrocarbures sur du platine [30]. Le substrat métallique le plus employé pour la croissance de graphène par CVD est actuellement, en raison de son moindre coût, le cuivre dont les surfaces peuvent être monocristallines [93] ou polycristallines [94], [95]. Lors du dépôt, le gaz carboné, typiquement du méthane, s'adsorbe sur la surface en cuivre chauffée à environ 1000°C. Le précurseur se décompose et les atomes de carbone diffusent en surface du métal, puis se réarrangent pour former des plans de graphène à partir de points de nucléation constitués par les sites actifs de la surface. Ceux-ci sont constitués par les impuretés et les défauts de la surface métallique [94], [95] même si celle-ci est traitée par recuit ou par plasma avant dépôt. S'agissant d'un phénomène de surface, cette technique permet de faire croître seulement un ou deux plans de graphène [96]. Des surfaces de graphène de l'ordre de 1 cm² ont été obtenues [96]. Cependant, la jonction des plans de graphène provenant de points de nucléation différents conduit à la formation de joints de grain qui limitent leurs propriétés de transport [93] : les mobilités de porteurs de charge sont typiquement de l'ordre de 4000 cm².V⁻¹.s⁻¹ [96]. Plusieurs solutions existent dans le but d'améliorer la qualité du graphène obtenu par CVD : la réduction du nombre de points de nucléation peut se faire par exemple en abaissant la pression de dépôt, ce qui peut conduire à des plans de graphène monocristallin [92], [95].

2.2.2. Croissance sur carbure de silicium

La croissance de plans de graphène sur carbure de silicium SiC a d'abord été observée par Van Bommel *et al.* Lors du chauffage à très haute température d'un cristal de SiC (typiquement de 1000°C à 1500°C) sous ultravide, les atomes de silicium se subliment et les atomes de carbone restant en surface se réarrangent pour former un ou plusieurs plans de graphène [33], [36], [97]. La structure du carbure de silicium, présentée figure I-18, implique que l'une de ses faces est terminée par des atomes de carbone uniquement (face 000-1), et l'autre face est terminée avec des atomes de silicium (face 0001).

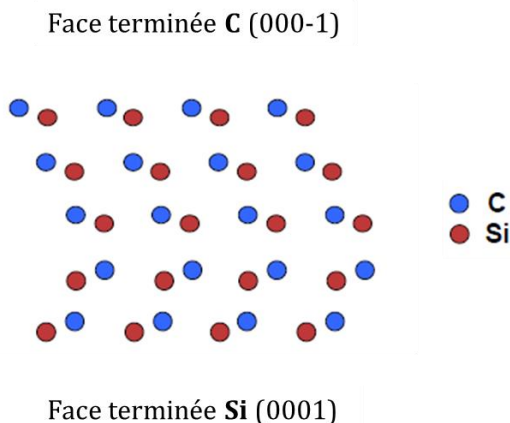


Figure I-18 : Structure cristalline du carbure de silicium [25].

Sur la face (000-1), la croissance est plus rapide et le graphène est polycristallin. Sur la face (0001), la formation des plans de graphène est plus lente et permet un meilleur contrôle de leur nombre, et le matériau obtenu est monocristallin [33], [97], [98]. De plus, sur la face (0001), il se forme une couche tampon entre SiC et le premier plan de graphène, constituée de carbone lié de façon partiellement covalente à SiC [99] et qui influence les propriétés de transport du graphène formé sur cette face [100]. Comme pour la croissance sur surfaces métalliques, la qualité structurale du matériau dépend de celle du substrat, qui est généralement recuit sous hydrogène avant synthèse de graphène [100], [101] et des paramètres expérimentaux [100]. Le chauffage du carbure de silicium non plus sous ultravide mais sous atmosphère inerte permet de ralentir l'évaporation du silicium et d'aider à une meilleure restructuration : une mobilité de porteurs de charge de $29000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ témoigne de la qualité du matériau [101]. Des nanorubans de graphène synthétisés à partir de SiC montrent également des propriétés de transport remarquables [41].

2.3. Synthèses moléculaires

Les synthèses dites moléculaires conduisent à l'élaboration de plans de graphène de taille finie et contrôlable, notamment des nanorubans, à partir de molécules aromatiques polycycliques. Ces molécules sont obtenues par des réactions de cycloadditions (réaction de Diels-Alder [102], Suzuki-Miyaura [103] ou réactions radicalaires [104]), puis subissent un traitement de déhydrogénation. Les paramètres réactionnels permettent de contrôler la taille des plans de graphène finalement obtenus.

L'ouverture de nanotubes de carbone, par oxydation [105] ou par traitement plasma [106], est une autre voie d'obtention de nanorubans de graphène de taille modulable.

2.4. Résumé et discussion sur les méthodes de synthèse de graphène

Le graphène est un matériau étonnant en raison de la combinaison de propriétés exceptionnelles, qui lui sont conférées par son caractère bidimensionnel et par le réseau d'hybridation sp^2 des atomes de carbone. Les propriétés sont particulièrement remarquables dans le cas d'un plan unique de graphène monocristallin libre. Depuis les recherches de Novoselov et Geim en 2004, de très nombreux travaux sont consacrés à la synthèse du graphène. Plusieurs méthodes de synthèse dites majeures ont été développées et permettent d'obtenir des échantillons très différents selon plusieurs critères :

- la qualité structurale et la pureté chimique de l'échantillon ;
- la présentation de l'échantillon : plans de graphène sur substrat métallique, SiC ou autre, ou bien dispersion ;
- le coût de revient et le caractère industrialisable de la méthode.

La figure I-19 situe les matériaux obtenus par les méthodes de synthèse exposées dans ce chapitre en fonction de leur qualité structurale et de leur coût de revient estimé pour une production industrielle.

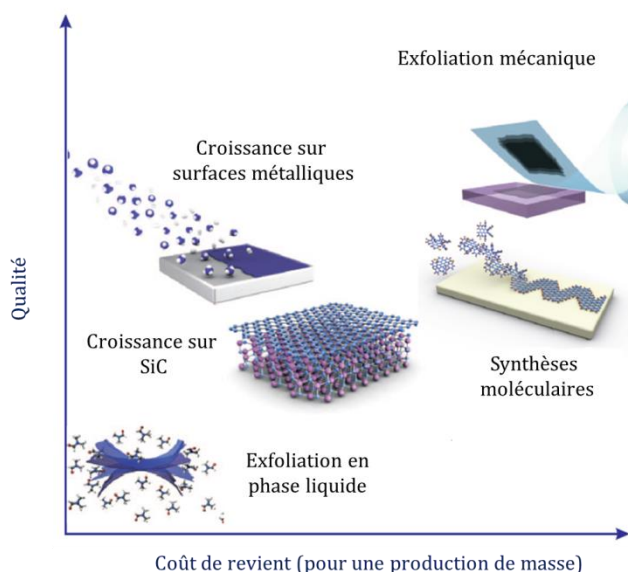


Figure I-19 : Qualité et coût de revient industriel des échantillons de graphène obtenus par différentes techniques de synthèse (d'après [53]).

L'exfoliation mécanique produit une excellente qualité structurale mais, bien que très simple sur le principe, générerait un coût de fabrication trop important. L'exfoliation en phase liquide, pourtant fondée sur le même principe, fournit quant à elle des dispersions de graphène de qualité moindre mais il est beaucoup plus facile d'obtenir de grandes quantités de matériau. Les techniques

de croissance supportée sont des techniques coûteuses (coût énergétique, prix des substrats et des wafers de carbure de silicium, chambres réactionnelles), mais le matériau est de grande qualité, et certaines techniques permettent l'obtention de très grandes surfaces [107].

Les matériaux de type graphène offrent une très large gamme d'applications potentielles, chacune nécessitant des échantillons de caractéristiques différentes. Ainsi, chaque technique de synthèse sera plus particulièrement adaptée à un ou plusieurs domaines d'application.

3. Applications du graphène

3.1. Electronique

3.1.1. Transistors et circuits

D'après la loi de Moore, la complexité et la performance des dispositifs électroniques tels que les microprocesseurs double tous les dix-huit mois. Cette augmentation de l'efficacité des composants informatiques va de pair avec une constante miniaturisation des appareils. Le silicium, composant majeur actuel des transistors employés en informatique, arrive à ses limites technologiques au regard de ces différentes contraintes. Il apparaît alors essentiel de trouver un ou plusieurs matériaux « post-silicium » qui puissent le remplacer dans un avenir proche. En plus de propriétés de transport électroniques remarquables, le graphène pourrait permettre de constituer des transistors d'une finesse ultime, et son excellente conductivité thermique est également un avantage dans ce domaine d'utilisation. Il apparaît donc comme un matériau de choix pour remplacer le silicium, tout comme les nanotubes de carbone. Des transistors à base de graphène ont ainsi été constitués et permettent d'atteindre d'excellentes performances, comme un gain important ou une fréquence de coupure de plusieurs centaines de GHz, ce qui est très élevé par rapport aux transistors au silicium [108], [109], [110]. Un obstacle majeur à la constitution de transistors logiques réside dans le caractère semi-conducteur à gap nul du graphène, qui ne permet pas de différencier le mode off du mode on. Toutefois, plusieurs solutions existent, par exemple l'utilisation de nanorubans de graphène qui, par effets de confinement, possèdent un gap suffisant [111]. Des transistors à mémoire de spin ont également été réalisés [112]. Le graphène peut entrer dans la composition d'autres éléments

constitutifs de circuits intégrés, comme des amplificateurs de tension [113] ou des interconnecteurs [114].

Les propriétés de transport électronique et thermique du graphène dépendant fortement de la qualité structurale du matériau, ces applications nécessitent une grande qualité structurale et les techniques de synthèse correspondant le mieux à ces exigences sont les méthodes par croissance supportée. Les plans de graphène sur surfaces métalliques doivent généralement être séparés de leur substrat, dans le but de les transférer sur un matériau isolant : diverses techniques de transfert ou d'élimination du substrat métallique ont été développées [107], [115], [116]. Le graphène sur SiC se trouve quant à lui déjà sur un substrat isolant et sera utilisé préférentiellement [111], [110], [97]. Les synthèses moléculaires, par un excellent contrôle de la taille des plans de graphène obtenus, pourraient également s'inscrire dans ce type d'application. Par ailleurs, des circuits imprimés à partir d'échantillons obtenus par exfoliation en phase liquide ont déjà été réalisés, en dépit des performances de transport moindres des échantillons produits par cette technique [117].

3.1.2. Dispositifs électroniques souples

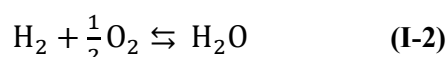
Les propriétés conductrices, optiques et mécaniques du graphène en font un matériau de choix pour la constitution d'électrodes souples. Celles-ci peuvent être intégrées dans plusieurs types de dispositifs tels que les cellules solaires ou les diodes de type OLED (organic light-emitting diodes). Les prototypes de smartphones à écran souple, qui font l'objet d'un grand intérêt, sont également à base de graphène. D'ordinaire, le matériau le plus utilisé pour ce type d'applications est l'ITO (indium tin oxide), mais il présente plusieurs inconvénients, comme une faible stabilité mécanique et chimique ainsi qu'un coût élevé dû à la rareté de l'élément indium. La fabrication de films de graphène pour les cellules solaires [118] ou les diodes OLED [119] démontre une excellente stabilité mécanique, une bonne conductivité ainsi que de très bonnes performances en termes d'efficacité.

Dans bien des cas, les plans de graphène utilisés pour l'électronique souple sont produits par croissance sur surfaces métalliques et sont transférés sur des films polymères [90], [107], [118], [119], mais des films de graphène ou d'oxyde de graphène sont parfois utilisés [120], [121]. Diverses techniques de dépôt comme la filtration [57], [84], le spray-coating [59] ou le spin-coating [89] permettent de constituer des films de graphène.

3.2. Energie

3.2.1. Piles à combustible

Une pile à combustible est un dispositif permettant la conversion de l'énergie chimique des réactions d'oxydoréduction se produisant aux électrodes, en énergie électrique et thermique. La réaction globale de la pile s'écrit :



Il s'agit d'un système ne rejetant que de l'eau, donc propre en admettant que l'hydrogène soit également produit de façon propre. Il existe différents types de piles à combustible, qui diffèrent par leur température de fonctionnement, la nature de leur électrolyte et les réactions mises en jeu aux électrodes. La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell) a par exemple été retenue par l'industrie automobile et les premiers prototypes de voitures à pile à combustible, couplées à une batterie lithium-ion, ont été présentés par de grands constructeurs tels que Toyota ou Hyundai. Les réactions d'oxydoréduction dans les piles PEMFC étant lentes, les électrodes sont constituées d'un catalyseur (des nanoparticules métalliques, de platine le plus souvent) supporté sur un matériau carboné, généralement un noir de carbone. Les matériaux type graphène sont de bons candidats pour le remplacement du noir de carbone, en raison de leur conductivité électronique bien plus élevée et, avec une mise en forme adaptée, une plus grande surface de contact [8].

3.2.2. Batteries lithium-ion et supercondensateurs

Les batteries lithium-ion et les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage énergétique, à différencier des piles à combustibles qui reposent sur la conversion de l'énergie. Ils sont tous deux constitués de deux électrodes séparées par un électrolyte et leurs caractéristiques en termes d'énergie et de puissance sont assez différentes, comme le montre le diagramme de Ragone (figure I-20) [122], [123].

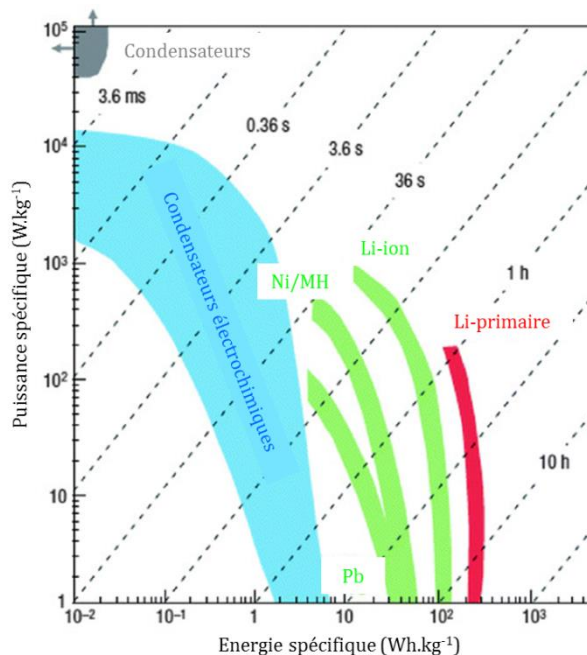


Figure I-20 : Diagramme de Ragone, adapté d'après [123], représentant pour divers dispositifs la puissance spécifique en fonction de l'énergie spécifique et indiquant les temps de décharge caractéristiques.

L'intégration de matériaux graphéniques dans les batteries lithium-ion et les supercondensateurs a été largement étudiée, les performances de ces dispositifs dépendant très fortement des matériaux d'électrode employés. Les batteries lithium-ion visent une restitution de l'énergie sur des durées longues. Elles sont très largement utilisées dans les téléphones portables et sont en cours d'implantation à grande échelle dans l'automobile. Les supercondensateurs possèdent une puissance spécifique plus élevée sur des échelles de temps plus courtes et sont utilisés dans de nombreux domaines comme l'automobile également (système start and stop).

Le fonctionnement des batteries lithium-ion repose sur l'échange de l'ion Li^+ entre l'électrode négative, qui est généralement du graphite et dans laquelle s'intercale le lithium, et l'électrode positive, un matériau hôte d'intercalation (typiquement LiCoO_2) [124]. Les matériaux d'électrode doivent être stables chimiquement, bons conducteurs électriques, et permettre le stockage du lithium par une structure adaptée à son insertion. Les batteries à base de graphite possèdent une capacité théorique de 372 mAh.g^{-1} [124] ce qui est considéré comme assez peu élevé. Le graphite à l'électrode négative peut être remplacé par des feuillets obtenus par exfoliation thermique d'oxyde de graphène [125], [126] ou bien par exfoliation de graphite à l'aide de surfactants [127]. Des composites à base d'oxydes de métaux ont également été élaborés, que ce soit pour une utilisation à l'électrode négative [128] ou positive [129]. Dans tous les cas, les capacités mesurées dans ces études sont très supérieures à la capacité théorique d'une batterie « classique », et les matériaux démontrent une bonne durée de vie. La supériorité des matériaux d'électrodes à base de feuillets de graphène est attribuée à une

réactivité de bord de particule plus importante [126], [127], [130] et une surface de contact qui est plus élevée dans le cas de structures à base d'oxydes de métaux [128] ou de feuillets de graphène froissés [126] (voir partie 4. pour plus de détails).

Les électrodes de supercondensateurs sont quant à elles préparées à partir de charbons actifs, parfois additionnés de noirs de carbone qui augmentent la conductivité électronique. Un matériau combinant à la fois une meilleure conductivité et une grande surface spécifique limiterait l'emploi d'additifs et permettrait d'augmenter l'énergie spécifique du dispositif [131]. De bons résultats en termes de capacités et d'énergie spécifique ont été obtenus avec des électrodes à base de feuillets d'oxyde de graphène réduits par l'hydrazine, et ce malgré l'agglomération des feuillets lors de la préparation des électrodes [131], [132]. L'idéal serait de réduire l'agglomération des feuillets [131], [132] ou bien, tout comme dans le cas des batteries lithium-ion, de développer la surface du graphène, par exemple en créant une structure poreuse [133]. De telles structures conduisent à des performances plus élevées que dans le cas de plans de graphène plus agglomérés [133] (voir également partie 4. pour plus de détails).

3.3. Matériaux composites

Le graphène peut être incorporé dans des matrices afin d'en améliorer certaines propriétés. De nombreuses études sur les composites graphène/polymère montrent qu'une bonne dispersion des feuillets de graphène dans la matrice permet d'augmenter de façon significative le module de Young et la résistance à la rupture [134], [135], ainsi que les conductivités électriques [136] et thermiques [137]. L'ajout de graphène au polymère augmente également sa stabilité thermique [135]. De plus, cette amélioration des diverses propriétés des polymères s'observe pour de très faibles taux de charge volumique en graphène (de l'ordre de quelques % pour les plus élevés). Les matériaux réfractaires comme les céramiques ont le principal défaut de présenter une grande fragilité. Les composites graphène/céramique permettent de pallier à ce problème [138]. Les céramiques isolantes peuvent également être rendues conductrices par l'ajout de feuillets de graphène [139]. Les dispersions de graphène obtenues par exfoliation en phase liquide sont bien adaptées pour ces applications car elles sont directement incorporables dans les différentes matrices.

3.4. Membranes

La parfaite imperméabilité du graphène, associée à certaines autres propriétés, en fait un matériau idéal dans le domaine des membranes. Une membrane de graphène peut constituer une barrière contre la corrosion qui a été expérimentée sur différents métaux, par exemple l'aluminium [140], le cuivre ou le nickel [141]. Ces applications nécessitent une grande qualité structurale, obtenue par croissance sur surfaces métalliques. Cette imperméabilité peut également s'appliquer au piégeage de produits dangereux comme le mercure [142], et peut aussi servir à stabiliser d'autres structures à deux dimensions, par exemple une monocouche de molécules d'eau [143]. Enfin, la création de pores artificiels dans un plan de graphène permet de constituer une membrane sélective permettant la séparation d'espèces chimiques [144], ce qui pourrait être particulièrement intéressant dans le traitement des eaux usées.

3.5. Capteurs

Les matériaux à deux dimensions voient leurs propriétés modifiées par une perturbation très faible. Ainsi, le graphène montre d'excellentes performances comme capteur de contact, pour détecter des quantités atomiques de matière [145], [146] ou des masses de l'ordre du zeptogramme [147]. Des capteurs de force permettant de décrire de manière complète les mouvements des doigts ont été réalisés [148]. Les photodétecteurs à base de graphène sont également très efficaces grâce à la mobilité des porteurs de charge [149]. L'extrême précision de ces capteurs demande un matériau de qualité conséquente et le graphène obtenu par CVD est bien adapté.

3.6. Biologie et médecine

L'oxyde de graphène est un matériau hydrophile, contrairement au graphène « pur », il peut donc se disperser en milieu biologique. Les fonctions présentes à sa surface offrent la possibilité de greffer de nombreuses espèces chimiques. L'oxyde de graphène peut donc servir de matériau de base pour la délivrance ciblée de médicaments, par exemple contre le cancer [150], ou pour introduire du matériel génétique dans des cellules défectueuses [151]. L'oxyde de graphène présente des propriétés antibactériennes qui ont été testées entre autres contre *E. Coli* [152]. Il permet de réaliser de la croissance cellulaire [153] et des traitements de cancers par photothermie [154]. L'imagerie cellulaire

est également possible grâce aux propriétés fluorescentes de l'oxyde de graphène [150]. Des composites graphène/nanoparticules métalliques permettent quant à eux de réaliser de l'imagerie par résonance magnétique [155]. Avant de généraliser ces applications biomédicales, il est toutefois nécessaire d'étudier l'impact des nanoparticules carbonées sur les organismes vivants, les études donnant souvent des résultats assez contradictoires sur la toxicité du graphène et des matériaux associés [156].

Les nombreux essais d'intégration du graphène dans ces domaines d'applications ont su tirer parti de la diversité des matériaux obtenus par les différentes techniques de synthèse, et des caractéristiques requises pour chaque type d'application. Malgré la difficulté d'obtention et de manipulation d'un matériau à caractère bidimensionnel, un énorme travail de recherche est consacré à l'amélioration des compétences concernant ces deux aspects dans le but d'une industrialisation et d'une commercialisation à grande échelle de dispositifs utilisant le graphène. En parallèle à la forte augmentation du travail de recherche académique, se traduisant par un nombre croissant de publications, de plus en plus de brevets consacrés au graphène ont été déposés. Plusieurs centres de recherche, le Cambridge Graphene Center parmi les plus connus, travaillent en étroite collaboration avec les industriels, et les premières sorties commerciales sont prévues d'ici quelques années [157].

En parallèle de tout ce travail consacré au graphène et aux structures bidimensionnelles associées, un autre axe de recherche concernant les structures tridimensionnelles de graphène a été plus récemment développé. Il s'agit simplement d'assemblages, sous diverses formes, de plans de graphène de manière à former un matériau tridimensionnel jusqu'à une échelle macroscopique. Ce type de structures peut offrir plusieurs avantages, selon les applications, par rapport aux échantillons de graphène plus « conventionnels » (sous forme de dispersion ou sur un substrat), et sera présenté dans la partie suivante.

4. Les structures tridimensionnelles de graphène

4.1. Intérêts et applications

L'intérêt des structures tridimensionnelles de graphène se justifie par l'association des propriétés et des applications des carbones poreux, développées dans la partie 1.2., avec les propriétés du graphène [158], [159]. De telles structures peuvent préserver, au moins partiellement,

les propriétés de transport et les propriétés mécaniques du graphène, tout en possédant un volume poreux et une surface spécifique conséquents. En effet, la surface spécifique théorique d'un plan de graphène est égale à $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ mais la plupart des techniques de synthèse arrivent difficilement à l'obtention de ce plan unique, et par ailleurs, les méthodes de dépôt de dispersions de graphène conduisent souvent à une agrégation des feuillets qui limite la surface accessible du matériau. Le développement de la surface accessible est particulièrement intéressant dans les domaines de l'énergie, de la catalyse ou de la dépollution. Par ailleurs, l'assemblage macroscopique de feuillets de graphène permet une manipulation aisée du matériau (par rapport à des plans de graphène déposés sur un substrat ou stabilisés en phase liquide). Quelques études ont porté sur l'introduction d'espèces chimiques diverses dans les échantillons de graphène, afin d'éviter l'agrégation des feuillets et de stabiliser une structure à trois dimensions. Parmi ces espèces, les nanotubes de carbone [125], [160], des particules métalliques [128], [161] ou encore des chaînes moléculaires transversales [162] peuvent être citées. Ces stabilisateurs permettent d'augmenter la surface active du graphène et, dans le cas de ces exemples, d'améliorer les performances des matériaux dans des domaines comme les batteries au lithium et les supercondensateurs, ou l'adsorption et la catalyse.

Antérieurement aux travaux de recherche sur le graphène, beaucoup d'études ont porté sur la graphitisation de matériaux carbonés poreux amorphes, dans le but d'améliorer leurs propriétés pour mieux répondre aux contraintes des domaines tels que l'énergie notamment [11], [163]. Ces études peuvent être vues comme préliminaires à celles sur les structures de graphène. Les principales techniques d'amélioration de la cristallinité consistent en un traitement thermique à haute température sous atmosphère inerte, analogue à un traitement de graphitisation, parfois couplé à l'utilisation de particules métalliques qui catalysent la cristallisation et permettent de réduire la température de traitement. Ces techniques ont été appliquées à plusieurs catégories de carbones poreux, comme les carbones mésoporeux [164], [165], [166], [167], [168] ou les charbons actifs [169]. Elles mènent à l'obtention de matériaux possédant une structure cristalline bien plus ordonnée, se traduisant par une nette augmentation de la conductivité électronique [167], de la résistance mécanique et de la stabilité thermique [166]. La cristallisation provoque cependant d'importants changements dans la structure poreuse des matériaux : si la mésoporosité est généralement plus ou moins bien conservée [164], [165], [167], [168], les micropores ont tendance à disparaître suivant la température de traitement, ce qui conduit à une baisse de la surface spécifique totale [165], [167], [169]. Il serait donc intéressant de développer d'autres techniques de synthèse permettant l'élaboration directe de structures poreuses graphitisées avec un meilleur contrôle simultané de la structure poreuse et de la qualité cristalline.

4.2. Méthodes d'élaboration

4.2.1. Feuillettes de graphène froissés

L'exfoliation et le traitement thermique d'oxyde de graphite conduisent à l'obtention d'un solide composé de feuillets de FLG froissés [81], [82]. D'autres techniques permettent l'élaboration de ce type de structures à partir d'oxyde de graphite : le traitement thermique (600°C à 800°C) d'une suspension d'oxyde de graphène sous forme d'aérosol [170], [171], [172], [173] ou son refroidissement à l'aide d'azote liquide [174]. Deux exemples de micrographies MEB et MET de feuillets de graphène froissés sont présentées figure I-21.

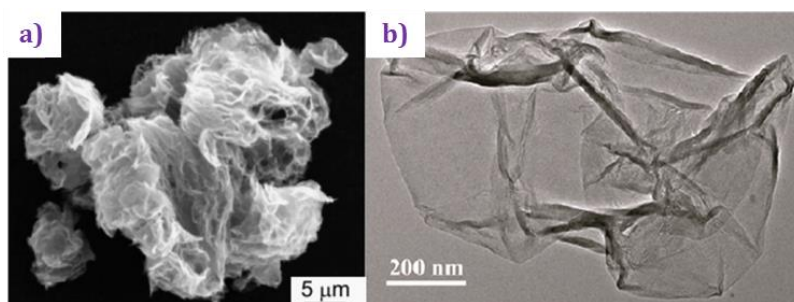


Figure I-21 : (a) Micrographie MEB [82], (b) Micrographie MET [173] de feuillets de graphène froissés obtenus par traitement d'oxyde de graphite.

Ces structures présentent l'intérêt d'éviter l'agrégation des feuillets sous l'effet des interactions de Van der Waals, qui est souvent un problème dans le cas de feuillets « plans » obtenus par exemple par exfoliation en phase liquide. Cette résistance à l'agrégation est effective que ce soit à l'état solide ou en dispersion [171], [172], [173]. La stabilisation de ces structures s'effectue grâce aux liaisons pendantes, aux groupes oxygénés et aux défauts sp^3 générés par ces groupes qui permettent la courbure des plans de graphène [82], [175]. Les feuillets de graphène froissés possèdent une structure mésoporeuse et/ou macroporeuse, créée par la corrugation des plans [170], [171], [176], qui développent des surfaces spécifiques calculées selon le modèle BET allant de $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [170] à $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [81]. Les applications possibles des feuillets froissés concernent l'énergie [126], [127], [128], [133], [172], les matériaux composites [177] ou encore la biomédecine [170].

4.2.2. Activation chimique de graphène

La création d'une structure poreuse dans un échantillon de graphène peut se faire par activation chimique, exactement sur le même principe que l'activation des charbons : de l'oxyde de graphite est imprégné avec de l'hydroxyde de potassium KOH puis chauffé sous atmosphère inerte, ce qui a pour double effet la réduction et l'activation du matériau [178]. L'activation physique avec CO₂ peut être également réalisée [179], ou bien de l'oxyde de graphène réduit subit une oxydation catalysée par des particules métalliques. Ces traitements génèrent une grande quantité de mésopores et de micropores dans les plans de graphène, tout en développant un réseau tridimensionnel. Malgré la création de pores permettant d'atteindre des surfaces spécifiques très élevées (3100 m².g⁻¹ selon le modèle BET), le graphène activé conserve une conductivité électrique de l'ordre de plusieurs S.cm⁻¹ [178].

4.2.3. Auto-assemblage en phase liquide

De nombreuses techniques de synthèse par auto-assemblage en phase liquide sont répertoriées dans la littérature et conduisent à l'obtention d'un caractère tridimensionnel plus marqué que celui des feuillets de graphène froissés et des échantillons de graphène activé. Elles ont toutes pour matériau de départ une suspension aqueuse d'oxyde de graphène (voir partie 2.), simple à obtenir en grandes quantités. Beaucoup de méthodes passent par la synthèse d'un gel, par analogie avec la synthèse de carbones mésoporeux ou macroporeux. Les gels peuvent être préparés par simple agitation d'un mélange d'une suspension aqueuse d'oxyde de graphène avec un agent gélifiant comme l'alcool polyvinylique : le gel est stabilisé par l'interaction entre les fonctions alcool et les fonctions oxygénées de l'oxyde de graphène, et il est ensuite lyophilisé. L'oxyde de graphène étant biocompatible, la structure macroporeuse obtenue est intéressante pour des applications telles que la délivrance de médicaments [180]. Dans la plupart des cas, toutefois, l'oxyde de graphène est réduit pour améliorer les propriétés du matériau obtenu. La réduction peut se faire thermiquement, en milieu hydrothermal par exemple [181], avec l'aide éventuelle de sels métalliques restant dans le matériau sous forme de nanoparticules [182], ou bien chimiquement en utilisant des réducteurs comme l'ascorbate de sodium [183] ou l'acide ascorbique [184]. Lors de la réduction, les feuillets d'oxyde de graphène perdent localement leur caractère hydrophile et s'assemblent ainsi pour former un réseau tridimensionnel. Une étape de lyophilisation termine le procédé. La figure I-22 montre une

dispersion aqueuse d'oxyde de graphène avant et après réduction chimique et permet de bien visualiser l'auto-assemblage macroscopique des feuillets de graphène.

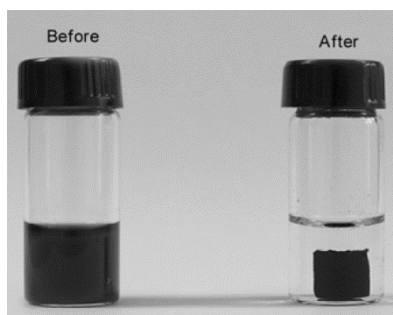


Figure I-22 : Dispersion d'oxyde de graphène, avant et après réduction chimique par l'ascorbate de sodium [183].

L'auto-assemblage de l'oxyde de graphène peut aussi s'effectuer par centrifugation sous vide, suivie d'une réduction thermique [185]. Les matériaux ainsi obtenus possèdent une structure macroporeuse [180], [181], [182], [183], [185] parfois également mésoporeuse [184], dont les parois des pores sont constituées d'un faible empilement de plans de graphène. Sur la figure I-23 sont présentés un exemple de photographie d'un matériau après lyophilisation, ainsi qu'une micrographie MEB montrant la structure poreuse obtenue.

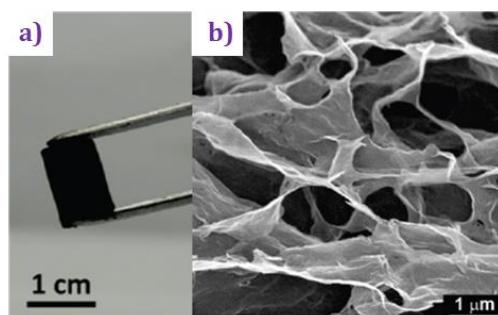


Figure I-23 : (a) Photographie d'un assemblage de graphène obtenu après lyophilisation de l'hydrogel, (b) micrographie MEB de l'assemblage [181].

La pyrolyse sous azote d'une résine organique obtenue par polymérisation dans une suspension aqueuse d'oxyde de graphène s'inspire également des techniques classiques d'obtention de carbones poreux : la polymérisation de la résine simultanée à la réduction de l'oxyde de graphène conduit au même type de structures [186], [187]. Dans le même ordre d'idée, d'autres auteurs reportent le chauffage en milieu hydrothermal d'une suspension aqueuse d'oxyde de graphène mélangée avec un composé issu de la biomasse : dans ce cas, la mousse de graphène est obtenue par l'association de la réduction de l'oxyde de graphène avec le phénomène de carbonisation [188]. De plus, dans cette étude, la synthèse est complétée par un traitement d'activation chimique afin

d'augmenter la surface spécifique du matériau. L'assemblage de l'oxyde de graphène sur des templates comme des billes de silice est une autre technique de synthèse classique revisitée [189].

L'utilisation d'une dispersion aqueuse d'oxyde de graphène ainsi que l'étape de réduction subséquente conduisent à des matériaux de bonne qualité cristalline, sans nécessiter l'utilisation d'un traitement post-synthèse destiné à graphitiser le matériau. Ceux-ci possèdent de bonnes propriétés de transport, qui peuvent atteindre des conductivités approchant 1 S.cm^{-1} [184], [186]. Ces valeurs restent très inférieures à celles relevées pour le graphite et le graphène, en raison des défauts liés à l'assemblage et à la courbure des feuillets, mais sont suffisantes pour les applications visées pour ce type de structures. Le développement de macropores et de mésopores permet d'obtenir des volumes poreux conséquents, ainsi que des surfaces spécifiques assez élevées, allant d'environ $500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [184], [186] à $1200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [187] (dans le modèle BET). Un traitement d'activation subséquent permet d'obtenir de plus grandes surfaces [188]. Les propriétés mécaniques de ces structures sont également très intéressantes : elles possèdent une excellente résistance mécanique [181], [183], couplée à une densité faible et peuvent supporter jusqu'à plus de dix mille fois leur poids sans se déformer [184]. Les applications concernées sont principalement l'énergie, en particulier grâce aux bonnes capacitances et conductivités des matériaux [181], [183], [184], [190], mais également la catalyse et la détection d'espèces chimiques [190].

4.2.4. Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur de précurseurs carbonés sur des templates tridimensionnels conduit à l'obtention de réseaux de graphène de très bonne qualité cristalline [191], [192]. Ils possèdent une structure macroporeuse, réplique du template utilisé, et peuvent servir en électrochimie et comme capteur d'espèces chimiques [192], ainsi que pour la fabrication de matériaux composites : des composites polymères avec une conductivité d'environ 10 S.cm^{-1} et une grande flexibilité ont été synthétisés et sont particulièrement intéressants dans le domaine de l'électronique souple [191].

4.3. La voie solvothermale

L'obtention de structures tridimensionnelles de graphène par voie solvothermale, qui fait l'objet de ce travail, est une technique peu répandue et n'ayant donné lieu qu'à quelques

publications. Elle diffère sensiblement de la plupart des méthodes de synthèse présentées dans le paragraphe précédent, dans la mesure où l'assemblage du réseau carboné s'effectue entièrement durant le procédé d'élaboration et ne résulte pas de l'utilisation de graphène ou d'oxyde de graphène comme matériau de départ.

4.3.1. Généralités sur les réactions solvothermales

Une réaction solvothermale est une réaction se déroulant dans un réacteur fermé, en présence d'un solvant, à une température supérieure à la température d'ébullition du solvant. La pression générée par l'élévation de température, les vapeurs de solvant et éventuellement par les gaz dégagés lors de la réaction, amène à une réaction en conditions supercritiques, ou approchant l'état supercritique. Pour rappel, l'état supercritique d'un corps pur est atteint lorsque la pression et la température de ce corps sont supérieures à la pression et à la température critiques, P_c et T_c . Le point critique C, de coordonnées (T_c, P_c) , termine la courbe d'équilibre liquide vapeur sur le diagramme d'état du corps pur (figure I-24).

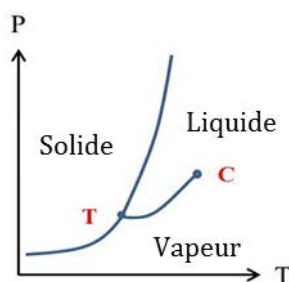


Figure I-24 : Diagramme d'état d'un corps pur avec point triple T et point critique C.

Au-delà du point critique, les propriétés du corps pur deviennent intermédiaires entre celles d'un liquide et celles d'un gaz. Lorsque le solvant employé est l'eau, la réaction est dite hydrothermale. Le terme solvant est employé par abus de langage : le solvant participe dans la majorité des cas à la réaction et consiste donc en un réactif à part entière. En conditions supercritiques ou quasi-supercritiques, les propriétés du solvant telles que la constante diélectrique, la masse volumique et les propriétés de solvation sont fortement modifiées par rapport aux conditions normales de température et de pression. Ces propriétés ayant une influence capitale sur les mécanismes réactionnels et sur les produits obtenus, les réactions solvothermales permettent d'obtenir des matériaux micro- ou nanostructurés, et des propriétés qui ne sont pas toujours accessibles en utilisant des conditions réactionnelles plus classiques [193], [194].

4.3.2. Synthèse de nanomatériaux carbonés par voie solvothermale

Divers nanomatériaux carbonés tels que des nanotubes ou des nanosphères ont été obtenus par voie solvothermale. La source de carbone est constituée par un alcool [195], [196] ou un chlorure d'acyle [197], [198], [199] qui est mélangé avec un réducteur. Le réducteur peut être un métal alcalin [197], un alcalino-terreux comme le magnésium [195], [198] ou un métal de transition comme le cuivre [199].

Il est à noter que la détermination des mécanismes réactionnels des réactions solvothermales est très difficile. Les propriétés des solvants à l'état supercritique ne sont pas toujours bien connues, et la réaction se déroule en réacteur fermé dans des conditions extrêmes notamment en termes de pression. La littérature propose parfois quelques hypothèses quant aux mécanismes possibles des réactions solvothermales. Dans le cas de la synthèse de nanotubes de carbone, les liaisons C-O ou C-Cl sont réduites par le métal et les espèces carbonées ainsi formées s'assemblent en clusters d'atomes de carbone hybridés sp^2 . La croissance de nanotubes se fait lorsque ces clusters s'assemblent ensuite entre eux sur des nanoparticules de catalyseur [197]. Toutefois, dans la majorité des cas, les auteurs se contentent de reporter les caractéristiques des structures synthétisées, sans aborder la façon dont elles se sont formées.

4.3.3. Synthèse de matériaux graphéniques par voie solvothermale

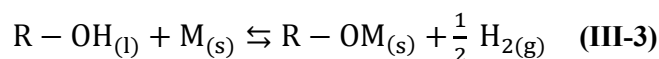
4.3.3.1. Principe de la synthèse

En 2009, une étude de Choucair *et al.* reporte la formation d'une poudre de graphène par voie solvothermale [200] mettant en jeu la réaction d'un alcool avec un réducteur alcalin. Le procédé d'élaboration se décompose en trois étapes, décrites en détail ci-dessous : une réaction solvothermale, un traitement thermique et enfin une étape de lavage.

- *La réaction solvothermale*

Choucair *et al.* ont réalisé la réaction solvothermale en utilisant l'éthanol et le sodium en proportions équimolaires. La réaction s'effectue à 220°C, pendant 72 h, sous une pression auto-générée d'une centaine de bars.

De manière générale, la réaction entre un alcool R-OH et un métal alcalin M conduit à la formation d'un alkoxyde $R-O^-M^+$ (noté par la suite R-OM) selon la réaction suivante :



Les alkoxydes de sodium sont des bases fortes, sensibles à l'air, se présentant généralement sous forme de poudre blanche [201]. Dans le cas de la réaction entre l'éthanol et le sodium, le produit formé est de l'éthanolate de sodium CH_3CH_2ONa .

L'étude de Choucair *et al.* suggère une structure de type clathrate pour le composé solvothérmal, le terme clathrate désignant un composé d'inclusion formé par des molécules hôtes emprisonnant un gaz. Dans le cas de la réaction solvothermale entre l'éthanol et le sodium, le composé d'inclusion serait formé d'une cage d'éthanolate de sodium contenant des molécules d'éthanol (figure I-25).

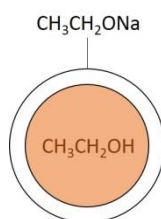


Figure I-25 : Structure du produit issu de la réaction solvothermale entre l'éthanol et le sodium, proposée par Choucair *et al.* [200].

Une micrographie du produit solvothérmal effectuée au microscope électronique à balayage (MEB) est présentée figure I-26.

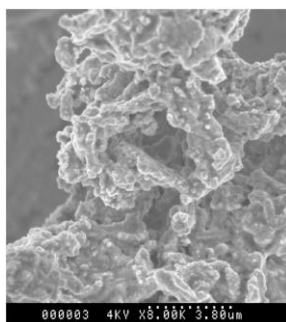


Figure I-26 : Micrographie MEB du produit solvothérmal [200].

L'observation d'une cavité de quelques micromètres de diamètre au centre de l'image est attribuée par les auteurs à une capsule d'éthanolate de sodium.

Cette observation est complétée par une étude de la décomposition thermique de l'intermédiaire solvothérmal par analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse. L'intermédiaire se décompose en libérant une grande quantité d'éthanol (estimée à 30% en masse), ce qui serait en faveur de l'hypothèse de la structure type clathrate contenant des molécules d'éthanol.

Plusieurs autres études sur l'obtention de poudres de graphène par voie solvothermale ont suivi les travaux de Choucair *et al.* Les conditions expérimentales de la réaction solvothermale

utilisées dans ces différents travaux sont listées dans le tableau I-4 (les publications ne mentionnent pas la pression à laquelle les réactions ont été effectuées, mise à part celle de Choucair *et al.* qui indique une pression d'environ 100 bar. Il n'est pas possible d'estimer la pression par calcul, les volumes des réacteurs étant également non précisés).

Tableau I-4 : Conditions expérimentales des réactions solvothermales alcool-sodium relevées dans la littérature.

Référence(s)	Nature de l'alcool (quantité en moles)	Nature du réducteur (quantité en moles)	Température de réaction (°C)	Durée de réaction (h)
[200], [202], [203], [204]	Ethanol ($8,7 \cdot 10^{-2}$)	Sodium ($8,7 \cdot 10^{-2}$)	220	72
[202]	Propanol ($8,7 \cdot 10^{-2}$)	Sodium ($8,7 \cdot 10^{-2}$)	220	72
[205]	Ethanol ($8,7 \cdot 10^{-2}$)	Sodium ($8,7 \cdot 10^{-2}$)	180	6
[206]	Propanol ($6,7 \cdot 10^{-2}$)	Sodium ($6,5 \cdot 10^{-2}$)	220	72
[207]	Ethanol ($8,7 \cdot 10^{-2}$)	Sodium ($8,7 \cdot 10^{-2}$)	180	24
[208]	Ethanol ($8,7 \cdot 10^{-2}$)	Sodium ($7,8 \cdot 10^{-2}$)	220	72

Dans aucune de ces études, mis à part les premiers travaux de Choucair *et al.*, l'intermédiaire solvothermal n'est caractérisé. Seules les données relatives aux matériaux carbonés finaux sont présentées, et ce malgré l'emploi de conditions expérimentales relativement variables pour la réaction solvothermale. Par ailleurs, la question du mécanisme de formation de la structure type clathrate en conditions solvothermales n'est jamais abordée.

Cependant, une très récente étude de Cui *et al.* [209] apporte quelques données supplémentaires sur l'intermédiaire solvothermal. Dans ces travaux, la réaction solvothermale est effectuée entre différents alcools (éthanol, propanol et butanol) et l'hydroxyde de sodium. Les alcools et l'hydroxyde de sodium réagissent également pour former des alkoxydes de sodium, l'hydroxyde de sodium présentant l'avantage d'être plus simple et sûr à manipuler que le sodium métallique. De même que dans la publication de Choucair *et al.*, le composé solvothermal est analysé par microscopie électronique à balayage (figure I-27).

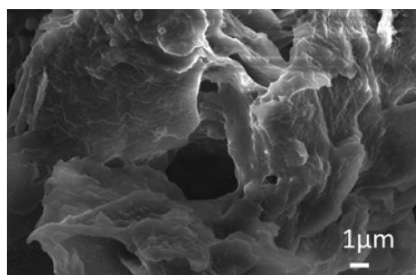


Figure I-27 : Micrographie MEB de l'intermédiaire solvothermal obtenu à partir de n-propanol et d'hydroxyde de sodium [209].

Cette observation est couplée avec la détermination de la distribution de taille de pores à partir de mesures de physisorption au diazote, qui fait apparaître une porosité bimodale : le composé présente des pores de 3 à 4 nm et de 10 à 100 nm. Le lien entre les données de microscopie et d'adsorption n'est pas très cohérent (le pore qui semble être mis en valeur sur la micrographie de la figure I-27 est de taille supérieure à 1 μm), mais chaque observation va dans le sens d'une structure poreuse. Par ailleurs, des analyses de décomposition thermique mettent également en évidence un fort dégagement de l'alcool précurseur lors du traitement thermique.

- *Le traitement thermique*

Indépendamment de la recherche sur la synthèse de graphène, une étude de Chandran *et al.* [210] s'intéresse à la décomposition thermique de l'éthanolate et du méthanolate de sodium (CH_3ONa) à des températures allant jusqu'à 427°C. Le chauffage sous atmosphère inerte de ces composés produit du carbone, amorphe à ces températures, de la soude, du carbonate de sodium Na_2CO_3 et des hydrocarbures gazeux.

Divers types de traitements thermiques ont été appliqués aux composés issus des réactions solvothermales alcool-métal alcalin afin d'obtenir des poudres de graphène. Le traitement thermique consiste en une combustion sous air, le plus souvent suivie par une seconde étape de traitement sous atmosphère inerte destinée à améliorer la qualité cristalline des échantillons. Le tableau I-5 rassemble les conditions de traitement thermiques appliquées dans la littérature.

Tableau I-5 : Conditions expérimentales des traitements thermiques appliqués aux alkoxydes de sodium relevées dans la littérature.

Référence(s)	Traitement sous air		Traitement sous atmosphère inerte		
	Température (°C)	Durée (min)	Atmosphère	Température (°C)	Durée (min)
[200], [202], [206], [208], [204]	Non précisées		-		
[205]	450	180	Azote	900	Non précisée
[203]	Non précisées		Azote	800	60
[207]	Non précisées		Azote	1000	60
[209]	-		Argon	1000	1

Les traitements thermiques sont donc assez variables par leurs conditions expérimentales.

- *Le lavage*

La décomposition de l'éthanolate de sodium fournit non seulement du carbone, mais également des sous-produits solides : de la soude et du carbonate de sodium. Le carbonate de sodium se décompose aux alentours de 850°C pour former de l'oxyde de sodium Na₂O et la soude peut également réagir avec le carbone pour former du carbonate de sodium. Suivant les conditions de traitement thermique, les impuretés présentes sont donc du carbonate de sodium et/ou de l'oxyde de sodium. Une étape de lavage est ainsi indispensable afin d'éliminer au mieux ces impuretés. Le lavage s'effectue le plus souvent à l'eau, éventuellement avec de l'éthanol ou des espèces acides, et se couple à un bain à ultrasons. Dans les cas où deux traitements thermiques sont appliqués, le lavage s'effectue entre les deux [205], [207], [203]. L'étape de lavage, notamment l'utilisation ou non d'un bain à ultrasons, a une influence non négligeable sur les propriétés de surface des matériaux carbonés obtenus [202].

4.3.3.2. Caractéristiques des matériaux obtenus et mécanisme de formation

Plusieurs exemples de micrographies MEB et MET effectuées sur les matériaux obtenus sont présentés figure I-28 et figure I-29.

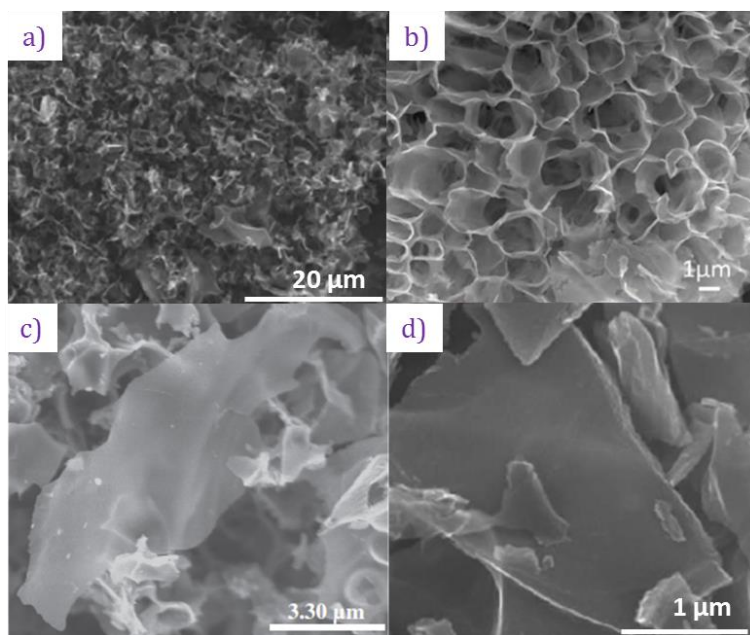


Figure I-28 : Micrographies MEB des échantillons obtenus par traitement thermique d'éthanolate de sodium solvothermal. Références : (a) et (d) [203], (b) [209], (c) [202].

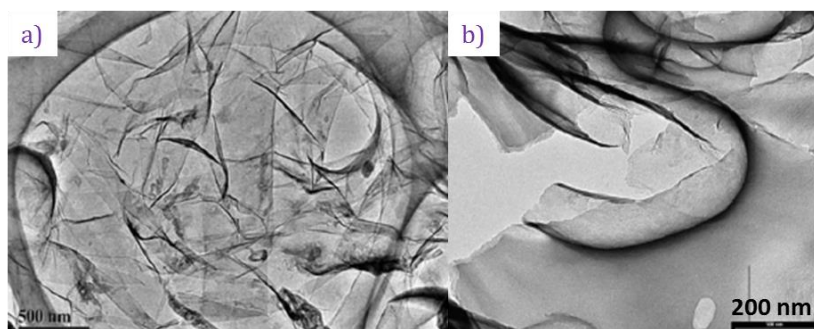


Figure I-29 : Micrographies MET des échantillons obtenus par traitement thermique d'éthanolate de sodium solvothermal. Références : (a) [209], (b) [202].

Les observations de microscopie électronique mettent en évidence une structure poreuse tridimensionnelle, où les parois des pores sont constituées d'un faible empilement de plans de graphène. Certaines particules présentant une structure plus plane sont également obtenues (figure I-28 (c, d)).

Il est supposé que durant le traitement thermique, la forte et rapide élévation de température a pour effet de vaporiser l'éthanol piégé dans les capsules d'éthanolate de sodium, qui constitue une multitude de points d'ignition dans le solide précurseur. Cette hypothèse, formulée par Choucair *et al.* [200], est reprise et étudiée par Cui *et al.* : si le chauffage n'est pas suffisamment rapide, la structure tridimensionnelle observée sur les figures I-28 et I-29 ne peut pas être obtenue et les plans de graphène s'agglomèrent [209]. Ce phénomène de vaporisation est couplé à la carbonisation du précurseur, exacerbée par la présence de composés du sodium qui catalysent la réaction [211], et

mène à l'obtention de réseaux de graphène tridimensionnels. Le mécanisme de formation est schématisé figure I-30.

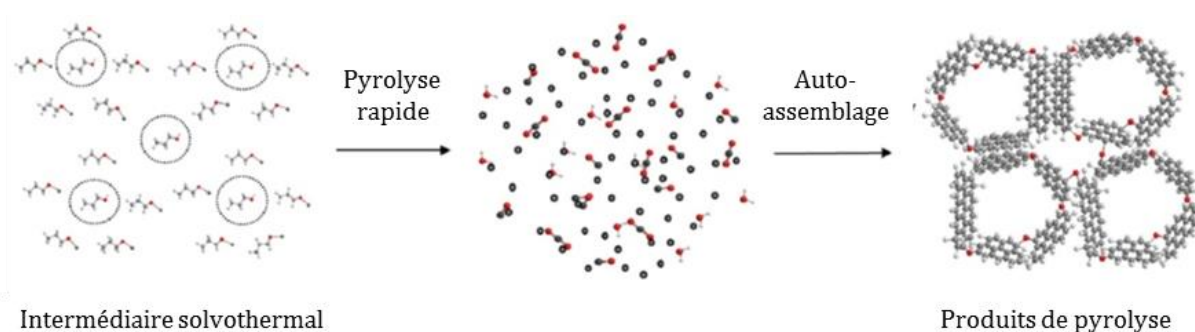


Figure I-1 : Schéma du mécanisme de formation de poudres de graphène par voie solvothermale [209]. Les atomes de carbone sont représentés en noir et les atomes d'oxygène en rouge.

Cui *et al.* ont également abordé la question de l'obtention de structures tridimensionnelles de graphène à partir d'alkoxydes de sodium commerciaux, c'est-à-dire non synthétisés par voie solvothermale. Choucair *et al.* mentionnent déjà que l'utilisation d'éthanolate de sodium commercial ne mène pas à l'obtention de graphène [200], tandis que Cui *et al.* montrent une micrographie MEB du matériau obtenu après pyrolyse de ce composé (figure I-31) :

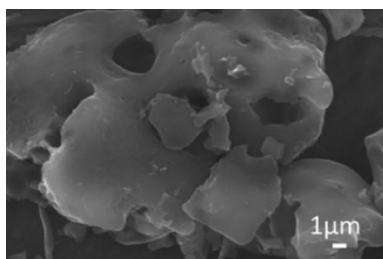


Figure I-31 : Micrographie MEB du matériau obtenu après pyrolyse d'éthanolate de sodium commercial [209].

La figure I-31 ne montre pas le type de structure visible sur les figures I-28 et I-29 : cette différence est attribuée au fait que les alkoxydes de sodium commerciaux ne se trouvent pas sous forme de capsules contenant de l'éthanol. Lors de la pyrolyse, l'absence de pression générée par la libération de l'alcool provoque l'agglomération des feuillets de graphène et empêche l'auto-assemblage décrit sur la figure I-30. Cependant, aucune comparaison entre les alkoxydes de sodium commerciaux et obtenus par voie solvothermale ne figure dans la littérature, que ce soit en termes de structure ou de décomposition. Par ailleurs, il est possible de noter une certaine similitude entre les structures obtenues à partir de composé solvothermal par Cui *et al.* (figure I-31) et celles obtenues à partir de composé solvothermal par Choucair *et al.*, (figure I-28(c,d) et figure I-29 (d)).

Les poudres de graphène obtenues par voie solvothermale sont particulièrement intéressantes dans le domaine de l'énergie. Les surfaces spécifiques calculées par le modèle BET sont variables selon les études et vont d'environ $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [209] à $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [203] et une seule mesure de conductivité électronique donne une valeur de $0,05 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ [200]. Elles peuvent servir de support de catalyseur pour pile PEMFC [205], [203]. La synthèse de composites graphène/silicium [212] ou graphène/soufre [208] pour batteries Li-ion a également été réalisée ; des mesures de capacité pour l'intégration des poudres dans des supercondensateurs ont également été conduites [209].

4.3.3.3. Synthèse de matériaux graphéniques dopés

Le dopage du graphène avec des atomes d'azote modifie ses propriétés électroniques et structurales : la mobilité des porteurs de charge diminue mais le graphène dopé à l'azote possède l'avantage de présenter un gap et peut donc être intégré dans des transistors. D'autres applications comme les capteurs sont envisagées. Cependant, c'est dans le domaine de l'énergie, et plus particulièrement des piles à combustible, que le graphène dopé à l'azote présente les plus fortes potentialités. Le graphène dopé à l'azote suscite beaucoup d'intérêt en tant que matériau d'électrode de pile à combustible, soit comme support de catalyseur, soit comme catalyseur lui-même [213]. Quelques études reportent la synthèse de mousses de graphène dopées à l'azote. En s'inspirant de la synthèse de graphène à partir d'une réaction solvothermale entre l'éthanol et le sodium, Lyth *et al.* ont proposé le remplacement de l'éthanol par l'éthanolamine, de formule semi développée $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ [214]. Ni la structure ni la nature chimique de l'intermédiaire solvothermal ne sont mentionnées, l'hypothèse d'une structure type clathrate est simplement émise. Le clathrate renfermerait dans ce cas de l'éthanolamine. Un traitement thermique sous air à 600°C suivi d'une étape de lavage et d'une pyrolyse sous azote entre 600°C et 800°C conduit à l'obtention d'une structure de même type que celles synthétisées à partir d'un alcool, et la mousse de graphène ainsi élaborée contient jusqu'à 15% en masse d'azote. Le matériau obtenu est testé comme matériau d'électrode de pile à combustible de type PEMFC. Ce matériau montre d'excellentes performances électrochimiques et montre l'intérêt, pour cette application, d'introduire un précurseur azoté pour la réaction solvothermale.

Du graphène dopé à l'azote a également été élaboré directement par réaction solvothermale entre le potassium et la pentachloropyridine, le potassium réduisant les liaisons C-Cl [215] ainsi que par réaction entre le nitrure de lithium et le tétrachlorométhane [216]. Ces travaux s'intéressent également à l'application des matériaux obtenus pour les piles à combustible.

5. Résumé et discussion

Le graphène, parfois appelé « matériau du XXI^e siècle », suscite depuis les travaux de Novoselov et Geim en 2004 un travail considérable, d'un point de vue fondamental mais également appliqué. Les progrès et les avancées réalisés au niveau de la compréhension des propriétés, de l'élaboration de méthodes de synthèse et de l'intégration des matériaux obtenus dans une large gamme de domaines d'applications en fonction de leurs caractéristiques sont conséquents, et la commercialisation de dispositifs à base de graphène est prévue dans un futur assez proche.

Pour certaines applications, l'élaboration de mousses graphéniques, structures poreuses présentant une tridimensionnalité macroscopique, et combinant le développement des propriétés de surface apporté par les pores avec les caractéristiques particulières du graphène, est particulièrement intéressante. Ces travaux s'intéressent à l'obtention de ce type de matériaux par réaction solvothermale entre l'éthanol et le sodium suivie d'un traitement thermique, une technique peu connue ayant donné lieu à quelques publications depuis les travaux de Choucair *et al.* [200]. Alors que la plupart des techniques de synthèse de mousses graphéniques passent par l'utilisation d'oxyde de graphène comme précurseur, la voie solvothermale est fondamentalement intéressante car il s'agit d'une technique bottom-up où le réseau d'hybridation sp^2 est intégralement construit au cours de la synthèse. La voie solvothermale, comme les autres techniques d'obtention de mousses carbonées, présente l'avantage de fournir une quantité conséquente de matériau, uniquement limitée par la taille des réacteurs employés, à partir de réactifs relativement accessibles.

Encore peu explorée dans la littérature, la synthèse de mousses graphéniques par voie solvothermale donne lieu à diverses interrogations. La structure de l'intermédiaire formé par la réaction solvothermale entre l'éthanol et le sodium est supposée se trouver sous forme d'un composé d'inclusion : des molécules d'éthanol encapsulées dans de l'éthanolate de sodium, espèce classiquement formée par action de l'éthanol sur le sodium. Bien que des éléments de réponse aient été apportés, il apparaît un manque de comparaison claire et uniforme entre l'intermédiaire solvothermal et l'éthanolate de sodium synthétisé en conditions classiques, ainsi qu'entre les matériaux obtenus après traitement thermique de ces deux composés. De manière globale, il est nécessaire d'arriver à une connaissance plus rigoureuse de la structure de l'intermédiaire solvothermal, ainsi qu'à une meilleure compréhension des mécanismes opérant durant la réaction solvothermale et le traitement thermique. Une telle étude pourrait permettre d'améliorer d'une part le procédé d'élaboration, d'autre part les caractéristiques des mousses graphéniques obtenues.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] M. Inagaki, L. R. Radovic, *Nanocarbons*, Carbon 40 (12) 2279-82 (2002).
- [2] J. N. Rouzaud, A. Oberlin, *Structure, microtexture, and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons*, Carbon 27 (4) 517-29 (1989).
- [3] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul *et al.*, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*, Pure Applied Chemistry 57 (4) 603-19 (1985).
- [4] H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, *Activated carbon*, Elsevier 2006.
- [5] T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue *et al.*, *Formation of new type of porous carbon by carbonization in zeolite nanochannels*, Chemistry of Materials 9 (2) 609-15 (1997).
- [6] B. Liu, H. Shioyama, T. Akita *et al.*, *Metal-organic frameworks as a template for porous carbon synthesis*, Journal of the American Chemical Society 130 (16) 5390-1 (2008).
- [7] X. Bourrat, *Electrically conductive grades of carbon black: structure and properties*, Carbon 31 (2) 287-302 (1993).
- [8] S. Sharma, B. G. Pollet, *Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts – a review*, Journal of Power Sources 208 96-19 (2012).
- [9] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine *et al.*, *Electrical conductivity of thermal carbon blacks*, Carbon 39 (8) 147-58 (2001).
- [10] Y. Liu, S. Kumar, *Recent progress in fabrication, structure and properties of carbon fibers*, Polymer Reviews 52 (3-4) 234-58 (2012).
- [11] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Recent progress in the synthesis of porous carbon materials*, Advanced Materials 18 (16) 2073-94 (2006).
- [12] J. Lee, S. Yoon, S. M. Oh *et al.*, *Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitor*, Chemical Communications 21 2177-8 (1999).
- [13] H. Tamon, H. Ishzaka, T. Araki *et al.*, *Control of mesoporous structure of organic and carbon aerogels*, Carbon 36 (9) 1257-62 (1998).
- [14] C. Mauguin, *Structure du graphite*, Bulletin de la Société Française de Minéralogie 49 32-61 (1926).
- [15] H. Lipson, A. R. Stokes, *The structure of graphite*, Proceedings of the Royal Society of London 181 (984) 101-5 (1942).
- [16] G. A. Slack, *Anisotropic thermal conductivity of pyrolytic graphite*, Physical Review 127 (3) 694-700 (1962).
- [17] C. S. G. Cousins, *Elasticity of carbon allotropes. III. Hexagonal graphite: review of data, previous calculations, and a fit to a modified anharmonic Keating model*, Physical Review B 67 (2) 024109 (2003).
- [18] S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature 354 (6348) 56-8 (1991).
- [19] T. Dürkop, S. A. Getty, E. Cobas *et al.*, *Extraordinary mobility in semiconducting carbon nanotubes*, Nano Letters 4 (1) 35-39 (2004).
- [20] T. Y. Choi, D. Poulidakos, J. Tharian *et al.*, *Measurement of the thermal conductivity of individual carbon nanotubes by the four-point three- ω method*, Nano Letters 6 (8) 1589-93 (2006).
- [21] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen *et al.*, *Young's modulus of single-walled nanotubes*, Physical Review B 58 (20) 14013-9 (1989).
- [22] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea *et al.*, *Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistor*, Applied Physics Letters 73 (17) 2447-9 (1998).
- [23] E. T. Thostentson, Z. Ren, T. W. Chou *et al.*, *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*, Composites Science and Technology 61 (13) 1899-1912 (2001).
- [24] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien *et al.*, *C₆₀ buckminsterfullerene*, Nature 318 (6042) 162-3 (1985).
- [25] F. Varchon, *Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium*, Thèse de l'Université Joseph Fourier (2008).
- [26] F. Banhart, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov *et al.*, *Structural defects in graphene*, ACS Nano 5 (1) 26-41 (2011).
- [27] A. Bianco, H. M. Cheng, T. Enoki *et al.*, *All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials*, Carbon 65 1-6 (2013).
- [28] P. R. Wallace, *The band theory of graphite*, Physical Review 71 (9) 622-34 (1947).

- [29] H. P. Boehm, A. Clauss, G. Fischer *et al.*, *Surface properties of extremely thin graphite lamellae*, Fifth Conference on Carbon 73-80 (1962).
- [30] A. E. Morgan, G. A. Somorjai, *Low energy electron diffraction studies of gas adsorption on the platinum (001) single crystal surface*, Surface Science 12 (3) 405-25 (1968).
- [31] J. W. May, *Platinum surface LEED rings*, Surface Science 17 (1) 267-70 (1969).
- [32] J. C. Shelton, H. R. Patil, J. M. Blakely, *Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: a surface phase transition*, Surface Science 43 (2) 493-520 (1974).
- [33] A. J. Van Bommel, J. E. Crombeen, A. Van Tooren, *LEED and Auger electron observation of the SiC(0001) surface*, Surface Science 48 463-72 (1975).
- [34] T. Ando, *Theory of electronic states and transport in carbon nanotubes*, Journal of the Physical Society of Japan 74 (3) 777-817 (2005).
- [35] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov *et al.*, *Electric field effect in atomically thin carbon films*, Science 306 (5696) 666-9 (2004).
- [36] C. Berger, Z. Song, T. Li *et al.*, *Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics*, Journal of Physical Chemistry B 108 (52) 19912-6 (2004).
- [37] A. H. Castro Neto, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov *et al.*, *The electronic properties of graphene*, Reviews of Modern Physics 81 (1) 109-62 (2009).
- [38] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov *et al.*, *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*, Nature 438 (7065) 197-200 (2005).
- [39] B. Partoens, F. M. Peeters, *From graphene to graphite: electronic structure around the K point*, Physical Review B 74 (7) 075404 (2006).
- [40] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang *et al.*, *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*, Solid State Communications 146 (9-10) 351-5 (2008).
- [41] J. Baringhaus, M. Ruan, F. Edler *et al.*, *Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene*, Nature 506 (7488) 349-354 (2014).
- [42] Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer *et al.*, *Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene*, Nature 438 (7065) 201-4 (2005).
- [43] G. M. Rutter, J. N. Crain, N. P. Guisinger *et al.*, *Scattering and interference in epitaxial graphene*, Science 317 (5835) 219-22 (2007).
- [44] H. M. Wang, Y. H. Wu, Z. H. Ni *et al.*, *Electronic transport and layer engineering in multi-layer graphene*, Applied Physics Letters 92 (5) 053504 (2008).
- [45] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao *et al.*, *Superior thermal conductivity of single-layer graphene*, Nano Letters 8 (3) 902-7 (2008).
- [46] Z. Wang, R. Xie, C. T. Bui *et al.*, *Thermal transport in suspended and supported few-layer graphene*, Nano Letters 11 (1) 113-8 (2011).
- [47] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar *et al.*, *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*, Science 321 (5887) 385-7 (2008).
- [48] M. Poot, H. S. J. Van der Zant, *Nanomechanical properties of few-layer graphene membranes*, Applied Physics Letters 92 (6) 063111 (2008).
- [49] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko *et al.*, *Fine structure constant defines visual transparency of graphene*, Science 320 (5881) 1308 (2008).
- [50] V. Berry, *Impermeability of graphene and its applications*, Carbon 62 1-10 (2013).
- [51] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut *et al.*, *Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes*, Carbon 39 (4) 507-14 (2001).
- [52] A. K. Geim, *Graphene: status and prospects*, Science 324 (5934) 1530-4 (2009).
- [53] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo *et al.*, *A roadmap for graphene*, Nature 490 (7419) 192-200 (2012).
- [54] S. Dhar, A. R. Barman, G. X. Ni *et al.*, *A new route to graphene layers by selective laser ablation*, AIP Advances 1 (2) 022109 (2011).
- [55] A. Shukla, R. Kumar, J. Mazher *et al.*, *Graphene made easy : high quality, large area samples*, Solid State Communications 149 (17-18) 718-21 (2009).
- [56] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya *et al.*, *High-yield production of graphene via liquid-phase exfoliation of graphite*, Nature Nanotechnology 3 (9) 563-8 (2008).
- [57] U. Khan, A. O'Neill, M. Lotya *et al.*, *High-concentration solvent exfoliation of graphene*, Small 6 (7) 864-71

- (2008).
- [58] A. O'Neill, U. Khan, P. N. Nirmalraj *et al.*, *Graphene dispersion and exfoliation in low boiling point solvents*, Journal of Physical Chemistry C 115 (13) 5422-8 (2011).
- [59] M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King *et al.*, *Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions*, Journal of the American Chemical Society 131 (10) 3611-20 (2009).
- [60] A. A. Green, M. C. Hensen, *Solution phase production of graphene with controlled thickness via density differentiation*, Nano Letters 9 (12) 4031-6 (2009).
- [61] S. M. Notley, *Highly concentrated aqueous suspensions of graphene through ultrasonic exfoliation with continuous surfactant addition*, Langmuir 28 (40) 14110-3 (2012).
- [62] D. Nuvoli, L. Valentini, V. Alzari *et al.*, *High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid*, Journal of Materials Chemistry 21 3428-31 (2011).
- [63] X. Wang, P. F. Fulvio, G. A. Baker *et al.*, *Direct exfoliation of natural graphite into micrometer size few layers graphene sheets using ionic liquids*, Chemical Communications 46 (25) 4487-9 (2010).
- [64] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Intercalation compounds of graphite*, Advances in Physics 51 (1) 1-186 (2002).
- [65] N. Emery, C. Hérold, M. d'Astuto *et al.*, *Superconductivity of bulk CaC₆*, Physical Review Letters 95 (8) 087003 (2005).
- [66] G. Furdin, *Exfoliation process and elaboration of new carbonaceous materials*, Fuel 77 (6) 479-85 (1998).
- [67] M. Inagaki, R. Tashiro *et al.*, *Exfoliation process of graphite via intercalation compounds with sulfuric acid*, Journal of Physics and Chemistry of Solids 65 133-7 (2004).
- [68] I. M. Afanasov, O. N. Shornikova, D. A. Kirilenko *et al.*, *Graphite structural transformations during intercalation by HNO₃ and exfoliation*, Carbon 48 (6) 1862-5 (2010).
- [69] L. Zhu, X. Zhao, Y. Li *et al.*, *High-quality production of graphene by liquid-phase exfoliation of expanded graphite*, Materials Chemistry and Physics 137 (3) 984-90 (2013).
- [70] G. Furdin, J. F. Marêché, A. Hérold, *Graphite micronique plat, procédé pour sa préparation et ses applications*, Brevet français n° 91-12663 (1991).
- [71] A. Celzard, E. McRae, J. F. Marêché *et al.*, *Composites based on micron-sized exfoliated graphite particles: electrical conduction, critical exponents and anisotropy*, Journal of Physics and Chemistry of Solids 57 (6-8) 715-8 (1996).
- [72] A. Cateline, C. Vallés, C. Drummond *et al.*, *Graphene solutions*, Chemical Communications 47 (19) 5470-2 (2011).
- [73] A. Cateline, L. Ortolani, V. Morandi *et al.*, *Solutions of fully exfoliated individual graphene sheets in low boiling point solvents*, Soft Matter 8 7882-7 (2012).
- [74] C. Vallés, C. Drummond, H. Saadaoui *et al.*, *Solutions of negatively charged graphene sheets and ribbons*, Journal of the American Chemical Society 130 (47) 15802-4 (2008).
- [75] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *Preparation of graphitic oxide*, Journal of the American Chemical Society 208 (1937) 1339 (1958).
- [76] J. L. Figueredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas *et al.*, *Modification of the surface chemistry of activated carbons*, Carbon 37 (9) 1379-89 (1999).
- [77] C. Botas, P. Alvarez, P. Blanco *et al.*, *Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods*, Carbon 65 156-64 (2013).
- [78] C. Botas, P. Alvarez, C. Blanco *et al.*, *The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide*, Carbon 50 (1) 275-82 (2012).
- [79] D. R. Dreyer, S. J. Park, C. W. Bielawski *et al.*, *The chemistry of graphene oxide*, Chemical Society Reviews 39 (1) 228-40 (2010).
- [80] W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci *et al.*, *New insights into the structure of graphite oxide*, Nature Chemistry 1 (5) 403-8 (2009).
- [81] H. C. Schniepp, J. L. Li, M. J. McAllister, *Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide*, Journal of Physical Chemistry B 110 (17) 8535-9 (2006).
- [82] M. J. McAllister, J. L. Li, D. H. Adamson *et al.*, *Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite*, Chemistry of Materials 19 (18) 4396-404 (2007).
- [83] C. Bagri, C. Matteri, M. Acik *et al.*, *Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide*, Nature Chemistry 2 (7) 581-7 (2010).

- [84] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner *et al.*, *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*, Carbon 45 (7) 1558-65 (2007).
- [85] C. Gomez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner *et al.*, *Electronic transport properties of individual chemically reduced oxide graphene sheets*, Nano Letters 7 (11) 3499-503 (2007).
- [86] M. Traina, A. Pegoretti, *In situ reduction of graphene oxide dispersed in a polymer matrix*, Journal of Nanoparticle Research 14 (4) 801-7 (2012).
- [87] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez Alonso *et al.*, *Graphene oxide dispersions in organic solvents*, Langmuir 24 (19) 10560-4 (2008).
- [88] M. J. Fernandez-Merino, L. Guardia, J. I. Paredes *et al.*, *Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions*, Journal of Physical Chemistry C 114 (14) 6426-32 (2010).
- [89] H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu *et al.*, *Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors*, ACS Nano 2 (3) 463-700 (2008).
- [90] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang *et al.*, *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*, Nature 457 (7230) 706-10 (2009).
- [91] J. C. Hamilton, J. M. Blakely, *Carbon segregation to single crystal surfaces of Pt, Pd and Co*, Surface Science 91 (1) 199-217 (1980).
- [92] N. Liu, L. Fu, B. Dai *et al.*, *Universal segregation growth approach to wafer-size graphene from non-noble metals*, Nano Letters 11 (1) 297-303 (2011).
- [93] L. Gao, J. R. Guest, N. P. Guisinger, *Epitaxial graphene on Cu(111)*, Nano Letters 10 (9) 2512-6 (2010).
- [94] J. M. Wofford, S. Nie, K. F. McCarty *et al.*, *Graphene islands on Cu foils: the interplay between shape, orientation and defects*, Nano Letters 10 (12) 4890-6 (2010).
- [95] Z. Yan, J. Lin, Z. Peng *et al.*, *Toward the synthesis of wafer-scale single-crystal graphene on copper foils*, ACS Nano 6 (10) 9110-7 (2012).
- [96] X. Li, W. Cai, J. An *et al.*, *Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils*, Science 324 (5932) 1312-4 (2009).
- [97] C. Berger, Z. Song, X. Li *et al.*, *Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene*, Science 312 (5777) 1191-6 (2006).
- [98] I. Forbeaux, J. M. Themlin, A. Charrier *et al.*, *Solid-state graphitization mechanisms of silicon carbide 6H-SiC polar faces*, Applied Surface Science 162-3 4406-12 (2000).
- [99] S. Goler, C. Coletti, V. Piazza *et al.*, *Revealing the atomic structure of the buffer layer between SiC (0001) and epitaxial graphene*, Carbon 51 249-54 (2013).
- [100] J. Jobst, D. Waldmann, F. Speck *et al.*, *Transport properties of high-quality epitaxial graphene on 6H-SiC(0001)*, Solid State Communications 151 1061-4 (2011).
- [101] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn *et al.*, *Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide*, Nature Materials 8 (3) 203-7 (2009).
- [102] J. S. Wu, L. Gherghel, M. D. Watson *et al.*, *From branched polyphenylenes to graphite ribbons*, Macromolecules 36 (19) 7082-9 (2003).
- [103] X. Jang, X. Dou, A. Rouhanipour *et al.*, *Two-dimensional graphene nanoribbons*, Journal of the American Chemical Society 130 (13) 4216-7 (2008).
- [104] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar *et al.*, *Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons*, Nature 466 (7305) 470-3 (2010).
- [105] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii *et al.*, *Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons*, Nature 458 (7240) 872-6 (2009).
- [106] L. Liao, L. Zhang, X. Wang *et al.*, *Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes*, Nature 458 (7240) 877-80 (2009).
- [107] S. Bae, H. Kim, Y. Lee *et al.*, *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*, Nature Nanotechnology 5 (8) 574-8 (2010).
- [108] L. Liao, J. Bai, R. Cheng *et al.*, *Sub-100 nm channel length graphene transistors*, Nano Letters 10 (10) 3952-6 (2010).
- [109] L. Liao, Y. C. Lin, M. Bao *et al.*, *High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate*, Nature 467 (7313) 305-6 (2010).
- [110] Y. M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins *et al.*, *100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene*, Science 327 662 (2010).

- [111] V. Barone, O. Hode, G. E. Scuseria, *Electronic structure and stability of semi-conducting graphene nanoribbons*, Nano Letters 6 (12) 2748-54 (2006).
- [112] Y. Zheng, G. X. Ni, C. T. Toh *et al.*, *Graphene field-effect transistors with ferroelectric gating*, Physical Review Letters 105 (16) 166602 (2010).
- [113] E. Guerriero, L. Polloni, L. G. Rizzi *et al.*, *Graphene audio voltage amplifier*, Small 8 (3) 357-61 (2012).
- [114] K. J. Lee, A. P. Chandrakasan, J. Kong, *Breakdown current density of CVD-grown multi-layer graphene interconnects*, IEEE Electron Device Letters 32 (4) 557-9 (2011).
- [115] X. Li, Y. Zhu, W. Cai *et al.*, *Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes*, Nano Letters 9 (12) 4359-63 (2009).
- [116] A. Reina, H. Son, L. Jiao *et al.*, *Transferring and identification of single- and few-layer graphene on arbitrary substrates*, Journal of Physical Chemistry C 112 (46) 17741-4 (2008).
- [117] F. Torrisi, T. Hasan, W. Wu *et al.*, *Inkjet-printed graphene electronics*, ACS Nano 6 (4) 2992-3006 (2012).
- [118] X. Miao, S. Tongay, M. K. Petterson *et al.*, *High efficiency graphene solar cells by chemical doping*, Nano Letters 12 (6) 2745-50 (2012).
- [119] T. Han, Y. Lee, M. R. Choi *et al.*, *Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode*, Nature Photonics 6 (2) 105-10 (2012).
- [120] S. Gilje, S. Han, M. Wang *et al.*, *A chemical route to graphene for device applications*, Nano Letters 7 (11) 3394-8 (2007).
- [121] J. Wu, M. Agrawal, H. A. Becerril *et al.*, *Organic light-emitting diodes on solution-processed graphene transparent electrodes*, ACS Nano 4 (1) 43-48.
- [122] D. Ragone, *Review of battery systems for electrically powered vehicles*, Society of Automotive Engineers (1968).
- [123] P. Simon, Y. Gogotsi, *Materials for electrochemical capacitors*, Nature Materials 7 845-54 (2008).
- [124] J. M. Tarascon, M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*, Nature 414 (6861) 359-67 (2001).
- [125] E. J. Yoo, J. Kim, E. Hosono *et al.*, *Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries*, Nano Letters 8 (8) 2277-82 (2008).
- [126] P. Guo, H. Song, X. Chen, *Electrochemical performance of graphene nanosheets as anode materials for lithium-ion batteries*, Electrochemistry Communications 11 (6) 1320-4 (2009).
- [127] J. Hassoun, F. Bonaccorso, M. Agostini *et al.*, *An advanced lithium-ion battery based on a graphene anode and a lithium iron phosphate cathode*, Nano Letters 14 (8) 4901-6 (2014).
- [128] D. Wang, R. Kou, D. Choi *et al.*, *Ternary self-assembly of ordered metal oxide-graphene nanocomposites for electrochemical energy storage*, ACS Nano 4 (3) 1587-95 (2010).
- [129] L. H. Hu, F. Wu, C. Lin *et al.*, *Graphene-modified LiFePO₄ cathode for lithium ion battery beyond theoretical capacity*, Nature Communications 4 1687 (2013).
- [130] C. Uthaisar, V. Barone, *Edge effects on the characteristics of Li diffusion in graphene*, Nano Letters 10 (8) 2838-42 (2010).
- [131] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu *et al.*, *Graphene-based ultracapacitors*, Nano Letters 8 (10) 3498-502 (2008).
- [132] Y. Wang, Z. Q. Shi, Y. Huang *et al.*, *Supercapacitor devices based on graphene materials*, Journal of Physical Chemistry C 113 (30) 13103-7 (2009).
- [133] C. G. Liu, Z. Yu, D. Neff *et al.*, *Graphene-based supercapacitor with a ultrahigh energy density*, Nano Letters 10 (12) 4863-8 (2010).
- [134] Y. Xu, W. Hong, H. Bai *et al.*, *Strong and ductile poly (vinyl alcohol)/graphene oxide composite films with a layered structure*, Carbon 47 (15) 3538-43 (2009).
- [135] P. Song, Z. Cao, Y. Cai *et al.*, *Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties*, Polymer 52 (18) 4001-10 (2011).
- [136] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett *et al.*, *Graphene-based composite materials*, Nature 442 (7100) 282-6 (2006).
- [137] C. C. Teng, C. C. Ma, C. H. Lu *et al.*, *Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites*, Carbon 49 (15) 5107-16 (2011).
- [138] M. A. Rafiee, W. Lu, A. V. Thomas *et al.*, *Graphene nanoribbon composites*, ACS Nano 4 (12) 7415-20 (2010).
- [139] W. Fan, L. Wang, J. Li *et al.*, *Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/Al₂O₃ composites*, Carbon 48 (6) 1743-9 (2010).

