



**HAL**  
open science

# Étude sur le carbone : de la combustion au remplissage des cavités latérales de nanotubes aplatis

Emmanuel Picheau

► **To cite this version:**

Emmanuel Picheau. Étude sur le carbone : de la combustion au remplissage des cavités latérales de nanotubes aplatis. Autre. Université de Bordeaux, 2020. Français. NNT : 2020BORD0148 . tel-03198788

**HAL Id: tel-03198788**

**<https://theses.hal.science/tel-03198788v1>**

Submitted on 15 Apr 2021

**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.

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE  
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ : Chimie physique

Par Emmanuel PICHEAU

**Étude sur le carbone : de la combustion au remplissage  
des cavités latérales de nanotubes aplatis**

Sous la direction de : Alain PENICAUD

Soutenue le 16 Octobre 2020

Membres du jury :

Mme ZAKRI, Cécile	Professeure - Université de Bordeaux	Présidente
M. PHAM-HUU, Cuong	Directeur de Recherche - CNRS	Rapporteur
M. SAN MIGUEL, Alfonso	Professeur - Université Lyon 1	Rapporteur
Mme MENARD-MOYON, Cecilia	Chargée de Recherche - CNRS	Examinatrice
Mme BENDIAB, Nedjma	Maîtresse de conférences - Université Grenoble Alpes	Examinatrice
M. PENICAUD, Alain	Directeur de Recherche - CNRS	Directeur de thèse

## **Étude sur le carbone : de la combustion au remplissage des cavités de nanotubes aplatis**

Au-delà d'un certain diamètre, les nanotubes de carbone s'aplatissent sous la forme de nanorubans de graphène multicouches, bordés par deux cavités longitudinales. Le remplissage de ces cavités par des espèces judicieusement choisies doit permettre d'atteindre des propriétés intéressantes, notamment électroniques et magnétiques. L'objectif initial de ces travaux de thèse consiste en l'obtention expérimentale de nanotubes de carbone aplatis à partir d'échantillon commerciaux de nanotubes de carbone multi parois (MWCNTs). Ce travail expérimental nous a amené à nous intéresser également à la cinétique de combustion du carbone et à la spectroscopie Raman de nanotubes de carbone aplatis. Ces travaux sont présentés sous la forme de cinq chapitres volontairement indépendants, chacun débutant par une analyse de la littérature ayant pour ambition de permettre la compréhension des travaux effectués et des résultats obtenus. Après un chapitre introductif présentant les matériaux carbonés (contexte général de la thèse), un second chapitre traite de la combustion du carbone. Il présente notamment une méthode thermogravimétrique permettant l'obtention rapide et précise de données cinétiques. Le troisième chapitre traite de l'obtention de nanotubes aplatis par extraction de MWCNTs en solution et le suivant aborde la caractérisation de nanotubes aplatis isolés sur une surface, par spectroscopie Raman. Il y est notamment montré que le changement de courbure présent au niveau des cavités provoque l'apparition d'une bande usuellement associée à des défauts, bouleversant la vision classique pour les chimistes de la définition de défauts de structure. Le cinquième chapitre aborde enfin les tentatives préliminaires de remplissage des bords des objets.

**Mots clés :** Matériaux carbonés, Nanotubes de carbone aplatis, Cinétique de combustion, Spectroscopie Raman, Remplissage de nanotubes.

---

## **Study on carbon : from combustion to filling of flattened nanotube lateral cavities**

Beyond a certain diameter, carbon nanotubes collapse. The resulting flattened tubes take the form of multilayer graphene nanoribbons, bordered by two longitudinal cavities. Filling those cavities with carefully chosen species should allow to achieve interesting properties, in particular electronic and magnetic. The primary objective of this work is to obtain flattened carbon nanotubes from commercial multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) samples. This experimental work has led us to also focus on the kinetics of carbon combustion and the Raman spectroscopy of flattened carbon nanotubes. This thesis manuscript is presented in the form of five independent chapters. Each of them starts with a literature review, to provide an understanding of the work carried out and the results obtained. The first chapter gives a general presentation of carbonaceous material, the global topic of this thesis. The second chapter deals with the combustion of carbon and its kinetics. It presents a thermogravimetric method which allows obtaining rapid and precise kinetic data. The third chapter, deals with obtaining flattened nanotubes by MWCNTs extraction in solution. The next one present the Raman spectroscopy study of isolated flattened nanotubes on a surface. It is shown that the curvature changes near the cavities induce the appearance of a band usually associated with defects. Originating instead from the structure itself, this result questions the classic view of structural defect from a chemist point of view. The last chapter finally discusses preliminary attempts to fill the edges of flattened carbon nanotubes.

**Keywords :** Carbon materials, Flattened carbon nanotubes, Combustion kinetics, Raman spectroscopy, Nanotube filling.

---

**Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP)  
CNRS UMR-5031, Université de Bordeaux  
115 Avenue du Dr. Albert Schweitzer, 33600 Pessac**





A ma famille



## Remerciements

Ces travaux ont été réalisés au Centre de Recherche Paul Pascal dans lequel j'ai travaillé trois ans. J'y ai passé d'excellents moments, extrêmement enrichissants aussi bien scientifiquement qu'humainement et il me faut remercier un grand nombre de personnes qui par leurs aides, leurs conseils ou leurs présences ont rendu ces travaux possibles, plus simples ou simplement plus agréables.

Il me faut d'abord remercier l'Agence National de Recherche d'avoir financé ces travaux et le CNRS d'avoir permis leurs réalisations. Je souhaite continuer en adressant mes plus chaleureux remerciements à l'ensemble des membres de mon jury, Messieurs Alfonso San Miguel et Cuong Pham-Huu d'avoir accepté d'évaluer mes travaux en qualités de rapporteurs et à Mesdames Cécile Zakri, Cécilia Menard-Moyon et Nedjma Bendiab de les avoir évalués en qualité d'examinatrices. Les discussions que nous avons eues avant, durant et après la soutenance ont été extrêmement enrichissantes. Merci pour votre implication, votre bienveillance ainsi que votre déplacement jusqu'à Bordeaux malgré un contexte sanitaire compliqué.

Je souhaite ensuite adresser un immense merci à Alain Pénicaud qui a dirigé ma thèse. Merci premièrement de m'avoir choisi comme étudiant pour réaliser ces travaux. La grande confiance que tu m'as accordée dès le début et qui a perduré durant ces trois années a été une très grande source de motivation pour moi. La grande liberté que j'ai eu m'a permis de beaucoup m'amuser sur des sujets parfois assez éloignés de ce que j'étais censé faire, grâce auxquels j'ai énormément appris ! Merci ensuite pour la très grande disponibilité que tu m'as accordée malgré un emploi du temps bien chargé ! Tu as toujours pris le temps de m'écouter et de me conseiller sur des questions scientifiques, administratives ou d'ordres plus générales, et je mesure la chance que cela représente ; Merci pour ça ! Merci également de m'avoir encouragé à me déplacer dans d'autres laboratoires pour faire des manips, ou en conférence pour présenter mes travaux ! J'ai énormément appris grâce à toi durant ces trois ans et je t'en suis extrêmement reconnaissant. Last but not the least, merci enfin pour ta bonne humeur et ton enthousiasme contagieux ! Il paraît que dans une thèse, surtout vers la fin, il y a toujours quelques tensions entre un thésard et son étudiant. Voilà peut-être un des « classique de thèse » que je n'aurais pas connu du tout et qui me fait me sentir privilégié ! Merci infiniment pour tout !

Parmi les personnes qui ont contribué à la bonne réussite de mes travaux et de mon apprentissage il y en a une autre qui détient incontestablement une place privilégiée. Ferdinand... Un immense merci pour ces trois années que l'on a passées ensemble ! Si pour un doctorant travailler au côté d'un post-doc est une très grande chance, j'ai de mon côté eu une chance inouïe (et l'honneur) d'avoir eu un mentor comme toi ! J'ai appris à tes côtés bien plus que tu ne l'imagines ! Merci pour tes leçons de chimie, pour ton temps (je t'en ai fait perdre beaucoup, il faut le reconnaître !), pour ta patience (désolé de revenir sans cesse avec toujours les mêmes questions, à longueur de temps...) pour tes conseils toujours éclairés et pour ta sympathie ! J'ai adoré apprendre à tes côtés, nos discussions et, quoique trop peu nombreuses, nos « crazy (Friday afternoon) experiments ». Je te souhaite le meilleur pour la suite et j'espère que l'on aura encore de nombreuses occasions de travailler ensemble ! Thank you so much my friend !

Merci ensuite à tous les collaborateurs du projet EdgeFiller. Merci à Chris Ewels, porteur du projet, pour son accueil chaleureux au sein du projet, sa très grande gentillesse et ses conseils ! Merci à Anthony pour sa gentillesse et son travail (et quel travail !) ; bon courage pour la dernière ligne droite, mate, che si sta per essere magistrale ! Toujours à Nantes, merci à Maxime Bayle, Jean-Yves Mevellec, Bernard Humbert, Jean-Luc Duvail et l'équipe PMN en général pour leur implication, leur sympathie et leur générosité ! Merci aux Toulousains également : Un grand merci à Marc Monthieux pour son accueil au sein du projet, sa sympathie et son travail, à Pascal Puech pour toute l'aide qu'il m'a apporté si généreusement et tous les conseils, et à Abraao pour sa sympathie et son travail si impressionnant ! Merci également à Laure Noé, Sébastien Joulié et Aurélien Masseboeuf pour les jolies images TEM. J'ai adoré travailler avec vous tous. Vous m'avez accueilli à plusieurs reprises dans vos labos avec beaucoup de gentillesse et de générosité ! Cette collaboration, outre le fait qu'elle m'a permis de rencontrer beaucoup de grands scientifiques, a été très enrichissante pour moi sur de nombreux aspects et j'espère avoir la chance de pouvoir travailler avec bon nombre d'entre vous à l'avenir.

Merci aussi à Cécile Zakri, directrice du CRPP, de m'avoir permis d'y travailler pendant trois ans (et même un peu plus). Sa gestion remarquable du laboratoire, tourné vers l'humain, en fait un endroit où il fait bon vivre et où j'ai adoré travailler. Merci notamment de rendre la vie des non-permanents plus facile au quotidien ! Merci également à l'ensemble des chercheurs du groupe NTG, Philippe Poulin, Jinkai Yuan, Cristèle Jaillet-Bartholome, Brigitte Delord pour leur gentillesse et leurs conseils, et particulièrement à Alain Derré pour tous ses conseils et sa patience avec moi ! J'ai appris beaucoup de choses grâce à toi, merci ! Merci aussi infiniment à Will, l'ingénieur de l'équipe, sans qui la plupart des manips de l'équipe ne seraient pas réalisables ! Merci aussi pour sa bonne humeur et ses blagues (la chimie itinérante n'aurait pas la même saveur sans toi !). Merci aussi aux étudiants de l'équipe, Katerina qui m'a accueilli dès le premier jour (et m'a donné beaucoup de très bons conseils !), Fernando, Marco, Marie, Julien (maître des explosions incongrues, l'ICL apprendra « l'esprit » du meilleur élément !) ; Sara(h) (continuez à vous amuser avec vos d33 et vos éléphants), Junjin, (bon courage à vous trois pour vos fins de thèse), Xiaoyang, Joao, Romain Dailleau... La très bonne ambiance et l'esprit d'entraide de l'équipe NTG vont me manquer. Bonne continuation à tous !

Je tiens ensuite à adresser mes plus chaleureux remerciements aux « services communs » du CRPP. Merci à toute l'équipe de la direction et en particulier à Corinne et Caroline pour toute leur aide, aux filles de la gestion toujours souriantes et efficaces, à tous les membres du service info (Sandrine, Jean-Luc et Julien que j'ai souvent embêté avec mes questions et mention spéciale pour Philippe qui m'a accompagné pour la mise en place de la soutenance, merci à tous !), et à Frédo, Xavier et Mbolo de la cellule chimie. Merci ensuite à Lionel et Stéphane côté bâtiment, à Manu et Philippe de l'atelier mécanique, à l'équipe technique de choc du CRPP, Ahmed (AKA MacGyver, capable de tout réparer), Hassan (grand Manitou des AFM), Éric (qui connaît le labo par cœur et détient toujours une solution), Isabelle pour la microscopie, Lionel pour l'optique (le Raman !), Philippe Merzeau et encore une fois Will et Frédo. Vous ne m'avez pas seulement dépanné au quotidien sur les manips, vous m'avez aussi tous énormément appris ! Merci enfin à Nadine pour sa gentillesse et son aide et à Nathalie à l'accueil pour sa bonne humeur quotidienne, son humour teinté d'un brin de folie et son aide constante.

Je me dois encore de remercier un certain nombre de personnes qui m'ont apporté de l'aide et du soutien technique ou scientifique durant ces trois ans. Je pense en particulier à Carlos Drummond pour ses conseils avisés et ses encouragements, à Julia HOF (je ne me tromperai plus, promis !) pour ses conseils et sa sympathie, à mon comité de suivi de thèse composé de Lionel Hirsch et Éric Anglaret pour leurs conseils (et merci Éric pour ton accueil à Montpellier, l'invitation pour le séminaire, ta sympathie et le travail qu'il nous reste à faire), à Thomas Beneyton, Mathias Girault et Jean-Christophe Baret pour mes essais de photolithographie, à A. Hirsch, F. Hauk et M. Schirowski de m'avoir accueillis et permis de travailler une semaine à la Friedrich-Alexander-Universität à Erlangen, à Y. Soudais, E. Hillard, C. Pham-Huu, S. Reich et L.G. Cançado pour leurs avis concernant des articles que j'ai écrit, à Dmitry Rybkovskiy et Barbara Daffos pour leur collaboration, à Sarah Bragas pour tout son travail et son sérieux durant son stage avec moi, à Etienne Gauffres pour une discussion très intéressante que nous avons eu et qui m'a fait énormément avancé, et à bien d'autres (Philippe Cluzeau, Joanna Giermanska, Sébastien Gounel, Eric Grelet, Manue Hamon, Frédéric Nallet, Mathieu Rouzieres, Angel Marti, Pascale Launois, Gérard Vignoles, Cécilia de Carvalho Castro, Nicolas Izard, Juan Vilatela, ...). Pour certains d'entre vous nous n'avons eu certes qu'une discussion de quelques dizaines de minutes, mais qui m'a apporté beaucoup et m'a parfois impacté plus qu'ils ne l'imaginent.

Je souhaite également remercier les personnes avec qui j'ai passé une partie au moins de ces trois années et dont la plupart sont aujourd'hui mes amis. Merci aux « first year PhD students » d'il y a quatre ans, Etienne (Dr Pepper), Simone, Rajam, Maeva et Lachlan, avec qui l'aventure ne fut pas toujours que scientifique. Je garderais des souvenirs mémorables des soirées passées ensemble. Merci à mes co-bureaux, Antoine, Margot, Tong, Quentin (« il y a pot » !), Florian (prochain nom sur la porte !!) et Ranjeet pour la bonne ambiance et le soutien. Merci enfin à tous les autres que je n'ai pas encore cité (et pardon pour ceux que je vais oublier ici...), grâce à qui je me suis senti bien et avec qui j'ai bien rigolé (et partagé scientifiquement !), Raj, Armand, MC, Romain P, Frédéric, David, Romain D, Sylvain, Valentine, Ara, Alé, Flavià, Hanna, Petra, Laura, Cian, PE, Hongwei, Sharvina, Ludmilla, Claire, Andréa, ... Bon courage à ceux qui n'ont pas encore soutenu et à la prochaine ! Merci aussi à tous mes amis d'enfance, notamment les Bouronnais !

Merci également à tous les membres de ma famille qui me supportent et me soutiennent inconditionnellement depuis toujours. Mention spéciale à ma grande sœur Laetitia qui depuis déjà bien longtemps relit mes travaux scolaires/académiques et qui aura relu trois chapitres de ce manuscrit (compensant mes lacunes orthographiques...). Merci également à mon père d'avoir également relu un chapitre, et de m'avoir transmis son goût prononcé pour les sciences.

Je souhaite enfin adresser un immense et tendre merci à Jiayi, avec qui je partage ma vie depuis déjà quatre ans (et qui a aussi relu un chapitre de ce manuscrit, et de nombreux e-mails !). Merci de me supporter depuis tout ce temps, merci pour ta présence et ton soutien, notamment durant les derniers mois qui furent parfois éprouvants !



## Table des matières

<b>Liste des abréviations</b>	<b><i>i</i></b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I – Présentation des (nano)matériaux carbonés</b>	<b>7</b>
<b>I.1 Carbone, de l'atome aux matériaux</b>	<b>8</b>
I.1.1 L'atome	8
I.1.1.1 Généralités	8
I.1.1.2 Hybridation et liaisons carbone-carbone	8
I.1.2 Formes cristallines : les variétés allotropiques	10
I.1.2.1 Les diamants	10
I.1.2.2 Les graphites	11
I.1.3 Carbones amorphes et autres matériaux carbonés	13
I.1.3.1 Les carbones amorphes	14
I.1.3.1.1 Les noirs de carbone	14
I.1.3.1.2 Autres résidus de carbonisation et de fossilisation	15
I.1.3.2 Le carbone vitreux	16
I.1.3.3 Les composites C/C et les fibres de carbone	16
I.1.4 Conclusion sur les matériaux carbonés	17
<b>I.2 Les nanomatériaux carbonés</b>	<b>19</b>
I.2.1 Ouverture sur le monde du nano	19
I.2.2 Fullerènes	20
I.2.3 Graphène	22
I.2.3.1 Découverte et description	22
I.2.3.2 Méthodes d'obtention	23
I.2.3.3 Le matériau miracle ?	24
I.2.4 Nanotubes de carbone	25
I.2.4.1 Un peu d'histoire	25
I.2.4.2 Description	25
I.2.4.3 Synthèse, propriétés et applications potentielles	27
I.2.5 Autres nano carbones	28
<b>I.3 Conclusion</b>	<b>30</b>
<b>I.4 Références</b>	<b>32</b>
<b>Chapitre II - Cinétique de combustion du carbone</b>	<b>41</b>
<b>II.1 État de l'art</b>	<b>41</b>
II.1.1 Introduction	41
II.1.2 Réaction catalysée	42
II.1.3 Abondance de la littérature, intérêt industriel et scientifique	42
II.1.4 Aspect thermodynamique	44
II.1.5 Modèles de réaction et limites physiques	46
II.1.5.1 Mécanisme général	46
II.1.5.2 Modèle de Langmuir-Hinshelwood	47
II.1.5.3 Modèle de Walker	48
II.1.6 Mécanisme de réaction	50
II.1.7 Mesures cinétiques	54
<b>II.2 Méthodes expérimentales</b>	<b>57</b>
II.2.1 Les carbones étudiés	57
II.2.2 L'analyse thermogravimétrique	58
II.2.3 Méthode des isothermes successives (SIS)	60
II.2.4 Modèle des sphères rétrécissantes et extraction des paramètres cinétiques	61
II.2.5 Validité du modèle et reproductibilité des mesures	62
II.2.6 Corrélations TG-GC-MS	64