- [140] M. Topsakal, H. Sahin, C. Ciraci, *Graphene coatings: an efficient protection from oxidation*, Physical Review B 85 (15) 155445 (2010).
- [141] N. Birbilis, N. T. Kirkland, T. Schiller *et al.*, *Exploring graphene as a corrosion protection barrier*, Corrosion Science 56 1-4 (2012).
- [142] F. Guo, G. Silverberg, S. Bowers *et al.*, *Graphene-based environmental barriers*, Environmental Science & Technology 46 (14) 7717-24 (2012).
- [143] K. Xu, P. Cao, J. R. Heath, *Graphene visualizes the first water adlayer on mica at ambient conditions*, Science 329 (5996) 1188-91 (2010).
- [144] D. Jiang, V. R. Cooper, S. Dai, *Porous graphene as the ultimate membrane for gas separation*, Nano Letters 9 (12) 4019-24 (2009).
- [145] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Mozorov *et al.*, *Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene*, Nature Materials 6 (9) 652-5 (2007).
- [146] G. Chen, T. M. Paronyan, R. Hatutyunyan, *Sub ppt gas detection with pristine graphene*, Applied Physics Letters 101 (5) 053119 (2012).
- [147] S. Adhikari, R. Chowdury, *Zeptogram sensing from gigahertz vibration: graphene based nanosensor*, Physica E 44 (7- 8) 528-34 (2012).
- [148] S. H. Bae, Y. Lee, B. K. Sharma *et al.*, *Graphene-based transparent strain sensor*, Carbon 51 236-42 (2013).
- [149] F. Xia, T. Mueller, Y. M. Lin *et al.*, *Ultrafast graphene photodetector*, Nature Nanotechnology 4 (12) 839-43 (2009).
- [150] X. M. Sun, Z. Liu, K. Weksher *et al.*, *Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery*, Nano Research 1 (3) 203-12 (2008).
- [151] L. Z. Feng, S. Zhang, Z. Liu, *Graphene-based gene transfection*, Nanoscale 3 1252-7 (2011).
- [152] W. B. Hu, C. Peng, W. Luo *et al.*, *Graphene-based antibacterial paper*, ACS Nano 4 (7) 4317-23 (2010).
- [153] Z. Fan, J. Wang, Z. Wang *et al.*, *One-pot synthesis of graphene/hydroxyapatite nanorod composite for tissue engineering*, Carbon 66 407-16 (2014).
- [154] K. Yang, S. Zhang, G. Zhang *et al.*, *Graphene in mice: ultrahigh in vivo tumor uptake and efficient photothermal therapy*, Nano Letters 10 (9) 3318-23 (2010).
- [155] W. H. Chen, P. W. Yi, Y. Zhang *et al.*, *Composites of aminodextran-coated Fe₃O₄ nanoparticles and graphene oxide for cellular magnetic resonance imaging*, ACS Applied Materials and Interfaces 3 (10) 4085-91 (2011).
- [156] V. C. Sanchez, A. Jachak, R. H. Hurt *et al.*, *Biological interactions of graphene-family nanomaterials: an interdisciplinary review*, Chemical Research in Toxicology 1 (3) 15-34 (2012).
- [157] A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'ko *et al.*, *Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems*, Nanoscale 7 (11) 4598-4810 (2014).
- [158] C. Li, G. Shi, *Three-dimensional graphene architectures*, Nanoscale 4 (18) 5549-63 (2012).
- [159] L. Jiang, Z. Fan, *Design of advanced porous graphene materials: from graphene nanomesh to 3D architectures*, Nanoscale 6 (4) 1922-45 (2014).
- [160] M. Q. Zhao, X. F. Liu, Q. Zhang *et al.*, *Graphene/SWCNT hybrids: one-step catalytic growth and application for high-rate Li-S batteries*, ACS Nano 6 (12) 10759-69 (2012).
- [161] R. B. Rakhi, H. N. Alshareef, *Enhancement of the energy storage properties of supercapacitors using graphene nanosheets dispersed with metal oxide-loaded carbon nanotubes*, Journal of Power Sources 196 (20) 8858-65 (2011).
- [162] G. Srinivas, J. W. Burrell, J. Ford *et al.*, *Porous graphene oxide frameworks: synthesis and gas sorption properties*, Journal of Materials Chemistry 21 (30) 11323-9 (2011).
- [163] M. Inagaki, M. Toyoda, T. Tsumura, *Control of crystalline structure of porous carbons*, RSC Advances 4 41411-24 (2014).
- [164] F. J. Maldonado-Hoda, C. Moreno-Castilla, J. Rivera *et al.*, *Catalytic graphitization of carbon aerogels by transition metals*, Langmuir 16 (9) 4367-73 (2000).
- [165] Y. Hanzawa, H. Hatori, N. Yoshizawa *et al.*, *Structural changes in carbon aerogels with high temperature treatment*, Carbon 40 (4) 575-81 (2002).
- [166] T. W. Kim, I. S. Park, R. Ryoo *et al.*, *A synthetic route to ordered mesoporous carbon materials with graphitic pore walls*, Angewandte Chemie International Edition 42 (36) 4375-9 (2003).
- [167] A. B. Fuertes, S. Alvarez, *Graphitic mesoporous carbons synthesized through mesostructural silica templates*, Carbon 42 (15) 3049-55 (2004).

- [168] Z. Wu, W. Li, Y. Xia *et al.*, *Ordered mesoporous graphitized pyrolytic carbon materials: synthesis, graphitization and electrochemical properties*, *Journal of Materials Chemistry* 22 8835-45 (2012).
- [169] S. Blazewicz, A. Swiatkowski, B. J. Trznadel, *The influence of heat treatment on activated carbon structure and porosity*, *Carbon* 37 (4) 693-700 (1999).
- [170] Y. T. Chen, F. Guo, A. Jachak, *Aerosol synthesis of cargo-filled graphene nanosacks*, *Nano Letters* 12 (4) 1996-2002 (2012).
- [171] F. Guo, M. Creighton, Y. Chen *et al.*, *Porous structures in stacked, crumpled and pillared graphene-based 3D materials*, *Carbon* 66 476-84 (2014).
- [172] L. Xiao, J. Damien, J. Luo *et al.*, *Crumpled graphene particles for microbial fuel cell electrodes*, *Journal of Power Sources* 208 187-92 (2012).
- [173] J. Luo, H. D. Jang, T. Sun *et al.*, *Compression and aggregation-resistant particles of crumpled soft sheets*, *ACS Nano* 5 (11) 8493-9 (2011).
- [174] J. Yan, Y. Xiao, G. Ning *et al.*, *Facile and rapid synthesis of highly crumpled graphene sheets as high-performance electrodes for supercapacitors*, *RSC Advances* 3 2566-71 (2013).
- [175] C. Chang, Z. Song, J. Lin *et al.*, *How graphene crumples are stabilized ?* *RSC Advances* 3 2720-6 (2012).
- [176] S. J. Yang, T. Kim, H. Jung *et al.*, *The effect of heating rate on porosity production during the low temperature reduction of graphite oxide*, *Carbon* 53 73-80 (2013).
- [177] H. B. Zhang, J. W. Wang, Q. Yan *et al.*, *Vacuum-assisted synthesis of graphene from thermal exfoliation and reduction of graphite oxide*, *Journal of Materials Chemistry* 21 (14) 5392-7 (2011).
- [178] Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller *et al.*, *Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene*, *Science* 332 (6037) 1537-41 (2011).
- [179] W. Peng, S. Liu, H. Sun *et al.*, *Synthesis of porous reduced graphene oxide as metal-free carbon for adsorption and catalytic oxidation of organics in water*, *Journal of Materials Chemistry A* 1 (19) 5854 (2013).
- [180] H. Bai, C. Li, X. Wang *et al.*, *A pH-sensitive graphene oxide composite hydrogel*, *Chemical Communications* 46 (14) 2376-8 (2010).
- [181] Y. Xu, K. Sheng, C. Li *et al.*, *Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process*, *ACS Nano* 4 (9) 4324-30 (2010).
- [182] Z. Tang, S. Shen, J. Zhuang *et al.*, *Noble metal-promoted three-dimensional macroassembly of single layer graphene oxide*, *Angewandte Chemie* 49 (27) 4603-7 (2010).
- [183] K. X. Sheng, Y. X. Wu, C. Li *et al.*, *High-performance self-assembled graphene hydrogels prepared by chemical reduction of graphene oxide*, *New Carbon Materials* 26 (1) 9-15 (2011).
- [184] X. Zhang, Z. Sui, B. Xu *et al.*, *Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources*, *Journal of Materials Chemistry* 21 (18) 6494-7 (2011).
- [185] F. Liu, T. S. Seo, *A controlled self-assembly method for large-scale synthesis of graphene sponges and free-standing graphene films*, *Advanced Functional Materials* 20 (12) 1930-6 (2010).
- [186] M. A. Worsley, P. J. Pauzauskie, T. Y. Olsen *et al.*, *Synthesis of graphene aerogel with high electrical conductivity*, *Journal of the American Chemical Society* 132 (40) 14067-9 (2010).
- [187] M. A. Worsley, T. Y. Jonathan, R. I. Lee *et al.*, *High surface area, sp² cross-linked three dimensional graphene materials*, *Journal of Physical Chemistry Letters* 2 (8) 921-5 (2011).
- [188] L. Zhang, F. Zhang, X. Yang *et al.*, *Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors*, *Scientific Reports* 3 1408 (2013).
- [189] B. G. Choi, M. Yang, W. H. Hang *et al.*, *3D macroporous graphene frameworks for supercapacitors with high energy and power densities*, *ACS Nano* 6 (5) 4020-8 (2012).
- [190] X. C. Dong, H. Xu, X. Wang *et al.*, *3D graphene-cobalt oxide electrode for high-performance supercapacitor and enzymeless glucose detection*, *ACS Nano* 6 (4) 3206-13 (2012).
- [191] Z. Chen, W. Ren, L. Gao *et al.*, *Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapor deposition*, *Nature Materials* 10 (6) 424-8 (2011).
- [192] X. Dong, P. Wang, W. Fang *et al.*, *Growth of large-sized graphene thin films by liquid-precursor-based chemical vapor deposition under atmospheric pressure*, *Carbon* 49 (11) 3672-8 (2011).
- [193] R. I. Walton, *Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials*, *Chemical Society reviews* 31 (4) 230-8 (2002).
- [194] G. Demazeau, *Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials*, *Journal of Materials Science* 43 (7) 2104-14 (2008).

- [195] J. W. Liu, M. W. Shao, X. Y. Chen, *Large-scale synthesis of carbon nanotubes by an ethanol thermal reduction process*, Journal of the American Chemical Society 125 (27) 8088-9 (2003).
- [196] J. Feng, F. Li, Y. J. Bai *et al.*, *Large-scale preparation of hollow graphitic carbon nanospheres*, Materials Chemistry and Physics 137 (3) 904-9 (2013).
- [197] Y. Jiang, Y. Wu, S. Y. Zhang *et al.*, *A catalytic-assembly solvothermal route to multiwalled carbon nanotubes at a moderate temperature*, Journal of the American Chemical Society 122 (49) 12383-4 (2000).
- [198] J. W. Liu, M. W. Shao, Q. Tang *et al.*, *Synthesis of carbon nanotubes and nanobelts through a medial-reduction method*, Journal of Physical Chemistry B 107 (26) 6329-32 (2003).
- [199] S. Y. Sawant, R. S. Somani, B. L. Newalkar *et al.*, *Synthesis of submicron size carbon hollow spheres by a chemical reduction-solvothermal method using carbon tetrachloride as carbon source*, Materials Letters 63 (27) 2339-42 (2009).
- [200] M. Choucair, P. Thodarson, A. Stride, *Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication*, Nature Nanotechnology 4 (1) 30-33 (2009).
- [201] K. Chandran, R. Nithya, K. Sankaran *et al.*, *Synthesis and characterization of sodium alkoxides*, Bulletin of Materials Science 29 (2) 173-9 (2006).
- [202] M. Choucair, N. M. K. Tse, M. R. Hill *et al.*, *Adsorption and desorption characteristics of 3-dimensional networks of fused graphene*, Surface Science 606 (1-2) 34-9 (2012).
- [203] J. Liu, D. Takeshi, K. Sasaki *et al.*, *Defective graphene foam: a platinum catalyst support for PEMFCs*, Journal of the Electrochemical Society 161 (9) 838-44 (2014).
- [204] J. Z. Wang, L. Lu, M. Choucair *et al.*, *Sulfur-graphene composite for rechargeable lithium batteries*, Journal of Power Sources 196 7030-4 (2011).
- [205] B. Jang, E. Choi, Y. Piao *et al.*, *Preparation of well-dispersed Pt nanoparticles on solvothermal graphene and their enhanced electrochemical properties*, Materials Research Bulletin 48 834-9 (2013).
- [206] M. Choucair; b. Gong, J. A. Stride, *Versatile and scalable synthesis of graphene nanoribbons*, Materials Letters 119 75-8 (2014).
- [207] S. M. Lyth, H. Shao, J. Liu *et al.*, *Hydrogen adsorption on graphene foam synthesized by combustion of sodium ethoxide*, International Journal of Hydrogen Energy 39 376-80 (2014).
- [208] M. Choucair, P. Mauron, *Versatile preparation of graphene-based nanocomposites and their hydrogen adsorption*, International Journal of Hydrogen Energy 40 6158-64 (2015).
- [209] H. Cui, J. Zheng, P. Yang *et al.*, *Understanding the formation mechanism of graphene frameworks synthesized by solvothermal and rapid pyrolytic processes based on an alcohol-sodium hydroxide system*, ACS Applied Materials and Interfaces 7 (21) 11230-8 (2015).
- [210] K. Chandran, M. Kamruddin, P. K. Ajikumar *et al.*, *Kinetics of thermal decomposition of sodium methoxide and ethoxide*, Journal of Nuclear Materials 358 (2-3) 111-28 (2006).
- [211] F. Kaptejin, G. Abbel, J. A. Moulijn, *CO₂ gasification of carbon catalyzed by alkali metals*, Fuel 63 (8) 1036-42 (1984).
- [212] S. L. Chou, J. Z. Wang, M. Choucair *et al.*, *Enhanced reversible lithium storage in a nanosize silicon/graphene composite*, Electrochemistry Communications 12 (2) 303-6 (2010).
- [213] H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, *Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization and its potential applications*, ACS Catalysis 2 (5) 781-94 (2012).
- [214] S. M. Lyth, Y. Nabae, N. D. Islam *et al.*, *Solvothermal synthesis of nitrogen-containing graphene for electrochemical oxygen reduction in acid media*, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 10 29-32 (2012).
- [215] D. Geng, Y. Hu, Y. Li *et al.*, *One-pot solvothermal synthesis of doped graphene with the designed nitrogen type used as a Pt support for fuel cells*, Electrochemistry Communications 22 (1) 65-8 (2012).
- [216] D. Deng, X. Pan, L. Yu *et al.*, *Toward N-doped graphene via solvothermal synthesis*, Chemistry of Materials 23 (5) 1188-93 (2011).

Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales

Dans ce chapitre seront décrites les méthodes d'élaboration et d'optimisation des mousses graphéniques, et les techniques de caractérisation relatives à ces matériaux ainsi qu'aux composés issus des réactions solvothermales. Les techniques expérimentales plus spécifiques seront détaillées précisément dans les chapitres correspondants.

1. Elaboration des mousses graphéniques

1.1. Réaction solvothermale

Les réactions solvothermales entre le sodium et l'éthanol ont été effectuées dans des conditions expérimentales s'inspirant de celles de l'étude de Choucair *et al.* [1] : l'éthanol et le sodium sont introduits dans le réacteur en proportions équimolaires, et la réaction se déroule à 220°C, pendant 72 heures, sous une pression d'environ 200 bar.

La réaction éthanol-sodium est réalisée dans un réacteur de type autoclave Parr® de volume interne 0,5 L, équipé d'un manomètre haute-pression, d'une vanne d'entrée et d'éjection de gaz ainsi que d'une soupape de sécurité. Une entrée, non visible sur la figure II-1, permet d'introduire le thermocouple au fond du réacteur.

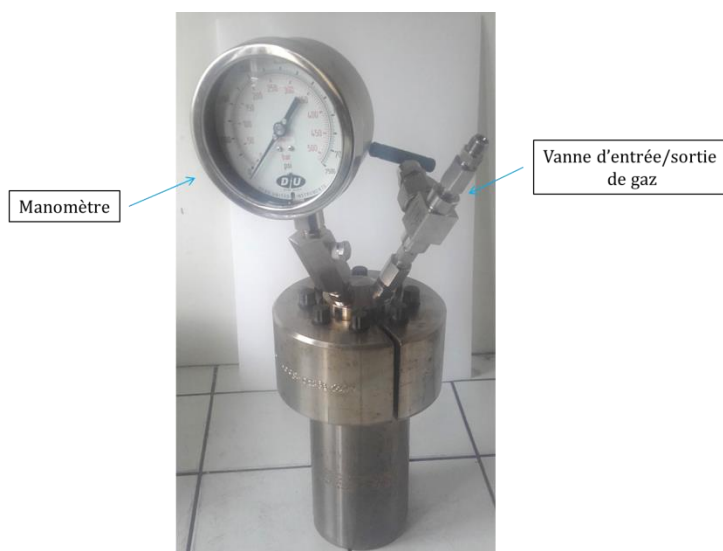


Figure II-1 : Réacteur Parr® utilisé pour les réactions solvothermales éthanol-sodium.

L'utilisation de sodium métallique et son mélange avec un alcool imposent un travail sous atmosphère contrôlée. De fait, le réacteur est rempli en sac à gants, sous atmosphère d'argon (Air Liquide, Alphagaz 1) : le sac chargé des réactifs, des éléments du réacteur et des ustensiles divers est préalablement purgé cinq fois à l'argon. Le sodium, conservé dans une ampoule sous argon, est coupé en morceaux puis gratté afin d'éliminer la couche d'oxyde en surface. Une masse de 6,0 g de sodium est ensuite placée dans le réacteur. Un volume de 15 mL d'éthanol absolu (Sigma Aldrich) est versé sur le sodium, puis le réacteur est fermé en utilisant un joint en Papyex[®]. Le réacteur est ensuite sorti du sac afin d'être hermétiquement fermé à l'aide d'une clé dynamométrique : cette étape ne peut s'effectuer en sac à gants car elle nécessite l'utilisation d'un étau afin de maintenir fermement le réacteur. Une fois le réacteur fermé, une contrepression de 100 bar d'azote (Air Liquide, Alphagaz 2) est injectée à l'intérieur, puis lorsque la pression interne se stabilise, le réacteur est placé dans son four et chauffé à 220°C pendant 72 h. L'ensemble est finalement laissé à refroidir naturellement jusqu'à la température ambiante.

L'éthanolate de sodium se dégrade par exposition à l'air ambiant pour former de l'hydroxyde de sodium et de l'éthanol [2] : le produit solvothérmal est donc collecté en sac à gants sous atmosphère d'argon, après remise du réacteur sous pression atmosphérique. Il est pesé puis placé dans un flacon filmé. Toute manipulation ultérieure de ce produit se fera sous atmosphère d'argon. De même, l'éthanolate de sodium commercial utilisé pour les études comparatives est exclusivement manipulé en sac à gants.

1.2. Traitement thermique

La majorité des traitements thermiques utilisés dans la littérature s'effectuent en deux étapes : une combustion sous air puis un recuit sous atmosphère inerte (voir chapitre I). Dans ces travaux, l'utilisation d'un traitement à une seule étape a été explorée, et le produit solvothérmal a ainsi été pyrolysé directement sous flux d'azote. Une étude antérieure à ces travaux de thèse et réalisée au laboratoire a permis de vérifier que la pyrolyse sous azote permettait généralement d'obtenir une meilleure qualité structurale qu'une combustion sous air.

En sac à gants sous atmosphère d'argon, une portion de 5,0 g d'intermédiaire solvothérmal est introduite dans un creuset en alliage Inconel. Le creuset est ensuite rapidement sorti du sac et placé dans un four tubulaire vertical sous flux d'azote, schématisé figure II-2.

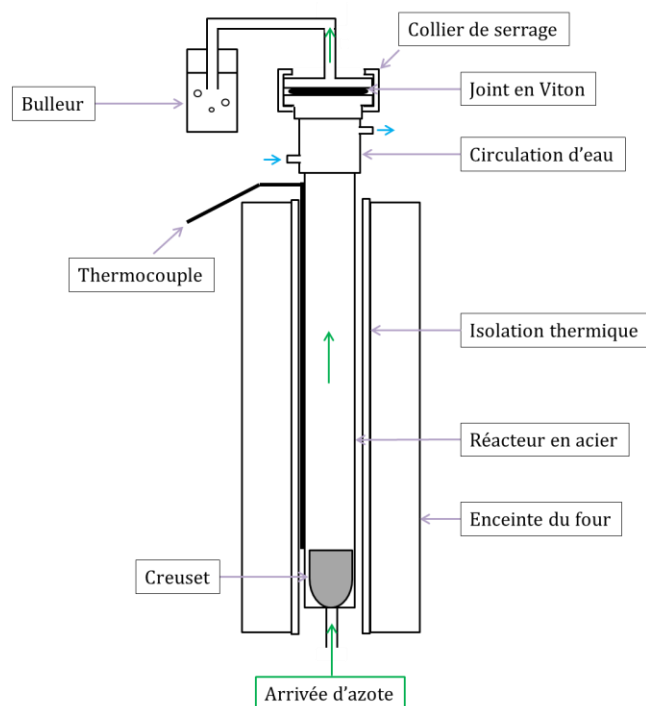


Figure II-2 : Schéma en coupe du four tubulaire vertical utilisé pour la pyrolyse sous azote.

L'arrivée d'azote (Air Liquide, U) est ouverte une quinzaine de minutes avant l'introduction du creuset afin de chasser l'air présent dans le réacteur. Sous flux d'azote de $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, le four est chauffé à environ $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ dans les conditions de température (750 à 900°C) et de durée fixées (4 h à 24 h), puis laissé à refroidir à température ambiante.

En raison du point froid créé par la circulation d'eau, des vapeurs de sodium formées pendant la pyrolyse se condensent sur le couvercle du four et constituent un dépôt pulvérulent de couleur gris rosé. Lors de l'ouverture du four, et de l'exposition soudaine du sodium finement divisé à l'air libre, une légère explosion peut se produire.

1.3. Lavage

Afin d'éliminer les impuretés solides à base de sodium obtenues après traitement thermique (voir chapitre I), le solide est dispersé dans 250 mL d'éthanol puis passé dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes. La dispersion est filtrée puis lavée avec 1 L d'acide chlorhydrique de concentration $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et 1 L d'eau distillée en alternant des portions de 250 mL de chaque, puis une portion supplémentaire d'eau distillée. Le solide obtenu est ensuite séché dans une étuve à 100°C pendant au moins 24 h : la préparation de l'échantillon final est alors terminée.

1.4. Traitements post-élaboration

1.4.1. Recuit sous vide

Une portion de 50 mg d'échantillon brut est placée dans une nacelle en carbone vitreux puis introduite dans un four tubulaire horizontal relié à un groupe de pompage.

Celui-ci se compose d'une pompe à palettes qui permet d'obtenir un vide primaire (jusqu'à 10^{-4} mbar) et d'une pompe à diffusion d'huile qui permet de descendre en vide secondaire (jusqu'à 10^{-7} mbar). L'ensemble formé par le four et le groupe de pompage est présenté figure II-3.

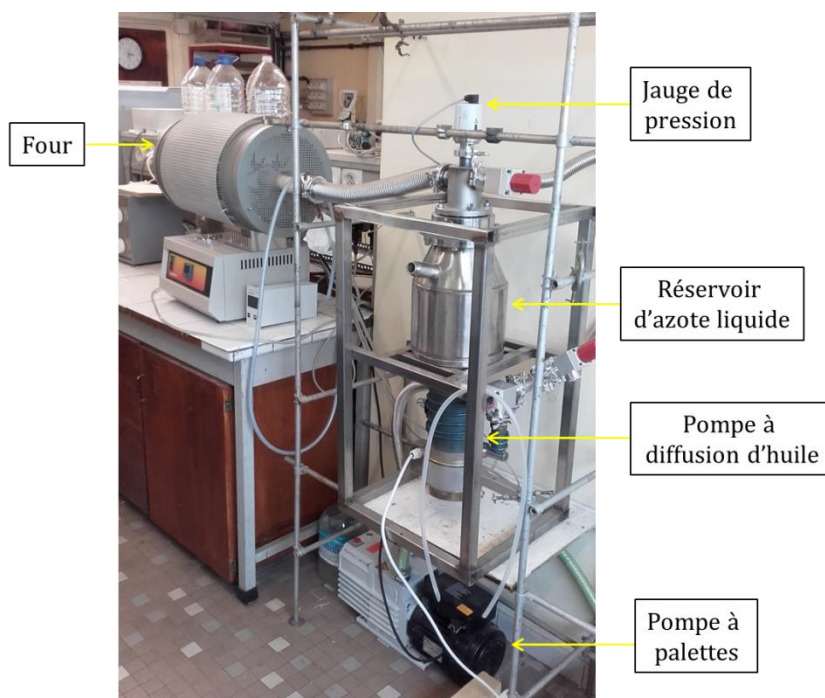


Figure II-3 : Photographie du four de recuit et du groupe de pompage.

Une fois l'échantillon en place, l'enceinte du four est placée sous vide secondaire, puis chauffée par paliers successifs de 100°C afin d'éviter de trop fortes remontées de pression lors du dégazage de l'échantillon. Lorsque le four est chaud (les recuits ont été effectués de 1000°C à 1500°C), la pression se situe aux alentours de 10^{-6} mbar.

1.4.2. Oxydation sous air sec

Une portion de 50 mg d'échantillon est placée dans une nacelle en quartz, puis dans un four tubulaire horizontal intégré à un circuit d'air sec, comprenant une pompe à membrane fournissant un débit d'air de 20 mL.min⁻¹ et deux colonnes de garde remplies de chlorure de calcium qui piège l'humidité. L'échantillon est d'abord balayé à l'air sec pendant deux heures avant d'être chauffé à 10°C.min⁻¹ jusqu'à des températures comprises entre 300°C et 350°C. Ces températures sont maintenues durant 1 à 8 h avant de laisser refroidir le four, toujours sous air sec.

2. Techniques de caractérisation

2.1. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission consiste à analyser les particules générées par le passage du faisceau d'électrons à travers l'échantillon. L'interaction entre le faisceau et l'échantillon donne lieu à l'émission de diverses particules, apportant chacune des informations différentes. Dans le cadre de ces travaux, l'imagerie en champ clair et l'imagerie haute résolution ont été utilisées afin de visualiser la morphologie et la structure des échantillons à différentes échelles, et des mesures en énergie filtrée ont permis d'obtenir des informations sur leur nature chimique locale.

Les analyses ont été réalisées sur deux microscopes distincts. Le premier, employé pour des analyses rapides ou ne nécessitant pas un grandissement très élevé, est un microscope Philips CM200 équipé d'un canon à électrons sous forme d'une pointe LaB₆ et fonctionnant avec une tension d'accélération de 200 kV. Le second microscope, plus performant, est quant à lui utilisé pour des observations plus fines ainsi que pour les analyses en énergie filtrée. Il s'agit d'un microscope Jeol ARM 200 F corrigé en sonde. Il dispose d'un canon à électrons à effet de champ (FEG : Field-Effect Gun) à cathode froide, et la tension d'accélération est fixée à 80 kV afin de limiter la dégradation des échantillons carbonés par le faisceau, les observations étant plus longues et plus localisées qu'avec le premier microscope. Avant analyse, les échantillons sont dispersés dans de l'éthanol et passés dans un bain à ultrasons. Une goutte de cette dispersion est ensuite déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe troué (afin d'augmenter le contraste, il sera préférable d'étudier les particules situées dans les trous), qui sera placée sur un porte-échantillon et introduite

dans le microscope après évaporation du solvant. Les micrographies ont été réalisées par Sylvie Migot et Jaafar Ghanbaja (Institut Jean Lamour).

- *Imagerie en champ clair (Bright-Field, BF) et haute-résolution (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM)*

L'imagerie en champ clair, utilisée dans ces travaux en contraste d'amplitude, repose sur le fait qu'une région d'un échantillon ayant une épaisseur plus importante ou étant constituée d'atomes de numéro atomique plus élevé dévie davantage le faisceau transmis par rapport à l'axe optique du microscope. Un diaphragme placé dans le plan focal image du microscope permet ainsi le réglage du contraste. L'imagerie haute résolution s'effectue avec un diaphragme de taille plus importante qui va laisser passer à la fois le faisceau transmis et un faisceau diffracté par l'échantillon. L'image, pouvant aller jusqu'à une résolution atomique, est reconstruite à partir de l'interférence entre ces deux faisceaux.

- *Microscopie filtrée en énergie (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy, EFTEM)*

Les images en mode EFTEM sont réalisées par sélection des électrons transmis avec une certaine énergie, celle-ci dépendant de la nature des atomes de l'échantillon avec lesquels ils ont interagi : il est donc possible, en ajustant la gamme d'énergie des électrons qui participent à la formation de l'image, d'obtenir des cartographies élémentaires.

2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique principalement utilisée pour caractériser les phases cristallines contenues dans un échantillon. Elle repose sur l'interaction entre le matériau à analyser et un faisceau monoénergétique de rayons X. Ceux-ci étant de longueur d'onde voisine des distances interatomiques, il se produit un phénomène d'interférences qui seront constructives ou destructives selon la direction de l'espace dans laquelle sont renvoyés les rayons, la localisation de ces interférences dépendant de la nature et de l'arrangement des phases cristallines contenues dans l'échantillon.

Les échantillons à analyser sont introduits dans un capillaire en verre de Lindemann de diamètre 1,5 mm (cette étape est réalisée en sac à gants pour les alkoxydes de sodium). La mesure s'effectue avec un diffractomètre Bruker[®] D8 Advance monté selon une configuration Bragg-Brentano $\theta/2\theta$, équipé d'une anticathode en molybdène générant un faisceau de longueur

d'onde $\lambda=0,70930 \text{ \AA}$, et d'un détecteur Lynxeye. L'échantillon est placé sur une tête goniométrique permettant de faire tourner le capillaire sur lui-même, ce qui limite le phénomène d'orientation préférentielle par rapport à un montage en réflexion. La vitesse de rotation du capillaire est fixée à 10 tours par minute. Les mesures s'effectuent sur les plages angulaires suivantes :

- 10 à 45° pour les mousses graphéniques ;
- 2 à 40° pour les alkoxydes de sodium.

Afin d'augmenter au possible le rapport signal/bruit, en particulier dans le cas des poudres de graphène où les diffractogrammes sont bruités avec des pics larges et de faible intensité, les mesures sont effectuées sur 20 cycles successifs, chacun durant 1h15, qui sont ensuite sommés.

L'identification des phases cristallines en présence dans les échantillons est effectuée à l'aide du logiciel Diffrac.Eva. Par ailleurs, la taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl), notée L_{hkl} , est calculée à l'aide de la relation de Debye-Scherrer :

$$L_{hkl} = \frac{0,91 \cdot \lambda}{\cos(\theta_{hkl}) \cdot \sqrt{(\beta_{mes}^2 - \beta_{ins}^2)}} \quad (\text{II-1})$$

avec λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X en nm, θ_{hkl} l'angle de Bragg du pic correspondant à la réflexion hkl en rad, β_{mes} la largeur à mi-hauteur du pic correspondant à cette réflexion mesurée sur le diffractogramme en rad. Cette dernière grandeur est corrigée grâce à β_{ins} , qui est la largeur à mi-hauteur du pic correspondant à la réflexion (100) de l'hexaborure de lanthane LaB_6 . Cette correction permet de s'affranchir de la contribution de l'appareil à l'élargissement des pics. LaB_6 est choisi comme étalon car il possède une très grande taille de cristallite sans défauts, la largeur à mi-hauteur β_{mes} est donc très faible et permet de mesurer l'élargissement instrumental β_{ins} à partir du diffractogramme. Pour la suite des travaux, l'élargissement instrumental sera pris égal à $\beta_{ins} = 7 \cdot 10^{-4}$ rad.

2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique consiste en l'étude de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température sous une atmosphère donnée. C'est une technique permettant notamment, à partir des températures de décomposition ou de formation d'espèces, d'étudier la stabilité et la pureté d'un échantillon, ainsi que de réaliser une éventuelle identification et quantification des phases qui le constituent.

Toutes les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur une thermobalance Setsys Evolution 1750 Setaram®.

2.3.1. Analyse thermique simple sous air

L'analyse thermique simple sous air, c'est-à-dire le relevé de la variation de masse en fonction de la température, est réalisée sur les mousses graphéniques afin de visualiser les températures de combustion des espèces carbonées et de mettre en évidence la présence éventuelle d'impuretés. L'analyse s'effectue sur une masse d'environ 3 mg d'échantillon placés dans un creuset en platine, et sous flux d'air reconstitué (Air Liquide Alphagaz 1) de 20 mL.min⁻¹. L'échantillon est d'abord balayé à l'air pendant une heure à 20°C, puis chauffé jusqu'à 1000°C avec une rampe de 3°C.min⁻¹.

2.3.2. Couplage analyse thermogravimétrique et spectrométrie de masse

Il est particulièrement intéressant d'analyser la nature des gaz émis lors de la décomposition d'un échantillon, le couplage entre l'ATG et la spectrométrie de masse permettant d'apporter des informations supplémentaires sur la nature des phases contenues dans l'échantillon.

2.3.2.1. Principe et instrumentation

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse destructive consistant à ioniser et fragmenter les espèces à analyser, et à les séparer en fonction de leur masse et de leur charge. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre de masse Pfeiffer® GSD 301C Vacuum Omnistar connecté à la thermobalance. Les gaz émis lors de la décomposition par ATG sont introduits dans une chambre d'analyse chauffée à 170°C sous ultravide et ionisés par un bombardement électronique provenant d'un filament en iridium yttré. Les ions moléculaires ainsi formés vont soit conserver leur structure, soit se fragmenter. Les espèces alors obtenues sont ensuite séparées en fonction de leur rapport masse sur charge, noté m/z , puis collectées, pour conduire à un spectre de masse représentant le courant ionique détecté pour chaque valeur de m/z .

Le spectromètre de masse peut fonctionner selon deux modes : le mode balayage et le mode MID (Mass Ion Detection). Le mode balayage analyse une plage entière de rapports m/z pendant la décomposition et permet d'obtenir un graphe à trois dimensions représentant à la fois la température, le rapport m/z et l'intensité des signaux. Il sert à identifier les valeurs de m/z correspondant aux gaz émis lors de la décomposition. Le mode MID permet quant à lui de sélectionner à l'avance les

valeurs de m/z à analyser. De fait, pour un échantillon dont les produits de décomposition ne sont pas bien connus, la mesure s'effectue d'abord en mode balayage pour identifier les rapports m/z à étudier, puis elle est reproduite en mode MID avec les rapports m/z , appelés canaux, ainsi sélectionnés. Les spectres acquis en mode MID sont plus précis que ceux enregistrés en mode balayage.

2.3.2.2. Etude de la fonctionnalisation de surface des mousses graphéniques

Lors du chauffage d'un matériau carboné sous atmosphère inerte, il est supposé que le carbone en lui-même ne subit pas de dégradation et que seules les fonctions de surface sont éliminées. Les fonctions de surface oxygénées (voir chapitre I), selon leur nature, se dégradent en émettant soit du dioxyde de carbone, soit du monoxyde de carbone, soit les deux, sur une certaine plage de températures [3]. Le couplage à la spectrométrie de masse permet donc d'envisager une identification de la nature chimique des fonctions de surface, et leur quantification.

Une masse d'environ 3 mg d'échantillon est placée dans un creuset en platine, puis introduite dans la thermobalance. La chambre d'analyse subit deux purges successives à l'hélium (Air Liquide Alphagaz 2) afin d'éliminer l'air et les autres impuretés gazeuses contenues à l'intérieur. Sous flux d'hélium de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, l'échantillon est balayé pendant une heure à 20°C puis chauffé jusqu'à 1000°C avec une rampe de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.3.2.3. Etude de la décomposition des alkoxydes de sodium

La préparation du creuset s'effectue en sac à gants sous atmosphère d'argon : celui-ci est rempli avec une masse d'échantillon d'environ 10 mg, puis placé dans une petite boîte servant à limiter l'exposition de l'échantillon à l'air ambiant lors de son transfert jusqu'à la thermobalance.

Les analyses s'effectuent sous hélium : la chambre d'analyse est préalablement balayée à l'hélium pendant une vingtaine de minutes afin d'en chasser l'air. Après introduction rapide du creuset dans la balance, aucune étape de purge n'est effectuée : malgré plusieurs essais, le pompage aspire l'échantillon hors du creuset. Le chauffage s'effectue sous flux d'hélium ou d'air de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, jusqu'à 900°C , avec une rampe de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.4. Spectroscopie Raman

Lors du bombardement de la matière avec un faisceau laser visible, deux types d'interactions peuvent se produire : dans la majorité des cas, les photons sont réémis par l'échantillon sans perte d'énergie (choc élastique), et dans certains cas les photons peuvent transmettre une partie de leur énergie à l'échantillon (choc inélastique). Dans ce dernier cas, l'énergie apportée par les photons provoque la vibration des liaisons chimiques de l'échantillon, ces dernières ayant des fréquences de vibration spécifiques dépendant de leur nature et de leur arrangement structural. L'énergie de la lumière réémise par l'échantillon présente donc un décalage par rapport à la lumière incidente : c'est ce décalage, exprimé en cm^{-1} , qui est mesurée par spectroscopie Raman. La valeur des décalages est directement liée aux caractéristiques des liaisons chimiques présentes dans l'échantillon : la spectroscopie Raman apporte donc des informations sur la nature chimique d'un composé, sur sa structure et sur sa cristallinité. De nombreuses propriétés physiques peuvent également être évaluées par cette technique.

2.4.1. Spectres Raman des structures graphitiques

La spectroscopie Raman est une technique extrêmement courante pour l'étude des matériaux carbonés. Les structures cristallines anisotropes telles que le graphite ou le graphène présentent plusieurs bandes caractéristiques dont l'intensité, la position et la largeur à mi-hauteur renseignent sur la qualité structurale et l'ordre d'empilement du matériau.

Un exemple de spectre Raman enregistré sur le bord d'un feuillet de graphène est présenté figure II-4.

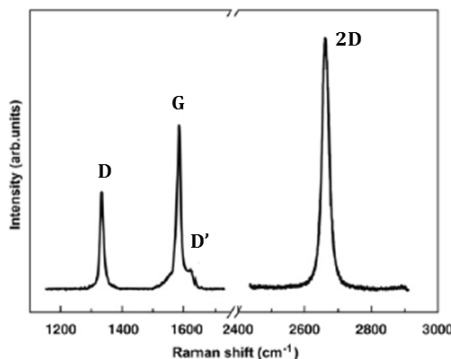


Figure II-4 : Spectre Raman d'un bord de feuillet de graphène [4].

Le spectre présente quatre bandes de vibration qui sont caractéristiques des matériaux carbonés hybridés sp^2 . La bande de vibration G (vers 1580 cm^{-1}) représente les vibrations des atomes dans le plan (figure II-5) et correspond à un mode qui est toujours actif.

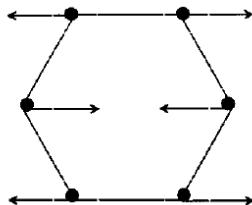


Figure II-5 : Schéma des vibrations atomiques correspondant au mode de vibration G [5].

La bande D (vers 1335 cm^{-1}) correspond à un mode de vibration dit de respiration qui n'obéit pas aux règles de sélection qui déterminent si un mode est actif ou non (figure II-6).

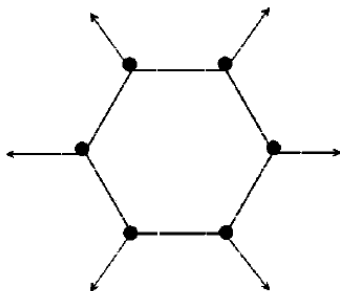


Figure II-6 : Schéma des vibrations atomiques correspondant au mode de vibration D [5].

De fait, la bande D n'apparaît pas dans le cas d'un échantillon de graphite ou de graphène monocristallin et ne s'observe que dans le cas de la présence de joints de grain, ou en bord de particule [6], [7], [8]. Le rapport d'intensité des bandes D et G I_D/I_G est très souvent utilisé dans la littérature pour évaluer la qualité cristalline des échantillons. Le rapport est inversement proportionnel à la taille de cristallite dans le plan L_a : c'est la relation de Tuinstra et Koenig [6].

$$\frac{1}{L_a} \propto \frac{I_D}{I_G} \quad (\text{II-2})$$

La bande D' (vers 1620 cm^{-1}) est elle aussi reliée à la présence de défauts dans les plans de graphène. Les travaux de Eckmann *et al.* [9] ont montré que l'intensité de la bande D' est proportionnelle à celle de la bande D, et que le rapport d'intensité de ces deux bandes donne une indication sur la nature des défauts : lacunes atomiques, atomes sp^3 ou joints de grain. La figure II-7 compare les spectres Raman mesurés sur un cristallite de graphite, l'un au centre de la particule pour éviter les effets de bord, l'autre au bord de la particule.

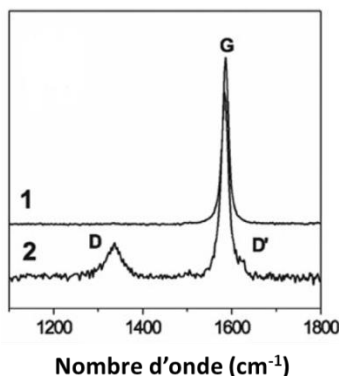


Figure II-7 : Spectres Raman du graphite (1) au centre d'un cristallite (2) au bord d'un cristallite (d'après [10]).

La différence est nette entre le spectre correspondant au centre du cristallite, où les effets de bord ne sont pas détectés et où seule la bande G est présente, et le spectre mesuré au bord du cristallite où apparaissent en plus les bandes D et D'.

Ainsi, la région comprenant les bandes G, et éventuellement D et D', renseigne sur la qualité cristalline de l'échantillon de graphite ou de graphène. La bande 2D (vers 2700 cm^{-1}) est une harmonique de la bande D [11] et apporte quant à elle des informations sur l'ordre d'empilement des plans de graphène. Dans le cas de graphène monocouche, la bande 2D est un pic lorentzien intense (d'intensité environ quatre fois supérieure à celle de la bande G). La forme de la bande 2D évolue ensuite en fonction du nombre de plans, puis à partir de cinq plans d'épaisseur, devient identique à celle du graphite hexagonal. Dans le cas du graphite hexagonal, la bande 2D comporte deux composantes lorentziennes [8], [11]. Ainsi, dans le cas d'un empilement de moins de cinq plans de graphène, la spectroscopie Raman permet le dénombrement des plans [8]. La figure II-8 montre l'évolution de la bande 2D en fonction du nombre de plans.

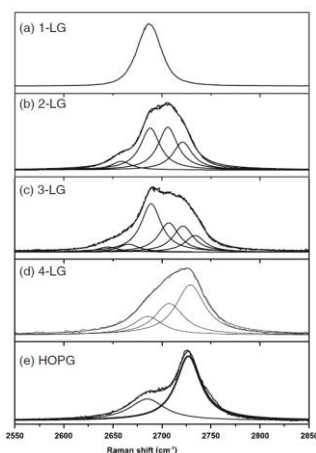


Figure II-8 : Evolution de la forme de la bande 2D d'un empilement de plans de graphène avec le nombre de plans [4].

Dans le cas d'un empilement turbostratique, en raison de l'orientation aléatoire des plans les uns par rapport aux autres selon l'axe \vec{c} , ceux-ci sont électriquement découplés. De fait, la bande 2D d'un empilement turbostratique ne comporte qu'une seule composante lorentzienne, comme le graphène, avec toutefois une largeur à mi-hauteur plus importante [4], [12]. Si un échantillon comporte à la fois des empilements turbostratiques et hexagonaux, la bande 2D est formée de trois composantes : celle du graphite turbostratique, à laquelle s'ajoutent les deux du graphite hexagonal [13]. La figure II-9 indique l'évolution de la bande 2D d'un échantillon de graphite turbostratique qui se structure en graphite hexagonal par traitement haute température.

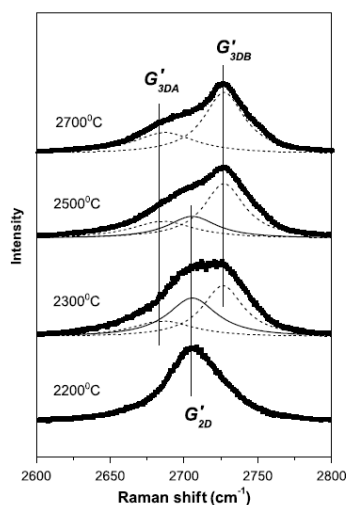


Figure II-9 : Evolution de la bande 2D lors de l'évolution d'une structure turbostratique vers une structure hexagonale. Les termes G'_{3DA} et G'_{3DB} désignent les composantes du graphite hexagonal et le terme G'_{2D} désigne la composante du graphite turbostratique [13].

La spectroscopie Raman est ainsi une méthode très performante pour l'étude d'échantillons de graphite et de graphène : elle permet d'obtenir un grand nombre d'informations sur la qualité cristalline des plans et sur leur ordre d'empilement. Toutefois, ces informations concernent des échantillons bien cristallisés : dans le cas de matériaux plus désordonnés, l'interprétation des spectres Raman est assez différente.

2.4.2. Spectres Raman des matériaux carbonés désordonnés

La spectroscopie Raman est une technique beaucoup plus efficace dans la détection des atomes de carbone hybridés sp^2 plutôt que sp^3 : ainsi, les spectres Raman de matériaux carbonés amorphes sont essentiellement représentatifs des atomes sp^2 , bien que les atomes sp^3 influencent la forme, l'intensité et la position des bandes [5]. En effet, dans les carbonés désordonnés, les origines

physiques des bandes D et G ne sont pas strictement les mêmes que pour les matériaux carbonés cristallins hybridés sp^2 .

La bande G provient non seulement de la vibration des atomes au sein d'un cycle aromatique, mais la vibration de chaînes oléfiniques peut aussi contribuer à cette bande. Par ailleurs, dans un carbone amorphe, les cycles aromatiques sont assemblés sous forme de clusters disséminés dans une matrice sp^3 et la taille de ces différents clusters, leur distribution et leur environnement chimique contribuent à un élargissement de la bande G, par rapport au cas du graphite ou du graphène où les bandes observées sont fines [14]. L'intensité de la bande D est quant à elle strictement reliée à la présence des cycles aromatiques ; la distribution et la taille des clusters conduit à un élargissement de la bande [14]. Contrairement au cas du graphite ou du graphène où plus la bande D est intense, moins la qualité structurale du matériau est bonne, dans les carbones désordonnés, la présence de la bande D traduit l'existence de cycles aromatiques et un meilleur ordre cristallin [5]. Dans un matériau carboné purement hybridé sp^3 , la bande D n'apparaît pas [15]. En raison de ces différences dans les phénomènes reliés aux bandes D et G, la relation de Tuinstra et Koenig n'est plus valable pour les carbones désordonnés [16] et la valeur du rapport I_D/I_G seule ne suffit plus à évaluer la qualité cristalline du matériau : elle doit être étudiée conjointement à la largeur à mi-hauteur de la bande G [14].

Par ailleurs, de nouvelles bandes de vibration peuvent apparaître dans les spectres Raman des matériaux carbonés désordonnés. Une première contribution vers 1180 cm^{-1} est reliée soit à la présence de diamant nanocristallin [17] ou hexagonal [18], ou bien de défauts sp^3 [19]. Une autre bande vers 1490 cm^{-1} découle de la présence de graphite nanocristallin [5] ou de petits clusters de cycles aromatiques dans une matrice sp^3 . Les différentes bandes pouvant être observées dans les matériaux carbonés désordonnés ainsi leur origine physique sont rassemblées dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Bandes de vibration possibles dans les matériaux carbonés désordonnés et origine physique (d'après [14]).

Position de la bande (cm^{-1})	Origine physique
1180	Diamant nanocristallin, hexagonal, défauts sp^3
1350	Bande D, clusters de cycles aromatiques
1490	Graphite nanocristallin, clusters de cycles aromatiques
1580	Bande G du graphite/graphène ou clusters de cycles aromatiques ou chaînes oléfiniques ou conjuguées

D'autres contributions possibles sont relevées, mais le tableau II-1 ne fait apparaître que les contributions qui seront utilisées pour l'étude des échantillons élaborés dans ces travaux.

Dans cette étude, les spectres Raman ont été réalisés avec un spectromètre Jobin-Yvon LabRAM HR800 fonctionnant à une longueur d'onde $\lambda = 632,8$ nm (radiation rouge), au laboratoire LCP-A2MC (laboratoire Chimie-Physique – Approche Multi-échelles de Milieux Complexes) à Metz. L'échantillon est d'abord dispersé dans de l'éthanol et passé dans un bain à ultrasons pendant 5 minutes, puis une goutte de la dispersion est déposée sur une plaque en verre qui est ensuite séchée à l'air libre. Le faisceau laser, de diamètre environ 2 μm , passe à travers un objectif de grandissement x50 et à travers un filtre permettant de limiter la puissance laser et d'éviter la dégradation du carbone : la puissance réelle reçue par l'échantillon est de 10 mW. Les analyses sont effectuées sur des plages spectrales allant de 850 à 1800 cm^{-1} (observation de la région des bandes D et G) et de 2500 à 2850 cm^{-1} (observation de la bande 2D). L'acquisition est réalisée sur deux cycles, afin de limiter les artefacts de mesure, pendant une durée totale d'une vingtaine de minutes.

2.4.3. Etude des alkoxydes de sodium

En sac à gants sous atmosphère d'argon, le composé à analyser est introduit dans une petite cuve en quartz fermée par un bouchon, puis filmée. La cuve est placée sous le faisceau laser, focalisé à l'aide d'un objectif à grande distance focale de grandissement x20, et le filtre limitant la puissance laser est le même que celui utilisé pour les matériaux carbonés. La plage spectrale analysée est comprise entre 200 et 3800 cm^{-1} , et la mesure s'effectue également sur deux cycles, avec une durée totale d'environ 1h30.

2.5. Volumétrie d'adsorption

2.5.1. Généralités sur l'adsorption

2.5.1.1. Le phénomène d'adsorption

De façon générale, le phénomène d'adsorption est un phénomène de surface exothermique désignant l'accumulation d'une espèce chimique à l'interface entre deux phases. L'espèce chimique qui s'adsorbe, généralement un fluide, est appelé adsorbat. L'interface, généralement une surface solide, est quant à elle appelée adsorbant. Le phénomène inverse de l'adsorption est la désorption. Il convient de distinguer la physisorption, processus réversible au cours duquel l'adsorption est essentiellement régie par des interactions de Van der Waals, de la chimisorption, processus irréversible caractérisé par la formation de liaisons covalentes entre l'adsorbat et l'adsorbant. Dans ces travaux, la physisorption du diazote a été étudiée, de même que la physisorption du krypton qui a fait l'objet d'une étude plus spécifique détaillée dans le chapitre V.

2.5.1.2. Les isothermes d'adsorption : acquisition et classification

L'étude des propriétés de surface d'un matériau par adsorption passe très généralement par le tracé d'une courbe appelée isotherme d'adsorption, qui représente la quantité de gaz adsorbée par le matériau en fonction de la pression (souvent en fonction de la pression relative P/P_0 avec P_0 la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de mesure) à une température fixe. Au cours de cette étude, les isothermes ont été acquises par méthode dite volumétrique. Une certaine dose de gaz adsorbable est introduite dans un espace de volume connu, dit volume étalon, et la pression résultante est mesurée. Cette quantité de gaz est ensuite transférée dans un second volume contenant l'échantillon à analyser : lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, ce qui se traduit par une pression stable, celle-ci est mesurée et la quantité de gaz adsorbée par l'échantillon à cette pression donnée se calcule à partir des pressions initiale et finale. Les mesures ont été effectuées avec un appareil de volumétrie d'adsorption automatique Micromeritics® ASAP 2020. Les échantillons sont préalablement dégazés à 400°C pendant 12 h sous vide secondaire afin de débarrasser leur surface des impuretés gazeuses (dioxygène, diazote, eau...). L'adsorption étant un

phénomène exothermique, elle est favorisée par une température basse : les mesures avec l'azote sont effectuées à 77 K, la température de l'azote liquide.

La forme des isothermes d'adsorption est directement reliée à l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, et à la structure poreuse de l'adsorbant. Trois catégories de pores sont définies par l'IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) [20] en se référant à leur taille :

- les macropores : taille supérieure à 50 nm ;
- les mésopores : taille comprise entre 2 et 50 nm ;
- les micropores : taille inférieure à 2 nm.

Six types d'isothermes ont ainsi été répertoriés, par l'IUPAC également, et sont représentés figure II-10 [20].

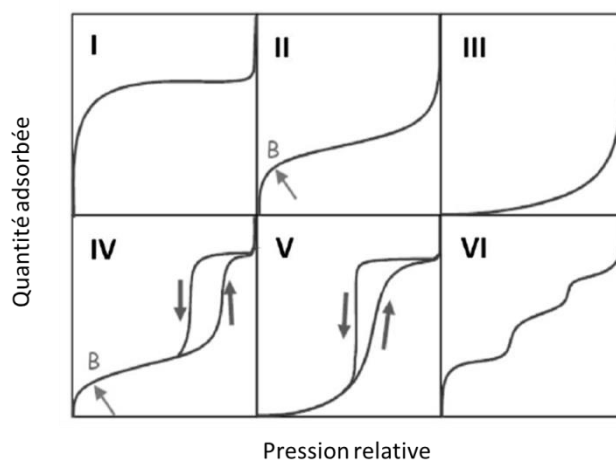


Figure II-10: Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC [20].

Les isothermes de type I sont caractéristiques de matériaux microporeux (les micropores sont des pores de taille inférieure à 2 nm) : le remplissage des micropores s'effectue aux très faibles pressions relatives, d'où la forte augmentation de la quantité de gaz adsorbée en début d'isotherme. Les isothermes de type II et III se rencontrent dans le cas de solides non poreux ou macroporeux (pores de taille supérieure à 50 nm), celles de type III représentant le cas d'une faible interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les isothermes de type IV se distinguent par la présence d'une hystérèse, c'est-à-dire d'une boucle formée par la divergence des courbes d'adsorption et de désorption. L'hystérèse est créée par la présence de mésopores (taille comprise entre 2 et 50 nm) : le remplissage de cette catégorie de pores s'accompagne d'un phénomène de condensation capillaire, qui désigne le passage du fluide adsorbé dans les pores à un état assimilable à l'état liquide. La pression nécessaire à la désorption du fluide contenu dans ces pores est inférieure à la pression d'adsorption, ce qui forme l'hystérèse. Les isothermes de type V sont également caractéristiques de

la présence de mésopores, dans le cas d'une faible interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Enfin, les isothermes de type VI, également appelées isothermes à marches, correspondent à l'adsorption sur des surfaces non poreuses homogènes, l'exemple le plus classique étant l'adsorption de gaz rares comme le krypton sur les surfaces graphitiques.

Dans le cas d'isothermes de type IV et V, présentant une hystérèse, celle-ci peut adopter des formes différentes : quatre types d'hystérèses ont été reportés et sont listés figure II-11.

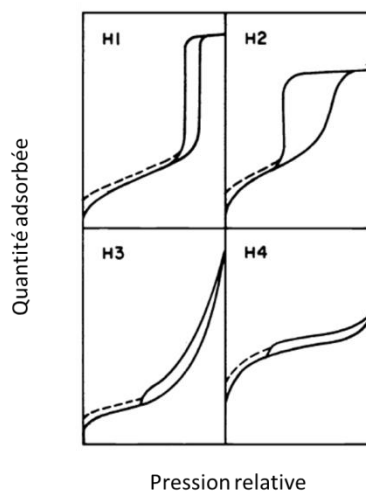


Figure II-11 : Classification des hystérèses selon l'IUPAC [20].

La forme d'hystérèse H1 se rencontre dans le cas d'adsorbants ayant une distribution de taille de mésopores très étroite. L'hystérèse H2 est typique des adsorbants possédant des mésopores en intercommunication. Les hystérèses H3 et H4 ne sont pas toujours reproductibles : l'hystérèse H3 est observée lorsque l'adsorbant est sous forme d'agrégats non rigides et peut changer d'allure lors d'une remise en forme du matériau, et l'hystérèse H4 est caractéristique des adsorbants microporeux dont la structure est constituée de feuillets reliés de façon plus ou moins rigide.

2.5.1.3. Informations apportées par les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption apportent de nombreuses informations sur les propriétés de surface et la texture poreuse d'un solide. Les principales caractéristiques et grandeurs étudiées à partir d'une isotherme sont :

- la surface spécifique : la surface accessible totale de l'échantillon rapportée à sa masse ;
- le volume microporeux/mésoporeux : la quantité de gaz contenue dans les micropores/mésopores ;
- la distribution de taille de pores.

Ces informations sont également différentes selon la nature de l'adsorbat et notamment sa section d'encombrement. Plusieurs modèles ont été établis afin de déterminer ces caractéristiques à partir des isothermes. Dans le cadre de ces travaux, la surface spécifique, le volume microporeux ainsi que la distribution de taille de pores de l'échantillon ont été déterminés à l'aide du modèle 2D-NLDFT : le choix de cette méthode est justifié dans la partie qui suit.

2.5.2. Modèles d'interprétation des isothermes

2.5.2.1. Modèles classiques de caractérisation de la structure poreuse d'un solide

- *Détermination de la surface spécifique*

Le modèle le plus couramment utilisé pour le calcul de la surface spécifique d'un solide est le modèle BET (Brunauer, Emmett et Teller) [21]. Il s'agit d'une extension du modèle cinétique d'adsorption de Langmuir à une adsorption multicouche, c'est-à-dire lorsque plusieurs couches d'adsorbat superposées sont formées. Le modèle BET fait appel à plusieurs hypothèses :

- l'adsorption est uniquement régie par des forces de Van der Waals ;
- le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini lorsque la pression relative tend vers 1 ;
- l'énergie d'adsorption est indépendante du nombre de molécules adsorbées dans la première couche ;
- la vitesse de condensation d'une couche adsorbée est égale à la vitesse d'évaporation de la suivante ;
- les propriétés de l'adsorbat sont les mêmes qu'à l'état liquide ;
- les interactions latérales entre les molécules adsorbées sont négligées ;
- tous les sites d'adsorption possèdent la même énergie.

Ces hypothèses mènent à l'obtention d'une équation dite équation BET :

$$\frac{P/P_0}{V \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{II-3})$$

avec V le volume adsorbé à la pression P, C une constante dite constante BET exprimée à partir des énergies d'adsorption de la première et de la dernière couche, et V_m le volume d'une monocouche adsorbée.

A partir des points de l'isotherme expérimentale, le tracé suivant est effectué :

$$\frac{P/P_0}{V \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{II-4})$$

Une courbe, sous forme de droite linéaire pour une pression relative comprise entre 0,05 et 0,35, est ainsi obtenue. L'ordonnée à l'origine de cette partie linéaire, qui délimite le domaine d'applicabilité du domaine BET, permet de calculer le volume d'une monocouche V_m . La surface spécifique S_{BET} exprimée en $m^2 \cdot g^{-1}$ est ensuite calculée d'après l'équation suivante :

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot \sigma_A}{22400} \quad (\text{II-5})$$

avec N_A le nombre d'Avogadro et σ_A la section d'encombrement d'une molécule d'adsorbat en nm^2 .

Une condition supplémentaire pour que le modèle BET soit valide est le signe de la constante C qui doit être positif. Le tracé suivant, permettant d'obtenir une courbe dite de Rouquerol, est effectué :

$$V \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) = f \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{II-6})$$

La courbe est une parabole dont le sommet correspond à $C=0$. La valeur correspondante de pression relative est donc prise comme limite supérieure de validité de l'équation BET, prévalant sur la valeur 0,35 [22].

Le modèle BET, en dépit de son utilisation très répandue, présente un certain nombre de points faibles, à commencer par ses nombreuses hypothèses qui sont plus ou moins discutables. De plus, il n'est pas adapté à l'analyse d'échantillons microporeux. Le modèle BET décrit une adsorption de type multicouche, qui ne peut avoir lieu dans des micropores trop étroits, et le remplissage de ces pores met en jeu des interactions spécifiques autres que des forces de Van der Waals. Les surfaces spécifiques calculées selon le modèle BET pour des échantillons microporeux sont surestimées, donc incorrectes [20]. Ce dernier propos est tout de même à modérer en précisant que la surface spécifique d'un échantillon n'est pas une donnée géométrique mais une donnée thermodynamique, et dépend notamment de la nature de l'adsorbat.

- *Volume microporeux et distribution de taille de pores*

Il existe plusieurs modèles permettant d'affiner la caractérisation de la structure poreuse d'un échantillon, parmi eux les modèles de Dubinin [23], Horwath et Kawazoe (HK) [24] et Lippens et de Boer aussi appelé t-plot [25]. Ces trois modèles permettent de calculer le volume microporeux d'un échantillon, et les deux premiers donnent accès à la distribution de taille de pores. Le modèle de Dubinin, qui s'appuie sur une théorie de remplissage continu des micropores, ne convient que pour des distributions de taille de pores unimodales ou bimodales. Le modèle t-plot repose sur les hypothèses du modèle BET et le modèle HK suppose quant à lui que les micropores sont soit complètement vides, soit complètement pleins.

Ainsi, ces différents modèles ne permettent pas une caractérisation correcte des solides microporeux, que ce soit en raison des hypothèses de départ, d'une applicabilité limitée, ou bien d'une prise en compte insuffisante de l'état du fluide adsorbé dans les pores.

2.5.2.2. Modèle 2D-NLDFT

Le modèle NLDFT (Non-Local Density Functional Theory) a été développé dans le but de pallier aux insuffisances des modèles classiques de caractérisation des solides microporeux. De façon générale, le modèle de calcul DFT (Density Functional Theory) est une méthode de simulation numérique permettant de calculer les grandeurs observables d'un système à partir de la minimisation du grand potentiel thermodynamique de ce système.

Une isotherme expérimentale, notée $N(P)$, peut s'exprimer comme étant la convolution de :

- la fonction distribution de taille de pores, notée $f(w)$, du solide. w est la taille de pore.
- un ensemble d'isothermes théoriques, appelé kernel et noté $K(P,w)$, chaque isotherme étant calculée pour un solide possédant une seule taille de pore. Mathématiquement, cela se traduit par l'équation intégrale d'adsorption :

$$N(P) = \int_a^b K(P, w) \cdot f(w) dw \quad (\text{II-7})$$

avec a et b les tailles de pores extrémales entre lesquelles s'effectue l'intégration.

Une isotherme d'adsorption étant une succession de points d'équilibre thermodynamique entre les différents constituants du système adsorbat-adsorbant-adsorbat en phase gazeuse, la théorie DFT permet de calculer le kernel d'isothermes théoriques à partir de la minimisation du grand potentiel thermodynamique du gaz confiné dans les pores. Ainsi, à partir du kernel, un procédé de déconvolution va permettre de calculer la distribution de taille de pores en simulant une isotherme théorique finale étant la plus similaire possible à l'isotherme expérimentale [26], [27].

- *Modèle NLDFT classique : pore semi-infini en forme de fente à surfaces graphitiques*

Le grand potentiel thermodynamique Ω de l'adsorbat confiné dans un pore semi-infini en forme de fente à surfaces graphitiques s'écrit :

$$\Omega[\rho_F(r)] = F[\rho_F(r)] - \int \rho_F[\mu - V_{\text{ext}}(r)] dr \quad (\text{II-8})$$

avec r une coordonnée de position à l'intérieur du pore, F l'énergie libre du système, ρ_F la densité du fluide adsorbé, μ le potentiel chimique du fluide et $V_{\text{ext}}(r)$ un potentiel dit externe modélisant l'interaction adsorbat-adsorbant. Le potentiel externe s'exprime à partir de potentiels de Lennard-Jones, et le calcul de l'énergie libre F s'effectue à partir de l'approximation SDA (Smoothed Density

Approximation) établie par Tarazona [28]. C'est de cette approximation que vient l'appellation Non-Local : par opposition à l'approximation LDA (Local Density Approximation), l'énergie libre est calculée en prenant en compte les interactions de courte distance entre les molécules de gaz adsorbé et les modifications de la densité du gaz lorsque celui-ci est très proche de la paroi du pore. Cela conduit à une bien meilleure description de l'état de l'adsorbat confiné dans les pores très étroits.

Le modèle du pore semi-infini en forme de fente à surfaces graphitiques est le plus simple à traiter car il n'implique qu'une seule dimension spatiale, qui est la distance radiale entre une molécule d'adsorbat et la paroi du pore, à considérer dans les calculs. Cependant, deux artefacts apparaissent dans les isothermes théoriques et dans les distributions de taille de pore avec ce modèle :

- un gap aux alentours de 1 nm dans la distribution de taille de pore ;
- une déviation en forme de S sur l'isotherme théorique pour une pression relative de 10^{-4} (pour l'azote).

La déviation en forme de S correspond au passage de la première couche adsorbée à la seconde, ce phénomène étant en compétition avec le remplissage des pores d'environ 1 nm qui s'effectue également dans cette gamme de pressions. Afin de minimiser au possible la déviation entre l'isotherme théorique et l'isotherme expérimentale, le procédé mathématique de déconvolution de l'équation intégrale d'adsorption supprime la contribution des pores d'environ 1 nm, d'où le gap observé pour cette position [29]. Le modèle de pore semi-infini en forme de fentes à surfaces graphitiques est donc insuffisant.

- *Modèle 2D-NLDFT avec hétérogénéité géométrique et énergétique*

L'idée générale de l'amélioration du modèle NLDFT est d'introduire des hétérogénéités dans le modèle du pore semi-infini en forme de fentes à surfaces graphitiques afin d'éliminer les artefacts de calcul d'une part, et de rendre le modèle plus proche de la réalité d'autre part. Le premier modèle 2D-NLDFT ayant été développé permet une description bidimensionnelle du pore, selon les directions normale et parallèle à l'axe du pore (d'où le nom), et élimine en partie les artefacts observés sur les résultats [30]. Une seconde modification a ensuite consisté à ne plus considérer les parois des pores comme parfaitement graphitiques, mais comme un ensemble de très petits plans de graphène courbés les uns par rapport aux autres. Cette description est beaucoup plus fidèle à la structure des carbones microporeux (voir chapitre I). Elle implique l'introduction d'un paramètre dit de corrugation noté λ , relié à l'irrégularité de la surface du pore et exprimé en nm.

Le modèle utilisé pour décrire les poudres de graphène synthétisées au cours de ces travaux est donc le modèle 2D-NLDFT prenant en compte ces hétérogénéités géométrique et énergétique,

appelé simplement modèle 2D-NLDFT par la suite pour plus de clarté. Le logiciel SAIEUS (Solving Adsorption Integral Equation Using Splines), développé par la société Micromeritics, permet d'utiliser ce modèle couplé à un procédé de déconvolution performant et génère des isothermes théoriques extrêmement proches des isothermes expérimentales [31].

- *Exemple d'application sur un charbon actif*

A titre d'exemple, le logiciel SAIEUS a été utilisé pour caractériser un charbon actif commercial à partir de son isotherme d'adsorption à l'azote. Le logiciel permet d'utiliser le modèle NLDFT « simple » (pores semi-infinis en forme de fentes et surfaces graphitiques) pour comparaison. Il est possible de choisir la plage de taille de pores sur laquelle s'effectue l'intégration : elle est prise ici de 0,36 à 50 nm (plage par défaut). Le paramètre de corrugation λ est également modifiable ; or il est assez arbitraire car il est très difficile de l'évaluer par d'autres techniques de caractérisation. Pour ce charbon actif, le logiciel donne un paramètre $\lambda = 3,375$ lors du calcul.

L'isotherme expérimentale du charbon actif commercial, ainsi que les isothermes théoriques générées par les modèles NLDFT et 2D-NLDFT, sont tracées figure II-12.

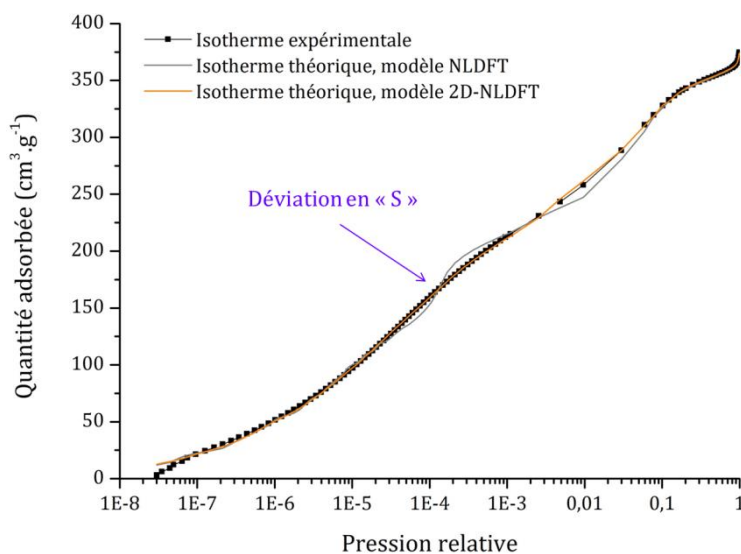


Figure II-12 : Isotherme expérimentale, isotherme théorique selon le modèle NLDFT et isotherme théorique selon le modèle 2D-NLDFT (N₂ 77 K) d'un charbon actif commercial.

L'utilisation du modèle NLDFT conduit à la génération d'une isotherme théorique présentant la déviation en forme de S pour une pression relative d'environ 10⁻⁴ décrite dans la littérature [29]. En revanche, le modèle 2D-NLDFT supprime complètement cette déviation et fournit une isotherme théorique en excellente corrélation avec les données expérimentales. Les distributions de taille de pores découlant de ces isothermes théoriques sont présentées pour les deux modèles figure II-13.

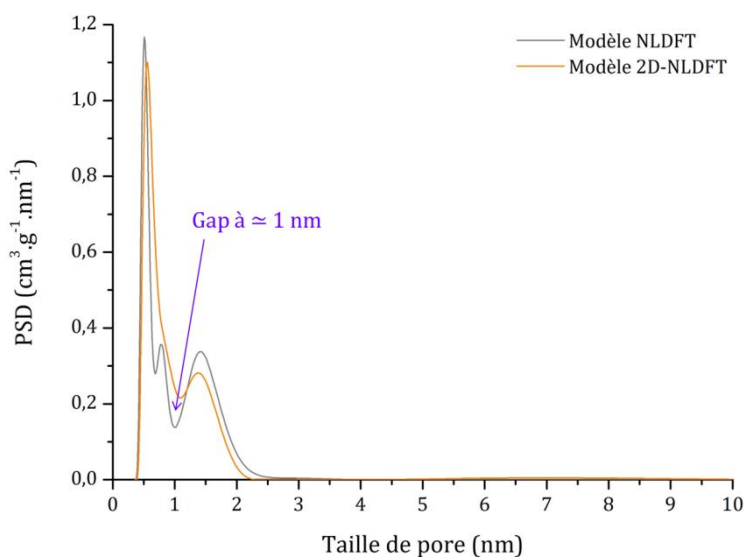


Figure II-13 : Distribution de taille de pores (N_2 77 K) selon le modèle NLDFT et le modèle 2D-NLDFT d'un charbon actif commercial.

Le modèle NLDFT fait apparaître une distribution de taille de pores à quatre modes, comprenant le gap vers 1 nm corrélé avec la déviation en S. Dans le cas du modèle 2D-NLDFT, les familles de pores de taille 0,5 nm et 1,5 nm sont toujours présentes, mais le gap disparaît, ce qui a pour effet de réunir les deux modes séparés par le gap en un seul.

Le logiciel SAIEUS calcule également, en fonction de la taille de pore, la surface spécifique cumulative et le volume poreux cumulatif. Cela permet de déterminer :

- la surface spécifique (surface cumulative à 50 nm, la taille de pore maximale calculée par le logiciel, qui sera assimilée à la surface spécifique totale) ;
- le volume microporeux (volume cumulatif à 2 nm) ;
- le volume poreux total (volume cumulatif à 50 nm, qui sera assimilé au volume poreux total) ;
- le volume mésoporeux (différence entre le volume cumulatif à 50 nm et le volume microporeux).

Dans le cas du charbon actif commercial étudié ci-dessus, le volume microporeux est de $0,50 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et la surface spécifique vaut $1251 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Le modèle BET fournit une surface spécifique de $1273 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] M. Choucair, P. Thodarson, A. Stride, *Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication*, Nature Nanotechnology 4 (1) 30-33 (2009).
- [2] K. Chandran, R. Nithya, K. Sankaran *et al.*, *Synthesis and characterization of sodium alkoxides*, Bulletin of Materials Science 29 (2) 173-9 (2006).
- [3] J. L. Figueredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas *et al.*, *Modification of the surface chemistry of activated carbons*, Carbon 37 (9) 1379-89 (1999).
- [4] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus *et al.*, *Raman spectroscopy in graphene*, Physics Reports 473 (5-6) 51-87 (2009).
- [5] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, Physical Review B 61 (20) 14095-107 (2000).
- [6] F. Tuinstra, L. Koenig, *Raman spectrum of graphite*, The Journal of Chemical Physics 53 (3) 1126-30 (1970).
- [7] R. J. Nemanich, S. A. Solin, *First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite*, Physical Review B 20 (2) 392-401 (1979).
- [8] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci *et al.*, *Raman spectrum of graphene and graphene layers*, Physical Review Letters 97 (18) 187401 (2006).
- [9] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko *et al.*, *Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy*, Nano Letters 12 (8) 3925-30 (2008).
- [10] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus *et al.*, *Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy*, Physical Chemistry Chemical Physics 9 (11) 1276-91 (2007).
- [11] R. P. Vidano, D. B. Fischbach, L. J. Willis *et al.*, *Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites*, Solid State Communications 39 (2) 341-4 (1981).
- [12] P. Lespade, A. Marchand, M. Couzi *et al.*, *Caractérisation de matériaux carbonés par microspectrométrie Raman*, Carbon 22 (4-5) 375-85 (1984).
- [13] L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki *et al.*, *Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy*, Carbon 46 (2) 272-5 (2008).
- [14] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batoni *et al.*, *Raman spectroscopy on amorphous carbon films*, Journal of Applied Physics 80 (1) 440-7 (1996).
- [15] S. Praver, K. W. Nugent, Y. Lifshitz *et al.*, *Systematic variation of the Raman spectra of DLC films as a function of sp^2 : sp^3 composition*, Diamond and related materials 5 (3-5) 433-8 (1996).
- [16] M. A. Tamor, J. A. Haire, C. H. Wu *et al.*, *Correlation of the optical gaps and Raman spectra of hydrogenated amorphous carbon films*, Applied Physics Letters 54 (2) 123-5 (1989).
- [17] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Origin of the 1150 cm^{-1} Raman mode in nanocrystalline diamond*, Physical Review B 63 (12) 2-5 (2001).
- [18] S. R. P. Silva, G. Amaratunga, E. K. Salje *et al.*, *Evidence of hexagonal diamond in plasma-deposited carbon films*, Journal of Materials Science 29 (19) 4962-6 (1994).
- [19] R. E. Shroder, R. J. Nemanich, J. T. Glass, *Analysis of the composite structures in diamond thin films by Raman spectroscopy*, Physical Review B 41 (6) 3738-45 (1990).
- [20] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul *et al.*, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*, Pure Applied Chemistry 57 (4) 603-19 (1985).
- [21] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, Journal of the American Chemical Society 60 (1) 309-19 (1938).
- [22] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge *et al.*, *Recommendations for the characterization of porous solids*, Pure and Applied Chemistry 66 (8) 1739-58 (1994).
- [23] N. D. Hutson, R. T. Yong, *Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch adsorption isotherm equation*, Adsorption 3 (3) 189-95 (1997).
- [24] G. Horvath, K. Kawazoe, *Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon*, Journal of Chemical Engineering Japan 16 (6) 470-5 (1983).
- [25] B. C. Lippens, J. H. de Boer, *Studies of pore systems in catalysts. V. The t method*, Journal of Catalysis 4 (3) 319-23 (1965).

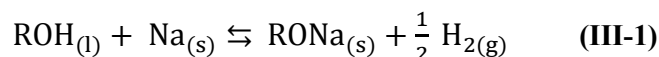
- [26] N. A. Seaton, J. Walton, N. Quirke, *A new analysis method for the determination of the pore-size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements*, Carbon 27 (6) 853-61 (1989).
- [27] C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. Quirke, *Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach*, Journal of Physical Chemistry 97 (18) 4786-96 (1993).
- [28] P. Tarazona, U. M. B. Marconi, R. Evans, *Phase equilibria of fluid interfaces and confined fluids – non local versus local density functionals*, Molecular Physics 60 (3) 573-95 (1987).
- [29] J. Jagiello, J. P. Olivier, *Carbon slit-pore model incorporating surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation*, Adsorption 19 777-83 (2013).
- [30] J. Jagiello, J. P. Olivier, *A simple-two-dimensional NLDFT model of gas adsorption in finite carbon pores. Application to pore structure analysis*, Journal of Physical Chemistry C 113 (45) 19382-5 (2009).
- [31] J. Jagiello, J. P. Olivier, *2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation*, Carbon 55 70-80 (2013).

Chapitre III : Caractérisation et décomposition du produit solvothermal

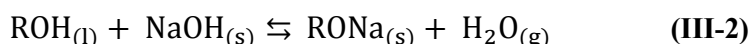
Le produit obtenu après la réaction solvothérmale est assez peu caractérisé dans la littérature, certainement en raison de sa sensibilité à l'air qui rend son analyse difficile. Quelques données permettent néanmoins d'avancer que dans ce composé, la structure d'éthanolate de sodium renfermerait des inclusions d'éthanol, éventuellement d'eau. Les analyses ne sont toutefois jamais répétées sur de l'éthanolate de sodium élaboré en conditions classiques, ce qui constitue une lacune assez importante, surtout dans la mesure où la structure du composé solvothérmal est décrite comme étant indispensable à la formation de mousses graphéniques. Dans ce chapitre, le produit solvothérmal est caractérisé en comparaison avec de l'éthanolate de sodium commercial, dans le but de mettre en évidence la spécificité de la structure obtenue par réaction solvothérmale et de proposer un mécanisme de formation.

1. Caractérisation du produit solvothérmal

La réaction entre un alcool et du sodium conduit à la formation d'un alkoxyde de sodium et de dihydrogène selon la réaction :



Les travaux de Choucair *et al.* [1] et Cui *et al.* [2] supposent qu'en conditions solvothermales, des particules d'alkoxyde de sodium renfermant des molécules d'éthanol sont produites [1]. Dans le cas des travaux de Cui *et al.*, où l'hydroxyde de sodium est employé à la place du sodium métallique, la réaction suivante se produit :



Les particules d'alkoxyde de sodium contiennent alors, dans ce cas, de l'eau et de l'alcool [2]. Choucair *et al.* indiquent aussi une présence d'eau [1]. Plusieurs données, notamment microscopiques et thermogravimétriques, viennent appuyer l'hypothèse d'une telle structure pour le produit solvothérmal (voir chapitre I). Cependant, les analyses réalisées sur ce produit ne sont jamais effectuées, pour comparaison, sur de l'éthanolate de sodium obtenu dans des conditions plus classiques.

Dans cette partie, le composé solvothérmal obtenu comme décrit dans le chapitre II est caractérisé en comparaison systématique avec de l'éthanolate de sodium commercial, afin de mettre en évidence de façon rigoureuse les éventuelles différences entre les deux composés. L'éthanolate de

sodium commercial est fourni par Sigma-Aldrich (pureté $\geq 95\%$, la plus élevée parmi les produits disponibles).

1.1. Premières observations et nature chimique

Une photographie de l'intermédiaire solvothérmal, juste après synthèse, est présentée sur la figure III-1.



Figure III-1 : Photographie du produit solvothérmal.

Tout comme l'éthanolate de sodium, le produit issu de la réaction solvothérmale se présente sous forme d'une poudre blanche, qui prend au fil des jours une coloration jaune/orangée, même sous atmosphère d'argon. Une réaction solvothérmale effectuée à partir de 6,0 g de sodium et 15 mL d'éthanol conduit à l'obtention de 17 g environ de produit, ce qui est proche de la masse théorique calculée en supposant la réaction totale (17,7 g).

La composition élémentaire du produit solvothérmal et de l'éthanolate de sodium commercial ont été comparées par analyse élémentaire (effectuée par le service commun d'analyses de l'Université de Lorraine). Les pourcentages élémentaires massiques des deux composés ainsi que la composition élémentaire théorique de l'éthanolate de sodium sont rassemblés dans le tableau III-1 (le pourcentage en sodium, non dosé par analyse élémentaire, est calculé en retranchant la somme des pourcentages des autres éléments à 100%).

Tableau III-1 : Composition élémentaire massique théorique de l'éthanolate de sodium, compositions élémentaires massiques expérimentales du produit solvothérmal et de l'éthanolate de sodium commercial.

Composition massique	% C	% O	% H	% N	% S	% Na
CH ₃ CH ₂ ONa théorique	35,29	23,51	7,41	0	0	33,79
CH ₃ CH ₂ ONa commercial	27,52	27,50	6,38	<0,05	<0,05	38,6
Produit solvothérmal	22,53	28,02	11,83	<0,05	<0,05	37,62
Composition molaire	% C	% O	% H	% N	% S	% Na
CH ₃ CH ₂ ONa théorique	22,22	11,11	55,56	0	0	11,11
CH ₃ CH ₂ ONa commercial	19,00	14,25	52,86	-	-	13,89
Produit solvothérmal	11,00	10,23	69,22	-	-	9,63

L'éthanolate de sodium commercial et le composé solvothérmal possèdent des compositions massiques assez voisines, excepté pour le carbone et l'hydrogène. L'analyse élémentaire implique une exposition à l'air libre des échantillons : les alkoxydes de sodium se décomposent au contact de l'air pour former l'alcool précurseur et de la soude [3], ce qui peut éventuellement expliquer ces différences. Cette potentielle dégradation peut notamment expliquer les différences observées entre la composition des deux échantillons et la composition théorique de l'éthanolate de sodium : la production de soude et d'éthanol, qui s'évapore partiellement, peut être reliée à la diminution de la teneur en carbone et l'augmentation de la teneur en sodium. Les trois compositions sont tout de même relativement voisines. La comparaison des compositions molaires indique, pour le produit solvothérmal, une teneur particulièrement élevée en hydrogène : il est possible que le composé piège lors de sa formation du dihydrogène provenant de la réaction (III-1).

L'intermédiaire solvothérmal et l'éthanolate de sodium commercial ont été analysés par diffraction des rayons X : les diffractogrammes normalisés par rapport à la raie la plus intense de l'éthanolate de sodium sont tracés figure III-2.

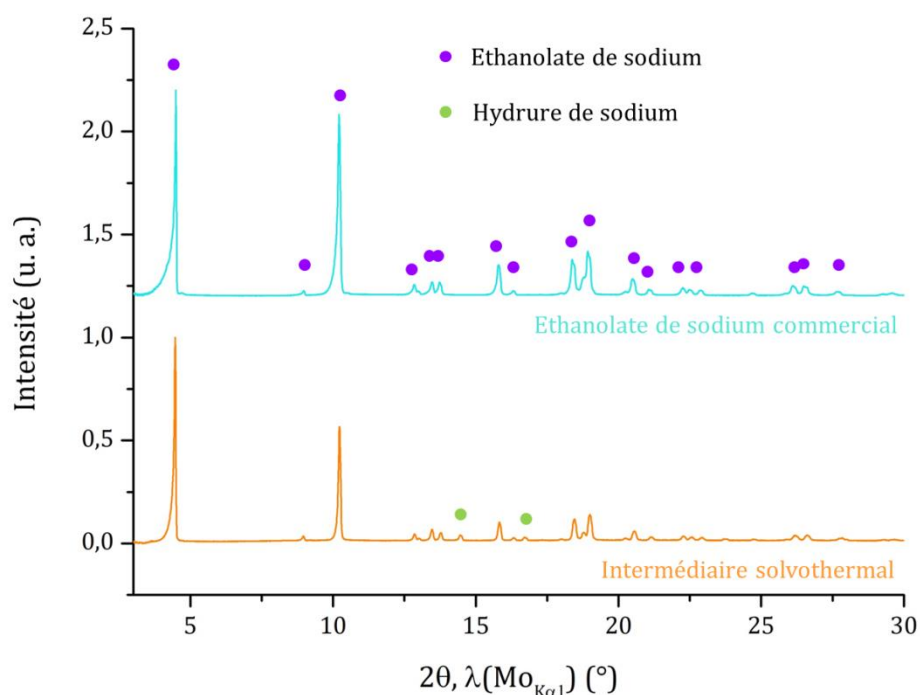


Figure III-2 : Diffractogrammes ($\lambda(\text{Mo}_{K\alpha 1}) = 0,70930 \text{ \AA}$) de l'éthanolate de sodium commercial et du composé solvothérmal. Indexation : éthanolate de sodium (fichier PDF n°00-031-1885), hydrure de sodium NaH (fichier PDF n°00-054-0409).

Les deux diffractogrammes s'indexent à l'aide des réflexions de l'éthanolate de sodium. La largeur des pics de diffraction permet de conclure à une qualité cristalline comparable des deux échantillons. Une légère différence dans les intensités relatives des pics est observée entre les diffractogrammes et peut s'expliquer par un effet textural : l'éthanolate de sodium commercial, certainement purifié par recristallisation, se présente sous forme de petites paillettes tandis que l'intermédiaire solvothérmal possède une structure beaucoup plus granuleuse. Par ailleurs, l'intermédiaire solvothérmal contient une légère fraction d'hydrure de sodium NaH : ce point sera repris par la suite. La diffraction des rayons X permet d'affirmer que l'intermédiaire solvothérmal est bien constitué d'éthanolate de sodium, en bon accord avec les résultats d'analyse élémentaire : d'autres techniques de caractérisation doivent être mises en œuvre afin de comparer plus finement les deux composés.

Dans la suite du manuscrit, l'éthanolate de sodium commercial sera noté EtONa-c et le composé solvothérmal EtONa-s.

1.2. Spectroscopie Raman

1.2.1. Premier aperçu des résultats expérimentaux

Aucun spectre Raman de référence n'a été trouvé pour l'éthanolate de sodium, ni pour aucun autre alkoxyde de sodium. En revanche, le spectre Raman de l'éthanol est très courant et les différentes bandes de vibration sont aisément identifiées. Le spectre Raman de l'éthanol liquide, enregistré dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les alkoxydes de sodium, ainsi que l'attribution des modes de vibration sont présentés figure III-3.

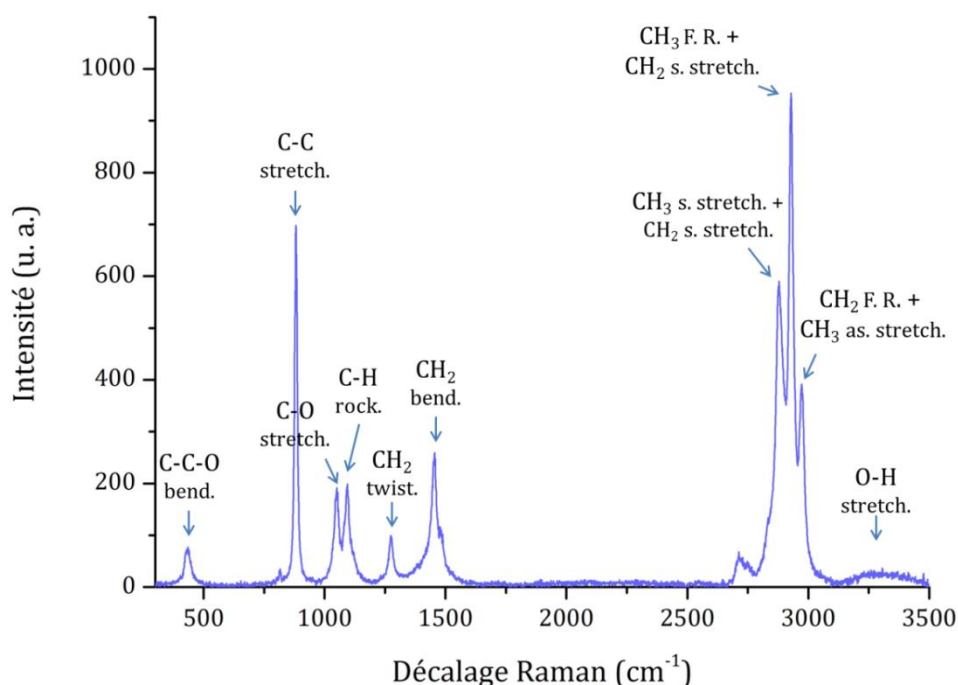


Figure III-3 : Spectre Raman ($\lambda = 633 \text{ nm}$) de l'éthanol liquide et attribution des différentes bandes de vibration [4], [5]. Légende : bend. = déformation, stretch. = élongation, rock. = balancement, twist. = torsion, s. = symétrique, as. = antisymétrique, F. R. = résonance de Fermi.

Le spectre Raman de l'éthanol fait donc apparaître diverses bandes de vibration, attribuées à la chaîne alkyle mais également à la présence du groupe hydroxyle [4], [5]. Les spectres Raman de l'éthanolate de sodium commercial et de l'intermédiaire solvothermal sont tracés figure III-4 : ils sont normalisés par rapport à l'intensité de la bande de vibration d'élongation (C-C) située vers 880 cm^{-1} .

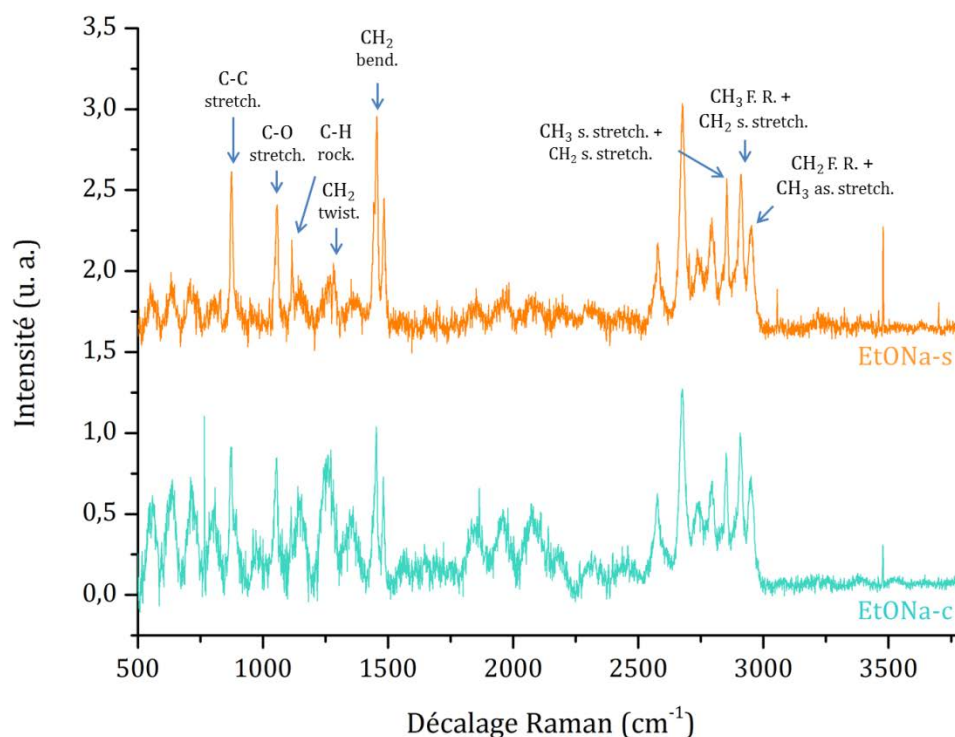


Figure III-4 : Spectres Raman ($\lambda = 633 \text{ nm}$) normalisés de l'éthanolate de sodium commercial et de l'intermédiaire solvothérmal.

Les oscillations présentes sur les spectres, en particulier pour les faibles nombres d'onde, sont dues à un phénomène d'interférence entre le laser et le réseau à 600 traits. Les deux spectres sont très semblables : ils présentent des bandes de vibration aux mêmes énergies, seules les intensités relatives des pics peuvent varier. De manière assez logique, les bandes de vibration observées sur le spectre de l'éthanol se retrouvent sur les spectres de la figure III-4 et correspondent à l'ion éthanolate. Des variations dans les intensités relatives des bandes peuvent s'expliquer par le fait que l'ion éthanolate se trouve à l'état solide. Le composé solvothérmal et l'éthanolate de sodium commercial présentent tous deux de nouvelles bandes de vibration, situées entre 2500 cm^{-1} et 2800 cm^{-1} . Leur attribution précise n'a pas pu être effectuée, mais elles sont dues à la substitution du groupe $-\text{ONa}$ au groupe $-\text{OH}$.

Il serait particulièrement intéressant d'observer la différence entre les deux composés au niveau de la bande d'élongation O-H (entre 3000 cm^{-1} et 3500 cm^{-1}), qui pourrait indiquer ou non la présence d'éthanol piégé dans le composé solvothérmal. La présence éventuelle d'une faible quantité d'eau piégée n'est pas à exclure, en raison de la légère oxydation du sodium utilisé pour effectuer la réaction solvothérmale : la réaction (III-2) peut se produire de façon minoritaire. Le spectre de l'eau possède aussi une bande d'élongation $-\text{OH}$ située dans cette gamme de décalage Raman.

Une bande de vibration très étroite, située un peu avant 3500 cm^{-1} , est observée pour les deux composés, et de façon particulièrement intense pour l'intermédiaire solvothérmal : un zoom sur cette région des deux spectres est tracé figure III-5.

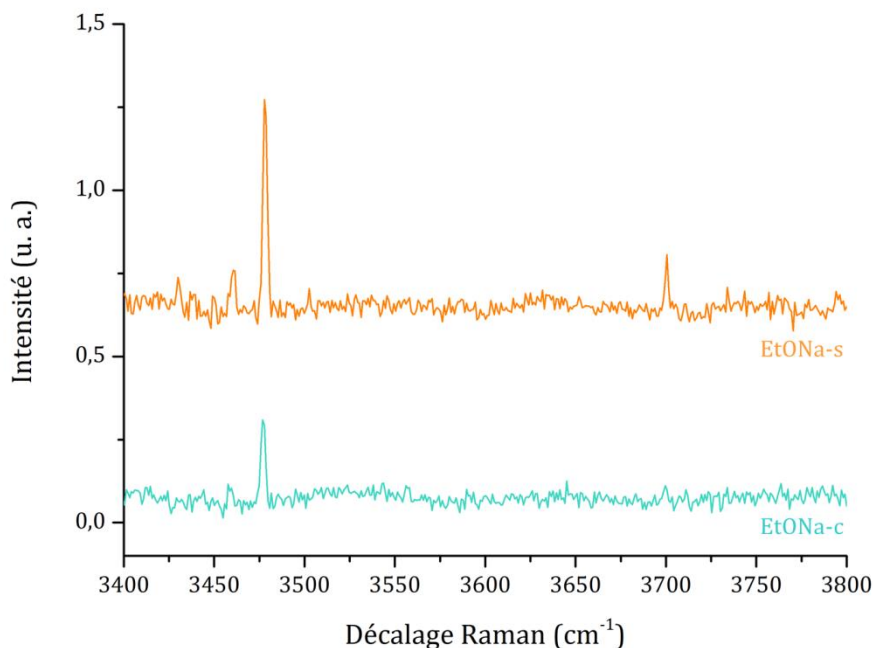


Figure III-5 : Spectres Raman ($\lambda = 633\text{ nm}$) normalisés de l'éthanolate de sodium commercial et de l'intermédiaire solvothérmal : zoom sur les hauts décalages.

Le zoom effectué sur cette région des spectres permet de mettre en évidence, pour le produit solvothérmal, trois bandes de vibration très étroites centrées sur 3460 cm^{-1} , 3480 cm^{-1} et 3700 cm^{-1} . Ces bandes sont également discernables pour le composé commercial, bien que beaucoup moins intenses, en particulier pour la bande la plus élevée en fréquence. Cette région des spectres semble donc particulièrement intéressante car elle pourrait permettre de différencier le produit solvothérmal du composé commercial en termes de contenu en éthanol ou en eau : son interprétation nécessite cependant des informations plus précises sur les bandes d'élongation O-H des alcools, mais également de l'eau.

1.2.2. Les bandes d'élongation O-H des alcools et de l'eau

1.2.2.1. Cas de l'eau

L'eau ne possède qu'une seule bande de vibration bien distincte : la bande d'élongation des liaisons O-H, centrée sur 3480 cm^{-1} pour l'eau liquide. Une autre bande, qui correspond à la vibration de déformation des liaisons, se situe vers 1600 cm^{-1} et possède une intensité très faible. La figure III-6 montre le spectre Raman de l'eau liquide.

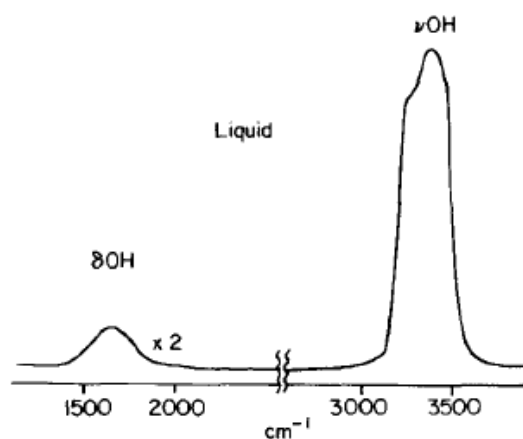


Figure III-6: Spectre Raman de l'eau liquide [6].

Sur la figure III-6, il est possible de voir que la bande d'élongation O-H est constituée de plusieurs composantes : ces différentes composantes sont dues aux liaisons hydrogène. La molécule d'eau, à l'état liquide, peut former des liaisons hydrogène avec jusqu'à quatre autres molécules d'eau. Différentes configurations, cependant, sont rencontrées [7], [8] :

- configuration DDAA : les deux liaisons O-H de la molécule sont à la fois donneuses et accepteuses de proton. C'est cette configuration qui permet la liaison d'une molécule d'eau avec quatre autres ;
- configurations DDA ou DAA : une liaison est donneuse et accepteuse de protons, l'autre donneuse ou accepteuse ;
- configuration DA : une liaison est donneuse, l'autre accepteuse.

Il existe d'autres configurations qui sont thermodynamiquement défavorables (D ou A uniquement, par exemple). Les configurations listées ci-dessus sont schématisées figure III-7.

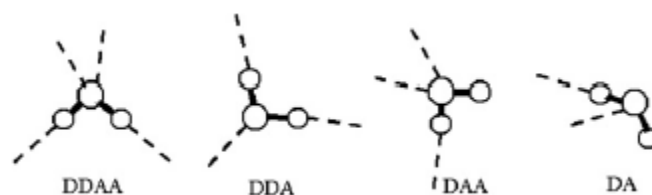


Figure III-7 : Les différentes configurations du réseau de liaisons hydrogène de l'eau liquide [7].

Il existe une dernière configuration, qui est appelée « free OH » : il s'agit d'un monomère qui ne s'engage dans aucune liaison hydrogène. Cette configuration est minoritaire à l'état liquide, dans lequel la majorité des molécules d'eau forment entre elles un réseau de liaisons hydrogène, la plupart dans la configuration DDAA [7]. Ces cinq configurations (celles qui sont représentées sur la figure III-7 ainsi que la configuration « free OH ») contribuent à la forme multi-composantes de la région correspondant à l'élongation de la liaison –OH du spectre Raman de l'eau [7], [8], comme l'indique la figure III-8.

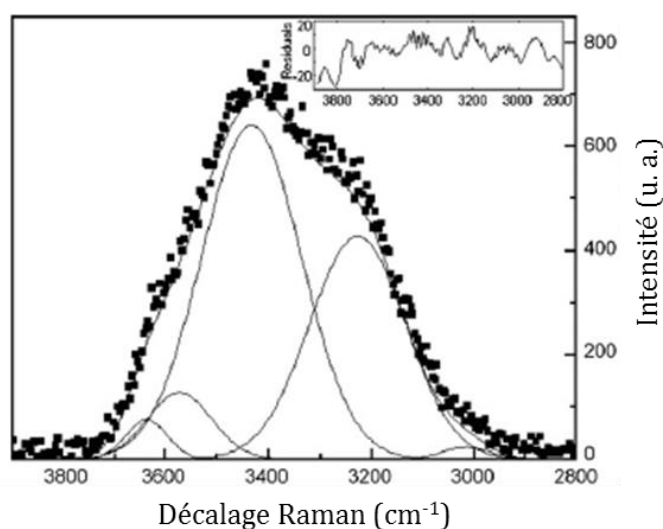


Figure III-8 : Déconvolution de la région du spectre Raman de l'eau correspondant à l'élongation de la liaison –OH (d'après [7]).

La bande « free OH » est la bande la plus haute en décalage Raman : son intensité est effectivement très faible dans le cas de l'eau liquide. Plusieurs facteurs influencent la position et l'intensité des différentes composantes de la liaison –OH, en relation directe avec l'évolution du réseau de liaisons hydrogène. L'élévation de température, par exemple, a pour effet de briser les liaisons hydrogène et favorise donc l'augmentation de l'intensité de la bande « free OH » par rapport aux autres. L'état physique de l'eau est aussi un facteur primordial : en phase vapeur, les molécules d'eau sont bien sûr beaucoup plus isolées les unes des autres qu'en phase liquide, et la bande

correspondant à l'eau sous forme de monomères devient prédominante [7], [8]. Le spectre Raman de l'eau en phase vapeur est présenté figure III-9.

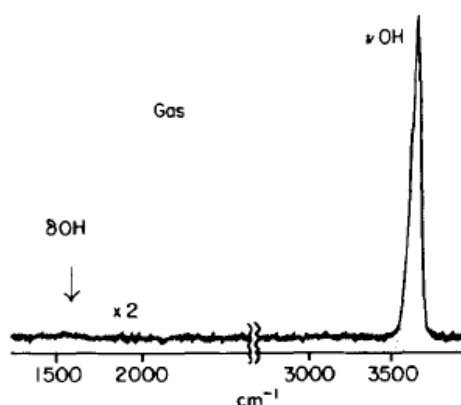


Figure III-9 : Spectre Raman de l'eau en phase vapeur [6].

En phase vapeur, le décalage complet de la bande de vibration vers les hautes fréquences traduit la prédominance de la composante « free OH » par rapport aux autres. D'autres effets influencent l'élongation des liaisons O-H : l'encombrement stérique, par exemple, tend à décaler les bandes vers les faibles fréquences [7]. La liaison hydrogène étant de caractère essentiellement électrostatique, la présence de composés ioniques, en accentuant le transfert de charge, provoque l'augmentation de l'intensité de la bande complète de vibration ainsi que son décalage vers les plus hautes fréquences [6].

1.2.2.2. Cas des alcools

Les alcools en phase liquide sont liés entre eux par un réseau de liaisons hydrogène considéré comme infini, de même que dans le cas de l'eau (figure III-10).

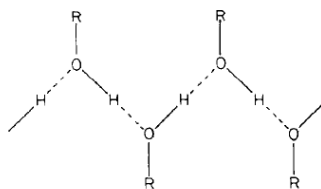


Figure III-10 : Réseau de liaisons hydrogène dans les alcools liquides [9].

Toujours de manière similaire au cas de l'eau, les liaisons hydrogène ont une grande influence sur la forme, l'intensité et la position de la bande d'élongation de la liaison O-H des alcools

[6]. Quatre types de configuration ont été définis dans le cas de liaisons entre les groupes hydroxyle – OH [10]:

- α OH : monomère d'alcool, ne participe pas à la formation de liaisons H, à relier avec la composante « free OH » de l'eau ;
- β OH : groupe accepteur de protons ;
- γ OH : groupe donneur de protons ;
- δ OH : groupe totalement impliqué dans une liaison H, à la fois donneur et accepteur.

Ces quatre types de groupes sont schématisés figure III-11 avec l'exemple du méthanol.

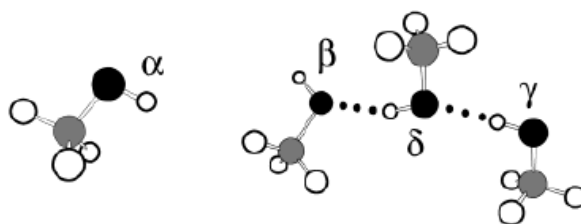


Figure III-11 : Schéma des quatre types de groupes hydroxyle rencontrés dans le réseau de liaisons hydrogène d'un alcool (ici le méthanol). Les atomes de carbone sont en gris, les atomes d'oxygène en noir et les atomes d'hydrogène en blanc [10].

Ces quatre types de groupements –OH contribuent à la bande de vibration $\nu(\text{O-H})$ en spectroscopie Raman. A l'état liquide, les monomères sont minoritaires mais la composante « free OH » peut tout de même être observée, comme le montre la figure III-12 avec les spectres Raman de trois alcools différents, liquides à température ambiante [11].

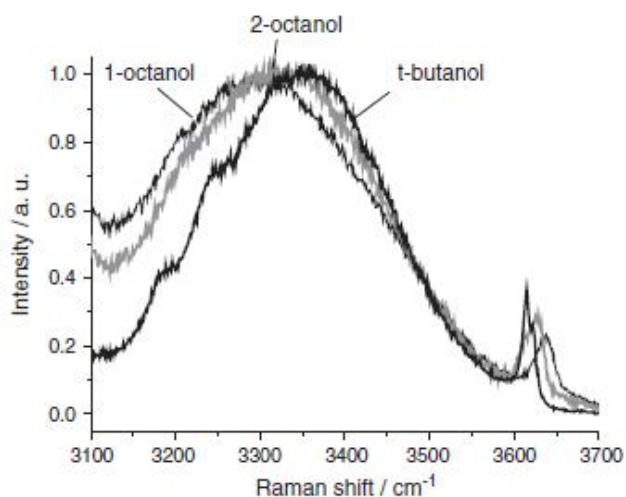


Figure III-12 : Spectres Raman du 1-octanol, du 2-octanol et du t-butanol [11].

La bande « free $\nu(\text{O-H})$ » est située après 3600 cm^{-1} pour les trois alcools. Elle est beaucoup plus éloignée en fréquence des autres composantes que dans le cas de l'eau.

La température, l'état de l'alcool, l'encombrement stérique et la présence de composés ioniques produit exactement les mêmes effets sur la région d'élongation -OH des alcools que sur celle de l'eau. L'augmentation de la température conduit à une augmentation de la composante « free OH » [11] : l'augmentation de la pression a quant à elle un effet contraire [12]. Les alcools en phase vapeur et supercritique se trouvent essentiellement sous forme de monomères et de petits agrégats de quelques molécules [13], [14], [12] : la figure III-13 montre une comparaison des spectres Raman dans la région $\nu(\text{O-H})$ de l'éthanol liquide et de l'éthanol supercritique.

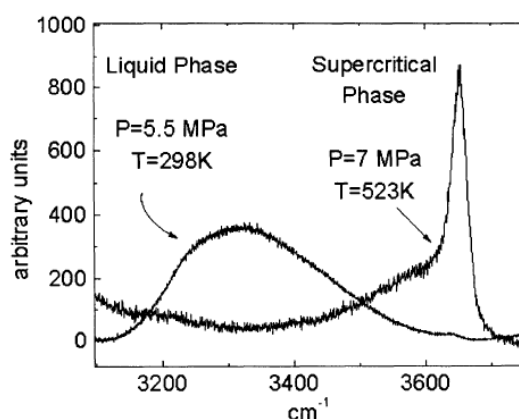


Figure III-13 : Spectres Raman de l'éthanol liquide et de l'éthanol supercritique [12].

Le spectre de l'éthanol liquide fait apparaître la bande $\nu(\text{O-H})$ comprenant les contributions des groupements hydroxyle liés par liaisons H, ainsi que la composante « free OH » d'intensité très faible. Dans le cas de l'éthanol supercritique, le premier signal disparaît complètement et le spectre présente uniquement la bande « free $\nu(\text{O-H})$ », intense et bien définie. L'encombrement stérique du groupe -OH , enfin, réduit le degré de liaisons hydrogène et augmente donc l'intensité de la bande « free $\nu(\text{O-H})$ » tout en la décalant vers les basses fréquences : c'est ce qui peut être observé sur la figure III-12. L'effet de la présence de composés ioniques est identique au cas de l'eau [6].

1.2.3. Retour sur les spectres Raman des alkoxydes de sodium

Les bandes de vibration très fines observées pour l'éthanolate de sodium commercial et le composé solvothérmal sur la figure III-5 pourraient ainsi correspondre à certaines composantes des régions spectrales d'élongation des liaisons -OH de l'éthanol et de l'eau. Il reste difficile d'attribuer précisément chacune des bandes observées : les espèces liquides ne sont pas pures et sont en contact avec un solide, et surtout, les bandes correspondant à l'eau ou à l'éthanol ne peuvent être distinguées les unes des autres. Une attribution possible des bandes est proposée figure III-14.

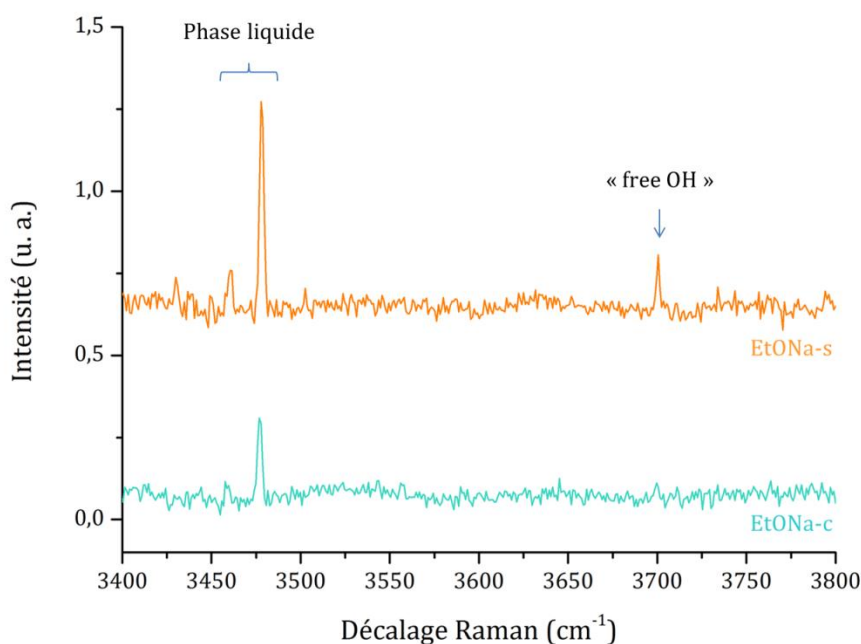


Figure III-14 : Attribution des bandes de vibration observées sur les régions des hauts décalages des spectres Raman ($\lambda = 633$ nm) normalisés de l'éthanolate de sodium commercial et de l'intermédiaire solvothermal.

Les deux premières bandes, situées entre 3450 et 3500 cm^{-1} , peuvent correspondre à de l'eau ou de l'éthanol en phase liquide, donc assemblés en un réseau formant un certain degré de liaisons hydrogène entre les différentes molécules. Les bandes sont très étroites en comparaison avec celles qui sont habituellement observées pour de l'éthanol ou de l'eau en phase liquide (figures III-6 et III-12) : cette évolution de leur forme correspond potentiellement au fait que dans le cas du composé solvothermal ou de l'éthanolate de sodium commercial, les molécules se situent dans une matrice solide et ne se trouvent pas à l'état liquide pur. Enfin, la bande située vers 3700 cm^{-1} peut être reliée, pour l'eau ou pour l'éthanol, à une contribution de type « free OH » où les molécules sont principalement à l'état monomérique et très isolées les unes des autres.

Dans le cas de l'éthanolate de sodium commercial, la présence d'éthanol et/ou d'eau s'explique par une pollution du composé, due à l'atmosphère du sac à gants qui n'est pas parfaitement exempte d'air. Cette même contamination s'applique au composé solvothermal ; cependant, alors que les deux produits ont été manipulés sous la même atmosphère et conditionnés de la même façon, il paraît clair, à partir de l'observation de l'intensité des bandes attribuées à l'eau et/ou à l'éthanol en phase liquide, que le composé solvothermal contient une plus grande proportion de l'une au moins de ces deux espèces. Par ailleurs, le spectre Raman du composé solvothermal fait apparaître une bande « free -OH » nette, alors que celle-ci est à peine discernable pour le produit

commercial. Celle-ci pourrait spécifiquement trouver son origine dans la réaction solvothermale : l'éthanol et éventuellement l'eau, à l'état quasi-supercritique pendant la réaction donc à l'état principalement monomérique, se piègent dans la structure de l'éthanolate de sodium lors de sa formation et demeurent à l'intérieur.

Il est également intéressant de se pencher sur la stabilité des deux composés lors de la mesure, c'est-à-dire lors de leur exposition à un faisceau laser et donc à un potentiel échauffement local. La figure III-15 présente la région hautes fréquences de deux spectres successifs enregistrés sur chaque composé : le spectre 1 correspond au premier ayant été mesuré et qui est tracé sur les figures III-4 et III-5, et le spectre 2 est enregistré 1h30 plus tard (durée égale à l'enregistrement). Tous les spectres sont normalisés par rapport à l'intensité de la bande de vibration d'élongation C-C.

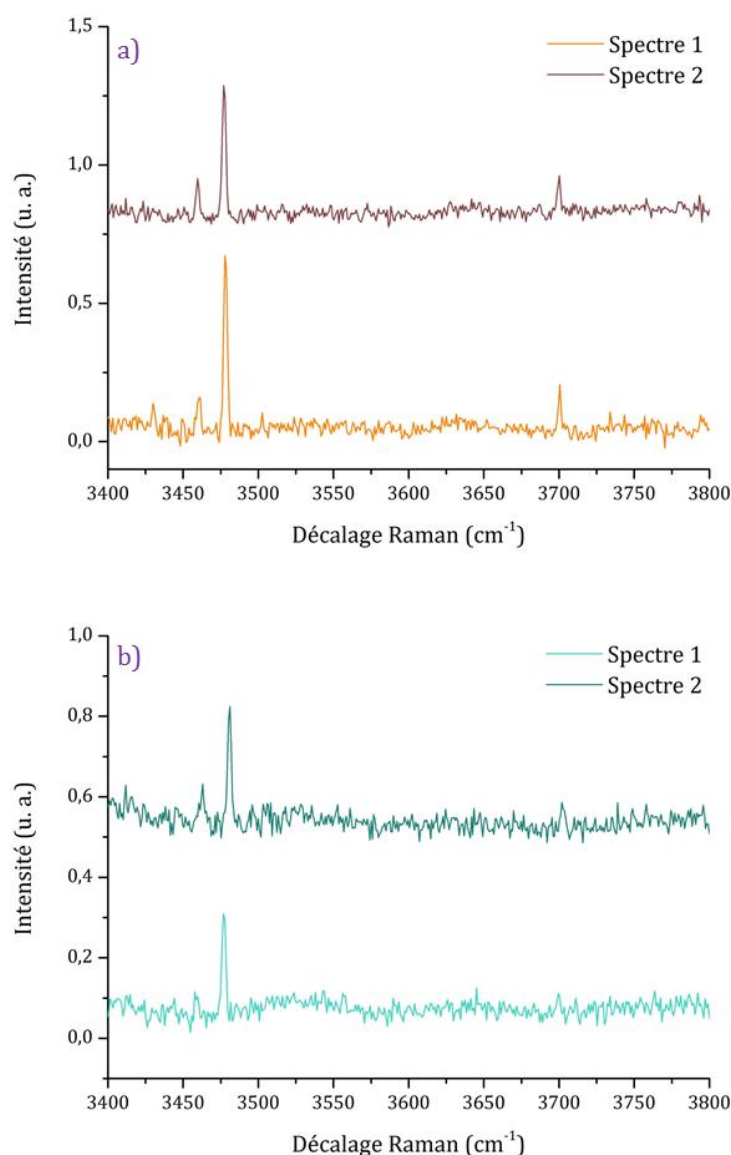


Figure III-15 : Région hautes fréquences de spectres successifs enregistrés sur (a) le produit solvothermal (b) l'éthanolate de sodium commercial.

Les deux spectres relatifs à l'éthanolate de sodium commercial sont quasiment similaires, si ce n'est une légère augmentation de la première bande de vibration. Pour le composé solvothermal, une diminution des trois bandes est observée pour le second spectre : cette diminution peut s'expliquer par une légère dégradation de la structure du composé qui laisse alors s'échapper à la fois les espèces en phase liquide et les espèces en phase monomérique. Cette différence de comportement laisse d'une part présager une différence de stabilité entre les deux composés, et d'autre part conforte l'hypothèse d'une structure plus riche en éthanol et en eau pour le composé solvothermal. Une étude de la décomposition thermique des composés commercial et solvothermal pourrait apporter davantage d'informations concernant ces deux points et fait l'objet de la partie suivante.

2. Etude de la décomposition thermique

L'étude de la décomposition thermique du composé solvothermal s'effectue dans des conditions voisines de celles de la pyrolyse sous azote, afin d'apporter une aide à la compréhension des procédés opérant durant cette étape de l'élaboration des mousses graphéniques. Par ailleurs, l'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse indique, dans la littérature, que le produit solvothermal dégage, lors de sa décomposition, de l'alcool précurseur et de l'eau. Or, l'éthanolate de sodium peut également dégager ces espèces, celles-ci pouvant provenir d'une petite contamination par l'air ambiant : elles ont été détectées dans la partie précédente grâce à la spectroscopie Raman. Il est donc important d'étudier la décomposition thermique de l'éthanolate de sodium en comparaison avec celle du composé solvothermal, afin de déterminer si le dégagement d'alcool et d'eau de ce dernier peut être attribué au piégeage de ces espèces, ou bien simplement à une légère dégradation du produit.

2.1. Rappel de l'état de l'art

L'étude de la décomposition thermique de l'éthanolate de sodium sous atmosphère inerte menée par Chandran *et al.*, montre qu'il se décompose aux alentours de 300°C avec un dégagement d'hydrocarbures gazeux [15].

Dans le cadre de la synthèse de mousses graphéniques, le produit solvothermal est étudié par Choucair *et al.* [1] et plus en détail par Cui *et al.* [2], par analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte couplée à la spectrométrie de masse. Les résultats obtenus par Cui *et al.* sur les composés issus de réactions solvothermales propanol-hydroxyde de sodium et éthanol-hydroxyde de sodium sont restitués sur la figure III-16.

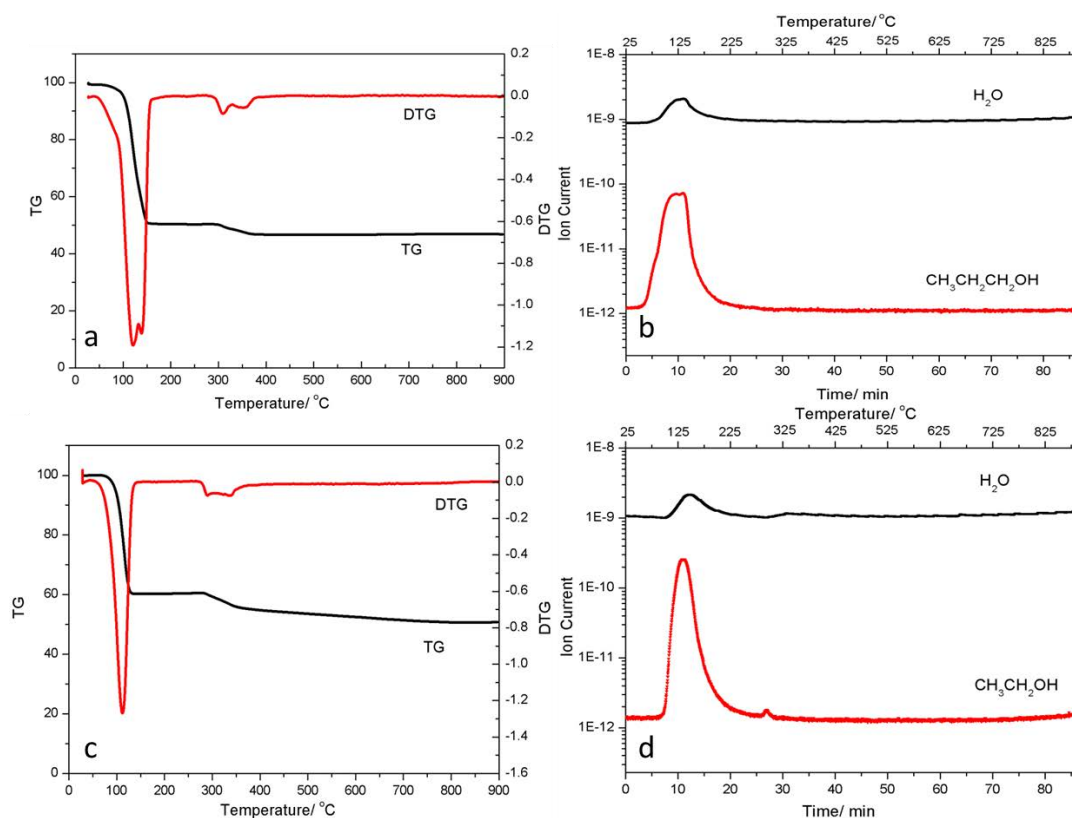


Figure III-16 : Courbes TG et dTG de l'intermédiaire solvothérmal propanol-NaOH (a) et spectres de masse correspondants à l'eau et au propanol (b) ; courbes TG et dTG de l'intermédiaire solvothérmal éthanol-NaOH (c) et spectres de masse correspondants à l'eau et à l'éthanol (d). Référence : [2], Supporting information.

Pour les deux alcools employés, le composé solvothérmal se décompose aux alentours de 100°C. Il s'ensuit une perte de masse d'environ 50%. Le suivi des canaux correspondants à l'eau et à l'alcool précurseur montre, dans chacun des deux cas, un fort dégagement de ces deux espèces lors du chauffage du composé. Ainsi, les auteurs indiquent que la décomposition de l'intermédiaire solvothérmal résulte de la volatilisation de l'eau et de l'alcool précurseur piégé à l'intérieur de la structure et que la perte de masse résultante, de l'ordre de 50%, confirme l'hypothèse d'un intermédiaire solvothérmal riche en alcool. Il est également important de noter que seuls les signaux de spectrométrie de masse relatifs à l'eau et aux alcools précurseurs semblent avoir été étudiés. Les travaux de Choucair et *al.*, quant à eux, reportent des résultats similaires en indiquant que l'intermédiaire solvothérmal est composé de 30% d'éthanol en masse, sans cependant montrer aucune donnée. Ils indiquent également un dégagement d'eau.

2.2. Analyse en mode balayage et choix des canaux

La spectrométrie de masse en mode balayage permet, d'une part, d'obtenir un aperçu général des différents gaz émis lors de la décomposition d'un solide, d'autre part de déterminer quels sont les canaux à analyser plus précisément par la suite en mode MID (Mass Ion Detection). La décomposition thermique (jusqu'à 900°C et avec une rampe de chauffage de 20°C.min⁻¹) sous hélium de l'éthanolate de sodium commercial a donc d'abord été suivie par spectrométrie de masse en mode scan. La détermination de la nature possible des espèces dégagées en fonction des fragments m/z observés s'effectue à partir des spectres de la base de données NIST.

Les gaz émis lors de la décomposition de l'éthanolate de sodium sont donc :

- des hydrocarbures, préférentiellement à chaîne courte : canaux $m/z = 12, 13, 14, 15, 26, 27, 28, 29, 30, 39, 41, 42, 43, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 63, 65, 67, 69, 70, 71, 72, 77, 78$;
- le canal $m/z = 28$ peut correspondre à un fragment hydrocarbure $C_2H_4^+$, mais également à du diazote et à du monoxyde de carbone. Chandran *et al.*, à l'aide d'une analyse par spectroscopie infrarouge, attribuent le canal 28 au fragment hydrocarbure uniquement et concluent que l'éthanolate de sodium ne produit pas de CO lors de sa décomposition [15]. Il sera considéré que tel est le cas ici également. La présence de diazote due à une contamination par l'air n'est pas à exclure ;
- de l'eau (pic principal $m/z = 18$) et de l'éthanol (pic principal $m/z = 31$), ceux-ci provenant de l'exposition à l'air du composé lors de l'introduction dans la thermobalance. L'eau s'adsorbe sur l'éthanolate de sodium et provoque une réaction d'hydrolyse qui génère de l'éthanol ;
- de l'oxygène (pic principal $m/z = 32$) : a priori il ne provient pas de la décomposition du composé mais davantage d'une contamination par l'air ;
- du dioxyde de carbone (pic principal $m/z = 44$) : il n'est pas mentionné non plus comme produit de décomposition de l'éthanolate de sodium. Par ailleurs, le canal 44 peut également correspondre à l'éthanol, et il faut également noter que de l'oxygène est dégagé en présence de carbone solide que forme l'éthanolate de sodium lors de sa décomposition, ce qui peut générer une oxydation en CO_2 supplémentaire.

Les résultats obtenus sont donc en bon accord avec ceux de Chandran *et al.* qui mentionnent également, lors de la décomposition thermique de l'éthanolate de sodium, un dégagement d'hydrocarbures et une légère désorption d'eau et d'éthanol causée par l'exposition à l'air du composé [15]. Il sera considéré que le produit solvothérmal, étant constitué d'éthanolate de sodium, dégage les mêmes gaz lors de sa décomposition thermique.

Les canaux analysés plus précisément par la suite seront donc :

- $m/z = 18$: eau, fragment H_2O^+ ;
- $m/z = 31$: éthanol, fragment CH_2OH^+ ;
- $m/z = 28, 56, 70, 78$: hydrocarbures variés, fragments $C_2H_4^+$, $C_4H_8^+$, $C_5H_{10}^+$, $C_6H_6^+$.

2.3. Thermogrammes et analyse par canaux

Des analyses avec des rampes de chauffage de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ont été effectuées sur le produit solvothérmal et l'éthanolate de sodium commercial. Seuls les résultats obtenus avec une rampe de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sont présentés ici : il s'agit des conditions se rapprochant le plus de celles de la pyrolyse sous azote.

Les thermogrammes et thermogrammes différentiels des deux composés, ainsi que les évolutions des courants ioniques relatifs aux fragments sélectionnés dans la partie précédente sont rassemblés figure III-17. Pour une comparaison plus rigoureuse, les courants ioniques sont rapportés à la masse d'échantillon introduite dans la thermobalance.

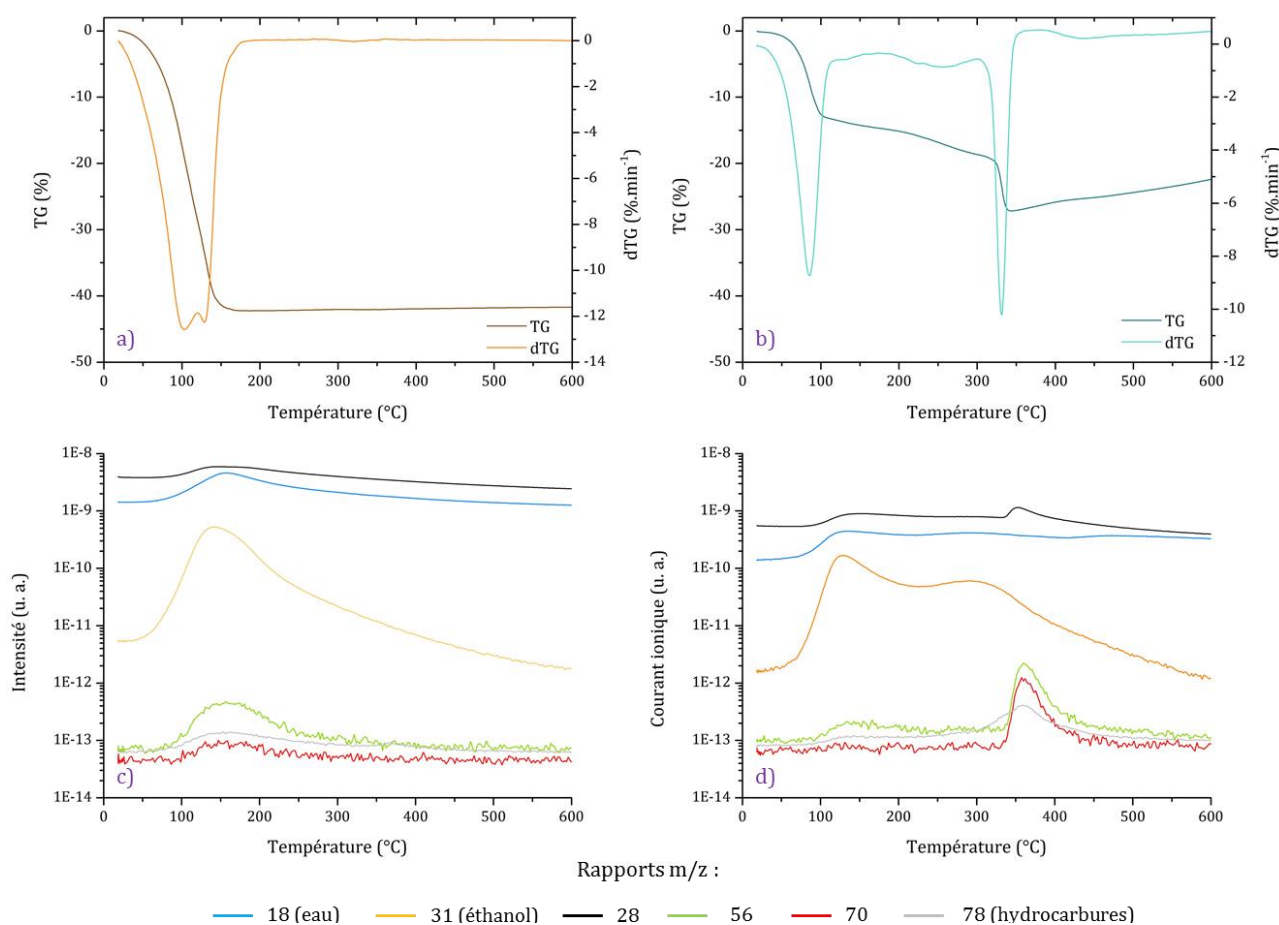


Figure III-17 : Courbes TG et dTG (hélium, 20°C.min⁻¹) de l'intermédiaire solvothérmal (a) et de l'éthanolate commercial (b), évolution correspondante des courants ioniques relatifs aux fragments m/z = 18, 28, 31, 56, 70, 78 pour l'intermédiaire solvothérmal (c) et pour l'éthanolate de sodium commercial (d).

Les courbes d'analyse thermique correspondant à l'éthanolate de sodium commercial présentent une première perte de masse de 13% située un peu avant 100°C, puis une seconde perte de 14% aux alentours de 300°C. La perte de masse vers 300°C correspond à la température de décomposition de l'éthanolate de sodium relevée dans la littérature par Chandran *et al.* [15] : elle s'accompagne, tout comme dans leurs travaux, d'un dégagement d'hydrocarbures. La première perte de masse, quant à elle, s'effectue avec un très léger dégagement d'hydrocarbures, mais également d'éthanol et d'eau.

Le produit solvothérmal, quant à lui, se décompose complètement vers 100°C avec une perte de masse d'environ 40% : le thermogramme est très similaire à ceux obtenus par Cui *et al.* (figure III-16). Cette perte de masse correspond à un dégagement d'eau, d'éthanol et d'hydrocarbures.

L'eau et l'éthanol sont les deux produits de décomposition du produit solvothérmal indiqués dans la littérature, et sont donc particulièrement intéressants à étudier et à comparer. L'éthanolate de sodium, lors de sa décomposition, ne produit a priori ni d'eau ni d'éthanol : Chandran *et al.* observent uniquement une désorption d'eau en début d'analyse qui provient de l'introduction du produit dans la thermobalance [15]. Dans le cas de l'éthanolate de sodium commercial, le dégagement d'eau et d'éthanol est donc attribué à la pollution du composé par l'air, inévitable pour une telle mesure. Le composé solvothérmal subit également ce type de contamination, avec toutefois des dégagements d'eau et d'éthanol beaucoup plus importants que dans le cas du composé commercial, ne pouvant a priori pas être uniquement attribués à un phénomène de pollution. Un calcul de l'aire sous les courbes indique que, pour l'éthanol, le dégagement est deux fois plus important pour l'intermédiaire solvothérmal que pour le composé commercial, et six fois plus important pour l'eau. Ces observations sont donc en accord avec les données relevées dans la littérature, qui indiquent elles aussi un dégagement d'eau et d'éthanol lors de la décomposition thermique du composé solvothérmal, et vont dans le même sens que les résultats de spectroscopie Raman.

En plus de cette différence relative au contenu en éthanol et en eau, le produit solvothérmal ne possède pas la même stabilité thermique que le composé commercial. L'étude des dégagements d'hydrocarbures permet d'apporter quelques réponses. Pour les deux composés, la première perte de masse située aux alentours de 100°C s'accompagne d'une perte d'éthanol, d'eau et d'hydrocarbures, beaucoup plus importante dans le cas du composé solvothérmal. Ensuite, vers 300°C, seul le composé commercial donne lieu à une seconde perte de masse et à un dégagement d'hydrocarbures, mais pas d'eau ni d'éthanol.

Il semblerait alors que ce soit la présence d'éthanol et d'eau qui provoque la décomposition de l'éthanolate de sodium en hydrocarbures. Le composé commercial, légèrement pollué par l'éthanol et l'eau, commence à se dégrader vers 100°C, lorsque ces deux espèces se volatilisent, ce qui conduit à une petite perte en hydrocarbures (cette dégradation n'est pas observée par Chandran *et al.* [15] : cela peut s'expliquer par le fait que dans leur étude, l'éthanolate de sodium est pressé sous forme de pastilles pour l'analyse, ce qui peut diminuer une éventuelle dégradation par des espèces adsorbées par rapport à une poudre libre). Vers 300°C, la seconde perte de masse s'effectue uniquement avec un dégagement d'hydrocarbures, conformément à ce qui est observé par Chandran *et al.* [15]. Dans le cas du produit solvothérmal, beaucoup plus riche en éthanol et en eau, tout le composé se dégrade vers 100°C. La vaporisation de l'éthanol et de l'eau provoquerait alors la décomposition prématurée de l'éthanolate de sodium, comme le laissait déjà envisager la littérature.

Il est intéressant de remarquer que, sur les courbes obtenues par Cui *et al.*, le produit solvothérmal se décompose majoritairement aux alentours de 100°C (figure III-16), en bon accord avec les résultats obtenus dans ces travaux, et qu'une autre perte de masse, très légère, a lieu vers 300°C. Cette petite perte de masse correspond certainement à de l'éthanolate de sodium « classique » obtenu comme produit secondaire de la réaction solvothérmale. Aucun dégagement d'eau ou d'éthanol n'accompagne cette seconde décomposition.

Ces observations rejoignent les hypothèses formulées dans la littérature, selon lesquelles l'éthanol présent dans la structure du composé solvothérmal constitue des points d'ignition qui provoquent, lors de l'élévation de température appliquée lors du traitement thermique, sa décomposition et sa transformation en matériau carboné.

Il serait intéressant, tout comme dans la littérature, de proposer un pourcentage massique d'eau et d'éthanol contenu dans le composé solvothérmal : Choucair *et al.* indiquent une valeur d'environ 30%, Cui *et al.* de 50%. Cependant, cette valeur est déduite de la perte de masse totale observée lors de la décomposition du produit solvothérmal, sans tenir compte des autres dégagements gazeux générés par la décomposition de l'éthanolate de sodium. Cela revient à considérer la décomposition du produit solvothérmal comme une simple désorption d'eau et d'éthanol, et non comme une réaction chimique. En tenant compte de la décomposition de l'éthanolate de sodium en lui-même, il devient alors compliqué de proposer une teneur en eau et éthanol pour le composé solvothérmal car la spectrométrie de masse telle qu'elle a été effectuée ici ne permet pas d'obtenir d'informations quantitatives relatives à chaque gaz émis. La comparaison des signaux correspondant aux principaux gaz dégagés lors de la décomposition des deux produits permet néanmoins d'avancer une teneur d'environ 10% en masse en eau et en éthanol pour l'intermédiaire solvothérmal. Cette valeur est nettement inférieure à celles de la littérature, mais suffit cependant pour provoquer d'importantes modifications dans le mode de décomposition thermique de l'intermédiaire solvothérmal par rapport au composé commercial.

3. Vers la proposition d'un mécanisme de formation

3.1. Propriétés de l'éthanol supercritique

La forte modification des propriétés d'un solvant supercritique ou quasi-supercritique fait la spécificité des réactions solvothermales : le milieu réactionnel particulier que génèrent les conditions de température et de pression relatives à ce type de réactions permet l'obtention de structures bien spécifiques. Les coordonnées du point critique de l'éthanol sont $T_c = 241^\circ\text{C}$ et $P_c = 61$ bar.

Le changement du réseau de liaisons hydrogène des alcools supercritiques a déjà été évoqué dans le paragraphe sur la spectroscopie Raman : l'éthanol, pendant la réaction solvothermale, se trouve majoritairement sous la forme d'agrégats de quelques molécules et de monomères. Une augmentation de la température détériore le réseau de liaisons hydrogène, alors qu'une augmentation de la pression tend à le maintenir [14] : l'influence de la pression reste assez faible, et des spectres Raman réalisés sur l'éthanol à haute température et haute pression montre une bande « free OH » très marquée qui montre que c'est surtout la température qui influence le réseau de liaisons hydrogène des alcools [8].

La constante diélectrique des solvants peut également être fortement modifiée et diminue notamment avec la température [16]. Tout comme les liaisons hydrogène, la polarisabilité varie peu en fonction de la pression, en particulier une fois la pression supercritique dépassée. L'éthanol supercritique ou quasi-supercritique est donc un solvant quasiment apolaire [14].

3.2. Mécanisme possible de formation de l'intermédiaire solvothérmal

L'aperçu de l'évolution de diverses propriétés de l'éthanol quasi-supercritique permet de proposer un mécanisme de formation pour l'intermédiaire solvothérmal.

Lors de la préparation de la réaction solvothermale, un léger bullage observé dès que l'éthanol est versé sur le sodium dans l'autoclave correspond à la production de dihydrogène et indique que la réaction (III-1) a déjà commencé. Ensuite, lorsque la contrepression de 100 bar d'azote est introduite dans le réacteur, la pression interne dépasse la pression critique de l'éthanol. Cette augmentation de pression maintient le réseau de liaisons hydrogène de l'éthanol. Enfin, lorsque le réacteur est chauffé, la pression augmente encore, mais la température atteint une valeur proche de la température critique de l'éthanol. Dans de telles conditions, il existe moins de liaisons hydrogène

entre les molécules d'éthanol, qui forment alors des agglomérats plutôt qu'un réseau moléculaire proprement dit. L'éthanol est également quasiment apolaire, ce qui rend plus difficile sa réduction par le sodium. L'éthanolate de sodium se forme donc progressivement autour des agglomérats d'éthanol, ce qui pourrait expliquer la présence supplémentaire d'éthanol dans l'intermédiaire solvothérmal. Le piégeage d'éthanol peut également expliquer la présence d'un peu d'hydrure de sodium NaH mis en évidence par diffraction des rayons X (figure III-2) : l'éthanol piégé qui n'a pas réagi laisse du sodium liquide en excès, qui réagit avec le dihydrogène pour former ce sous-produit. L'eau, qui peut être présente dans le milieu réactionnel suite à l'introduction d'un peu d'hydroxyde de sodium, voit ses propriétés évoluer de la même façon que l'éthanol lorsque la température et la pression augmentent [17]. La diminution de la constante diélectrique de l'eau défavorise sa réaction sur le sodium et, tout comme l'éthanol, elle se trouve sous forme d'agglomérats qui peuvent être piégés avec l'éthanol dans une matrice d'éthanolate de sodium.

4. Conclusion

L'éthanolate de sodium est un composé assez difficile à caractériser en raison de sa sensibilité à l'air. A plus forte raison, le composé solvothérmal est relativement instable thermiquement. Malgré ces contraintes, une étude comparative a été menée pour la première fois entre le composé solvothérmal et de l'éthanolate de sodium commercial. La diffraction des rayons X a permis de confirmer que le composé solvothérmal était bien de l'éthanolate de sodium, avant d'examiner plus précisément les différences éventuelles entre ce produit et son homologue commercial. La spectroscopie Raman, qui tout comme la diffraction des rayons X ne comporte pas l'inconvénient de l'exposition des échantillons à l'air, indique la présence d'éthanol et/ou d'eau supplémentaires dans le composé solvothérmal. Ces observations sont confirmées par une étude de la décomposition thermique de ces deux produits sous atmosphère inerte, couplée à la spectrométrie de masse, en utilisant une rampe de chauffage la plus proche possible de celle qui est mise en œuvre lors de la pyrolyse. Les thermogrammes ainsi que les spectres de masse indiquent que le composé solvothérmal est plus riche en éthanol et en eau que l'éthanolate de sodium commercial. Toutefois, contrairement aux études de Choucair *et al.* et Cui *et al.*, la quantité d'hydrocarbures gazeux dégagés par la décomposition du produit solvothérmal est prise en compte. Cela permet d'estimer la teneur en éthanol et en eau de l'intermédiaire à environ 10%, une teneur relativement faible mais qui provoque d'importantes modifications de la stabilité thermique par rapport à celle de l'éthanolate de sodium

élaboré en conditions classiques. Cette différence de structure provient de l'état quasi-supercritique de l'éthanol lors de la réaction solvothérmale. L'étude de ses propriétés a permis de formuler un mécanisme de formation d'une structure d'éthanolate de sodium riche en éthanol et en eau.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] M. Choucair, P. Thodaron, A. Stride, *Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication*, Nature Nanotechnology 4 (1) 30-33 (2009).
- [2] H. Cui, J. Zheng, P. Yang *et al.*, *Understanding the formation mechanism of graphene frameworks synthesized by solvothermal and rapid pyrolytic processes based on an alcohol-sodium hydroxide system*, ACS Applied Materials and Interfaces 7 (21) 11230-8 (2015).
- [3] K. Chandran, R. Nithya, K. Sankaran *et al.*, *Synthesis and characterization of sodium alkoxides*, Bulletin of Materials Science 29 (2) 173-9 (2006).
- [4] T. Shimanouchi, *Tables of molecular vibrational frequencies consolidated Volume I*, National Bureau of Standards (1972).
- [5] A. Yu, K. Lin, X. Zhou *et al.*, *New C-H stretching vibrational spectral features in the Raman spectra of gaseous and liquid ethanol*, Journal of Physical Chemistry C 111 (25) 8971-8 (2007).
- [6] N. Abe, M. Ito, *Effects of hydrogen bonding on the Raman intensities of methanol, ethanol and water*, Journal of Raman spectroscopy 7 (3) 161-7 (1978).
- [7] Q. Sun, *The Raman OH stretching bands of liquid water*, Vibrational Spectroscopy 51 (2) 213-7 (2009).
- [8] D. M. Carey, G. M. Korenowski, *Measurement of the Raman spectrum of liquid water*, Journal of Chemical Physics 108 (7) 2669-75 (1998).
- [9] H. G. M. Edwards, D. W. Farwell, A. Jones, *A quantitative Raman spectroscopic investigation of hydrogen-bonding in ethanol and ethanol-d1*, Spectrochimica Acta 45 (11) 1165-1171 (1989).
- [10] K. J. Gaffney, I. R. Piletic, M. D. Fayer, *Hydrogen bond breaking and reformation in alcohol oligomers following vibrational relaxation of a non-hydrogen-bond donating hydroxyl stretch*, Journal of Physical Chemistry A 106 (41) 9428-35 (2002).
- [11] F. Palombo, M. Paolantoni, P. Sassi *et al.*, *Spectroscopic studies of the "free" OH stretching bands in liquid alcohols*, Journal of Molecular Liquids 125 139-46 (2006).
- [12] P. Lalanne, T. Tassaing, Y. Danten *et al.*, *Raman and infrared studies of hydrogen-bonding in supercritical ethanol*, Journal of Molecular Liquids 98-99 201-212 (2002).
- [13] M. M. Hoffmann, M. S. Conradi, *Are there hydrogen bonds in supercritical methanol and ethanol ?* Journal of Physical Chemistry B 102 (1) 263-71 (1998).
- [14] J. Lu, E. C. Boughner, C. L. Liotta *et al.*, *Nearcritical and supercritical ethanol as a benign solvent: polarity and hydrogen-bonding*, Fluid Phase Equilibria 198 (1) 37-49 (2002).
- [15] K. Chandran, M. Kamruddin, P. K. Ajikumar *et al.*, *Kinetics of thermal decomposition of sodium methoxide and ethoxide*, Journal of Nuclear Materials 358 (2-3) 111-28 (2006).
- [16] W. Dannhauser, L. W. Bahe, *Dielectric constant of hydrogen-bonded liquids. III. Superheated alcohols*, The Journal of Chemical Physics 40 3058-66 (1964).
- [17] H. Weingärtner, E. U. Franck, *Supercritical water as a solvent*, Angewandte Chemie international edition 44 (18) 2672-92 (2005).

Chapitre IV : Etude de la pyrolyse sous azote

Dans le but de préparer des mousses graphéniques présentant notamment une bonne qualité structurale de leurs parois, le produit solvothérmal étudié dans le chapitre précédent est soumis à un traitement thermique dont les paramètres vont être étudiés et optimisés.

Il a été choisi d'effectuer un traitement thermique en une seule étape, consistant en une pyrolyse sous flux d'azote de $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Contrairement aux traitements thermiques en deux étapes (combustion puis recuit) généralement reportés dans la littérature (voir chapitre I), la pyrolyse sous azote doit permettre d'effectuer des traitements plus longs, pendant lesquels la matière s'ordonne de manière plus importante par diffusion des atomes de carbone. Elle peut par ailleurs éviter l'emploi d'une deuxième étape de traitement sous atmosphère inerte, si la qualité structurale des échantillons ainsi obtenus est suffisante.

Les mousses graphéniques sont caractérisées à l'aide de techniques variées et complémentaires. L'étude de l'influence des paramètres de la pyrolyse, menée dans la première partie, permet de déterminer les conditions de traitement optimales, puis dans un deuxième temps, de s'intéresser aux mécanismes opérant durant la pyrolyse. L'examen du rôle des sous-produits de la décomposition de l'éthanolate de sodium, ainsi que la comparaison de la pyrolyse d'éthanolate de sodium commercial et solvothérmal, seront reliés aux résultats de la première partie afin d'apporter une meilleure compréhension des phénomènes se déroulant pendant la pyrolyse.

1. Influence des paramètres de la pyrolyse

Pour la pyrolyse, deux paramètres essentiels se dégagent nettement : la température et la durée. L'ensemble des conditions de pyrolyse mises en œuvre au cours de ces travaux est reporté dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Conditions de température et de durée de pyrolyse.

Température (°C)	800	825	850	875	900
Durée (h)	4 – 8 – 24	4 – 8 – 24	4 – 8 – 24	4	4

La gamme de températures de pyrolyse est relativement étroite : en effet, la réalisation de pyrolyses à des températures inférieures à 800°C conduit à l'obtention de structures carbonées très désordonnées. Une pyrolyse à 750°C pendant 4 h a été effectuée pour le vérifier. Le choix de ne pas effectuer de pyrolyses à des températures supérieures à 900°C sera justifié par la suite.

Dans tous les cas, les échantillons pyrolysés et lavés se présentent sous la forme d'une poudre noire très fine, comme le montre la figure IV-1.

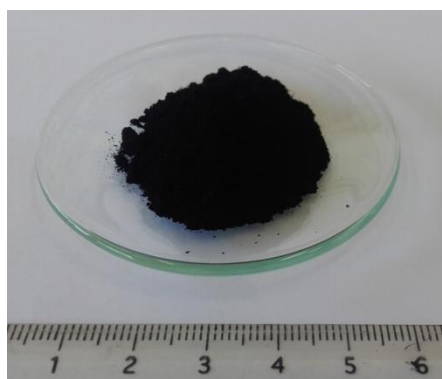


Figure IV-1 : Photographie de l'échantillon pyrolysé à 825°C pendant 4 h.

L'une des premières observations permettant de rendre compte de l'influence de ces paramètres sur les matériaux obtenus est celle de la variation de quantité d'échantillon final obtenu. Dans la suite du manuscrit, le rendement final sera défini comme suit :

$$r_f = \frac{\text{masse finale d'échantillon (après lavage et séchage)}}{\text{masse d'intermédiaire solvothermal}}$$

La figure IV-2 donne l'évolution du rendement final en fonction de la température et de la durée de pyrolyse.

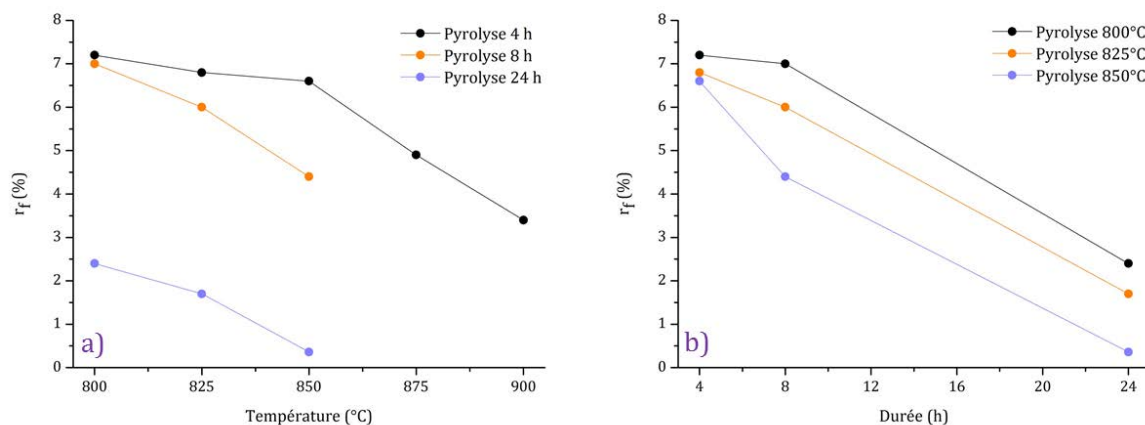


Figure IV-2 : Rendement final (a) en fonction de la température de pyrolyse (b) en fonction de la durée de pyrolyse.

Le rendement final dépend fortement de la température et de la durée de pyrolyse : la quantité d'échantillon finale varie, selon les conditions, de 350 mg à 20 mg (pour une masse initiale de 5,0 g d'intermédiaire solvothérmal). Cet écart très important laisse présager la forte influence des paramètres de réaction sur le procédé de traitement thermique. L'étude de ces paramètres n'ayant jamais été mentionnée dans la littérature, il apparaît donc particulièrement important de s'intéresser à leurs différents effets sur les échantillons.

La caractérisation des échantillons par microscopie électronique en transmission, diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, analyses thermogravimétriques et volumétrie d'adsorption a permis d'analyser finement l'influence des paramètres sur leur qualité chimique, texturale et structurale. Toutes les analyses sont effectuées sur les matériaux finaux, c'est-à-dire après pyrolyse, lavage et séchage.

1.1. Influence de la température de pyrolyse

Par souci de clarté, seuls les résultats obtenus pour une durée de pyrolyse de 4 h seront présentés. Cinq températures sont donc étudiées (voir tableau IV-1) : 800°C, 825°C, 850°C, 875°C et 900°C.

1.1.1. Microscopie électronique en transmission

La figure IV-3 présente une micrographie (microscope Philips CM200) en champ clair à très faible grossissement d'une des particules typiques observées dans tous les échantillons, celle-ci étant issue d'une pyrolyse à 850°C pendant 4 h.

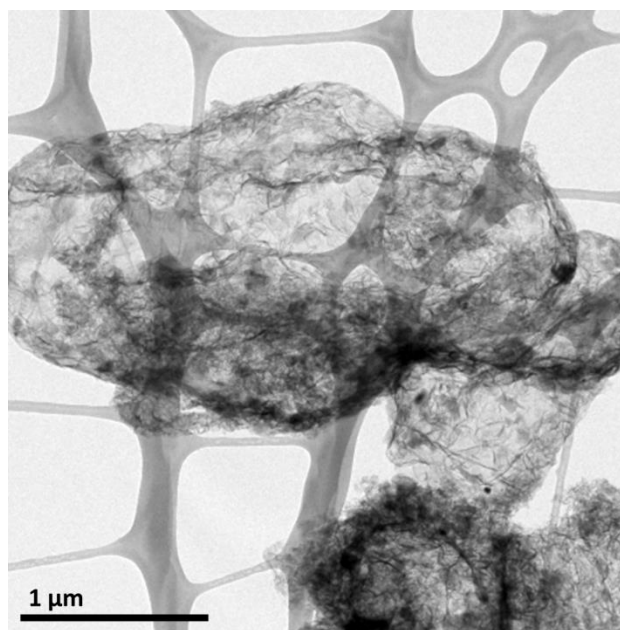


Figure IV-3 : Micrographie MET en champ clair de l'échantillon pyrolysé à 850°C pendant 4h (faisceau incident 200 keV).

La micrographie fait apparaître une particule transparente au faisceau électronique et de plusieurs micromètres de large, donc présentant un large rapport d'aspect. Cette particule est accompagnée d'impuretés carbonées plus épaisses, certainement du carbone amorphe. Un grossissement plus élevé (figure IV-4) permet de mieux visualiser l'influence de la température (sauf mention contraire, les micrographies présentées seront maintenant effectuées avec le microscope Jeol ARM avec un faisceau incident de 80 keV).

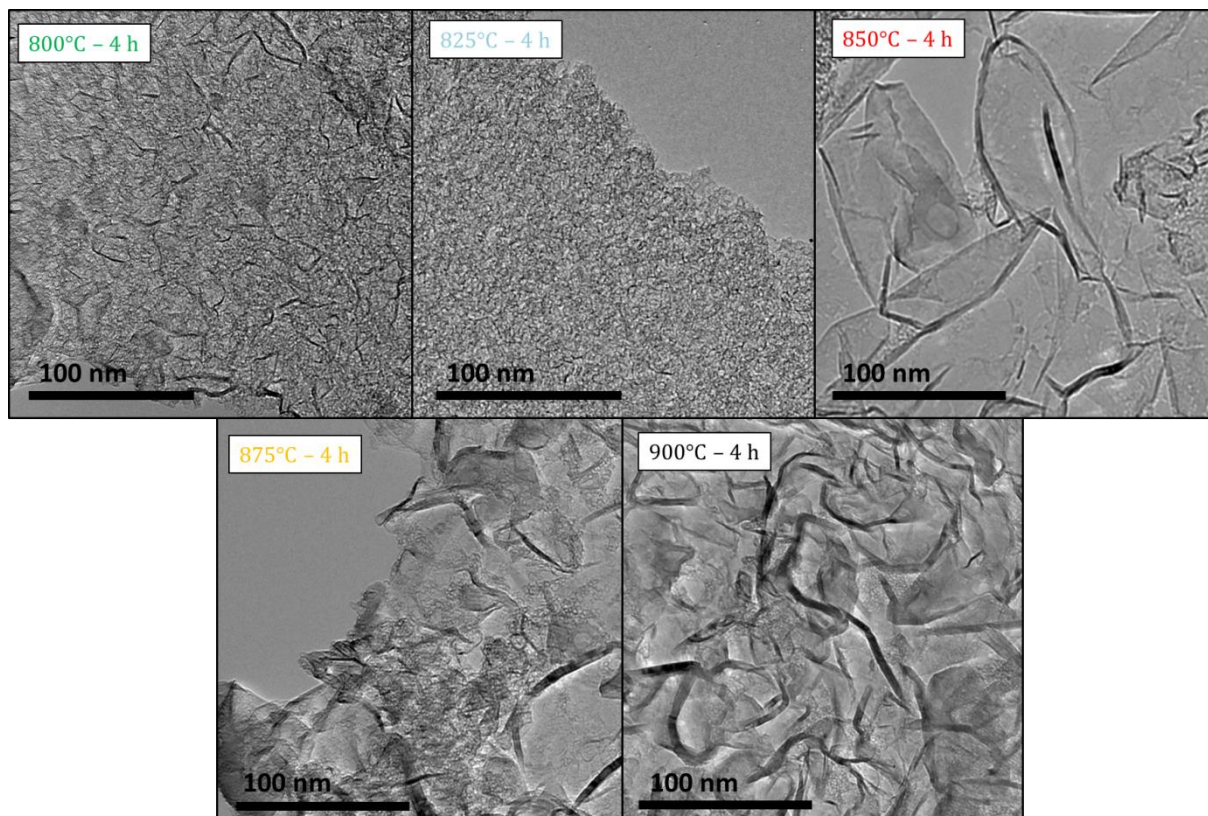


Figure IV-4 : Micrographies MET en champ clair des échantillons pyrolysés à 800°C, 825°C, 850°C, 875°C et 900°C.

De nettes différences structurales sont observées lorsque la température de pyrolyse augmente. Les cinq échantillons se caractérisent par des particules carbonées fines plus ou moins ordonnées. Pour des températures de 800°C et 825°C, la cristallisation est très incomplète, tandis qu'à partir de 850°C, la qualité structurale apparaît comme étant meilleure. Pour ces températures, les particules possèdent une structure du même type que celles des mousses de graphène observées dans la littérature (voir chapitre I) : des empilements de plans de graphène froissés et recourbés de façon à former des cavités de taille variable (quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres). Des zones plus planes, particulièrement visibles sur la micrographie de l'échantillon pyrolysé à 850°C, sont également obtenues. Par ailleurs, les échantillons pyrolysés à 850°C, 875°C et 900°C, malgré leur bonne qualité cristalline, contiennent une légère fraction de carbone amorphe mis en évidence par des zones plus épaisses et plus diffuses.

Les micrographies à haute résolution (HRTEM) sont présentées figure IV-5.