<b>II.3</b>	<b>Résultats expérimentaux</b>	<b>66</b>
II.3.1	Diagrammes d'Arrhenius et énergies d'activation apparentes	66
II.3.1.1	Cas 1 – $E_a$ LT > $E_a$ HT	66
II.3.1.2	Cas 2 – $E_a$ LT < $E_a$ HT	67
II.3.2	Variation de la pression partielle et ordres apparents de réaction	70
II.3.3	Corrélation TG-GC-MS	72
<b>II.4</b>	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>76</b>
<b>II.5</b>	<b>Références</b>	<b>79</b>
<b>Chapitre III – Obtention de nanotubes aplatis par extraction de nanotubes multi parois en solution</b>		<b>89</b>
<b>III.1</b>	<b>Etat de l'art</b>	<b>89</b>
III.1.1	Introduction	89
III.1.2	Diamètre critique d'aplatissement	90
III.1.2.1	Aspects théoriques	90
III.1.2.2	Aspect expérimental	92
III.1.3	Obtention de nanotubes de carbone aplatis	93
III.1.3.1	Synthèses directes de tubes larges	94
III.1.3.2	Synthèses de tubes larges par templating	94
III.1.3.3	Obtention de FNTs par extraction des parois de MWCNTs	94
III.1.4	Torsades, propriétés et applications	97
III.1.4.1	Origine des torsades	97
III.1.4.2	Propriétés et applications	98
<b>III.2</b>	<b>Méthodes et résultats expérimentaux</b>	<b>100</b>
III.2.1	Ouverture des tubes par oxydation thermique	101
III.2.1.1	Méthode des quasi-isothermes	101
III.2.1.2	Mesure quasi-isotherme des MWCNTs	102
III.2.2	Extraction des parois	107
III.2.2.1	Méthodes	107
III.2.2.1.1	Ultra sonication	108
III.2.2.1.2	Centrifugation	109
III.2.2.1.3	Microscopie électronique à transmission	110
III.2.2.2	Résultats	112
III.2.2.2.1	Système eau/surfactant	112
III.2.2.2.2	Sonication dans des solvants organiques	119
III.2.3	Tentative d'extraction par dissolution réductrice	122
III.2.3.1	Sel de potassium	122
III.2.3.2	Résultat de la dissolution	125
<b>III.3</b>	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>127</b>
<b>III.4</b>	<b>Références</b>	<b>129</b>
<b>Chapitre IV – Spectroscopie Raman de nanotubes de carbone aplatis</b>		<b>139</b>
<b>IV.1</b>	<b>État de l'art</b>	<b>139</b>
IV.1.1	Introduction à la diffusion Raman	139
IV.1.2	Electrons, phonons et couplage électron-phonon dans le graphène	141
IV.1.2.1	Phonons	141
IV.1.2.2	Structure électronique	143
IV.1.2.3	Couplage électron-phonon et spectroscopie Raman	144
IV.1.3	Cas des nanotubes de carbone	144
IV.1.4	Processus d'ordre deux et double résonance	146
IV.1.4.1	Bandes 2D	147
IV.1.4.2	Bandes activées par des défauts	148
IV.1.4.3	Autres modes	149
IV.1.5	Informations sur les défauts et les bords par les bandes activées par les défauts	150

## Table des matières

IV.1.5.1 Défauts	150
IV.1.5.2 Bords de graphène	151
IV.1.5.3 Plis de graphène	153
IV.1.6 Spectres Raman de nanotubes de carbone aplatis	153
<b>IV.2 Méthodes Expérimentales</b>	<b>156</b>
IV.2.1 Microscopie à force atomique (AFM)	156
IV.2.1.1 Appareillage	157
IV.2.1.2 Fonctionnement en mode Tapping	159
IV.2.2 Spectroscopie Raman	160
IV.2.2.1 Spectromètre micro Raman	160
IV.2.2.2 Cartographie Raman	161
IV.2.3 Corrélation AFM-Raman	162
IV.2.4 Mesures polarisées	165
<b>IV.3 Résultats Expérimentaux</b>	<b>167</b>
IV.3.1 Comparaison des spectres FTs / CTs	167
IV.3.2 Variation de la longueur d'onde	170
IV.3.3 Influence de l'orientation de l'objet par rapport à la direction de polarisation du laser	172
IV.3.4 Origine de la bande D	175
IV.3.5 Simulations	177
IV.3.6 Nanotube torsadé	179
<b>IV.4 Conclusions et perspectives</b>	<b>180</b>
<b>IV.5 Références</b>	<b>182</b>
<b>Chapitre V – Tentatives préliminaires de remplissage des cavités de nanotubes de carbone aplatis</b>	<b>191</b>
<b>V.1 État de l'art</b>	<b>191</b>
V.1.1 Introduction	191
V.1.2 Contexte et intérêts	191
V.1.2.1 Bientôt 30 ans de recherches	191
V.1.2.2 Nouveaux paradigmes et champs des possibles	193
V.1.3 Remplissage de nanotubes de carbones	195
V.1.3.1 Remplissage in situ	196
V.1.3.2 Remplissage ex-situ	196
V.1.3.2.1 Remplissage en voie liquide	197
V.1.3.2.2 Remplissage en voie gazeuse	197
V.1.4 Remplissage des cavités de nanotubes de carbone aplatis	199
V.1.5 Stratégies proposées dans le projet Edgefiller	200
<b>V.2 Méthodes et résultats expérimentaux</b>	<b>203</b>
V.2.1 Tentatives de remplissage en voie liquide	204
V.2.2 Tentatives de remplissage en voie gazeuse sur grilles	206
V.2.2.1 Protocole	206
V.2.2.2 Résultats	207
V.2.3 Tentative de remplissage en voie gazeuse sur poudre	210
V.2.3.1 Obtention de poudres à partir de solutions contenant des nanotubes de carbone aplatis	210
V.2.3.1.1 Scale-up	210
V.2.3.1.2 Moyen d'éliminer le tensio-actif	213
V.2.3.1.3 Lyophilisation	215
V.2.3.2 Résultats	215
<b>V.3 Conclusion</b>	<b>222</b>
<b>V.4 Références</b>	<b>223</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>229</b>
<b>Annexes</b>	<b>233</b>



## Liste des abréviations

0D / 1D / 2D / 3D	0, 1, 2 ou 3 dimensions(s)
Å	Angström
AFM	Microscope à force atomique
ASA	Surface active
ATG	Analyse thermogravimétrique
BLF	Flux de balance
BN	Nitride de Bore
CB	Noir de carbone
CCVD	Dépôt chimique en phase vapeur catalysé
CEMES	Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales
CRPP	Centre de Recherche Paul Pascal
CT(s)	Tube(s) cylindrique(s)
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
CVI	Infiltration chimique en phase vapeur
DCE	Dichloroéthane
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DGU	Ultracentrifugation à gradient de densité
DMF	N,N-Diméthylformamide
DR	Double résonance
DRX / XRD	Diffraction des rayons X
DWCNT(s)	Nanotube(s) de carbon double parois
Ea	Énergie d'activation
ED	Diffraction électronique
FAU	Université Friedrich-Alexander
FCCVD	Dépôt chimique en phase vapeur avec catalyseur flottant
FET	Transistor à effet de champs
FWHM	Largeur à mi-hauteur
GC	Chromatographie en phase gazeuse
GIC(s)	Composé(s) d'intercalation du graphite

## Liste des abréviations

---

GNR(s)	Nanoruban(s) de graphène
HOPG	Graphite pyrolytique hautement orienté
HRTEM / TEMHR	Microscopie électronique en transmission à haute résolution
HT	Haute(s) température(s)
ICTAC	Confédération Internationale pour l'Analyse Thermique et la Calorimétrie
IMN	Institut des Matériaux de Nantes
IR	Infrarouge
iTA	(Onde) Acoustique transverse dans le plan
iTO	(Onde) Optique transverse dans le plan
ITO	Oxyde d'indium-étain
LA	(Onde) Acoustique longitudinale
LO	(Onde) Optique longitudinale
LT	Basse(s) température(s)
MET / TEM	Microscopie électronique en transmission
MS	Spectroscopie de masse
MSF	Flux de masse
MWCNT(s)	Nanotube(s) de carbone multiparois
NEMS	Nanosystème(s) électromécanique(s)
NMP	N-méthyl-2-pyrrolidone
NTC(s)	Nanotube(s) de carbone
NTG	Nanotubes et graphène (équipe du CRPP)
OA	Orbitale atomique
OM	Orbitale moléculaire
oTA	(Onde) Acoustique transverse hors plan
oTO	(Onde) Optique transverse hors plan
PMN	Physique des Matériaux et Nanostructures (équipe de l'IMN)
PO <sub>2</sub> / P(O <sub>2</sub> )	Pression partielle d'oxygène
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
RBM(s)	Mode(s) de respiration radial (radiaux)
réf.	Référence(s)
RSA	Surface réactive

SEM MEB	Microscopie électronique à balayage
SIS	Programme des isothermes successives
STEM	Microscopie électronique en transmission à balayage
STM	Microscope à effet tunnel
SWCNT(s)	Nanotube(s) de carbone monoparoi
TCNQ	Tétracyanoquinodiméthane
THF	Tétrahydrofurane
TPD	Désorption programmée en température
TTF	Tétrathiofulvalène
XPS	Spectrométrie photoélectronique X
ZB	Zone de Brillouin



## Introduction générale

Le carbone est un atome qui a la capacité de former, seul, un grand nombre de matériaux différents. Nombre de ces matériaux, naturels ou synthétiques, ont largement accompagnés l'humanité dans son histoire. De la confection d'outils depuis l'âge de Bronze, rendue possible grâce à la combustion de matériaux carbonés livrant une atmosphère réductrice, jusqu'au retour des premiers Hommes depuis l'espace, grâce aux boucliers thermiques carbone-carbone, en passant par la combustion du charbon et les révolutions industrielles associées, les exemples ne manquent pas. Avec les défis auxquels doit aujourd'hui faire face l'humanité, notamment en ce qui concerne le réchauffement climatique et ses conséquences dramatiques, il semble que l'ère de l'énergie très peu chère et quasi infinie (à l'échelle d'une vie uniquement) provenant de matières carbonées soit révolue (cela est du moins plus que souhaitable). L'ère des matériaux carbonés est pourtant elle, loin de l'être et n'en est peut-être même qu'à ses balbutiements. Les découvertes récentes, entamées il y a 35 ans, de nouvelles formes de matériaux carbonés de tailles nanométriques, ouvrent de nouvelles perspectives très prometteuses. Nous nous intéresserons à certains aspects de certains d'entre eux dans la suite de ce manuscrit.

Ces travaux de thèses ont été effectués au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), sous la direction d'Alain Pénicaud. Ils s'inscrivent dans le projet ANR Edgefiller, regroupant trois laboratoires du CNRS : l'institut des matériaux Jean Rouxel (IMN - Nantes) impliquant la responsabilité de Christopher Ewels (porteur du projet) et l'encadrement de la thèse d'Anthony Impellizzeri (simulations), le Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES – Toulouse) impliquant la responsabilité de Marc Monthieux et l'encadrement des travaux postdoctoraux d'Abraao Cefas Torres-Dias (dispositifs), et le CRPP impliquant la responsabilité d'Alain Pénicaud, encadrant de cette thèse. L'objectif du projet Edgefiller consiste en l'exploration du remplissage des cavités de nanotubes de carbone aplatis.

Au-delà d'un certain diamètre (5,1nm) un nanotube monoparoi n'est plus stable sous forme cylindrique et s'aplati spontanément. Le nanotube aplati se présente alors comme un ruban de graphène bi-couche, présentant deux cavités longitudinales à ses extrémités (continuité du graphène suivant la circonférence du tube). Il est prédit que le remplissage des

cavités par des petites molécules (taille des cavités  $\sim 0,8\text{nm}$ ) permette d'induire des modifications de propriétés intéressantes de l'objet (notamment électroniques et magnétiques). L'implication principale du CRPP dans le projet consiste en l'obtention expérimentale de nanotubes de carbone aplatis, par extraction des tubes internes de nanotubes multiparois (MWCNTs), laissant des tubes suffisamment larges et possédant un nombre de parois suffisamment faible pour qu'ils s'aplatissent spontanément. Ce travail expérimental nous a amené à nous intéresser également à la cinétique de combustion du carbone et à la spectroscopie Raman de nanotubes de carbone aplatis.

Ces travaux sont présentés dans la suite sous la forme de cinq chapitres relativement indépendants. Chaque chapitre débute par une analyse de la littérature ayant pour ambition de permettre la compréhension des travaux effectués et des résultats obtenus, par des scientifiques non experts du sujet qu'ils traitent. Le premier chapitre, lui purement bibliographique, permet d'appréhender la diversité des matériaux carbonés connus à ce jour. Le second chapitre porte sur la cinétique de combustion de matériaux carbonés. Il présente notamment une méthode thermogravimétrique permettant l'obtention rapide et précise de données cinétiques, développée durant ces travaux. Le troisième chapitre traite de l'obtention de nanotubes aplatis par extraction de MWCNTs en solution par des procédés physico-chimiques, suivant un protocole de la littérature. Le quatrième chapitre aborde la caractérisation de nanotubes de carbone aplatis isolés sur une surface, par spectroscopie Raman. Il est notamment montré que la courbure présente au niveau des cavités provoque l'apparition d'une bande D intense et fine, bouleversant la vision classique pour les chimistes, d'une bande D associée à des défauts de structure. Le cinquième chapitre aborde enfin des résultats associés aux tentatives très préliminaires de remplissage des bords des objets.





# Chapitre I – Présentation des (nano)matériaux carbonés

<b>Chapitre I – Présentation des (nano)matériaux carbonés</b>	<b>7</b>
<b>I.1 Carbone, de l'atome aux matériaux</b>	<b>8</b>
I.1.1 L'atome	8
I.1.1.1 Généralités	8
I.1.1.2 Hybridation et liaisons carbone-carbone	8
I.1.2 Formes cristallines : les variétés allotropiques	10
I.1.2.1 Les diamants	10
I.1.2.2 Les graphites	11
I.1.3 Carbones amorphes et autres matériaux carbonés	13
I.1.3.1 Les carbones amorphes	14
I.1.3.1.1 Les noirs de carbone	14
I.1.3.1.2 Autres résidus de carbonisation et de fossilisation	15
I.1.3.2 Le carbone vitreux	16
I.1.3.3 Les composites C/C et les fibres de carbone	16
I.1.4 Conclusion sur les matériaux carbonés	17
<b>I.2 Les nanomatériaux carbonés</b>	<b>19</b>
I.2.1 Ouverture sur le monde du nano	19
I.2.2 Fullerènes	20
I.2.3 Graphène	22
I.2.3.1 Découverte et description	22
I.2.3.2 Méthodes d'obtention	23
I.2.3.3 Le matériau miracle ?	24
I.2.4 Nanotubes de carbone	25
I.2.4.1 Un peu d'histoire	25
I.2.4.2 Description	25
I.2.4.3 Synthèse, propriétés et applications potentielles	27
I.2.5 Autres nano carbones	28
<b>I.3 Conclusion</b>	<b>30</b>
<b>I.4 Références</b>	<b>32</b>



## Chapitre I – Présentation des (nano)matériaux carbonés

Du point de vue de l'humanité, l'atome de carbone est probablement l'un des plus remarquables à bien des égards. Outre le fait qu'il soit au centre de toute forme de vie connue, il a été utile à grand nombre d'avancées techniques et technologiques.<sup>1,2</sup> Depuis la découverte du feu et encore aujourd'hui, le carbone (plus précisément sa combustion) représente la première source d'énergie.<sup>3</sup> Bien que lourd de conséquences et urgent à traiter, ce fait n'est devenu problématique pour l'homme, ses colocataires terrestres vivants (hors plantes) et son environnement, que depuis très récemment à l'échelle humaine.<sup>4</sup> La transmission des savoirs a également su jouir de l'élément carbone, depuis les artistes préhistoriques jusqu'à nos cartouches de toner modernes, en passant par une multitude de formulations d'encres utilisées par de nombreuses civilisations.<sup>5,6</sup> On peut citer à titre d'exemple l'encre utilisée pour l'imprimante de Gutenberg. Si en métallurgie le carbone est utilisé pour la formation d'alliages comme l'acier, il a également permis la nucléation de l'âge de bronze, grâce à l'atmosphère réductrice offerte par sa combustion utilisée comme source de chaleur. Cela a aussi permis l'obtention de nombreux métaux par réduction à partir de minerais, dont le fer.<sup>6</sup> A l'instar de l'invention de la poudre à canon ou des révolutions industrielles, de grands bouleversements (en matière d'énergie, de matériaux, etc.) tiennent en partie leurs forces motrices de l'exploitation de matières carbonées.<sup>7</sup> Récemment l'électronique, l'informatique et toutes les avancées que cela englobe, se sont au contraire développées autour d'un autre élément : le silicium. Ironiquement, les nouvelles formes de matériaux carbonés, dont les premières découvertes remontent à 35 ans, sont pressenties comme de sérieux candidats pour construire une électronique nouvelle, qui permettrait de contourner les limites physiques prochainement atteintes des composants à base de silicium.<sup>8-12</sup>

Il existe une multitude de matériaux carbonés dont quelques aspects seront présentés ici, certains utiles à la bonne compréhension des chapitres suivants. Certains concepts basiques y sont abordés (de manière volontairement simplifiée) afin d'accompagner le lecteur dans le monde fascinant des matériaux carbonés. Loin d'être exhaustif et complet, il ne traite que de matériaux solides, constitués en très grande majorité ou uniquement de carbone. Il se divise en deux sections, parfois arbitrairement distincts : les matériaux carbonés et les nanomatériaux carbonés.

## I.1 Carbone, de l'atome aux matériaux

### I.1.1 L'atome

#### I.1.1.1 Généralités

Formé dans le cœur des étoiles (le lecteur intéressé pourra aller voir la synthèse triple alpha du carbone),<sup>13</sup> le carbone est le quatrième élément le plus représenté dans l'univers.<sup>14</sup> Pour autant il ne représente que 0,2 % en masse de la planète terre,<sup>6</sup> ce qui n'en fait que le 17<sup>ème</sup> élément le plus abondant.<sup>15</sup> Le carbone est le sixième élément du tableau périodique de Mendeleïev. Il possède ainsi le numéro atomique 6 et est constitué d'un noyau contenant 6 protons et un certain nombre de neutrons, autour duquel 6 électrons sont présents. Il possède trois isotopes naturels (<sup>12</sup>C, <sup>13</sup>C et <sup>14</sup>C), soit 6, 7 ou 8 neutrons qui permettent la cohésion de son noyau par interaction forte avec les protons. La configuration électronique fondamentale du carbone [ $1s^2 2s^2 2p^2$ ] présente deux électrons de cœur (non impliqués dans la réactivité chimique) et quatre électrons de valences, pouvant être impliqués dans les liaisons chimiques. Le carbone est généralement tétravalent, c'est-à-dire qu'il forme quatre liaisons chimiques. Sa configuration électronique fondamentale ne permet cependant pas de prédire cette tétravalence, puisque selon les règles de Klechkowski et d'exclusion de Pauli, l'orbitale atomique (OA) 2s devrait contenir 2 électrons appariés. Selon ce modèle seul les deux électrons des OA 2p devraient former des liaisons. La théorie de l'hybridation permet alors de mieux décrire le carbone et notamment les différentes liaisons carbone-carbone possibles.<sup>6,16</sup>

#### I.1.1.2 Hybridation et liaisons carbone-carbone

La proximité en énergie des OA 2s et 2p permet aux électrons de valence de se répartir en occupant chacun une des quatre OA : s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> et 2p<sub>z</sub>. Le recouvrement de ces OA permet la formation de nouvelles orbitales atomiques, dites hybridées, comme schématisés sur la Figure I- 1 (haut).<sup>17</sup> Premièrement, le recouvrement des quatre OA citées auparavant forme quatre nouvelles OA, identiques, dites sp<sup>3</sup>. Elles sont orientées vers les sommets d'un tétraèdre régulier au centre duquel se situe le noyau atomique. Elles permettent la formation de quatre orbitales moléculaires (OM) de type σ, formant les liaisons simples (Figure I- 1 bas).<sup>a</sup> Ensuite, le recouvrement des OA s, 2p<sub>x</sub> et 2p<sub>y</sub> permet la formation de trois hybrides identiques sp<sup>2</sup>. Les

---

<sup>a</sup> C'est le recouvrement de deux OA (de bonnes symétries !) issues d'atomes différents, qui permet la formation d'OM, formant une liaison chimique (i.e. un partage d'électrons entre deux atomes). Voir Figure I- 1 (bas)

orbitale  $sp^2$  sont coplanaires et orientées à  $120^\circ$  l'une par rapport aux autres. Elles permettent la formation de trois OM de type  $\sigma$  dans le même plan. L'OA  $2p_z$  orthogonale au plan des orbitales  $sp^2$  reste inchangée. Elle peut amener à la formation d'une OM de type  $\pi$  lorsqu'elle est à proximité d'une OA similaire. Une OM de type  $\sigma$  et une OM de type  $\pi$  forment ensemble la liaison double (Figure I- 1 bas). Enfin, le recouvrement de l'OA  $s$  et d'une  $p$ , laissant les deux autres inchangées, amène à la formation de deux OA de type  $sp$ , aux axes colinéaires. L'atome forme alors une liaison simple ( $\sigma$ , impliquant une OA  $sp$  par atome) et une liaison triple colinéaire. La liaison triple est constituée d'une OM de type  $\sigma$  (impliquant une OA  $sp$  par atome) et deux OM  $\pi$  (impliquant deux OA  $p$  par atome). Dans un matériau (ou une molécule) constitué(e) de plusieurs atomes de carbones, le type de liaisons entre les atomes, conditionne entre autres ses propriétés. Dans la mesure où (au moins) trois types de liaisons stables peuvent exister entre deux carbones, il n'est pas surprenant que plusieurs types de matériaux carbonés existent.<sup>6</sup>