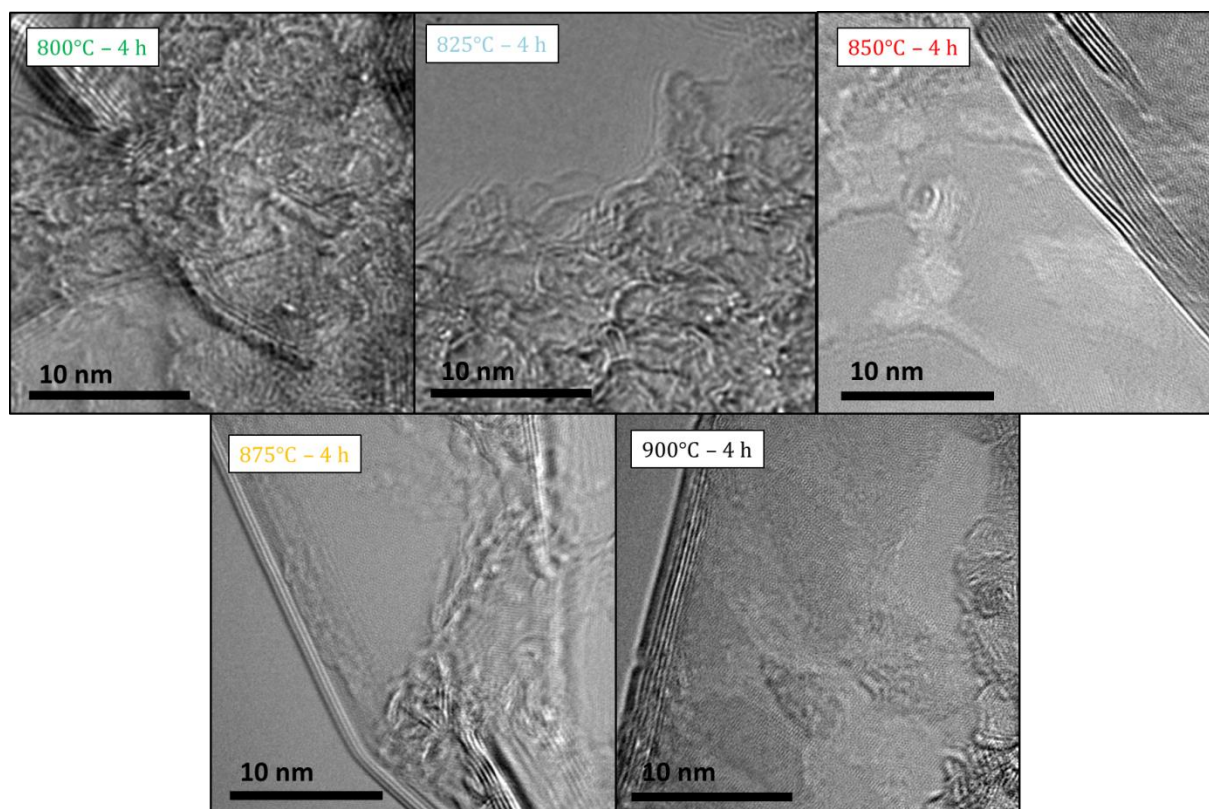


Figure IV-5 : Micrographies HRTEM des échantillons pyrolysés à 800°C, 825°C, 850°C, 875°C et 900°C.

Les micrographies HRTEM des échantillons pyrolysés à 800°C et 825°C mettent en évidence l'absence d'ordre cristallin à longue distance, même si, pour la micrographie de l'échantillon pyrolysé à 800°C, des empilements de quelques plans plus ordonnés sont discernables. A partir de 850°C, l'analyse microscopique fait clairement apparaître les empilements de plans de graphène dont sont constituées les mousses. L'épaisseur des empilements est variable au sein d'un même échantillon, et varie généralement de 2 ou 3 à une quinzaine ou une vingtaine de plans de graphène selon les échantillons : plus de détails seront donnés avec les analyses de diffraction des rayons X. Les micrographies de la figure IV-5 sont en bon accord avec celles de la figure IV-4 : une meilleure cristallinité des échantillons est observée lorsque la température de pyrolyse augmente, et notamment lorsqu'elle atteint 850°C. Un agrandissement de la micrographie HRTEM de l'échantillon pyrolysé à 850°C ainsi qu'une transformée de Fourier (Fast Fourier Transform, FFT) sur cette image sont présentés figure IV-6.

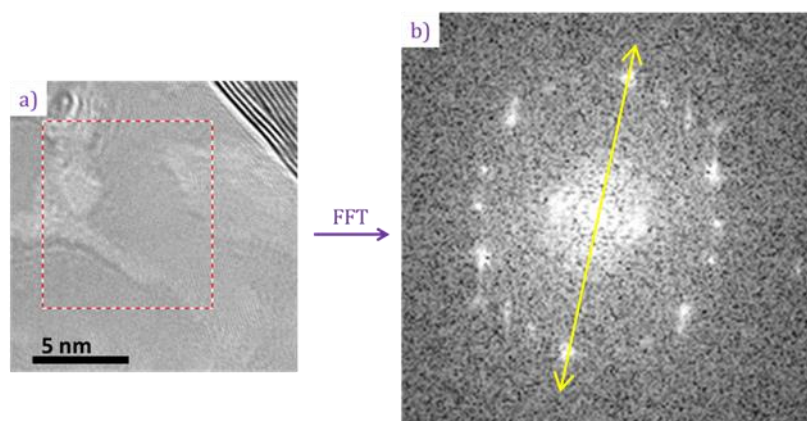


Figure IV-6 : (a) Micrographie HRTEM de l'échantillon pyrolysé à 850°C pendant 4 h (b) Transformée de Fourier de la zone en pointillés sur la micrographie (a).

La transformée de Fourier d'une micrographie, réalisée avec le logiciel Gatan, équivaut à une analyse de diffraction des électrons et fournit une réplique de la micrographie dans le réseau réciproque. La figure IV-6(b) montre, autour du halo central, une série de spots particulièrement lumineux formant un hexagone caractéristique des atomes de carbone hybridés sp^2 . D'autres spots moins lumineux, eux aussi disposés selon une géométrie hexagonale, sont visibles et présentent un léger décalage angulaire avec les spots principaux. Ce type de décalage est caractéristique de la présence de joints de grain [1], [2], ou bien d'une rotation angulaire entre les plans de graphène qui peut être rencontrée dans le cas d'un empilement turbostratique [3] ou dans le cas où les feuillets sont repliés les uns par-dessus les autres [4]. Par ailleurs, le halo au centre de l'image indique la présence de carbone amorphe [5] en dépit de la bonne qualité cristalline des plans de graphène analysés. Un tracé du profil de contraste selon la ligne figurant sur la micrographie IV-6 (b) permet d'estimer la valeur de la distance d_{100} à environ 2 Å, ce qui est cohérent avec la valeur de 2,13 Å relevée pour les matériaux carbonés hybridés sp^2 .

Ainsi, la microscopie électronique en transmission semble indiquer une augmentation de la qualité cristalline des échantillons avec la température de pyrolyse, ce qui est un résultat attendu. Plus particulièrement, la structure de type mousse graphénique ne semble présente qu'à partir de 850°C. Cependant, il est à noter qu'il s'agit d'une technique d'analyse très localisée et que d'autres analyses plus globales sont à effectuer pour confirmer ces observations.

1.1.2. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des échantillons pyrolysés aux différentes températures sont tracés figure IV-7.

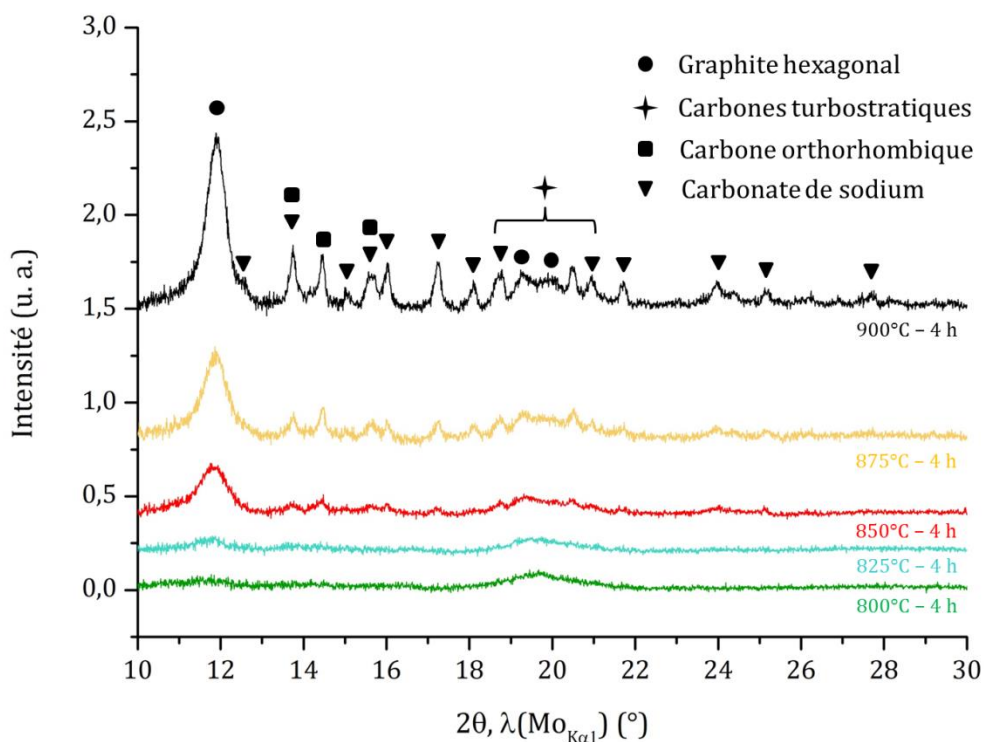
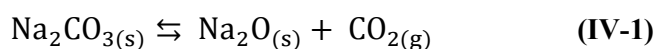


Figure IV-7 : Diffractogrammes ($\lambda(\text{Mo}_{K\alpha 1}) = 0,70930 \text{ \AA}$) des échantillons pyrolysés pendant 4 h à 800°C, 825°C, 850°C, 875°C et 900°C. Indexation : graphite hexagonal (fichier PDF n° 04-007-2081), carbones turbostratiques [6], carbone orthorhombique [7] et carbonate de sodium (fichier PDF n° 04-010-2762).

L'analyse de phases indique la présence de trois structures carbonées différentes : le graphite hexagonal (fichier PDF n° 04-007-2081), un ensemble de carbones turbostratiques [6], et le carbone orthorhombique [7]. La présence de graphite hexagonal est principalement indiquée par le pic (002) situé à 12° : la distance interplanaire selon l'axe \vec{c} est environ égale à 340 pm, ce qui est légèrement plus élevé que la distance interplanaire relevée pour le graphite hexagonal (335 pm) et peut s'expliquer par la courbure des plans de graphène et la présence de défauts. L'ensemble de carbones turbostratiques désigne plusieurs structures graphitiques avec un paramètre de maille c plus ou moins élevé (variant de 824 à 4325 pm), c'est-à-dire avec un ordre d'empilement plus ou moins important selon l'axe \vec{c} [6]. Ces structures cristallines étant très proches les unes des autres, les pics de diffraction forment un massif indiqué par une accolade sur la figure IV-7. Le carbone orthorhombique est quant à lui décrit comme une structure intermédiaire entre le graphite hexagonal

et le diamant, lorsqu'une forte pression est appliquée au graphite. L'étude de Fayos [7] liste plusieurs phases intermédiaires et la structure indexée sur la figure IV-7 correspond à la première étape de la transition : les atomes de carbone sont toujours hybridés sp^2 , mais leur arrangement structural comporte des défauts d'empilement qui conduisent à une cristallisation de la maille dans un groupe d'espace orthorhombique. Les phases carbonées contenues dans les échantillons sont donc des structures graphitiques avec un ordre d'empilement variable.

Les diffractogrammes mettent également en évidence la présence de carbonate de sodium, qui provient de la décomposition thermique de l'éthanolate de sodium [8]. La présence de carbonate de sodium semble de prime abord difficile à expliquer pour plusieurs raisons. Premièrement, il se décompose à 851°C pour former de l'oxyde de sodium Na_2O selon la réaction suivante :



Or, il est toujours présent dans les échantillons pour des températures supérieures à 850°C , et sa quantité augmente même avec une élévation de la température de pyrolyse. Deuxièmement, le produit récupéré après pyrolyse est lavé avec une grande quantité d'eau et d'acide concentré, ce qui devrait éliminer la totalité du carbonate de sodium. Ces observations ont conduit à l'hypothèse selon laquelle le carbonate de sodium serait piégé dans les cavités formées par les empilements MLG ou bien d'autres impuretés carbonées comme des coques, ce qui pourrait le stabiliser au regard de la température de pyrolyse et le rendre inaccessible lors de l'étape de lavage. Afin de localiser le carbonate de sodium dans la structure des échantillons, des analyses microscopiques en énergie filtrée (EFTEM) ont été effectuées sur l'échantillon pyrolysé à 900°C qui en contient une fraction relativement importante : les résultats sont présentés figure IV-8.

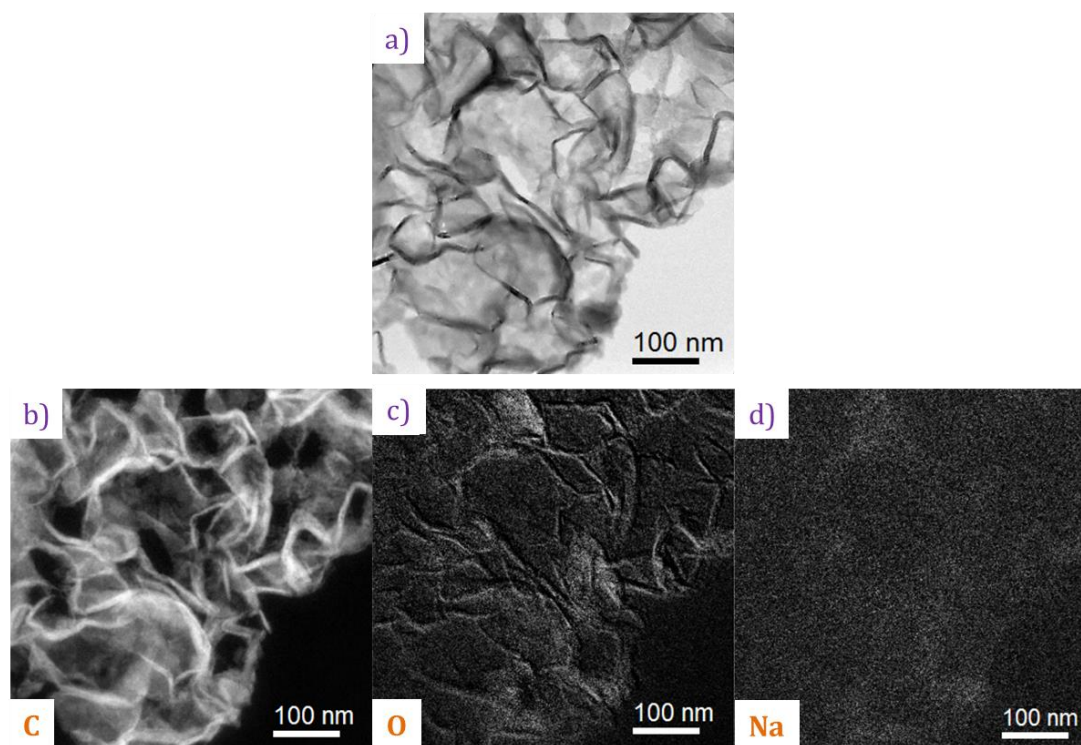


Figure IV-8 : (a) Micrographie EFTEM zero-loss de l'échantillon pyrolysé à 900°C pendant 4 h (b) Cartographie EFTEM du carbone (c) Cartographie EFTEM de l'oxygène (d) Cartographie EFTEM du sodium.

Les zones les plus claires de la cartographie du sodium coïncident avec certaines des cavités formées par les empilements de MLG, visibles sur la micrographie en mode zero-loss (aucune filtration) et sur la cartographie de l'élément carbone. Il est à noter que le sodium possédant une énergie de seuil élevée, il est délicat d'obtenir une cartographie pour cet élément et la micrographie est assez bruitée, même sur la zone en bas à droite où il n'y a aucune matière. Ces mêmes zones sont également riches en oxygène (à noter que l'échantillon est assez riche en oxygène, même en dehors des zones attribuées au carbonate de sodium : ce point sera repris par la suite). Ainsi, ces observations microscopiques confirment le confinement du carbonate de sodium dans la structure formée par les mousses graphéniques, ce qui le rend inaccessible au lavage et ce qui peut lui permettre de demeurer dans les échantillons au-delà de sa température de décomposition.

Lorsque la température de pyrolyse augmente, l'intensité du pic (002) du graphite hexagonal augmente, ce qui indique une augmentation de l'ordre d'empilement des échantillons. Ceci peut être confirmé par un calcul de la taille de cristallite selon l'axe c du graphite hexagonal, à l'aide de la formule de Debye-Scherrer (chapitre II) appliquée à cette réflexion. Ce calcul n'a pas été effectué pour les échantillons pyrolysés à 800°C et 825°C : les micrographies MET ne font pas apparaître d'empilements graphitiques bien définis (figure IV-5), et la raie large et peu intense observée à

l'emplacement de la réflexion (002) du graphite hexagonal sur la figure IV-7 provient davantage d'une contribution amorphe. Le tableau IV-2 comporte les valeurs de L_c obtenues pour les échantillons pyrolysés à 850°C, 875°C et 900°C, ainsi que le nombre de plans de graphène dans les empilements hexagonaux calculé à partir de L_c et de la distance interplanare mesurée du graphite hexagonal dans les échantillons, qui est $d_i \approx 0,34$ nm :

$$\text{Nombre de plans de graphène} = \frac{L_c}{d_i} \quad (\text{IV-2})$$

Tableau IV-2 : Taille de cristallite L_c selon l'axe \vec{c} pour le graphite hexagonal et nombre de plans de graphène correspondants.

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

Le calcul de la taille de cristallite selon l'axe \vec{c} pour le graphite hexagonal confirme, en bon accord avec les observations de microscopie électronique, le faible nombre de plans de graphène dont sont constitués les échantillons. La diffraction des rayons X est une technique d'analyse fournissant des informations moyennées sur l'ensemble de l'échantillon, et de plus favorise la détection des particules plus épaisses : les valeurs de taille de cristallite ainsi calculées sont donc des valeurs moyennes et surestimées. Cela explique les différences observées localement grâce à la microscopie électronique en transmission même si les résultats restent cohérents entre les deux techniques de caractérisation. Globalement, pour une température de pyrolyse de 850°C, il sera considéré que le nombre de plans de graphène reste dans la définition multi-layer graphene. Par ailleurs, l'augmentation de l'intensité et de la finesse des pics de diffraction du graphite orthorhombique et des carbones turbostratiques indique également, pour ces phases, une augmentation du nombre de plans selon l'axe \vec{c} et de leur quantité dans l'échantillon.

1.1.3. Spectroscopie Raman

Comme expliqué dans le chapitre II, la région des bandes D et G du spectre Raman d'un matériau carboné renseigne sur sa qualité cristalline et la bande 2D apporte quant à elle des informations sur l'ordre d'empilement. Ces deux régions seront donc décrites séparément.

1.1.3.1. Etude de la qualité cristalline

Les premières régions des spectres Raman des cinq échantillons sont tracées figure IV-9. Afin de faciliter leur comparaison, les spectres sont normalisés par rapport à l'intensité apparente de la bande D qui est généralement la plus intense. Plusieurs spectres sont enregistrés pour chaque échantillon : par souci de clarté, un seul exemple par température est présenté figure IV-9.

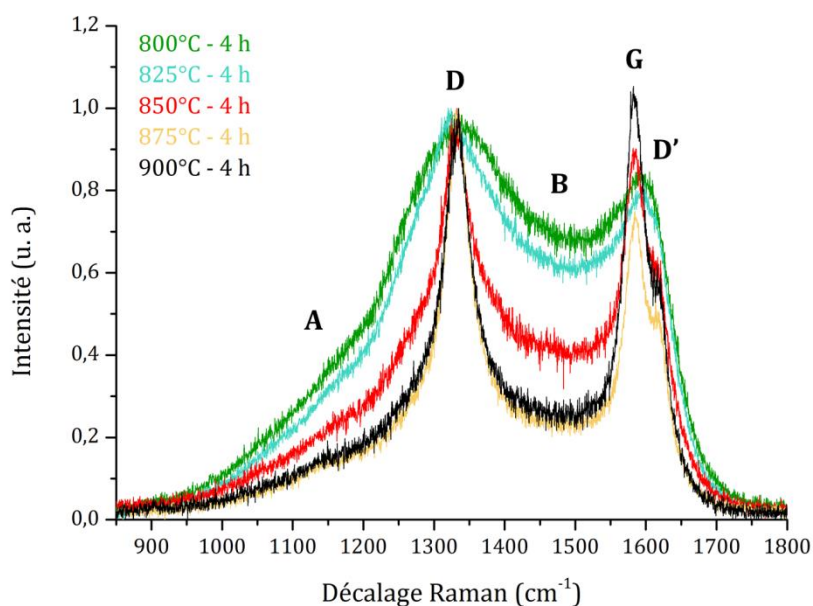


Figure IV-9 : Région D-G des spectres Raman ($\lambda = 633 \text{ nm}$) normalisés des échantillons pyrolysés pendant 4 h à 800°C, 825°C, 850°C, 875°C et 900°C.

Les spectres Raman font apparaître pour chacun des échantillons les bandes de vibration caractéristiques des matériaux carbonés graphitiques : la bande D vers 1330 cm^{-1} , la bande G vers 1590 cm^{-1} et la bande D' vers 1620 cm^{-1} . Ces bandes sont fortement élargies, en particulier pour les températures de pyrolyse les plus basses, et de nouvelles composantes semblent être présentes. Ces observations étant cohérentes avec les études réalisées sur les spectres Raman de matériaux carbonés désordonnés, une modélisation des spectres a été effectuée avec le logiciel Origin 8.6. Dans la

littérature, plusieurs types de courbes sont utilisés pour la modélisation des spectres Raman des matériaux carbonés désordonnés. Les bandes D et G sont modélisées soit par des courbes gaussiennes [9], [10] soit par des courbes lorentziennes [10], [11], le choix du type de courbe étant relié à l'ordre cristallin de l'échantillon [10]. Une autre alternative est une courbe lorentzienne pour la bande D et une courbe BWF (Breit-Wigner-Fano) pour la bande G [10]. Dans le cas où les bandes caractéristiques des carbones désordonnés apparaissent, vers 1150 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} , la première est une lorentzienne, la seconde soit une gaussienne, soit une lorentzienne selon les études [11], [12]. Par ailleurs, la bande D' correspond à une courbe BWF [13]. Dans le cas des mousses graphéniques élaborées au cours de ces travaux, le choix des types de courbes pour chaque composante est assez délicat, d'une part en raison des divergences dans les types de courbes utilisées dans la littérature, d'autre part car les échantillons comportent à la fois des phases amorphes et des phases cristallines. Des modélisations satisfaisantes ont été obtenues avec les courbes suivantes :

- lorentziennes pour les bandes D et G et pour la bande vers 1150 cm^{-1} (notée bande A par la suite) ;
- gaussienne pour la bande vers 1450 cm^{-1} (notée bande B par la suite) ;
- BWF pour la bande D'.

Sur la figure IV-10 sont présentés deux exemples de modélisation, l'un sur l'échantillon pyrolysé à 825°C pendant 4 h et l'autre pyrolysé à 875°C pendant 4 h, afin de justifier le choix de ces différentes fonctions pour des échantillons de qualité cristalline variable.

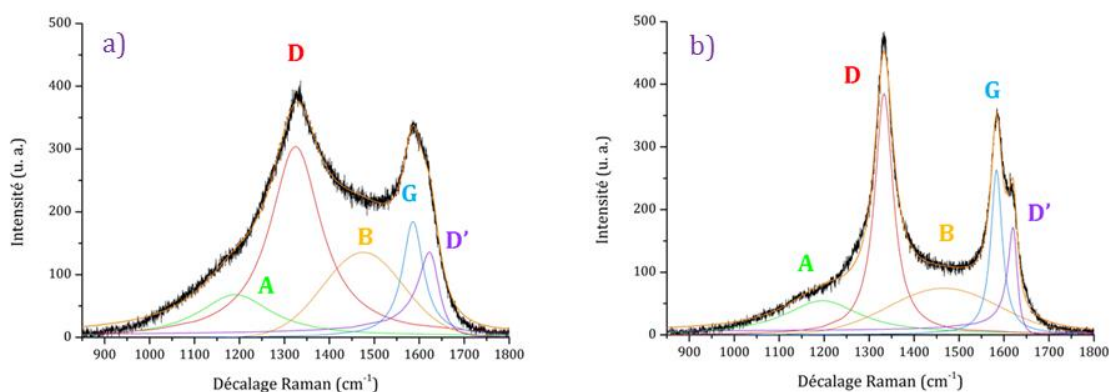


Figure IV-10 : Exemples de modélisation des spectres Raman sur l'échantillon pyrolysé pendant 4 h à 825°C (a) et pendant 4 h à 875°C (b).

La modélisation fait apparaître, comme le laissait envisager la première observation des spectres, les bandes caractéristiques des matériaux carbonés hybridés sp^2 et les bandes A et B. La bande A provient de la présence de diamant nanocristallin [12] ou hexagonal [14], ou bien de défauts sp^3 [15]. Les diffractogrammes des rayons X ne faisant apparaître aucune phase apparentée au diamant, la bande A sera donc attribuée dans le cas des mousses graphéniques à la présence de

carbone désordonné hybridé sp^3 , ce qui est cohérent avec les zones mal cristallisées observées par microscopie. La bande B est caractéristique de la présence de graphite nanocristallin ou de clusters de cycles aromatiques dans une matrice sp^3 [10]. Ces deux origines sont possibles pour les échantillons, la deuxième étant corrélée à la présence de la bande A.

La qualité cristalline des mousses graphéniques sera évaluée selon deux paramètres : la qualité cristalline des plans de graphène, et la teneur en carbone désordonné. La qualité cristalline des plans est étudiée à travers l'évolution conjointe du rapport d'intensité des composantes D et G, et de la largeur à mi-hauteur de la bande G FWHM(G) [9] : l'évolution de ces deux grandeurs normalisées par rapport à l'intensité de la composante G en fonction de la température est tracée figure IV-11.

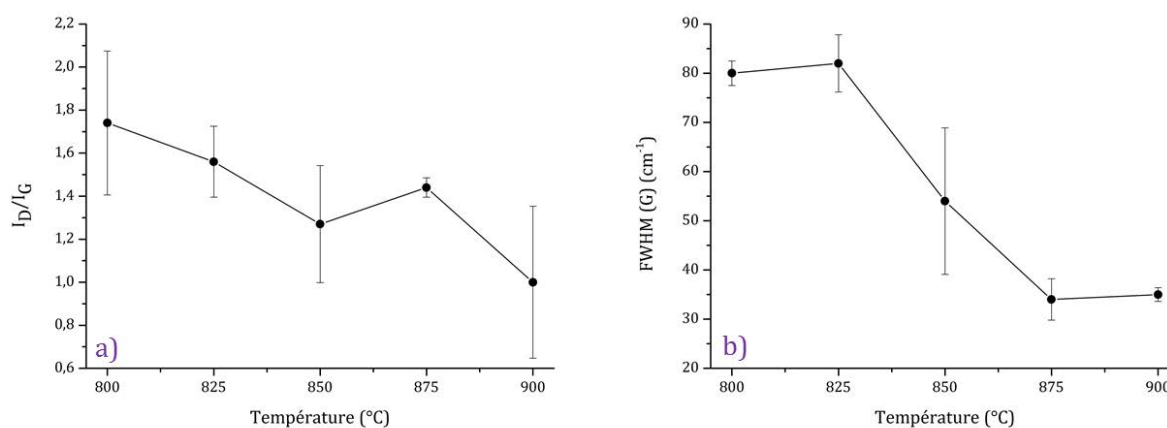


Figure IV-11 : Rapport I_D/I_G (a) et FWHM(G) (b) (moyenne et écart-type) en fonction de la température de pyrolyse.

Lorsque la température de pyrolyse augmente, une diminution du rapport I_D/I_G et de FWHM (G) est observée avec une certaine accentuation de cette diminution vers 850°C. Il est à noter que comme l'intensité de la bande D est également reliée aux phénomènes de bord de particule, le « découpage » des bords des feuillets constituant les mousses influe aussi sur le rapport I_D/I_G . Cette évolution indique une amélioration de la qualité cristalline dans le plan avec l'augmentation de la température de traitement. Concernant la teneur en carbone désordonné, les intensités des bandes A et B rapportées à l'intensité de la composante G, tracées en fonction de la température de pyrolyse, sont représentées figure IV-12.

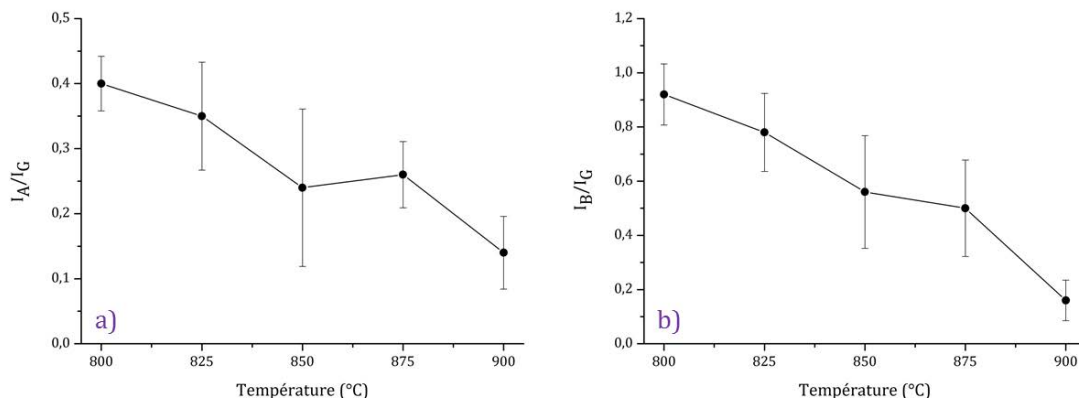


Figure IV-12 : Intensités I_A/I_G (a) et I_B/I_G (b) (moyenne et écart-type) en fonction de la température de pyrolyse.

La diminution de l'intensité de la bande A avec l'augmentation de la température de pyrolyse indique une diminution de la teneur en carbone désordonné des échantillons : celui-ci est éliminé de manière plus importante avec une température de pyrolyse croissante. La diminution de l'intensité de la bande B peut décrire à la fois une diminution de la quantité de graphite nanocristallin et de la quantité de clusters de cycles aromatiques. La figure IV-11 indiquant une augmentation de la qualité cristalline dans le plan, il est logique que la contribution du graphite avec une très faible taille de cristallite diminue. Par ailleurs, la quantité de clusters hybridés sp^2 décroît également, ceux-ci s'assemblant avec l'augmentation de la température de pyrolyse et croissant au détriment des régions hybridées sp^3 pour former des régions hybridées sp^2 plus étendues.

Ainsi, l'étude de l'évolution de la première région des spectres Raman avec la température de pyrolyse indique une diminution de la proportion de carbone désordonné et une augmentation de la qualité cristalline des plans de graphène lorsque celle-ci augmente. Ces résultats vont dans le sens des observations locales réalisées par microscopie électronique en transmission.

1.1.3.2. Etude de l'ordre d'empilement

Les bandes 2D des cinq échantillons, normalisées par rapport à l'intensité de la bande D, sont tracées figure IV-13.

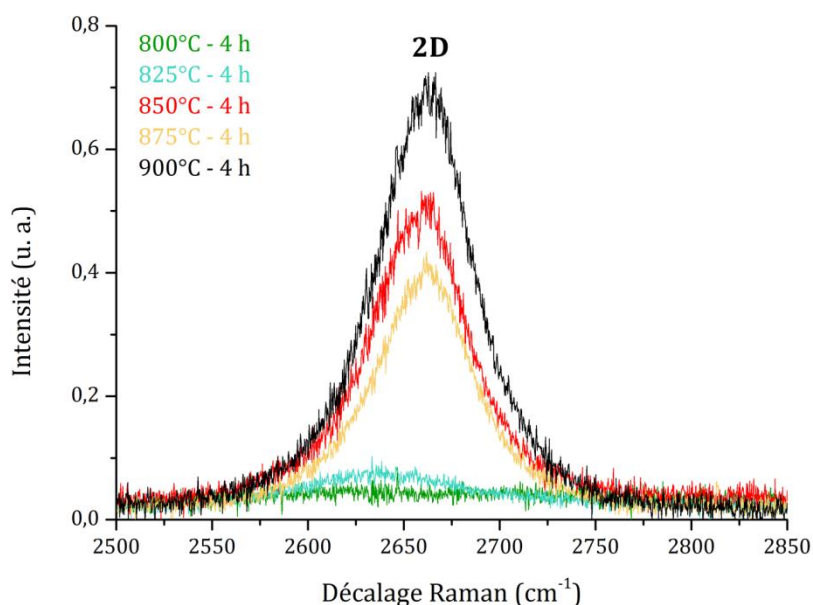


Figure IV-13 : Bande 2D des spectres Raman ($\lambda = 633 \text{ nm}$) normalisés sur la bande D des échantillons pyrolysés pendant 4 h à 800°C, 825°C, 850°C, 875°C et 900°C.

L'intensité des bandes augmente avec la température de pyrolyse : les bandes 2D des échantillons pyrolysés à 800°C et 825°C sont d'ailleurs quasiment inexistantes par rapport aux températures plus élevées, ce qui rappelle les raies de diffraction très faibles et l'absence d'arrangement structural précédemment observées pour ces deux températures.

Dans le cas d'échantillons contenant des empilements graphitiques hexagonaux et turbostratiques, la bande 2D comporte trois composantes [16] (voir chapitre II). Les techniques de caractérisation précédemment exposées indiquant la présence de ces deux types d'arrangement selon l'axe \vec{c} dans les mousses graphéniques, les bandes 2D ont été modélisées à l'aide de courbes lorentziennes. Deux exemples de modélisation, sur des échantillons pyrolysés à deux températures différentes, sont présentés figure IV-14.

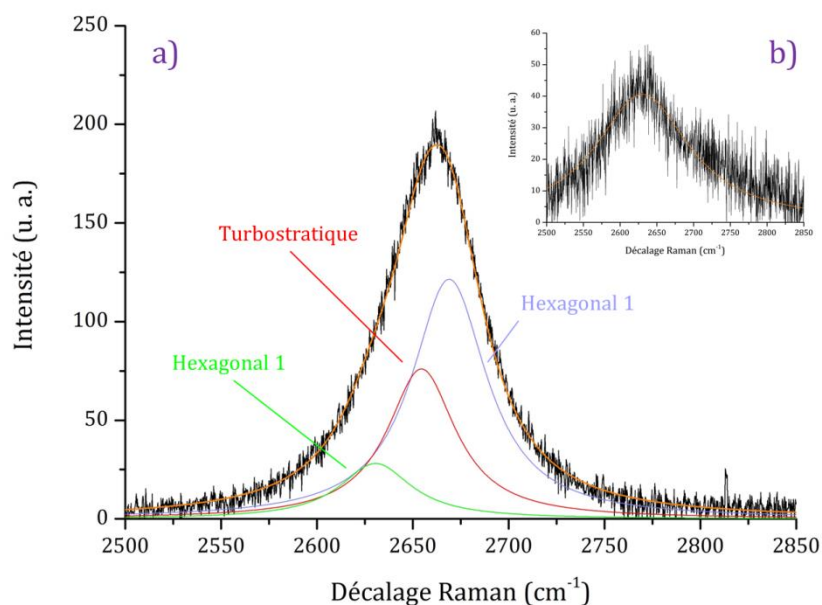


Figure IV-14 : Modélisation des bandes 2D normalisées sur la bande D des échantillons pyrolysés pendant 4 h à 875°C (a) et à 825°C (b).

Dans le cas de l'échantillon pyrolysé à 825°C, une seule composante lorentzienne suffit pour modéliser la bande 2D de façon satisfaisante. En revanche, la modélisation correcte de la bande 2D pour l'échantillon pyrolysé à 875°C n'est pas possible avec une seule composante : trois sont nécessaires et correspondent aux deux composantes du graphite hexagonal et à celle du graphite turbostratique.

La modélisation de l'ensemble des bandes 2D indique que, pour une température de pyrolyse de 800°C ou 825°C, seule la composante turbostratique apparaît. Pour un traitement à 850°C, les deux types de bandes 2D - à une ou trois composantes - sont rencontrés, puis à 875°C et 900°C, toutes les bandes 2D possèdent trois composantes. Ainsi, les empilements selon l'axe \vec{c} s'ordonnent avec l'augmentation de la température de pyrolyse : les plans de graphène passent d'une orientation aléatoire à un empilement structuré de type ABAB, en accord avec les mesures de DRX qui indiquent un accroissement significatif de la quantité de graphite hexagonal (figure IV-7) à partir de 850°C.

1.1.4. Analyses thermogravimétriques

1.1.4.1. Sous air

Les courbes de perte de masse (TG) et de la perte de masse différentielle (dTG) relatives aux différents échantillons chauffés sous air sont présentées figure IV-15.

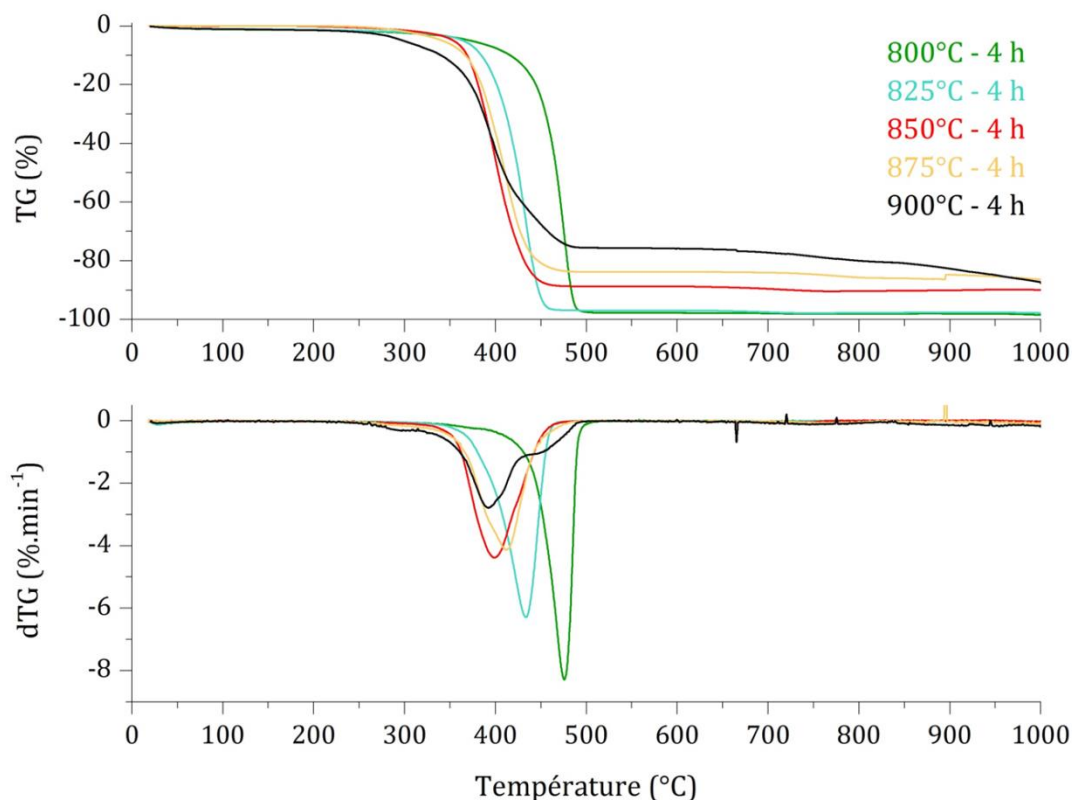


Figure IV-15 : Courbes TG et dTG (air sec, $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) des échantillons pyrolysés à 800°C , 825°C , 850°C , 875°C et 900°C pendant 4 h.

Les thermogrammes présentent une perte de masse principale, située entre environ 400°C et 500°C et attribuée à la combustion des phases carbonées. Malgré le fait que les échantillons contiennent des structures carbonées différentes, une seule phase de combustion est observée, ce qui indique que ces structures ont des températures de combustion très proches. Seul l'échantillon pyrolysé à 900°C conduit à une combustion en deux étapes. Les pertes de masse finales des échantillons n'atteignent pas 100%, contrairement à ce qui est attendu pour un matériau uniquement constitué de carbone dont l'oxydation est normalement complète à 1000°C . Cette différence s'explique par la présence du carbonate de sodium mis en évidence par les mesures de diffraction. Le

carbonate de sodium restant après la combustion du carbone se dégrade lentement en oxyde de sodium Na_2O .

Les courbes TG permettent de déterminer les teneurs massiques en carbone et en carbonate de sodium contenues dans les échantillons : la teneur en carbone correspond à la masse perdue lors de la combustion, tandis que la teneur en carbonate de sodium correspond à la différence entre 100% et la perte de masse à la fin de la combustion du carbone. Les résultats sont tracés en fonction de la température de pyrolyse sur la figure IV-16.

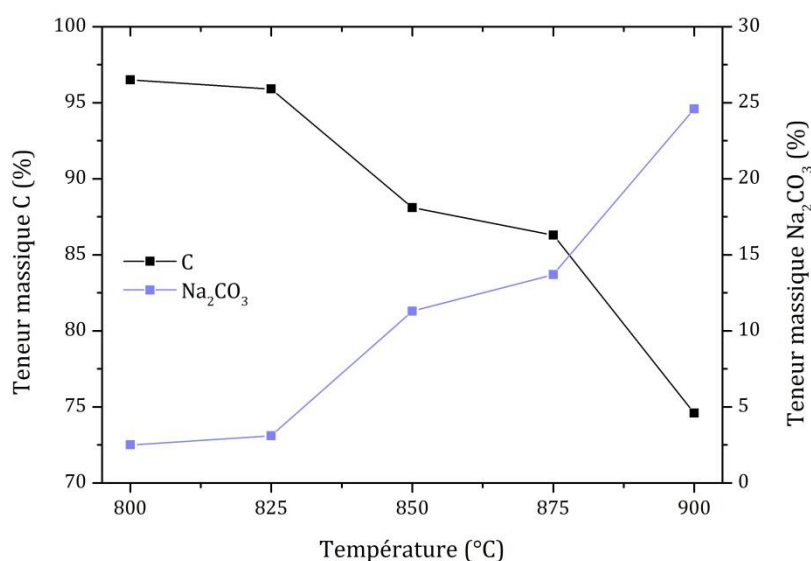


Figure IV-16 : Teneurs massique en carbone et carbonate de sodium déterminées à partir des données ATG en fonction de la température de pyrolyse.

Lorsque la température de pyrolyse augmente, les échantillons deviennent de moins en moins purs en carbone, en raison de la stabilisation croissante du carbonate de sodium dont la teneur massique peut atteindre quasiment 25% à 900°C. L'évolution de la composition des échantillons en fonction de la température de pyrolyse n'est pas linéaire et fait apparaître une rupture de pente située aux alentours de 850°C, à partir de laquelle l'augmentation de la teneur en carbonate de sodium est plus marquée. Ces observations sont cohérentes avec les mesures DRX : les pics de diffraction correspondant au carbonate de sodium ne deviennent bien discernables que lorsque les échantillons sont traités à des températures supérieures ou égales à 850°C. Par ailleurs, c'est à partir de 850°C que la structure de type mousse est bien formée, et donc que des cavités carbonées susceptibles de piéger le carbonate de sodium sont présentes. Pour des températures inférieures, très peu de carbonate de sodium est contenu dans les échantillons.

La température de combustion des phases carbonées diminue lorsque la température de pyrolyse augmente, contrairement à ce qui pourrait être attendu : plus une structure carbonée est ordonnée, plus elle est stable. Etant donné que les observations de microscopie électronique, de diffraction des rayons X et de spectroscopie Raman indiquent toutes une augmentation de la cristallinité des échantillons avec la température de pyrolyse, la température de combustion devrait alors être décalée vers les hautes températures ; or, c'est le contraire qui est observé ici. Le carbonate de sodium est un catalyseur de la combustion du carbone : sa quantité dans les échantillons augmentant avec la température de pyrolyse, son effet est donc accru et pourrait expliquer l'évolution des températures de combustion. Afin de vérifier cette hypothèse, une analyse thermogravimétrique a été effectuée sur l'échantillon pyrolysé à 850°C pendant 4 h ayant subi un recuit sous vide à 1500°C pendant 1 h (voir Chapitre V : le recuit sous vide élimine de manière quasiment complète le carbonate de sodium), auquel du carbonate de sodium a volontairement été ajouté. Le carbonate de sodium est très hygroscopique et les phases hydratées possèdent des températures de dégradation très différentes de celles du composé anhydre : le mélange a donc été effectué en sac à gants sous atmosphère d'argon. La précision de la balance présente dans le sac à gants n'étant que de 0,01 g, le mélange est réalisé de façon très approximative, à raison d'environ une moitié d'échantillon recuit et une moitié de carbonate de sodium en volume. Les courbes TG et dTG de l'échantillon recuit et de l'échantillon recuit additionné de carbonate de sodium sont présentées figure IV-17.

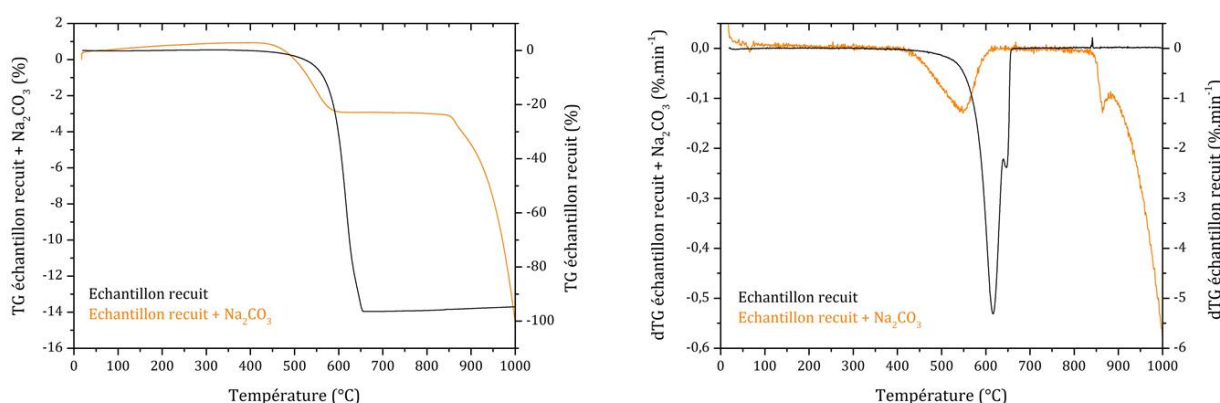
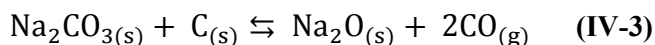


Figure IV-17: Courbes TG et dTG (air sec, 3°C.min⁻¹) de l'échantillon pyrolysé à 850°C pendant 4 h et recuit à 1500°C pendant 1 h brut, et additionné de carbonate de sodium.

En présence de carbonate de sodium, le début de la combustion des espèces carbonées sur la courbe dTG se situe vers 425°C, soit 100°C avant la combustion de l'échantillon recuit seul. La seconde perte de masse, qui débute vers 850°C, correspond à la décomposition du carbonate de sodium en oxyde de sodium. Ces résultats confirment donc l'influence du carbonate de sodium sur la

stabilité thermique des échantillons, qui empêche une comparaison directe de leur qualité structurale à partir de leur température de combustion. Par ailleurs, une réaction entre le carbone et le carbonate de sodium est envisageable et s'écrit selon :



Cette réaction a été étudiée sous atmosphère inerte et se produit à des températures variables selon la nature du matériau carboné : sur des charbons actifs, elle peut démarrer dès 500°C [17] et sur des nanotubes de carbone, plus stables, elle est observée aux alentours de 600°C [18]. Les mousses graphéniques possédant une température de combustion sous air beaucoup plus basse que ces deux valeurs, il sera alors considéré que cette réaction ne se produit pas lors des analyses ATG.

Une autre explication possible à l'évolution singulière des températures de combustion serait la présence de fonctions de surface oxygénées, qui tendent à diminuer la stabilité thermique d'un matériau carboné [19]. Les mousses graphéniques étant formées en milieu oxydant à haute température, la présence d'oxygène sous forme de fonctions de surface dans les échantillons est envisageable, et a été vérifiée par analyse thermogravimétrique sous hélium.

1.1.4.2. Sous hélium

Les fonctions oxygénées présentes sur un matériau carboné se dégradent en libérant soit du dioxyde de carbone, soit du monoxyde de carbone, ou bien les deux, sur une certaine plage de températures dépendant de la nature chimique de la fonction (figure IV-18) [20].

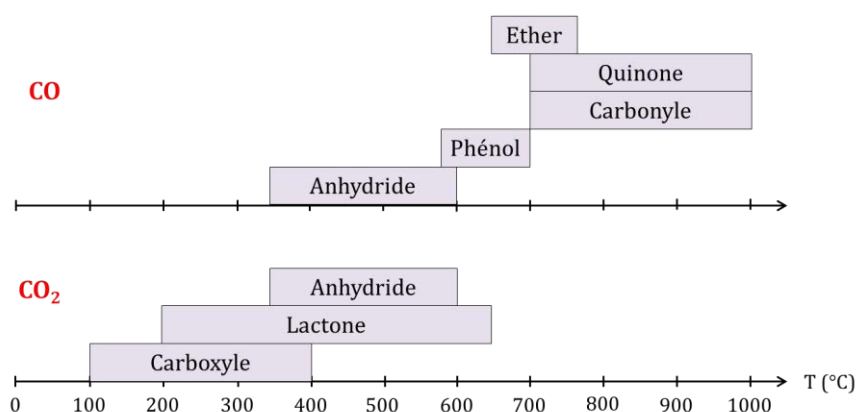


Figure IV-18 : Plages de décomposition des principales fonctions oxygénées présentes sur les matériaux carbonés et gaz émis correspondants [20].

Il est à noter que l'ATG couplée à la spectrométrie de masse n'est pas une technique suffisante pour étudier précisément et quantitativement la fonctionnalisation de surface. Les

différentes plages de décomposition peuvent se superposer, et elles dépendent de plusieurs paramètres : configuration géométrique de la thermobalance, rampe de chauffage, texture de l'échantillon. Par ailleurs, les fonctions peuvent évoluer dans le temps, ce phénomène étant appelé « ageing ». Enfin, les gaz émis lors de la décomposition sont susceptibles de réagir entre eux, en particulier dans le cas de matériaux carbonés microporeux [20]. Dans ces travaux, seule une rapide évaluation de la quantité totale de fonctions de surface et une comparaison entre les échantillons en fonction de la température et de la durée seront effectuées.

Les courbes TG sous hélium, les spectres de masse relatifs aux canaux $m/z = 28$ (CO) et $m/z = 44$ (CO_2), ainsi qu'une attribution possible des pertes de masse et dégagements gazeux à la nature des fonctions présentes sont rassemblés figure IV-19.

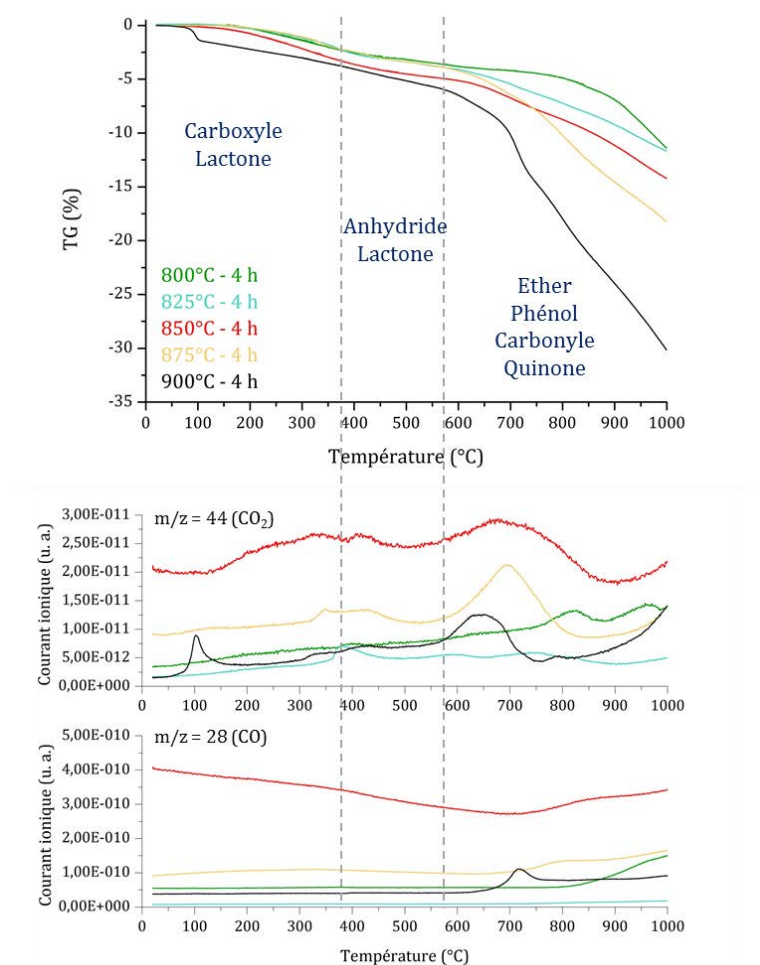
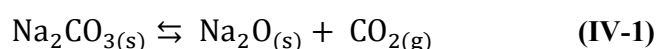


Figure IV-19 : Courbes TG (hélium, $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$) et spectres de masse $m/z = 28$ (CO) et $m/z = 44$ (CO_2) des échantillons pyrolysés pendant 4 h à 800°C , 825°C , 850°C , 875°C et 900°C .

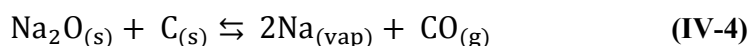
Les thermogrammes montrent, pour chaque échantillon, une légère perte de masse progressive correspondant à l'élimination des différents types de fonctions de surface. Les dégagements gazeux correspondants conduisent à une première approximation de la nature et de la

quantité des fonctions de surface présentes sur les échantillons : comme expliqué dans le paragraphe précédent, il est difficile avec cette méthode seule de situer précisément la décomposition de chaque fonction. Entre 20°C et 560°C, les fonctions carboxyle et lactone sont éliminées, et la dégradation des anhydrides débute aux alentours de 300°C. Les pertes de fonctions les plus importantes commencent vers 560°C avec la décomposition des groupes lactone, phénol, éther, carbonyle et quinone, et les dernières fonctions à être éliminées sont les carbonyles et les quinones pour des températures supérieures à 900°C.

Par ailleurs, le chauffage des échantillons s'accompagne de la dégradation du carbonate de sodium. La décomposition du carbonate de sodium, comme cela a déjà été évoqué, s'effectue selon la réaction suivante :



Un dégagement de CO_2 démarre, pour tous les échantillons, vers 850°C : il ne peut être attribué à la décomposition de fonctions de surface (figure IV-18) et correspond donc à la décomposition de Na_2CO_3 contenu dans les échantillons. De plus, l'oxyde de sodium formé lors de la décomposition du carbonate de sodium réagit sur le carbone :



Cette réaction démarre à 946°C dans l'approximation d'Ellingham (voir Annexe 1), et certainement plus tôt dans le cas des mesures sous hélium puisque les mousses graphéniques sont moins stables que le graphite utilisé dans les calculs d'Ellingham, et puisque la réaction s'effectue sous une pression partielle d'oxygène extrêmement faible.

Enfin, la réaction entre le carbone et le carbonate de sodium présentée dans le paragraphe précédent s'accompagne d'un dégagement de CO aux alentours de 500°C à 600°C. Cette espèce n'est pas stable dans cette gamme de températures et se dismute en C et CO_2 (voir Annexe 1). Un dégagement de CO_2 est effectivement observé à partir de 600°C et peut donc être attribué soit à la réaction entre Na_2CO_3 et le carbone, soit à l'élimination de fonctions.

Ainsi, la présence de carbonate de sodium induit des dégagements gazeux supplémentaires. Il apparaît cependant que les mousses graphéniques possèdent diverses fonctions de surface oxygénées en quantités faibles, surtout en considérant le fait qu'elles sont formées lors de la pyrolyse dans un milieu oxydant à haute température. La quantité de fonctions augmente avec la température de pyrolyse, puisque justement l'effet oxydant du milieu de pyrolyse (soude, oxyde de sodium) est d'autant plus marqué que la température est élevée. La fonctionnalisation peut expliquer la présence d'oxygène sur la cartographie EFTEM de l'échantillon pyrolysé à 900°C pendant 4 h (figure IV-8).

La faible quantité de fonctions de surface ne suffit certainement pas à influencer la stabilité thermique des échantillons : de fait, l'évolution singulière de la température de combustion sous air est attribuée à la présence de carbonate de sodium.

1.1.5. Volumétrie d'adsorption

La volumétrie d'adsorption au diazote à 77 K a été effectuée dans le but de caractériser la structure poreuse des échantillons. Ceux-ci contiennent une fraction de carbonate de sodium qui ne peut pas être négligée pour les températures de pyrolyse les plus hautes. Comme le carbonate de sodium est piégé, le diazote ne peut s'adsorber dessus. Les isothermes d'adsorption (et donc les différentes grandeurs qui en découlent) ont donc été rapportées à la masse réelle de carbone, et non à la masse totale d'échantillon introduit pour la mesure : un tel raisonnement a déjà été appliqué à l'étude des propriétés adsorptives de nanotubes de carbone contenant des impuretés métalliques piégées dans des coques carbonées [21]. La teneur en carbone des échantillons est celle qui a été déterminée par analyse thermogravimétrique sous air. La figure IV-20 présente les isothermes d'adsorption à l'azote des cinq échantillons étudiés.

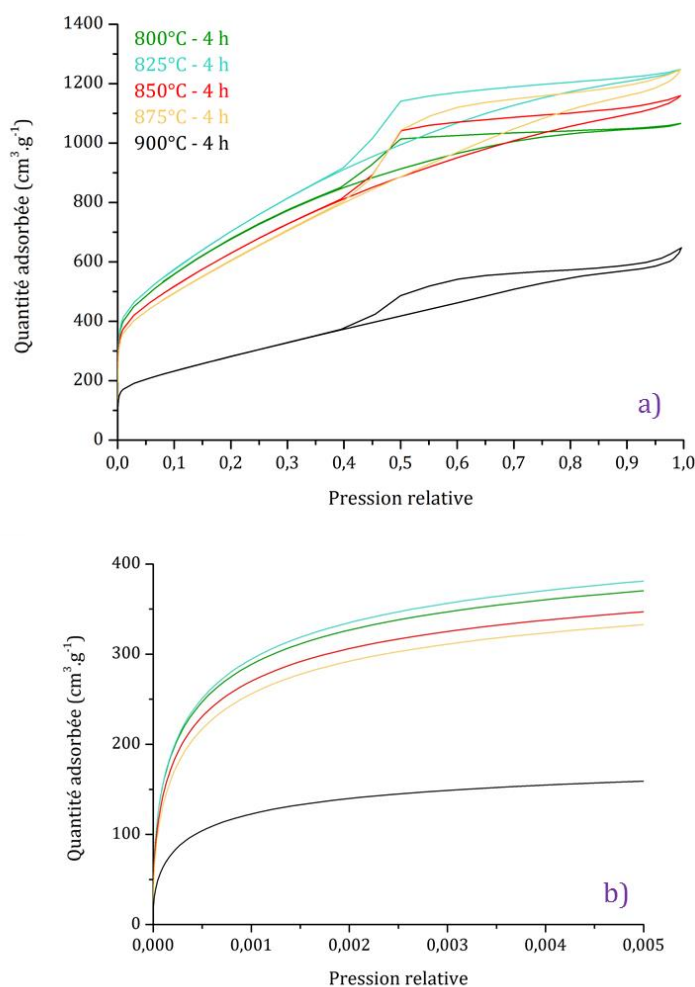


Figure IV-20 : Isothermes d'adsorption (N₂ 77 K) des échantillons pyrolysés pendant 4 h à 800°C, 825°C, 850°C, 875°C et 900°C : (a) isothermes complètes (b) isothermes à basse pression.

Les cinq isothermes sont de type I, II et IV selon la classification IUPAC [22]. Le caractère type I, indiqué par la forte augmentation de la quantité adsorbée aux très faibles pressions relatives, provient de la présence de micropores, ce qui peut être attribué au carbone amorphe présent dans les échantillons ainsi qu'à l'arrangement spatial des plans de graphène. L'augmentation quasiment linéaire de la quantité adsorbée sur tout le reste de l'isotherme pour la branche d'adsorption, typique des isothermes II, dénote la présence de surfaces macroporeuses ou non poreuses potentiellement associées aux surfaces des plans de graphène. Enfin, les hystérèses caractérisent l'existence de mésopores et sont de type H2, donc correspondent à une mésoporosité en intercommunication. Les mésopores peuvent soit être associés au remplissage des cavités formées par les empilements de plans de graphène, celles-ci étant de quelques dizaines de nanomètres de diamètre, soit correspondre à une mésoporosité intergranulaire.

Les surfaces spécifiques et les volumes microporeux des échantillons ont été calculés à l'aide du modèle 2D-NLDFT, par utilisation du logiciel SAIEUS, et les surfaces spécifiques ont également été évaluées selon le modèle BET corrigé selon Rouquerol *et al.* [23]. Pour le modèle 2D-NLDFT, le choix du paramètre λ (paramètre de corrugation relié aux irrégularités de surface de l'échantillon) a été effectué comme suit : la plus petite valeur de λ donnée par le logiciel, après calcul sur tous les échantillons synthétisés, a été sélectionnée et appliquée à tous les autres échantillons. Dans toute la suite du manuscrit, λ sera pris égal à 4,375. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV-3 et représentés sur la figure IV-21.

Tableau IV-3 : Surface spécifique (modèles BET et 2D-NLDFT), volume microporeux et volume poreux total (modèle 2D-NLDFT) des échantillons pyrolysés pendant 4 h.

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

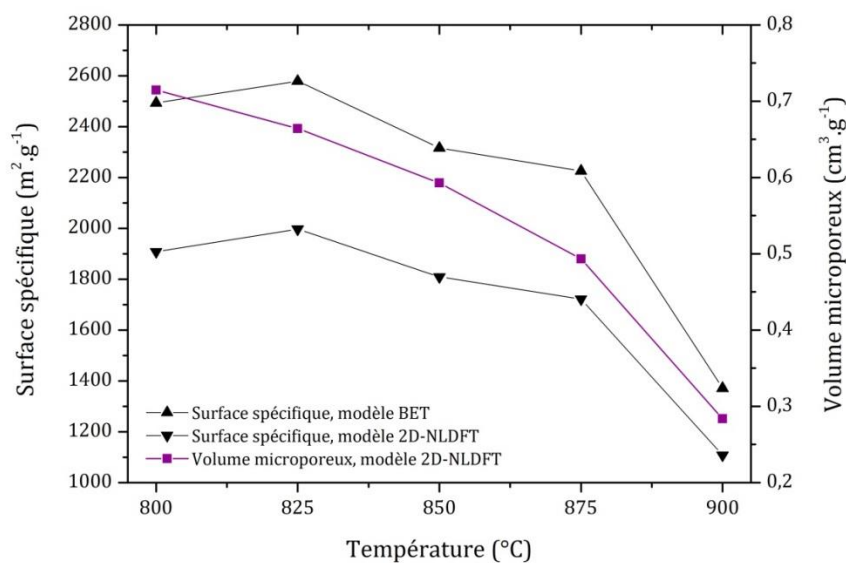


Figure IV-21: Surface spécifique et volume microporeux (N_2 77 K) des échantillons pyrolysés pendant 4 h à 800°C, 825°C, 850°C, 875°C et 900°C en fonction de la température.

Les surfaces spécifiques, comprises entre $1128 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $1943 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour le modèle 2D-NLDFT, sont très élevées et indiquent une surface de contact importante développée par la morphologie des mousses graphéniques. Les surfaces spécifiques BET ont été déterminées par comparaison et sont, comme indiqué par l'IUPAC, surestimées étant donné que les échantillons sont microporeux [22]. Les surfaces BET sont, pour la plupart des températures de pyrolyse, supérieures aux valeurs reportées dans la littérature consacrée aux mousses graphéniques obtenues par voie solvothermale (voir chapitre I).

Lorsque la température de pyrolyse augmente, une diminution du volume microporeux est observée, de manière plus accentuée aux alentours de 850°C . Il est à noter que plus la température de pyrolyse est élevée, moins la différence de surface spécifique entre les modèles BET et 2D-NLDFT est marquée, ceci en raison de la disparition des micropores. Cette diminution est attribuée à l'élimination de carbone amorphe mise en évidence par spectroscopie Raman. Par ailleurs, l'augmentation de la taille de cristallite selon l'axe \vec{c} pour le graphite hexagonal et les autres structures graphitiques lorsque la température de pyrolyse augmente tend à diminuer le nombre de sites accessibles à la molécule de diazote. Cet effet étant couplé à la diminution de la quantité des micropores, il en vient une diminution de la surface spécifique, ce qui est également observé, avec une rupture de pente vers 850°C .

Les distributions de taille de pores et les volumes poreux cumulatifs dans le modèle 2D-NLDFT sont tracés figure IV-22.

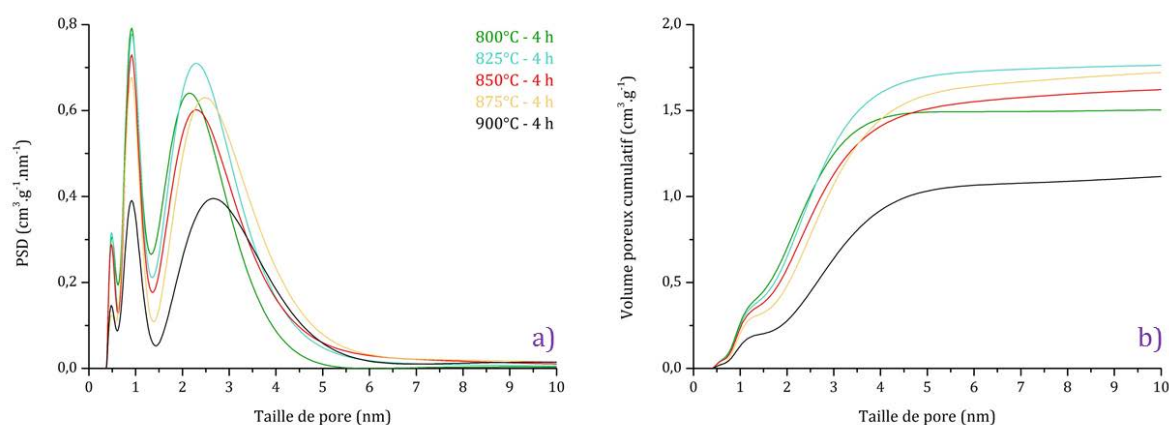


Figure IV-22 : Distributions de taille de pores (a) et volumes poreux cumulatifs (b) (N_2 77 K, modèle 2D-NLDFT) des échantillons pyrolysés pendant 4 h à 800°C , 825°C , 850°C , 875°C et 900°C .

Les distributions de taille de pores sont en bon accord avec l'allure des isothermes : elles présentent, dans la gamme des micropores, des distributions poreuses bien définies à 0,5 nm et 0,9 nm, puis une distribution plus élargie entre 1,5 et 6 à 7 nm. Elles sont de forme similaire, quelle que

soit la température de pyrolyse. L'évolution des volumes cumulatifs, quant à elle, est cohérente avec l'évolution de la microporosité au début des courbes, puis dépend ensuite, en arrivant dans la gamme des mésopores, de l'arrangement spatial de l'échantillon.

1.1.6. Conclusion

Les différentes techniques de caractérisation mises en œuvre sur les échantillons pyrolysés pendant 4 h à cinq températures différentes révèlent une forte influence de la température de pyrolyse sur leur morphologie, leur qualité structurale, l'épaisseur et l'ordre des empilements graphitiques, ainsi que sur leur pureté chimique. Pour des températures inférieures à 850°C, les échantillons sont très peu cristallisés. A partir de 850°C, la formation des mousses graphéniques débute et l'augmentation de la température conduit à une augmentation de leur qualité structurale : la qualité cristalline dans le plan augmente et la teneur en carbone désordonné diminue. Par ailleurs, les empilements de type MLG dont sont constituées les particules évoluent également, de par une augmentation de leur épaisseur et par une structuration de leur ordre d'empilement selon l'axe c . Une telle évolution d'une structure carbonée par exposition à une température plus élevée est un résultat attendu ; toutefois l'influence marquée de variations aussi faibles de la température de pyrolyse est assez inhabituelle. D'autre part, le début de la formation des mousses coïncide avec le piégeage de carbonate de sodium, qui provient de la décomposition thermique de l'éthanolate de sodium, dans les cavités formées par les plans de graphène : plus la température de pyrolyse augmente, plus la proportion de carbonate de sodium dans l'échantillon est élevée.

1.2. Influence de la durée de pyrolyse

L'augmentation de la durée de pyrolyse a été motivée par la supposition qu'un temps de réaction plus long pourrait permettre un réarrangement atomique plus conséquent, et donc une meilleure qualité structurale des échantillons. Différentes durées de pyrolyse (4 h, 8 h et 24 h) ont été effectuées pour trois des températures étudiées (voir tableau IV-1). Seuls les résultats relatifs à l'influence de la durée de pyrolyse pour une température de 850°C seront présentés dans cette partie. En effet, l'échantillon pyrolysé à 850°C présente un bon compromis entre les caractéristiques structurales et la teneur en carbonate de sodium. Il s'agit également de la température à partir de laquelle la structure type mousse peut être observée (figure IV-4). Il apparaît donc comme étant un

bon point de départ pour l'étude de l'influence de la durée de pyrolyse : l'échantillon pyrolysé pendant 4 h, déjà présenté dans la partie précédente, sera comparé aux échantillons pyrolysés à la même température pendant 8 h et 24 h.

1.2.1. Microscopie électronique en transmission

Trois exemples de micrographies à faible grandissement correspondant aux trois durées de pyrolyse à 850°C sont présentés figure IV-23.

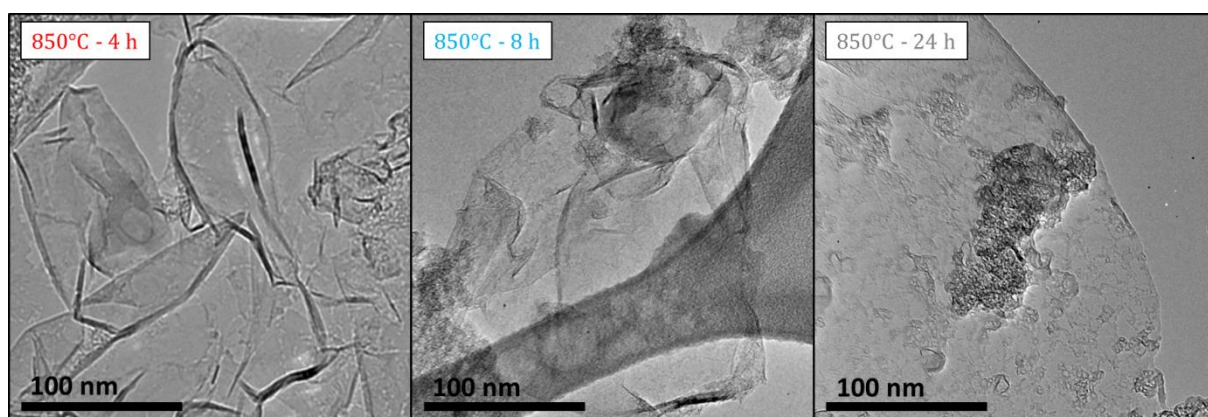


Figure IV-23 : Micrographies MET en champ clair des échantillons pyrolysés à 850°C pendant 4 h, 8 h et 24 h (faisceau incident 80 keV).

La structure type mousse graphénique se retrouve au bout d'une pyrolyse de 8 h, avec une taille de paroi relativement variable selon les échantillons et les zones observées. Après 24 h, la structure de l'échantillon est beaucoup plus plane, avec quelques particules très froissées. Afin de mieux visualiser les différences morphologiques et structurales entre les trois échantillons, des micrographies HRTEM ont été effectuées (figure IV-24).

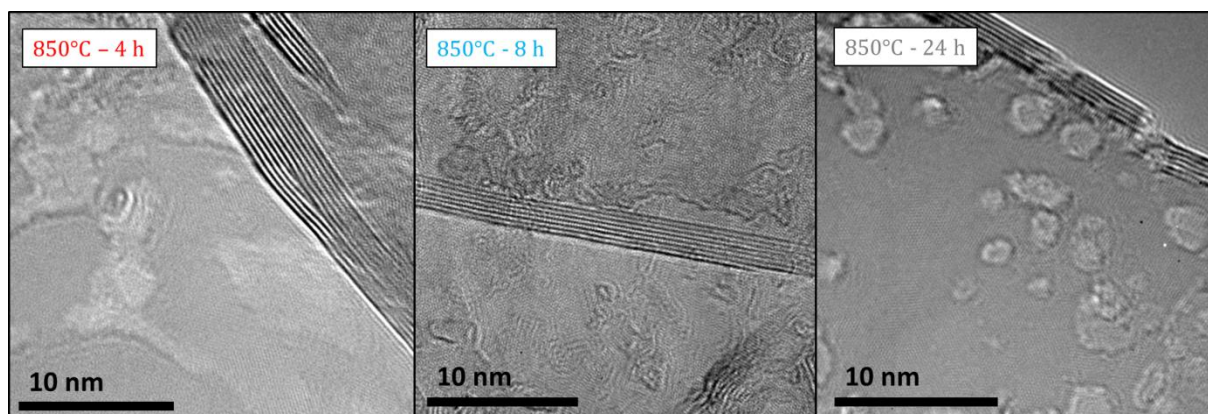


Figure IV-24 : Micrographies HRTEM des échantillons pyrolysés à 850°C pendant 4 h, 8 h et 24 h.

Les empilements MLG sont particulièrement bien visibles pour des durées de 4 h et 8 h. A partir de ces observations locales, la qualité structurale de ces deux échantillons semble similaire. Dans le cas d'une durée de 24 h, l'observation des feuillets révèle la présence de nombreux trous. La dégradation des plans de graphène par le faisceau électronique n'est pas à exclure ; toutefois, aucun autre échantillon ne présente des feuillets aussi abîmés. Les autres techniques de caractérisation permettront d'affirmer si ce sont bien les conditions de pyrolyse qui amènent à une telle dégradation des plans de graphène.

1.2.2. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des échantillons pyrolysés pendant 4 h, 8 h et 24 h sont tracés sur la figure IV-25.

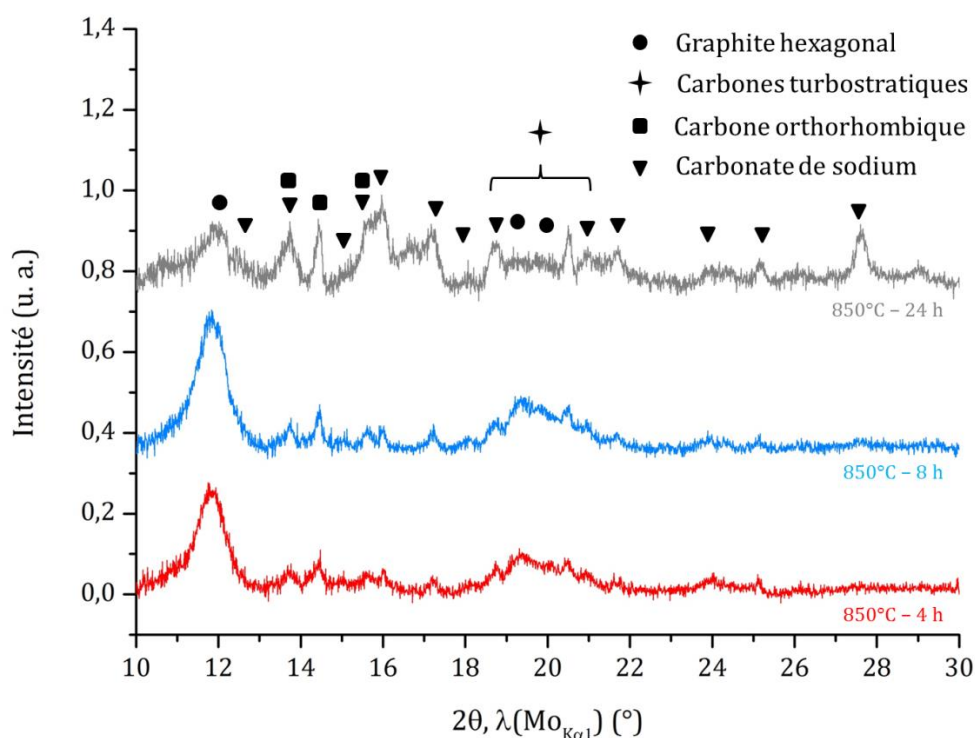


Figure IV-25 : Diffractogrammes ($\lambda(\text{Mo}_{K\alpha 1}) = 0,70930 \text{ \AA}$) des échantillons pyrolysés pendant 4 h à 800°C, 825°C, 850°C, 875°C et 900°C. Indexation : graphite hexagonal (fichier PDF n° 04-007-2081), carbones turbostratiques [6], carbone orthorhombique [7] et carbonate de sodium (fichier PDF n° 04-010-2762).

L'analyse de phases révèle que l'augmentation de la durée de pyrolyse ne conduit pas à l'apparition de nouvelles phases cristallines et que tous les échantillons sont constitués de graphite hexagonal, carbones turbostratiques, carbone orthorhombique et carbonate de sodium. Tout comme

dans le cas de l'augmentation de la température de pyrolyse, l'augmentation de la durée conduit à l'accroissement de l'intensité des pics de diffraction correspondant au carbonate de sodium, indiquant que la pureté en carbone des échantillons diminue avec l'augmentation de la durée : les pics sont toutefois d'intensités similaires entre 4 h et 8 h et ne deviennent plus intenses qu'au bout de 24 h. Entre les échantillons pyrolysés pendant 4 h et 8 h, l'intensité des pics des différentes phases carbonées augmente également, indiquant l'obtention d'une plus grande qualité structurale avec une pyrolyse plus longue. Dans le cas de l'échantillon pyrolysé pendant 24 h, au contraire, l'intensité des pics de diffraction des structures carbonées diminue par rapport à celles des deux autres échantillons. La taille de cristallite selon l'axe \vec{c} pour le graphite hexagonal L_c est reportée en fonction de la durée de pyrolyse dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Taille de cristallite selon l'axe \vec{c} pour le graphite hexagonal en fonction de la durée de pyrolyse.

Durée de pyrolyse (h)	L_c (nm)	Nombre correspondant de plans de graphène
4	3,8	11
8	4,3	13
24	3,4	10

Les valeurs reportées dans le tableau IV-4 indiquent, en plus de la diminution de l'intensité de la raie (002) du graphite hexagonal, une diminution de la taille de cristallite selon l'axe \vec{c} qui, pour une pyrolyse de 24 h, devient même inférieure à celle correspondant à une durée de 4 h. L'ensemble de ces observations semble cohérent avec les analyses microscopiques, qui révèlent des plans de graphène troués et abîmés pour cette durée de pyrolyse (figure IV-24).

1.2.3. Spectroscopie Raman

La première région des spectres Raman des échantillons pyrolysés pendant 4 h, 8 h et 24 h, normalisés par rapport à l'intensité apparente de la bande D, est représentée sur la figure IV-26 : tous les spectres font apparaître les bandes A, D, B, G et D'. Les différentes grandeurs issues de la procédure de modélisation des spectres, c'est-à-dire le rapport I_D/I_G , FWHM (G), et les intensités I_A/I_G et I_B/I_G , sont tracées en fonction de la durée de pyrolyse figure IV-27.