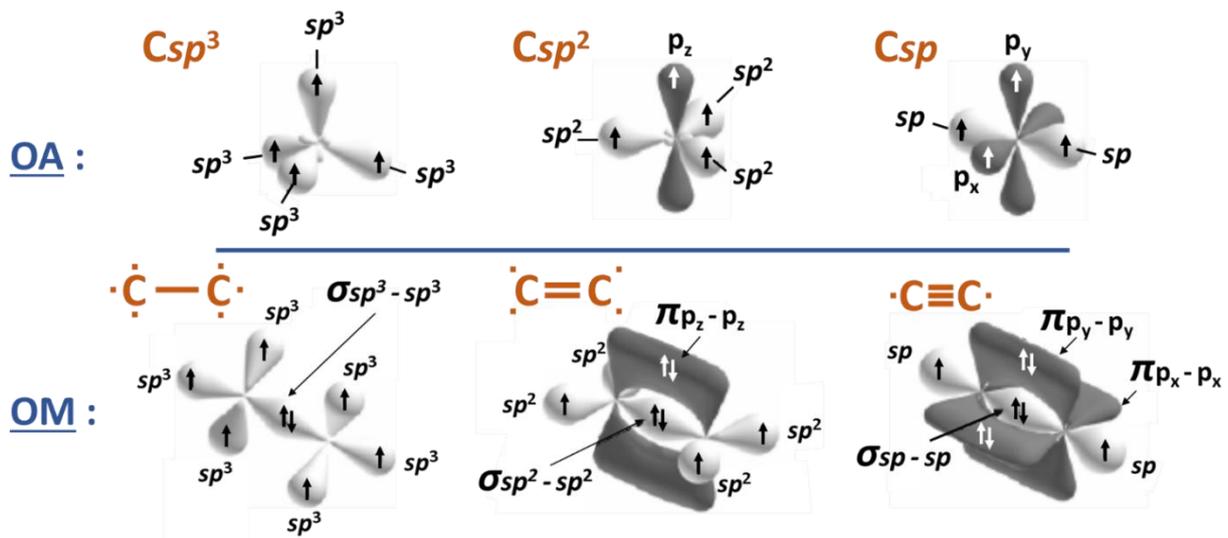


Figure I- 1 Représentations des orbitales atomiques (OA) du carbone (haut) et des orbitales moléculaires (OM) des liaisons carbone-carbone. Adapté de la réf.<sup>17</sup>

### I.1.2 Formes cristallines : les variétés allotropiques

Parmi les matériaux uniquement constitués de carbone, les formes les plus stables correspondent à des formes cristallines.<sup>b</sup> Il est possible de classer parmi ces matériaux cristallins en fonction de la coordinance des atomes qui les constituent. Cela permet notamment de discriminer entre les formes diamant et graphite.

#### I.1.2.1 Les diamants

Bien que la distinction ne soit pas toujours faite, il existe plusieurs (au moins deux) formes allotropiques du diamant. Elles correspondent à un arrangement cristallin de carbones tétravalents, d'hybridation  $sp^3$ . La forme la plus fréquemment rencontrée, généralement simplement dénommée « le diamant » possède une structure cubique à face centrée (cfc) dont un site tétraédrique sur deux est occupé. Comme il peut être remarqué sur les Figure I- 2 a et b, cette structure (« type blende ») correspond à deux réseaux cfc décalés d'un vecteur  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . Qu'il soit naturel ou de synthèse, le diamant se forme dans des conditions de hautes pressions et de hautes températures. Il s'agit en effet de l'allotrope de haute pression. Bien qu'il soit métastable à température ambiante et pression atmosphérique, sa vitesse de transformation en graphite est si faible qu'elle est imperceptible à l'échelle humaine (blocage cinétique). Ce matériau est l'un des plus dur connu à ce jour, possède une excellente conductivité thermique et est isolant électrique. La lonsdaléite ou « diamant hexagonal » correspond à une autre forme allotropique de diamant, cristallisé selon une maille hexagonale (Figure I- 2c).<sup>18,19</sup>

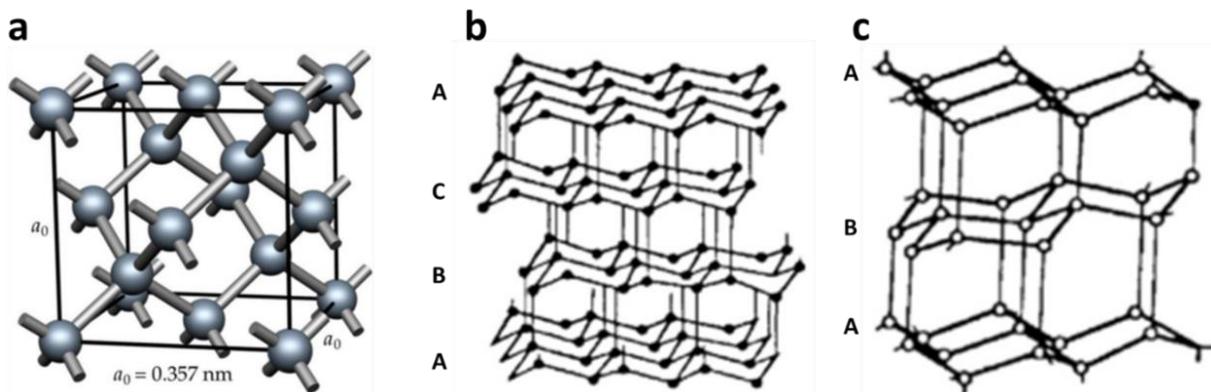


Figure I- 2 a) Maille cristallographique élémentaire de type blende du diamant. D'après la réf.<sup>18</sup> b) et c) Structure cristallographique du diamant cubique et du diamant hexagonale (lonsdaléite). D'après la réf.<sup>19</sup>

<sup>b</sup> Un cristal est un solide dont la structure atomique est ordonnée et périodique dans les trois directions de l'espace (Larousse). Pour être cristallin un matériau doit notamment posséder un ordre à longue distance.

1.1.2.2 Les graphites

Comme le montre la Figure I- 3, le graphite est la forme thermodynamiquement stable du carbone cristallin à pression atmosphérique et température ambiante.<sup>6</sup>

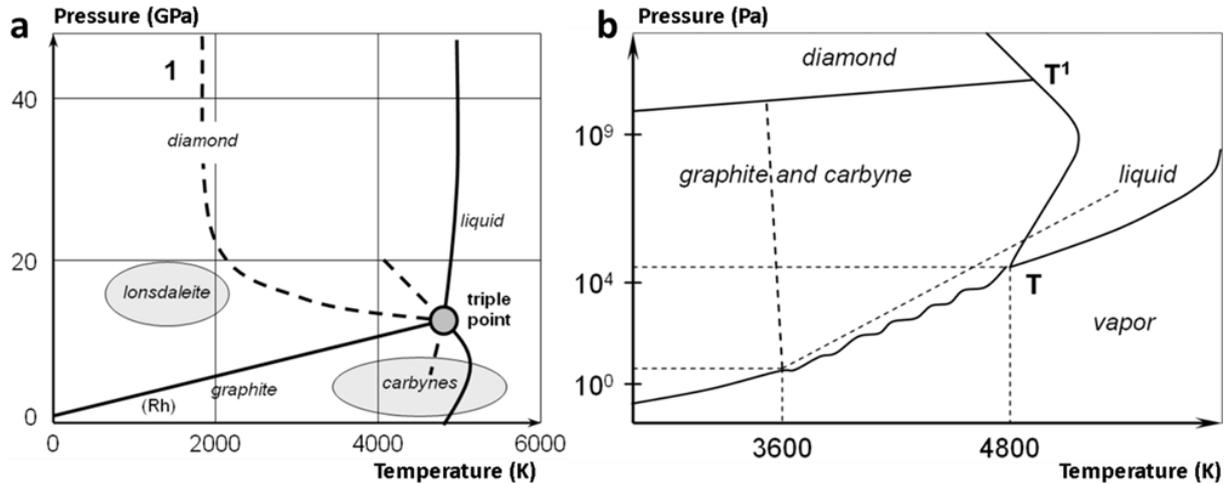


Figure I- 3 a) Diagramme de phases thermodynamique (P,T) du carbone. b) Partie basses pressions - hautes températures du diagramme, qui laisse notamment apparaître l'existence de deux points triples. Adapté de la réf.<sup>6</sup>

Il est constitué de carbones hybridés  $sp^2$ . Chaque atome est ainsi lié de manière covalente par une liaison  $\sigma$  à trois autres atomes dans un même plan, appelé plan basal. Pour un atome donné l'électron appartenant à l'orbitale p, très mobile, est partagé entre les trois atomes voisins ce qui permet la formation d'une liaison  $\pi$  conjuguée. Cela forme un feuillet hexagonal plan (ou structure en « nid d'abeilles »), appelé graphène. Dans le graphène toutes les liaisons sont équivalentes et intermédiaires entre une liaison simple et une liaison double.<sup>20</sup> Elles mesurent 142 pm. Le graphite est alors constitué d'un empilement de feuillets de graphènes parallèlement au plan basal, espacés de 3,35 Å et liés entre eux par des interactions de van der Waals, dites faibles. Le type d'empilement détermine le type de graphite. La Figure I- 4 présente quelques exemples d'empilements possibles. La forme la plus stable du graphite correspond à l'empilement de type AB (système cristallin hexagonal), également appelé Bernal en hommage au scientifique qui, aidé notamment par Bragg, en a déterminé la structure en 1924 grâce à des analyses de diffraction des rayons X (DRX) sur des monocristaux.<sup>21</sup> Dans le graphite Bernal le plan B est translaté par rapport au plan A, de sorte qu'un atome sur deux de la couche B se retrouve au-dessus du centre d'un hexagone de la couche A. L'empilement ABC forme lui un réseau rhomboédrique et représente une forme cristalline métastable du graphite. Tous les types d'empilements sont en principe possibles.

Lorsque les plans de graphène sont empilés de manière aléatoire les uns par rapport aux autres, on parle d'empilement turbostratique.<sup>19,22</sup>

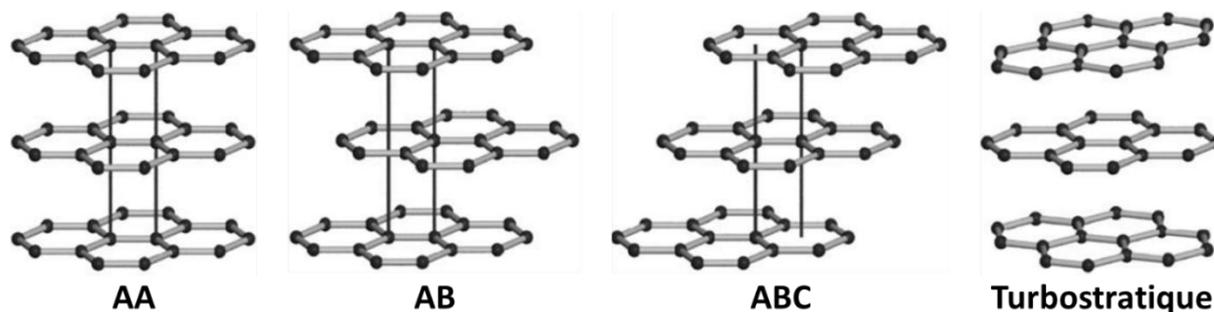


Figure I- 4 Exemple de quelques empilements graphitiques. Adapté de la réf.<sup>22</sup>

La structure lamellaire anisotrope du graphite lui confère des propriétés anisotropes. A titre d'exemple le graphite possède d'excellentes conductivités électronique et thermique dans le plan basal, induite par la délocalisation des électrons  $\pi$  ou une bonne propagation de phonons, tandis que ces propriétés sont bien moins bonnes selon l'axe de l'empilement.<sup>23</sup> Il en va de même pour les propriétés mécaniques : les liaisons  $\sigma$  apportent une très bonne résistance mécanique pour une couche, tandis que les couches glissent facilement les unes par rapport aux autres. Pour cette raison le graphite est utilisé comme lubrifiant industriel, ou pour les mines de crayons à papier. Ce matériau peut être extrait de mines de graphite ou synthétisé.<sup>24</sup>

Comme pour tous les matériaux cristallins (hormis de rares exceptions) le graphite est généralement polycristallin, c'est à dire composé de plusieurs monocristaux, qui ne sont pas nécessairement orientés selon la même direction. Cela forme des joints de grains qui, parmi la pléthore, représentent un type de défaut. Très utilisé en recherche, le graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) est un exemple de graphite de synthèse, optimisé pour que les cristallites de graphite soient orientées dans la même direction. Enfin la structure lamellaire du graphite rend souvent possible l'insertion d'espèces atomiques ou moléculaires, amenant à la formation de composés d'intercalation du graphite (GIC pour « graphite intercalation compounds »), aux propriétés parfois remarquables (supraconductivité par exemple).<sup>25,26</sup> L'intercalation est par exemple exploitée dans le fonctionnement des batteries lithium-ion.<sup>27</sup>

### I.1.3 Carbones amorphes et autres matériaux carbonés

Le diamant et le graphite sont ainsi les formes cristallines du carbone  $sp^3$  et  $sp^2$  respectivement, et existent sous plusieurs formes. L'allotropie du carbone ne s'arrête cependant pas à ses formes cristallines et l'appellation « matériaux carbonés » regroupe bien plus de matériaux, certains amorphes, d'autres partiellement cristallins, généralement constitués d'un mélange de carbones hybridés  $sp^2/sp^3$ . Les processus de carbonisation de matières contenant du carbone, suivie ou non de la graphitisation permettent l'obtention de matériaux carbonés variés en structures et (par effet de conséquence) en propriétés. La carbonisation correspond à la pyrolyse (décomposition thermique) de matière organique en carbone sous atmosphère inerte. Il s'agit d'un processus complexe au cours duquel plusieurs réactions physico-chimiques ont lieu, jusqu'à 900 °C. Le matériau obtenu correspond à du carbone dit « amorphe », constitué de zones graphitiques de petites tailles (cristallites). Un traitement thermique sous atmosphère inerte au-delà de 900 °C peut permettre la graphitisation du matériau, qui correspond à une orientation et une augmentation de la taille des cristallites jusqu'à éventuellement atteindre le stade du graphite.<sup>28</sup> La graphitisation passe par plusieurs stades, résumés sur la Figure I- 5.<sup>29</sup>

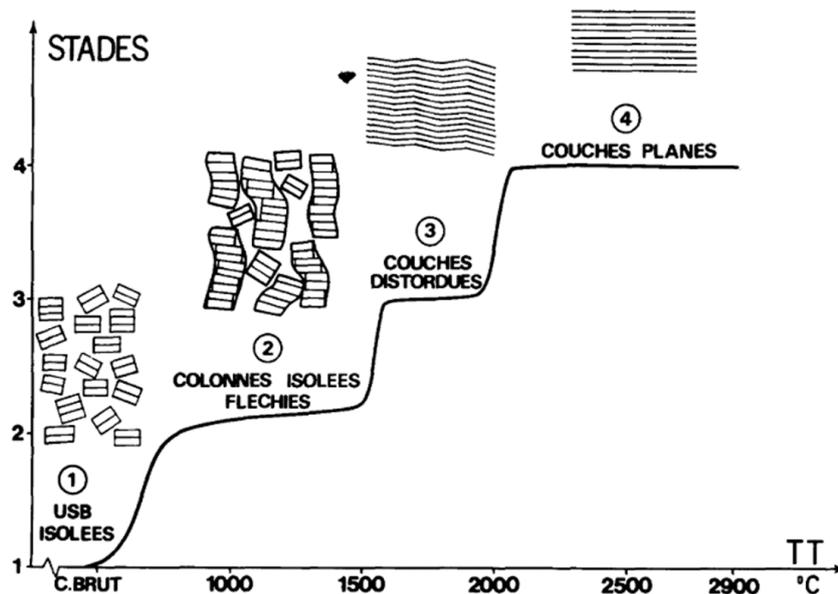


Figure I- 5 Étapes de la graphitisation et changements structuraux associés. (USB = unité structurale de base). D'après la réf.<sup>29</sup>

Tous les précurseurs carbonés ne sont pas graphitables et il est possible de classer les matériaux en non graphitables, semi graphitables et graphitables. La présence de liaisons

covalentes entre cristallites d'orientations différentes en est certainement une des raisons, toutefois celles-ci ne restent que partiellement comprises à ce jour.<sup>30</sup>

### 1.1.3.1 Les carbones amorphes

Le terme carbone amorphe est employé pour désigner un ensemble de matériaux composés de poly-cristaux contenus dans une matrice amorphe. Ils sont majoritairement constitués de carbone mais peuvent également contenir des impuretés. Ils peuvent être obtenus à la suite de processus de carbonisation ou de fossilisation.