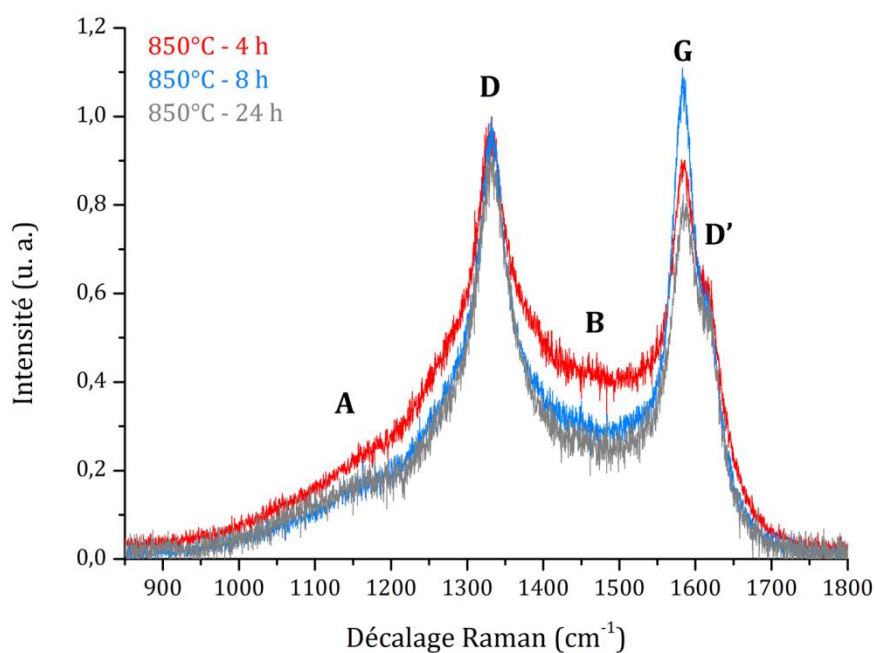


Figure IV-26 : Région D-G des spectres Raman ($\lambda = 633 \text{ nm}$) normalisés des échantillons pyrolysés à 850°C pendant 4 h, 8 h et 24 h.

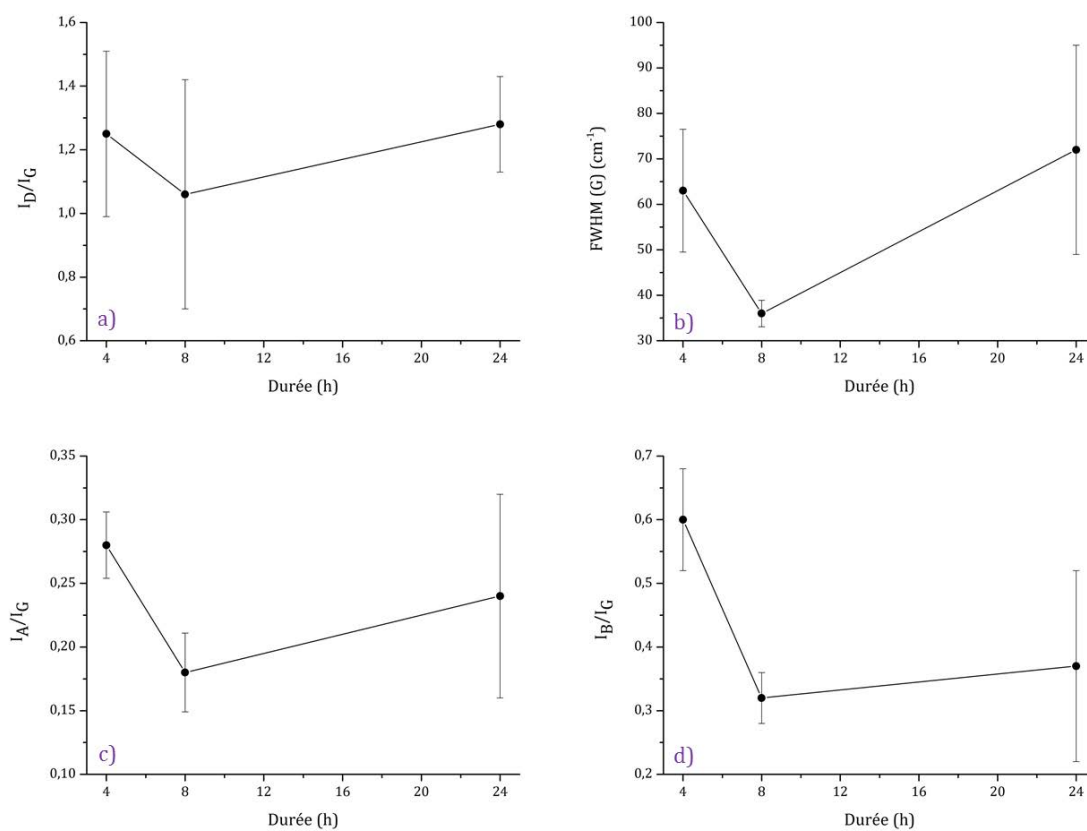


Figure IV-27 : Rapport I_D/I_G (a), largeur à mi-hauteur de la bande G FWHM (G) (b), intensités I_A/I_G (c) et I_B/I_G (d) des bandes A et B en fonction de la durée de pyrolyse.

Lorsque la durée de pyrolyse passe de 4 h à 8 h, l'allure des spectres tout aussi bien que les graphes de la figure IV-27 indiquent un affinement des différentes bandes, une augmentation du rapport I_D/I_G ainsi qu'une diminution des bandes A et B. De fait, un allongement de la pyrolyse dans cette gamme de durées conduit à une augmentation de la qualité cristalline dans le plan et à une diminution de la proportion de structures carbonées mal cristallisées. Dans le cas d'une pyrolyse de 24 h, la qualité cristalline dans le plan se dégrade par rapport à 8 h, en bon accord avec les observations précédentes. L'intensité des bandes A et B augmente également pour 24 h, ce qui traduit une dégradation des plans de graphène et la création de défauts sp^3 accompagnant cette dégradation.

Les bandes 2D des trois échantillons, normalisées sur l'intensité apparente de la bande D, sont tracées figure IV-28.

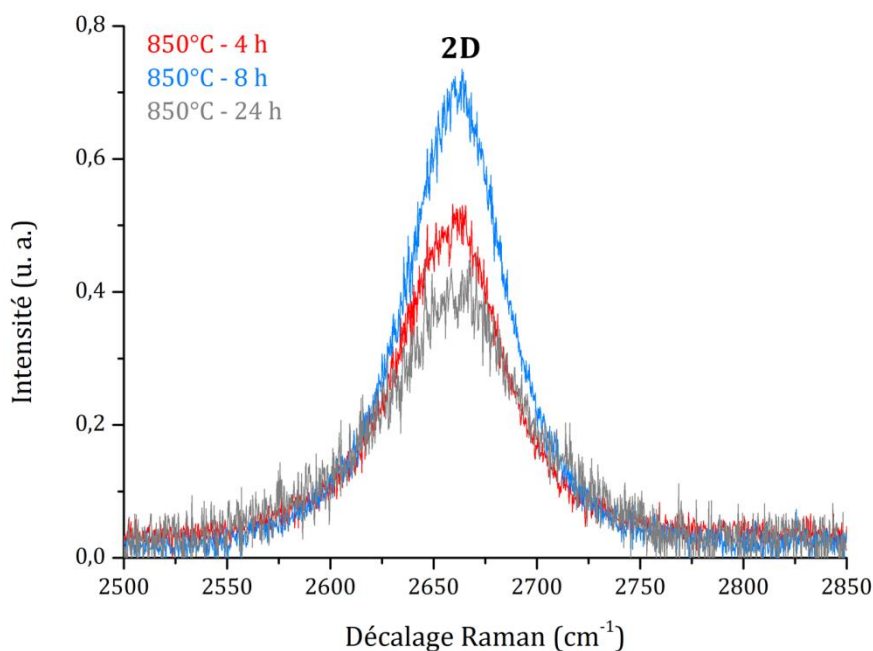


Figure IV-28 : Bande 2D des spectres Raman ($\lambda = 633$ nm) normalisés sur la bande D des échantillons pyrolysés à 850°C pendant 4 h, 8 h et 24 h.

Les modélisations effectuées sur l'ensemble des bandes 2D enregistrées pour chaque échantillon indiquent que dans le cas de l'échantillon pyrolysé pendant 8 h, toutes les bandes 2D comportent trois composantes lorentziennes. Ainsi, cet échantillon se caractérise par un empilement de type hexagonal bien développé par rapport à une durée de pyrolyse de 4 h, et cette évolution explique la différence d'intensité entre les bandes 2D pour ces deux durées. La bande 2D de l'échantillon pyrolysé pendant 24 h possède quant à elle une intensité inférieure à celle de

l'échantillon pyrolysé pendant 8 h, ce qui s'explique par le fait qu'une seule composante turbostratique suffit pour effectuer la modélisation. L'évolution de la forme et de l'intensité de la bande 2D en fonction de la durée de pyrolyse est en bon accord avec les mesures de diffraction des rayons X (figure IV-25) : ces deux techniques indiquent une évolution de la qualité de l'ordre d'empilement entre 4 h et 8 h, puis une dégradation au bout de 24 h.

1.2.4. Analyses thermogravimétriques

1.2.4.1. Sous air

Les thermogrammes relatifs aux trois échantillons étudiés, chauffés sous air, sont présentés figure IV-29.

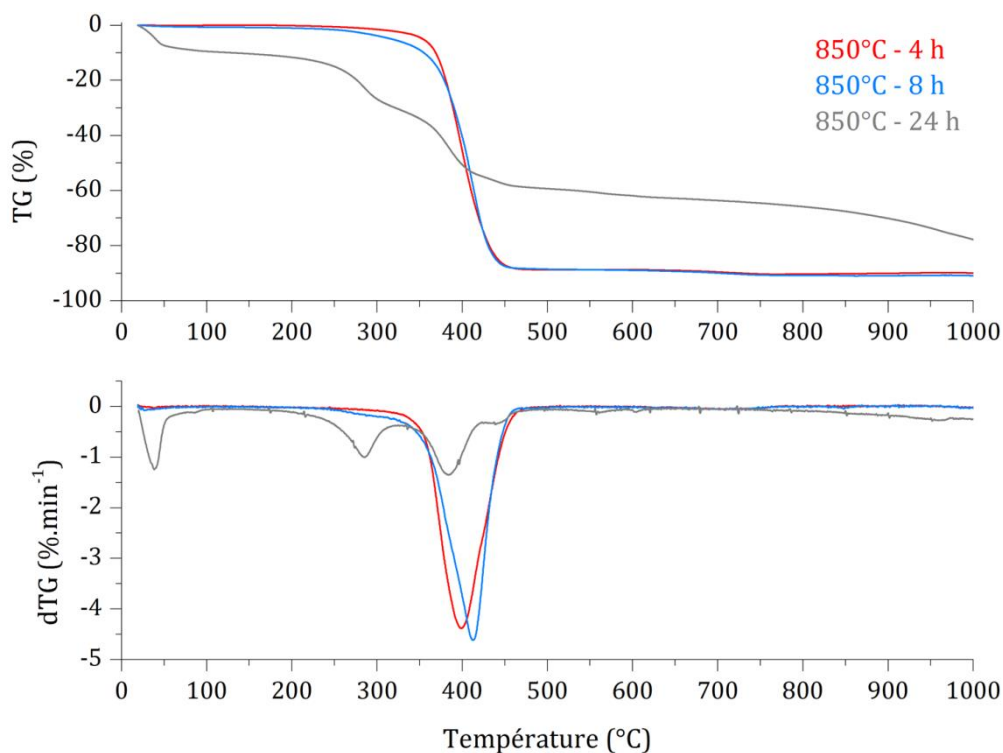


Figure IV-29 : Courbes TG et dTG (air sec, $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) des échantillons pyrolysés à 850°C pendant 4 h, 8 h et 24 h.

La décomposition thermique, comme dans le cas de l'étude de la température de pyrolyse, s'effectue en deux phases : la combustion des phases carbonées puis la dégradation du carbonate de sodium piégé dans les échantillons. Les thermogrammes correspondant aux durées de 4 h et 8 h sont d'allures très similaires concernant la combustion du carbone et la perte de masse finale. Au bout de

24 h, les variations de masse sont assez différentes. Une première perte de masse de 9%, observée aux alentours de 35°C, pourrait être attribuée à la présence de carbonate de sodium hydraté qui se décompose à cette température, cette dernière phase n'étant toutefois pas détectée par diffraction des rayons X. Les pertes de masse suivantes, vers 290°C, 390°C et 450°C, correspondent à la combustion de structures carbonées. L'attribution de chacune de ces pertes de masse à une phase carbonée spécifique est assez compliquée, d'autant qu'il faut considérer l'influence du carbonate de sodium qui est présent en très grande quantité dans cet échantillon. Il est cependant possible de supposer une certaine hétérogénéisation de l'échantillon, à relier avec les micrographies MET qui indiquent la coexistence de structures type MLG assez planes et de mousses très compactées, alors que pour des durées de pyrolyses inférieures, la structure est plus homogène (figure IV-4). Les teneurs massiques en carbonate de sodium pour les trois durées sont rassemblées dans le tableau IV-5.

Tableau IV-5 : Teneurs massiques en carbonate de sodium déduites des données ATG des échantillons pyrolysés à 850°C pendant 4 h, 8 h et 24 h.

Durée de pyrolyse (h)	Teneur massique en Na₂CO₃ (%)
4	11,3
8	12,7
24	40,9

Ces valeurs confirment une forte augmentation de la teneur en carbonate de sodium pour une durée de pyrolyse de 24 h, ce qui influence d'autant plus la combustion des phases carbonées.

1.2.4.2. Sous hélium

Les pertes de masse des trois échantillons chauffés sous hélium ainsi que les signaux m/z des canaux 28 et 44 correspondants sont tracés sur la figure IV-30.

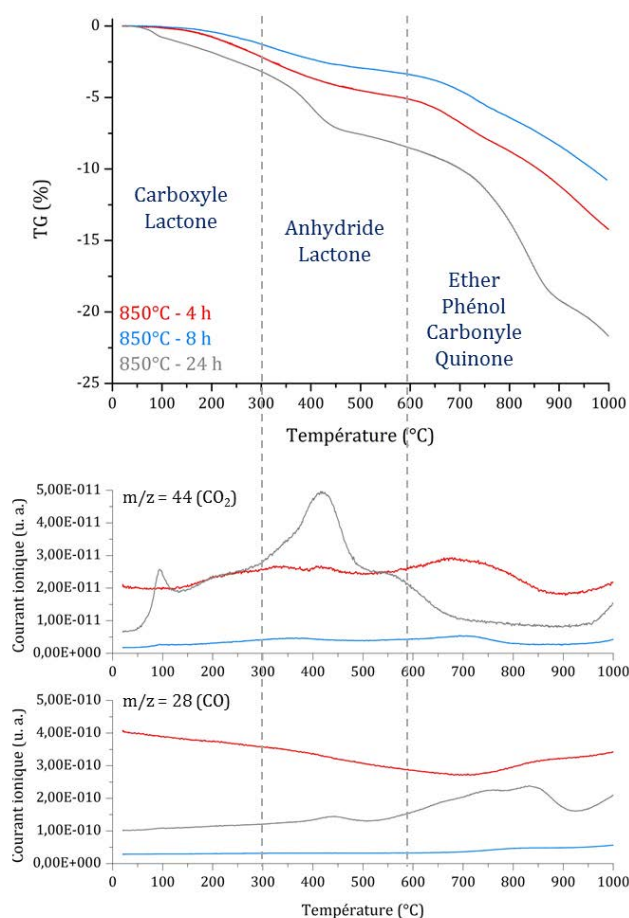


Figure IV-30 : Courbes TG (hélium, 5°C.min⁻¹) et spectres de masse $m/z = 28$ (CO) et $m/z = 44$ (CO₂) des échantillons pyrolysés à 850°C pendant 4 h, 8 h et 24 h.

La perte de masse sous hélium pour les trois échantillons augmente progressivement avec la température de chauffe et la décomposition des fonctions de surface pour les échantillons pyrolysés pendant 8 h et 24 h suit la même évolution que pour une durée de pyrolyse de 4 h. La variation des canaux 28 et 44 indique la décomposition progressive des fonctions de surface et du carbonate de sodium. Pour l'échantillon pyrolysé pendant 24 h, le pic du canal 44 vers 100°C peut correspondre soit à un départ important de fonctions carboxyle, soit à la décomposition de carbonate de sodium hydraté. Le taux de fonctions reste tout de même modéré même pour une pyrolyse de 24 h.

1.2.5. Volumétrie d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du diazote des échantillons pyrolysés pendant 4 h et 8 h sont présentées figure IV-31.

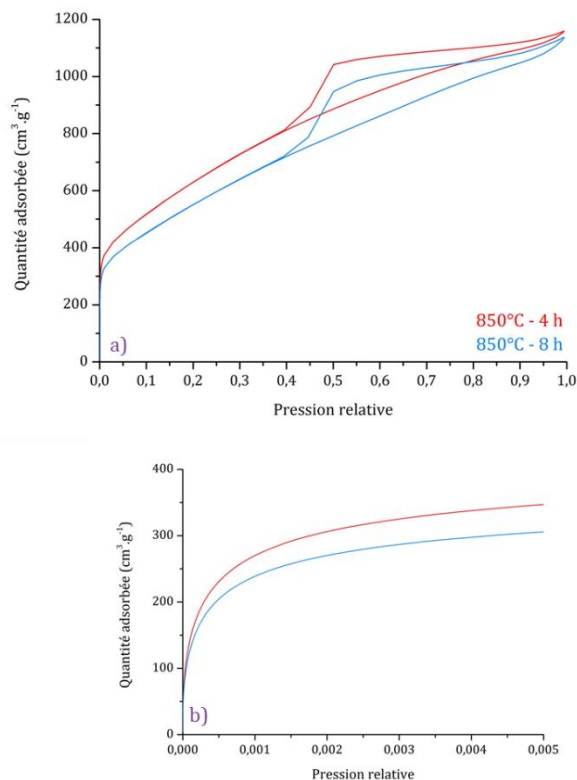


Figure IV-31 : Isothermes d'adsorption (N₂ 77 K) des échantillons pyrolysés à 850°C pendant 4 h et 8 h : (a) isothermes complètes, (b) isothermes à basse pression.

L'isotherme de l'échantillon pyrolysé pendant 24 h n'a pas pu être mesurée. En effet, l'acquisition d'une isotherme au diazote nécessite que l'échantillon possède une surface développée d'au moins 10 m² afin de minimiser l'erreur expérimentale. Dans le cas où la surface développée par l'échantillon n'atteint pas cette valeur, soit l'isotherme est dédoublée pour des pressions relatives plus basses que celle du début de l'hystérèse, soit elle est décroissante. Les échantillons précédemment décrits ayant des surfaces spécifiques très élevées, une masse de 20 mg suffit très largement pour les mesures ; or ce n'est pas le cas pour l'échantillon pyrolysé à 850°C pendant 24 h pour lequel une isotherme dédoublée est obtenue avec la même quantité introduite. Une mesure rapide effectuée avec du krypton, pour lequel une surface développée de 1 m² seulement est nécessaire, donne une valeur de surface spécifique de 200 m²·g⁻¹ dans le modèle BET, très inférieure à celle des autres échantillons même en considérant que l'adsorbant n'est pas le même. Par ailleurs, ce calcul permet d'estimer grossièrement qu'il faudrait au moins 50 mg d'échantillon pour une mesure correcte avec le diazote. Il convient donc de conclure sur ce point que la pyrolyse à 850°C pendant 24 h conduit à une forte dégradation de la structure de l'échantillon.

L'isotherme de l'échantillon pyrolysé à 850°C pendant 8 h est d'allure similaire à celle de l'échantillon pyrolysé pendant 4 h. Le tableau IV-6 rassemble les surfaces spécifiques dans les

modèles BET et 2D-NLDFT ainsi que le volume microporeux dans le modèle 2D-NLDFT pour les échantillons pyrolysés pendant 4 h et 8 h.

Tableau IV-6 : Surface spécifique (modèles BET et 2D-NLDFT) et volume microporeux (modèle 2D-NLDFT) des échantillons pyrolysés à 850°C pendant 4 h et 8 h.

Durée (h)	Surface spécifique BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surface spécifique 2D-NLDFT ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume microporeux 2D-NLDFT ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume poreux total 2D-NLDFT ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
4	2316	1809	0,59	1,67
8	2242	1620	0,47	1,64
24	≈ 200 (Kr)	-	-	-

L'augmentation de la durée de pyrolyse de 4 h à 8 h conduit à une légère baisse de la surface spécifique. La taille moyenne de cristallite selon l'axe c étant quasiment la même pour les deux échantillons, la baisse de surface spécifique est principalement attribuée à la diminution du volume microporeux. Cette diminution est en bon accord avec l'élimination de carbone amorphe mise en évidence par spectroscopie Raman.

1.2.6. Conclusion

Pour une température de pyrolyse de 850°C, les modifications induites par une augmentation de la durée de pyrolyse de 4 h à 8 h sont similaires à celles d'une augmentation de la température. La taille de cristallite selon l'axe c augmente légèrement et l'ordre d'empilement est amélioré. La qualité cristalline des plans de graphène augmente également. La teneur en carbonate de sodium piégé augmente très peu, les caractéristiques morphologiques des deux échantillons étant assez voisines. L'augmentation de la durée de pyrolyse produit donc l'effet escompté sur la qualité des échantillons, mais dans une certaine gamme seulement : une pyrolyse trop longue conduit à une dégradation de la structure de l'échantillon, des feuillets de graphène et à une forte augmentation de la teneur en carbonate de sodium présent dans l'échantillon.

Il est tout de même à rappeler que la température de 850°C est celle qui correspond à une accentuation des effets de l'augmentation de la température : il est donc opportun de s'intéresser également à l'effet de la durée pour une température inférieure. Les caractérisations effectuées sur les échantillons pyrolysés pendant 8 h et 24 h à 800°C et 825°C ne montrent pas, contrairement à l'échantillon pyrolysé à 850°C, de dégradation marquée pour les longues durées de pyrolyse :

l'évolution des différentes caractéristiques des échantillons avec la durée montre un comportement beaucoup plus attendu. Les résultats correspondants sont présentés en Annexe 2.

1.3. Optimisation des paramètres

L'étude approfondie de l'influence de la température et de la durée de pyrolyse a conduit à la détermination des conditions optimales de la pyrolyse, l'objectif étant d'obtenir un échantillon présentant le meilleur compromis entre la qualité structurale, la pureté chimique, la taille de cristallite selon l'axe c et le rendement final. L'augmentation de la température et de la durée de pyrolyse permettent dans la plupart des cas d'obtenir une meilleure qualité structurale et de diminuer la proportion de carbone désordonné contenu dans les échantillons. En revanche, cela tend à stabiliser le carbonate de sodium et donc à obtenir des échantillons moins purs, ainsi qu'à augmenter l'épaisseur des empilements de feuillets de graphène et à diminuer le rendement du procédé. L'optimisation des paramètres de la pyrolyse nécessite donc d'établir un compromis entre ces différentes tendances.

Comme il est expliqué en début de paragraphe 1.2., la température de 850°C semble la plus intéressante. L'étude de l'influence de la température établit qu'elle correspond au début de la formation des mousses graphéniques, et présente donc l'avantage de fournir un échantillon avec une bonne qualité structurale, sans encore toutefois comporter une teneur en carbonate de sodium trop importante et des empilements de plans d'épaisseur trop grande, comme dans le cas des pyrolyses de 875°C et 900°C. Une augmentation de la durée de pyrolyse jusque 8 h permet, tout en conservant un rendement correct et quasiment la même teneur en impuretés et la même taille moyenne de cristallite selon l'axe c , d'augmenter la qualité structurale et l'ordre des empilements. Une durée de 24 h conduisant quant à elle à une trop forte dégradation des échantillons, les conditions 850°C – 8 h semblent présenter le meilleur compromis parmi toutes les conditions expérimentales étudiées dans ces travaux.

L'échantillon synthétisé en conditions optimales possède une qualité structurale équivalente sinon meilleure que celle des autres mousses obtenues par voie solvothermale dans la littérature, par comparaison avec les spectres Raman qui possèdent des bandes D et G plus larges ainsi que des contributions liées au carbone désordonné plus développées [24], [25], [26], [27] : cette meilleure qualité structurale peut être attribuée à la durée de pyrolyse qui permet, sous atmosphère inerte, un réarrangement atomique beaucoup plus conséquent qu'une combustion sous air. Par ailleurs, la surface spécifique de l'échantillon optimisé est supérieure à celles obtenues par Liu *et al.* et qui sont

les plus élevées parmi les travaux sur l'élaboration solvothermale [26]. Enfin, la faible fonctionnalisation de surface montre que les échantillons possèdent des surfaces accessibles non seulement très élevées, mais aussi propres. La pyrolyse sous azote est donc un traitement thermique à une seule étape permettant l'élaboration de mousses graphéniques de bonne qualité.

2. Mécanismes de la pyrolyse

L'étude menée dans la première partie de ce chapitre permet de suivre une évolution précise, en fonction de la température et de la durée de pyrolyse, des différentes caractéristiques des mousses graphéniques. Cette étude a tout d'abord permis d'optimiser les conditions de pyrolyse ; il est à présent intéressant de se focaliser sur les mécanismes opérant durant la pyrolyse afin de mieux comprendre l'obtention de telles structures carbonées ainsi que leur évolution avec les conditions opératoires. Ces mécanismes sont étudiés d'une part à l'aide de l'examen des interactions entre le carbone et les différents composés du sodium présents dans le milieu réactionnel durant la pyrolyse, et d'autre part à partir des résultats exposés dans la première partie.

2.1. Rôle et influence des composés du sodium

La décomposition thermique de l'éthanolate de sodium conduit à la formation de trois composés solides : du carbone, mais également du carbonate de sodium et de la soude [8]. Ces composés interagissent de manière non négligeable pendant la réaction de pyrolyse, à la fin de laquelle du carbonate de sodium est toujours présent dans les échantillons et un dépôt de sodium métallique s'est formé sur la partie froide du four. Il est donc nécessaire d'étudier les interactions pouvant avoir lieu entre le carbone et les composés du sodium afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la pyrolyse.

2.1.1. Pyrolyse à basse température

Afin d'étudier la composition du milieu réactionnel à basse température, l'intermédiaire solvothermal a été pyrolysé à 300°C pendant 2 h. La température de 300°C a été choisie car l'intermédiaire solvothermal est totalement décomposé et aucune réaction subséquente n'est détectée

en spectrométrie de masse pendant plusieurs centaines de degrés au-dessus (voir chapitre III). Le diffractogramme correspondant au produit de pyrolyse (*sans lavage*) est présenté figure IV-32.

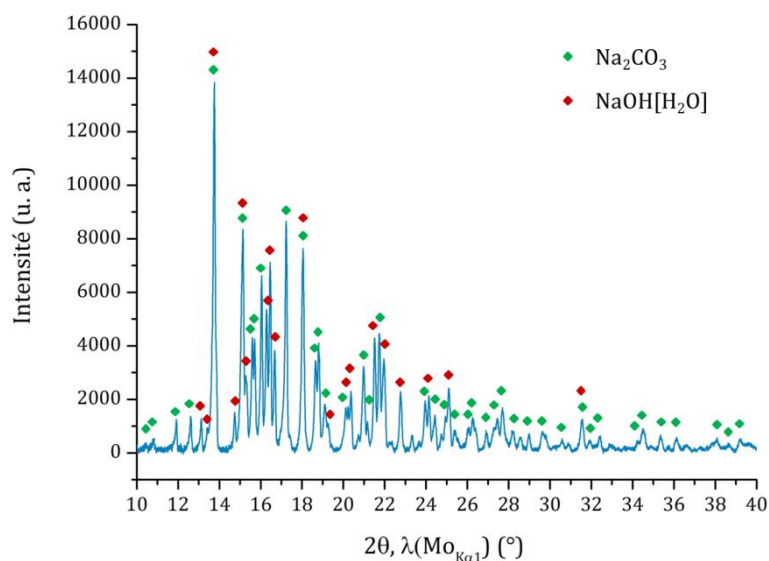


Figure IV-32 : Diffractogramme ($\lambda(\text{Mo}_{K\alpha 1}) = 0,70930 \text{ \AA}$) de l'intermédiaire solvothermal pyrolysé à 300°C pendant 2 h. Indexation : carbonate de sodium (fichier PDF n° 04-010-2762) et hydroxyde de sodium monohydraté (fichier PDF n°04-010-1395).

Les réflexions observées peuvent être indexées sur la base de celles du carbonate de sodium et de la soude monohydratée (la soude s'est très certainement hydratée lors de l'exposition à l'air de l'échantillon). L'échantillon présente une coloration gris/noir et contient donc également du carbone, non visible sur le diffractogramme de la figure IV-32.

Le produit de pyrolyse une fois lavé a été analysé par microscopie électronique en transmission et la structure carbonée obtenue à cette température est visible figure IV-33.

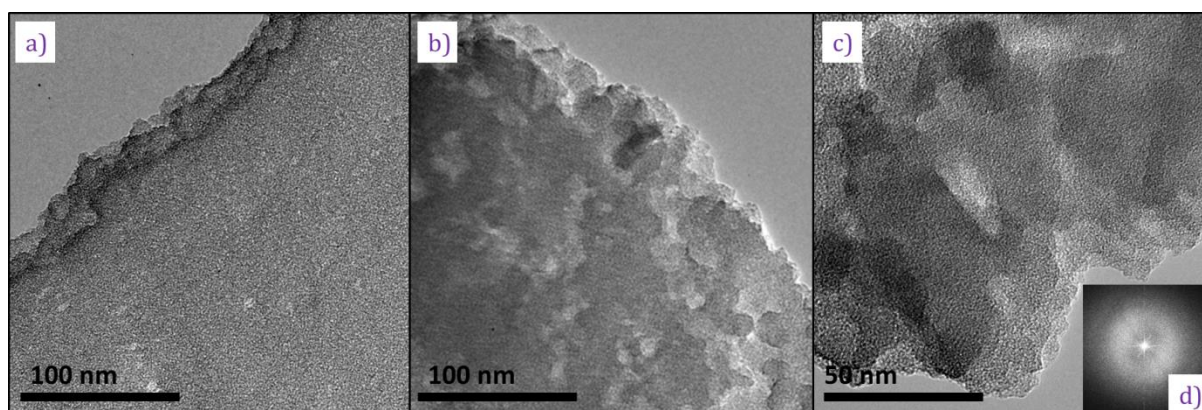


Figure IV-33 : (a), (b) Micrographies MET en champ clair, (c) micrographie HRTEM de l'échantillon pyrolysé à 300°C pendant 2 h, (d) FFT de la micrographie (c).

Les micrographies indiquent une structure carbonée complètement amorphe (ce qui explique l'absence de pics de diffraction relatifs à des structures carbonées sur la figure IV-32), confirmée par l'image FFT qui présente uniquement un halo central diffus et aucun spot. L'isotherme de l'échantillon pyrolysé à 300°C est présentée figure IV-34 : la courbe de désorption n'est pas présentée car parfaitement superposable à la courbe d'adsorption.

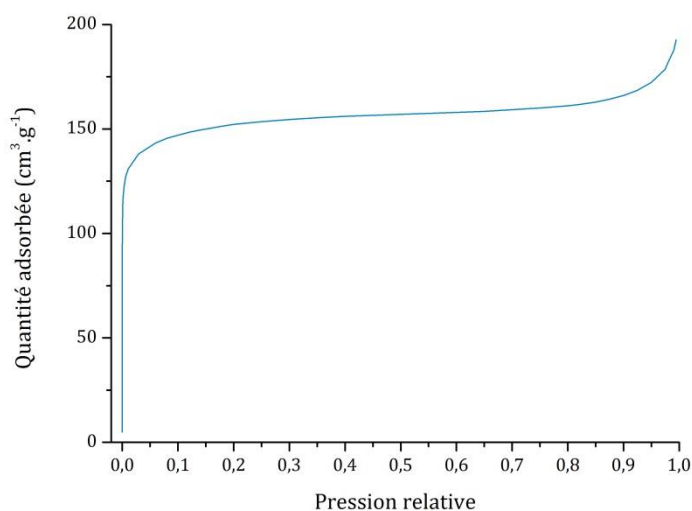


Figure IV-34 : Isotherme d'adsorption (N₂ 77 K) de l'échantillon pyrolysé à 300°C pendant 2h.

L'isotherme obtenue présente un type I marqué, mais aucune caractéristique d'une isotherme de type II, ce qui indique l'absence de surfaces graphitiques et confirme les observations microscopiques.

La stabilité thermique de l'échantillon pyrolysé à 300°C pendant 2 h est étudiée par analyse thermogravimétrique sous air (figure IV-35).

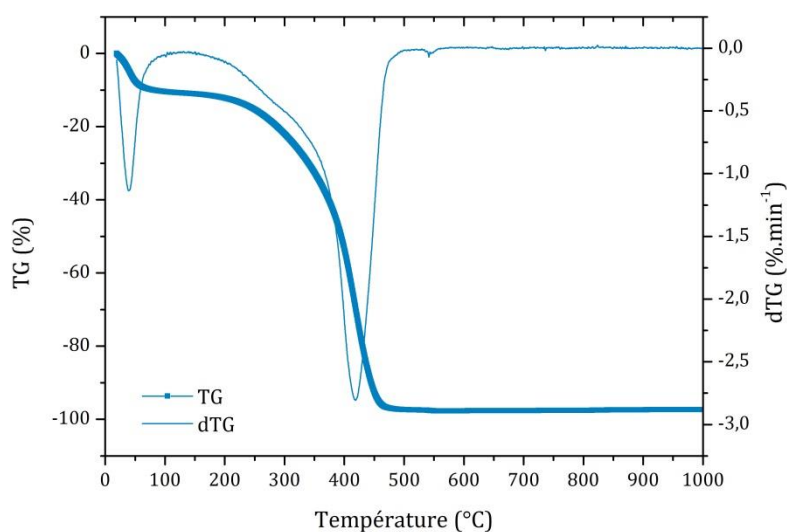


Figure IV-35 : Courbes TG et dTG (air sec, $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) de l'échantillon pyrolysé à 300°C pendant 2 h.

La perte de masse principale aux alentours de 400°C correspond à la combustion du carbone amorphe dont est constitué l'échantillon. La perte de masse initiale située vers 50°C peut être attribuée à une désorption d'eau. Le thermogramme permet de déterminer la teneur massique en carbonate de sodium, qui est de 2% : cette valeur assez faible confirme que l'échantillon ne forme aucune structure carbonée susceptible de piéger Na_2CO_3 .

Les divers résultats obtenus sont donc en bon accord avec les travaux de Chandran *et al.* [8] : le produit solvothermal, en se décomposant à relativement basse température, donne du carbone, de la soude ainsi que du carbonate de sodium. Les analyses réalisées sur l'échantillon après lavage permettent de confirmer le caractère amorphe de la structure carbonée formée à cette température.

2.1.2. Pyrolyse à plus hautes températures

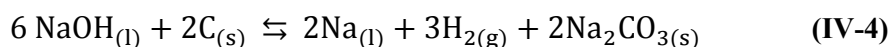
Lorsque la température et la durée de pyrolyse augmentent, la structure carbonée acquiert une meilleure qualité structurale ainsi qu'un plus grand ordre d'empilement, ce qui est un résultat attendu. Cependant, le changement de comportement observé vers 850°C (morphologie, rendement, qualité structurale en général, pureté), qui correspond à la température de décomposition de Na_2CO_3 , ainsi que la dégradation importante de l'échantillon observée pour une pyrolyse de 850°C et 24 h, ne peuvent a priori pas s'expliquer par un simple phénomène de structuration des échantillons.

L'ensemble des résultats qui viennent d'être décrits laissent présager l'influence importante des composés du sodium sur les matériaux finaux.

2.1.2.1. Les interactions carbone/composés du sodium

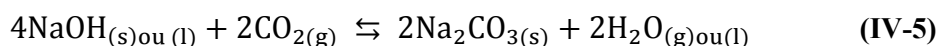
- *Interaction C/NaOH*

Les hydroxydes alcalins NaOH et KOH sont couramment utilisés pour l'activation des charbons (voir chapitre I) : les réactions d'oxydo-réduction se produisant entre le carbone et l'hydroxyde sous atmosphère inerte conduisent à des dégagements gazeux, qui confèrent aux charbons actifs leur grande porosité. Dans le cas de la soude, la réaction d'activation s'écrit :



C'est le dégagement de dihydrogène qui est à l'origine de la microporosité créée par la réaction d'activation. Cette réaction s'effectue à plusieurs centaines de degrés et dépend de la réactivité et de la qualité structurale du matériau carboné [28], [29]. Plus le matériau carboné est stable, plus la température nécessaire pour que l'activation débute est importante. Pour les matériaux carbonés amorphes tels que les charbons actifs, celle-ci se situe entre 200°C et 400°C, et le dégagement de dihydrogène le plus important se situe aux alentours de 600°C [29], [30]. La température est décalée au-delà de 600°C pour des matériaux plus ordonnés ayant subi des traitements subséquents de carbonisation [29], et une température de début d'activation de 600°C est également relevée pour des nanotubes de carbone [18].

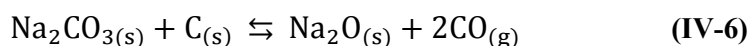
Parallèlement à la réaction (IV-4) se produit la réaction de carbonatation de la soude :



Cette réaction est possible à température ambiante, mais également aux températures d'activation. La réaction (IV-4) ne produit pas de dioxyde de carbone, celui-ci peut provenir de l'oxydation éventuelle du carbone.

- *Interaction C/Na₂CO₃*

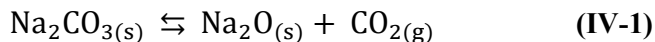
A des températures assez variables, le carbonate de sodium réagit avec le carbone selon la réaction suivante :



La température à laquelle s'effectue cette réaction dépend, tout comme la réaction avec la soude, de la nature du matériau carboné initial. Les travaux de Kapteijn *et al.* reportent une température d'environ 500°C pour une réaction du carbonate de sodium sur des charbons actifs [17],

et ceux de Raymundo-Pineiro *et al.* indiquent que pour des nanotubes de carbone, plus stables que les charbons actifs, la réaction peut démarrer vers 600°C [18].

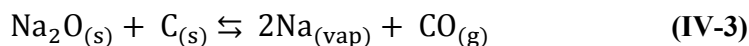
Le carbonate de sodium se décompose également en oxyde de sodium et dioxyde de carbone [18] :



La décomposition du carbonate de sodium s'effectue à partir de 851°C mais peut commencer à des températures inférieures en présence de carbone et/ou sous pression partielle réduite.

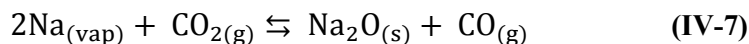
- *Interaction C/Na₂O*

L'oxyde de sodium produit à partir des réactions (IV-1) et (IV-6) oxyde le carbone selon la réaction suivante [18] :



Cette réaction d'oxydoréduction a lieu à partir de 946°C dans l'approximation d'Ellingham. Cependant, ce calcul est effectué à partir de l'état standard de référence du carbone qui est le graphite : la température de réaction peut baisser si le matériau carboné est plus réactif. Par ailleurs, les calculs s'effectuent avec une pression en oxygène égale à la pression standard, soit un bar. Si la réaction s'effectue sous atmosphère inerte, la température de réaction se trouve encore diminuée.

Le sodium produit par cette réaction pourrait également réagir avec du dioxyde de carbone pour former de l'oxyde de sodium supplémentaire [18]:



Cette réaction, dans l'approximation d'Ellingham, s'effectue à partir de 1117°C (voir Annexe 1 : le calcul est effectué à partir des équations des droites des couples CO₂/CO et Na₂O/Na). Il sera considéré que, dans la gamme de températures de pyrolyse, soit jusqu'à 900°C, cette réaction ne s'effectue pas même en tenant compte des possibles décalages de la température de réaction.

- *En résumé*

La figure IV-36 propose un schéma récapitulatif des principales réactions pouvant se produire entre le carbone, la soude et le carbonate de sodium. Les cadres orange matérialisent la gamme de températures dans laquelle la réaction correspondante est possible : pour le schéma, les températures de début de décomposition de Na₂CO₃ et de réaction entre C et Na₂O seront respectivement prises à 851°C et 946°C sans tenir compte des éventuels décalages.

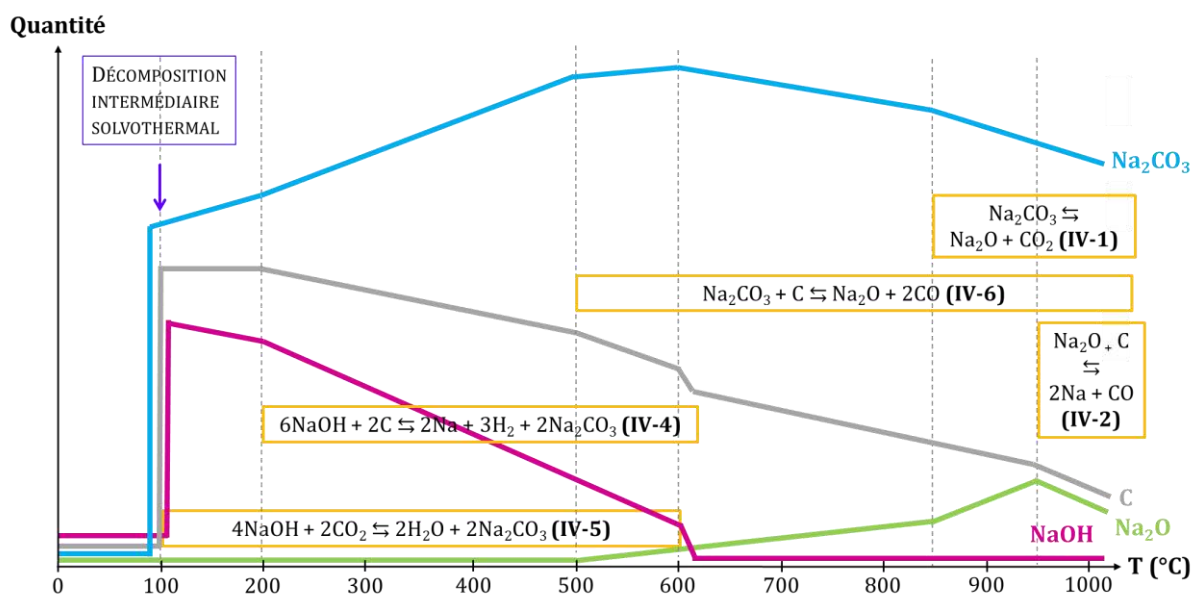


Figure IV-36 : Schéma récapitulatif des interactions C - NaOH - Na₂CO₃ - Na₂O en fonction de la température.

Les quantités relatives des différentes espèces chimiques et les valeurs des pentes des droites sont arbitraires : la figure IV-36 est une première visualisation globale des interactions pouvant se produire entre les différents produits solides de la décomposition de l'intermédiaire solvothermale. A partir de la décomposition de l'intermédiaire solvothermale en carbone, carbonate de sodium et soude, la soude disparaît progressivement, par carbonatation puis par réaction avec le carbone : il sera considéré que la majorité de la soude est consommée peu après 600°C, la température à laquelle l'activation est la plus efficace. Enfin, la teneur en carbonate de sodium commence par augmenter progressivement par les réactions (IV-4) et (IV-5), puis diminue aux alentours de 500°C par réaction avec le carbone, et enfin aux alentours de 850°C par sa décomposition. L'oxyde de sodium commence par apparaître vers 500°C, puis de manière plus accentuée vers 850°C avec la décomposition du carbonate de sodium. Il est ensuite consommé par réduction par le carbone. Enfin, la teneur en carbone diminue progressivement par réactions successives avec la soude, le carbonate de sodium puis l'oxyde de sodium.

- *Une possible intercalation*

L'activation avec KOH plutôt que NaOH est beaucoup plus efficace : ceci est attribué d'une part à la plus grande réactivité des composés du potassium, d'autre part à l'occurrence d'un phénomène d'intercalation de métal alcalin dans le matériau carboné [18]. Le potassium s'intercale dans les structures graphitiques de manière très efficace, contribuant ainsi au phénomène d'activation.

Le sodium, quant à lui, s'intercale beaucoup plus difficilement dans le graphite et conduit donc à un développement moins efficace de la porosité sur les matériaux graphitisés. Il s'intercale préférentiellement dans les structures carbonées peu ordonnées, où l'intercalation est couplée à un phénomène de condensation [31] (voir chapitre VI). En revanche, en présence d'oxygène, l'intercalation du sodium dans les structures graphitiques est beaucoup plus efficace. La réaction entre 450°C et 500°C du graphite avec du sodium oxydé ou avec un mélange de sodium et de peroxyde de sodium Na_2O_2 en très faible quantité conduit à l'obtention de deux phases ternaires C-Na-O de couleur bleue, de distances interplanaires très proches : 742 pm et 747 pm, et de formule chimique commune $\text{NaO}_{0,44}\text{C}_{5,84}$ [32], [33]. Ces phases sont stables vis-à-vis de l'air et de l'eau. En revanche, un recuit sous vide commence à dégrader ces phases vers 240°C [32], et si le composé d'intercalation est porté à 700°C, le stade augmente [33]. Il est alors possible, dans le milieu réactionnel qui contient du sodium, d'envisager la formation de ces deux phases ternaires, qui se désintercaleraient ensuite à plus haute température. L'intercalation des ions Na^+ et HO^- s'effectue par réaction entre le graphite et un mélange sodium et soude fondue, et pourrait être également envisageable [34] : en effet, la réaction (IV-4) produit du sodium métallique qui peut former un mélange avec la soude.

Ainsi, la réactivité du sodium sur les échantillons peut contribuer à accentuer les effets du milieu réactionnel sur les structures carbonées au cours de la pyrolyse.

2.1.2.2. Application à la pyrolyse du produit solvothormal

- *Composition chimique des produits de pyrolyse bruts*

Les produits de pyrolyse bruts, sans étape de lavage, ont été analysés par diffraction des rayons X. Les conditions de pyrolyse retenues pour cette étude sont les suivantes : une durée de 4 h, et des températures de 825°C, 850°C et 875°C (soit une température très proche de celle de la décomposition de Na_2CO_3 , une température supérieure et une température inférieure). Les diffractogrammes correspondants, normalisés par rapport à l'intensité de la raie la plus intense de Na_2CO_3 (13,8°), sont tracés figure IV-37.

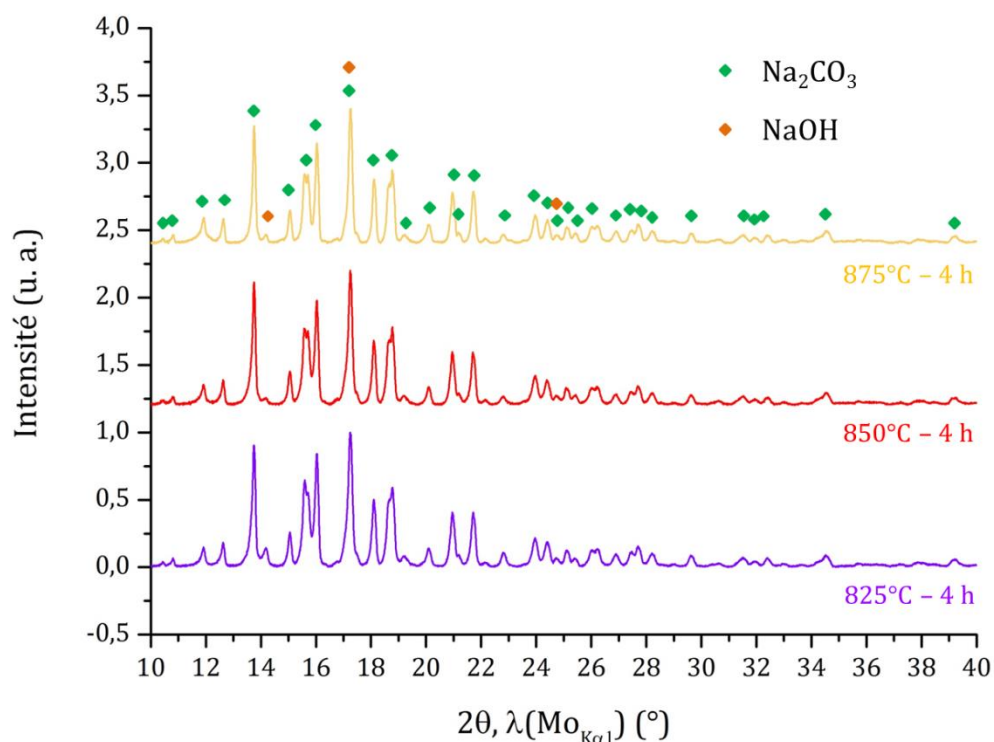


Figure IV-37 : Diffractogrammes ($\lambda(\text{Mo}_{K\alpha 1}) = 0,70930 \text{ \AA}$) des produits pyrolysés pendant 4 h à 825°C, 850°C et 875°C, et non lavés. Indexation : carbonate de sodium (fichier PDF n° 04-010-2762) et hydroxyde de sodium (fichier PDF n° 04-015-4772).

Les trois produits de pyrolyse sont majoritairement composés de carbonate de sodium, et contiennent une légère fraction de soude. Les raies de diffraction correspondant aux structures carbonées étant très larges et de faible intensité (figures IV-7 et IV-25), elles ne sont pas discernables sur les diffractogrammes.

Dans le paragraphe précédent, il a été indiqué que la réaction d'activation du carbone par la soude s'effectuait majoritairement aux alentours de 600°C, ce qui a conduit à l'hypothèse d'une consommation totale de la soude dans le milieu réactionnel peu après cette température. Ainsi, à des températures telles que 825°C, 850°C et 875°C, d'autant que les pyrolyses durent 4 h, les produits de pyrolyse ne devraient plus en contenir. De fait, la présence de raies de diffraction correspondant à la soude s'explique alors par l'hydratation de l'oxyde de sodium Na_2O (qui peut se former dès 500°C) lors de l'exposition du produit de pyrolyse à l'air.

Lorsque la température de pyrolyse atteint puis dépasse 850°C, l'intensité de la raie de diffraction relative à la soude située vers 14° (2θ) diminue, ce qui indique une diminution de la quantité de Na_2O dans le produit de pyrolyse par rapport à la quantité de Na_2CO_3 . Le raisonnement exposé dans le paragraphe suivant va permettre d'expliquer ces résultats.

- *Calcul de la composition des échantillons aux différents stades du procédé*

La composition des échantillons après pyrolyse peut se calculer en s'aidant du schéma de la figure IV-38.

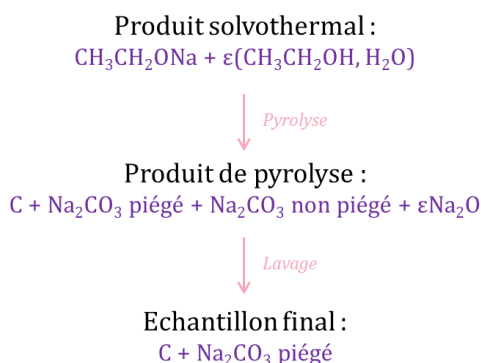


Figure IV-38 : Schéma indiquant la composition des échantillons aux différents stades de l'élaboration des mousses graphéniques.

La teneur massique en carbone et en carbonate de sodium piégé se calcule à partir des mesures ATG réalisées sur les échantillons finaux. La teneur en carbonate de sodium non piégé se déduit quant à elle de la perte de masse mesurée entre le produit de pyrolyse et l'échantillon final, en supposant que les composés du sodium non piégés sont intégralement éliminés lors du lavage. Dans ces calculs, la petite fraction d'oxyde de sodium, hydraté en soude, contenue dans le produit de pyrolyse est négligée.

La teneur massique en carbone contenu dans le produit de pyrolyse est définie comme :

$$r_{\text{C, pyro}} = \frac{\text{masse finale en C}}{\text{masse du produit de pyrolyse}}$$

$$r_{\text{C, pyro}} = \frac{\text{teneur en C de l'échantillon final} \times \text{masse finale d'échantillon}}{\text{masse du produit de pyrolyse}}$$

Cette grandeur est tracée en fonction de la température de pyrolyse sur la figure IV-39.

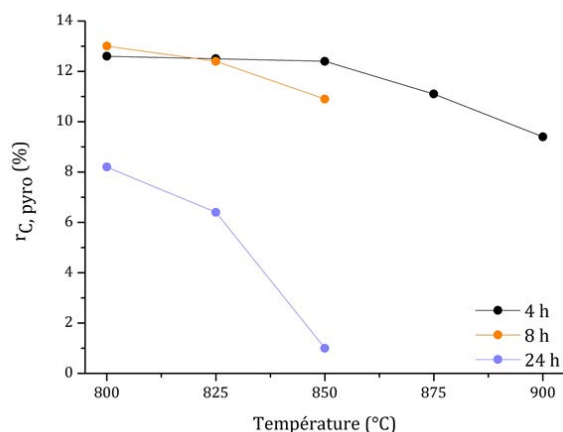


Figure IV-39 : Teneur massique en carbone dans les produits de pyrolyse en fonction de la température de pyrolyse.

Quelle que soit la durée de pyrolyse, la teneur en carbone du produit de pyrolyse diminue avec la température. Une rupture de pente à 850°C est particulièrement visible pour une durée de 4 h, alors que la teneur en carbone ne varie quasiment pas de 800°C à 825°C. Pour des durées plus élevées, la diminution de la teneur en carbone entre 800°C et 850°C s'effectue de façon plus accentuée, en particulier pour une durée de 24 h.

Entre 800°C et 850°C, le carbone se dégrade très légèrement par la réaction (IV-4), puis à partir de 850°C, la production d'oxyde de sodium par la réaction (IV-1) conduit à une diminution plus accentuée de la teneur en carbone par oxydation de celui-ci. Entre 800°C et 850°C, la réaction de Na_2CO_3 sur le carbone produit de l'oxyde de sodium visible sur le diffractogramme du produit de pyrolyse à 825°C sous forme de soude (figure IV-37). A partir de 850°C, Na_2O est produit de manière plus accentuée tout en attaquant le carbone, ce qui explique alors la diminution de la quantité de Na_2O par rapport à la quantité de Na_2CO_3 observée sur les diffractogrammes des produits de pyrolyse à 850°C et 875°C.

La réaction de décomposition du carbonate de sodium est une réaction lente. Elle peut commencer avant 850°C, mais cet effet n'est pas visible au bout de 4 h de pyrolyse seulement. En revanche, des pyrolyses de 8 h et 24 h sont suffisamment longues pour que les effets de la décomposition soient observés sur la teneur en carbone du produit de pyrolyse. La dégradation du carbone est alors plus accentuée, et est particulièrement marquée pour une pyrolyse de 850°C durant 24 h. L'évolution de la composition des produits de pyrolyse est donc bien cohérente avec les hypothèses et les observations précédemment effectuées.

- *Conséquences sur les échantillons et mécanisme d'obtention des mousses graphéniques*

L'étude de l'évolution relative des produits solides de la décomposition de l'intermédiaire solvothermal réalisée dans le début de cette partie permet, d'une part, d'expliquer l'évolution des caractéristiques structurales et chimiques des mousses graphéniques, d'autre part, de proposer un mécanisme de formation de ces structures.

- Entre la décomposition de l'intermédiaire solvothermal et le début de la gamme températures de pyrolyse (100°C à 800°C) :

L'intermédiaire solvothermal forme, lors de sa décomposition, du carbone amorphe (figure IV-33), de la soude et du carbonate de sodium (figure IV-32). La soude agit comme agent activant sur les structures carbonées en formant une grande quantité de micropores (figure IV-34) : cette réaction, couplée à la possible carbonatation de la soude par le léger dégagement de dioxyde de carbone formé lors de la décomposition du produit solvothermal et/ou par l'oxydation du carbone, conduit à la formation de carbonate de sodium supplémentaire. La soude est entièrement consommée aux alentours de 600°C. Les interactions entre le carbone et le sodium sont par ailleurs potentiellement accentuées par un phénomène d'intercalation du sodium.

- A 800 et 825°C :

Le milieu réactionnel contient majoritairement du carbone et du carbonate de sodium. Pour des durées de pyrolyse suffisamment faibles (4 h ici), la réaction majoritaire est la réaction (IV-6) entre Na_2CO_3 et C. Les échantillons sont peu cristallisés et très microporeux. Le carbonate de sodium consomme toutefois un peu de carbone, le plus désordonné car le plus réactif : une légère diminution de la quantité de carbone amorphe est observée entre 800°C et 825°C.

Si la durée de pyrolyse augmente, la décomposition de Na_2CO_3 qui est une réaction lente peut débuter avant 850°C. La réaction (IV-6) se couple alors avec la réaction (IV-1). Les structures carbonées les plus désordonnées sont éliminées de manière plus importante par réaction avec les composés du sodium, cet effet étant accompagné d'une amélioration de la qualité structurale des échantillons avec une durée de traitement plus élevée. L'augmentation de la qualité structurale ainsi que l'élimination du carbone désordonné conduit à l'assemblage des atomes de carbone en clusters hybridés sp^2 , qui s'assemblent ensuite sous forme de mousses graphéniques aux parois composées de plans de graphène polycristallins. En se formant dans le milieu réactionnel, les plans de graphène piègent des inclusions de carbonate de sodium. Il est probable que sa plus grande réactivité provoque sa réaction avec le carbone avant que les inclusions ne se forment. Au bout de 24 h, les mousses changent de morphologie : toujours avec l'augmentation de la qualité structurale des plans de graphène, les particules deviennent beaucoup plus planes. Il reste des particules dont la structure est

apparentée à celle d'une mousse, mais avec un aspect beaucoup plus froissé, dans lequel le carbonate de sodium reste piégé.

- A partir de 850°C :

La décomposition de Na_2CO_3 a toujours lieu, quelle que soit la durée de pyrolyse. De fait, les mousses graphéniques se forment dès 4 h, toujours en piégeant des inclusions de Na_2CO_3 . L'augmentation de la durée de pyrolyse conduit tout d'abord à une amélioration de la qualité structurale et un accroissement de l'ordre d'empilement de la structure carbonée. En revanche, pour une pyrolyse de 24 h, la réaction de décomposition du carbonate de sodium est beaucoup plus avancée et conduit à une forte concentration de Na_2O dans le milieu réactionnel. Celui-ci réagit avec le carbone de façon particulièrement importante, ce qui peut également être attesté par l'épaisseur du dépôt de sodium sur le couvercle du four en fin de pyrolyse. La structure carbonée est dégradée au point de perdre ses propriétés de surface : une mesure d'adsorption dans les mêmes conditions opératoires que les autres échantillons n'est plus possible.

L'ensemble des conclusions effectuées relatives aux mécanismes de la pyrolyse et l'évolution des échantillons en fonction des paramètres sont résumés sur la figure IV-40.

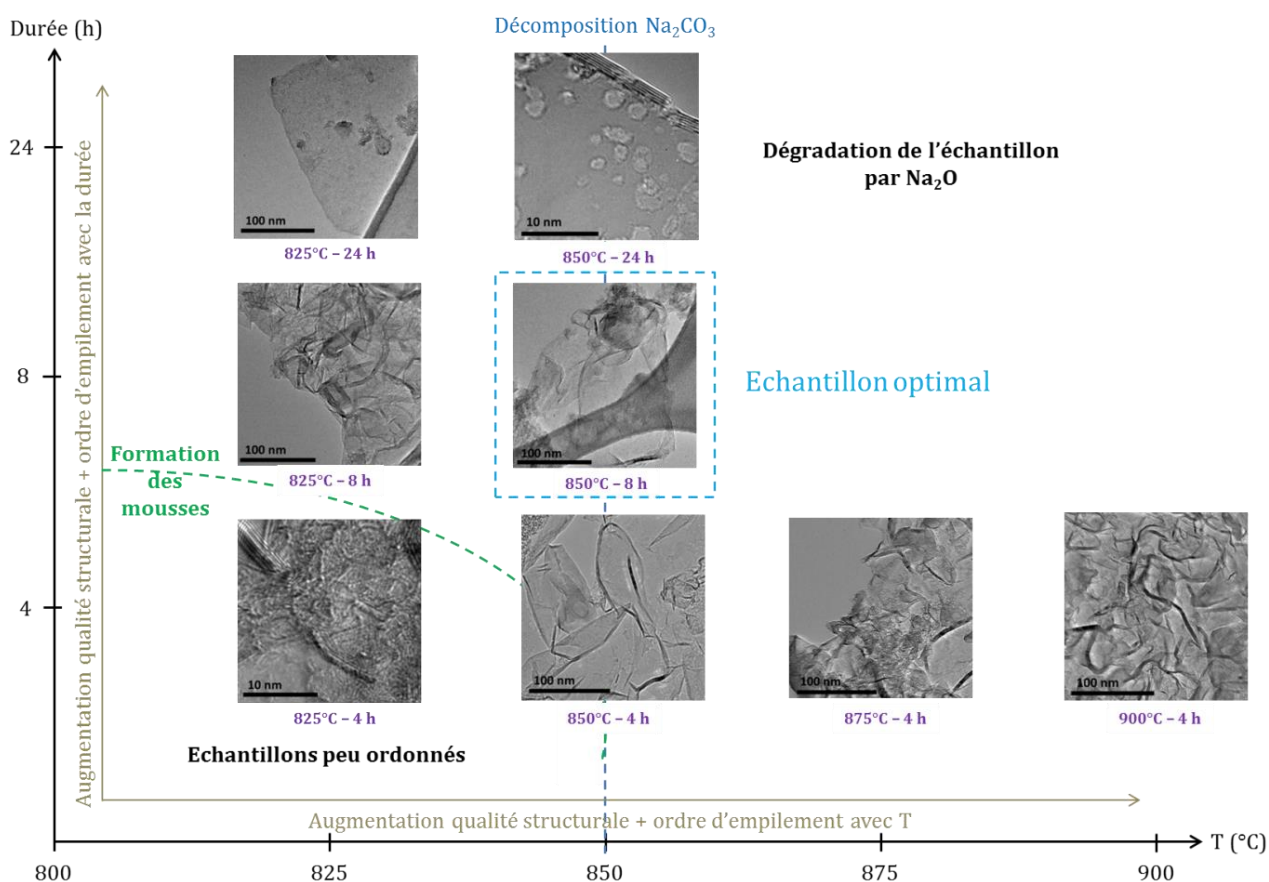


Figure IV-40 : Schéma récapitulatif de l'évolution des échantillons lors de la pyrolyse.

2.1.3. Discussion et conclusion

Cette partie a permis de mettre en évidence l'influence fondamentale des composés du sodium (NaOH puis Na₂CO₃ et Na₂O) sur l'évolution et sur les caractéristiques des mousses graphéniques. De ces composés du sodium dépendent directement la structure, la pureté chimique et la structure poreuse des échantillons.

Les travaux de Cui *et al.* [24] proposent également un mécanisme d'obtention de mousses graphéniques. L'intermédiaire solvothermal est chauffé à 1000°C pendant une minute, sous atmosphère inerte, avec une rampe de chauffe très rapide puisque l'intermédiaire est directement introduit dans le four chaud. Les auteurs supposent une décomposition rapide de l'intermédiaire solvothermal, catalysée par les composés du sodium, puis un phénomène d'auto-assemblage des atomes de carbone en un réseau hybridé sp². Il semblerait que l'auto-assemblage se fasse en phase gazeuse, et que la pression générée par l'évacuation de l'éthanol contenu dans l'intermédiaire provoque la formation d'une structure de type mousse. La formation de composés solides du sodium est évoquée en termes de catalyse, les éventuelles réactions chimiques entre le carbone et ces composés sont négligées. Enfin, la formation de carbone solide comme produit de la réaction de décomposition de l'intermédiaire n'est pas abordée non plus.

La comparaison des conclusions tirées des résultats présentés dans nos travaux avec celles de l'étude de Cui *et al.* n'est pas évidente puisque les conditions de pyrolyse sont très différentes. Le fait que la montée en température soit beaucoup plus rapide augmente probablement la proportion d'intermédiaire solvothermal qui se décompose en phase gazeuse, et la durée très faible de la pyrolyse limite certainement les interactions entre le carbone et les composés du sodium. L'intermédiaire est donc chauffé plus lentement, ce qui conduit également à l'obtention de mousses graphéniques. Les différentes interactions ayant lieu, en fonction de la température et de la durée de pyrolyse, entre le carbone et les composés du sodium formés lors de la décomposition de l'intermédiaire ont une influence marquante sur les caractéristiques structurales et chimiques des échantillons finaux, en raison des durées de réaction plus longues.

2.2. Pyrolyse d'éthanolate de sodium commercial

Les différents travaux publiés sur l'obtention de mousses graphéniques par voie solvothermale indiquent d'une part que l'intermédiaire solvothermal se trouve sous forme d'un composé d'inclusion piégeant de l'éthanol, d'autre part que cette structure particulière est

indispensable à la formation des mousses graphéniques (voir chapitre I) [25], [24]. L'étude comparative effectuée dans le chapitre III entre l'intermédiaire solvothermal et l'éthanolate de sodium commercial permet effectivement d'aller dans le sens d'un composé solvothermal contenant de l'éthanol piégé. Cette partie se propose maintenant de comparer, de façon beaucoup plus complète que dans la littérature, les échantillons obtenus à l'issue de la pyrolyse d'éthanolate de sodium commercial et solvothermal.

Les conditions expérimentales choisies sont une température de pyrolyse de 850°C et une durée de 4 h. La pyrolyse de l'éthanolate de sodium commercial s'effectue exactement dans les mêmes conditions que celle de l'intermédiaire solvothermal : en sac à gants sous atmosphère d'argon, une masse de 5,0 g de composé est placée dans un creuset en Inconel avant d'être introduite dans le four de pyrolyse.

2.2.1. Comparaison des échantillons

Les micrographies MET en champ clair (réalisées avec le microscope Philips CM200) de l'échantillon obtenu à partir de l'éthanolate de sodium commercial sont présentées figure IV-41.

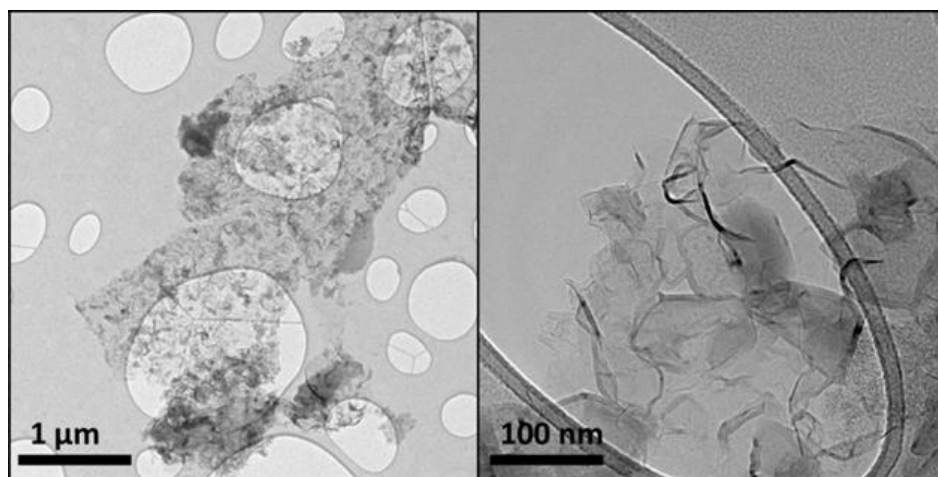


Figure IV-41 : Micrographies MET en champ clair de l'échantillon obtenu après pyrolyse à 850°C pendant 4 h de l'éthanolate de sodium commercial.

Les micrographies montrent toutes une structure identique à celle des échantillons obtenus par pyrolyse de l'intermédiaire solvothermal : des empilements de type graphène multi-couches repliés formant des feuillets froissés et des mousses, avec quelques zones plus épaisses et moins bien cristallisées. D'autres caractérisations ont été réalisées pour confirmer ce résultat en

contradiction avec la littérature : les diffractogrammes comparés des échantillons obtenus à partir de composé commercial et solvothormal sont tracés figure IV-42.

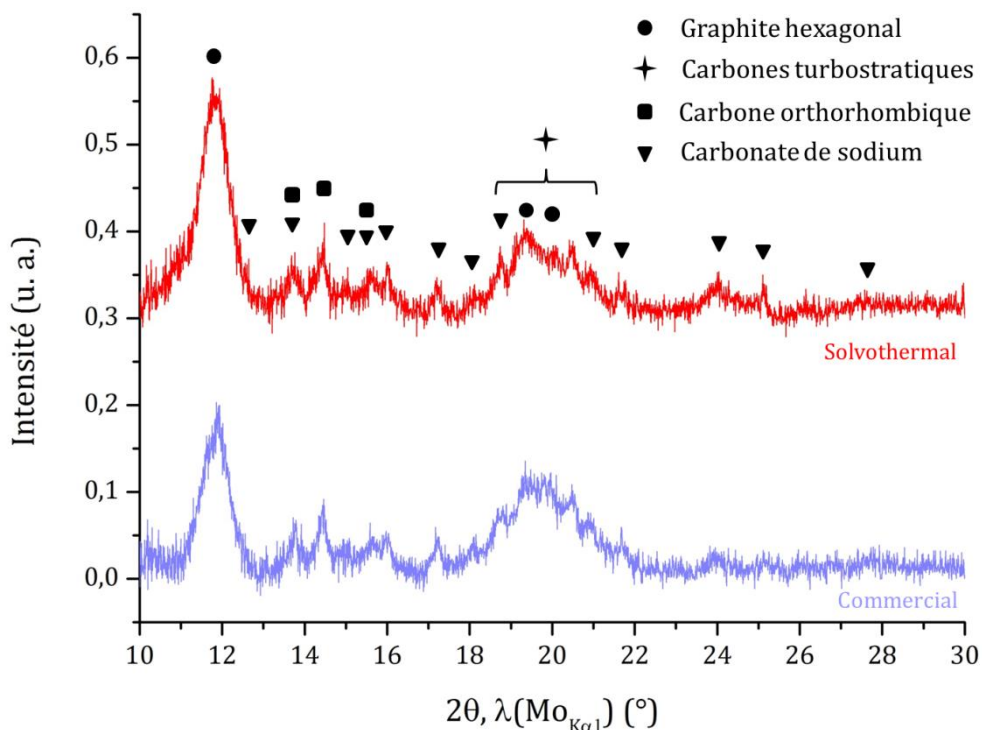


Figure IV-42 : Diffractogrammes ($\lambda(\text{Mo}_{K\alpha 1}) = 0,70930 \text{ \AA}$) des échantillons pyrolysés pendant 4 h à 850°C à partir d'éthanolate de sodium commercial et solvothormal. Indexation : graphite hexagonal (fichier PDF n° 04-007-2081), carbones turbostratiques [6], carbone orthorhombique [7] et carbonate de sodium (fichier PDF n° 04-010-2762).

Les deux diffractogrammes sont similaires : les phases cristallines en présence sont les mêmes et les intensités relatives des pics sont quasiment identiques. La taille de cristallite selon l'axe \vec{c} est également la même pour les deux échantillons.

La qualité structurale des deux échantillons a été comparée de manière plus précise par spectroscopie Raman : les régions D-G des spectres, normalisées par rapport à l'intensité apparente de la bande D, sont visibles figure IV-43, et les paramètres I_D/I_G , $\text{FWHM}(G)$, I_A/I_G et I_B/I_G sont reportés dans le tableau IV-7.

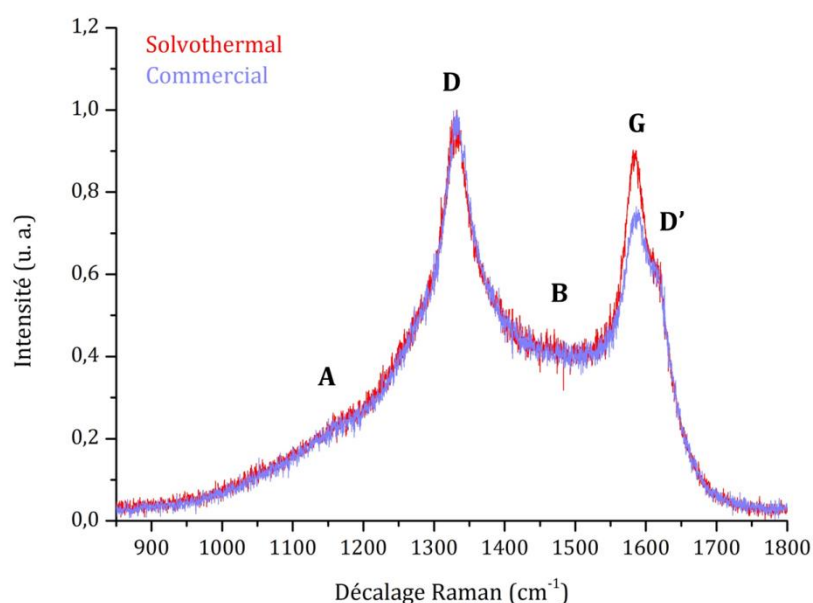


Figure IV-43 : Région D-G des spectres Raman ($\lambda = 633 \text{ nm}$) normalisés des échantillons pyrolysés à 850°C pendant 4 h à partir d'éthanolate de sodium commercial et solvothermal.

Tableau IV-7 : Moyenne et écart-type du rapport I_D/I_G , de la largeur à mi-hauteur de la bande G FWHM (G), des intensités I_A et I_B des bandes A et B des échantillons pyrolysés à 850°C pendant 4 h à partir d'éthanolate de sodium commercial et solvothermal.

	I_D/I_G	FWHM (G) (cm^{-1})	I_A/I_G	I_B/I_G
Solvothermal	$1,27 \pm 0,27$	54 ± 15	$0,24 \pm 0,12$	$0,56 \pm 0,21$
Commercial	$1,68 \pm 0,22$	67 ± 15	$0,42 \pm 0,04$	$0,79 \pm 0,14$

Conformément à la première observation des spectres, les paramètres issus de la modélisation sont proches et confirment une qualité structurale comparable entre les deux échantillons. La modélisation des bandes 2D conduit également à des résultats similaires, en bon accord concernant l'ordre d'empilement des échantillons avec les résultats de DRX.

Les thermogrammes et thermogrammes différentiels relatifs aux deux échantillons chauffés sous air sont tracés figure IV-44.

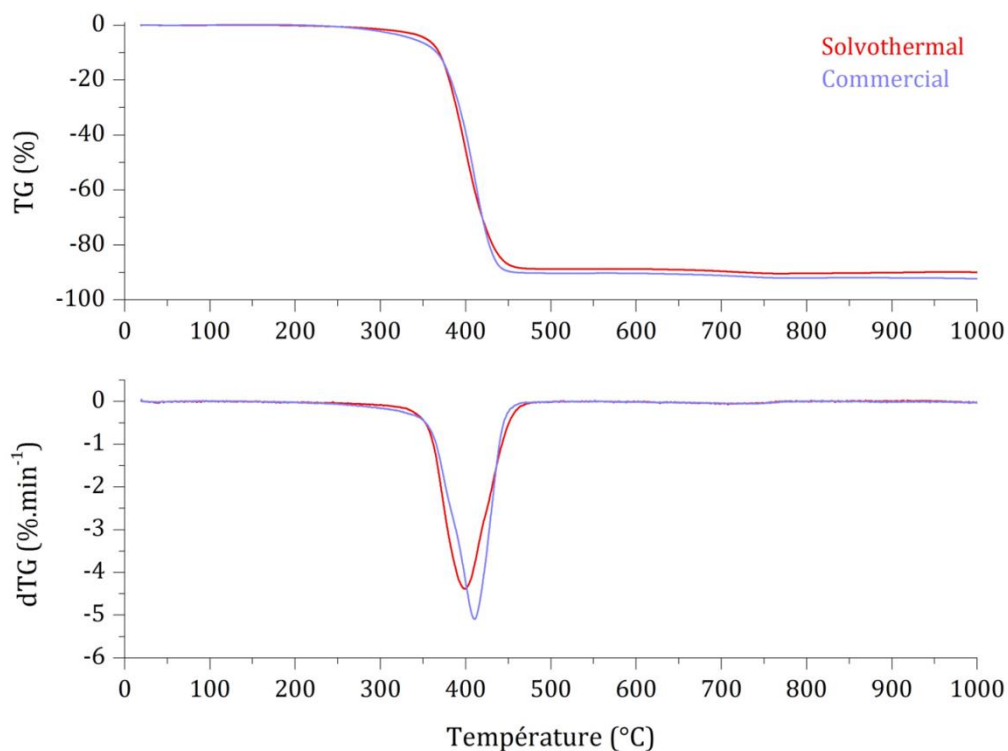


Figure IV-44 : Courbes TG et DTG (air sec, 3°C.min⁻¹) des échantillons pyrolysés à 850°C pendant 4 h à partir d'éthanolate de sodium commercial et solvothermal.

Les thermogrammes sont largement superposables, et la teneur en carbonate de sodium est similaire pour les deux échantillons. Ceux-ci possédant la même structure, il est alors possible d'affirmer que dans l'échantillon issu de l'éthanolate de sodium commercial, le carbonate de sodium est également piégé dans les cavités formées par les empilements de plans de graphène.

Les propriétés d'adsorption des deux échantillons ont également été comparées par volumétrie d'adsorption. Les isothermes complètes et à basse pression sont représentées figure IV-45, la distribution de taille de pores et le volume poreux cumulé sont tracés figure IV-46, et les grandeurs issues de ces différentes courbes sont rassemblées dans le tableau IV-8.

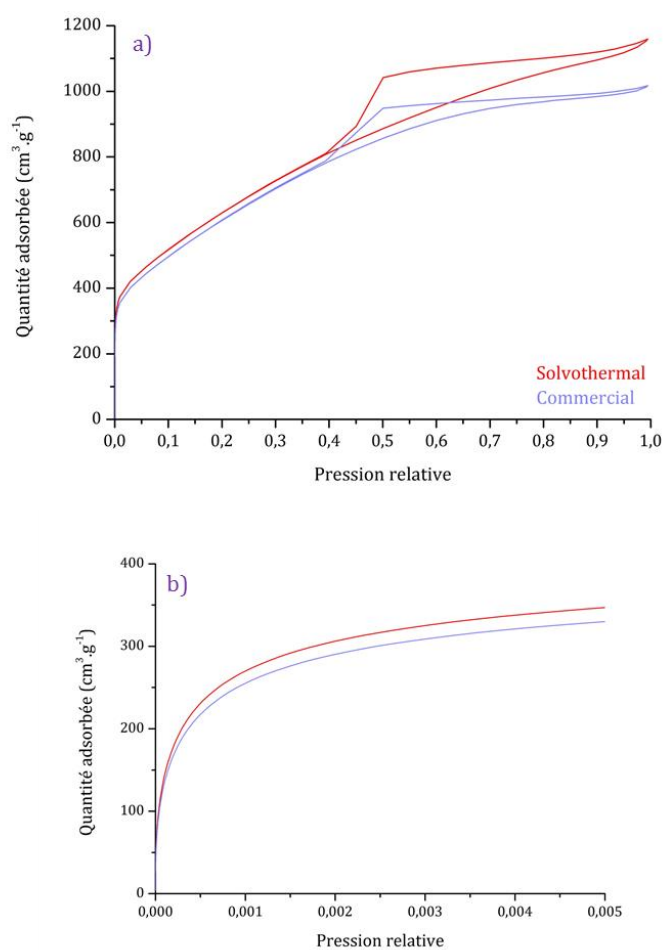


Figure IV-45 : Isothermes d'adsorption (N_2 77 K) des échantillons pyrolysés à 850°C pendant 4 h à partir d'éthanolate de sodium commercial et solvothérmal : (a) isothermes complètes, (b) isothermes à basse pression.

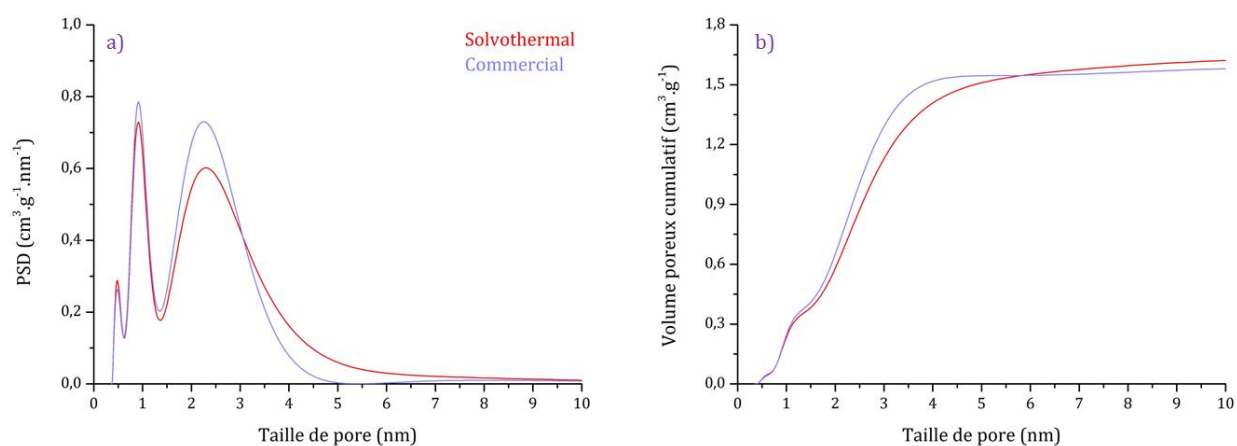


Figure IV-46 : Distributions de taille de pores (a) et volumes poreux cumulatifs (b) (N_2 77 K, modèle 2D-NLDFT) des échantillons pyrolysés pendant 4 h à 800°C , 825°C , 850°C , 875°C et 900°C .

Tableau IV-8 : Surface spécifique (modèles BET et 2D-NLDFT) et volume microporeux (modèle 2D-NLDFT) des échantillons pyrolysés à 850°C pendant 4 h à partir d'éthanolate de sodium commercial et solvothérmal.

Précurseur	Surface spécifique BET (m ² .g ⁻¹)	Surface spécifique 2D-NLDFT (m ² .g ⁻¹)	Volume microporeux 2D-NLDFT (cm ³ .g ⁻¹)	Volume poreux total 2D-NLDFT (cm ³ .g ⁻¹)
Solvothérmal	2316	1809	0,59	1,67
Commercial	2487	1892	0,67	1,61

L'isotherme de l'échantillon issu de l'éthanolate de sodium commercial est de forme similaire à celle de l'échantillon obtenu à partir de l'intermédiaire solvothérmal. Les valeurs de surface spécifique et de volume microporeux sont légèrement supérieures pour le composé commercial, et une différence est également observée dans la distribution de taille de pores. La famille de pores située entre 2 et 4 nm pour l'échantillon solvothérmal devient une distribution plus uniforme aux alentours de 2 nm pour l'échantillon commercial : de fait, l'échantillon commercial a un caractère mésoporeux moins marqué, ce qui se traduit sur l'isotherme par une hystérèse moins proéminente.

Ainsi, les échantillons issus d'une pyrolyse à 850°C pendant 4 h de l'éthanolate de sodium commercial et du produit solvothérmal sont très similaires, mis à part une légère différence dans la porosité observée par adsorption. Ils possèdent une morphologie, une qualité structurale, une pureté chimique et un ordre d'empilement semblables.

Il a été envisagé que des conditions de pyrolyse différentes puissent éventuellement conduire à des résultats différents entre les échantillons. Une pyrolyse comparative de l'éthanolate de sodium commercial dans des conditions très différentes, 825°C pendant 24 h, mène également à l'obtention d'un échantillon similaire à celui obtenu par pyrolyse du composé solvothérmal.

Ainsi, dans les conditions de traitement thermique mises en œuvre au cours de ces travaux, l'éthanolate de sodium commercial conduit au même type d'échantillons que le composé solvothérmal.

2.2.2. Discussion

Les résultats obtenus dans la partie qui précède sont en contradiction avec les conclusions préalablement tirées dans la littérature, à savoir la nécessité de réaliser une réaction solvothérmale pour obtenir une mousse graphénique. Plus précisément, l'éthanol contenu dans le composé

solvothermal permettrait de créer une surpression lors de la décomposition thermique, cette surpression empêchant le réassemblage des feuillets de graphène formés et conduisant ainsi à la formation d'une structure tridimensionnelle [24].

Cependant, il est important de souligner le fait que dans l'étude de Cui *et al.*, la plus avancée à ce jour concernant les mécanismes de la réaction, il pourrait exister une erreur d'interprétation des analyses thermogravimétriques effectuées sur l'intermédiaire solvothermal, déjà évoquée dans le chapitre III. En effet, les courbes ATG indiquent, lors de la décomposition vers 100°C, une perte de masse de l'ordre de 40% à 50%, que les auteurs attribuent à de l'eau et de l'alcool uniquement, ce qui les conduit à affirmer que l'intermédiaire solvothermal est constitué à plusieurs dizaines de % d'alcool précurseur en masse [24]. De même, l'étude de Choucair *et al.* indique, par le même raisonnement, que l'intermédiaire solvothermal contient 30% en masse d'éthanol [25]. Or, ces études ne tiennent pas compte du fait que certes, la décomposition thermique du produit solvothermal dégage de l'eau et de l'éthanol, mais la décomposition de l'éthanolate de sodium en lui-même s'effectue dans ce même temps, en produisant une quantité non négligeable d'autres gaz, notamment des hydrocarbures. De fait, il n'est pas totalement correct d'attribuer le dégagement gazeux ayant lieu lors de la décomposition à la volatilisation d'alcool précurseur et d'eau uniquement : dans ces travaux, la teneur du produit solvothermal en éthanol et en eau a été évaluée à environ 10 % seulement (voir chapitre III), alors que le dégagement gazeux total conduit à une perte de masse de l'ordre de 40%.

Par ailleurs, il se pose la question de l'importance du dégagement gazeux lors de la décomposition de l'intermédiaire solvothermal. En tout cas dans les conditions expérimentales menées lors de la thèse, la formation des mousses graphéniques semble avant tout gouvernée par les interactions entre le carbone et les composés du sodium, ces interactions s'effectuant en phase solide, et se poursuivant à des températures bien plus élevées que celle de la décomposition du précurseur ainsi que sur des échelles de durée assez importantes. La similitude entre les échantillons obtenus à partir de l'intermédiaire solvothermal et d'éthanolate de sodium commercial confirme que la quantité gazeuse dégagée lors de la décomposition n'a pas d'influence significative. Même dans l'éventualité où l'importance du dégagement gazeux serait déterminante, comme avancé par Cui *et al.*, la différence de ce dégagement entre l'intermédiaire solvothermal et l'éthanolate de sodium commercial est certainement trop faible pour conduire à une réelle différence sur les structures carbonées obtenues.

La différence de température à laquelle les deux précurseurs se décomposent ne semble pas non plus avoir une influence significative sur les échantillons finaux. En effet, entre 100°C (décomposition de l'intermédiaire solvothermal) et 300°C (décomposition de l'éthanolate de sodium

commercial), seules s'effectuent les réactions d'activation du carbone et de carbonatation de la soude. L'activation du carbone est assez négligeable dans cette gamme de températures et s'effectue préférentiellement vers 600°C.

De fait, au moins dans les conditions expérimentales de la pyrolyse sous azote, des mousses graphéniques de mêmes caractéristiques que celles issues d'un précurseur solvothérmal peuvent être obtenues à partir d'un composé synthétisé en conditions plus classiques. Cette conclusion apparaît comme particulièrement intéressante, car elle implique que l'étape de la réaction solvothérmale, qui est relativement lourde expérimentalement, est finalement facultative et qu'un composé commercial suffit pour l'élaboration des mêmes échantillons. Au cours de ces travaux, les pyrolyses ont toujours été effectuées à partir de l'intermédiaire solvothérmal, car le procédé de synthèse et les caractéristiques de l'échantillon sont correctement maîtrisés et reproductibles.

3. Conclusion

La première partie de ce chapitre est centrée sur l'étude de l'influence de la température et de la durée de pyrolyse sur les caractéristiques structurales et physico-chimiques des mousses graphéniques. Les résultats obtenus dans ces travaux à l'aide de techniques de caractérisation multi-échelles montrent la forte influence des paramètres expérimentaux, en particulier de la température, sur les échantillons finaux. La caractérisation précise de l'évolution des échantillons avec la température et la durée de pyrolyse a permis d'une part, de déterminer les conditions optimales d'élaboration, et d'autre part d'aller vers la proposition d'un mécanisme réactionnel expliquant la formation des mousses et la variation de leurs caractéristiques avec le traitement thermique. L'influence fondamentale des composés du sodium formés avec le carbone lors de la décomposition de l'intermédiaire solvothérmal a été démontrée : les différentes réactions ayant lieu entre le carbone, la soude, le carbonate de sodium et l'oxyde de sodium conditionnent directement la formation, les caractéristiques structurales et la pureté des mousses graphéniques. Enfin, il a été montré et expliqué que, contrairement à ce qui figure dans la littérature, l'étape de la réaction solvothérmale est facultative dans le cas d'une pyrolyse sous azote, et que les mousses pouvaient être simplement obtenues par pyrolyse d'éthanolate de sodium commercial, ce qui est particulièrement important et intéressant en termes de facilité d'élaboration des échantillons.

La pyrolyse sous azote constitue donc un traitement thermique bien adapté à l'obtention de mousses graphéniques possédant une porosité bien développée et une bonne qualité structurale. Il

s'agit d'un traitement à une seule étape, dont l'ajustement des paramètres mène à un bon contrôle des caractéristiques des échantillons, contrairement à une combustion sous air par exemple. Ceci, étant couplé à la possibilité d'utiliser directement de l'éthanolate de sodium commercial au lieu de passer par une voie solvothermale, constitue donc une méthode relativement simple d'obtention de matériaux graphéniques en grandes quantités.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] K. Kim, Z. Lee, W. Regan *et al.*, *Grain boundary mapping in polycrystalline graphene*, ACS Nano 5 (3) 2142-6 (2011).
- [2] J. Ping, M. S. Fuhrer, *Layer number and stacking sequence imaging of few-layer graphene by transmission electron microscopy*, Nano Letters 12 (9) 4635-41 (2012).
- [3] J. H. Warner, M. H. Rummeli, T. Gemming *et al.*, *Direct imaging of rotational stacking faults in few-layer graphene*, Nano Letters 9 (1) 102-6 (2009).
- [4] A. W. Robertson, A. Bachmatiuk, Y. A. Wu *et al.*, *Structural distortions in few-layer graphene creases*, ACS Nano 5 (12) 9984-91 (2011).
- [5] J. Y. Huang, *HRTEM and EELS studies of defects structure and amorphous-like graphite induced by ball-milling*, Acta Materialia 47 (6) 1801-8 (1999).
- [6] P. D. Ownby, X. Yang, J. Liu, *Calculated X-ray diffraction data for diamond polytypes*, Journal of the American Ceramic Society 75 (7) 1876-83 (1992).
- [7] J. Fayos, *Possible 3D carbon structures as progressive intermediates in graphite to diamond phase transition*, Journal of Solid State Chemistry 148 (2) 278-85 (1999).
- [8] K. Chandran, M. Kamruddin, P. K. Ajikumar *et al.*, *Kinetics of thermal decomposition of sodium methoxide and ethoxide*, Journal of Nuclear Materials 358 (2-3) 111-28 (2006).
- [9] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batoni *et al.*, *Raman spectroscopy on amorphous carbon films*, Journal of Applied Physics 80 (1) 440-7 (1996).
- [10] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, Physical Review B 61 (20) 14095-107 (2000).
- [11] L. C. Nistor, J. Van Landuyt, V. G. Ralchenko *et al.*, *Direct observation of the laser induced crystallization of a-C:H films*, Applied Physics A 58 (2) 137-44 (1994).
- [12] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Origin of the 1150 cm⁻¹ Raman mode in nanocrystalline diamond*, Physical Review B 63 (12) 2-5 (2001).
- [13] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko *et al.*, *Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy*, Nano Letters 12 (8) 3925-30 (2008).
- [14] S. R. P. Silva, G. Amaratunga, E. K. Salje *et al.*, *Evidence of hexagonal diamond in plasma-deposited carbon films*, Journal of Materials Science 29 (19) 4962-6 (1994).
- [15] R. E. Shroder, R. J. Nemanich, J. T. Glass, *Analysis of the composite structures in diamond thin films by Raman spectroscopy*, Physical Review B 41 (6) 3738-45 (1990).
- [16] L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki *et al.*, *Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy*, Carbon 46 (2) 272-5 (2008).
- [17] F. Kaptejin, G. Abbel, J. A. Moulijn, *CO₂ gasification of carbon catalyzed by alkali metals*, Fuel 63 (8) 1036-42 (1984).
- [18] E. Raymundo-Pineiro, P. Azaïs, T. Cacciaguerra *et al.*, *KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization*, Carbon 43 (4) 786-95 (2005).
- [19] S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski *et al.*, *The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups*, Carbon 35 (2) 1799-1810 (1997).
- [20] J. L. Figuereido, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas *et al.*, *Modification of the surface chemistry of activated carbons*, Carbon 37 (9) 1379-89 (1999).
- [21] E. Remy, *Purification, recuit et désassemblage d'échantillons de nanotubes de carbone : propriétés structurales et caractérisations de surface*, Thèse de l'Université de Lorraine (2013).
- [22] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul *et al.*, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*, Pure Applied Chemistry 57 (4) 603-19 (1985).
- [23] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge *et al.*, *Recommendations for the characterization of porous solids*, Pure and Applied Chemistry 66 (8) 1739-58 (1994).
- [24] H. Cui, J. Zheng, P. Yang *et al.*, *Understanding the formation mechanism of graphene frameworks synthesized by solvothermal and rapid pyrolytic processes based on an alcohol-sodium hydroxide system*, ACS Applied Materials and Interfaces 7 (21) 11230-8 (2015).

- [25] M. Choucair, P. Thodarson, A. Stride, *Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication*, Nature Nanotechnology 4 (1) 30-33 (2009).
- [26] J. Liu, D. Takeshi, K. Sasaki *et al.*, *Defective graphene foam: a platinum catalyst support for PEMFCs*, Journal of the Electrochemical Society 161 (9) 838-44 (2014).
- [27] S. M. Lyth, H. Shao, J. Liu *et al.*, *Hydrogen adsorption on graphene foam synthesized by combustion of sodium ethoxide*, International Journal of Hydrogen Energy 40 6158-64 (2014).
- [28] Y. Yamashita, K. Ouchi, *Influence of alkali on the carbonization process: carbonization of various coals and asphalt with NaOH*, Carbon 20 (1) 47-53 (1982).
- [29] M. A. Lillo-Rodenas, J. Juan-Juan, D. Cazorla-Amoros *et al.*, *About chemical reactions occurring during chemical activation with hydroxides*, Carbon 42 (7) 1371-5 (2004).
- [30] M. A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano *et al.*, *Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH - an insight into the chemical activation mechanism*, Carbon 41 (2) 267-75 (2003).
- [31] L. Joncourt, M. Mermoux, P. Touzain *et al.*, *Sodium reactivity with carbons*, Journal of Physics and Chemistry of Solids 57 (6-8) 877-82 (1998).
- [32] M. El Gadi, *Etude de l'insertion dans le graphite du potassium et du sodium en présence d'oxygène*, Thèse de l'Université Mohamed Ier d'Oujda (1994).
- [33] C. Hérold, A. Hérold, P. Lagrange, *Ternary graphite intercalation compounds associating an alkali metal and an electronegative element or radical*, Solid State Sciences 6 (1) 125-38 (2004).
- [34] A. Hérold, M. Lelaurain, E. McRae *et al.*, *Donor graphite intercalation compounds containing sodium or potassium ions associated with hydroxide ions*, Materials Science Forum 91-93 89-94 (1992).

Chapitre V : Traitements post-élaboration

L'étude de l'influence de la température et de la durée de pyrolyse a permis de montrer que l'élaboration d'un échantillon optimal était issue d'un certain nombre de compromis, ce qui laisse envisager la possibilité d'apporter une amélioration supplémentaire à la qualité des mousses graphéniques en utilisant par exemple des techniques de traitement post-synthèse. Deux types de traitements, le recuit sous vide et l'oxydation sous air sec, ont ainsi été effectués.

1. Influence des traitements post-élaboration sur les mousses graphéniques

Les traitements post-synthèse s'effectuent selon le procédé décrit dans le chapitre II. Afin de bien visualiser les effets du recuit et de l'oxydation sur la structure cristalline et la pureté des échantillons, plusieurs conditions expérimentales ont été mises en œuvre sur l'échantillon pyrolysé à 850°C pendant 4 h pour chacun de ces deux traitements. Il ne s'agit pas de l'échantillon optimal, mais il possède une qualité structurale intermédiaire et une teneur en carbonate de sodium quasiment égale à celle de l'échantillon pyrolysé à 850°C pendant 8 h : il constitue donc un bon point de départ pour l'étude de l'influence des deux traitements.

1.1. Recuit sous vide

1.1.1. Potentialités du traitement de recuit

Les traitements de recuit à haute température, sous vide ou sous atmosphère inerte, sont couramment employés pour améliorer la cristallinité des matériaux carbonés. En effet, l'énergie thermique apportée par le chauffage permet une augmentation de l'ordre cristallin, de manière similaire à un phénomène de graphitisation. Par exemple, le traitement de films de carbone amorphe à des températures supérieures à 1000°C conduit à une forte diminution de la proportion de carbone hybridé sp^3 , ainsi qu'à une cristallisation des films se traduisant par l'augmentation de la taille de cristallite L_a dans le plan et une évolution conséquente des spectres Raman [1], [2]. La graphitisation de carbone désordonné se traduit également par une augmentation de l'ordre d'empilement selon l'axe \vec{c} : une structure turbostratique est d'abord formée puis s'oriente en empilement hexagonal, avec une augmentation de la taille de cristallite selon l'axe \vec{c} [3]. Un résultat très intéressant est de

favoriser de la cristallisation de carbone amorphe sur des plans de graphène, en raison de l'apport énergétique mais également des interactions de Van der Waals entre les deux matériaux. Le carbone amorphe s'assemble donc en clusters de carbone hybridé sp^2 , qui s'assemblent à leur tour pour former de nouveaux plans de graphène [4]. Un traitement de recuit pourrait donc permettre, pour les mousses graphéniques, une amélioration de la qualité cristalline dans le plan ainsi qu'une élimination du carbone désordonné par restructuration.

Un autre avantage offert par les traitements de recuit est l'élimination d'impuretés contenues dans les échantillons. C'est le cas par exemple des échantillons de nanotubes de carbone produits par CVD, qui contiennent une fraction non négligeable d'impuretés métalliques diverses provenant des catalyseurs employés dans le procédé de synthèse, qu'un recuit sous vide à température suffisamment élevée (au moins 1500°C) contribue à éliminer [5], [6]. Le carbonate de sodium piégé dans les mousses graphéniques se dégrade en oxyde de sodium Na_2O par exposition à haute température : cette dernière espèce se sublimant à 1275°C sous pression atmosphérique, donc à plus basse température sous pression réduite, le recuit sous vide à haute température apparaît ainsi comme un bon moyen pour purifier les échantillons élaborés au cours de cette thèse.

1.1.2. Caractérisation des échantillons recuits

L'échantillon pyrolysé à 850°C pendant 4 h a été recuit pendant 1 h à 1000°C , 1250°C et 1500°C : les échantillons ainsi obtenus sont respectivement notés r-1000-1, r-1250-1 et r-1500-1. Ils ont été caractérisés à l'aide des techniques utilisées dans le chapitre IV, c'est-à-dire la microscopie électronique en transmission, la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, l'analyse thermogravimétrique sous air et sous hélium, et la volumétrie d'adsorption.

Quelles que soient les conditions expérimentales, l'échantillon subit une perte de masse lors du recuit de l'ordre de 15%, ce qui laisse présager l'élimination d'impuretés.

1.1.2.1. Microscopie électronique en transmission

La figure V-1 présente les micrographies en champ clair des échantillons brut et recuits pendant 1 h aux températures extrémales, c'est-à-dire 1000°C et 1500°C .

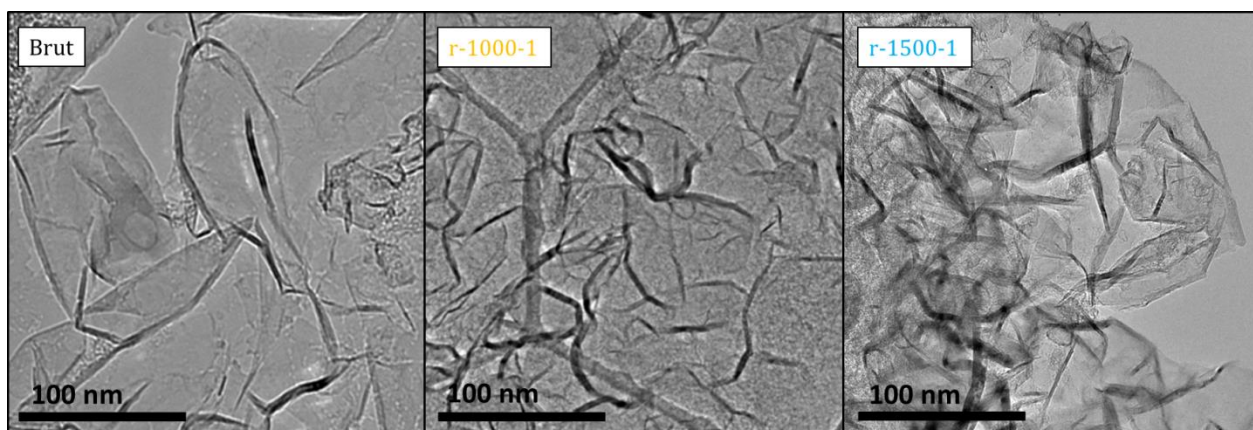


Figure V-1 : Micrographies MET en champ clair des échantillons brut et recuits sous vide pendant 1 h à 1000°C et 1500°C.

Quelle que soit la température de recuit, les échantillons conservent, sans modification majeure apparente, la structure d'une mousse graphénique. L'échantillon recuit à la température intermédiaire de 1250°C conduit à des micrographies similaires.

1.1.2.2. Diffraction des rayons X

Afin de vérifier si le recuit n'induit pas une trop forte augmentation de la taille de cristallite selon l'axe c , les échantillons r1000-1, r1-1250-1 et r1500-1 ont été analysés par diffraction des rayons X : la comparaison de ces trois diffractogrammes avec celui de l'échantillon brut est présentée figure V-2.

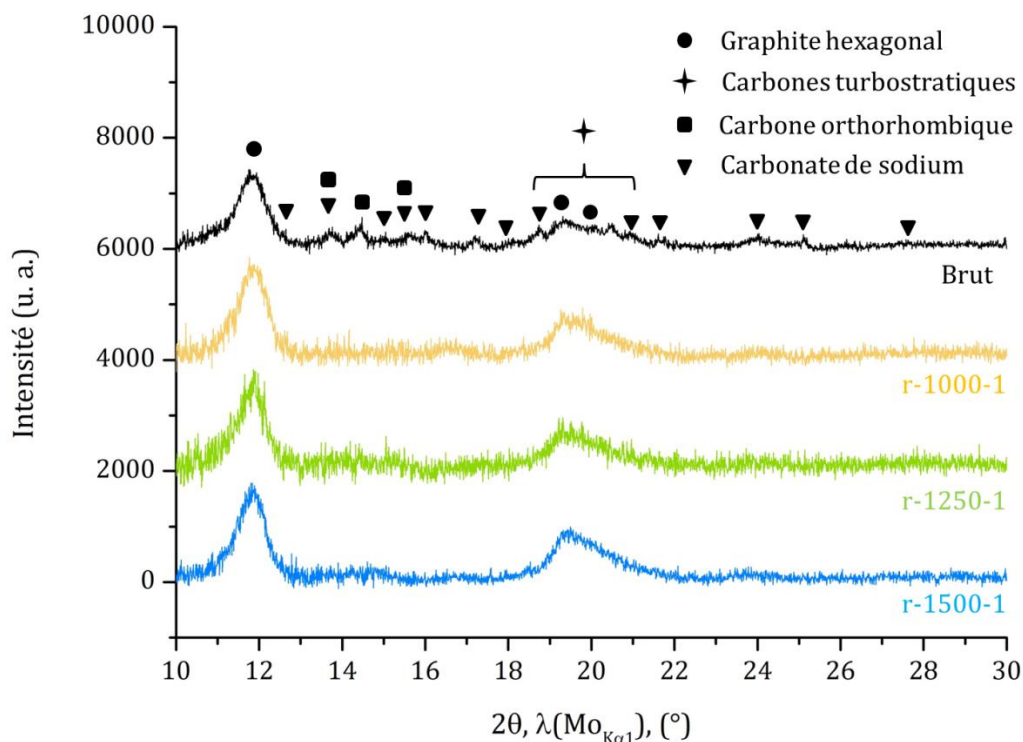


Figure V-2 : Diffractogrammes ($\lambda(\text{Mo}_{K\alpha 1}) = 0,70930 \text{ \AA}$) de l'échantillon brut et des échantillons recuits pendant 1 h à 1000°C, 1250°C et 1500°C. Indexation : graphite hexagonal (fichier PDF n° 04-007-2081), carbones turbostratiques [7], carbone orthorhombique [8] et carbonate de sodium (fichier PDF n° 04-010-2762).

Les diffractogrammes sont d'allure semblable et font apparaître les mêmes phases carbonées cristallines que l'échantillon brut. Le pic (002) du graphite hexagonal croît légèrement après recuit, et lorsque la température de recuit augmente. Il est important de s'intéresser à l'évolution de la taille de cristallite L_c selon l'axe \vec{c} : les valeurs, calculées à l'aide de la relation de Debye-Scherrer, sont rassemblées dans le tableau V-1.

Tableau V-1 : Taille de cristallite selon l'axe \vec{c} pour le graphite hexagonal calculée selon la relation de Debye-Scherrer pour les échantillons brut et recuits pendant 1 h à 1000°C, 1250°C et 1500°C.

Echantillon	Brut	r-1000-1	r-1250-1	r-1500-1
L_c (nm)	3,8	3,8	4,1	4,6

Ainsi, le recuit conduit à une croissance de l'épaisseur des échantillons selon l'axe \vec{c} , ce qui est un résultat en accord avec la littérature [3] ; cette augmentation reste toutefois modérée.

Un deuxième résultat intéressant mis en évidence grâce à la diffraction des rayons X est la diminution de l'intensité des pics de diffraction correspondant au carbonate de sodium, et ce quelle

que soit la température de recuit. Cette diminution indique une élimination significative de la teneur en carbonate de sodium, ce qui était espéré.

1.1.2.3. Spectroscopie Raman

L'évolution de la qualité cristalline des échantillons ainsi que celle de leur ordre d'empilement ont été analysées par spectroscopie Raman. La première région des spectres, normalisés par rapport à l'intensité apparente de la bande D, est présentée figure V-3.

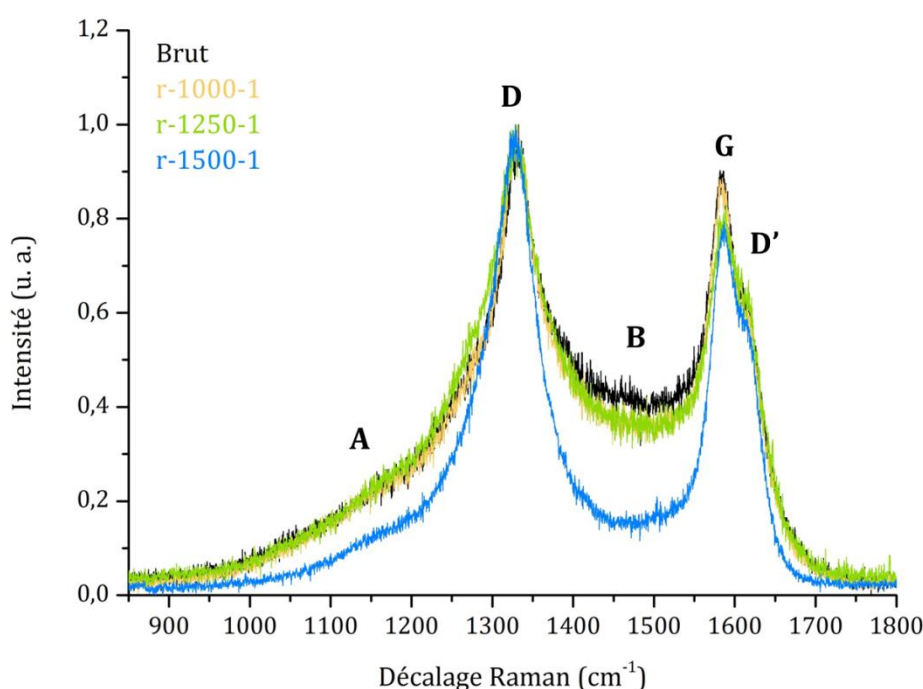


Figure V-3 : Région D-G des spectres Raman ($\lambda = 633 \text{ nm}$) normalisés des échantillons brut et recuits pendant 1 h à 1000°C, 1250°C et 1500°C.

Une première observation des spectres montre un affinement progressif des bandes D et G et une diminution des bandes A et B lorsqu'un recuit est effectué et lorsque la température et la durée de recuit augmentent. Les rapports I_D/I_G semblent quant à eux similaires. Une modélisation des spectres permet d'approfondir ces observations : les rapports I_D/I_G , I_A/I_G , I_B/I_G et la grandeur FWHM (G) sont tracés en fonction de la température de recuit sur la figure V-4.

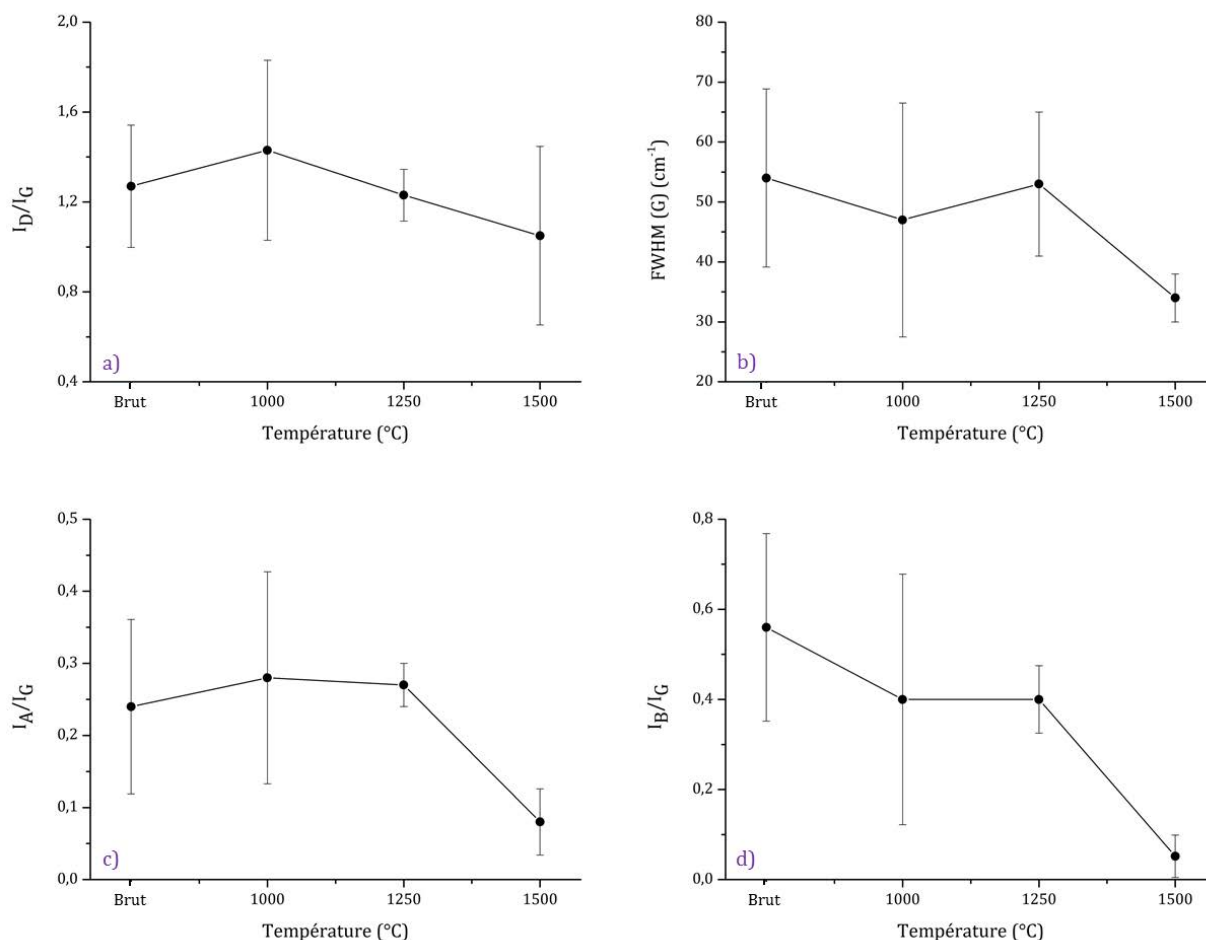


Figure V-4 : (a) Rapport I_D/I_G , (b) largeur à mi-hauteur de la bande G, (c) rapport I_A/I_G et (d) rapport I_B/I_G en fonction de la température de recuit pour les échantillons recuits pendant 1 h.

En bon accord avec l'allure des spectres, les différents paramètres issus de la modélisation varient peu et la qualité des échantillons augmente avec la température de recuit, en particulier pour une température de 1500°C. Les bandes 2D des différents échantillons peuvent être modélisées, tout comme pour l'échantillon brut, soit avec trois composantes soit avec une seule : de fait, même si les empilements de plans de graphène gagnent très légèrement en épaisseur, comme montré par DRX, il ne se produit pas dans ces conditions de recuit de structuration significative le long de l'axe \vec{c} selon une séquence ABAB.

1.1.2.4. Analyses thermogravimétriques

- *Sous air*

Les thermogrammes et les thermogrammes différentiels sous air sec de l'échantillon brut et de tous les échantillons recuits sont tracés figure V-5.

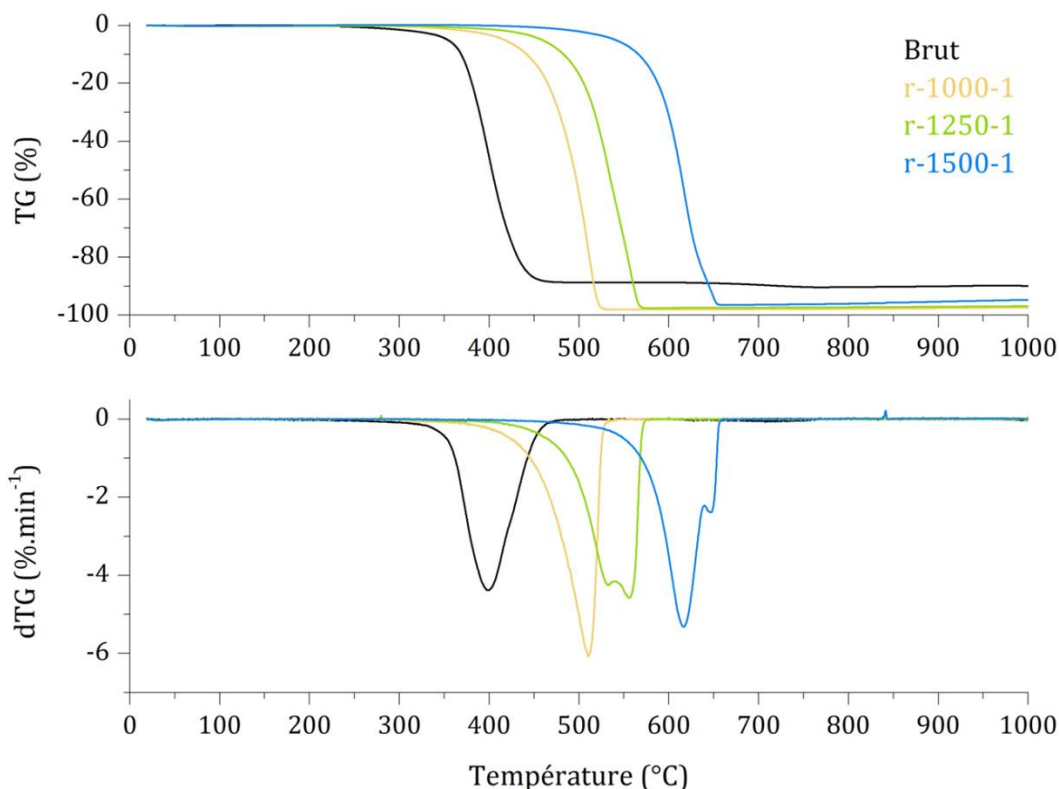


Figure V-5 : Courbes TG et dTG (air sec, 3°C.min⁻¹) de l'échantillon brut et des échantillons recuits pendant 1 h à 1000°C, 1250°C et 1500°C.

Tout comme celui de l'échantillon brut, les thermogrammes des échantillons recuits débutent par la combustion des espèces carbonées suivies par la dégradation du carbonate de sodium. Les échantillons recuits présentent tous une teneur en carbonate de sodium inférieure à celle de l'échantillon brut et possèdent des puretés en carbone identiques. Ceci indique que la quasi-totalité du carbonate de sodium est éliminé par recuit 1000°C. Cette observation est à relier aux pertes de masse d'environ 15% relevées après les recuits : la teneur initiale en carbonate de sodium de l'échantillon brut est de l'ordre de 11% et les thermogrammes sont donc cohérents avec son élimination complète.

La température de combustion des phases carbonées augmente nettement avec le recuit, et avec la température de recuit, ce qui est attribué à l'augmentation de la qualité structurale des échantillons. L'effet du carbonate de sodium sur la combustion du carbone n'est plus ressenti et contribue également à l'évolution des températures de combustion. L'échantillon recuit à 1500°C présente un décalage en température de combustion plus important que pour ceux ayant été recuits à des températures inférieures : l'augmentation de la qualité des mousses semble plus marquée pour cette température et confirme donc les données de spectroscopie Raman.

- *Sous hélium*

L'influence des recuits sur la fonctionnalisation de surface a été étudiée par thermogravimétrie et spectrométrie de masse sous hélium : les thermogrammes et l'évolution des canaux $m/z = 28$ et $m/z = 44$, correspondant respectivement aux dégagements de CO et de CO₂, sont rassemblés figure IV-6.

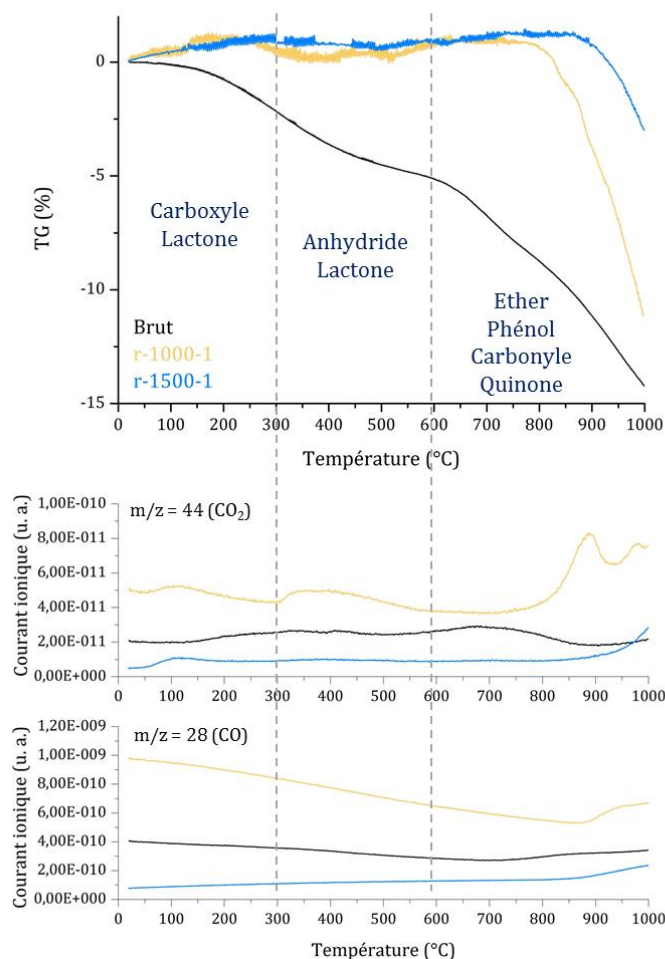


Figure IV-6 : Courbes TG (hélium, 5°C.min⁻¹) et spectres de masse $m/z = 28$ (CO) et $m/z = 44$ (CO₂) de l'échantillon brut et des échantillons recuits pendant 1 h à 1000°C et 1500°C.

Les thermogrammes sous hélium des échantillons recuits font apparaître de très faibles pertes de masse jusqu'à 800°C, température où la perte de masse dépasse brutalement 10%. Avant 800°C, de légères variations du courant ionique correspondant à CO₂ montrent que les petites pertes de masse sont dues à la dégradation de fonctions de surface en quantités très inférieures à celles de l'échantillon brut. L'élimination des fonctions de surface par traitement de recuit est un résultat connu dans la littérature [9]. Après 800°C, la perte de masse s'accompagne d'un léger dégagement de CO₂, qui correspond à la dégradation de la très faible fraction de carbonate de sodium restant dans les échantillons, et d'un dégagement de CO. Celui-ci indique la perte de masse de fonctions de

surface particulièrement stables, les fonctions carbonyle et éther : l'étude de Bagri *et al.* montre que ces fonctions peuvent se former lors de l'exposition à haute température d'un échantillon fonctionnalisé [10]. Ainsi, même si les recuits sous vide mènent à une élimination efficace des fonctions les moins stables, il reste toutefois une petite fraction de fonctions plus difficiles à éliminer.

1.1.2.5. Volumétrie d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ainsi que les distributions de taille de pores des échantillons brut et recuits sont présentées figure IV-7. Les surfaces spécifiques et volumes microporeux sont quant à eux reportés dans le tableau V-2.

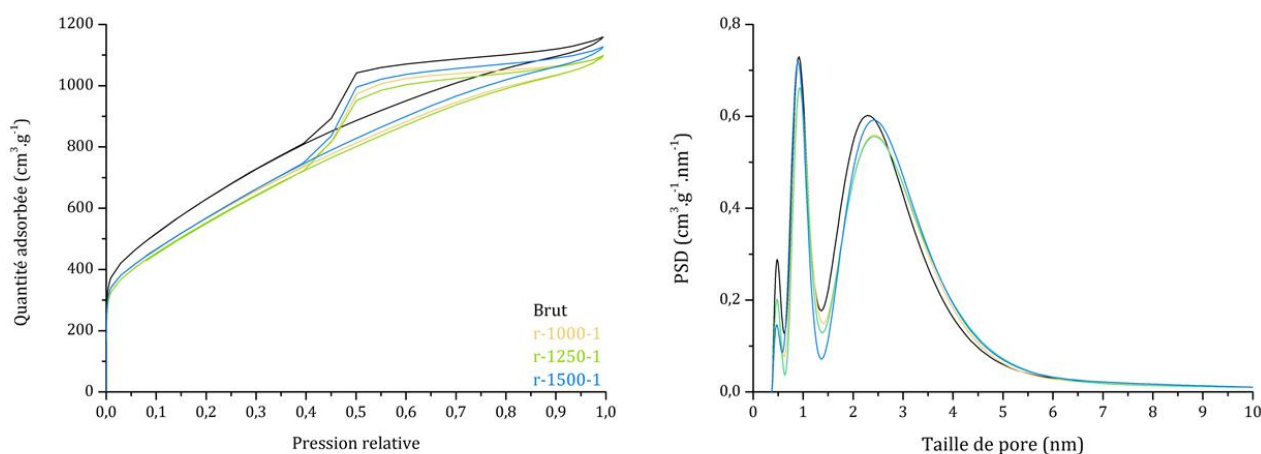


Figure V-7 : Isothermes d'adsorption et distributions de taille de pores selon le modèle 2D-NLDFT (N_2 77 K) des échantillons brut et recuits pendant 1 h à 1000°C, 1250°C et 1500°C.

Tableau V-2 : Surface spécifique (modèles BET et 2D-NLDFT) et volume microporeux (modèle 2D-NLDFT) des échantillons brut et recuits pendant 1 h à 1000°C, 1250°C et 1500°C.

Echantillon	Surface spécifique BET ($m^2.g^{-1}$)	Surface spécifique 2D-NLDFT ($m^2.g^{-1}$)	Volume microporeux 2D-NLDFT ($cm^3.g^{-1}$)	Volume poreux total 2D-NLDFT ($cm^3.g^{-1}$)
Brut	2316	1840	0,59	1,67
r-1000-1	2068	1613	0,50	1,58
r-1250-1	2032	1571	0,48	1,58
r-1500-1	2092	1636	0,48	1,62

La surface spécifique des échantillons recuits ainsi que le volume microporeux diminuent après recuit. La diminution du volume microporeux est confirmée par les distributions de taille de pore, qui montrent une élimination plus marquée pour les micropores de plus petite taille. Ces

résultats sont en accord avec la littérature, qui indique une diminution de la microporosité avec l'augmentation de la température de traitement et donc une diminution de la surface spécifique totale [3], [11]. Ceci s'explique par une amélioration de la qualité cristalline ou bien d'un blocage des micropores en raison d'un changement de structure du matériau. Les mésopores, en revanche, ne disparaissent qu'aux alentours de 2000°C [3], [11], [12], [13] : une légère diminution du volume mésoporeux est observée ici mais reste modérée. La diminution de la surface spécifique et du volume microporeux après recuit indique donc une élimination de carbone désordonné.

Il a pu être montré, dans le cas d'échantillons de nanotubes de carbone, que l'élimination de particules métalliques durant un traitement de recuit permettait de libérer la surface accessible à l'intérieur des coques carbonées qui piégeaient ces particules [14] et modifiait donc les propriétés de surface des échantillons. Dans le cas présent, Na_2CO_3 se décompose en Na_2O et CO_2 et deux phénomènes peuvent se produire : le dégagement gazeux provoque une légère déformation de la structure carbonée qui permet aux vapeurs de s'échapper et d'être éliminées par le pompage, ou bien les vapeurs oxydantes attaquent les parois carbonées jusqu'à pouvoir diffuser au travers. Dans tous les cas, la structure carbonée est certainement attaquée par les vapeurs d'oxyde de sodium, mais l'énergie thermique apportée par le recuit permet un réarrangement du carbone microporeux ainsi formé : ceci explique que le volume microporeux des échantillons reste inférieur, après recuit, à celui de l'échantillon brut.

1.1.3. Conclusion

Le recuit sous vide des mousses graphéniques permet l'élimination du carbonate de sodium piégé. La décomposition du carbonate de sodium conduit au dégagement de vapeurs d'oxyde de sodium et de dioxyde de carbone qui réagissent dans un premier temps avec le carbone. Les effets du recuit permettent de contrebalancer ce phénomène, et d'obtenir des échantillons de qualité structurale supérieure à celle de l'échantillon brut : le carbone amorphe initialement présent dans l'échantillon d'une part, et qui provient de l'oxydation par Na_2O d'autre part, se réarrange pour former une structure plus ordonnée. Dans un même temps, le recuit augmente la qualité cristalline dans le plan des empilements de feuillets de graphène déjà présents dans l'échantillon. Il est également intéressant de noter que ces phénomènes, même pour un recuit à 1500°C, ne conduisent pas à une augmentation trop importante de l'épaisseur des empilements de plans de graphène selon l'axe \vec{z} .

Un recuit sous vide a également été effectué à 1250°C pendant 2 h afin d'examiner l'influence de la durée de recuit. L'ensemble des techniques de caractérisation mises en œuvre sur

cet échantillon ne montrent aucune différence notable avec l'échantillon recuit à la même température pendant 1 h : dans les conditions expérimentales de recuit menées ici, l'augmentation de la durée de recuit ne produit pas d'effet sur la structure et la pureté des échantillons.

1.2. Oxydation sous air sec

1.2.1. Purification de matériaux carbonés par oxydation sélective

Il existe plusieurs types de sites actifs dans un matériau carboné, principalement des défauts cristallins, des atomes pendants et des atomes de bord de particule. Lors de l'exposition du matériau à un milieu oxydant, ces sites réagissent pour former des complexes de surface qui finissent par conduire à l'oxydation du matériau en CO et CO₂ [15], [16]. Ainsi, un matériau carboné sera d'autant plus réactif vis-à-vis d'une atmosphère oxydante que sa qualité structurale sera plus faible : c'est sur ce principe qu'il est possible de purifier un matériau carboné comportant plusieurs phases de cristallinité variable par oxydation sélective.

La plupart des études sur la purification par oxydation sélective concerne les échantillons de nanotubes de carbone, qui contiennent souvent des impuretés comme du carbone amorphe ou encore des coques. Différents milieux oxydants peuvent être utilisés : HNO₃, KMnO₄ ou H₃PO₄ pour des traitements en phase liquide, l'air ou l'ozone en phase gazeuse [17]. Cependant, il est préférable d'éviter les oxydations en phase liquide, qui fonctionnalisent et dégradent les nanotubes de manière trop importante. L'air, plus accessible que l'ozone, semble donc être une solution de purification adaptée [18], [19], [20]. Il existe cependant un problème de sélectivité : les températures de combustion des impuretés carbonées et des nanotubes étant très proches, éliminer toutes les impuretés carbonées est très difficile et il en reste souvent encore dans les échantillons [17], [18], [19], [20]. L'oxydation ménagée sous air reste toutefois une méthode intéressante car elle permet d'éliminer une partie des impuretés carbonées sans dégrader l'ensemble de l'échantillon. L'objectif principal des oxydations sous air dont les résultats sont présentés dans cette partie est donc d'éliminer au mieux le carbone désordonné présent dans les mousses graphéniques.

1.2.2. Caractérisation des échantillons oxydés

Tout comme pour l'étude du recuit sous vide, et pour les mêmes raisons, les oxydations sous air sec ont été effectuées sur l'échantillon pyrolysé à 850°C pendant 4 h. Les températures d'oxydation choisies sont inférieures à la température de dégradation de la structure carbonée de l'échantillon sous air sec qui est de 400°C, afin bien sûr de ne pas mener à sa combustion complète. Les conditions expérimentales des oxydations effectuées sont les suivantes :

- oxydation à 300°C pendant 1 h, 2 h, 4 h et 8 h : les échantillons seront notés ox-300-1, ox-300-2, ox-300-4 et ox-300-8 ;
- oxydation à 350°C pendant 2 h : l'échantillon sera noté ox-350-2.

Les pertes de masse relevées après les oxydations à 300°C varient de 6% à 12% et augmentent de façon linéaire avec la durée d'oxydation. La perte de masse pour l'oxydation à 350°C pendant 2 h atteint quant à elle 34%. Ces observations laissent présager une élimination croissante attendue de carbone désordonné avec la température et la durée d'oxydation, ce qui va être confirmé par les résultats des caractérisations effectuées avec les méthodes précédemment employées.

1.2.2.1. Microscopie électronique en transmission

Les micrographies MET en champ clair de l'échantillon brut, ainsi que des échantillons ox300-1, ox300-2 et ox350-2 sont présentées figure V-8.

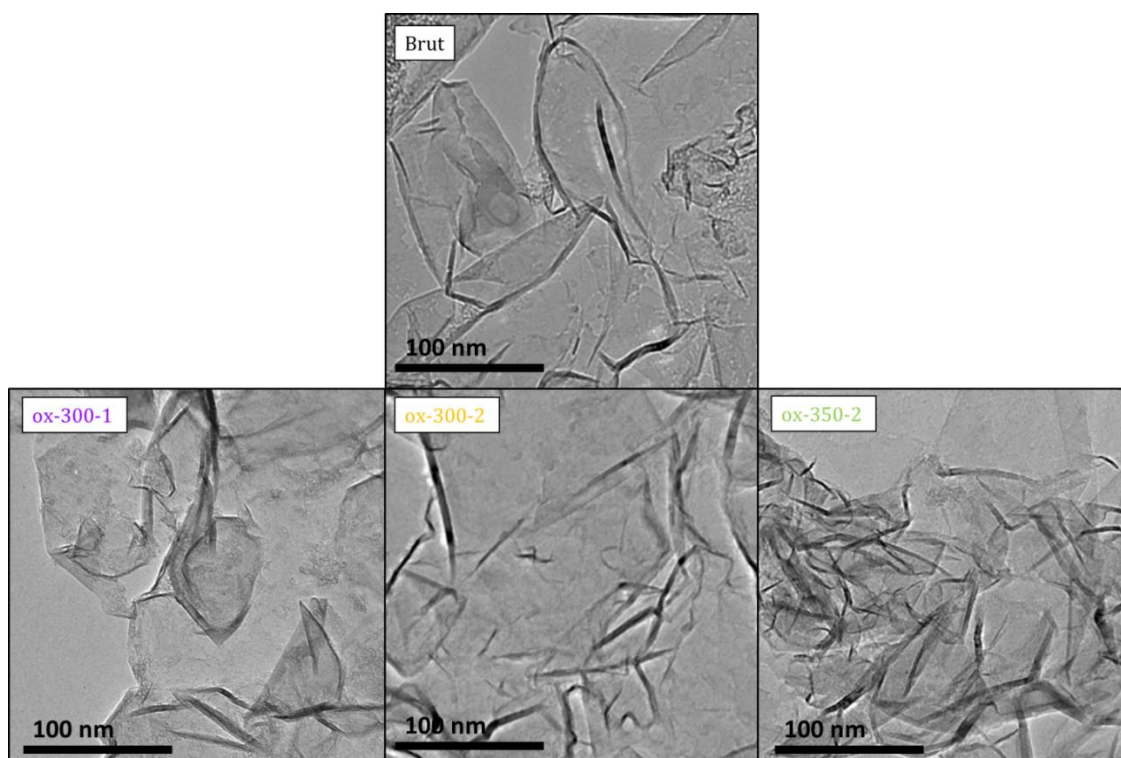


Figure V-8 : Micrographies MET en champ clair de l'échantillon brut et des échantillons oxydés ox-300-1, ox-300-2 et ox-350-2.

Les micrographies en champ clair des échantillons oxydés font toutes apparaître la structure de mousse graphénique de l'échantillon brut. Il ne survient pas, du moins à une échelle locale, de modification de la structure des échantillons après oxydation, même lorsque la température et la durée de celle-ci varient.

1.2.2.2. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des différents échantillons oxydés et de l'échantillon brut, normalisés par rapport à l'intensité apparente de la bande D, sont tracés figure V-9 : seule la première région des spectres, relative à la qualité cristalline des échantillons, sera étudiée.

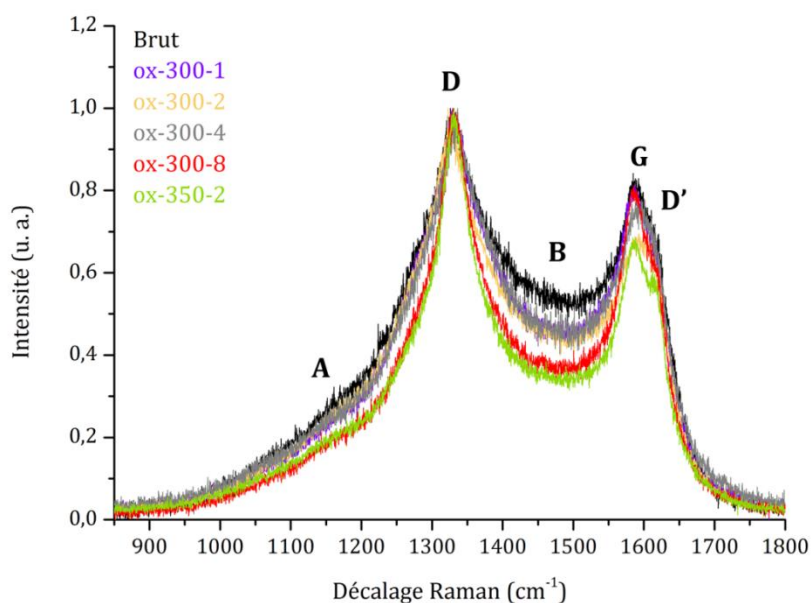


Figure V-9 : Spectres Raman normalisés ($\lambda = 633 \text{ nm}$) de l'échantillon brut et des échantillons oxydés sous air sec.

Les différentes grandeurs issues de la modélisation sont tracées sur la figure V-10.

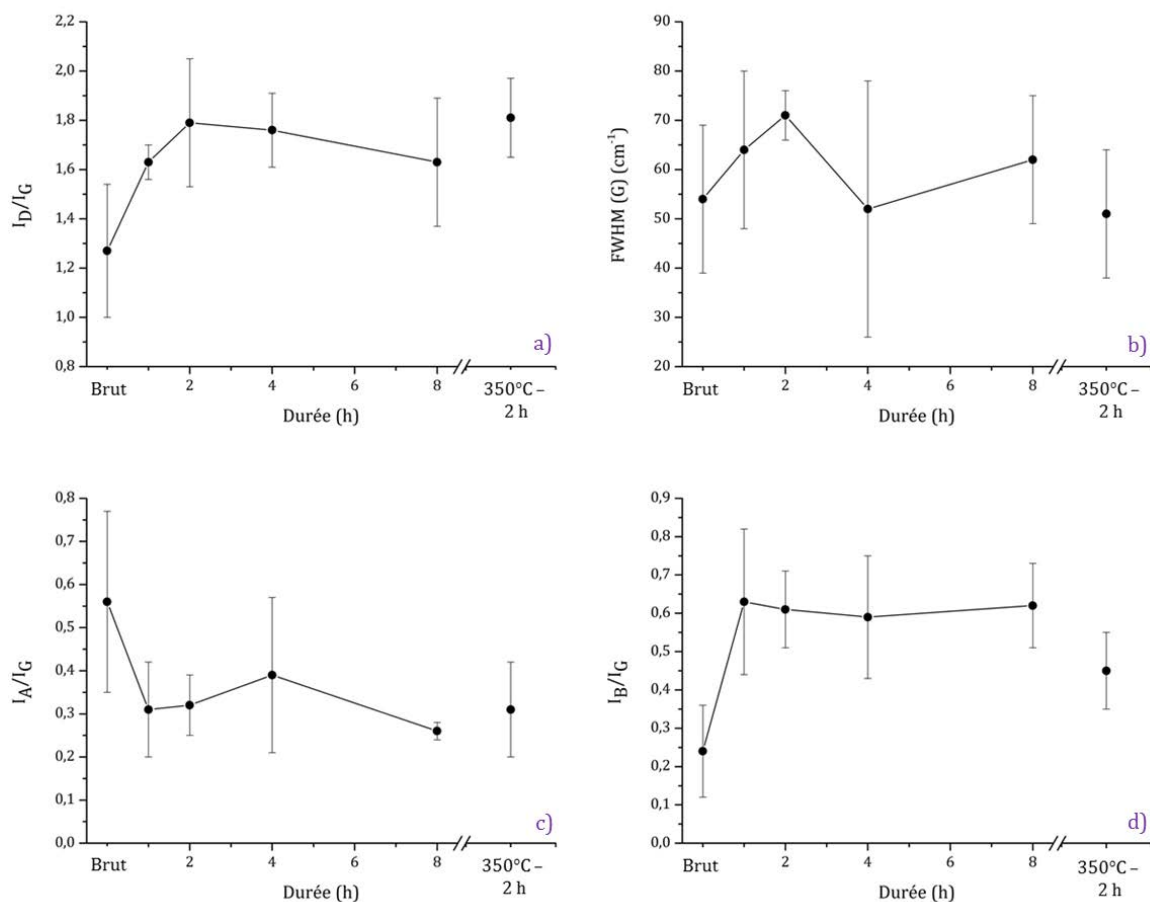


Figure V-10 : (a) Rapport I_D/I_G , (b) largeur à mi-hauteur de la bande G FWHM (G), (c) rapports I_A/I_G et (d) I_B/I_G (moyenne et écart-type) des échantillons brut et oxydés sous air sec.

La figure V-10 indique que l'influence de l'oxydation et des paramètres de l'oxydation sur l'allure des spectres Raman est relativement peu importante. Le rapport I_D/I_G augmente lorsque la mousse graphénique brute subit un traitement d'oxydation : il est peu probable que dans la gamme de températures d'oxydation, la qualité structurale des plans de graphène soit dégradée de façon importante, et ce phénomène pourrait alors s'expliquer par une modification des effets de bord sur l'échantillon global, en particulier à une température d'oxydation de 350°C. La largeur à mi-hauteur de la bande G semble suivre un comportement similaire.

L'intensité relative de la bande A diminue avec la température et la durée d'oxydation, ce qui indique une élimination de plus en plus efficace de carbone désordonné. En revanche, l'évolution de la bande B montre un comportement contraire assez surprenant : même si son intensité apparente diminue sur les spectres, la modélisation indique qu'en fait cette bande devient plus intense après oxydation ; jusqu'alors, les résultats obtenus sur l'influence de la température, de la durée de pyrolyse et d'un traitement de recuit indiquaient tous un comportement identique pour l'intensité de la bande A et celle de la bande B.

L'intensité de la bande B traduit la présence de clusters de carbone hybridé sp^2 dans une matrice sp^3 , ou bien de graphite nanocristallin. Lors de l'oxydation sous air, qui provoque a priori l'unique effet d'éliminer du carbone désordonné, le carbone qui est éliminé en priorité est celui qui est le moins ordonné, donc celui qui contient moins de clusters sp^2 par rapport aux atomes sp^3 . S'il reste du carbone amorphe, celui-ci est plus ordonné que celui qui a été éliminé : cela pourrait expliquer l'augmentation de l'intensité de la bande B avec l'oxydation. Cet effet n'est pas observé dans le cas d'une augmentation de la température et de la durée de pyrolyse, ou dans le cas d'un recuit sous vide : ces différents traitements provoquent une modification plus profonde de l'ensemble de la structure carbonée, notamment une restructuration des plans de graphène nanocristallins, qui finalement entraînent une diminution de l'intensité de la bande B avec celle de la bande A.

La modélisation des bandes 2D des spectres Raman des différents échantillons n'indique pas de modification de l'ordre d'empilement des mousses graphéniques après traitement d'oxydation. En effet, les températures employées ne sont pas suffisantes pour provoquer la structuration d'empilements turbostratiques vers une structure hexagonale, et le traitement ne provoque pas non plus de dégradation des plans de graphène et de modification structurale majeure, ainsi que le montrent les micrographies de la figure V-8.

1.2.2.3. Analyse thermogravimétrique sous air

Les thermogrammes et thermogrammes différentiels des différents échantillons sont présentés figure V-11.

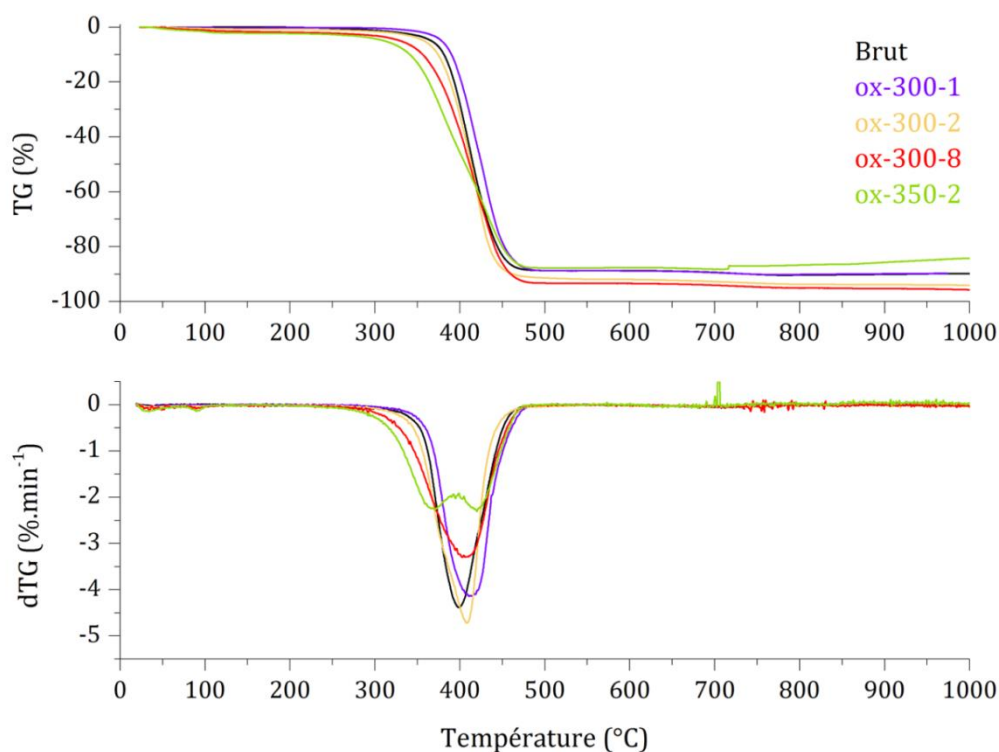


Figure V-11: Courbes TG et dTG (air sec, 3°C.min⁻¹) de l'échantillon brut et des échantillons ox300-1, ox300-2, ox300-8 et ox-350-2.

Les thermogrammes de l'échantillon brut et des échantillons oxydés sont largement superposables. La détermination de la teneur massique en carbone et en carbonate de sodium de chaque échantillon indique une diminution, toutefois modérée, de la proportion de carbone dans les échantillons oxydés au détriment de la proportion de carbonate de sodium. Etant donné que le carbonate de sodium n'est pas dégradé dans la gamme de températures auxquelles les oxydations sont réalisées, cela s'explique par l'élimination de carbone désordonné au cours de l'oxydation. Celle-ci étant croissante avec la durée et la température d'oxydation, comme l'indiquent les résultats de spectroscopie Raman, les mousses deviennent alors plus riches en Na₂CO₃. Par ailleurs, les températures de combustion relatives aux différents échantillons oxydés sont très proches les unes des autres, et presque identiques à celle de l'échantillon brut, ce qui n'indique pas d'augmentation notable de la qualité générale de la structure carbonée. Seul l'échantillon oxydé à 350°C pendant 2 h présente une combustion en deux étapes. Les analyses thermogravimétriques sous hélium couplées à

la spectrométrie de masse ne montrent, quant à elles, pas de modification majeure de la fonctionnalisation de surface des échantillons après oxydation.

1.2.2.4. Volumétrie d'adsorption

Les isothermes d'adsorption et les distributions de taille de pores dans le modèle 2D-NLDFT (N_2 , 77 K) de l'échantillon brut et des échantillons ox-300-1, ox-300-8 et ox350-2 sont tracés figure V-12.

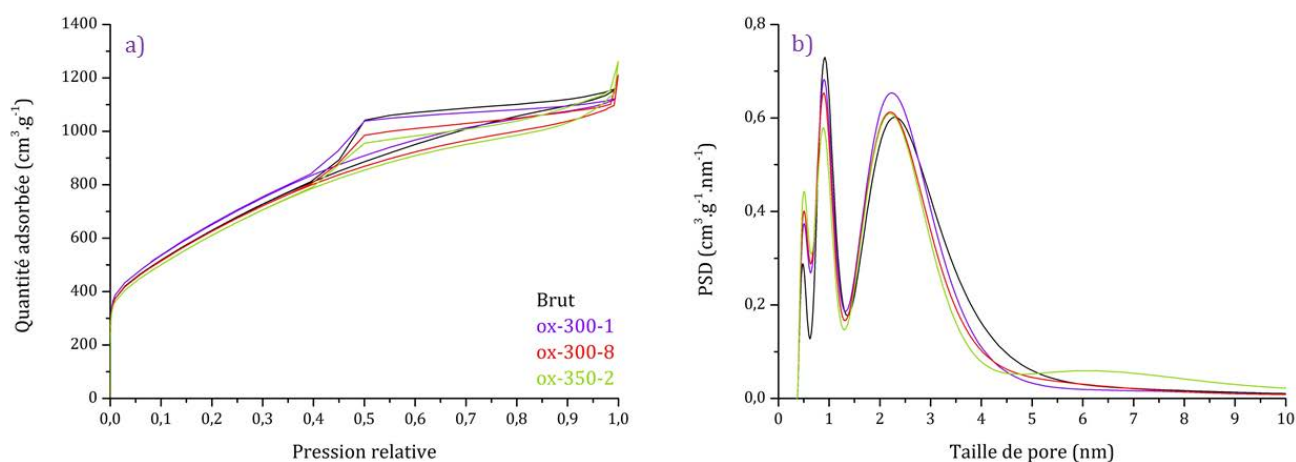


Figure V-12 : Isothermes d'adsorption (N_2 77 K) et distribution de taille de pores dans le modèle 2D-NLDFT de l'échantillon brut et des échantillons ox-300-1, ox-300-8, et ox-350-2 : (a) isothermes complètes, (b) isothermes à basse pression.

Les isothermes d'adsorption des échantillons analysés sont quasiment superposables. Afin d'apporter davantage de précisions, la surface spécifique de ces échantillons, calculée selon le modèle BET et le modèle 2D-NLDFT, ainsi que le volume microporeux et le volume poreux total d'après le modèle 2D-NLDFT, sont rassemblés dans le tableau V-3.

Tableau V-3 : Surface spécifique (modèles BET et 2D-NLDFT), volume microporeux et volume poreux total (modèle 2D-NLDFT) des échantillons brut, ox300-1, ox300-8 et ox350-2.

Echantillon	Surface spécifique BET ($m^2.g^{-1}$)	Surface spécifique 2D-NLDFT ($m^2.g^{-1}$)	Volume microporeux 2D-NLDFT ($cm^3.g^{-1}$)	Volume poreux total 2D-NLDFT ($cm^3.g^{-1}$)
Brut	2316	1809	0,59	1,67
ox-300-1	2401	1899	0,65	1,61
ox-300-8	2299	1849	0,62	1,85
ox-350-2	2249	1826	0,60	1,75

Les différentes grandeurs caractéristiques de la structure poreuse des échantillons sont très proches les unes des autres. Toutefois, une légère augmentation du volume microporeux après oxydation, puis une diminution lorsque la température et la durée d'oxydation augmentent, semblent traduire une certaine compétition entre l'élimination de carbone amorphe et la création d'une porosité supplémentaire lors de son élimination.

Les distributions de taille de pores indiquent effectivement que l'oxydation favorise l'apparition des micropores les plus étroits, tout en éliminant le carbone désordonné présentant des micropores ainsi que des petits mésopores plus larges. Par ailleurs, l'oxydation à 350°C provoque l'apparition de pores de taille supérieure à 5 nm : même si l'augmentation de la température d'oxydation permet d'éliminer une proportion légèrement supérieure de carbone désordonné, l'attaque du carbone restant demeure plus importante que pour une température plus basse.

1.2.3. Conclusion

L'oxydation sous air sec, dans les conditions expérimentales explorées dans ce travail de thèse, ne mènent pas à de fortes modifications des caractéristiques des mousses graphéniques. Comme attendu, la structure même des échantillons ainsi que l'ordre d'empilement des plans de graphène demeurent inchangés. Une partie seulement du carbone désordonné est éliminé, en raison de la grande proximité des températures de combustion des différentes phases carbonées constituant les mousses, proximité mise en évidence par analyse thermogravimétrique sous air dans le chapitre IV. Une optimisation plus poussée des paramètres d'oxydation est envisageable, mais il restera toujours très difficile de trouver les conditions menant à une élimination totale du carbone amorphe sans débiter la combustion des plans de graphène.

L'étude du recuit sous vide et de l'oxydation sous air sec sur l'échantillon pyrolysé à 850°C pendant 4 h a donc permis de sélectionner la meilleure option de traitement post-élaboration à appliquer à l'échantillon pyrolysé dans les conditions optimales déterminées dans le chapitre IV. L'oxydation sous air ne permet qu'une élimination partielle de carbone amorphe quelles que soient les conditions de traitement testées, tandis que le recuit sous vide à 1500°C pendant 1 h présente les avantages d'une restructuration du carbone amorphe, d'une amélioration de la qualité structurale des plans de graphène et d'une élimination du carbonate de sodium, sans toutefois modifier la structure des mousses et induire de trop forte augmentation de la taille de cristallite selon l'axe c . Ce dernier

traitement sera donc appliqué à l'échantillon pyrolysé dans les conditions optimales : l'échantillon ainsi obtenu est présenté dans la partie qui suit.

2. Recuit sous vide de l'échantillon élaboré dans les conditions optimales de pyrolyse

2.1. Portrait de l'échantillon recuit

La figure V-13 réunit les principales caractéristiques de l'échantillon pyrolysé à 850°C pendant 8 h, puis recuit à 1500°C pendant 1 h.

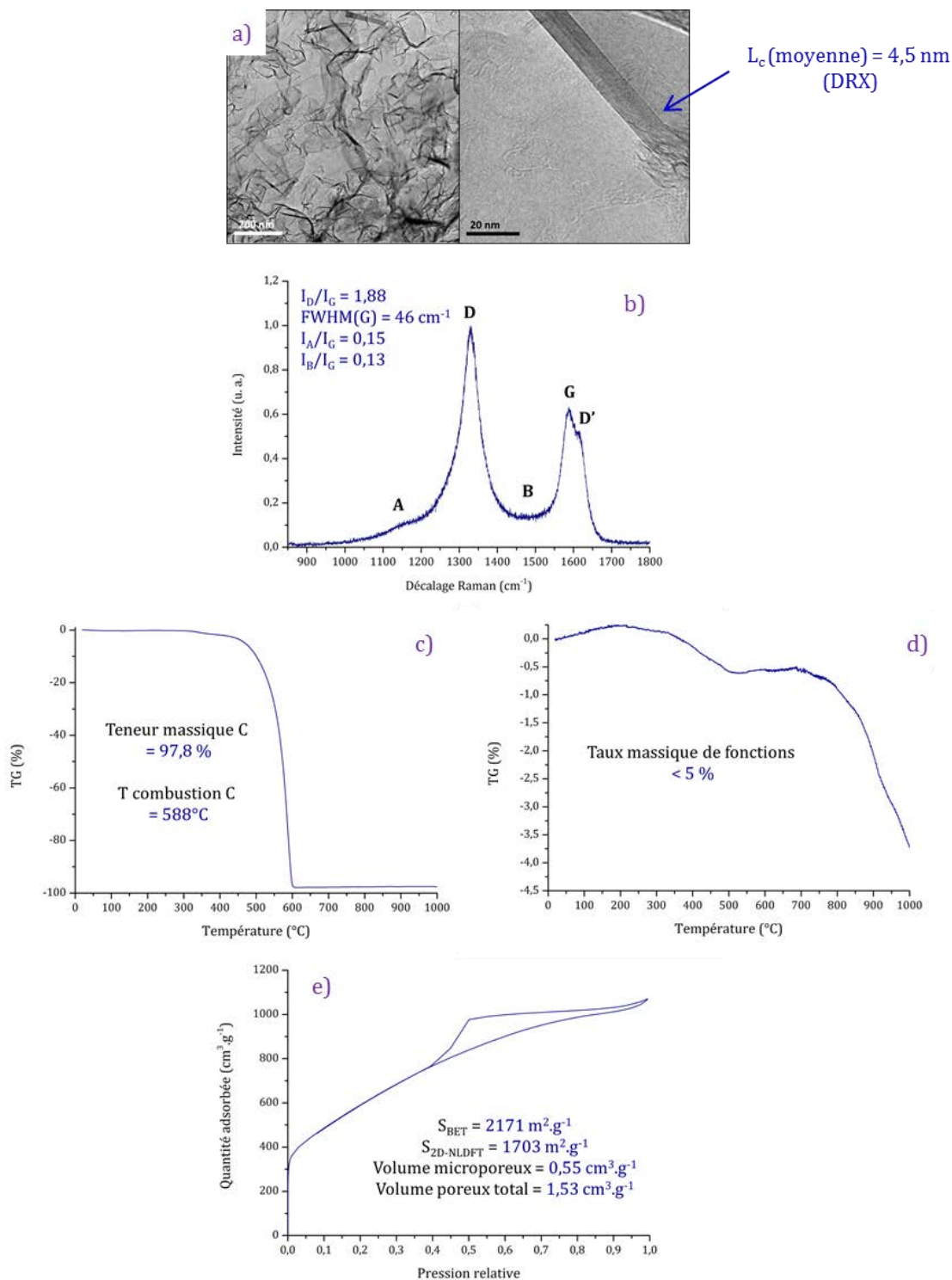


Figure V-13 : Caractéristiques principales de l'échantillon pyrolysé à 850°C pendant 8 h puis recuit à 1500°C pendant 1 h. (a) Micrographies MET en champ clair et HRTEM, (b) Région D-G de l'un des spectres Raman ($\lambda = 633$ nm), valeurs moyennes de I_D/I_G , $FWHM(G)$, I_A/I_G et I_B/I_G , (c) Courbes TG et dTG sous air sec ($3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), (d) Courbe TG sous hélium ($5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), (e) Isotherme d'adsorption (N_2 77 K), surface spécifique dans les modèles BET et 2D-NLDFT, volume microporeux et volume poreux total dans le modèle 2D-NLDFT).

Le recuit sous vide à 1500°C pendant 1 h conduit, pour l'échantillon pyrolysé à 850°C pendant 8 h, à une augmentation de la qualité structurale des plans de graphène, mise en évidence par

spectroscopie Raman. Il est à noter que l'amélioration de la structure est moins marquée sur cet échantillon que sur l'échantillon pyrolysé à 850°C pendant 4 h : la meilleure qualité cristalline de l'échantillon de départ apportée par la pyrolyse pendant 8 h freine d'une certaine façon la structuration pendant le recuit. Les thermogrammes sous air montrent une nette augmentation de la température de combustion, confirmant ainsi l'amélioration de la qualité structurale, et mettent également en évidence une élimination quasi-complète et attendue du carbonate de sodium. Le thermogramme sous hélium, quant à lui, montre clairement la propreté des surfaces de l'échantillon à travers un taux massique très faible de fonctions oxygénées. Enfin, l'échantillon recuit possède toujours une structure de type mousse graphénique, une taille de cristallite moyenne L_c modérée, ainsi qu'une surface développée importante.

2.2. Techniques de caractérisation complémentaires

Deux techniques de caractérisation complémentaires ont été mises en œuvre sur l'échantillon optimisé puis recuit : la première, l'adsorption de krypton à 77 K, a pour but une analyse précise des surfaces graphitiques homogènes de l'échantillon ; la seconde, qui concerne les propriétés magnétiques, trouvera notamment son intérêt dans le chapitre suivant qui concerne l'intercalation de métaux alcalins dans les mousses graphéniques.

2.2.1. Adsorption de krypton

L'adsorption de krypton sur des surfaces homogènes (telles que celles présentées par le graphite) peut donner lieu à des isothermes de type VI selon la classification de l'IUPAC [21]. Le tracé de ce type d'isothermes comporte une ou plusieurs marches, lieux où la quantité adsorbée augmente brutalement. Les marches peuvent être verticales, lorsque l'adsorption intervient sur des surfaces ou des fractions de surface réellement uniformes, comme dans le cas du graphite exfolié. Les marches peuvent être inclinées dès qu'il existe une faible dispersion des énergies d'interaction adsorbat/adsorbant sur la surface ou la fraction de surface d'un échantillon. Il est alors question de surfaces quasi-uniformes, telles que celles qui existent pour des échantillons de nanotubes de carbone. Afin de pouvoir détecter des marches, il est nécessaire de réaliser des mesures précises dès les premiers stades de l'adsorption (pression de 10^{-3} Pa pour l'adsorption de krypton sur des surfaces graphitiques). L'équipe Matériaux carbonés dispose d'un banc de mesures spécialement conçu à cet

effet. Les phénomènes physiques donnant lieu à l'obtention d'une isotherme à marches, ainsi que la description du banc d'adsorption et le déroulement des mesures, sont décrits en Annexe 3.