#### 1.1.3.1.1 Les noirs de carbone

Le noir de carbone, forme de suies très pures, est une famille de carbones amorphes. Il peut être obtenu par combustion incomplète d'hydrocarbures de goudron (noir de fumée), de gaz naturel (noir tunnel) ou de liquides aromatiques (noir de fourneau) ainsi que par décomposition thermique (pyrolyse) de gaz naturel (noir thermique) ou d'acétylène (noir d'acétylène).<sup>24</sup> Ils possèdent une structure multi échelle détaillée sur la Figure I- 6.<sup>31</sup>

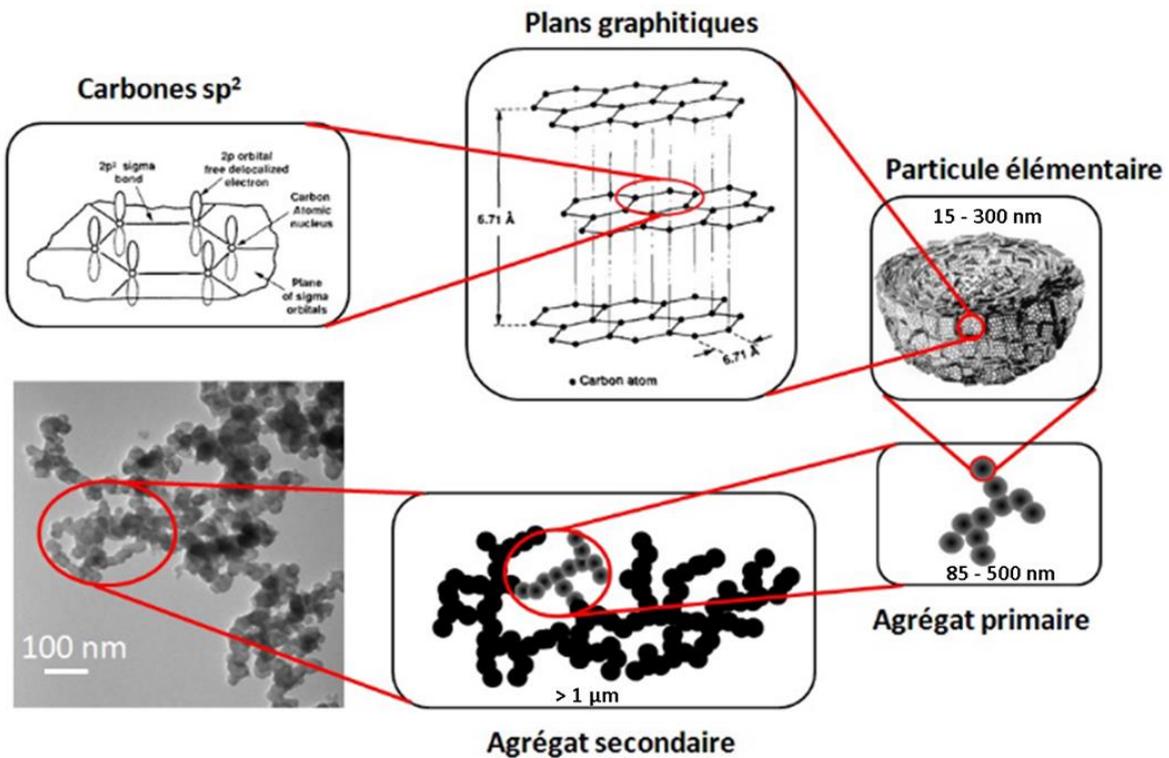


Figure I- 6 Structure des noirs de carbone. D'après la réf.<sup>31</sup>

Les particules élémentaires sphériques sont premièrement constituées d'un ensemble de cristallites graphitiques orientés de manière aléatoires. Liées les unes aux autres de manière covalentes, elles forment un agrégat primaire indivisible. Ces agrégats forment des agrégats

secondaires moins cohésifs, par interactions de van der Waals. L'orientation aléatoire du plan basal des cristallites rend le noir de carbone globalement conducteur. Il est produit en quantités industrielles par l'industrie pétrochimique, et utilisé pour de nombreuses applications, notamment en tant que pigments (encres, colorants alimentaires, etc.) où massivement en tant que charge pour polymères.<sup>24,31</sup>

#### I.1.3.1.2 Autres résidus de carbonisation et de fossilisation

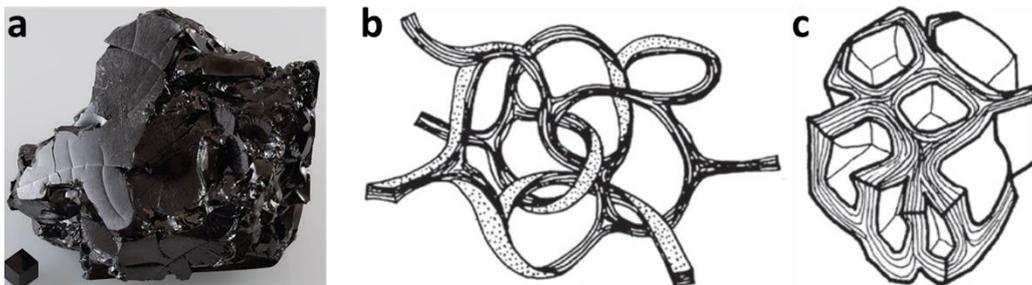
A l'état naturel différents matériaux constitués d'une majorité de carbone sont issus de la dégradation d'organismes végétaux et utilisés comme combustibles fossiles ; les charbons. Il existe une grande variété de charbons qui peuvent être classés de différentes façons, notamment par leurs taux de carbone, pouvant varier de 50 % à pratiquement 100 %. Parmi les charbons on retrouve la tourbe, la lignite, la houille ou l'anhracite, qui définissent eux même des familles de matériaux (en fonction du taux de carbone dont ils sont constitués).<sup>32</sup> Il est possible d'augmenter la teneur en carbone de ces matériaux par pyrolyse, formant d'autres charbons. C'est par exemple le cas du coke qui est souvent obtenue par pyrolyse de la houille. D'une manière générale un très grand nombre de charbons différents peuvent être obtenus par carbonisation, l'un des plus connu étant le charbon de bois.<sup>20</sup>

Les procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD) et dépôt chimique en phase vapeur (CVD, craquage d'hydrocarbures par exemple), permettent également l'obtention de films de carbone, plus ou moins amorphes.<sup>19</sup>

Ainsi il existe autant de carbones amorphes que de matière précurseurs (végétal ou animal) convolués aux possibilités de traitements thermiques (rampes de températures, etc.) et autres procédés d'obtentions, soit une quasi infinité. Cela abouti à un continuum de structures possible entre des atomes de carbones ne présentant aucun ordre jusqu'au graphite monocristallin. Tous ces matériaux ont des propriétés différentes en fonction de leur nature chimique (quantité et nature des hétéroatomes) mais également de leur structure (porosité, taille des cristallites, etc.) et de leur état de surface. Parmi les carbones amorphes on retrouve des matériaux aussi différents que le charbon actif, rendu poreux pour ses propriétés d'absorption, que des formes amorphes contenant une grande proportion de carbone  $sp^3$  dites « type diamant » (« diamond-like carbon »).<sup>6</sup>

### 1.1.3.2 Le carbone vitreux

Différent des carbones amorphes qui possèdent des liaisons pendantes (carbones  $sp^3$ ), le carbone vitreux (voir photographie Figure I- 7a), ne possède que des liaisons de type  $sp^2$ . Il est produit par la carbonisation contrôlée de certains polymères ou certaines résines (phénoliques par exemple). Après réticulation, le précurseur est carbonisé très lentement puis généralement graphitisé. Ce matériau possède environ 30 % de porosité fermée, qui lui confère des propriétés particulières et certaines caractéristiques des verres. Il est fragile et cassant, imperméable aux gaz et liquides, possède une bonne résistance chimique et une très bonne résistance thermique. Des modèles de structures sont représentés sur les Figure I- 7 b et c.<sup>24,33-35</sup>



Il existe également des carbones vitreux à porosité ouverte, appelés mousses de carbone.<sup>37</sup>

### 1.1.3.3 Les composites C/C et les fibres de carbone

La paternité des fibres de carbone peut être attribuée à Thomas Edison et Joseph Swan qui élaborèrent les premières fibres de carbone par carbonisation de fibres en coton en 1879 (utilisée comme filament pour ampoule).<sup>38</sup> De nombreuses méthodes permettent l'obtention de fibres de carbones. Un précurseur est généralement mis sous forme de fibre puis celle-ci est carbonisée. Elle peut ensuite subir des traitements thermiques de graphitisation.

Dans la même philosophie, les composites carbone/carbone correspondent à une matrice carbonée dans laquelle un précurseur est injecté puis carbonisé. A l'instar de tous les matériaux obtenus par carbonisation, ces deux familles de matériaux peuvent également présenter une grande variété de textures. Il s'agit de matériaux hautes performances qui ont su repousser les limites en termes de propriétés mécaniques (fibres) et thermiques

(composites C/C). Le lecteur intéressé trouvera un grand nombre d'informations détaillées sur ces types de matériaux dans les réf.<sup>39-41</sup>

#### **I.1.4 Conclusion sur les matériaux carbonés**

Le carbone a ceci de remarquable qu'il possède une très grande variété allotropique. Bien que le nombre de formes cristallines soit restreint, il existe une infinité de matériaux carbonés, variant de par leur texture et leur propriété. Du point de vue matériaux, le carbone représente ainsi une très grosse boîte à outils utilisée pour de nombreuses applications. C'est une grande chance pour les ingénieurs qui peuvent pratiquement concevoir un matériau à façon, en fonction de l'application souhaitée. Plus étonnant encore, chaque type de matériau carboné sait se distinguer par des propriétés notables. On pourra relever, à titre d'exemple, que le diamant est l'un des matériaux les plus durs et l'un des meilleurs conducteurs thermiques connu ; l'excellente résistance thermique et mécanique des composites carbone/carbone et des fibres de carbone, ou la très intéressante compacité énergétiques des charbons.<sup>20</sup> Il n'est pas vraiment étonnant donc de remarquer que les matériaux carbonés trouvent leur place dans bon nombre d'applications très variées. Pour n'en mentionner que quelques-unes, on trouve le renfort mécanique,<sup>42</sup> les charges conductrices, les tuyères de fusées ou les freins des avions,<sup>43</sup> la modération de neutron dans les centrales nucléaires,<sup>44</sup> les électrodes électrochimiques (batteries, etc.)<sup>45</sup> ou même la filtration d'eau (par le charbon actif).<sup>46</sup>

Bien que certains des matériaux présentés possèdent une organisation à l'échelle nanométrique (noirs de carbones par exemple), nous nous sommes focalisés sur les matériaux carbonés macroscopiques. La Figure I- 8 propose une classification des matériaux carbonés et laisse apparaître une autre branche fascinante (« Fullerenes & CNTs ») que nous allons maintenant traiter : les nano matériaux carbonés.

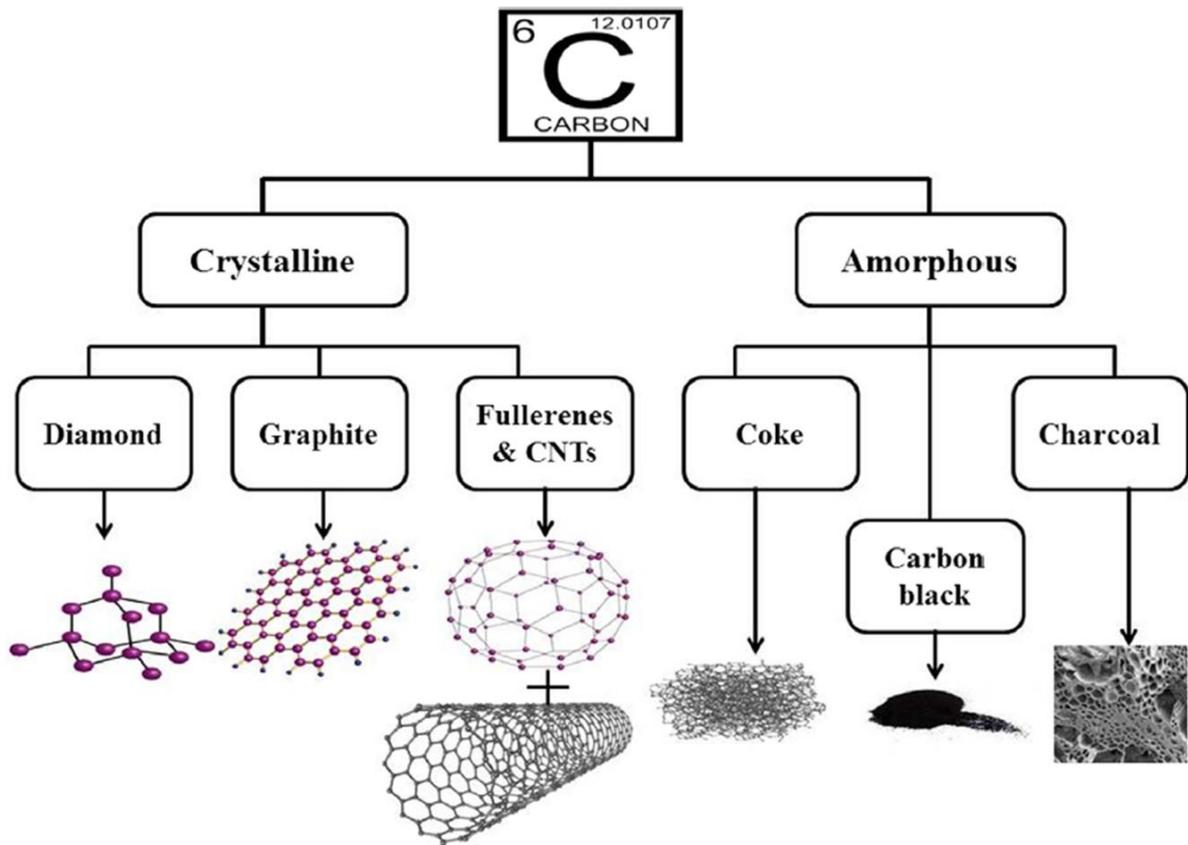


Figure I- 8 Classification des matériaux carbonés. D'après la réf.<sup>47</sup>

## I.2 Les nanomatériaux carbonés

### I.2.1 Ouverture sur le monde du nano

A l'instar des termes « milli » et « micro » qui désignent respectivement un millième et un millionième, le terme « nano » est le préfixe utilisé pour désigner le milliardième ( $10^{-9}$ ). Ainsi lorsqu'un mètre est découpé en un milliard de parts égales, chaque part fait un nanomètre. Un matériau est alors qualifié de nanomatériau s'il possède au moins une dimension inférieure à 100 nm.<sup>48</sup> Cette catégorie de matériau peut posséder des propriétés étonnantes, parfois très éloignées de celles des matériaux macroscopiques constitués des mêmes atomes. Un exemple couramment utilisé est celui de l'or, métal doré constitué d'atomes du même nom, et qui comme tous les corps purs possède une température de fusion fixe à pression donnée (1064 °C à pression atmosphérique). Sous forme de nanoparticules, l'or se comporte différemment. En fonction de leur taille, les particules peuvent par exemple être métalliques ou isolantes. Elles ont de plus des températures de fusion et des couleurs qui dépendent de leurs tailles et de leurs formes.<sup>49</sup> La Figure I- 9 exhibe par exemple la couleur de nanoparticules d'or de différentes tailles et formes, dispersées en solution.<sup>50</sup>

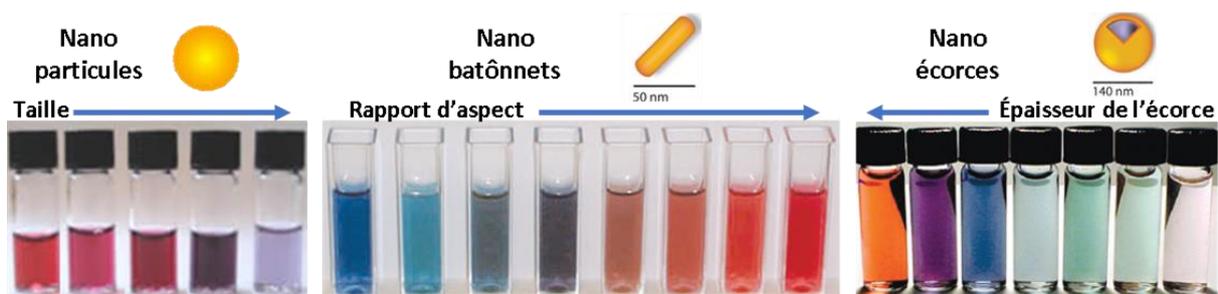


Figure I- 9 Photographie de solutions de nanoparticules d'or de différentes formes (sphériques, bâtonnets et écorces de particules sphériques au cœur de silice) et de différentes tailles. Adapté des réf.<sup>50,51</sup>

La quasi-totalité des atomes qui constituent un matériau massif (comprendre macroscopique), se situe dans le volume du matériau tandis qu'une très faible fraction se trouve en surface. Lorsque l'on réduit sa taille jusqu'à des dimensions nanométriques, le nombre d'atomes de surface devient conséquent et le rapport s'inverse. Or les atomes du volume et de la surface se comportent de manière très différente car ils ne possèdent pas le même nombre de voisins. Avec une coordinence plus faible, les atomes en surface sont beaucoup plus réactifs. Additionné aux effets de confinement quantique (résonances plasmons, etc.), cela permet de comprendre l'origine des propriétés étonnantes des nanomatériaux.<sup>49</sup>

Bien que personne n'en eût conscience durant plusieurs siècles (et millénaires) et que leurs synthèses soient le fruit de formulations empiriques, certains nanomatériaux sont utilisés depuis l'âge de bronze.<sup>52</sup> Ce sont par exemple des nanoparticules d'or et d'argent qui donne la couleur changeante de la coupe de Lycurgus (4<sup>ème</sup> siècle).<sup>53</sup> On trouve également des nanoparticules métalliques utilisées comme pigments dans certains vitraux datant du moyen âge.<sup>52</sup> Pour autant il fallut attendre l'essor de la microscopie à champ proche, qui permet la visualisation d'atomes, pour que les nanosciences débutent véritablement. Le premier microscope à effet tunnel, construit en 1981, marque le début de la microscopie à champ proche.<sup>54</sup> Le célèbre discours « There's Plenty of Room at the Bottom » fût prononcé par Richard Feynman à la fin de l'année 1959, tandis que les nanosciences n'en étaient qu'à leur balbutiement.<sup>55</sup> Ce domaine a depuis émergé de façon spectaculaire et certaines de ses applications ont radicalement changé le visage de la société en moins de 40 ans.<sup>56</sup> Que ce soit dans nos voitures et moyens de transports en général (matériaux, capteurs, peintures, additifs pour carburants, etc.), nos appareils électroniques (smartphones, ordinateurs, etc.), nos produits cosmétiques (crèmes solaires, dentifrices, etc.), nos loisirs (certains vélos, certaines raquettes et balles de tennis, etc...), nos habitats (peintures, vernis, colles, etc.) nos produits de santé ou alimentaires ; nous baignons aujourd'hui littéralement dans les nanotechnologies. Pour autant « il reste encore beaucoup de place en bas » et de nombreuses applications, innovations, voire révolutions, devraient encore voir le jour.<sup>57-59</sup> Cependant, beaucoup de questions touchant aux nanotechnologies, notamment en ce qui concerne les dangers des nanomatériaux, restent ouvertes et méritent que de sérieuses investigations soient poursuivies.<sup>60-62</sup>

### **I.2.2 Fullerènes**

Théorisée en 1970,<sup>63</sup> puis observée pour la première fois par spectroscopie de masse en 1985 par H. W. Kroto, J.R. Heath, S. C. O'Brien et E. Smalley, la molécule de C<sub>60</sub> représente le premier nanomatériau carboné découvert.<sup>64</sup> C'est cette découverte qui ouvrit véritablement la voie au domaine des nanomatériaux. Elle valut d'ailleurs le prix Nobel de chimie 1996 à R. F. Curl Jr., Kroto et Smalley.<sup>65</sup> Un lecteur appétant trouvera quelques anecdotes sur cette découverte, retranscrites par Kroto, dans un article qu'il a publié en 1992.<sup>63</sup> Également dénommé Buckminsterfullerène en hommage à l'architecte Richard Buckminster Fuller (inventeur du

dôme géodésique), ou footballène en référence à sa forme de ballon de football, la molécule de  $C_{60}$  est une structure hautement symétrique, sphérique, constituée de 20 hexagones et 12 pentagones de carbone (les pentagones permettant la courbure de la structure). Son diamètre de van der Waals est d'environ 1,04 nm.<sup>66</sup> Toutes proportions gardées, si une molécule de footballène ( $C_{60}$ ) avait la taille d'un ballon de football, ce dernier aurait lui une taille légèrement inférieur à celle de la planète terre. Le footballène possède deux types de liaisons ( $\sim 0,139$  nm et  $\sim 0,145$  nm) majoritairement  $sp^2$ , tandis que la forte courbure imposée par le faible diamètre engendre une hybridation partielle  $sp^3$  (environ 10 % de caractère  $sp^3$ ).<sup>66,67</sup> Aujourd'hui de nombreux autres matériaux de ce type ont été découverts et forment la famille des fullerènes.<sup>68</sup> La Figure I- 10 représente quelques structures de fullerènes.<sup>69,70</sup>

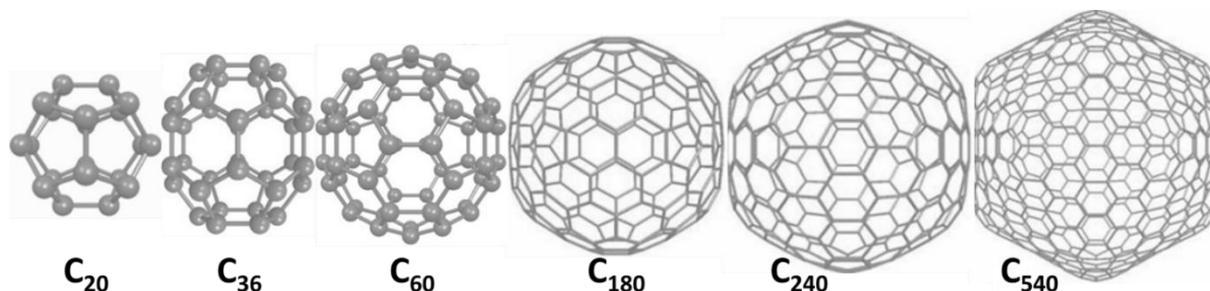


Figure I- 10 Exemple de quelques fullerènes (proportions entre molécules non respectées). Adaptés des réf.<sup>69,70</sup>

Il fallut attendre l'année 1990 pour qu'une méthode de synthèse de fullerène en quantité acceptable (quelques grammes par jour) soit mise au point.<sup>71</sup> Cette méthode, appelée la méthode de l'arc électrique, consiste à faire passer un courant (100 à 200 Ampère, 10 à 20 Volts) entre deux électrodes de graphite pratiquement en contact, sous vide inerte,<sup>c</sup> afin de former un arc électrique (plasma).<sup>72</sup> Cela permet la vaporisation du graphite puis sa condensation en différentes formes cristallines, dont des fullerènes. Les propriétés physiques puis chimiques des fullerènes ont dès lors polarisé l'attention de nombreux chercheurs, et de nombreux dérivés de fullerènes ont par la suite été synthétisés et étudiés.<sup>73</sup> Bien que de très nombreuses applications industrielles leurs eurent été prédites,<sup>74</sup> celles-ci se font encore attendre aujourd'hui et pourraient se faire attendre encore longtemps, comme cela fut le cas par le passé pour d'autres matériaux. A titre d'exemple, les premières applications pour les cristaux liquides, « découverts » en 1888 (déjà observés en 1749), datent de la fin des années 1970. A moyen terme les fullerènes semblent toujours très prometteurs dans de nombreux

<sup>c</sup> Un flux de gaz inerte est injecté et pompé.

domaines d'application, notamment pour la nano médecine, le développement de l'électronique organique, ou pour le domaine de l'énergie.<sup>75-80</sup>

### I.2.3 Graphène

#### I.2.3.1 Découverte et description

Comme défini précédemment le graphène est un feuillet bi-dimensionnel d'épaisseur atomique, constitué de carbone  $sp^2$  arrangés en hexagones. La Figure I- 11 représente un feuillet de graphène (gauche) et la maille élémentaire du graphène (losange gris à droite).