L'acquisition d'une isotherme d'adsorption à l'aide d'un banc manuel est un procédé assez long qui peut durer jusqu'à une semaine selon le nombre de points souhaités sur l'isotherme. Si la pression dans le système est trop basse à la fin d'une journée de mesures, laisser l'échantillon ainsi pendant la nuit peut poser des problèmes de tenue au vide en raison du dégazage naturel des parois du dispositif. Il conviendra alors de dégazer l'échantillon et, le lendemain, de remettre l'échantillon sous vide et de reprendre l'isotherme en injectant une dose de krypton suffisante pour atteindre une pression dans le système similaire à celle de la fin des mesures de la veille. Ainsi, l'isotherme de l'échantillon optimisé puis recuit se compose de trois séries de mesures. L'isotherme complète est présentée figure V-14 : elle a été rapportée à la masse en carbone de l'échantillon, tout comme dans le cas des mesures au diazote.

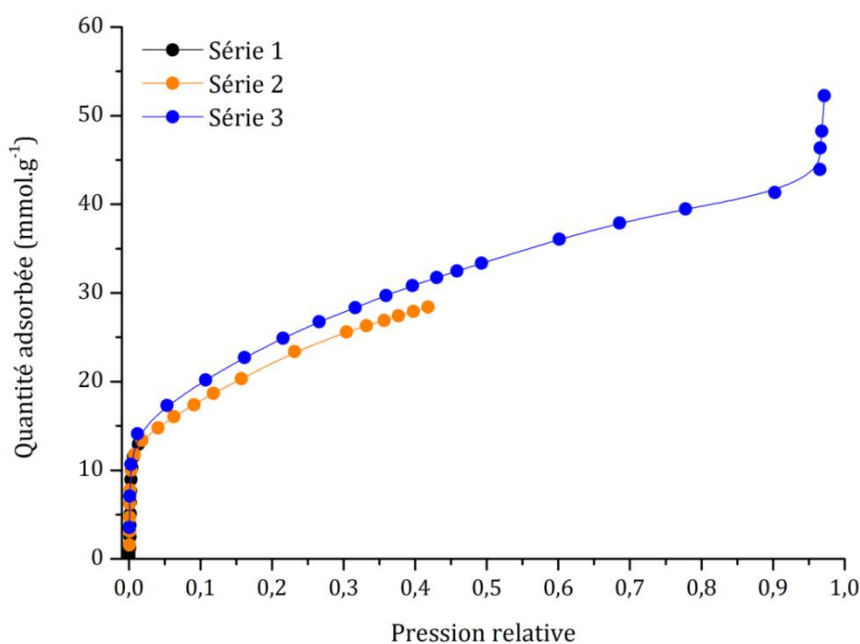


Figure V-14 : Isotherme d'adsorption (Kr, 77,3 K) issue des trois séries de mesures différentes de l'échantillon optimisé puis recuit.

Sur les différentes séries de mesures ayant mené au tracé de l'isotherme complète, aucune marche caractéristique d'une isotherme de type VI sur un matériau tel que le graphite ou encore les nanotubes de carbone n'est observée. L'isotherme est en fait de types I et II (la désorption n'ayant pas été étudiée, l'éventuelle hystérèse indiquant une isotherme de type IV est absente du tracé), ce qui indique, finalement conformément aux mesures effectuées avec le diazote, la présence de micropores ainsi que de surfaces non poreuses ou macroporeuses.

L'absence de marches peut avoir plusieurs origines. La position de la première marche (environ 7.10^{-4} torr pour le graphite) se situe aux très basses pressions : or, dans cette gamme s'effectue également, en compétition, le remplissage des micropores. L'échantillon possédant un volume microporeux élevé, le remplissage de ce volume par le krypton masque la présence éventuelle de marches. Par ailleurs, la présence d'imperfections atomiques telles que des joints de grain, ou encore d'impuretés carbonées sur les plans de graphène, limitant la quantité de surfaces dites homogènes du point de vue de cette technique de mesure, peut également contribuer à diminuer la formation de marches d'adsorption.

Ce résultat a néanmoins permis de mettre en évidence un tout autre phénomène, non visible sur la figure V-14 et discernable uniquement par observation des isothermes aux basses pressions (figure V-15).

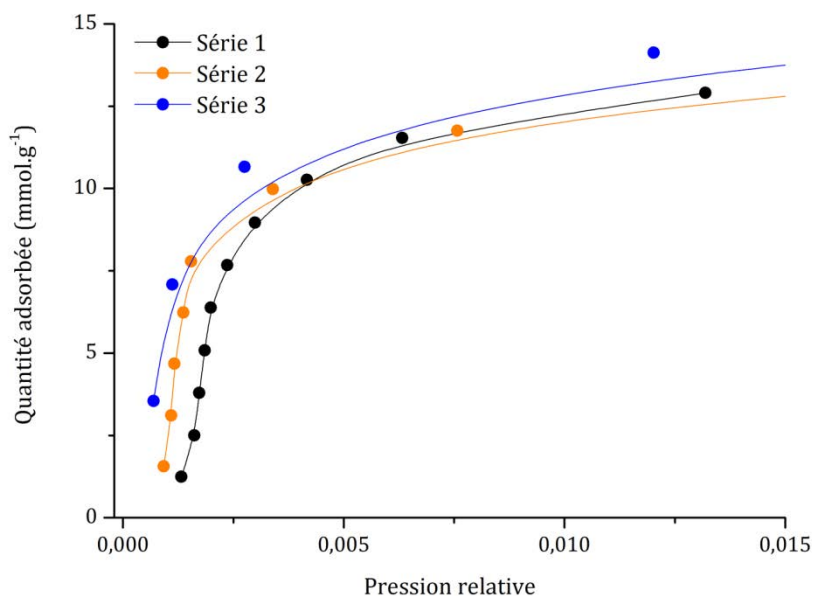


Figure V-15: Isotherme d'adsorption (Kr, 77,3 K) de l'échantillon optimisé puis recuit : zoom sur les basses pressions.

A basse pression, il est possible de remarquer un décalage en pression entre les trois séries de points, décalage qu'une incertitude sur la masse d'échantillon présente dans la cellule ne suffit pas à expliquer : en effet, pour les séries 1 et 2, les isothermes finissent même par se croiser. La seule différence notable entre ces trois séries de mesures est en fait la dose de krypton injectée sur l'échantillon pour chaque point de mesure, qui peut varier du simple au double (environ $0,2 \text{ torr} \cdot \text{mg}^{-1}$ pour la série 1 et $0,4 \text{ torr} \cdot \text{mg}^{-1}$ pour la série 3).

Un tel phénomène a déjà été observé sur des échantillons de nanotubes de carbone et une explication faisant intervenir la forme de la microporosité du matériau a été proposée [22], [23]. La figure V-16 montre la forme de pore suggérée pour l'interprétation des isothermes.

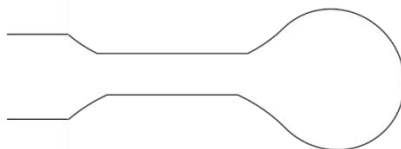


Figure V-16 : Forme de pore resserré pouvant expliquer la non superposition des séries de mesures à basse pression.

Si le diamètre de l'étranglement du pore est suffisamment élevé, les atomes de krypton s'adsorbent sans phénomène particulier sur l'ensemble de la surface du pore. Si l'étranglement est trop petit pour que les atomes de krypton puissent passer (le rayon de Van der Waals du krypton vaut 0,202 nm), le pore est bloqué. En revanche, si l'étranglement est de taille intermédiaire entre celles qui correspondent aux deux cas cités précédemment, il est possible qu'une sorte de bouchon d'atomes de krypton se forme à l'intérieur. Le « fond » du pore est alors inaccessible. Lorsque l'isotherme se poursuit, la pression de krypton à l'extérieur du pore augmente, et finit par faire céder le bouchon : la surface interne complète du pore devient alors accessible, et l'occurrence de ce phénomène dépend alors de l'incrément de krypton injecté. En effet, l'injection d'une plus grande dose de gaz va contribuer à éliminer plus tôt ce bouchon, et donc à libérer davantage de surface accessible à une pression relative plus basse [22], [23], comme ce qui est observé sur la figure V-15. La figure V-17 propose un schéma illustrant ce phénomène, qui donne lieu à des isothermes qui sont dites multi-branches.

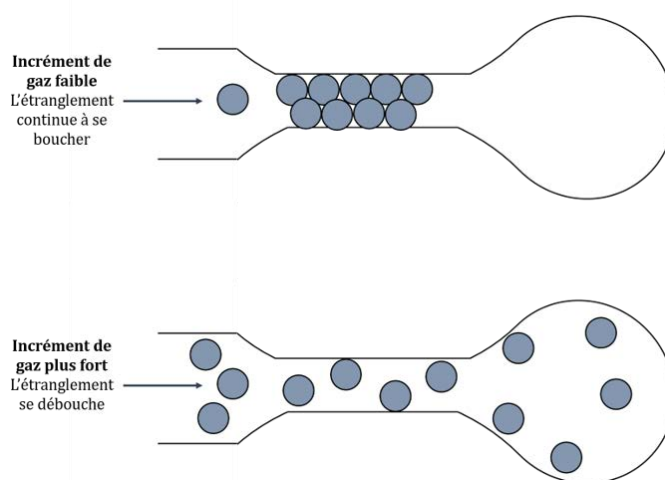


Figure V-17 : Schéma d'explication du déblocage du pore resserré avec l'augmentation de l'incrément de gaz injecté.

La taille de rétrécissement pour laquelle ce phénomène est possible est estimée comme allant de 0,4 à 2 nm [22], [23]. La distribution de taille de pores obtenues à partir de l'isotherme au diazote à 77 K et calculée selon le modèle 2D-NLDFT est tracée figure V-18. Elle met en évidence une porosité favorable à l'apparition d'isothermes multi-branches.

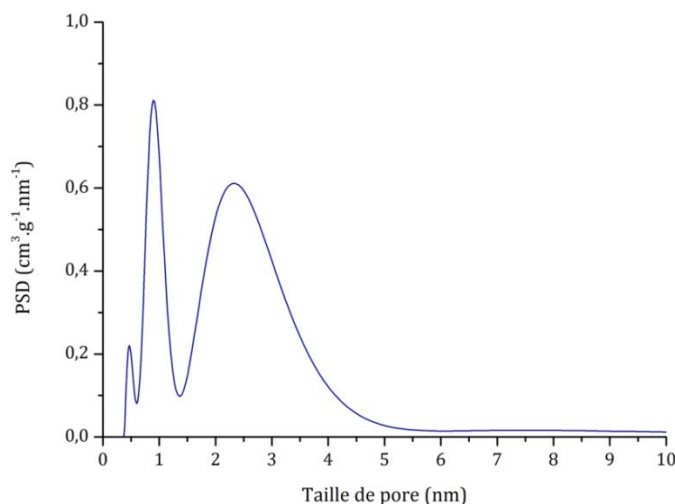


Figure V-18 : Distribution de taille de pores (N_2 77 K, modèle 2D-NLDFT) de l'échantillon optimisé et recuit.

Il serait particulièrement intéressant de coupler les informations apportées par l'adsorption de diazote sur les mousses graphéniques, et même d'autres échantillons comme des nanotubes de carbone, avec l'étude du phénomène d'isothermes multi-branches. Le krypton, qui n'est habituellement pas du tout utilisé dans cette optique, deviendrait alors un adsorbant complémentaire du diazote pour l'étude de la microporosité. Il permet d'ores et déjà de mettre en évidence, dans les mousses graphéniques, une forme de pores resserrés qui n'était pas détectable avec le diazote.

2.2.2. Mesures magnétiques

2.2.2.1. Propriétés magnétiques des matériaux carbonés

Le graphite est un matériau diamagnétique, comme les autres matériaux carbonés [24]. Les valeurs de susceptibilité magnétique dépendent de la qualité structurale des plans de graphène : la susceptibilité moyenne croît lorsque la taille de cristallite L_a augmente. Pour du graphite hexagonal monocristallin, la susceptibilité selon l'axe \vec{a} est de l'ordre de 10^{-7} emu.g⁻¹, et selon l'axe \vec{c} de l'ordre de 10^{-5} emu.g⁻¹ [25].

La question de l'existence possible de propriétés ferromagnétiques dans les matériaux carbonés au sens large est sujette à controverse en raison de la possible contamination, même très légère, des échantillons par des espèces métalliques. Par ailleurs, il s'agit de matériaux ne possédant que des électrons s et p, donc ne pouvant a priori pas adopter de comportement ferromagnétique [26], [27]. Cependant, plusieurs études théoriques ou expérimentales ont fait état de propriétés ferromagnétiques pour le graphite ou bien des matériaux de type graphène.

D'un point de vue théorique, la présence de défauts structuraux, de bords ou encore l'adsorption d'atomes d'hydrogène induisent un comportement ferromagnétique dans les matériaux carbonés hybridés sp^2 [28], [29]. Ces prévisions sont confirmées par l'expérience : des propriétés ferromagnétiques ont été relevées pour des échantillons de graphène produits par exfoliation et réduction d'oxyde de graphite [26]. L'apparition de ce comportement a également été observée lors de la cristallisation d'un film de carbone amorphe [30]. Cependant, les travaux de Sepioni *et al.* [27], qui s'intéressent également à des échantillons de graphène obtenus par exfoliation en phase liquide, indiquent une absence totale de ferromagnétisme : ces résultats montrent que la compréhension du ferromagnétisme dans les échantillons de type graphène reste tout de même incomplète.

2.2.2.2. Résultats expérimentaux

Les propriétés magnétiques de l'échantillon optimal et recuit ont été étudiées à l'aide d'un magnétomètre à détection SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Les mesures ainsi que l'interprétation des résultats ont été effectuées en collaboration avec Gianrico Lamura (CNR, SPIN, Gênes).

- *Susceptibilité magnétique en fonction de la température*

La susceptibilité magnétique de l'échantillon en fonction de la température a été mesurée selon deux modes : field cooling (FC) et zero field cooling (ZFC). En mode FC, l'échantillon est refroidi tout en appliquant un champ magnétique, ce qui permet d'obtenir des informations sur les températures de blocage, en particulier la température de Curie dans le cas d'un échantillon ferromagnétique. En mode ZFC, l'échantillon est refroidi avant d'appliquer le champ : les moments magnétiques initialement orientés de façon aléatoire s'immobilisent lorsque la température baisse, et l'application ultérieure du champ permet d'obtenir des informations sur l'anisotropie du matériau. La susceptibilité magnétique de l'échantillon optimal et recuit sous un champ appliqué de 300 Oe en

mode FC et ZFC est tracée en fonction de la température sur la figure V-19. Les courbes sont corrigées des contributions diamagnétiques.

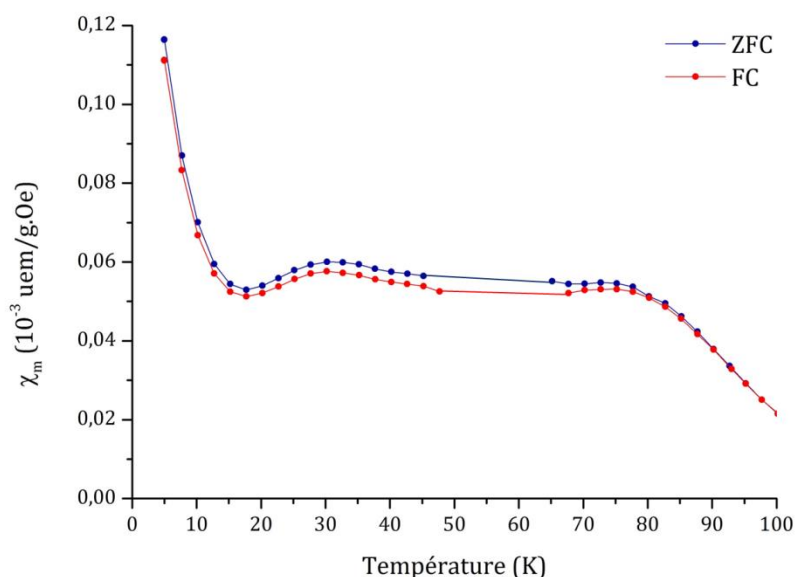


Figure V-19 : Susceptibilité magnétique massique en fonction de la température en modes FC et ZFC ($H = 300$ Oe) de l'échantillon optimisé puis recuit.

Les courbes en modes FC et ZFC sont superposables. L'évolution de la susceptibilité peut être comparée aux résultats obtenus par Wang *et al.* [30] sur un film de carbone amorphe, comparé avec un film de carbone partiellement cristallisé (figure V-20).

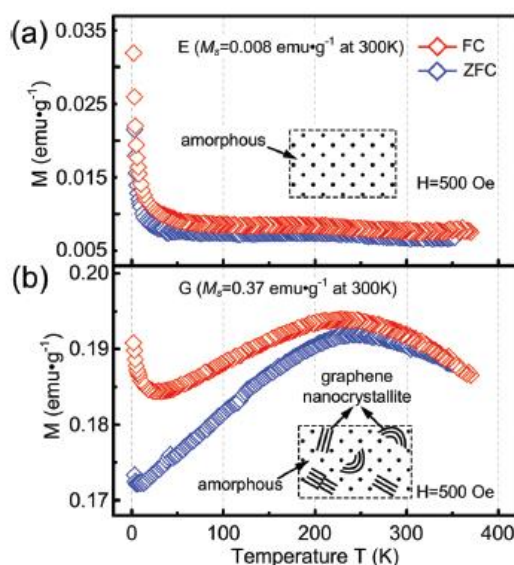


Figure V-20: Aimantation massique en fonction de la température en modes FC et ZFC ($H = 500$ Oe) d'un film de carbone amorphe (a) et d'un film de carbone partiellement cristallisé (b) [30].

La courbe correspondant au carbone amorphe est typique d'un comportement paramagnétique : l'aimantation varie selon la loi de Curie. Dans le cas de l'échantillon décrit comme

des nanocristallites de graphène, l'évolution de l'aimantation est sensiblement modifiée et se révèle typique d'un matériau ferromagnétique. Le maximum d'aimantation observé pour la courbe ZFC désigne la température de blocage : comme l'échantillon est quelque peu désordonné dans ce cas, la température n'est pas lisible de façon précise mais se situe aux alentours de 250 K, ce qui indique un comportement ferromagnétique à température ambiante. Dans le cas de l'échantillon optimal et recuit, les courbes FC et ZFC semblent la superposition d'un comportement paramagnétique et ferromagnétique, ce qui paraît cohérent dans la mesure où l'échantillon contient à la fois des phases cristallisées et amorphes. Sepioni *et al.* [27] observent uniquement un comportement paramagnétique à basse température pour leurs échantillons obtenus par exfoliation de graphite en phase liquide, et attribuent également cette propriété à la présence de défauts. La transition observée entre 50 K et 60 K pourrait être attribuée à la transition paramagnétique-antiferromagnétique de l'oxygène.

La figure V-21 présente la courbe d'aimantation obtenue pour l'échantillon recuit et optimisé à une température de 300 K, d'abord sur une plage de [-10 ; 10] kOe puis ensuite un zoom sur les bas champs. Les mesures sont effectuées sur deux cycles afin de mettre en évidence un éventuel comportement hystérétique traduisant des propriétés ferromagnétiques. De même que pour les mesures de susceptibilité, les valeurs sont corrigées des contributions diamagnétiques.

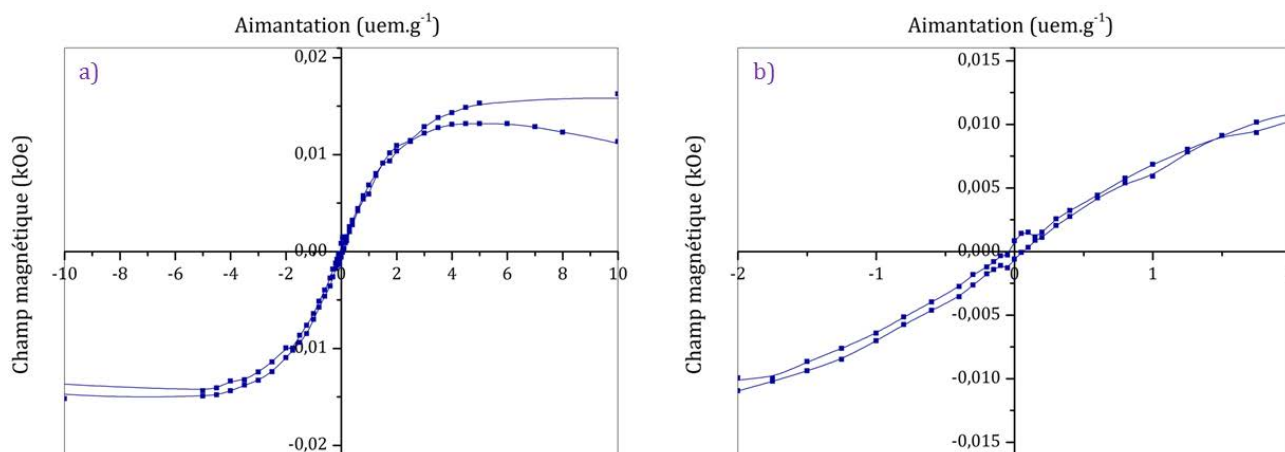


Figure V-21 : Courbe d'aimantation à 300 K de l'échantillon optimisé puis recuit (a), zoom sur les bas champs (b).

Les courbes d'aimantation sont similaires à celles qui ont été obtenues dans la littérature. La figure V-21(a) permet de déterminer l'aimantation à saturation $M_s = 0,013 \text{ uem.g}^{-1}$, qui est cohérente avec les valeurs relevées pour des échantillons d'oxyde de graphène réduit [26] ainsi que pour un film de carbone cristallisé [30]. Par ailleurs, la courbe d'aimantation à bas champ de l'échantillon optimal et recuit fait apparaître une légère hystérèse, en bon accord avec l'évolution de la susceptibilité en fonction de la température : l'échantillon possède un léger comportement

ferromagnétique, en raison de la présence des défauts structuraux et des effets de bord des plans de graphène.

3. Conclusion

Deux types de traitements thermiques ont été expérimentés afin d'apporter une amélioration des caractéristiques des mousses graphéniques subséquente à celle qui a été effectuée en optimisant les conditions de pyrolyse. Le recuit sous vide est une technique classique d'amélioration de la qualité structurale de matériaux carbonés, et peut également permettre d'éliminer les impuretés minérales piégées dont il est impossible de se débarrasser par lavage. L'oxydation sous air, quant à elle, est utilisée afin d'éliminer le carbone désordonné en s'appuyant sur une plus grande réactivité de celui-ci par rapport à celle d'une structure bien cristallisée. Elle n'apporte toutefois pas de modification majeure et notamment, ne peut pas provoquer de graphitisation.

L'étude de ces deux traitements thermiques sur un échantillon sélectionné a permis de déterminer quel était le traitement le plus intéressant et le plus efficace, qui s'est avéré être un recuit sous vide à 1500°C pendant 1 h. Ces conditions ont ensuite été appliquées à l'échantillon pour lequel les conditions de pyrolyse ont été optimisées : la mousse graphénique ainsi obtenue possède une meilleure qualité structurale, tout en conservant une taille moyenne de cristallite selon l'axe c modérée, une grande pureté chimique ainsi qu'une très grande surface accessible.

Ce dernier échantillon a été étudié à l'aide de deux techniques originales dans ce manuscrit. L'adsorption de krypton n'a pas conduit à l'obtention d'isothermes à marches, mais a cependant permis de mettre en évidence l'occurrence d'isothermes multi-branches déjà observées dans le cas d'échantillons de nanotubes de carbone. Les mesures magnétiques, quant à elles, ont montré pour l'échantillon un comportement ferromagnétique.

Références bibliographiques du chapitre V

- [1] A. C. Ferrari, B. Kleinsorge, N. A. Morrison *et al.*, *Stress reduction and bond stability during thermal annealing of tetrahedral amorphous carbon*, Journal of Applied Physics 85 (10) 7191-7 (1999).
- [2] A. Ilie, A. C. Ferrari, T. Yagi *et al.*, *Effect of sp^2 -phase nanostructure on field emission from amorphous carbons*, Applied Physics Letters 76 (18) 2627-9 (2000).
- [3] S. Blazewicz, A. Swiatowski, B. J. Trznadel, *The influence of heat treatment on activated carbon structure and porosity*, Carbon 37 (4) 693-700 (1999).
- [4] A. Barreiro, F. Börnart, S. M. Avdoshenko *et al.*, *Understanding the catalyst-free transformation of amorphous carbon into graphene by current-induced annealing*, Scientific Reports 3 1115 (2013).
- [5] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian *et al.*, *Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures*, Carbon 39 (11) 1681-7 (2001).
- [6] E. Remy, S. Cahen, B. Malaman *et al.*, *Quantitative investigation of mineral impurities of HiPco SWCNT samples: chemical mechanisms for purification and annealing treatments*, Carbon 93 933-44 (2015).
- [7] P. D. Ownby, X. Yang, J. Liu, *Calculated X-ray diffraction data for diamond polytypes*, Journal of the American Ceramic Society 75 (7) 1876-83 (1992).
- [8] J. Fayos, *Possible 3D carbon structures as progressive intermediates in graphite to diamond phase transition*, Journal of Solid State Chemistry 148 (2) 278-85 (1999).
- [9] S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski *et al.*, *The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups*, Carbon 35 (2) 1799-1810 (1997).
- [10] C. Bagri, C. Matteri, M. Acik *et al.*, *Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide*, Nature Chemistry 2 (7) 581-7 (2010).
- [11] Y. Hanzawa, H. Hatori, N. Yoshizawa *et al.*, *Structural changes in carbon aerogels with high temperature treatment*, Carbon 40 (4) 575-81 (2002).
- [12] A. B. Fuertes, S. Alvarez, *Graphitic mesoporous carbons synthesized through mesostructural silica templates*, Carbon 42 (15) 3049-55 (2004).
- [13] Z. Wu, W. Li, Y. Xia *et al.*, *Ordered mesoporous graphitized pyrolytic carbon materials: synthesis, graphitization and electrochemical properties*, Journal of Materials Chemistry 22 8835-45 (2012).
- [14] E. Remy, *Purification, recuit et désassemblage d'échantillons de nanotubes de carbone : propriétés structurales et caractérisations de surface*, Thèse de l'Université de Lorraine (2013).
- [15] K. Leistner, A. Nicolle, D. Berthout *et al.*, *Kinetic modelling of the oxidation of a wide range of carbon materials*, Combustion and Flame 159 64-76 (2012).
- [16] L. R. Radovic, *Active sites in graphene and the mechanism of CO_2 formation in carbon oxidation*, Journal of the American Chemical Society 131 (47) 17166-75 (2009).
- [17] P. X. Hou, C. Liu, H. M. Cheng, *Purification of carbon nanotubes*, Carbon 46 (15) 2003-25 (2008).
- [18] A. Suri, K. S. Coleman, *The superiority of air oxidation over liquid-phase oxidative treatment in the purification of carbon nanotubes*, Carbon 49 (9) 3031-8 (2011).
- [19] Y. S. Park, Y. C. Choi, K. S. Kim *et al.*, *High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing*, Carbon 39 (5) 655-61 (2001).
- [20] K. Hernadi, A. Siska, L. Thiên *et al.*, *Reactivity of different kinds of carbon during oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes*, Solid State Ionics 141-142 203-9 (2001).
- [21] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. Haul *et al.*, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*, Pure Applied Chemistry 57 (47) 603-19 (1985).
- [22] X. Devaux, B. Vigolo, E. McRae *et al.*, *Covalent functionalization of HiPco single-walled carbon nanotubes: differences in the oxidizing action of H_2SO_4 and HNO_3 during a soft oxidation process*, ChemPhysChem 16 (12) 2692-701 (2015).
- [23] S. Tsareva, E. McRae, F. Valsaque *et al.*, *Dose-dependent isotherm of Kr adsorption on heterogeneous bundles of closed single-walled carbon nanotubes*, Adsorption 21 (3) 217-27 (2015).
- [24] J. W. McClure, *Theory of diamagnetism of graphite*, Physical Review 119 (2) 606-13 (1960).
- [25] P. Delhaes, *Solides et matériaux carbonés 2*, Lavoisier (2009).

- [26] Y. Wang, Y. Hoang, Y. Song *et al.*, *Room-temperature ferromagnetism of graphene*, Nano Letters 9 (1) 220-4 (2009).
- [27] M. Sepioni, R. R. Nair, S. Rablen *et al.*, *Limits on intrinsic magnetism in graphene*, Physical Review Letters 105 (20) 207205 (2010).
- [28] O. V. Yazyev, L. Helm, *Defect-induced magnetism in graphene*, Physical Review B 75 (12) 125408 (2007).
- [29] O. V. Yazyev, *Magnetism in disordered graphene and irradiated graphite*, Physical Review Letters 101 (3) 037203 (2008).
- [30] C. Wang, X. Zhang, D. Diao, *Nanosized graphene crystallite induced strong magnetism in pure carbon films*, Nanoscale 7 (10) 4475-81 (2015).

Chapitre VI : Intercalation et mise en forme des mousses graphéniques

L'étude de l'intercalation dans le graphite est un sujet de recherche ancré depuis de nombreuses années dans les activités de l'équipe. Sur la base de cette expérience et de l'intérêt récent porté à l'intercalation d'espèces chimiques dans les nanostructures carbonées, la réactivité des mousses graphéniques vis-à-vis de la vapeur de trois métaux alcalins, le sodium, le potassium et le césium, a été explorée. Les échantillons ainsi obtenus ont également fait l'objet d'un traitement de dispersion et de mise en forme, en vue d'élaborer une structure graphénique macroscopique et d'en étudier les propriétés physiques.

1. Intercalation de métaux alcalins dans les mousses graphéniques

1.1. Généralités sur l'intercalation des métaux alcalins

1.1.1. Description des composés d'intercalation du graphite

En raison de sa structure lamellaire, le graphite peut accueillir diverses espèces chimiques dans ses espaces interplanaires pour donner des composés d'intercalation du graphite (voir chapitre I). Parmi les composés graphite-donneur d'électrons, les composés d'intercalation formés par l'action d'un métal alcalin sur du graphite sont les premiers à avoir été mis en évidence [1] ; leur structure ainsi que leurs propriétés sont généralement bien connues.

Le phénomène d'intercalation s'accompagne d'un changement de couleur, d'une augmentation de la distance interplanaire, ainsi que de l'établissement d'un transfert de charge entre les plans de graphène qui acquièrent une charge partielle négative et le métal alcalin qui se charge positivement. La structure cristalline et les propriétés physiques sont modifiées, notamment la supraconductivité qui apparaît dans le cas des composés avec les métaux alcalins lourds. Les principales caractéristiques des composés d'intercalation graphite/métal alcalin de stade 1 sont rassemblées dans le tableau VI-1. Le sodium, qui est un cas particulier, ne figure pas dans le tableau et sera détaillé dans le paragraphe suivant.

Tableau VI-1 : Principales caractéristiques des composés d’intercalation de stade 1 du graphite avec le lithium, le potassium, le rubidium et le césium.

Métal alcalin	Lithium [2]	Potassium [3]	Rubidium [4]	Césium [5]
Formule	LiC ₆	KC ₈	RbC ₈	CsC ₈
Distance interplanaire (pm)	370	535	562	592
Groupe d’espace	<i>P6/mmm</i>	<i>Fddd</i>	<i>Fddd</i>	<i>P6₂22</i> ou <i>P6₄22</i>
Couleur	Jaune	Mordoré	Mordoré	Mordoré
Température critique supraconductrice (K) [6]	-	≤ 0,55	[0,023 ; 0,151]	[0,02 ; 0,135]

1.1.2. Cas particulier du sodium et influence des impuretés

Contrairement aux autres métaux alcalins lourds, à partir desquels des composés d’intercalation de stade 1 sont aisément élaborés par action de la vapeur du métal, le sodium s’intercale très mal dans le graphite : seuls des composés de stade 5, 6, 7 et 8 et de formule NaC_{8s}, s étant le stade, peuvent être obtenus avec cette technique [7], [8]. Des composés de premier stade ont été élaborés sous haute pression, mais ne sont cependant pas stables dans les conditions standard [9]. Les composés d’intercalation formés par le graphite et le sodium présentent également un comportement singulier par rapport à l’évolution des distances interplanaires avec la nature du métal alcalin. La distance interplanaire n’est, dans le cas du sodium, que de 452 pm [8], ce qui est nettement inférieur à celle observée dans le cas des composés avec des métaux plus lourds (voir tableau VI-1). Il est à noter que la distance interplanaire de LiC₆ est également très faible, mais dans le cas de ce composé, la formule chimique et la structure sont différentes. La particularité du sodium s’explique par la faiblesse de l’interaction C-Na dans les composés d’intercalation de premier stade [10], [11]. Plus précisément, le composé de premier stade NaC₈ ainsi que les composés de stade allant jusqu’à 5 possèdent une enthalpie de formation positive, ce qui corrobore les observations expérimentales [11].

Le sodium réagit cependant de manière beaucoup plus prononcée avec des matériaux carbonés désordonnés, ceci étant attribué à leur niveau de Fermi plus bas que celui du graphite [8]. Deux phénomènes se produisent alors :

- une intercalation proprement dite si la structure du matériau le permet : les carbones non graphitisables ne peuvent pas être intercalés ;
- une condensation de sodium dans l'éventuelle porosité du matériau, apparentée à un phénomène d'adsorption.

La simultanéité de ces deux phénomènes peut conduire à l'obtention de composés très riches en sodium, plus riches qu'un composé d'intercalation de stade 1 (NaC_8) [8].

Par ailleurs, la présence d'impuretés telles que le dioxygène, le diazote ou le dihydrogène, peuvent également jouer sur le phénomène d'intercalation et, dans le cas du sodium, permettre la formation de composés riches en métal. Une réaction d'intercalation effectuée entre le graphite et du sodium contenant une très légère fraction atomique d'oxygène (environ 1% atomique, celle-ci étant introduite simplement en laissant préalablement le sodium s'oxyder à l'air ou en y ajoutant du peroxyde de sodium) donne un composé bleu de premier stade et de formule chimique $\text{NaO}_{0,44}\text{C}_{5,84}$. La séquence d'empilement selon l'axe \vec{c} s'écrit C-Na-O-Na-O-Na-C : il s'agit d'un composé dont les feuillets insérés sont pentacouches [12]. Dans le cas des métaux alcalins lourds, l'introduction de la même fraction d'oxygène mène à l'obtention de composés d'intercalation de formule approximative MC_4 : ces structures sont plus riches en métal que les composés de stade 1. Entre deux plans de graphène successifs sont en fait intercalées deux couches de métal alcalin, stabilisées par la présence d'une faible quantité d'oxygène. De tels composés ont été observés pour le potassium [13], [14], le rubidium et le césium [15].

1.1.3. Intercalation dans les nanocarbones

Plus récemment, avec l'émergence des nanomatériaux carbonés, plusieurs études ont porté sur la réactivité des métaux alcalins avec ce type de structures. Les fullerènes, par exemple, peuvent être intercalés par les alcalins [16], de même que les nanotubes de carbone [17].

L'intercalation des métaux alcalins dans le graphène multi-couches a également fait l'objet de plusieurs études. Dans le cas de graphène, il ne peut bien sûr pas se passer d'intercalation proprement dite mais une adsorption du métal de chaque côté du plan de graphène : ce phénomène ne s'observe que dans le cas où le plan possède des défauts structuraux [18], [19]. Les empilements de few-layer graphene accueillent les métaux alcalins dans leurs espaces interfeuillets de la même façon que le graphite, même si quelques différences peuvent être notées : le transfert de charge entre le carbone et le métal est moins important que pour un composé d'intercalation massif [20] et le mécanisme

d'intercalation est légèrement différent en dessous de six plans de graphène [19]. Si la plupart des études sont focalisées sur l'influence de l'intercalation sur la structure de bande et les propriétés optiques et électroniques du graphène [18], [19], [20], [21], [22], d'autres ont porté sur les propriétés supraconductrices des composés d'intercalation few-layer graphène/métal alcalin. Le composé LiC_6 à l'état massif n'est pas supraconducteur ; or, il a pu être montré que l'adsorption de lithium sur du graphène monocouche induisait l'apparition de propriétés supraconductrices. Celles-ci se manifestent à des températures de transition relativement élevées : une valeur de 8 K a tout d'abord été prédite [23] et une valeur de 6 K a ensuite été observée expérimentalement [24]. Par ailleurs, pour le composé KC_8 massif qui possède une température de transition supraconductrice assez faible (voir tableau VI-1), Xue *et al.* reportent une augmentation d'un ordre de grandeur de cette température lorsque le composé d'intercalation ne possède que quelques plans atomiques d'épaisseur [25].

1.2. Elaboration des composés d'intercalation avec les mousses graphéniques

La réactivité des mousses graphéniques vis-à-vis de la vapeur de trois métaux alcalins (sodium, potassium et césium) a été étudiée par la technique du réacteur bitherme [2].

La mousse sélectionnée pour cette étude est celle ayant été obtenue par une pyrolyse dans les conditions optimisées dans le chapitre IV, soit une température de 850°C et une durée de 8 h : les échantillons après réaction seront respectivement notés MLG-K, MLG-Cs et MLG-Na.

Les composés d'intercalation, tout comme les métaux alcalins, sont très sensibles à l'air et leur préparation ainsi que leur manipulation s'effectue en boîte à gants sous atmosphère d'argon purifié. La purification de l'argon s'effectue dans un banc spécial relié à la boîte à gants, dans lequel l'argon circule successivement sur des tamis moléculaires puis sur des copeaux de zirconium chauffés à 750°C, qui captent les impuretés résiduelles (diazote, dioxygène, eau). Avant toute manipulation, la pureté de l'atmosphère de la boîte à gants est contrôlée en étalant sur une plaque un peu de potassium métallique, qui doit conserver son éclat argenté.

De même, l'échantillon carboné utilisé pour la réaction d'intercalation doit posséder des surfaces exemptes de toute impureté gazeuse : il est donc préalablement dégazé à 400°C sous vide secondaire pendant plusieurs heures et conservé dans une ampoule.

En boîte à gants sous atmosphère d'argon, l'échantillon à intercaler, contenu dans un petit tube en pyrex, est placé à l'extrémité d'une ampoule en pyrex de diamètre plus élevé. Le métal alcalin est ensuite introduit en excès, afin de mener à l'obtention de composés d'intercalation de premier stade. Dans le cas du potassium et du sodium, une boulette de métal est collée sur la paroi de l'ampoule, à quelques centimètres du petit tube qui contient le matériau carboné. Le césium, qui fond à 28°C seulement, est quant à lui contenu dans une petite ampoule, également placée à quelques centimètres du tube d'échantillon à intercaler. La grosse ampoule est ensuite fermée à l'aide d'un robinet puis sortie de la boîte à gants afin d'être connectée à un groupe de pompage, placée sous vide secondaire et scellée. Le réacteur d'intercalation ainsi obtenu est schématisé figure VI-1.

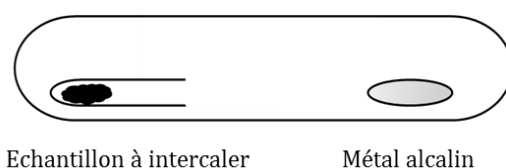


Figure VI-1 : Schéma du réacteur d'intercalation de métaux alcalins dans les mousses graphéniques.

Le réacteur est placé dans un four tubulaire horizontal et chauffé pendant 10 jours afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Il faut prendre soin, durant le chauffage, de créer un léger gradient de température au sein du réacteur : la zone où se trouve le matériau carboné doit être légèrement plus chaude que celle où se trouve le métal, afin d'éviter la condensation des vapeurs de métal sur le carbone (d'où le nom de réacteur bitherme). Le réacteur est chauffé à 210°C dans le cas du sodium, 180°C pour le potassium et 160°C pour le césium.

Une fois la réaction terminée et le réacteur refroidi, celui-ci est réintroduit en boîte à gants puis brisé afin de récupérer le composé après intercalation, contenu dans le petit tube.

1.3. Caractérisation des échantillons après réaction

1.3.1. Prise de masse et changement de couleur

Sur la figure VI-2 sont rassemblées les photographies des échantillons obtenues après réaction avec chacun des trois métaux alcalins.



Figure VI-2 : Photographies des échantillons MLG-K, MLG-Cs et MLG-Na.

Les mousses conservent leur nature pulvérulente après l'action de la vapeur du métal alcalin dans les trois cas. Dans le cas du sodium, l'échantillon reste de couleur noire. En revanche, pour le potassium et le césium, la réaction avec le métal provoque l'apparition d'une coloration brun-doré uniforme. Cette observation rappelle la couleur mordorée des composés d'intercalation de premier stade KC_8 et CsC_8 et laisse donc envisager une réaction d'intercalation effective pour ces deux métaux.

Les mousses ont été pesées avant et après réaction avec le métal alcalin, afin de déterminer leur éventuelle prise de masse et de proposer une formule chimique pour le composé le cas échéant. Pour la détermination de la formule chimique, l'échantillon initial a été corrigé de la teneur en carbonate de sodium calculée à partir des résultats de l'analyse thermogravimétrique sous air (voir chapitre IV). Le tableau VI-2 présente les résultats obtenus.

Tableau VI-2 : Prise de masse des composés MLG-K, MLG-Cs et MLG-Na après réaction avec la vapeur de métal alcalin et formules chimiques correspondantes.

Echantillon	MLG-K	MLG-Cs	MLG-Na
Masse initiale en carbone (mg)	15,9	31,3	20,0
Prise de masse relative $\Delta m/m$ (%)	77	119	393
Formule chimique	$KC_{2,7}$	$CsC_{2,8}$	$NaC_{2,5}$

Pour chacun des trois métaux, l'action de la vapeur du métal s'accompagne d'une importante prise de masse, témoignant de la réaction effective du métal avec la mousse graphénique. Dans le cas du potassium et du césium, ces prises de masse corroborent le changement de couleur ; pour le sodium, la prise de masse indique également qu'une réaction a eu lieu, même si aucun changement de couleur n'est visible. La prise de masse dans le cas du sodium est toutefois à considérer avec précaution, car le sodium réagit également avec le pyrex dont est constitué le réacteur d'intercalation.

Les formules chimiques des trois échantillons, très voisines, indiquent une teneur en métal alcalin beaucoup plus élevée que celles des composés d'intercalation du graphite de stade 1. Ainsi, il est possible d'envisager la coïncidence d'une intercalation entre les plans de graphène qui constituent les parois des mousses graphéniques avec une adsorption de métal alcalin dans la porosité de la mousse [8].

1.3.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique de choix pour l'analyse des composés d'intercalation du graphite : elle permet notamment de déterminer la distance interplanaire, caractéristique fondamentale des composés d'intercalation.

Les diffractogrammes des échantillons MLG-K et MLG-Cs sont tracés figures VI-2 et VI-3

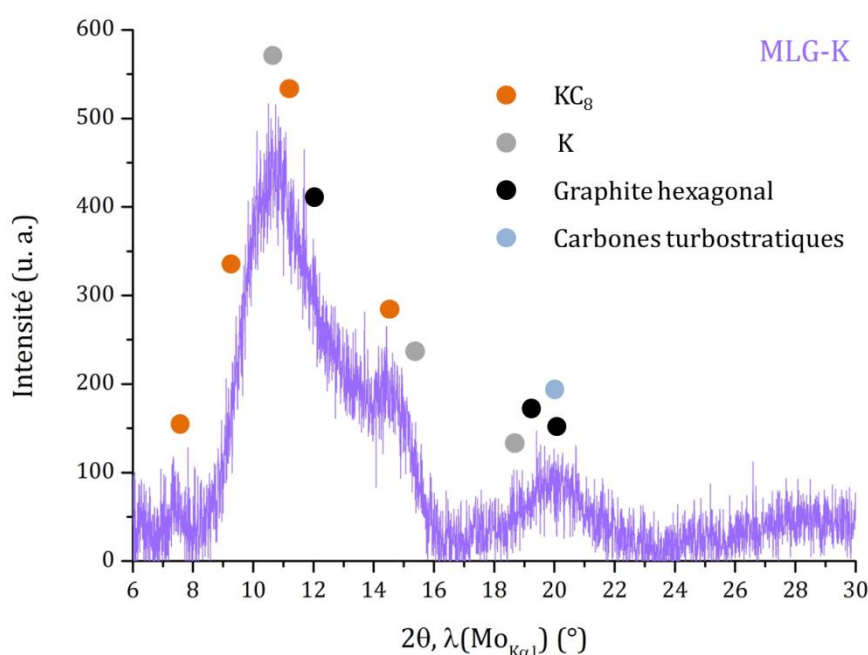


Figure VI-2 : Diffractogramme ($\lambda(\text{MoK}\alpha_1) = 0,70930 \text{ \AA}$) de l'échantillon MLG-K. Indexation : KC_8 [3], potassium (fichier PDF n° 04-013-3196), graphite hexagonal (fichier PDF n° 04-007-2081), carbones turbostratiques [26].

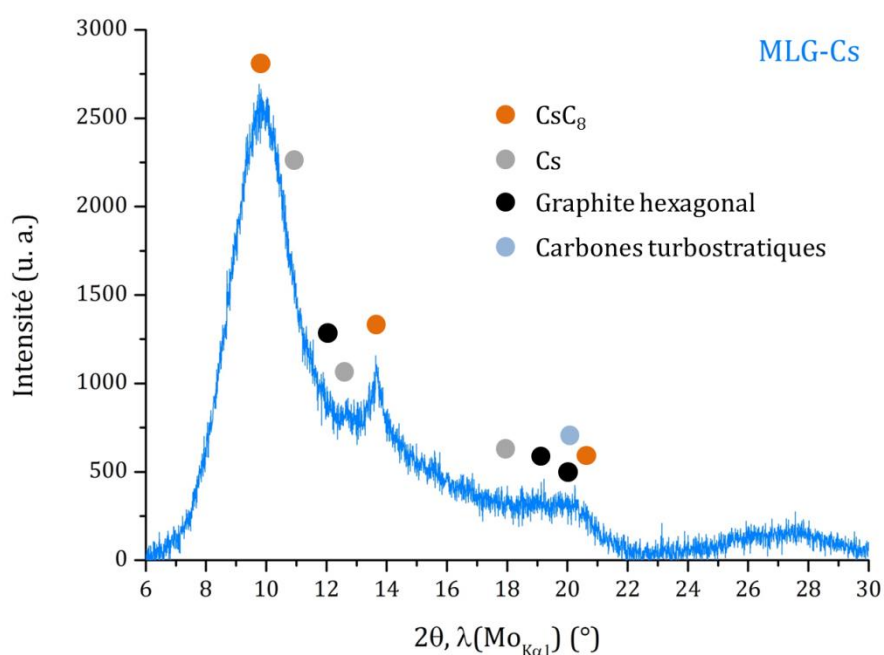


Figure VI-3 : Diffractogramme ($\lambda(\text{Mo}_{K\alpha 1}) = 0,70930 \text{ \AA}$) de l'échantillon MLG-Cs. Indexation : CsC_8 [5], césium (fichier PDF n° 04-013-7469), graphite hexagonal (fichier PDF n° 04-007-2081), carbones turbostratiques [26].

Les deux diffractogrammes peuvent s'indexer avec les réflexions du composé d'intercalation de premier stade correspondant au métal alcalin et sur celles du graphite hexagonal et des carbones turbostratiques contenus dans l'échantillon avant intercalation. La présence de métal alcalin adsorbé n'est pas à exclure : compte tenu des prises de masse et des formules chimiques calculées pour MLG-K et MLG-Cs, le phénomène d'intercalation s'accompagne du piégeage de l'alcalin dans la porosité de la mousse. La présence de composés KC_8 et CsC_8 sont cohérentes avec les observations macroscopiques concernant la coloration brun/doré des deux échantillons. Les réflexions correspondant à des composés de stade supérieur ne sont pas clairement apparentes sur les diffractogrammes et il sera donc considéré que les composés sont saturés en métal.

La figure VI-4 présente le diffractogramme de l'échantillon MLG-Na.

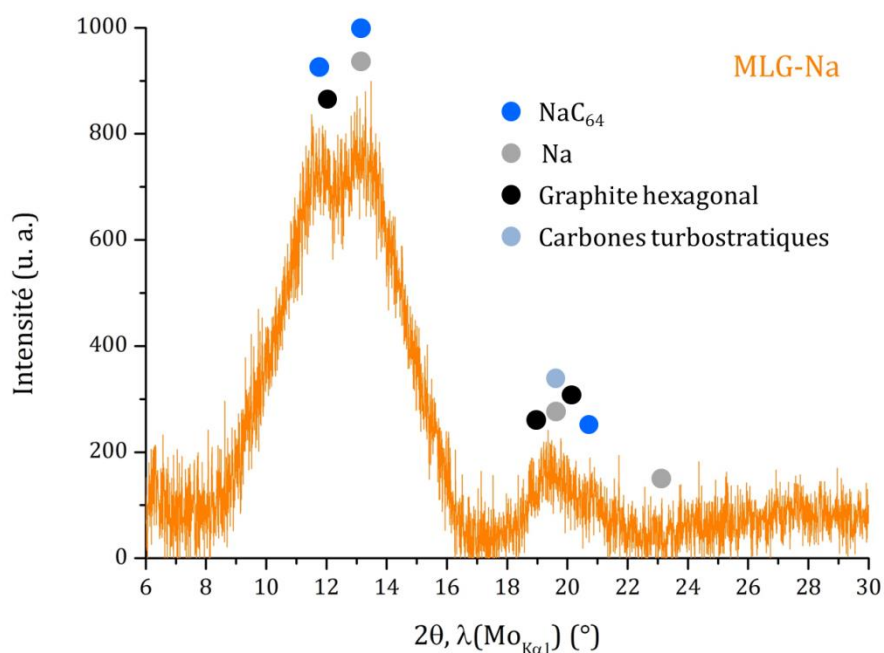


Figure VI-4 : Diffractogramme ($\lambda(\text{MoK}\alpha_1) = 0,70930 \text{ \AA}$) de l'échantillon MLG-Cs. Indexation : NaC_{64} [8], sodium (fichier PDF n° 04-003-4728), graphite hexagonal (fichier PDF n° 04-007-2081), carbones turbostratiques [26].

Le diffractogramme peut s'indexer en considérant la présence de sodium métallique, le graphite hexagonal, le carbone turbostratique ainsi que le composé de stade 8 NaC_{64} . Aucun autre composé de stade inférieur n'est détecté sur le diffractogramme, ce qui indique que l'intercalation du sodium dans la mousse graphénique conduit à l'obtention du stade le moins élevé et le plus stable pour ce métal alcalin.

Quel que soit l'échantillon analysé, aucune phase de type MC_4 n'a été détectée et les composés d'intercalation graphite-sodium-oxygène ne semblent pas présents non plus.

Les diffractogrammes des trois échantillons restent cependant difficiles à interpréter, en raison de la largeur des pics et de la superposition possible des raies de diffraction relatives aux composés d'intercalation, aux matériaux carbonés bruts et aux métaux alcalins. Il apparaît nécessaire d'utiliser une autre technique de caractérisation pour apporter des informations plus précises : la spectroscopie Raman, qui fait l'objet du paragraphe suivant, est un outil bien adapté pour l'étude des composés d'intercalation du graphite.

1.3.3. Spectroscopie Raman

1.3.3.1. Spectroscopie Raman des composés d'intercalation du graphite

Le phénomène d'intercalation dans le graphite conduit à une profonde modification des spectres Raman par rapport à ceux qui sont observés avec des échantillons de graphite ou de graphène (voir chapitre II). Ces modifications dépendent à la fois du stade du composé d'intercalation, mais également de la qualité de l'intercalation et de l'épaisseur du composé selon l'axe \vec{c} .

- *Cas des composés d'intercalation de stade 1*

La figure VI-5 montre les spectres Raman des composés d'intercalation du graphite de premier stade KC_8 , CaC_6 et LiC_6 [27].

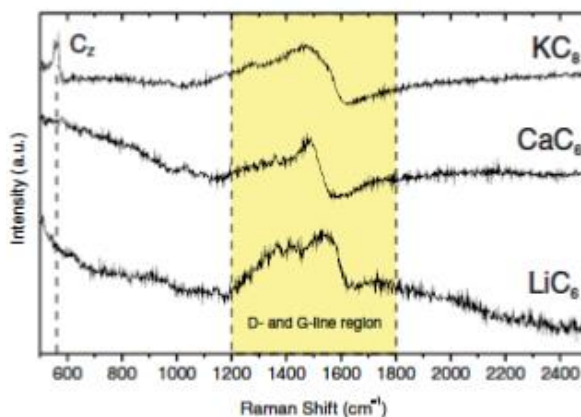


Figure VI-5: Spectres Raman de KC_8 , CaC_6 et LiC_6 [27].

Les spectres Raman des trois composés sont radicalement différents de ceux du graphite. Tout d'abord, vers 560 cm^{-1} , une nouvelle bande de vibration apparaît. Elle est notée C_z : elle est reliée à la séquence d'empilement selon l'axe \vec{c} du composé, et son intensité augmente lorsque la distance interplanaire augmente [28]. La bande 2D, située pour le graphite vers 2700 cm^{-1} , disparaît complètement pour un composé d'intercalation de stade 1. Enfin, la région des bandes D et G du graphite devient une bande qui couvre quasiment toute la plage spectrale correspondante : cet élargissement est dû au couplage entre le continuum d'états électroniques du métal alcalin et les états discrets des phonons donnant lieu à l'apparition de la bande G dans le graphite [20]. Cette région peut être déconvoluée en quatre composantes, comme l'indique la figure VI-6 avec l'exemple de KC_8 [29].

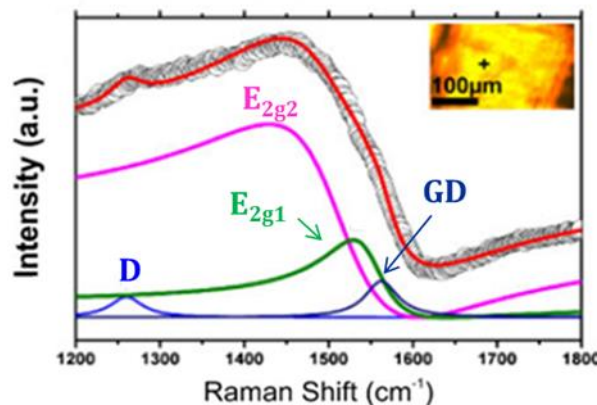


Figure VI-6 : Déconvolution de la région D-G du spectre Raman de KC_8 (d'après [29]).

Les quatre composantes issues de la déconvolution de la région D-G sont :

- les bandes D et GD : ce sont des courbes lorentziennes, qui sont observées lorsque l'échantillon carboné de départ présente des défauts ou bien sur un bord de particule. Elles correspondent à la présence de zones non intercalées et traduisent une intercalation qui n'est donc pas parfaitement homogène [27], [28], [29], [30] ;
- les bandes E_{2g1} et E_{2g2} : ces deux bandes sont intrinsèquement reliées à la présence de l'insérat [27], [29]. En effet, elles sont de type Breit-Wigner-Fano, ce type de courbe décrivant spécifiquement les interactions entre le continuum d'états du métal alcalin et les états discrets du graphite évoquées ci-dessus.

- *Cas des composés de stade supérieur à 1*

La figure VI-7 présente l'allure des spectres Raman des composés d'intercalation du graphite avec le potassium dans le cas des stades 2, 3, 4, 5 et 6 [31].

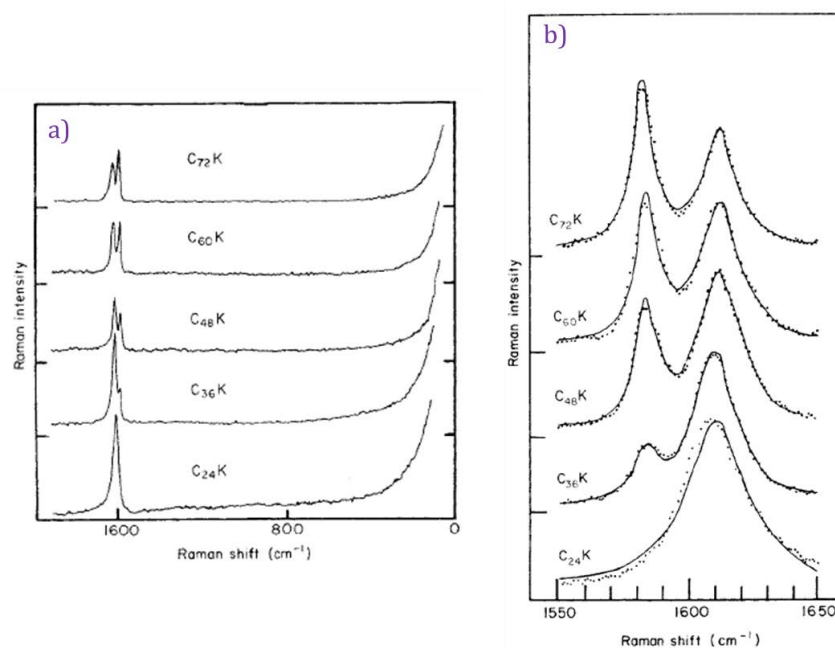


Figure VI-7 : Spectres Raman des composés d'intercalation graphite-potassium de stade 2, 3, 4, 5 et 6. (a) Spectres complets, (b) région D-G [31].

La bande C_z , située pour les composés de stade 1 vers 560 cm^{-1} , disparaît lorsque le stade d'intercalation devient supérieur. Cette bande est donc spécifique aux composés saturés en métal alcalin [29]. L'allure de la région D-G est également fortement modifiée avec l'augmentation du stade : à partir du stade 3, une autre composante apparaît aux alentours de 1580 cm^{-1} et son intensité augmente jusqu'à dépasser la bande initiale pour un composé de stade 6. L'évolution de cette région s'explique en considérant l'environnement direct d'un plan de graphène en fonction du stade (figure VI-8) [32].

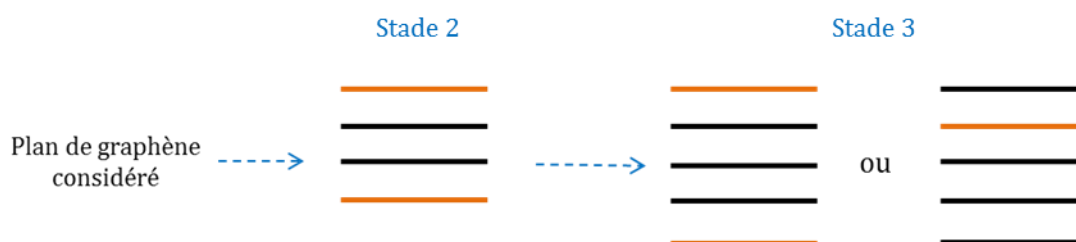


Figure VI-8 : Schéma explicatif de l'évolution de la région D-G d'un composé d'intercalation du graphite avec le stade, avec les plans de graphène en noir et les plans d'insérat en orange (d'après [32]).

Dans le cas d'un composé d'intercalation de stade 2, le plan de graphène marqué par la flèche ne possède qu'un seul type d'environnement chimique : un autre plan de graphène d'un côté, un plan d'insérat de l'autre. De fait, tout comme dans le cas d'un composé de stade 1 où le plan de graphène a également toujours le même environnement (un plan d'insérat de chaque côté), la région D-G se

compose d'une seule bande apparente. Lorsque le stade passe à 3, le plan de graphène marqué par la flèche peut avoir deux environnements différents : soit un plan de graphène de chaque côté, soit un plan de graphène d'un côté et un plan d'insérat de l'autre. Ainsi, la région D-G comporte maintenant deux bandes, la nouvelle bande étant centrée sur 1580 cm^{-1} et correspondant à la bande G du graphène. Au fur et à mesure que le stade augmente, la bande G devient de plus en plus intense par rapport à la bande apparente du composé d'intercalation [32].

Par ailleurs, la bande 2D habituellement observée dans le graphite et le graphène, inexistante pour un composé de stade 1, réapparaît progressivement avec l'augmentation du stade à partir du stade 3, traduisant ainsi la reformation d'un empilement de plans de graphène (figure VI-9) [21].

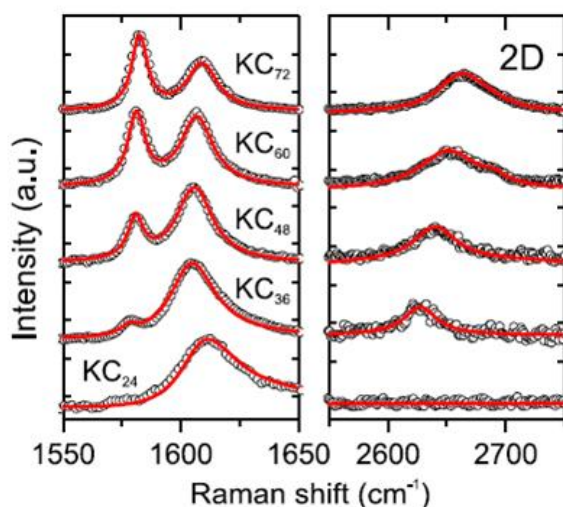


Figure VI-9: Evolution de la région D-G et de la bande 2D avec le stade d'intercalation [21].

L'allure de la région D-G et de la bande 2D indiquent ainsi, à partir des spectres Raman, si un composé d'intercalation est de stade 1 ou 2, ou bien supérieur. La présence de la bande C_z permet ensuite de différencier le stade 1 du stade 2.

- *Influence de la qualité cristalline de l'échantillon*

La qualité structurale du composé d'intercalation, reliée à celle de l'échantillon de graphite parent, influence les spectres Raman à travers les effets de bords et les joints de grain. L'allure de la région D-G de spectres Raman du composé KC_8 en fonction de la qualité du composé d'intercalation (indiquée ici par la décroissance de la couleur mordorée sur les images à droite) est présentée figure VI-10.

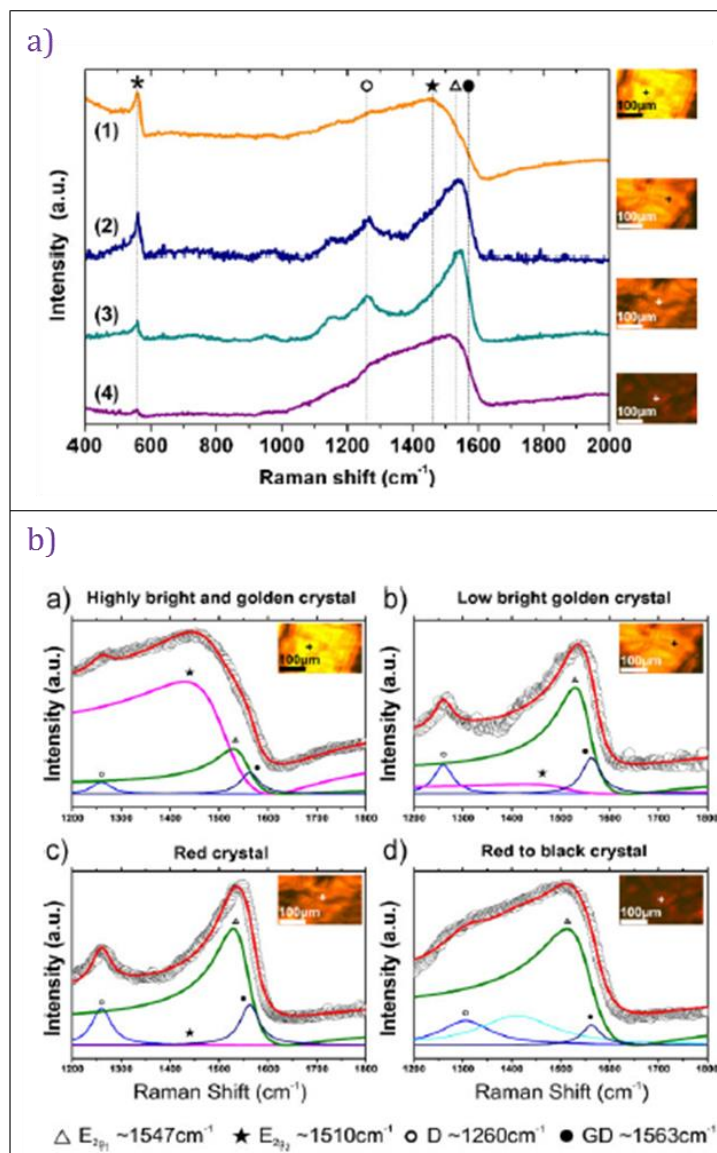


Figure VI-10 : Spectres Raman de KC_8 enregistrés sur des zones de qualité structurale variable (a) et déconvolutions correspondantes de la région D-G (b) [29].

Tout d’abord, l’intensité de la bande C_z tend à diminuer avec la dégradation de l’échantillon : elle est quasiment inexistante pour le spectre correspondant à la zone la moins mordorée. Ensuite, la forme de la région D-G est fortement modifiée, en raison de l’évolution de l’intensité relative des bandes D, GD, E_{2g1} et E_{2g2} .

- *Influence du nombre de plans de graphène*

Jung *et al.* [20] se sont intéressés à l’intercalation du potassium et du rubidium dans des échantillons de few-layer et multi-layer graphène : l’évolution des spectres Raman du composé KC_8 en fonction du nombre de plans de graphène est reportée figure VI-11.

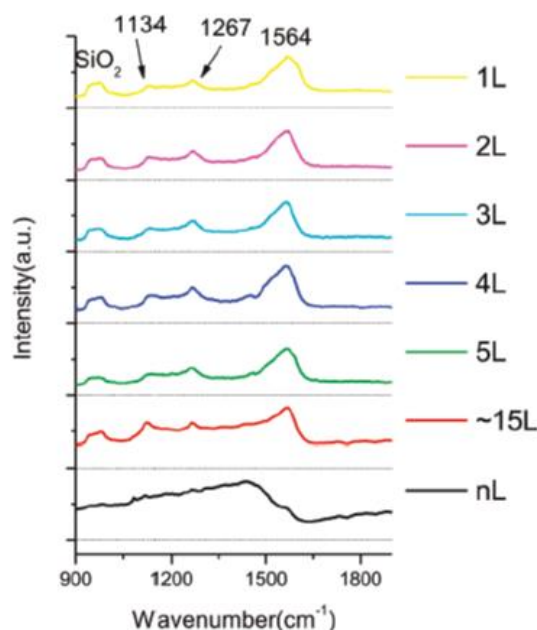


Figure VI-11 : Evolution en fonction du nombre de plans de graphène des spectres Raman de KC_8 [20].

A partir d'un seul plan de graphène sur lequel le potassium est adsorbé jusqu'au composé obtenu à partir d'un empilement de 5 plans de graphène, les spectres Raman sont très similaires. La bande correspondant à la région D-G est beaucoup plus symétrique que dans le cas d'un composé d'intercalation massif et indique alors un couplage moins marqué entre les états électroniques du potassium et les phonons des plans de graphène. De plus, deux nouveaux modes situés à 1134 et 1267 cm^{-1} apparaissent : ils sont attribués à la présence du métal adsorbé en surface du composé d'intercalation. Toutefois, le mode à 1267 cm^{-1} peut se confondre avec la composante D observée par Chacon-Torres *et al.* [29]. A partir d'une quinzaine de plans de graphène, ces nouveaux modes sont toujours présents mais la région D-G commence à prendre l'allure asymétrique observée dans les composés d'intercalation massifs.

1.3.3.2. Résultats expérimentaux

En boîte à gants sous atmosphère d'argon, l'échantillon est introduit dans une cuve optique en quartz raccordée à un robinet. La cellule est ensuite sortie de la boîte et scellée sous une pression partielle d'hélium. Les spectres Raman sont acquis avec le spectromètre Jobin-Yvon LabRAM HR800, à la longueur d'onde $\lambda = 632,8$ nm. La focalisation s'effectue, du fait de l'utilisation d'une cuve, à l'aide d'un objectif x20 à grande distance focale : la mesure est réalisée avec un réseau à 600 traits sur les plages spectrales 400-1800 cm^{-1} (bande C_z et région D-G) et 2500-2850 cm^{-1} (bande

2D). Un filtre de puissance est appliqué car le laser risque de provoquer une désintercalation : aucune dégradation des échantillons n'a été observée lors des mesures et atteste donc de l'efficacité du filtre.

Les spectres Raman des échantillons MLG-K et MLG-Cs sont présentés figure IV-12.

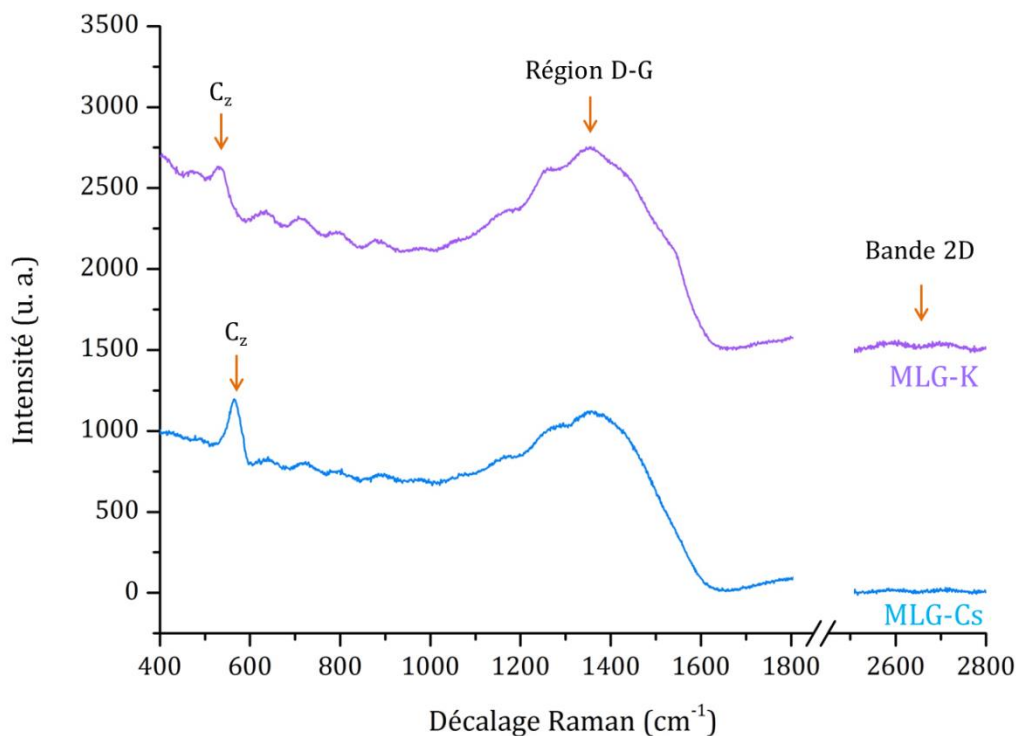


Figure VI-12 : Spectres Raman ($\lambda = 633 \text{ nm}$) des échantillons MLG-K et MLG-Cs.

Les deux spectres sont d'allures très similaires. Ils présentent tous deux une bande C_z qui est caractéristique des composés d'intercalation de stade 1 : elle est moins intense dans le cas du potassium que dans le cas du césium, en bon accord avec les travaux de Dean *et al.* [28]. La région D-G présente une forme très élargie et asymétrique, et enfin, la bande 2D est totalement inexistante. L'ensemble de ces observations indique donc l'occurrence, pour le potassium et le césium, d'une intercalation conduisant à un composé de premier stade et confirme les résultats que laissait présager la diffraction des rayons X. L'asymétrie et la largeur des régions D-G montrent également que l'épaisseur du composé d'intercalation selon l'axe \vec{c} est cohérente avec la taille de cristallite moyenne L_c évaluée pour la mousse graphénique : l'échantillon brut possède pour ses parois une épaisseur moyenne de 13 plans, ce qui est cohérent avec la forme des spectres relevés par Jung *et al.* [20].

La modélisation des régions D-G a été effectuée sur la base des travaux de Chacon-Torres *et al.* [29], c'est-à-dire avec quatre composantes : deux lorentziennes pour les bandes D et GD, et deux

courbes BWF pour les bandes E_{2g1} et E_{2g2} . Pour la déconvolution des spectres des mousses graphéniques intercalées, les bandes A et B correspondant au carbone désordonné seront négligées : leur intensité est faible pour une pyrolyse de 850°C pendant 8 h (voir chapitre IV). La déconvolution des spectres relatifs aux échantillon MLG-K et MLG-Cs est proposée figure VI-13 et les paramètres des différentes courbes (position, intensité, largeur à mi-hauteur et facteur d'asymétrie q pour les courbes BWF) sont reportés dans le tableau VI-3. Pour une comparaison plus aisée, les intensités des composantes sont normalisées par rapport à celle de la composante E_{2g1} .

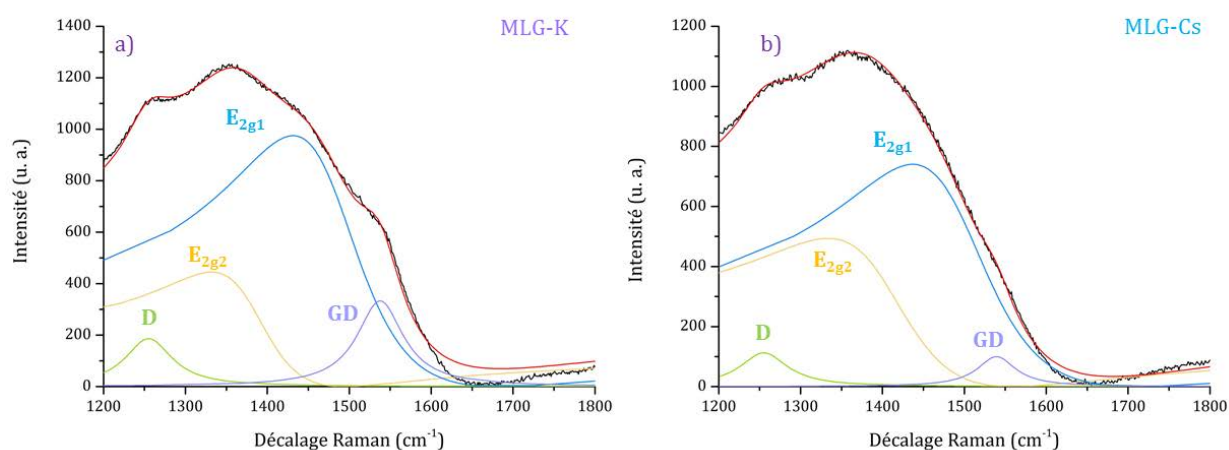


Figure VI-13 : Modélisation de la région D-G du spectre Raman des échantillons MLG-K (a) et MLG-Cs (b).

Tableau VI-3 : Paramètres des différentes composantes issues de la modélisation de la région D-G du spectre Raman des échantillons MLG-K et MLG-Cs.

Composante	Position (cm ⁻¹)		Intensité (u. a.)		FWHM (cm ⁻¹)		q	
	K	Cs	K	Cs	K	Cs	K	Cs
D	1255	1255	0,23	0,19	70	71	-	-
GD	1538	1539	0,42	0,17	68	57	-	-
E_{2g1}	1478	1492	1	1	98	110	-2,1	-2,0
E_{2g2}	1382	1405	0,39	0,57	75	105	-1,5	-1,5

Les résultats obtenus sont en bon accord avec la littérature : la région D-G peut se modéliser avec les quatre composantes reportées par Chacon-Torres *et al.* [29] dans le cas d'un composé de stade 1. De légères différences sont observées entre les échantillons MLG-K et MLG-Cs, notamment pour l'intensité relative des bandes D et GD, mais les deux modélisations restent quasiment semblables.

La forme apparente de la région D-G est quasiment identique pour les zones notées a) et d) sur la figure VI-10(b), soit pour une qualité structurale optimale et pour la qualité structurale la moins bonne. Dans le cas des échantillons MLG-K et MLG-Cs, la déconvolution de la région D-G est plus proche de la zone notée a), et l'intensité des bandes C_z , indique une bonne qualité du composé d'intercalation pour chacun de ces deux composés. Il est toutefois à noter que la littérature s'intéresse à l'intercalation des alcalins dans le graphite, et non dans des matériaux graphéniques plus désordonnés comme les mousses obtenues ici. Cependant, l'ensemble des résultats obtenus semblent indiquer une bonne qualité du matériau après réaction du potassium et du césium.

Le cas du sodium s'avère plus complexe : alors que, dans le cas du potassium et du césium, les différents spectres enregistrés sur chaque échantillon sont superposables, les trois spectres relatifs à l'échantillon MLG-Na sont différents les uns des autres et semblent dépendre de la taille de la particule analysée. Ils sont tracés figure VI-14.

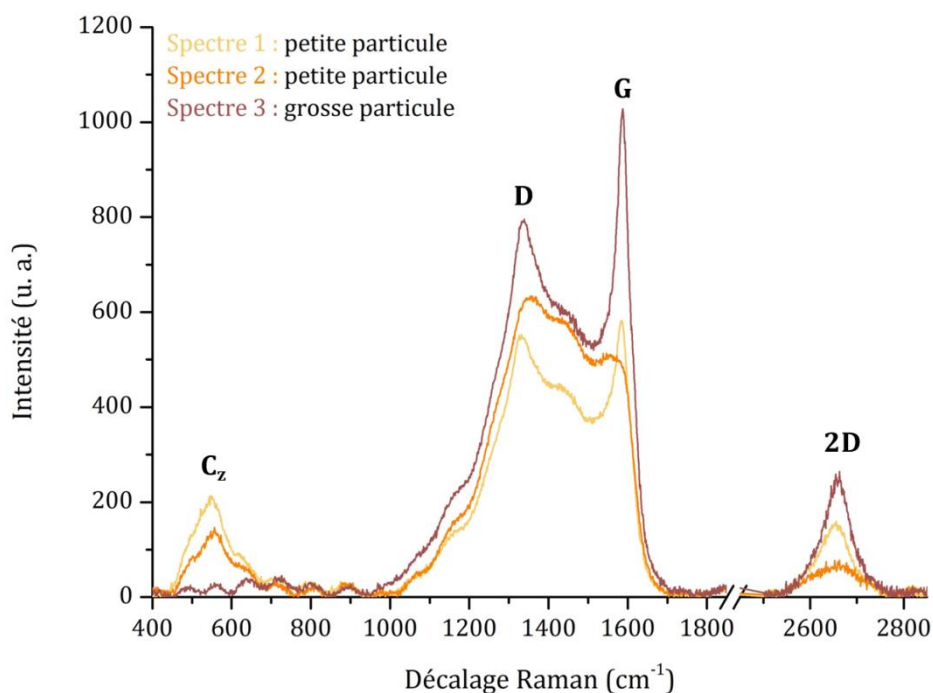


Figure VI-14 : Spectres Raman ($\lambda = 633$ nm) de l'échantillon MLG-Na enregistrés sur des particules de taille variable.

Il est tout d'abord intéressant de noter que dans le cas des petites particules (environ $1 \mu\text{m}$ de côté), les spectres présentent une bande C_z caractéristique des composés d'intercalation de stade 1 [28]. Or, la diffraction des rayons X ne semble pas indiquer la présence de NaC_8 . La présence de la bande C_z est d'autant plus surprenante que pour ces mêmes spectres, la bande 2D est présente donc

indique un stade supérieur à 2. A notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature d'étude sur la spectroscopie Raman des composés d'intercalation du sodium : l'interaction particulière entre le carbone et le sodium pourrait conduire à la coexistence d'une bande C_z et d'une bande 2D, contrairement aux autres métaux alcalins.

La région D-G ne possède pas la même allure que dans le cas de l'intercalation du potassium et du césium. Pour les petites particules, en particulier pour le spectre 1, l'émergence de la bande G des matériaux carbonés hybridés sp^2 est observée et la bande D caractéristique des défauts cristallins et des bords des plans de graphène émerge également. Pour ces deux spectres, la région D-G asymétrique caractéristique d'un composé d'intercalation est visible entre la bande D et la bande G. La bande G et la bande D deviennent prédominantes pour le spectre 3, enregistré celui-ci sur une particule de grande taille (environ 10 μm de côté). Une telle évolution est caractéristique de l'augmentation du stade d'intercalation [21], [31] : toutefois, dans le cas des mousses graphéniques, ces résultats témoignent de l'hétérogénéité de l'intercalation [28].