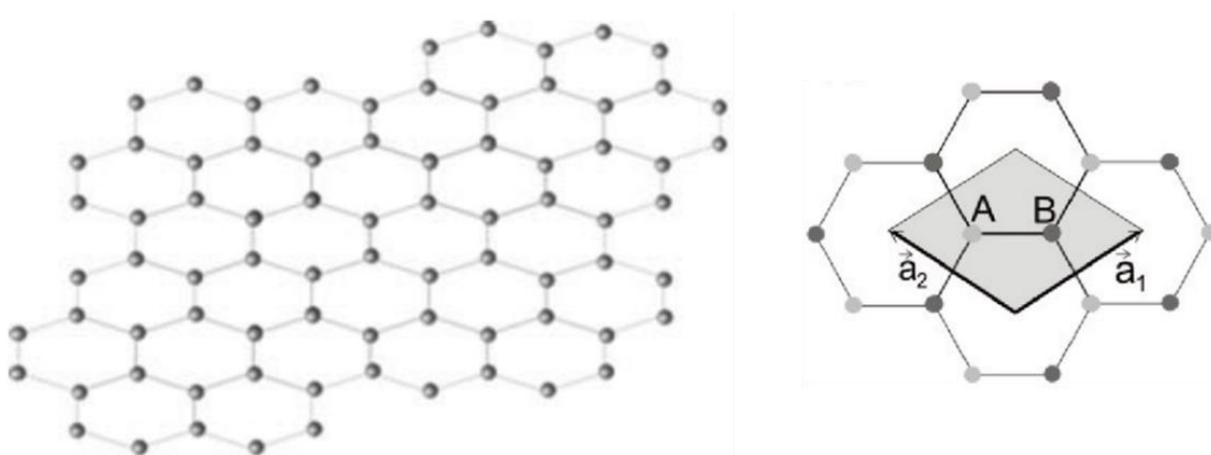


Figure I- 11 Représentation d'un feuillet de graphène (gauche) et maille élémentaire du graphène (droite). D'après les réf.<sup>81,82</sup>

Passé inaperçu en 1992,<sup>83</sup> il est généralement considéré que le graphène a été isolé pour la première fois en 2004, lorsque des équipes de recherches Russe et Britannique l'ont obtenu par exfoliation mécanique de graphite.<sup>84</sup> La méthode consiste à amincir un cristal de graphite par clivage des plans faiblement liés (interactions de van der Waals dans le sens de l'épaisseur), en utilisant du scotch. En répétant cette opération le cristal de graphite obtenu devient de plus en plus fin, jusqu'à atteindre l'épaisseur ultime d'un seul atome. Tandis qu'il était prédit qu'un matériau d'épaisseur atomique ne pouvait être stable thermodynamiquement,<sup>85</sup> les physiciens ont su démontrer que cette méthode leurs avait permis d'obtenir du graphène grâce à la mesure d'un effet Hall quantique<sup>d,84</sup>. Cette méthode d'obtention, suivie de l'étude de propriétés physiques du graphène,<sup>85,86</sup> valut le prix Nobel de physique à A. Geim et K.

<sup>d</sup> Les électrons d'une surface conductrice soumise à un courant évoluent en ligne droite. Lorsque cette surface est plongée dans un champ magnétique les électrons sont déviés, ce qui engendre l'apparition d'un champ électrique perpendiculaire aux champs qui l'a induit : c'est l'effet Hall. On parle d'effet Hall quantique lorsque l'évolution du champ induit n'est pas proportionnelle au courant mais évolue par paliers.

Novoselov en 2010.<sup>87</sup> La Figure I- 12 présente quelques images de graphène (ou de quelques couches de graphène) obtenues par différentes techniques de microscopie.

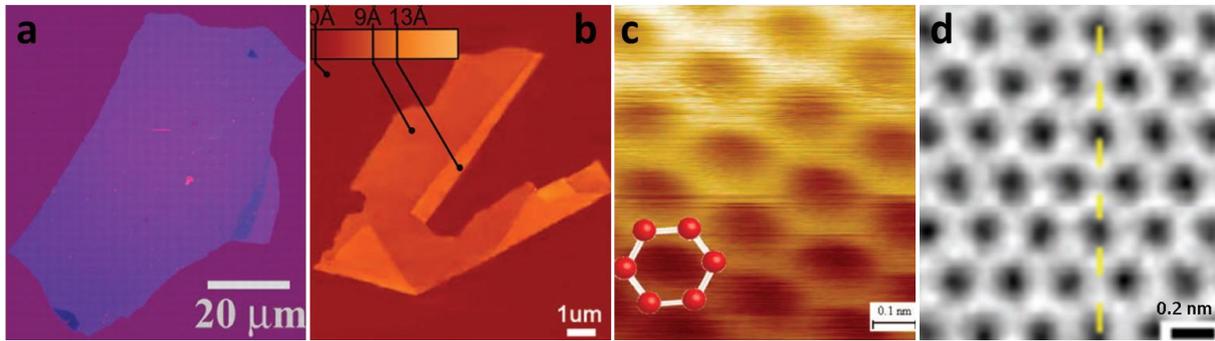


Figure I- 12 Images de graphène obtenues par différentes méthodes : a) Par interférences optiques (quelques couches). b) Par microscopie à force atomique. c) Par microscopie à effet tunnel. d) Par microscopie électronique à haute résolution. Adapté des revues réf.<sup>88,89</sup>

### 1.2.3.2 Méthodes d'obtention

En nanosciences deux grandes approches permettent l'obtention de nano objets. L'approche dite « Bottom-up » consiste à construire une structure par arrangement de briques élémentaires : les atomes. L'approche « Top-down » consiste à diviser un objet macroscopique jusqu'à ce qu'il atteigne la dimension nanométrique souhaitée.<sup>90</sup> La méthode de l'exfoliation mécanique, déjà présentée (top-down), permet l'obtention de graphène de haute qualité mais ne permet pas une production au-delà de l'échelle du laboratoire. Pour cette raison cette méthode a été beaucoup utilisée pour l'étude des propriétés physiques du graphène.<sup>91</sup> D'autres méthodes top-down d'exfoliation, en voie liquide, ont depuis été établies et permettent l'obtention de graphène dispersé en solution à des échelles industrielles.<sup>91</sup> L'exfoliation peut se faire par sonication dans des solvants organiques ou aqueux (contenant des tensio-actifs) ou par dissolution d'un composé d'intercalation du graphite dans des solvants organiques (qui peut ensuite être transféré dans de l'eau sans tensio-actifs).<sup>92,93</sup> Un matériau proche du graphène (défectueux et faiblement fonctionnalisé) peut être obtenu par réduction d'oxyde de graphène. Pour ce qui est des méthodes Bottom-up, le dépôt par voie chimique en phase gazeuse (CVD) est très utilisé. Elle permet de déposer du graphène sur des surfaces de n'importe quelle taille, du moins en principe.<sup>92</sup> Des méthodes de synthèse directe en solution ont également été développées. Très prometteuse pour l'industrie de l'électronique car compatible avec les procédés de fabrications actuels, la méthode de croissance épitaxiale consiste enfin à décomposer thermiquement une surface

de carbure de silicium. Cela engendre la sublimation du silicium et la réorganisation des atomes de carbone en graphène.<sup>81,92,94</sup>

### 1.2.3.3 Le matériau miracle ?

Extrêmement léger, le graphène regroupe des propriétés remarquables, comme sa conductivité thermique ( $\sim 5000 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), sa mobilité électronique ( $\sim 10^5 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) ou sa résistance mécanique qui le rend 200 fois plus résistant à la rupture que l'acier.<sup>11,95</sup> Ces trois propriétés, mentionnées à titre d'exemple, représentent des records. Dire que d'innombrables applications pourraient provenir de l'utilisation du graphène est un euphémisme. Il semble plus juste de dire que ce matériau pourrait être le socle d'une révolution technologique marquant de profonds changements dans la société, tout comme le silicium le fût à travers l'avènement de l'informatique moderne. Tenter de faire la liste de toutes les applications possibles serait long et fastidieux tandis que cela a déjà été fait en à peine 200 pages et moins de 2400 références.<sup>92</sup> Afin d'éveiller la curiosité du lecteur on peut évoquer des applications pour une électronique plus rapide, plus efficace et flexible, la spintronique<sup>e</sup>, des applications optiques et optoélectroniques, l'énergie, les matériaux de construction, les textiles intelligents, la médecine, et de nombreuses possibilités biomédicales.<sup>92</sup>

De nombreux efforts techniques et fondamentaux restent cependant à fournir. Notamment les propriétés exceptionnelles énoncées concernent une structure sans défaut, pourtant présents dans le graphène « utilisable ».<sup>96,97</sup> L'ajustement des propriétés du graphène, par exemple par fonctionnalisation, découpage en nanorubans, confection de structures originales ainsi que l'intégration dans des dispositifs et la réduction des coûts de fabrication, nécessitent encore de nombreux travaux. La vitesse à laquelle les recherches progressent depuis plusieurs années, rendu possible par la mise en commun de compétences provenant de domaines scientifiques culturellement distincts, permet cependant d'ores et déjà l'émergence d'applications industriellement viables et leur possible mise sur le marché imminente.<sup>92</sup>

---

<sup>e</sup> La spintronique est un prolongement de l'électronique qui utilise le spin des électrons pour stocker et transmettre de l'information.

Il est à noter, à titre de remarque conclusive, que la littérature scientifique regorge d'articles traitant de la synthèse, de l'étude et d'applications relatives au graphène. Or, si le graphène a été ici défini comme une couche monoatomique, bi-dimensionnelle par définition, il est courant que des matériaux constitués de quelques couches de graphène soient également dénommés « graphène ». Il n'en est même presque pas étonnant qu'une synthèse de graphite turbostratique soit désignée comme synthèse de graphène en volume (pour un matériau surfacique !) dans un journal aussi prestigieux que *Nature*.<sup>98</sup>

## **I.2.4 Nanotubes de carbone**

### *I.2.4.1 Un peu d'histoire*

Il est difficile de dater avec précision la découverte des nanotubes de carbone ; ils sont potentiellement synthétisés depuis 1889,<sup>99</sup> époque à laquelle aucune technique ne permettait de les observer. Les premiers clichés de microscopie électronique imageants des nanotubes semblent remonter à des travaux Russes de 1952, alors que la guerre froide privait une partie du monde de ces images.<sup>100</sup> D'autres évidences ont également été reportées en 1976.<sup>101</sup> Bien qu'il ne soit probablement pas le premier à les découvrir, c'est incontestablement l'article de Sumio Iijima publié en 1991 qui marqua le début de l'intérêt pour ces objets.<sup>102</sup> Avec plus de 50000 citations en 2020, cet article fait partie des cent articles *Nature* les plus impactant de tous les temps.<sup>103</sup> Tandis qu'il observait des fullerènes produits par la méthode de l'arc électrique à l'aide d'un microscope électronique à transmission, Iijima observa des « microtubules de carbone graphitique » plus tard dénommés nanotubes de carbone multi parois (MWCNTs). Il fut le premier, à cette occasion, à décrire la structure des tubes. Il découvrit les nanotubes mono-parois deux ans plus tard (ainsi qu'une équipe américaine),<sup>104</sup> alors qu'il cherchait à remplir des MWCNTs avec des espèces métalliques.<sup>105</sup>

### *I.2.4.2 Description*

Un nanotube de carbone (NTC) est une structure cylindrique constituée de l'enroulement d'un feuillet de graphène, de diamètre nanométrique et pouvant atteindre jusqu'à plusieurs millimètres de longueur. En ordre de grandeur un nanotube de carbone est environ 10000 plus fin qu'un cheveu humain.<sup>106</sup> Comme le montre la Figure I- 13, les nanotubes peuvent être monoparois (SWCNTs pour Single Wall Carbon Nanotubes), ou multiparois (MWCNTs pour

Multi Walls Carbon Nanotubes) ce qui correspond à l’emboîtement concentrique de tubes de diamètres de plus en plus larges, et espacés d’une distance environ équivalente à la distance entre deux feuillets de graphène dans du graphite (3,34 Å).

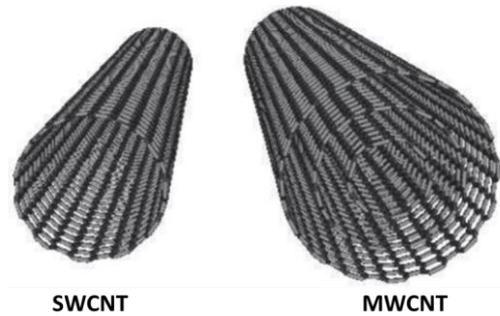


Figure I- 13 Schéma représentant un nanotube nomoparoi (SWCNT) et un nanotube multiparoi (MWCNT) ouverts à leurs extrémités. D’après la réf.<sup>107</sup>

Les extrémités des tubes sont généralement refermées par des demi-fullerènes. Du fait de leur faible diamètre, les nanotubes de carbone sont considérés comme unidimensionnels car la structure confine les électrons selon une direction.

Sur le schéma de gauche Figure I- 14,  $a_1$  et  $a_2$  représentent les vecteurs unitaires du graphène et définissent, en prenant le point (0,0) comme origine, une base de coordonnées. A partir du réseau de graphène, la formation d’un tube se fait en superposant l’atome de carbone situé en (0,0) sur un autre atome de coordonné (n,m), définissant le vecteur de chiralité, C.

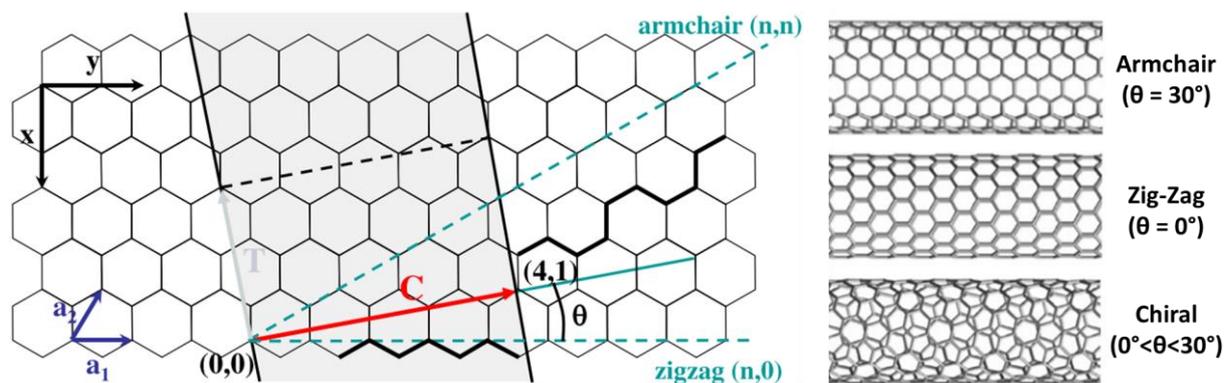


Figure I- 14 Schéma d'un feuillet de graphène permettant de définir la maille élémentaire d'un nanotube de carbone (gauche) et exemple de nanotubes de carbones de différents enroulements (droite). D'après les réf.<sup>108,109</sup>

Un NTC est alors défini de manière unique et complète par son enroulement, décrit par le couple de coordonnées (n,m). Les relations géométriques qui permettent de déterminer le diamètre ou l’angle chiral  $\theta$  du tube (tel que défini par la Figure I- 14), à partir des indices (n,m), peuvent être déterminées (voir par exemple la réf.<sup>110</sup> à partir de la page 50). On distingue trois types d’enroulements : chaise (armchair) lorsque  $n=m$ , zig-zag si  $m=0$  et chiral dans tous les

autres cas (voir Figure I- 14 schéma de droite). Pour des raisons de périodicité, si le nombre  $2n+m$  est un multiple de 3 le NTC correspondant est métallique (semi-métallique pour  $n \neq m$ ). Il est semi-conducteur sinon. Par conséquent un tiers des NTCs sont métalliques pour deux tiers semi-conducteurs.<sup>109–111</sup> Les NTCs ont été présentés ici comme des objets cylindriques, comme presque toujours. Pourtant certains nanotubes s'aplatissent spontanément,<sup>112</sup> ou sous l'effet d'une pression extérieure.<sup>113</sup> Ils forment alors des nanorubans de graphène multicouches aux bords refermés.<sup>114</sup> Un NTC s'aplati spontanément lorsque son diamètre est supérieur à un diamètre critique. Au-delà, le gain de stabilité engendré par les interactions de van der Waals dans sa « zone ruban » compense la déstabilisation induite par l'augmentation de courbure au niveau des bords (qui forment deux cavités latérales).<sup>115</sup> Le tube devient alors stable sous forme aplati.

#### 1.2.4.3 Synthèse, propriétés et applications potentielles

Depuis leur découverte, différentes méthodes de synthèse ont été établies. Parmi celles-ci on trouve la méthode de l'arc électrique, permettant la synthèse de SWCNTs en présence de catalyseur, ou de MWCNTs sinon ; des méthodes par dépôts chimiques catalysés en phase vapeur (CCVD) permettant l'obtention de SWCNTs et MWCNTs en fonction des paramètres choisis ; l'ablation laser (SWCNTs) ou encore la synthèse grâce à un four solaire.<sup>116,117</sup> Comme vu pour les matériaux carbonés « macroscopiques », les NTCs se déclinent en différentes nano textures. La Figure I- 15 en révèle quelques exemples.