La comparaison des trois spectres relatifs à l'échantillon MLG-Na montre une intercalation hétérogène du sodium dans les mousses graphéniques, contrairement à ce qui est observé avec les deux autres métaux alcalins. Dans les particules les plus grandes, la bande C_z est moins intense, alors qu'au contraire, la bande 2D est plus accentuée. De plus, la région D-G fait clairement apparaître les bandes D et G de la mousse graphénique brute, ce qui est caractéristique d'une intercalation incomplète.

1.4. Conclusion

La réactivité du potassium, du césium et du sodium sur les mousses graphéniques a été étudiée dans cette partie. Deux techniques de caractérisation ont été mises en œuvre pour caractériser les échantillons issus de ces réactions : la diffraction des rayons X, couramment utilisée pour l'étude des composés d'intercalation, et la spectroscopie Raman, qui est une méthode plus originale pour ce type de matériaux.

Deux phénomènes se produisent lors de l'action de la vapeur du métal sur les mousses graphéniques : l'intercalation du métal dans les espaces inter-feuillets des parois des mousses, ainsi que son adsorption dans la porosité des échantillons. La coexistence de ces deux phénomènes est attestée par la prise de masse lors de la réaction avec le métal, qui est bien supérieure à celle qui serait observée dans le cas d'un composé d'intercalation saturé.

Dans le cas des réactions avec le potassium et le césium, l'intercalation s'effectue à saturation : la diffraction des rayons X et en particulier la spectroscopie Raman indiquent l'obtention d'un composé d'intercalation de stade 1, qui est en accord avec la couleur brun/doré des échantillons. Le sodium, quant à lui, constitue un cas particulier dans la mesure où, en raison de la faible interaction carbone-sodium, il s'intercale très mal dans le graphite : le composé graphite-sodium le plus stable est de stade 8, et la diffraction des rayons X semble effectivement indiquer la présence de ce composé. De plus, l'intercalation ne s'effectue pas de manière homogène dans l'ensemble de l'échantillon et se révèle plus prononcée dans les particules de petite taille. Elle est toutefois associée à une importante adsorption de sodium dans la porosité des particules, ce qui conduit en fin de compte à une prise de masse en métal voisine de celles qui sont relevées dans le cas du potassium et du césium.

2. Dispersion et assemblage de films de graphène

L'intercalation est une réaction d'oxydoréduction qui s'accompagne d'un transfert de charge entre les plans de graphène et l'insérat. Dans le cas des métaux alcalins, le métal acquiert une charge partielle positive et le carbone une charge partielle négative : le composé peut alors être assimilé à un sel. Ainsi, la mise en solution d'un composé d'intercalation du graphite dans un solvant polaire peut donc conduire à la séparation des feuillets de graphène et à leur stabilisation grâce aux charges répulsives qui contrebalancent les interactions de Van der Waals : il s'agit de l'une des techniques d'obtention de graphène par exfoliation en phase liquide, détaillée dans le chapitre I. La réaction des métaux alcalins avec les mousses graphéniques conduisant, dans le cas du potassium et du césium, à des composés d'intercalation de stade 1, il est alors attendu que la dispersion de ces échantillons en milieu polaire conduise à une suspension stable de particules graphéniques.

Parallèlement à l'étude des dispersions, cette partie s'intéresse à l'obtention d'une structure graphénique macroscopique à partir de ces dispersions : l'assemblage des particules sous forme de films a été réalisé par simple filtration des dispersions.

2.1. Les dispersions

Les dispersions, et par la suite les films, ont uniquement été réalisés à partir des échantillons MLG-K et MLG-Cs.

2.1.1. Préparation des dispersions

En boîte à gants sous atmosphère d'argon, une petite quantité de composé d'intercalation est placée dans un pilulier. Celui-ci est ensuite fermé et filmé, afin de le transférer en sac à gants où aura lieu la préparation de la dispersion.

En sac à gants sous atmosphère d'azote (Air Liquide Alphagaz 2), les dispersions sont réalisées dans le DMSO, prélevé à la seringue dans un flacon muni d'un septum. Un dégagement d'étincelles lorsque le DMSO est mis en contact avec le composé d'intercalation est causé par la réduction du solvant par le métal alcalin. Les concentrations obtenues varient quantitativement de 0,1 à 2 mg.mL⁻¹.

2.2.2. Caractérisation des dispersions

Sur la figure VI-15 est présentée une photographie de l'une des dispersions obtenues juste après manipulation, puis une photographie de cette même dispersion huit mois plus tard.

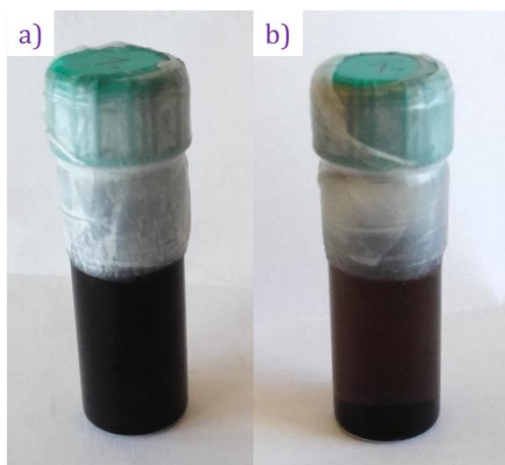


Figure VI-15 : Photographie de la dispersion (environ 2 mg.mL⁻¹) de l'échantillon MLG-Cs dans le DMSO (a) juste après dispersion (b) huit mois après la dispersion.

La dispersion des mousses graphéniques intercalées dans le DMSO mène à l'obtention de suspensions uniformément noires qui traduisent une dispersion efficace des particules carbonées. Au fil des semaines, un léger dépôt se forme au fond du pilulier mais le surnageant demeure stable et présente une coloration marron caractéristique des feuillets de graphène en solution. Les dispersions sont stables pendant plusieurs mois.

Les dispersions ont été analysées par microscopie électronique en transmission. L'exposition inévitable de la dispersion à l'air ambiant, lors de son dépôt sur la grille de microscopie puis du

placement de la grille dans le microscope conduit à l'oxydation des particules carbonées, qui retrouvent leur état neutre : elles ne sont alors plus stabilisées par effet de charge et se réagrègent. La préparation de la grille est donc réalisée le plus rapidement possible.

Sur la figure VI-16 sont rassemblées deux micrographies en champ clair réalisées sur l'échantillon MLG-K dispersé à raison de 2 mg.mL^{-1} environ.

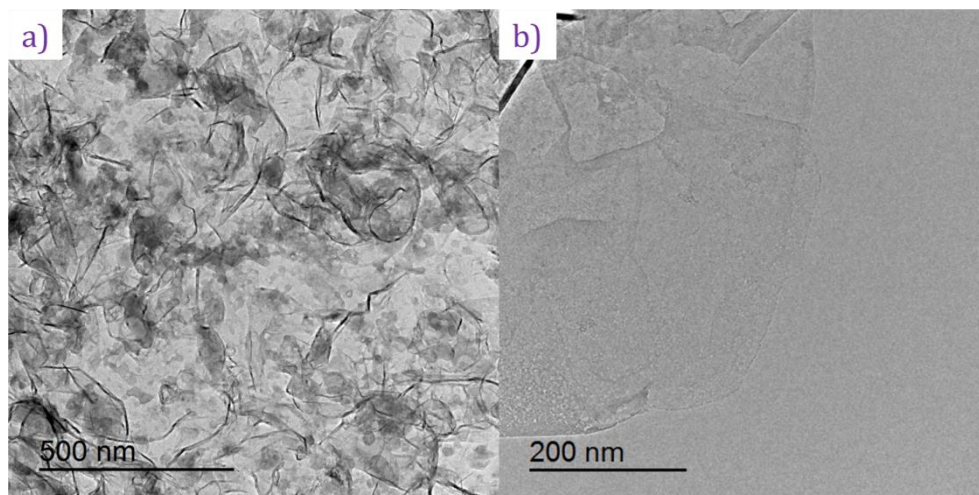


Figure VI-16 : Micrographies en champ clair de la dispersion de l'échantillon MLG-K dans le DMSO.

La micrographie (a) montre la structure mousse typique de l'échantillon brut : le fait de retrouver ce type de morphologies après dispersion indique que la séparation attendue des plans de graphène n'est pas complète sur tout l'échantillon. En revanche, sur la micrographie (b), une particule extrêmement fine et plane est observée. La mousse graphénique avant intercalation et dispersion ne présente aucune particule de cette sorte, ce qui laisse donc à penser qu'elle résulte bien du procédé d'intercalation et dispersion.

Une dispersion de concentration identique et réalisée cette fois à partir de l'échantillon ML-Cs a également été observée en microscopie (figure VI-17).

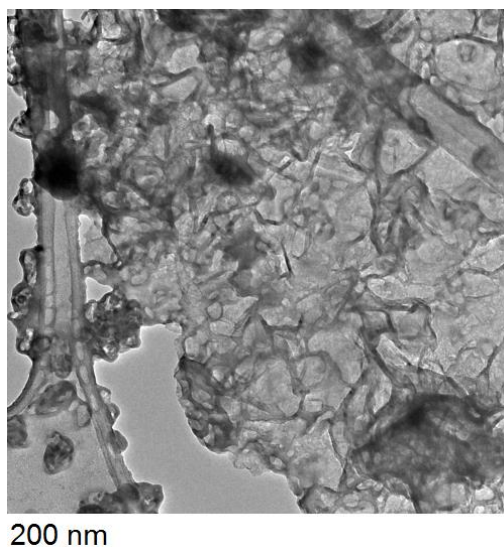


Figure VI-17: Micrographie en champ clair de la dispersion de l'échantillon MLG-Cs dans le DMSO.

Seules des particules présentant toujours la structure de l'échantillon brut ont été observées. Ce comportement apparaît comme surprenant dans la mesure où la réaction du potassium et du césium sur les mousses graphéniques conduisent toutes deux à une intercalation de premier stade : les deux échantillons MLG-Cs et MLG-K devraient alors adopter un comportement semblable lors de leur mise en solution dans le DMSO. Il reste cependant à noter que la microscopie électronique en transmission est une technique très localisée. Puisque la dispersion réalisée à partir de l'échantillon MLG-K fait apparaître à la fois des particules semblables à celles de l'échantillon brut et des particules ayant été exfoliées, il est grandement possible que la petite fraction de la dispersion de MLG-Cs ne contienne pas de particules exfoliées alors que le reste de la dispersion en contient.

2.2. Les films

2.2.1. Préparation des films

La préparation des films s'effectue en sac à gants sous atmosphère d'azote, tout de suite après la dispersion des composés d'intercalation dans le DMSO. Les dispersions sont filtrées sous vide, sur fritté recouvert d'une membrane en PVDF choisie pour son inertie chimique vis-à-vis du DMSO. La dispersion est déposée goutte à goutte sur la membrane jusqu'à l'obtention d'un film homogène. Le sac à gants est ensuite ouvert à l'air libre, permettant ainsi la passivation du potassium ou du césium, et le film est lavé avec de l'eau distillée pour éliminer les éventuelles traces de solvant restantes ainsi que les particules d'oxyde de césium et de potassium formées par exposition à l'air. Le lavage

s'effectue goutte à goutte, le plus délicatement possible afin de ne pas dégrader le film. Une fois le lavage terminé, le film est laissé à sécher à température ambiante : un séchage à l'étuve risquerait de provoquer l'apparition de craquelures.

La figure VI-18 présente la photographie du film obtenu à partir de l'échantillon MLG-Cs.



Figure VI-18 : Photographie du film obtenu par dispersion et filtration de l'échantillon MLG-Cs.

Les films obtenus sont donc macroscopiquement homogènes.

2.2.2. Premiers résultats sur les mesures de conductivité des films

La conductivité des films a été évaluée en utilisant la méthode de Van der Pauw, décrite en Annexe 4, qui nécessite d'effectuer des mesures de résistance sur les films.

- *Préparation des plaques et mesures électriques*

Afin de pouvoir mettre en œuvre cette technique, les films doivent être montés sur une plaque munie de contacts électriques. Le film sur sa membrane est ensuite placé au centre de la plaque et fixé avec de petits morceaux de scotch afin de le rendre le plus plat possible. Le contact électrique entre le film et le circuit est assuré par un dépôt de laque à l'argent effectué au pinceau. Une photographie du montage une fois terminé est proposée figure VI-19.



Figure VI-19 : Plaque préparée pour les mesures de résistance.

- *Résultats*

Des mesures de conductivité ont été réalisées sur des films obtenus à partir des dispersions dans le DMSO des échantillons MLG-K et MLG-C, mais aussi, pour comparaison, de dispersions de l'échantillon brut, de l'échantillon brut recuit à 1500°C pendant 1 h, du GMP (graphite micronique plat, voir chapitre I) et du noir de carbone Vulcan® XC-72. Ces dernières dispersions ont été effectuées dans de l'éthanol.

La formule de Van der Pauw fait intervenir l'épaisseur du film (voir Annexe 4) : celle-ci est évaluée à l'aide d'un microscope optique, à partir d'une mise au point successive de l'image sur le film puis sur la membrane et de la différence de hauteur entre ces deux positions, donnée à l'aide d'un comparateur. Cependant, les films ne sont pas parfaitement homogènes, la membrane peut avoir tendance à se gondoler malgré le scotch, et la mise au point du microscope sur la membrane n'est pas aisée. Ces incertitudes peuvent générer des erreurs non négligeables sur la valeur de l'épaisseur des films, et donc sur la conductivité : la valeur moyenne des mesures d'épaisseur effectuées pour chacun des films, de l'ordre d'une centaine de microns, est donc utilisée pour les calculs. Ces premières mesures permettront donc surtout d'évaluer l'ordre de grandeur de la conductivité.

Les conductivités des films obtenus (moyenne et écart-type dans les cas où plusieurs mesures ont été effectuées) à partir des échantillons intercalés, de l'échantillon brut et des échantillons de référence sont rassemblées sur la figure VI-20. La conductivité du GMP n'y figure pas car une valeur de 7,5 S. cm⁻¹, largement supérieure à celles des autres échantillons, a été mesurée.

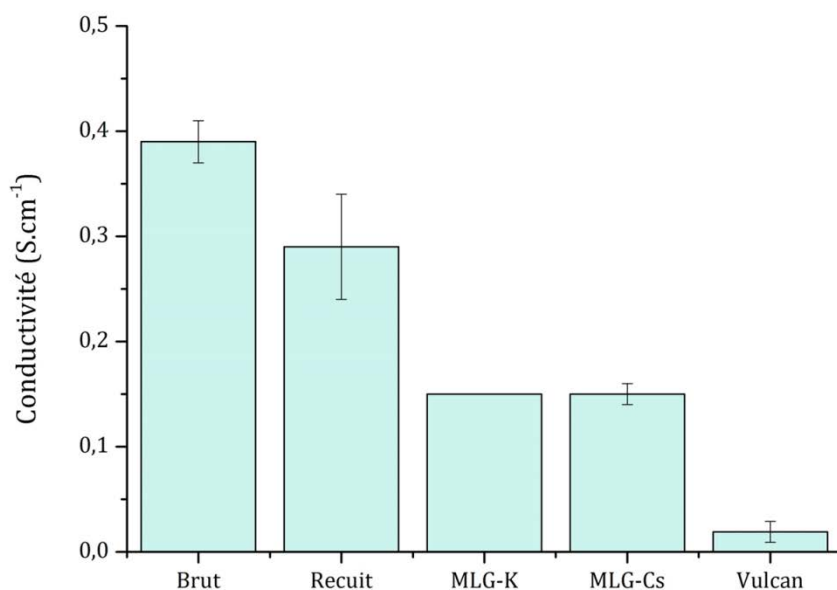


Figure VI-20 : Conductivité calculée par la méthode de Van der Pauw des films obtenus par filtration des dispersions obtenues à partir de l'échantillon brut pyrolysé à 850°C pendant 8 h, de l'échantillon brut recuit à 1500°C pendant 1 h, des échantillons MLG-K et MLG-Cs et du noir de carbone Vulcan® XC-72.

La conductivité de l'échantillon brut est de $0,39 \text{ S.cm}^{-1}$, soit de trois ordres de grandeur supérieure à la valeur reportée par Choucair *et al.* (de l'ordre de $5.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) [33]. Dans leur étude, la conductivité n'est pas mesurée à l'aide de la méthode de Van der Pauw et s'effectue sur un échantillon qui a été compressé : cependant, la différence considérable avec la valeur observée ici atteste de la qualité structurale supérieure des mousses graphéniques élaborées par pyrolyse sous azote.

L'échantillon recuit possède une conductivité apparemment inférieure à celle de l'échantillon brut, malgré l'augmentation de la qualité structurale des mousses graphéniques après recuit l'élimination du carbonate de sodium. Cependant, comme il a été expliqué, il existe une incertitude sur l'épaisseur des films qui ne permet de raisonner que sur des ordres de grandeur. Les échantillons intercalés et dispersés présentent une conductivité du même ordre de grandeur.

Les valeurs de conductivité des films obtenus à partir des échantillons brut, recuit et intercalés sont comprises entre celle mesurées pour le noir de carbone et pour le GMP ($7,5 \text{ S.cm}^{-1}$), ce qui est un résultat attendu et confirme leur qualité structurale. Il est cependant nécessaire d'optimiser l'homogénéité des films et leur planéité, afin d'obtenir des valeurs de conductivité plus précises que celles relevées lors de cette première approche.

3. Conclusion

L'action de la vapeur des métaux alcalins sur les mousses graphéniques conduit à deux phénomènes : une intercalation proprement dite dans les espaces interplanaires des parois des mousses, ainsi qu'une adsorption du métal dans la porosité des échantillons. Dans le cas du potassium et du césium, la diffraction des rayons X et en particulier la spectroscopie Raman ont permis de mettre en évidence un phénomène d'intercalation conduisant à des composés de stade 1. Le cas du sodium, dont il est connu que la réactivité vis-à-vis du graphite est très faible, a été étudié afin de voir si l'intercalation dans un faible empilement de plans de graphène donnait lieu à des résultats différents de ceux obtenus dans le cas du graphite massif. La réaction du sodium avec les mousses graphéniques ne semble donner lieu qu'à un composé d'intercalation de stade 8, tout au moins dans les particules de grande taille, conformément à ce qui est habituellement observé avec le graphite. Cependant, dans le cas des petites particules, des spectres Raman relatifs à un composé d'intercalation plus riche en sodium ont été mesurés pour la première fois. Ils présentent la

coexistence d'une bande C_z et d'une bande 2D, contrairement aux spectres observés pour les autres métaux alcalins : il serait intéressant d'explorer ce comportement plus en détail.

Les composés obtenus par réaction avec le potassium et le césium ont été mis en solution dans le DMSO, en vue de réaliser des suspensions stables de particules graphéniques par le biais d'une exfoliation. Des dispersions stables pendant plusieurs mois ont pu être préparées, et la microscopie électronique en transmission permet d'attester, au moins localement, de l'exfoliation des mousses. Enfin, des films ont été obtenus par filtration des dispersions : une première série de mesures de conductivité donne des résultats prometteurs. Il serait également intéressant d'explorer d'éventuelles propriétés supraconductrices pour les échantillons intercalés. Sur la base des mesures magnétiques déjà réalisées dans le chapitre V, l'étude des propriétés magnétiques des échantillons intercalés avec le potassium et le césium sera effectuée prochainement.

Références bibliographiques du chapitre VI

- [1] K. Fredenhagen, G. Cadenbach, *Die Bindung von Kalium durch Kohlenstoff*, Zeitschrift für inorganische und allgemeine Chemie 158 (1) 249-63 (1926).
- [2] A. Hérold, *Recherches sur les composés d'insertion du graphite*, Bulletin de la Société chimique de France 187 999-1012 (1955).
- [3] P. Lagrange, D. Guérard, A. Hérold, *Sur la structure de KC_8* , Annales de chimie France 3 143-159 (1978).
- [4] P. Lagrange, D. Guérard, M. El Makrini *et al.*, *Examen radiocristallographique du composé d'insertion de premier stade RbC_8* , Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris 287 179-82 (1978).
- [5] D. Guérard, P. Lagrange, M. El Makrini *et al.*, *Etude structurale du graphiture I de césium*, Carbon 16 (4) 285-90 (1978).
- [6] N. B. Hannay, T. H. Geballe, B. T. Matthias *et al.*, *Superconductivity in graphitic compounds*, Physical Review Letters 14 (7) 225-6 (1965).
- [7] R. C. Asher, S. A. Wilson, *Lamellar compound of sodium with graphite*, Nature 181 409-10 (1958).
- [8] A. Métrot, D. Guérard, D. Billaud *et al.*, *New results about the sodium-graphite system*, Synthetic Metals 1 363-9 (1979-1980).
- [9] V. A. Nalimova, V. V. Avdeev, K. N. Semenenko, *New alkali metal-graphite intercalation compounds at high pressures*, Materials Science Forum 91-93 11-16 (1993).
- [10] D. P. DiVincenzo, E. J. Mele, *Cohesion and structure in stage-1 graphite intercalation compounds*, Physical Review B 32 (4) 2538-53 (1985).
- [11] Z. Wang, S. M. Selbach, T. Grande, *Van der Waals density functional theory study of the energetics of alkali metal intercalation in graphite*, RSC Advances 4 (8) 4069-79 (2014).
- [12] M. El Gadi, A. Hérold, C. Hérold *et al.*, *A new graphite intercalation compound containing sodium associated with oxygen*, Molecular Crystals and Liquid Crystals 244 29-34 (1994).
- [13] C. Hérold, M. El Gadi, J. F. Marêché *et al.*, *KC_4 , a new graphite intercalation compound*, Molecular Crystals and Liquid Crystals 244 41-46 (1994).
- [14] F. Goutfer-Wurmser, C. Hérold, P. Lagrange, *Superdense potassium concentration in some graphite intercalation compounds*, Carbon 33 (11) 1657-9 (1995).
- [15] P. Lagrange, C. Hérold, V. A. Nalimova *et al.*, *New heavy alkali metal-oxygen graphite intercalation compounds*, Journal of Physics and Chemistry of Solids 57 (6-8) 707-13 (1996).
- [16] O. Zhou, D. E. Cox, *Structure of C_{60} intercalation compounds*, Journal of Physics and Chemistry of Solids 53 (11) 1373-90 (1992).
- [17] F. Béguin, L. Duclaux, K. Metenier *et al.*, *Alkali-metal intercalation in carbon nanotubes*, Electronic Properties of Novel Materials 486 273-7 (1999).
- [18] E. Pollak, B. Geng, K. J. Jeon *et al.*, *The interaction of Li^+ with single-layer and few-layer graphene*, Nano Letters 10 (9) 3386-8 (2010).
- [19] E. Lee, K. A. Persson, *Li absorption and intercalation in single-layer graphene and few-layer graphene by first principles*, Nano Letters 12 (9) 4624-8 (2012).
- [20] N. Jung, B. Kim, A. C. Crowther *et al.*, *Optical reflectivity and Raman scattering in few-layer-thick graphene highly doped by K and Rb*, ACS Nano 5 (7) 5708-16 (2011).
- [21] J. C. Chacon-Torres, L. Wirtz, T. Pichler, *Manifestation of charged and strained graphene layers in the Raman response of graphite intercalation compounds*, ACS Nano 7 (10) 9249-59 (2013).
- [22] J. Algdal, T. Balasubramanian, M. Breitholtz *et al.*, *Thin graphite overlayers: graphene and alkali metal intercalation*, Surface Science 601 (4) 1167-75 (2007).
- [23] G. Profeta, M. Calandra, F. Mauri, *Phonon-mediated superconductivity in graphene by lithium deposition*, Nature Physics 8 (2) 131-4 (2012).
- [24] B. M. Ludbrook, G. Levy, P. Nigge *et al.*, *Evidence for superconductivity in Li-decorated monolayer graphene*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA 112 (38) 11795-9 (2015).
- [25] M. Xue, G. Chen, H. Yang *et al.*, *Superconductivity in potassium-doped few-layer graphene*, Journal of the American Chemical Society 134 (15) 6536-9 (2012).
- [26] P. D. Ownby, X. Yang, J. Liu, *Calculated X-ray diffraction data for diamond polytypes*, Journal of the American

- Ceramic Society 75 (7) 1876-83 (1992).
- [27] J. C. Chacon-Torres, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky *et al.*, *Raman response of stage-1 graphite intercalation compounds revisited*, Physical Review B 86 (7) 075406 (2012).
- [28] M. Dean, C. Howard, S. S. Saxena, *Nonadiabatic phonons within the doped graphene layers of XC_6 compounds*, Physical Review B 81 (4) 45405 (2010).
- [29] J. C. Chacon-Torres, T. Pichler, *Defect modulated Raman response of KC_8 single crystals*, Physica Status Solidi B 248 (11) 2744-7 (2011).
- [30] A. Mialitsin, J. S. Kim, R. K. Kremer, *Raman scattering from the superconductor CaC_6 in the presence of disorder*, Physical Review B 79 (6) 064503 (2009).
- [31] S. A. Solin, N. Caswell, *Raman scattering from alkali graphite intercalation compounds*, Journal of Raman spectroscopy 10 (1) 129-35 (1981).
- [32] R. J. Nemanich, S. A. Solin, D. Guérard, *Raman scattering from intercalated donor compounds of graphite*, Physical Review B 16 (6) 2965-72 (1977).
- [33] M. Choucair, P. Thodarson, A. Stride, *Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication*, Nature Nanotechnology 4 (1) 30-33 (2009).

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans la thématique de recherche sur l'élaboration de graphène, et plus particulièrement sur l'obtention de structures tridimensionnelles à base de graphène. Une voie de préparation originale et peu connue, faisant intervenir une réaction solvothermale entre l'éthanol et le sodium suivie d'un traitement thermique, a été explorée avec pour objectifs l'optimisation du procédé mis en œuvre, une compréhension des mécanismes opérant lors des différentes étapes de l'élaboration, ainsi que la modification des propriétés physico-chimiques des mousses de graphène.

Le composé solide obtenu à l'issue de la réaction solvothermale est, dans la littérature, décrit sous forme d'éthanolate de sodium renfermant de petites inclusions d'éthanol et d'eau. Une investigation plus précise a été réalisée ici. Une étude comparative effectuée par spectroscopie Raman entre ce composé solvothermal et de l'éthanolate de sodium commercial a effectivement permis de mettre en évidence l'obtention d'une structure plus riche en éthanol et en eau après la réaction solvothermale. Ces résultats sont confirmés par l'étude de la décomposition thermique du composé solvothermal et de l'éthanolate de sodium commercial, toutes les espèces gazeuses dégagées ayant été prises en compte. Cette étude a permis d'estimer, pour le composé solvothermal, une teneur d'environ 10% massique en éthanol et en eau, qui suffit à diminuer sa stabilité thermique par rapport à celle de l'éthanolate de sodium commercial.

Afin d'obtenir les mousses graphéniques, l'éthanolate de sodium fourni par la réaction solvothermale subit une étape de traitement thermique. Dans ces travaux, il a été choisi d'effectuer une pyrolyse sous azote, traitement en une seule étape permettant un meilleur contrôle des paramètres expérimentaux et des caractéristiques des mousses de graphène, notamment une plus grande qualité structurale. Une étude de l'influence de la température et de la durée de pyrolyse sur les matériaux obtenus, avec l'utilisation systématique de techniques de caractérisation multi-échelles et complémentaires, a conduit à la détermination des conditions optimales de pyrolyse : une température de 850°C et une durée de 8 h. Ces conditions permettent l'obtention d'une mousse graphénique de grande qualité structurale présentant une surface accessible très élevée.

Le suivi précis des caractéristiques des échantillons en fonction des paramètres de la pyrolyse a également mené à la proposition d'un mécanisme de formation des mousses graphéniques lors de la pyrolyse sous azote. Ce mécanisme, différent de ce qui a pu être proposé dans la littérature en raison des conditions de traitement variables, tient compte de la présence des composés du sodium

produits lors de la décomposition du produit solvothermal et met en évidence leur influence fondamentale.

Enfin, la question de l'intérêt de l'utilisation d'une réaction solvothermale a été étudiée en pyrolysant de l'éthanolate de sodium commercial et en comparant le matériau avec les mousses de graphène précédemment élaborées. Il est apparu que, dans le cas de la pyrolyse sous azote, de l'éthanolate de sodium commercial ou bien élaboré en conditions solvothermales conduisaient au même type de structures carbonées.

Ainsi, non seulement la pyrolyse sous azote permet d'obtenir des échantillons de qualité, mais il est également possible d'obtenir ces structures par simple traitement d'un composé commercial. Ce résultat est particulièrement important en termes de facilité d'obtention et peut mener à l'élaboration simple de grandes quantités d'échantillons. La synthèse solvothermale demeure toutefois une méthode originale et élégante, conduisant à un produit dont les étapes de préparation ainsi que la pureté sont totalement maîtrisées.

L'étude des échantillons issus de la pyrolyse sous azote a toutefois mis en lumière certains compromis à prendre en compte afin d'obtenir un matériau possédant une bonne qualité structurale et une grande pureté chimique. Deux types de traitement post-élaboration ont ainsi été mis en œuvre. L'oxydation sélective sous air sec, technique classique de purification de matériaux carbonés, ne permet qu'une élimination partielle de carbone désordonné. Un recuit sous vide, en revanche, conduit à l'élimination totale du carbonate de sodium et à une amélioration de la qualité structurale des échantillons à travers une augmentation de la qualité des plans de graphène et une restructuration du carbone désordonné, tout en préservant la morphologie et la surface accessible des mousses. L'échantillon élaboré dans les conditions optimales de pyrolyse puis recuit à 1500°C pendant 1 h a été étudié par les techniques classiquement mises en œuvre dans ce travail, mais également par deux autres techniques plus spécifiques : l'adsorption de krypton et les mesures magnétiques. La première, ordinairement utilisée pour mettre en évidence la présence de surfaces uniformes, a permis dans ce cas d'apporter de nouvelles informations sur la structure poreuse des échantillons. La seconde, donnant accès au comportement magnétique de cet échantillon, indique des propriétés ferromagnétiques déjà relevées pour des matériaux graphéniques présentant un certain degré de défauts structuraux.

Dans une dernière partie, l'action de la vapeur de potassium, de césium et de sodium sur les mousses de graphène a été explorée. Elle mène à l'obtention de composés très riches en métal, en raison d'une part de l'intercalation du métal alcalin dans les espaces interfeuilletés des empilements

de graphène multi-couches qui constituent les mousses, d'autre part de son piégeage dans la porosité du matériau. Le potassium et le césium conduisent à des composés saturés qui, une fois mis en solution dans un solvant polaire tel que le DMSO, forment des dispersions constituées de particules graphéniques partiellement exfoliées, stables pendant plusieurs mois. A partir de ces dispersions ont été élaborés des films : les premiers résultats des mesures de conductivité électrique donnent des valeurs largement supérieures à celles qui sont relevées dans la littérature, et confirment la grande qualité structurale des échantillons.

Plusieurs perspectives ont été dégagées au cours de ce travail. Il serait d'abord intéressant de se focaliser sur la réaction solvothermale : une exploration des paramètres expérimentaux pourrait d'une part apporter davantage d'informations sur les mécanismes réactionnels, d'autre part conduire après pyrolyse à des échantillons de caractéristiques différentes. Dans cette même optique, des travaux portant sur le changement d'alcool précurseur (chaîne carbonée plus longue, plus courte ou bien cyclique) sont en cours.

D'autres avancées sur la caractérisation des composés obtenus à partir des mousses graphéniques pourront être apportées. L'étude de l'intercalation du sodium fait apparaître des résultats intéressants, notamment par spectroscopie Raman, qui pourront être approfondis. Par ailleurs, l'étude des propriétés magnétiques des mousses intercalées avec le potassium et le césium sera réalisée afin de rechercher d'éventuelles propriétés supraconductrices. De même, les films de graphène feront l'objet d'autres caractérisations relatives à leur structure et à une optimisation de la mesure de leurs propriétés électriques.

Enfin, les mousses de graphène, en raison de leur surface accessible élevée et de leur haute qualité structurale, pourraient être utilisées dans le domaine de l'énergie, par exemple pour les piles à combustible. Des dépôts de platine pourraient être effectués sur ces échantillons, afin de préparer des catalyseurs supportés utilisés comme matériaux d'électrode dans ce type de piles. Dans la même optique, le dopage des matériaux graphéniques avec de l'azote donne des résultats particulièrement encourageants : le remplacement de l'éthanol par de l'éthanolamine lors de la réaction solvothermale mérite donc d'être mieux exploré.

La possibilité d'obtenir de grandes quantités de mousses de graphène, dont les différentes caractéristiques peuvent être modulées soit en modifiant les paramètres de la pyrolyse, soit en appliquant un traitement post-élaboration, constitue une avancée importante en vue de leur mise en œuvre dans diverses applications.

Annexes

Annexe 1 : Diagrammes d'Ellingham du carbone, du sodium et de leurs oxydes

Droites d'Ellingham du sodium (tracé de 900 K à 1300 K)

Espèces en présence : sodium Na, oxyde de sodium Na₂O

Sodium : liquide, température d'ébullition T_{éb} = 1156 K

Oxyde de sodium : solide, pas de changement d'état dans la plage de température considérée.

- **Entre 1023 K et 1156 K** : $4 \text{ Na}_{(\text{liq})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2 \text{ Na}_2\text{O}_{(\text{s})}$

$$\Delta_r H^\circ_1 = 2 \Delta_f H^\circ(\text{Na}_2\text{O}, \text{s}) - 4 \Delta_f H^\circ(\text{Na}, \text{liq}) = 2 \Delta_f H^\circ(\text{Na}_2\text{O}, \text{s}) + 4 \Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Na}) = -842 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ_1 = 2 S^\circ(\text{Na}_2\text{O}, \text{s}) - S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) - 4 S^\circ(\text{Na}, \text{liq})$$

$$= 2 S^\circ(\text{Na}_2\text{O}, \text{s}) - S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) - 4 S^\circ(\text{Na}, \text{s}) - 4 \Delta_{\text{fus}} S^\circ(\text{Na})$$

$$\Delta_r S^\circ_1 = -293 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{Soit } \Delta_r G^\circ_1 = \Delta_r H^\circ_1 - T \Delta_r S^\circ_1$$

$$\Delta_r G^\circ_1 = -842 + 0,293 T \text{ (kJ.mol}^{-1}) \quad (\text{A-1})$$

- **Entre 1156 K et 1300 K** : $4 \text{ Na}_{(\text{vap})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2 \text{ Na}_2\text{O}_{(\text{s})}$

$$\Delta_r H^\circ_2 = 2 \Delta_f H^\circ(\text{Na}_2\text{O}, \text{s}) - 4 \Delta_f H^\circ(\text{Na}, \text{vap}) = 2 \Delta_f H^\circ(\text{Na}_2\text{O}, \text{s}) - 4 \Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Na}) + 4 \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{Na})$$

$$\Delta_r H^\circ_2 = 1261 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ_2 = 2 S^\circ(\text{Na}_2\text{O}, \text{s}) - S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) - 4 S^\circ(\text{Na}, \text{vap}) = -674 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{Soit } \Delta_r G^\circ_2 = \Delta_r H^\circ_2 - T \Delta_r S^\circ_2$$

$$\Delta_r G^\circ_2 = -1261 + 0,674 T \text{ (kJ.mol}^{-1}) \quad (\text{A-2})$$

Droites d'Ellingham du carbone (tracé de 900 K à 1300 K)

Espèces considérées : carbone C, monoxyde de carbone CO, dioxyde de carbone CO₂

Carbone : solide, pas de changement d'état dans la plage de température considérée.

Monoxyde de carbone : gazeux, pas de changement d'état dans la plage de température considérée.

Dioxyde de carbone : gazeux, pas de changement d'état dans la plage de température considérée.

- **Oxydation du carbone en monoxyde de carbone :** $2C_{(s)} + O_{2(g)} = 2 CO_{(g)}$

$$\Delta_r H^\circ_3 = 2 \Delta_f H^\circ(CO, g) = - 221 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ_3 = 2 S^\circ(CO, g) - S^\circ(O_{2, g}) - 2 S^\circ(C, s) = 179 \text{ J.mol}^{-1} . K^{-1}$$

$$\text{Soit } \Delta_r G^\circ_2 = \Delta_r H^\circ_2 - T \Delta_r S^\circ_2$$

$$\Delta_r G^\circ_3 = - 221 - 0,179 T \text{ (kJ.mol}^{-1}) \quad (\text{A-3})$$

- **Oxydation du carbone en dioxyde de carbone :** $C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$

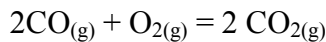
$$\Delta_r H^\circ_4 = \Delta_f H^\circ(CO_{2, g}) = - 393 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ_4 = S^\circ(CO_{2, g}) - S^\circ(O_{2, g}) - S^\circ(C, s) = 2,9 \text{ J.mol}^{-1} . K^{-1}$$

$$\text{Soit } \Delta_r G^\circ_4 = \Delta_r H^\circ_4 - T \Delta_r S^\circ_4$$

$$\Delta_r G^\circ_4 = - 393 - 0,003 T \text{ (kJ.mol}^{-1}) \quad (\text{A-4})$$

- **Oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone :**



$$\Delta_r H^\circ_5 = 2 \Delta_f H^\circ(CO_{2, g}) - 2 \Delta_f H^\circ(CO, g) = - 566 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ_5 = 2 S^\circ(CO_{2, g}) - S^\circ(O_{2, g}) - 2 S^\circ(CO, g) = - 174 \text{ J.mol}^{-1} . K^{-1}$$

$$\text{Soit } \Delta_r G^\circ_5 = \Delta_r H^\circ_5 - T \Delta_r S^\circ_5$$

$$\Delta_r G^\circ_5 = - 566 + 0,174 T \text{ (kJ.mol}^{-1}) \quad (\text{A-5})$$

Pour les deux couples oxydant / réducteur mettant en jeu le monoxyde de carbone, les droites d'Ellingham se croisent pour une température de 977 K, comme l'indique la figure A-1

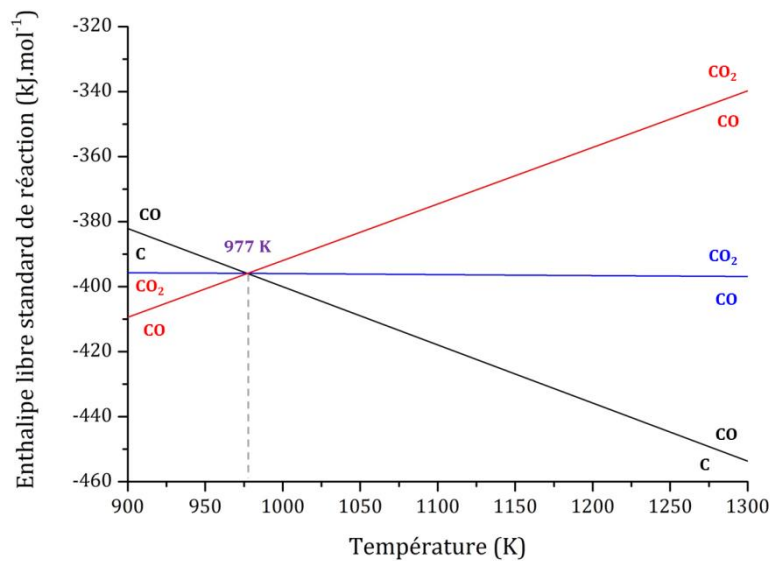


Figure A-1 : Tracé des droites d'Ellingham des couples CO₂/C, CO/C et CO₂/CO.

Pour une température inférieure à 977 K, le monoxyde de carbone n'est pas stable : il se dismute en carbone et dioxyde de carbone, ce qui donne le diagramme d'Ellingham du carbone représenté sur la figure A-2.

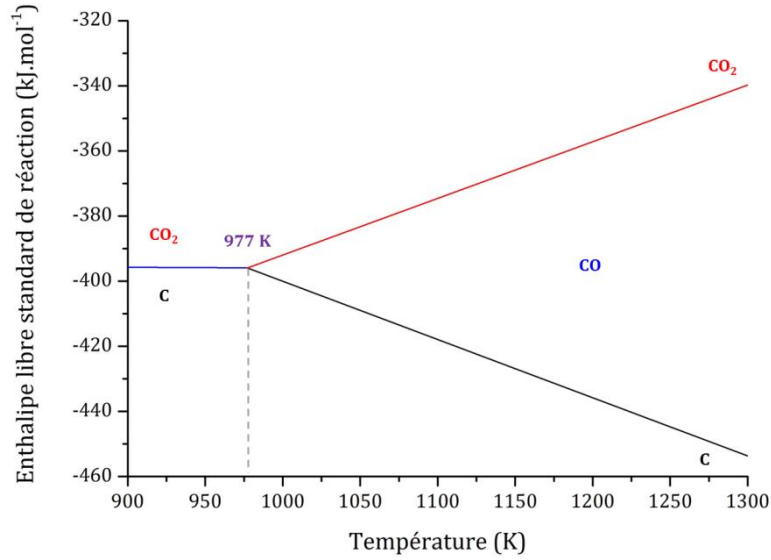


Figure A-2: Diagramme d'Ellingham du carbone et de ses oxydes.

Les diagrammes d'Ellingham du sodium et du carbone sont superposés sur la figure A-3.

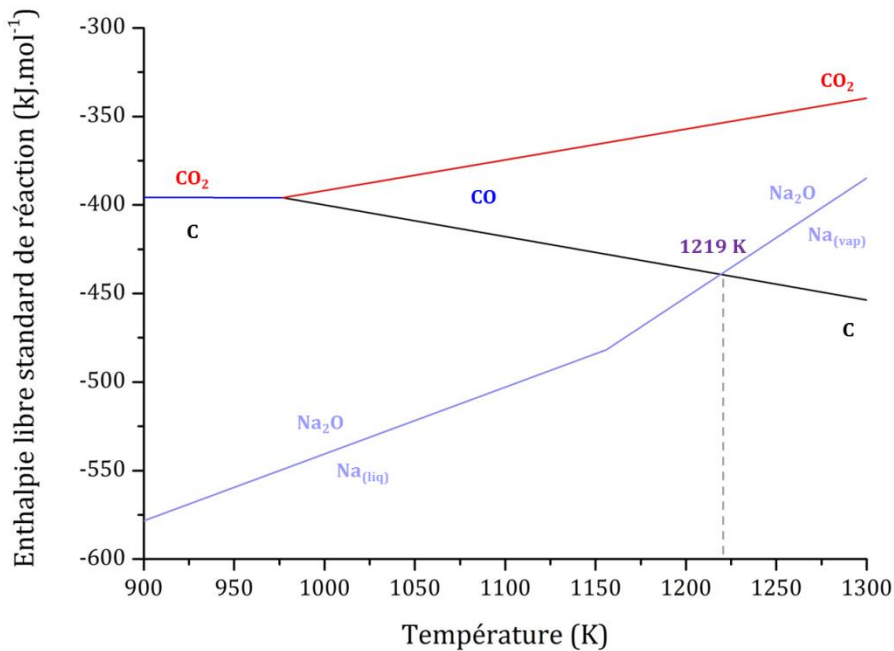
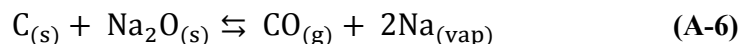


Figure A-3 : Diagrammes d'Ellingham du carbone, du sodium et de leurs oxydes.

A partir de $T = 1219 \text{ K}$ soit 946°C , les domaines de l'oxyde de sodium et du carbone sont disjoints et l'oxydation du carbone par l'oxyde de sodium est donc possible :



Il est à noter que les valeurs des grandeurs thermodynamiques utilisées pour calculer les équations des droites d'Ellingham correspondent à celles de l'état standard de référence du carbone, à savoir le graphite. Les mousses graphéniques sont très certainement moins stables, ce qui peut baisser la température à partir de laquelle elles sont attaquées par l'oxyde de sodium. Par ailleurs, la pression utilisée pour les calculs est la pression standard $p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$: la pression partielle en oxygène lors de la pyrolyse est très inférieure, ce qui peut aussi décaler l'oxydation vers de plus basses températures.

Ces calculs contribuent d'une part à l'étude des mécanismes de la pyrolyse, et contribuent à justifier d'autre part le choix de ne pas effectuer de pyrolyses à des températures supérieures à 900°C .

Annexe 2 : Influence de la durée de pyrolyse pour des températures de 800°C et 825°C

- Microscopie électronique en transmission

Les figures A-4 et A-5 montrent respectivement les micrographies en champ clair et à haute résolution des échantillons pyrolysés pendant 4 h, 8 h et 24 h à des températures de 800°C et 825°C.

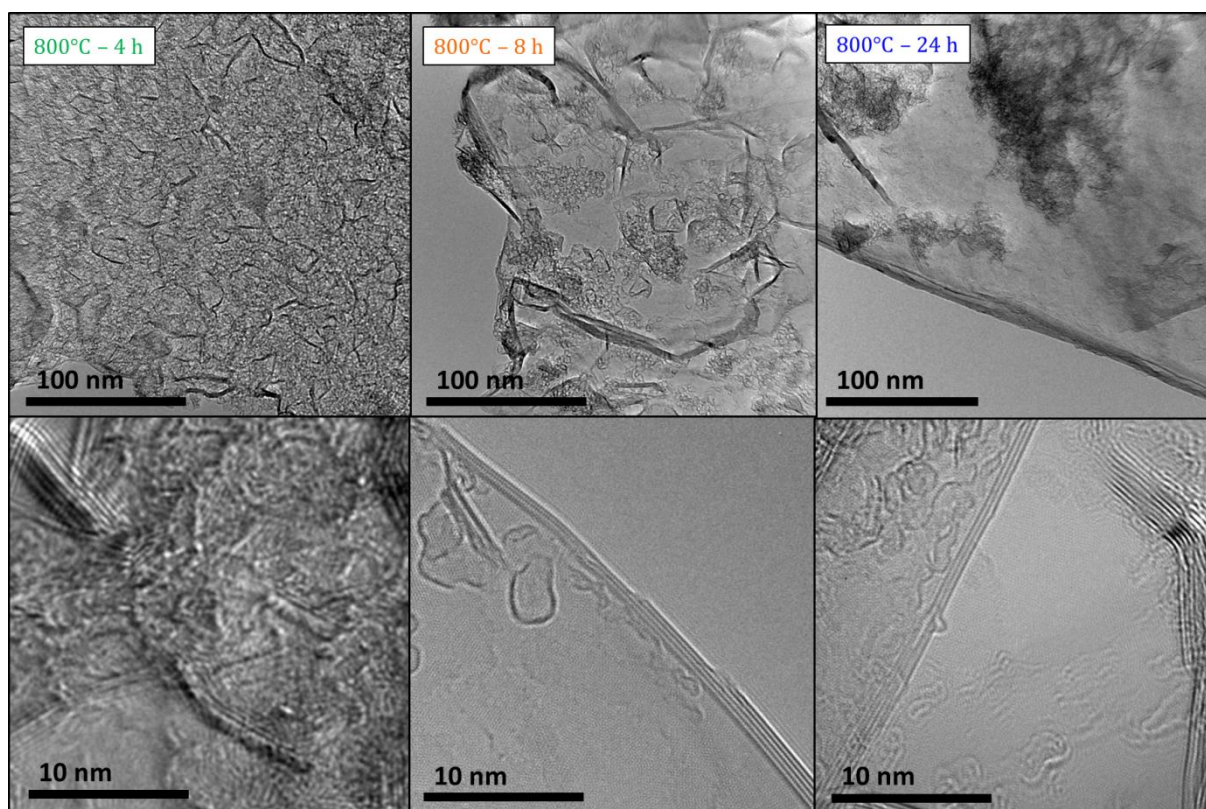


Figure A-4 : Micrographies MET en champ clair et HRTEM des échantillons pyrolysés à 800°C pendant 4 h, 8 h et 24 h.

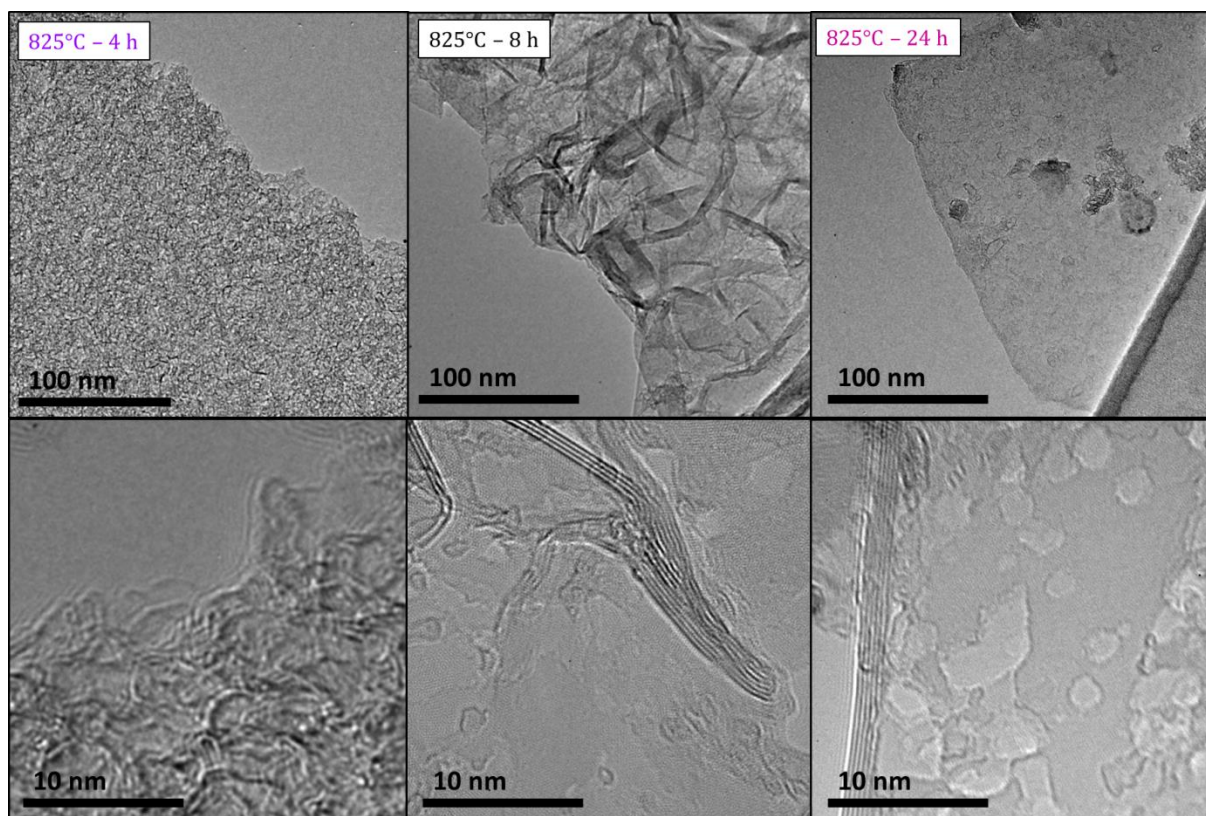


Figure A-5 : Micrographies MET en champ clair et HRTEM des échantillons pyrolysés à 825°C pendant 4 h, 8 h et 24 h.

Les micrographies, pour les deux températures de pyrolyse, indiquent une augmentation de la qualité cristalline des échantillons lorsque la durée de pyrolyse augmente de 4 h à 8 h. Lorsque la durée de pyrolyse atteint 24 h, il est à noter que la structure type mousse graphénique se modifie : les échantillons sont constitués d'empilements de feuillets de graphène de morphologie beaucoup plus plane et de particules plus froissées. D'autre part, la micrographie HRTEM de l'échantillon pyrolysé à 825°C pendant 24 h met en évidence la présence de trous dans les plans de graphène, tout comme dans le cas de l'échantillon pyrolysé à 850°C pendant 24 h.

- **Taille de cristallite selon l'axe \vec{c} pour le graphite hexagonal**

Les diffractogrammes des échantillons ont permis le calcul, pour chaque condition de pyrolyse, de la taille de cristallite selon l'axe \vec{c} pour le graphite hexagonal. Les valeurs calculées pour les échantillons pyrolysés à 800°C et 825°C, pendant 8 h et 24 h, sont reportées dans le tableau A-1.

Tableau A-1: Taille de cristallite L_c selon l'axe \vec{c} pour le graphite hexagonal des échantillons pyrolysés à 800°C et 825°C pendant 4 h et 24 h.

Conditions de pyrolyse	800°C – 8 h	800°C – 24 h	825°C – 8 h	825°C – 24 h
L_c (nm)	3,4	3,4	3,8	3,8
Nombre correspondant de plans de graphène	10	10	11	11

Pour les deux températures de pyrolyse, le nombre de plans de graphène dans les empilements hexagonaux, qui est d'une dizaine, ne varie que très peu en fonction de la durée. Le comportement mis en évidence pour une température de 850°C, à savoir une diminution de la taille de cristallite au bout de 24 h attribuée à la dégradation des plans de graphène, n'est pas observé pour des températures inférieures.

- **Teneur en carbonate de sodium**

La teneur en carbonate de sodium, calculée à partir des thermogrammes sous air, est tracée figure A-6.

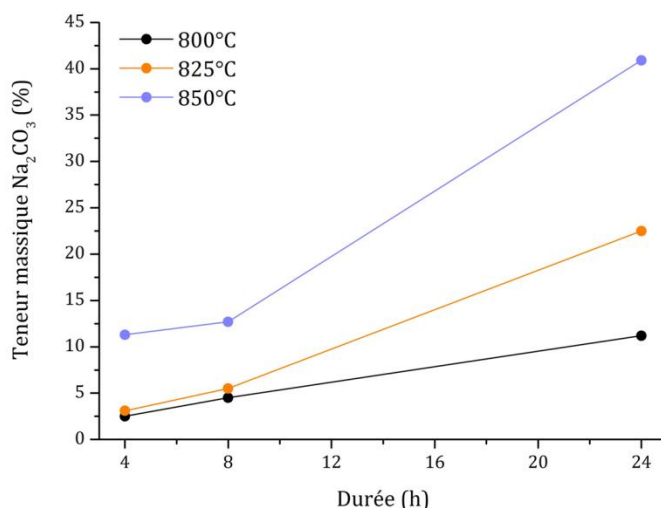


Figure A-6 : Teneur massique en carbonate de sodium déterminée à partir des données ATG en fonction de la durée de pyrolyse.

La teneur en carbonate de sodium augmente avec la durée de pyrolyse pour 800°C et 825°C, tout comme dans le cas d'une température de pyrolyse de 850°C, mais l'augmentation est beaucoup plus linéaire et ne s'accroît pas pour un traitement de 24 h.

• Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des différents échantillons ont été modélisés et les valeurs moyennes des grandeurs I_D/I_G , FWHM (G), I_A/I_G et I_B/I_G sont représentées en fonction de la durée de pyrolyse sur la figure A-7. Par souci de lisibilité, les barres d'erreur correspondant aux écarts-types ne sont pas tracées.

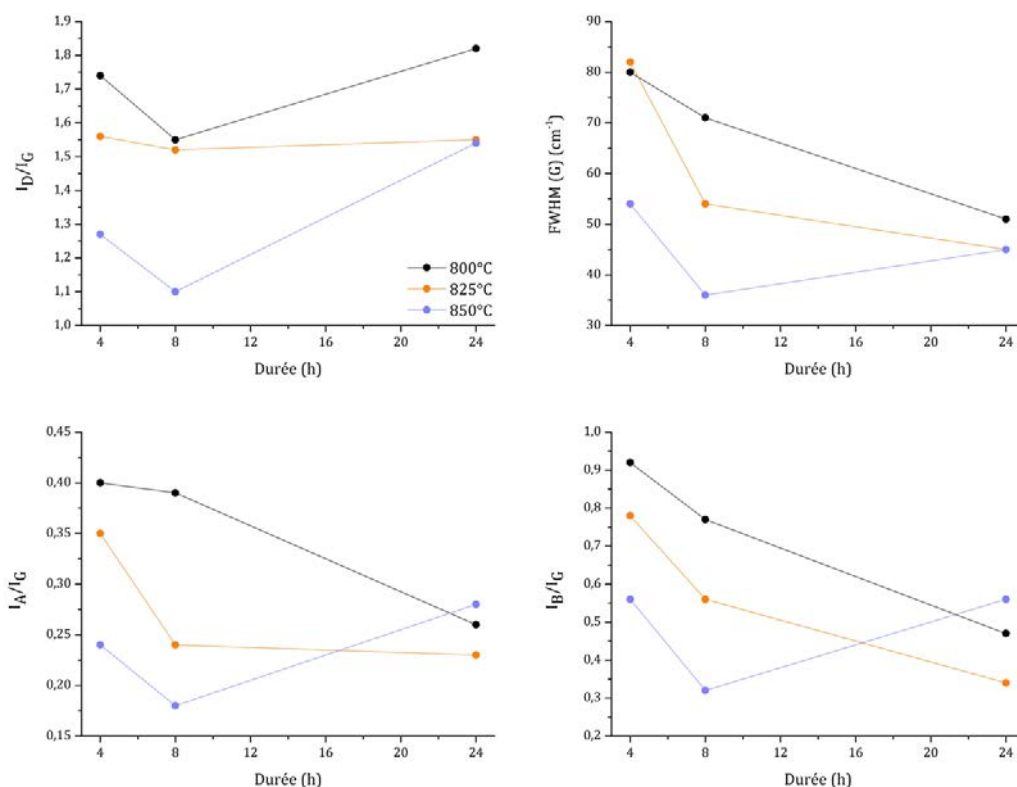


Figure A-7 : Valeurs moyennes des rapports I_D/I_G , FWHM(G), rapports I_A/I_G et I_B/I_G en fonction de la durée de pyrolyse.

Même en faisant abstraction des barres d'erreur, les différents tracés indiquent pour les températures de 800°C et 825°C une amélioration continue de la qualité structurale des échantillons avec la durée, à travers l'élimination de carbone désordonné et l'augmentation de la qualité cristalline des plans de graphène. La détérioration de la structure de l'échantillon après 24 h de pyrolyse n'est observée qu'à 850°C.

• Volumétrie d'adsorption

Les surfaces spécifiques dans les modèles BET et 2D-NLDFT ainsi que les volumes microporeux dans le modèle 2D-NLDFT, corrigés de la teneur en carbonate de sodium et obtenus à partir des isothermes d'adsorption du diazote à 77 K, sont rassemblés figure A-8.

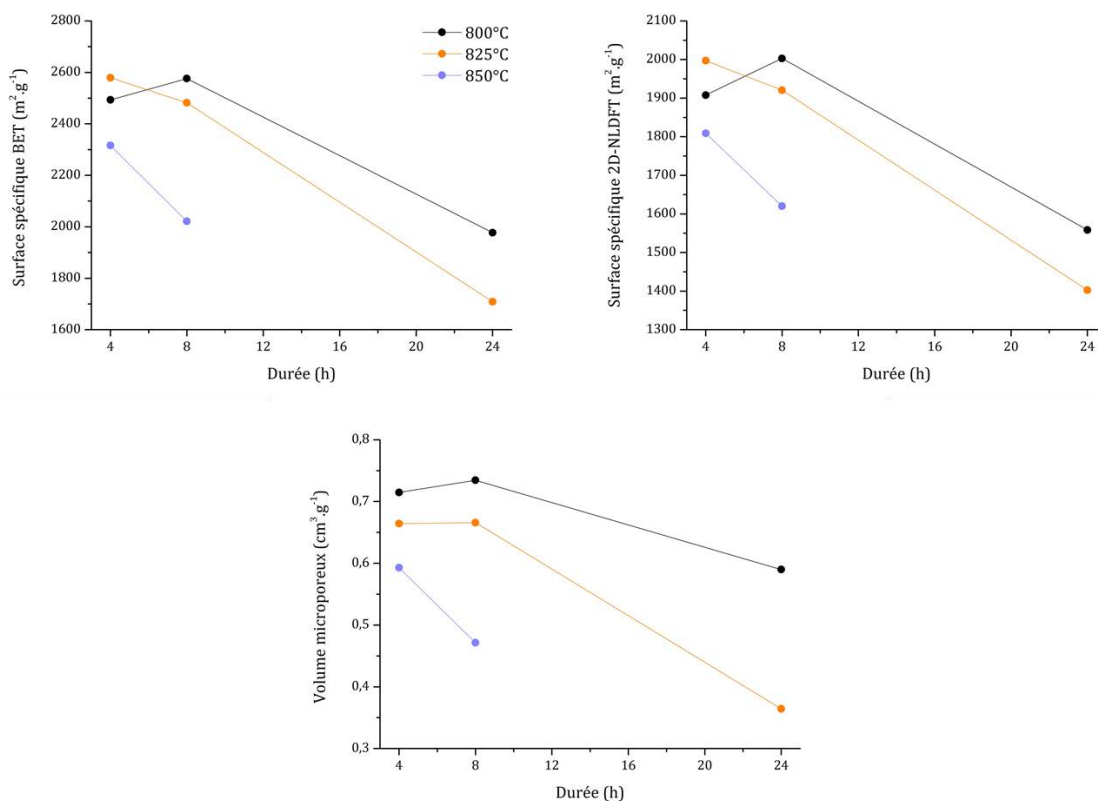


Figure A-8 : Surface spécifique (modèles BET et 2D-NLDFT) et volume microporeux (modèle 2D-NLDFT) en fonction de la durée de pyrolyse (N_2 77 K).

Les isothermes sont, pour tous les échantillons, de type I, II et IV, comme toutes celles qui ont déjà été présentées dans ces travaux. Les calculs effectués à partir des isothermes des échantillons pyrolysés à 800°C et 825°C montrent, lorsque la température de pyrolyse augmente, une diminution du volume microporeux ainsi que de la surface spécifique. Les échantillons pyrolysés pendant 24 h à 800°C et 825°C conservent une grande surface spécifique ainsi qu'une porosité bien développée : la structure carbonée n'est pas dégradée comme dans le cas de la pyrolyse à 850°C où une mesure d'adsorption correcte n'est plus possible.

• Conclusion

La dégradation de l'échantillon à l'issue d'une pyrolyse de 24 h est propre à une température de pyrolyse de 850°C. Pour des températures plus basses, les caractéristiques des échantillons présentent un comportement plus classique et attendu lors de l'augmentation du temps de traitement thermique sous atmosphère inerte d'un matériau carboné.

Annexe 3 : Adsorption de gaz rares sur les surfaces graphitiques : principe et dispositif de mesure

- **Les isothermes à marches**

Les isothermes d'adsorption de type VI selon la classification IUPAC [1], dites « à marches », ont brièvement été évoquées dans le chapitre II et s'observent dans le cas de l'adsorption de gaz rares sur des surfaces homogènes.

La formation d'une phase adsorbée bidimensionnelle (à l'épaisseur négligeable devant ses dimensions latérales) sur un substrat solide implique que ce solide possède une surface régulière à l'échelle atomique, énergétiquement homogène et exempte d'impuretés. Un exemple de surface pouvant remplir ces critères est celui d'un cristal anisotrope comme le graphite, qui est particulièrement bien adapté à l'observation des isothermes de type VI. Notamment, les isothermes d'adsorption de gaz rares sur le graphite se présentent sous forme d'une succession de marches, chaque marche correspondant à la condensation du gaz rare en couches 2D monoatomiques [2], [3]. La figure A-9 montre l'exemple de l'isotherme d'adsorption du krypton à 77,3 K sur du graphite exfolié.

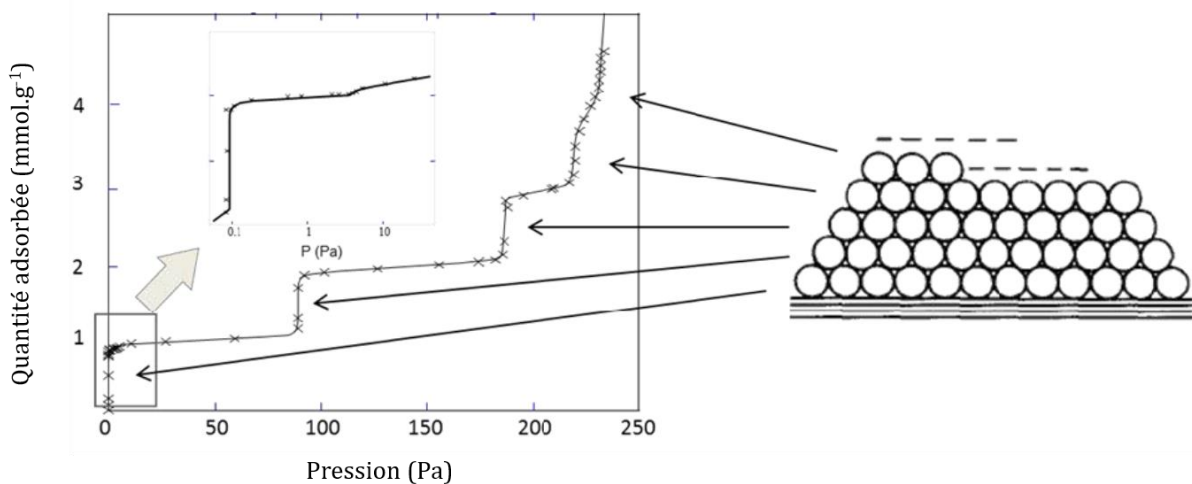


Figure A-9 : Isotherme d'adsorption du krypton (77,3 K) sur du graphite exfolié et attribution des marches au remplissage des couches monoatomiques successives [2].

Pourquoi le krypton ?

Dans ces travaux, des isothermes au krypton à 77,3 K ont été réalisées sur les mousses graphéniques afin de mettre en évidence l'éventuelle présence de surfaces graphitiques régulières par

l'obtention d'isothermes de type VI. L'adsorption du diazote à cette même température permet de caractériser de façon précise la structure poreuse des échantillons, mais ne donne pas lieu à la formation de marches. Cette différence s'explique à l'aide de la thermodynamique des phases bidimensionnelles. Lorsqu'une phase 2D se trouve en-dessous de sa température critique, limite de coexistence du gaz et du liquide, la pression est indépendante du volume et de la densité de cette phase, ce qui est traduit par l'apparition d'une marche lorsque la couche 2D est complète. Si la température critique est dépassée, la pression devient alors dépendante du volume, et la formation de marches est impossible. A 77,3 K, le krypton est souscritique et des marches peuvent donc être observées lors de l'adsorption sur une surface régulière [2]. A cette même température, l'azote est par contre surcritique, ce qui explique pourquoi cet adsorbat ne peut pas donner lieu à des isothermes de type VI dans ces conditions de mesure.

- **Dispositif expérimental**

Les isothermes au krypton ont été réalisées sur un banc d'adsorption volumétrique manuel, mis au point au laboratoire. L'appareil automatique Micromeritics® utilisé pour les mesures d'adsorption au diazote permet également d'utiliser le krypton comme adsorbat, mais ne dispose pas d'une précision de mesure suffisante aux très basses pressions pour permettre un tracé satisfaisant de la première marche d'adsorption sur les surfaces graphitiques, qui se situe vers 9.10^{-7} mbar. Le banc manuel est donc nécessaire à l'observation d'isothermes à marches.

Le banc d'adsorption se compose de deux parties dont les volumes internes ont été préalablement étalonnés :

- la première, de volume interne V_{α} , est maintenue à 30°C durant la mesure. Elle contient les réserves de gaz, les jauges de pression ainsi que le groupe de pompage. Ce dernier se compose d'une pompe à palettes et d'une pompe turbomoléculaire permettant d'atteindre un vide secondaire de bonne qualité (environ 2.10^{-7} mbar) ;

- la seconde, de volume interne V_{β} , est la cellule d'adsorption.

Un schéma du banc d'adsorption est proposé figure A-10.

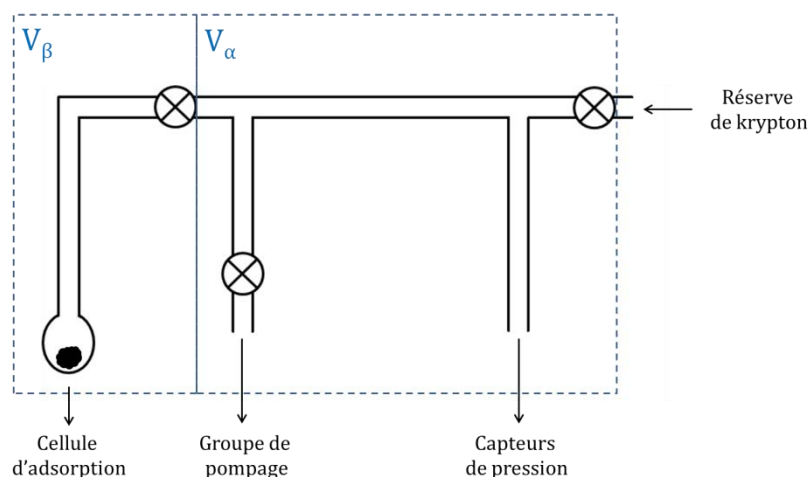


Figure A-10 : Schéma du banc manuel de volumétrie d'adsorption utilisé pour les mesures au krypton.

Le krypton utilisé pour les mesures (Air Liquide, N48) subit une étape de purification avant chaque mesure. En effet, malgré le faible taux d'impuretés gazeuses annoncé par le fournisseur (0,002%), celles-ci ne se condensent pas dans les conditions de mesure et perturbent les mesures de pression. La purification est réalisée par pompage de la vapeur en équilibre avec le gaz condensé à la température de l'azote liquide. Le krypton est ensuite vaporisé par chauffage avec un sèche-cheveux afin d'éliminer les impuretés piégées dans le condensat. Cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à l'obtention de la pression correspondant à la pression de vapeur saturante du krypton (1,74 torr).

- **Acquisition des points et tracé de l'isotherme**

Tout comme dans le cas des mesures effectuées sur le banc d'adsorption automatique, les échantillons sont préalablement dégazés pendant quelques jours à 400°C sous une pression de $3 \cdot 10^{-7}$ mbar afin d'éliminer les impuretés gazeuses adsorbées à leur surface. Un premier dégazage est réalisé sur une station de vide annexe, et un second s'effectue directement sur le banc d'adsorption : le four utilisé pour le chauffage est ensuite remplacé par un vase Dewar rempli d'azote liquide pour effectuer les mesures.

L'isotherme est tracée en injectant le krypton dans la cellule contenant l'échantillon par incréments successifs : le principe même de la volumétrie d'adsorption permet de calculer, à partir des relevés de pression, la quantité de gaz adsorbée par l'échantillon entre chaque point. Le krypton est d'abord injecté dans le volume V_α et la pression P_1 est relevée. La vanne séparant les volumes V_α et V_β est ouverte, le krypton passe donc en contact avec l'échantillon et la pression P_f dans le volume $(V_\alpha + V_\beta)$ est relevée à l'équilibre. La quantité de gaz adsorbée se déduit de la différence entre la pression qui serait obtenue si la cellule d'adsorption était vide et celle qui est mesurée en présence de

l'échantillon. Le volume adsorbé est donné, pour le $n^{\text{ième}}$ incrément de gaz injecté, par la formule suivante :

$$V_{\text{ads}} = \alpha \sum_{j=i}^{j=n} [P_i(j) - P_f(j)] - \beta P_f(j) \quad (\text{A-7})$$

Avec : - V_{ads} le volume de gaz adsorbé dans les conditions normales de température et de pression ;
 - α et β des coefficients volumétriques donnant les volumes adsorbés dans les conditions normales de température et de pression et calculés à partir de l'équation des gaz parfaits.

Lors de la mesure, la cellule d'adsorption se trouve à la température de l'azote liquide tandis que le dispositif de mesures de pression est situé dans l'enceinte thermostatée à 30°C. La pression mesurée à 30°C est donc différente de la pression d'équilibre dans la cellule d'adsorption au niveau de l'adsorbat. Ceci est plus marqué à basses pressions, car le libre parcours moyen des molécules est alors plus grand que le diamètre des canalisations du dispositif : cet effet est appelé flux thermomoléculaire et il est nécessaire d'en tenir compte lors du tracé des isothermes. Les valeurs de pression mesurées sont corrigées à l'aide du modèle de Takaishi et Sensui [4], qui donne la valeur de la pression P dans la cellule d'adsorption à la température de l'azote liquide (notée T_{exp}) à partir de la pression P' mesurée (notée T_{mes}) à 30°C :

$$\frac{P}{P_0} = 1 + \frac{\sqrt{\frac{T_{\text{exp}}}{T_{\text{mes}}} - 1}}{AX^2 + BX + C\sqrt{X} + 1} \quad (\text{A-8})$$

Avec : - P la pression dans la cellule d'adsorption à 77,3 K (Pa) ;

- P' la pression mesurée à 30°C (Pa) ;
- T_{exp} la température de l'azote liquide (77,3 K) ;
- T_{mes} la température du dispositif de mesure (303 K) ;
- d le diamètre des canalisations de l'appareil (6 mm) ;
- A , B et C les constantes de Takaishi et Sensui pour le krypton (tableau A-2).

Tableau A-2 : Constantes de Takaishi et Sensui pour le krypton [4].

A ($\text{K}^2 \cdot \text{torr}^{-2} \cdot \text{mm}^{-2}$)	B ($\text{K} \cdot \text{torr}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$)	C ($\text{K}^{1/2} \cdot \text{torr}^{-1/2} \cdot \text{mm}^{-1/2}$)
1,45.10 ⁶	1,5.10 ³	13,7

Annexe 4 : Mesure de résistivité par la méthode de Van der Pauw

La méthode de Van der Pauw [5] est utilisée pour déterminer, à l'aide de mesures de résistance, la résistivité de semi-conducteurs se présentant sous forme de couches minces. Pour ce faire, quatre points de contact sont mis en place sur l'échantillon : deux sont utilisés pour appliquer un courant d'intensité connue, deux autres servent à mesurer la tension résultante. Une première mesure est effectuée, puis les connexions des appareils de mesure sont tournées d'un quart de tour afin d'en réaliser une seconde. Ces deux mesures permettent, à l'aide de la loi d'Ohm, de calculer deux valeurs de résistance. Le principe est illustré sur la figure A-11.

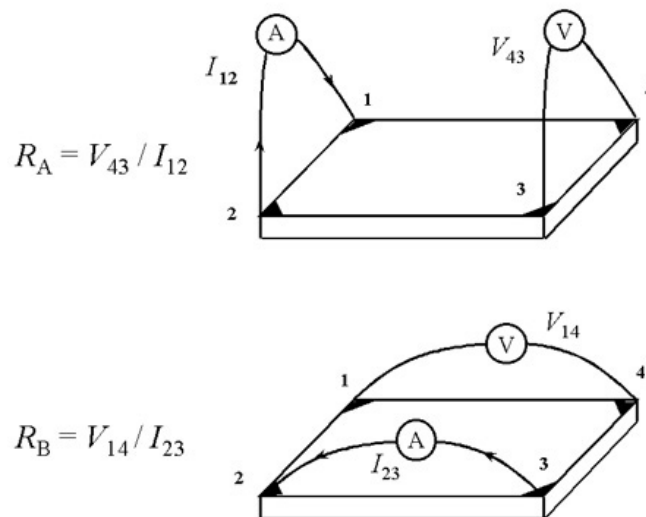


Figure A-11 : Schéma explicatif des mesures de résistance associées à la méthode de Van der Pauw.

La formule de Van der Pauw permettant de déterminer la résistivité à partir de ces mesures s'écrit :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{R_A + R_B}{2} \cdot f \quad (\text{A-9})$$

Avec : - ρ la résistivité du matériau en $\Omega \cdot \text{cm}$;

- d l'épaisseur du matériau en cm ;

- R_A et R_B les résistances mesurées comme indiqué sur la figure A-11 ;

- f un facteur correctif dépendant du rapport R_A/R_B (figure A-12).

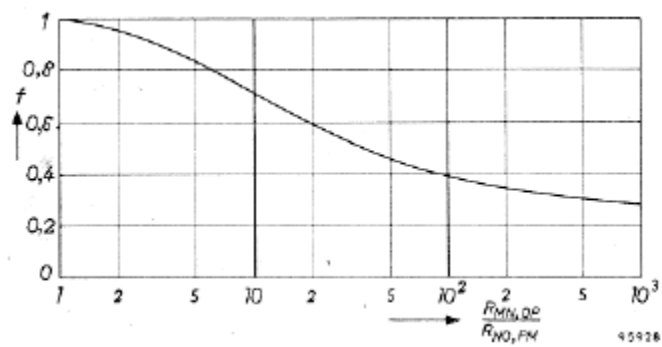


Figure A-12 : Facteur correctif f en fonction du rapport des résistances.

La conductivité σ du matériau en $S.cm^{-1}$ est ensuite déduite comme suit :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{A-10})$$

Références bibliographiques

- [1] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul *et al.*, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*, Pure Applied Chemistry 57 (4) 603-19 (1985).
- [2] A. Thomy, X. Duval, J. Regnier, *Two-dimensional phase transitions as displayed by adsorption isotherms on graphite and other lamellar solids*, Surface Science Reports 1 (1) 1-38 (1981).
- [3] A. Thomy, X. Duval, *Stepwise isotherms and phase transitions in physisorbed films*, Surface Science 299-300 415-25 (1994).
- [4] T. Takaishi, S. Sensui, *Thermal transpiration effect of hydrogen, rare gases and methane*, Transactions of the Faraday Society 59 2503 (1963).
- [5] L. J. Van der Pauw, *A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*, Philips Technical Review 20 (8) 220-4 (1958).

Résumé

Les matériaux de type graphène suscitent depuis une dizaine d'années un grand engouement de la part de la communauté scientifique en raison de leurs propriétés remarquables. Les mousses de graphène, notamment, offrent la restitution d'une partie des propriétés du graphène combinée à une surface accessible élevée, et sont particulièrement intéressantes dans certains domaines d'application tels que l'énergie. Ce travail de thèse s'attache à l'étude de l'élaboration de mousses graphéniques par voie solvothermale, une méthode originale qui consiste en une réaction solvothermale entre un alcool et du sodium métallique, suivie par un traitement thermique. L'étude des produits issus de la réaction solvothermale ainsi que de la pyrolyse sous azote a été menée à l'aide de techniques de caractérisation complémentaires et multi-échelles : des mécanismes de formation du composé solvothermal ainsi que des mousses graphéniques ont pu être proposés. Les conditions optimales de pyrolyse ont également été déterminées, et permettent l'obtention d'une mousse de graphène possédant une grande qualité structurale et une surface accessible élevée. Par ailleurs, plusieurs traitements post-élaboration ont été mis en place : un recuit sous vide, en particulier, améliore sensiblement la qualité structurale et la pureté des échantillons. Enfin, l'étude de la modification des propriétés physico-chimiques des mousses à travers la chimie de l'intercalation des matériaux carbonés a été effectuée. Des films de graphène ont pu être préparés à partir des mousses intercalées et leurs propriétés électriques ont été évaluées.

Mots-clés : mousses de graphène, solvothermal, traitement thermique, caractérisation, traitement post-synthèse, intercalation.

Abstract

Graphene-based materials have attracted a great interest these last years, due to their outstanding properties. In particular, graphene foams offer a part of the properties of graphene, combined with a high surface area: they show great potentiality in some application domains such as energy. This thesis work is focused on the elaboration of graphene foams by a solvothermal-based process, an original method involving a solvothermal reaction between an alcohol and sodium, followed by a thermal treatment. The study of the compounds produced by the solvothermal reaction and the pyrolysis under a nitrogen flow was lead through multi-scale and complementary characterization techniques: mechanisms of formation of the solvothermal compound and graphenic foams have been proposed. The optimal conditions of pyrolysis were also determined, and provide the obtaining of graphene foams with a high structural quality and a large specific surface area. Furthermore, some types of post-elaboration treatments were carried out: notably, a vacuum annealing significantly improves the structural quality and the purity of the samples. Lastly, the modification of the physico-chemical properties of the foams through the chemistry of carbon materials intercalation has been studied. Graphene films were prepared from the intercalated foams and their electrical properties were evaluated.

Keywords : graphene foams, solvothermal, thermal treatment, characterization, post-synthesis treatment, intercalation.