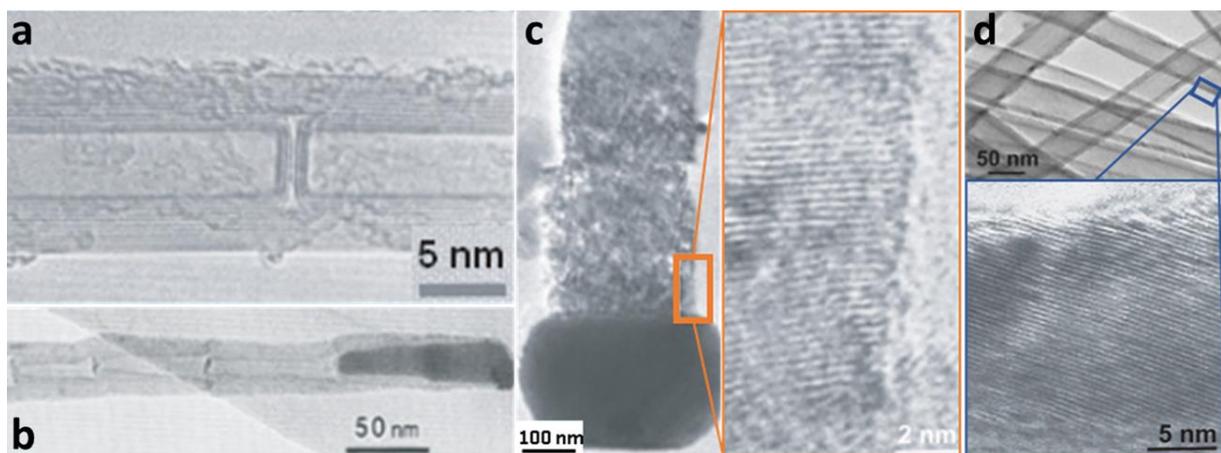


Figure I- 15 Exemples de textures de nanotubes de carbone multicouches (MWCNTs). a) Type concentrique associé à une texture 'bambou'. b) Type "arête de poisson" associé à une texture "bambou". c) Filament de carbone à texture de type « pile d'assiettes » (« platelet »). d) Type « arête de poisson ». Adapté de la réf.<sup>118</sup>

Comme il est remarqué avec pertinence dans la référence dont est adaptée cette figure : « *Il existe un continuum de textures possibles entre [ces] types en fonction de l'angle d'orientation des graphènes par rapport à l'axe du nanofilament, de même qu'il existe un continuum pour la fréquence des graphènes en disposition perpendiculaire à l'axe pour la texture « bambou », ceux-ci pouvant aller d'inexistants à systématiques. De façon évidente, les propriétés des MWNT dépendront étroitement de leur texture et de leur nano texture (qualité de l'orientation mutuelle des graphènes au sein d'un ensemble de graphènes de même orientation générale) ».*<sup>118</sup>

Héritées de celles du graphène, les propriétés des NTCs sont extrêmement intéressantes notamment d'un point de vue mécanique, thermique et électronique. Les applications des NTCs sont donc aussi prometteuses que celles du graphène. A la différence du graphène qui est semi-métallique, certains nanotubes sont semi-conducteurs. Cette propriété est particulièrement séduisante pour la confection de transistors, élément de base de l'électronique. L'ouverture d'un gap dans le graphène nécessite en effet de le transformer de manière contrôlée (ruban, bi-couche ou fonctionnalisation), ce qui n'est pas encore maîtrisé de manière pleinement satisfaisante. Si des transistors à base de NTCs ont montré d'excellentes performances en laboratoire, de nombreuses difficultés restent à surmonter pour une réalisation industrielle. Les synthèses de tubes produisent notamment un mélange de NTCs de plusieurs chiralités, qui tendent à s'arranger en fagots. Leurs séparation et tri, ou synthèse directe de NTCs de même chiralité sont alors essentielles et font l'objet de nombreuses recherches depuis des années. Chaque progrès fait en ce sens nous rapproche alors un peu plus de la révolution prédite pour le carbone. Enfin et comme pour le graphène, les propriétés des NTCs sont excellentes tant que ceux-ci sont parfaits, c'est-à-dire exempt de défauts. Ce sont les défauts qui, en définitive, contrôlent les propriétés réelles de ces objets.<sup>116,119-121</sup>

### **1.2.5 Autres nano carbonés**

Fullerènes, nanotubes et matériaux graphéniques d'une manière générale se déclinent en une multitude de variétés de différentes tailles et textures. De nombreuses autres nano-formes de matériaux carbonés viennent enrichir en texture, formes et tailles cette famille déjà grande. Tout comme le noir de carbone ou les fullerènes, beaucoup se retrouvent dans les suies,

résidus de combustion incomplète. Parmi les matériaux graphéniques (carbones  $sp^2$ ) on trouve par exemple les points quantiques de carbone (carbon dots), les nano oignons (fullerènes multi couches, sphériques ou polygonaux), les nano cônes, les nano disques, ou encore les nano moustaches (wiskers). La Figure I- 16. regroupe quelques exemples de nanomatériaux graphéniques, classés en fonction de leur dimensionnalité.<sup>122</sup>

A l’instar de la schwarzite ou d’Haeckelite, certaines formes de nano carbone n’ont pas encore été découvertes mais seulement prédites, ce qui laisse présager la possibilité de futures découvertes prometteuses. Du côté des formes  $sp^3$  les nanodiamants sont loin d’avoir livré tout leur potentiel. Une autre forme allotropique du carbone, constituée de carbone hybridé  $sp$  et nommée « carbyne », semble également avoir été observée.<sup>20</sup>

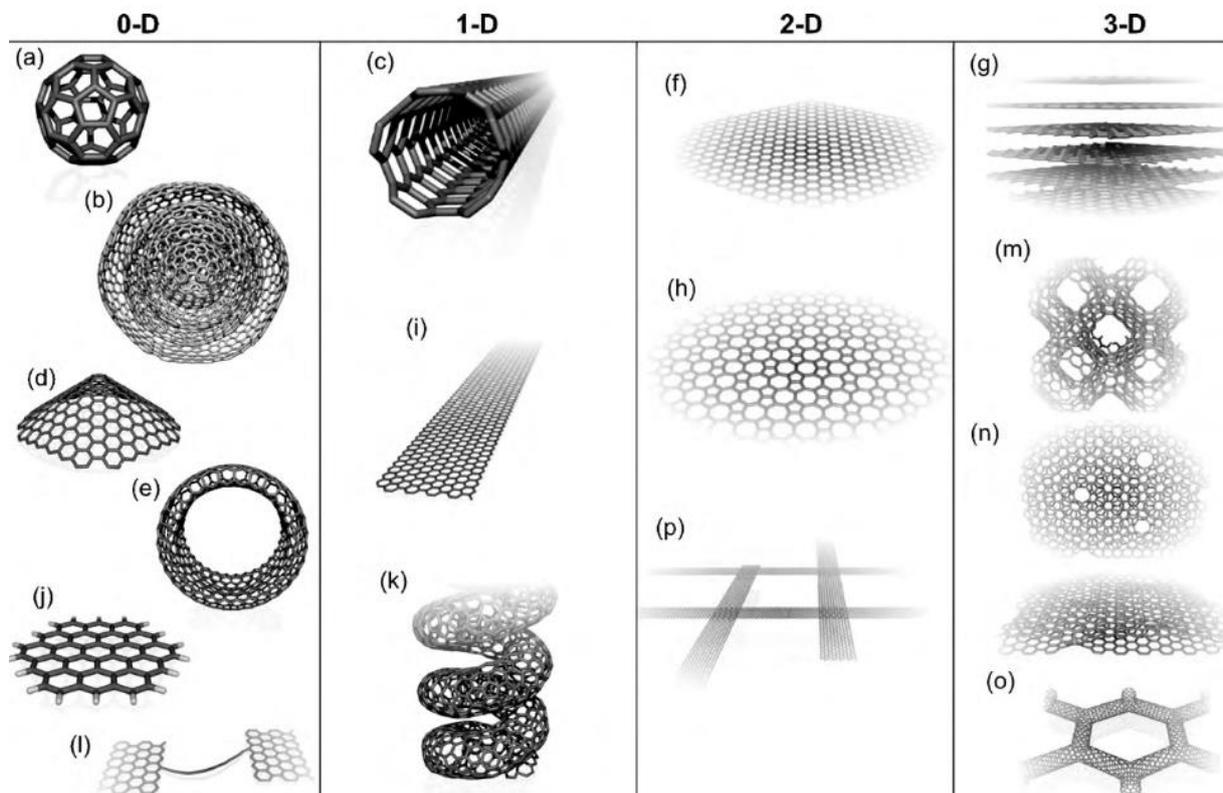


Figure I- 16 Modèles moléculaires de différentes formes de nanostructures carbonées hybridées  $sp^2$ . a) Fullerène  $C_{60}$ . b) Structures oignons. c) Nanotubes. d) Nano cône. e) Nano tore. f) Graphène. g) Graphite. h) Surface Haeckelite. i) Nano ruban de graphène. j) Cluster de graphène. k) Nanotube hélicoïdal. l) Chaîne courte de carbone. m) Schwarzite. n) Nano mousse. o) Réseau 3D de nanotubes. p) Réseau 2D de nano rubans. Issue de la réf.<sup>122</sup>

### I.3 Conclusion

Le carbone se présente sous une multitude de formes naturelles ou synthétiques, dont l'Homme a su tirer de nombreux bénéfices depuis des millénaires. Historiquement, les productions d'énergie et de matériaux, utiles à la confection d'outils et objets, sont parmi les domaines qui ont le plus bénéficié de cet atome. Celui-ci reste cependant une source de progrès incontestable. Graphites, formes stables, et diamants métastables, sont les deux familles allotropiques cristallines qui se dévoilent à nos yeux humains. Pour autant, une quasi infinité de matériaux carbonés moins cristallins se déclinent en grandes familles, parmi les charbons, les noirs de carbone ou le carbone vitreux. Ces familles de matériaux présentent des structures et des propriétés variées. Depuis 35 ans, les avancées considérables dans l'observation du tout petit ont permis la découverte de nouvelles formes de matériaux carbonés : les nano matériaux carbonés. Fullerènes, nanotubes et graphènes représentent depuis, les nouvelles familles de formes cristallines du carbone, qui se déclinent également en différents sous ensemble. Cela permet aussi l'émergence de nouveaux matériaux hybrides, constitués uniquement de carbone, ou non. Comme cela a déjà été le cas par le passé à de nombreuses reprises, ces nouveaux (nano)matériaux carbonés semblent destinés à changer la société, à travers l'émergence de technologies plus performantes. A l'instar du silicium depuis l'avènement de l'informatique, le carbone pourrait prochainement être au centre de l'attention, pourquoi pas autour d'une « Carbon valley ».

Ces dernières décennies, les nanomatériaux carbonés ont déjà retenus l'intérêt de grand nombre d'équipes de recherches de par le monde. Ils se sont retrouvés à la croisée de nombreux domaines issus des sciences physiques, chimiques et biologiques. Les apports de différentes branches de recherches amenant chacune sa vision, sa culture et ses compétences ont permis une véritable synergie. Les avancés dans la connaissance de ces matériaux « nouveaux » ainsi que dans leur maîtrise ont par conséquent été d'une rapidité fulgurante. Cela ayant été dit, de nombreux verrous représentent aujourd'hui un frein au développement d'applications. Il reste par exemple nécessaire de mieux maîtriser les synthèses de NTCs pour éviter un mélange de produits, ou de mieux contrôler la rugosité des bords des nanorubans de graphène pour en faire d'excellents transistors. Les propriétés physiques et chimiques intrinsèques des matériaux carbonés, qu'ils soient nano ou macro, sont engendrées par

l'arrangement entre atomes et par leur ordre à distance. Comme stipulé par la loi du « maillon le plus faible », la présence de défauts a également une incidence directe sur les propriétés des matériaux. D'un point de vue de la science des matériaux, une meilleure compréhension, identification et maîtrise des différents défauts rencontrés dans leur structure pourrait par conséquent permettre d'atteindre certaines promesses dont ces matériaux sont gratifiés.

Parmi les nanomatériaux carbonés certains ont incontestablement reçu moins d'attention que d'autres. C'est par exemple le cas des nanotubes de carbone aplatis spontanément. Ils représentent pourtant une forme très prometteuse de nanotubes. Outre les avantages déjà démontrés pour la réalisation de fibres de carbone aux propriétés supérieures,<sup>123</sup> ils présentent un intérêt dans le domaine de l'électronique. Prenant la forme de nanorubans de graphène multicouches (nombre de couches double du nombre de tube dont il est constitué), la continuité de ces objets à leurs extrémités permet de résorber les problèmes de rugosité rencontrée avec les bords des nanorubans classiques. La présence de cavités latérales représente de plus un site privilégié d'insertion de petites espèces moléculaires, pouvant permettre de modifier les propriétés du ruban. Les nanotubes aplatis doivent ainsi pouvoir servir de plateforme pour la construction de matériaux hybrides. Un avantage certain serait leur très grande flexibilité en termes de propriétés, induite d'une synergie avec les espèces insérées. Dans les trois derniers chapitres de ce manuscrit de thèse nous nous intéresserons de plus près à l'obtention, la caractérisation Raman et le remplissage de nanotubes de carbone aplatis.

#### I.4 Références

1. Demming, A. King of the elements? *Nanotechnology* **21**, 300201 (2010).
2. Pace, N. R. The universal nature of biochemistry. *PNAS* **98**, 805–808 (2001).
3. BP Statistical Review of World Energy Statistical Review of World, 68th edition. *Ed. BP Stat. Rev. World Energy* 1–69 (2019).
4. Callendar, G. S. The artificial production of carbon dioxide and its influence on temperature. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **64**, 223–240 (2007).
5. Furdin, G., Delhaes, P. & Béguin, F. Les matériaux carbonés au cœur des défis technologiques et environnementaux. *Actual. Chim.* **295–296**, 6 (2006).
6. Delhaes, P. *Carbon-based Solids and Materials. Carbon-based Solids and Materials* (John Wiley & Sons, Inc., 2013). doi:10.1002/9781118557617
7. Robert Angus Buchanan. History of technology. *Encyclopædia Britannica* (2019).
8. McEuen, P. L. Carbon-based electronics. *Nature* **393**, 15–17 (1998).
9. Hoenlein, W. *et al.* Nanoelectronics beyond silicon. *Microelectron. Eng.* **83**, 619–623 (2006).
10. Avouris, P., Chen, Z. & Perebeinos, V. Carbon-based electronics. *Nat. Nanotechnol.* **2**, 605–615 (2007).
11. Guisinger, N. P. & Arnold, M. S. Beyond Silicon: Carbon-Based Nanotechnology. *MRS Bull.* **35**, 273–279 (2010).
12. Shulaker, M. M. *et al.* Carbon nanotube computer. *Nature* **501**, 526–530 (2013).
13. Shashwat, U. The Triple Alpha Process. (2017). Available at: <http://large.stanford.edu/courses/2017/ph241/udit2/>. (Accessed: 22nd August 2020)
14. Voiry, D. Solubilisation et fonctionnalisation covalente de nanotubes de carbone et autres formes de carbone nanostructurées. (UNIVERSITÉ BORDEAUX 1, 2010).
15. Kampioti, A. Nanocarbon from food waste : dispersions and applications. <Http://Www.Theses.Fr> (2016).
16. Pauling, L. THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND. APPLICATION OF RESULTS OBTAINED FROM THE QUANTUM MECHANICS AND FROM A THEORY OF PARAMAGNETIC SUSCEPTIBILITY TO THE STRUCTURE OF MOLECULES. *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 1367–1400 (1931).
17. Kociniewski, T. HOMOEPITAXIE ET DOPAGE DE TYPE n DU DIAMANT. (Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2006).
18. Wagner, P. Modélisation du graphène avec les techniques ab initio. (Université de Nantes, 2013).
19. Inagaki, M. & Kang, F. *Materials Science and Engineering of Carbon: Fundamentals*. (Elsevier Science, 2014). doi:10.1016/C2013-0-13699-9
20. Burchell, T. D. *Carbon Materials for Advanced Technologies. Carbon Materials for Advanced Technologies* (Elsevier, 1999). doi:10.1016/B978-0-08-042683-9.X5000-6
21. Bernal, J. D. & Bragg, W. L. The structure of graphite. *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character* **106**, 749–773 (1924).
22. Kolmogorov, A. N. & Crespi, V. H. Registry-dependent interlayer potential for graphitic systems. *Phys. Rev. B* **71**, 235415 (2005).
23. Chung, D. D. L. Review Graphite. *J. Mater. Sci.* **37**, 1475–1489 (2002).
24. Serp, P. Carbon. in *Comprehensive Inorganic Chemistry II* **7**, 323–369 (Elsevier, 2013).
25. Ebert, L. B. Intercalation compounds of graphite. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **6**, 181–211 (1976).
26. Dresselhaus, M. S. & Dresselhaus, G. Advances in Physics Intercalation compounds of graphite. *Adv. Phys.* **51**, 1–186 (1981).
27. Hérold, C. & Lagrange, P. Les réactions d’intercalation dans le graphite - Une chimie bidimensionnelle. *Actual. Chim.* **295–296**, 33–37 (2006).
28. Oberlin, A., Bonnamy, S. & Oshida, K. Landmarks for graphitization. *TANSO* **2006**, 281–298 (2006).
29. Oberlin, A. Carbonization and graphitization. *Carbon N. Y.* **22**, 521–541 (1984).
30. Ouzilleau, P., Gheribi, A. E., Chartrand, P., Soucy, G. & Monthieux, M. Why some carbons may or may not graphitize? The point of view of thermodynamics. *Carbon N. Y.* **149**, 419–435 (2019).
31. Hélène Parant. Le concept d’électrodes liquides de carbone appliqué au domaine des batteries en flux :

- étude et application aux matériaux d'intercalation du lithium. (Université de Bordeaux, 2017).
32. Otto C. Kopp. Coal. *Encyclopædia Britannica* (2020).
  33. Cowlard, F. C. & Lewis, J. C. Vitreous carbon - A new form of carbon. *J. Mater. Sci.* **2**, 507–512 (1967).
  34. Jenkins, G. M. & Kawamura, K. Structure of Glassy Carbon. *Nature* **231**, 175–176 (1971).
  35. Wang, J. Reticulated vitreous carbon-a new versatile electrode material. *Electrochim. Acta* **26**, 1721–1726 (1981).
  36. Alchemist-hp. Extrait de carbone vitreux, d'un poids d'environ 570 grammes. Par comparaison, un cube d'1 cm<sup>3</sup> de graphite est posé à côté, en bas à gauche. (2014). Available at: [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/0f/Glassy\\_carbon\\_and\\_a\\_1cm3\\_graphite\\_cube\\_HP\\_68-79.jpg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/0f/Glassy_carbon_and_a_1cm3_graphite_cube_HP_68-79.jpg).
  37. Kocon, L. & Piquero, T. Les aérogels et les structures alvéolaires: Deux exemples de mousses de carbone. *Actual. Chim.* 119–123 (2006).
  38. Roman, J. Mise en forme de matériaux carbonés biosourcés par voie liquide. (HAL Id : tel-02456468, 2019).
  39. Delhaes, P. *Fibers and Composites. Carbon Science and Technology* (2013). doi:10.1002/9781118569290.ch7
  40. Park, S.-J. *Carbon Fibers*. **210**, (Springer Singapore, 2018).
  41. Savage, G. *Carbon-Carbon Composites*. (Springer Netherlands, 1993). doi:10.1007/978-94-011-1586-5
  42. Delhaes, P. & Olry, P. Fibres de carbone et matériaux composites. *Actual. Chim.* 42–46 (2006).
  43. Thébault, J. & Olry, P. Les composites carbone / carbone. *l'actualité Chim.* **295–296**, 47–51 (2006).
  44. Bonal, J. P. & Gosmain, L. Les graphites pour les applications nucléaires. *Actual. Chim.* 23–27 (2006).
  45. Béguin, F. & Yazami, R. Les carbonés dans les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie. *Actual. Chim.* 86–90 (2006).
  46. Morlay, C., Laidin, I., Chesneau, M. & Joly, J. P. Charbons actifs et traitement des eaux. *Actual. Chim.* 95–99 (2006).
  47. Dhawane, S. H., Kumar, T. & Halder, G. Recent advancement and prospective of heterogeneous carbonaceous catalysts in chemical and enzymatic transformation of biodiesel. *Energy Convers. Manag.* **167**, 176–202 (2018).
  48. Poole, C. P. & Owens, F. J. *Introduction to Nanotechnology*. (Wiley, 2003).
  49. Roduner, E. Size matters: why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 583 (2006).
  50. Dreaden, E. C., Alkilany, A. M., Huang, X., Murphy, C. J. & El-Sayed, M. A. The golden age: Gold nanoparticles for biomedicine. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2740–2779 (2012).
  51. Aleksandar Kondinski. Picture of solution containing gold nanoparticles. (2010). Available at: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gold255.jpg>. (Accessed: 23rd August 2020)
  52. Colomban, P. The Use of Metal Nanoparticles to Produce Yellow, Red and Iridescent Colour, from Bronze Age to Present Times in Lustre Pottery and Glass: Solid State Chemistry, Spectroscopy and Nanostructure. *J. Nano Res.* **8**, 109–132 (2009).
  53. Freestone, I., Meeks, N., Sax, M. & Higgitt, C. The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology. *Gold Bull.* **40**, 270–277 (2007).
  54. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. & Weibel, E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57–61 (1982).
  55. Junk, A. & Riess, F. From an idea to a vision: There's plenty of room at the bottom. *Am. J. Phys.* **74**, 825–830 (2006).
  56. Hullmann, A. & Meyer, M. Publications and patents in nanotechnology. *Scientometrics* **58**, 507–527 (2003).
  57. Froudakis, G. E. *et al. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. **4**, (2004).
  58. Roco, M. C. The long view of nanotechnology development: the National Nanotechnology Initiative at 10 years. *J. Nanoparticle Res.* **13**, 427–445 (2011).
  59. Drouet, X. Nanotechnologies : l'invisiblement petit au quotidien. (2019). Available at: <https://www.educavox.fr/accueil/debats/nanotechnologies-l-invisiblement-petit-au-quotidien>.

- (Accessed: 23rd August 2020)
60. Buzea, C., Pacheco, I. I. & Robbie, K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases* **2**, MR17-MR71 (2007).
  61. Stern, S. T. & McNeil, S. E. Nanotechnology Safety Concerns Revisited. *Toxicol. Sci.* **101**, 4–21 (2008).
  62. Heller, D. A. *et al.* Banning carbon nanotubes would be scientifically unjustified and damaging to innovation. *Nat. Nanotechnol.* **15**, 164–166 (2020).
  63. Kroto, H. W. C60: Buckminsterfullerene, The Celestial Sphere that Fell to Earth. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **31**, 111–129 (1992).
  64. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162–163 (1985).
  65. The Nobel Prize in Chemistry 1996. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2020. Mon. 24 Aug 2020. <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1996/summary/>>.
  66. Dai, L. *Carbon Nanotechnology: Recent Developments in Chemistry, Physics, Materials Science and Device Applications*. (Elsevier Science, 2006).
  67. Haddon, R. C. Electronic structure, conductivity and superconductivity of alkali metal doped (C60). *Acc. Chem. Res.* **25**, 127–133 (1992).
  68. Geckeler, K. E. & Samal, S. Syntheses and properties of macromolecular fullerenes, a review. *Polym. Int.* **48**, 743–757 (1999).
  69. Tapia, A. *et al.* The bond force constant and bulk modulus of small fullerenes using density functional theory and finite element analysis. *J. Mol. Model.* **21**, 139 (2015).
  70. Zope, R. R., Baruah, T., Pederson, M. R. & Dunlap, B. I. Static dielectric response of icosahedral fullerenes from C60 to C2160 characterized by an all-electron density functional theory Rajendra. *Phys. Rev. B* **77**, 115452 (2008).
  71. Krätschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K. & Huffman, D. R. Solid C60: a new form of carbon. *Nature* **347**, 354–358 (1990).
  72. Haufler, R. E. *et al.* Efficient production of C60 (buckminsterfullerene), C60H36, and the solvated buckide ion. *J. Phys. Chem.* **94**, 8634–8636 (1990).
  73. Gogotsi, Y. & Presser, V. *Carbon Nanomaterials*. (CRC Press, 2013).
  74. Withers, J. C., Loutfy, R. O. & Lowe, T. P. Fullerene Commercial Vision. *Fuller. Sci. Technol.* **5**, 1–31 (1997).
  75. Dellinger, A. *et al.* Application of fullerenes in nanomedicine: an update. *Nanomedicine* **8**, 1191–1208 (2013).
  76. Kaur, N., Singh, M., Pathak, D., Wagner, T. & Nunzi, J. M. Organic materials for photovoltaic applications: Review and mechanism. *Synth. Met.* **190**, 20–26 (2014).
  77. Coro, J., Suárez, M., Silva, L. S. R., Eguiluz, K. I. B. & Salazar-Banda, G. R. Fullerene applications in fuel cells: A review. *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 17944–17959 (2016).
  78. Gatti, T. *et al.* The Renaissance of fullerenes with perovskite solar cells. *Nano Energy* **41**, 84–100 (2017).
  79. Goodarzi, S., Da Ros, T., Conde, J., Sefat, F. & Mozafari, M. Fullerene: biomedical engineers get to revisit an old friend. *Mater. Today* **20**, 460–480 (2017).
  80. Mousavi, S. Z., Nafisi, S. & Maibach, H. I. Fullerene nanoparticle in dermatological and cosmetic applications. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **13**, 1071–1087 (2017).
  81. Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R. & Kang, Y. S. Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **35**, 52–71 (2010).
  82. Dresselhaus, M. S., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhaus, G. & Saito, R. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. *Nano Lett.* **10**, 751–758 (2010).
  83. Land, T. A., Michely, T., Behm, R. J., Hemminger, J. C. & Comsa, G. STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition. *Surf. Sci.* **264**, 261–270 (1992).
  84. Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science (80-. )*. **306**, 666–669 (2004).
  85. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. in *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals* 11–19 (Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2009).

- doi:10.1142/9789814287005\_0002
86. Geim, A. K. Graphene: Status and Prospects. *Science* (80-. ). **324**, 1530–1534 (2009).
  87. MLA style: Press release. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2020. Tue. 25 Aug 2020. <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/press-release/>>.
  88. Allen, M. J., Tung, V. C. & Kaner, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem. Rev.* **110**, 132–145 (2010).
  89. Singh, V. *et al.* Graphene based materials: Past, present and future. *Prog. Mater. Sci.* **56**, 1178–1271 (2011).
  90. Bhushan, B. *Springer Handbook of Nanotechnology*. (Springer Berlin Heidelberg, 2017).
  91. Novoselov, K. S. *et al.* A roadmap for graphene. *Nature* **490**, 192–200 (2012).
  92. Ferrari, A. C. *et al.* Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale* **7**, 4598–4810 (2015).
  93. Bepete, G. *et al.* Surfactant-free single-layer graphene in water. *Nat. Chem.* **9**, 347–352 (2016).
  94. Berger, C. *et al.* Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. *J. Phys. Chem. B* **108**, 19912–19916 (2004).
  95. Mas-Ballesté, R., Gómez-Navarro, C., Gómez-Herrero, J. & Zamora, F. 2D materials: to graphene and beyond. *Nanoscale* **3**, 20–30 (2011).
  96. Banhart, F., Kotakoski, J. & Krasheninnikov, A. V. Structural Defects in Graphene. *ACS Nano* **5**, 26–41 (2011).
  97. Rasool, H. I., Ophus, C. & Zettl, A. Atomic Defects in Two Dimensional Materials. *Adv. Mater.* **27**, 5771–5777 (2015).
  98. Luong, D. X. *et al.* Gram-scale bottom-up flash graphene synthesis. *Nature* **577**, 647–651 (2020).
  99. Hughes, T. V. & Chambers, C. R. Manufacture of carbon filaments. US Patent 405480 (1889).
  100. Monthieux, M. & Kuznetsov, V. L. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon* **44**, 1621–1623 (2006).
  101. Oberlin, A., Endo, M. & Koyama, T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *J. Cryst. Growth* **32**, 335–349 (1976).
  102. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
  103. Van Noorden, R., Maher, B. & Nuzzo, R. The top 100 papers. *Nature* **514**, 550–553 (2014).
  104. Bethune, D. S. *et al.* Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* **363**, 605–607 (1993).
  105. Iijima, S. & Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **363**, 603–605 (1993).
  106. Wong, H.-S. P., Akinwande, D., Wong, H.-S. P. & Akinwande, D. Overview of carbon nanotubes. *Carbon Nanotub. Graphene Device Phys.* 1–18 (2012). doi:10.1017/cbo9780511778124.002
  107. Maxime, P. Thèse Influence de l'état de dispersion de nanotubes de carbone sur leur relargage et aérosolisation lors de la sollicitation tribologique de nanocomposites MWNT/Polymère. (Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2013).
  108. Cleuziou, J.-P. Propriétés de transport électronique de nanotubes de carbone: des nanotubes hybrides au nano-SQUID. (Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2007).
  109. Salem, D. Synthèse de nanotubes de carbone monofeuillets individuels et composites modèles polymères – nanotubes de carbone. Application à l'effet photovoltaïque. *Université de Strasbourg* (Université de strasbourg, 2012).
  110. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R. & Jorio, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports* **409**, 47–99 (2005).
  111. Samsonidze, G. *et al.* The Concept of Cutting Lines in Carbon Nanotube Science. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **3**, 431–458 (2003).
  112. Chopra, N. G. *et al.* Fully collapsed carbon nanotubes. *Nature* **377**, 135–138 (1995).
  113. San-Miguel, A. Nanomaterials under high-pressure. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 876 (2006).
  114. He, M. *et al.* Advance in Close-Edged Graphene Nanoribbon: Property Investigation and Structure Fabrication. *Small* **15**, 1804473 (2019).

115. Impellizzeri, A., Briddon, P. & Ewels, C. P. Stacking- and chirality-dependent collapse of single-walled carbon nanotubes: A large-scale density-functional study. *Phys. Rev. B* **100**, 115410 (2019).
116. O’Connell, M. J. *Carbon Nanotubes Properties and Applications. Carbon Nanotubes Properties and Applications* (CRC Press, 2018). doi:10.1201/9781315222127
117. Baddour, C. E. & Briens, C. Carbon Nanotube Synthesis: A Review. *Int. J. Chem. React. Eng.* **3**, (2005).
118. Monthieux, M. Nanotubes et nanofilaments de carbone. *Actual. Chim.* 109–114 (2006).
119. Endo, M., Hayashi, T., Ahm Kim, Y., Terrones, M. & Dresselhaus, M. S. Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century. *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.* **362**, 2223–2238 (2004).
120. Ibrahim, K. S. Carbon nanotubes-properties and applications: a review. *Carbon Lett.* **14**, 131–144 (2013).
121. Michael F. L. De Volder, Sameh H. Tawfick, Ray H. Baughman & A. John Hart. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *Science (80- )*. **339**, 535–539 (2013).
122. Terrones, M. *et al.* Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today* **5**, 351–372 (2010).
123. Motta, M., Moisala, A., Kinloch, I. A. & Windle, A. H. High performance fibres from ‘dog bone’ carbon nanotubes. *Adv. Mater.* **19**, 3721–3726 (2007).





# Chapitre II - Cinétique de combustion du carbone

<b>Chapitre II - Cinétique de combustion du carbone</b>	<b>41</b>
<b>II.1 État de l'art</b>	<b>41</b>
II.1.1 Introduction	41
II.1.2 Réaction catalysée	42
II.1.3 Abondance de la littérature, intérêt industriel et scientifique	42
II.1.4 Aspect thermodynamique	44
II.1.5 Modèles de réaction et limites physiques	46
II.1.5.1 Mécanisme général	46
II.1.5.2 Modèle de Langmuir-Hinshelwood	47
II.1.5.3 Modèle de Walker	48
II.1.6 Mécanisme de réaction	50
II.1.7 Mesures cinétiques	54
<b>II.2 Méthodes expérimentales</b>	<b>57</b>
II.2.1 Les carbones étudiés	57
II.2.2 L'analyse thermogravimétrique	58
II.2.3 Méthode des isothermes successives (SIS)	60
II.2.4 Modèle des sphères rétrécissantes et extraction des paramètres cinétiques	61
II.2.5 Validité du modèle et reproductibilité des mesures	62
II.2.6 Corrélation TG-GC-MS	64
<b>II.3 Résultats expérimentaux</b>	<b>66</b>
II.3.1 Diagrammes d'Arrhenius et énergies d'activation apparentes	66
II.3.1.1 Cas 1 – $E_a \text{ LT} > E_a \text{ HT}$	66
II.3.1.2 Cas 2 – $E_a \text{ LT} < E_a \text{ HT}$	67
II.3.2 Variation de la pression partielle et ordres apparents de réaction	70
II.3.3 Corrélation TG-GC-MS	72
<b>II.4 Conclusions et perspectives</b>	<b>76</b>
<b>II.5 Références</b>	<b>79</b>



## Chapitre II - Cinétique de combustion du carbone

### II.1 État de l'art

#### II.1.1 Introduction

Depuis la découverte puis la maîtrise du feu par homo-sapiens il y a plus de 400 000 ans, la réaction de combustion a été d'une importance capitale pour l'humanité.<sup>1</sup> La combustion du carbone comme moyen de produire de l'énergie a notamment soutenu les différentes révolutions industrielles.<sup>2</sup> Bien que l'humanité tente aujourd'hui de réduire drastiquement la production d'énergie issue de cette réaction pour des considérations environnementales, celle-ci représente toujours une part importante de la production mondiale d'énergie (~28 %).<sup>3</sup> Pour ce qu'il en est de son aspect scientifique, la réaction de combustion du carbone a été énormément étudiée selon des approches expérimentales et théoriques. Cela a conduit à un nombre considérable d'articles, notamment durant le siècle dernier. A titre d'exemple, un employé du Bureau National Américain des Standards, V. R. Deitz, a édité deux livres contenant une liste abondante mais non exhaustive des publications scientifiques traitant de la combustion du carbone. Le premier recense 145 publications pour la période 1900-1942<sup>4</sup> et le second 280 publications sur la période 1943-1953.<sup>5</sup> Cela illustre la difficulté que représente l'étude de cette réaction. Malgré des efforts considérables et de nombreuses avancées dans la compréhension de la réaction, celle-ci cache encore des mystères. Il serait impossible et prétentieux de prétendre couvrir la vaste étendue des études relatives au sujet, et la suite de ce chapitre sera consacrée aux aspects les plus importants permettant d'appréhender les données expérimentales obtenues. En outre, la revue de littérature présentée dans la partie *État de l'art* est le fruit d'un travail collaboratif entre Ferdinand Hof, Sara Amar, Alain Derré, Alain Pénicaud et moi-même. Elle est en très grande partie inspirée par une revue écrite par les cinq auteurs cités, débutée durant mes travaux de thèse. Ce travail, initié à la demande de l'éditeur, devrait être prochainement publié sous forme d'une mini-revue dans le journal *Chemistry - A European journal*.

### II.1.2 Réaction catalysée

Il est tout d'abord à noter que la combustion du carbone sous-entend l'oxydation thermique d'un matériau carboné. Or l'appellation « matériau carboné » ne désigne pas un matériau unique mais une famille de matériaux, parfois très différents les uns des autres de par leurs structures et possédant par conséquent des propriétés différentes. De plus, ces matériaux composés majoritairement de carbone possèdent parfois d'autres atomes dans leur structure, ainsi que des impuretés. Un premier point important à considérer au regard de la littérature concerne la présence d'impuretés dans le matériau étudié. Il est en effet connu que de nombreuses espèces présentes durant la réaction sont susceptibles de la catalyser et donc de changer complètement sa cinétique.<sup>6-9</sup> La Figure II- 1 représente par exemple l'effet catalytique de composants inorganiques sur la combustion du carbone.<sup>10</sup>

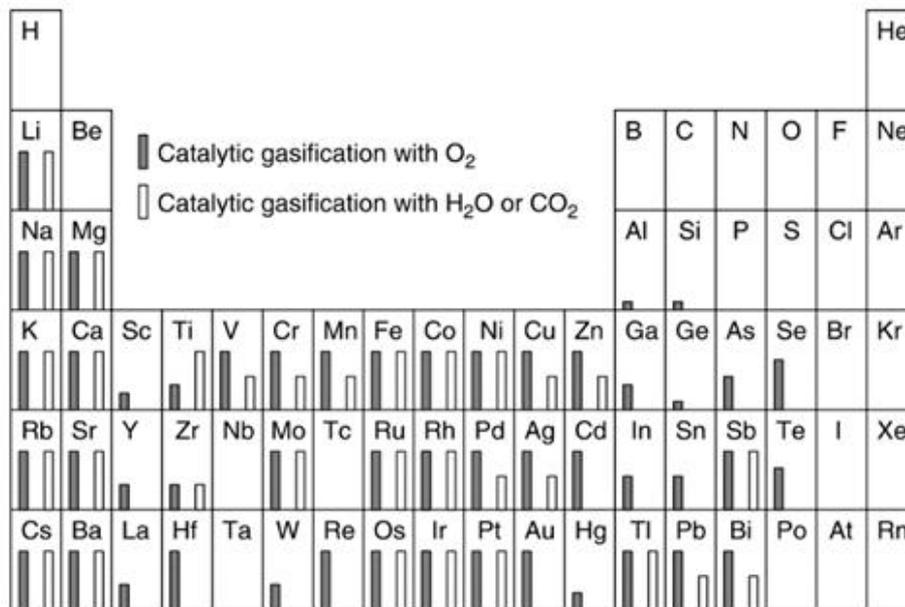


Figure II- 1 Effet catalytique de composants inorganiques sur la combustion du carbone. Issue de la réf.<sup>10</sup>

### II.1.3 Abondance de la littérature, intérêt industriel et scientifique

L'étude de la réaction de combustion du carbone a été largement drainée par des besoins industriels. La variété des secteurs qui s'y sont intéressés a conduit à des études sur différentes familles de matériaux. Nous en citons ici quelques-uns à titre d'exemple.

D'abord, l'industrie relative à la production d'énergie basée sur cette réaction a évidemment besoin de données cinétiques pour la conception des réacteurs, et la détermination des

paramètres de fonctionnement. Ce besoin a induit un bon nombre d'études, généralement assez restreintes aux conditions industrielles. Les matériaux concernés sont les combustibles minéraux solides et les produits de carbonisations diverses (anthracite, houille, coke, tourbe, lignite, charbons).<sup>11-17</sup> Ces matériaux d'origines variées possèdent une grande diversité de composition et de structure, et ne sont parfois composés de carbone qu'à 50 %. Il n'est alors pas étonnant de constater que les différentes valeurs des paramètres cinétiques rapportées soient très variées. De plus certaines études ne tiennent pas toujours comptes des phénomènes de transport qui influencent les mesures (notion abordée plus loin, dans la partie *Modèles de réaction et limites physiques*).

L'industrie relative à la production d'énergie nucléaire présente également un fort intérêt pour cette réaction. La raison en est que le graphite dit « nucléaire » est utilisé comme pièce structurelle dans la fabrication des réacteurs. Il est employé notamment pour son excellente résistance thermique, ainsi que comme modérateur de neutron.<sup>18</sup> Dans les conditions normales de fonctionnement d'un réacteur nucléaire, les parties en graphite ne sont pas exposées à l'air. Le cas d'intrusion d'air dans un réacteur présentant une fuite est alors étudié pour des raisons de sûreté.<sup>18-23</sup>

Les composites carbone/carbone et les carbones pyrolytiques sont utilisés comme boucliers thermiques de missiles et fusées, pour des systèmes de freinages ou pour la fabrication de réacteurs. Leurs comportements face à l'oxydation thermique ont également été étudiés.<sup>24-27</sup>

Plus récemment, depuis quelques dizaines d'années, des études sur l'oxydation de nanomatériaux ont été conduites. On peut citer par exemple les nanotubes de carbone,<sup>28-30</sup> pour les purifier<sup>31-34</sup> ou les ouvrir,<sup>35</sup> les nanoparticules de suie issues des moteurs diesels,<sup>36-38</sup> ou encore les nanodiamants.<sup>39-41</sup> Enfin le graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG pour Highly Oriented Pyrolytic Graphite) est l'un des matériaux phare pour les scientifiques qui cherchent à comprendre les mécanismes fondamentaux liés à la réaction.<sup>42-46</sup>

Finalement tous les matériaux présentés ici, ainsi que ceux omis, ont été étudiés au regard de l'oxydation thermique avec différents oxydants tels que l'oxygène moléculaire, l'air sec ou humide,<sup>16,18,47,48</sup> l'oxygène atomique,<sup>49,50</sup> le CO<sub>2</sub><sup>15,51-53</sup> ou encore la vapeur d'eau.<sup>54</sup> Pour

chacun de ces oxydants, différentes pressions totales,<sup>55</sup> pressions partielles<sup>56</sup> et gammes de température ont été examinées.<sup>57</sup>

Malgré l'abondance de la littérature sur le sujet, il semble que la détermination d'un mécanisme réactionnel clair n'ait pas encore fait consensus. Nous aborderons ce point plus en détail dans la partie *Réaction fondamentale*.

Dans la suite de ce chapitre nous ne nous intéresserons qu'à la réaction non catalysée d'oxydation thermique de matériaux constitués à 100 % de carbone. La seule source d'oxydation considérée sera le dioxygène. Cela n'exclut cependant pas les réactions d'oxydation possibles par, et entre, les produits de la réaction.

#### II.1.4 Aspect thermodynamique

La réaction non catalysée de combustion du carbone par de l'oxygène moléculaire implique principalement les quatre équilibres chimiques suivants.<sup>58</sup>



Les éléments sont pris dans leur état standard, ce qui correspond pour le carbone, au graphite. Bien que la réaction d'intérêt concerne l'oxydation du carbone par du dioxygène, la formation de CO<sub>2</sub> et CO par les réactions directes (1) et (2) respectivement, nécessite la prise en compte de toutes les réactions possibles entre le carbone, l'oxygène moléculaire, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone.

D'un point de vue thermodynamique, les réaction (1), (2) et (3) sont exothermiques, c'est-à-dire qu'elles produisent de la chaleur (enthalpie standard de réaction  $\Delta H^0 < 0$ ).<sup>59</sup> Un diagramme d'Ellingham tracé pour une mole de O<sub>2</sub>, est présenté Figure II- 2. Il montre l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta G^0$  (ou énergie libre de Gibbs) en fonction de la température. Quelques réactions sont considérées, dont les réactions (1) à (3). Selon l'approximation d'Ellingham, sur une gamme donnée de température et en l'absence de

changements d'états,  $\Delta G^0$  est une fonction linéaire de la température ( $\Delta C_p^0 = 0$ ), et s'écrit selon l'Equation II- 1 suivante :<sup>60</sup>

$$\Delta G^0(T) = \Delta H^0 - T.\Delta S^0$$

Equation II- 1 Approximation d'Ellingham

Ainsi la pente d'Ellingham correspond à la variation d'entropie standard associée à la réaction. Pour une mole de gaz consommée, la réaction (1) forme une mole de gaz. Cette réaction ne s'accompagne donc pas d'une variation d'entropie importante, ce qui explique la pente quasi-nulle de la droite d'Ellingham associée. La réaction (2) (respectivement (3)) forme plus (respectivement moins) de gaz qu'elle n'en consomme, d'où une pente fortement négative (respectivement positive).

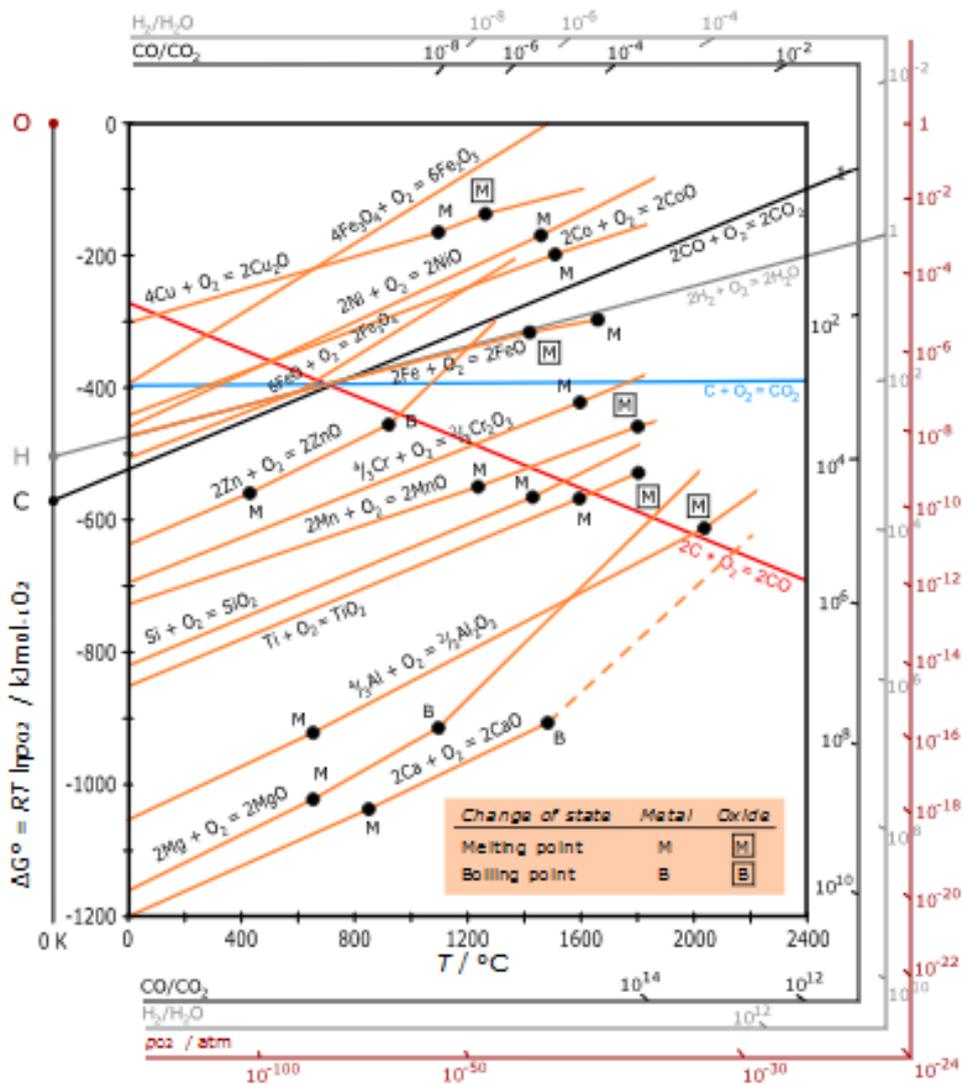


Figure II- 2 Diagramme d'Ellingham de quelques espèces. Issue de la réf.<sup>61</sup>

On constate qu'à une température d'environ 700 °C les droites rouge et bleu se croisent. Cela indique qu'en dessous de 700 °C la formation de CO<sub>2</sub> sera prédominante devant la formation de CO, et inversement au-dessus de 700 °C. A cette température le ratio des pressions partielles de CO et CO<sub>2</sub> vaut 1 (droite noire) et la pression partielle d'oxygène à l'équilibre est d'environ 10<sup>-22</sup> Atmosphère. A partir du diagramme d'Ellingham on peut alors déduire les domaines d'existences des différentes espèces et constater qu'il y a dismutation du CO en dessous de 700 °C selon la réaction (4), communément appelée équilibre de Boudouard. Au-delà de cette température la réaction se fait donc spontanément dans le sens de la réduction du CO<sub>2</sub> par le carbone solide.

Etablie de manière pérenne, la thermodynamique permet de prédire si une réaction est possible ou non, dans des conditions données. Pour le carbone on constate que la réaction d'oxydation est possible jusqu'à une température d'au moins 2400 °C. De plus, dans des conditions d'équilibre, le produit majoritaire de réaction est le CO<sub>2</sub> en dessous de 700 °C et le CO au-dessus. Ne tenant pas compte des aspects cinétiques, la thermodynamique ne permet cependant pas de prédire si une réaction va se faire, ni comment (possibilité de blocage cinétique). La suite de ce chapitre sera donc focalisée sur les aspects mécanistiques et cinétiques de la combustion.

## **II.1.5 Modèles de réaction et limites physiques**

### *II.1.5.1 Mécanisme général*

Comme toute réaction de surface, la combustion du carbone n'implique pas uniquement une réaction chimique mais également des processus physiques. Le schéma général de réaction, illustré sur le schéma Figure II- 3, implique les processus suivants :<sup>8</sup>

- 1) Transport par diffusion du dioxygène gazeux, du réacteur vers la surface du carbone. Cela implique la formation d'une couche limite de diffusion autour de la surface du carbone. En cas de matériau poreux, diffusion du dioxygène dans les pores.
- 2) Adsorption du réactif sur la surface (sur une épaisseur monoatomique de carbone).
- 3) Réactions chimiques impliquant des réarrangements de liaisons et formation de produits adsorbés à la surface du carbone. Certains groupes chimiques présents à la surface du carbone sont susceptibles d'être mobiles.

- 4) Désorption des produits.
- 5) Transport par diffusion des produits, de la surface du carbone vers l'extérieur de la couche limite (passage par la couche limite de diffusion).

Le processus 3 correspond aux réactions chimiques. Chacune des réactions présentées dans la partie précédente (*Aspect thermodynamique*) est constituée d'étapes élémentaires. La cinétique associée à chaque réaction correspond à la vitesse de son étape élémentaire la plus lente. De plus la vitesse globale de la combustion est limitée par le processus se faisant à la vitesse la plus lente. Chaque processus se déroule à une vitesse dépendante des propriétés physico-chimiques du matériau et des paramètres de réaction tels que température, pression partielle d'oxygène, flux de gaz, pression totale, taille des particules, etc.<sup>8</sup>

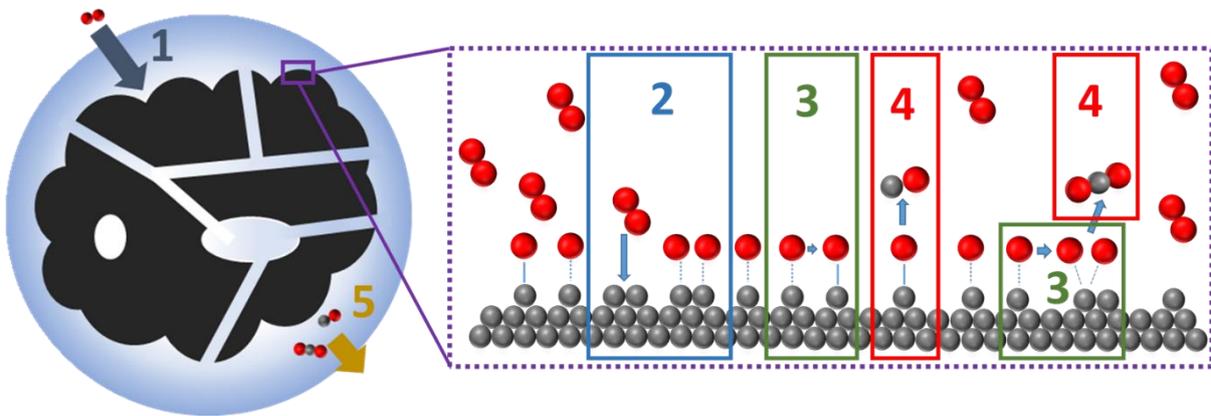


Figure II- 3 Schéma représentant le mécanisme général de la combustion du carbone.

### II.1.5.2 Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Les phénomènes physiques d'adsorption des réactifs et de désorption des produits sont fréquemment pris en compte dans la vitesse de la réaction par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Il décrit la compétition entre ces deux phénomènes à la surface d'une particule.<sup>62,63</sup> Sa formulation la plus simple est la suivante, avec  $R_{global}$  la vitesse de réaction globale :<sup>17,64</sup>

$$R_{global} = \frac{k_a k_a P_{O_{2,s}}}{k_d + k_a P_{O_{2,s}}}$$

Equation II- 2 Vitesse globale de la réaction selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood

$k_a$  et  $k_d$  représentent respectivement les constantes de vitesse des processus d'adsorption et de désorption et suivent une loi d'Arrhenius.  $P_{O_{2,s}}$  correspond à la pression partielle d'oxygène

à la surface de la particule. Cette formulation fait apparaître deux cas limites. Dans le cas où l'adsorption est l'étape limitante (la plus lente),  $K_a$  devient négligeable devant  $K_d$  et une réaction d'ordre 1 par rapport à l'oxygène est observée. Dans le cas où la désorption limite la vitesse globale de réaction,  $K_d$  devient négligeable devant  $K_a$  et la vitesse de réaction globale est indépendante de la pression partielle d'oxygène (ordre zéro).

Cas 1  $K_a \ll K_d$

$$R_{\text{global}} = k_a P_{O_{2,s}}$$

Réaction d'ordre 1

Cas 2  $K_a \gg K_d$

$$R_{\text{global}} = k_d$$

Réaction d'ordre 0

### II.1.5.3 Modèle de Walker

En 1959 P. Walker et ses collaborateurs ont publié une excellente revue sur la combustion du carbone,<sup>58</sup> dans laquelle ils analysent l'impact de la diffusion sur la cinétique de la réaction. Cette analyse a depuis été largement reprise dans la littérature et acceptée par la communauté scientifique. Les auteurs décrivent notamment l'existence de trois régimes de réactions distincts, et de deux régimes intermédiaires. La Figure II- 4 représente un diagramme d'Arrhenius décrivant le passage d'un régime à l'autre et l'influence que cela a sur la valeur de l'énergie d'activation ( $E_a$ , correspond à la pente du diagramme. Notion définie dans la partie *Mesures cinétiques*). Le schéma sous le diagramme représente pour chacun des régimes, la concentration d'oxygène à l'intérieur d'une particule sphérique poreuse de carbone (représentée par un rectangle noir).

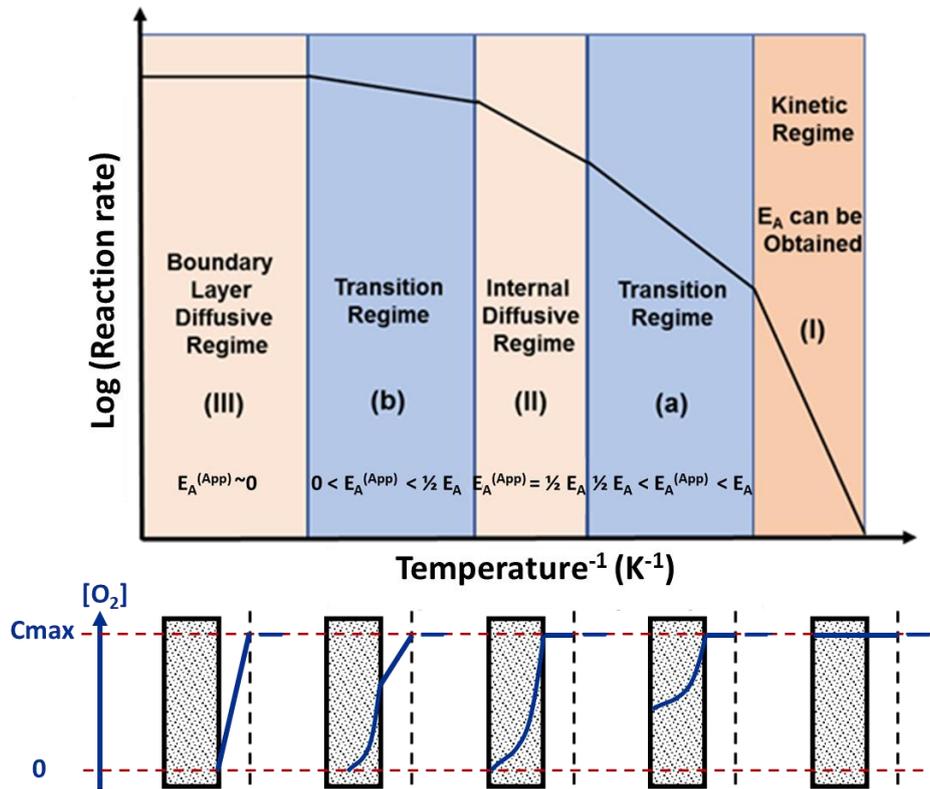


Figure II- 4 Diagramme d'Arrhenius représentant les trois régimes de réaction (haut) et schéma symbolisant la concentration d'oxygène à l'intérieur d'une particule poreuse de carbone (bas). L'espace délimité par la surface extérieure droite du rectangle et le trait vertical en pointillé représente la couche limite de diffusion. Le bord gauche du rectangle représente le centre de la particule. Adapté en partie par F. Hof. D'après les réf.<sup>18,58</sup>

La description se fait en imaginant que la température de réaction est progressivement élevée, sous une pression partielle d'oxygène constante.

### Zone I - Régime cinétique

Aux basses températures, sur la partie droite du diagramme d'Arrhenius se situe le régime cinétique (zone I). Dans ce régime l'apport d'oxygène par diffusion se fait plus rapidement que sa disparition par la réaction. Ainsi la concentration d'oxygène est homogène à l'extérieur et à l'intérieur de la particule (et égale à la concentration du flux de réactif). Par conséquent la vitesse globale de réaction est contrôlée uniquement par la réaction chimique. Il est possible de déterminer l'énergie d'activation intrinsèque de la réaction chimique seulement lorsque celle-ci se déroule en régime cinétique.

### Zone a - Régime intermédiaire 1

Une augmentation de la température, donc un déplacement vers la gauche sur le diagramme d'Arrhenius, aura pour conséquence de faire augmenter la vitesse de la réaction chimique. Celle-ci peut alors se retrouver en zone a. Il s'agit d'une zone intermédiaire entre la zone I et

la zone II pour laquelle il y a une déplétion d'oxygène à l'intérieur de la particule, sans que la concentration n'y atteigne zéro. Un gradient se forme dans la particule. Cette déplétion provient du fait que la réaction consomme l'oxygène plus rapidement qu'il n'est apporté à l'intérieur de la particule, par diffusion dans les pores. La pente du diagramme d'Arrhenius est plus faible qu'en zone I et seule une énergie d'activation apparente est accessible à la mesure.

#### Zone II - Régime de diffusion interne

Cette zone correspond au cas limite où, par une augmentation de la température (donc de la vitesse de réaction), la concentration d'oxygène atteint graduellement une valeur nulle au centre de la particule mais reste homogène à l'extérieur. Dans ce cas limite, l'énergie d'activation apparente mesurée correspond à la moitié de l'énergie d'activation réelle (celle mesurée en régime cinétique).

#### Zone b - Régime intermédiaire 2

Intermédiaire entre les zones II et III, la concentration d'oxygène atteint une valeur nulle avant son centre, empêchant une fraction importante des sites réactifs de réagir. Un gradient d'oxygène se forme dans la couche limite. L'énergie d'activation apparente est inférieure à la moitié de celle réelle.

#### Zone III – Régime de diffusion externe

Dans cette zone la réaction est tellement rapide que l'oxygène réagit immédiatement au contact de la surface externe de la particule. L'oxygène ne peut pas pénétrer les pores car la concentration devient nulle sur la surface externe. Un gradient se forme alors dans la couche de diffusion. La pente correspondante à l' $E_a$  apparente est proche de 0.

### **II.1.6 Mécanisme de réaction**

Parmi la multitude d'études dont certaines s'apparentent à de la caractérisation de matériaux, certains auteurs se sont intéressés à la question fondamentale du mécanisme réactionnel. C'est le cas notamment de Walker et de son ancien étudiant Radovic, chercheurs à l'université de Penn State. Tous deux ont consacré une très grande part de leur carrière à cette question.<sup>47,48,55,58,65-94</sup> Ils ont permis des avancées considérables dans le domaine, aboutissant à une vision assez précise des étapes mises en jeu en zone I (aux températures relativement

basses (< 900 °C)). Cette partie s'attache à exposer les éléments connus à ce jour sur la question.

Un premier point qui a été longuement débattu par les experts du sujet porte sur le produit primaire de réaction. La première question était de savoir si le CO<sub>2</sub> mesuré au cours de la réaction est directement formé sur la surface du carbone, ou s'il provient d'une oxydation de CO dans la phase gazeuse. La seconde, si le CO mesuré est formé directement sur la surface ou par oxydation de la surface par le CO<sub>2</sub> (équilibre de Boudouard).<sup>58,95-97</sup> Grâce à des méthodes permettant d'inhiber les réactions secondaires ainsi que l'utilisation de traceurs d'oxygènes (isotope <sup>18</sup>O),<sup>92,98,99</sup> il est connu depuis les années 50 que le CO et le CO<sub>2</sub> sont formés de manière directe par l'oxydation de la surface (produits primaires de réaction). De plus la proportion de CO/CO<sub>2</sub> augmente rapidement avec la température.<sup>58,96,100-102</sup>

Comme vu précédemment, la réaction chimique débute par l'adsorption de l'oxygène sur la surface du carbone, ce qui donne lieu à la formation de complexes de surface. Or l'adsorption et la formation de complexes ne peut avoir lieu que sur certains sites privilégiés. Ainsi, seule une faible proportion de la surface est impliquée dans la réaction. A plusieurs reprises il a d'ailleurs été observé de manière directe par microscopie électronique ou mesures en champs proche (AFM, STM) que le HOPG est attaqué par l'oxygène de manière localisée. La réaction se poursuit sur les zones initialement attaquées, appelées « pits », par agrandissement de ceux-ci.<sup>42-46,103-107</sup> La Figure II- 5 présente, à titre d'exemple, des images d'une surface de HOPG oxydée in situ, prise par microscopie électronique à balayage (SEM).<sup>46</sup>

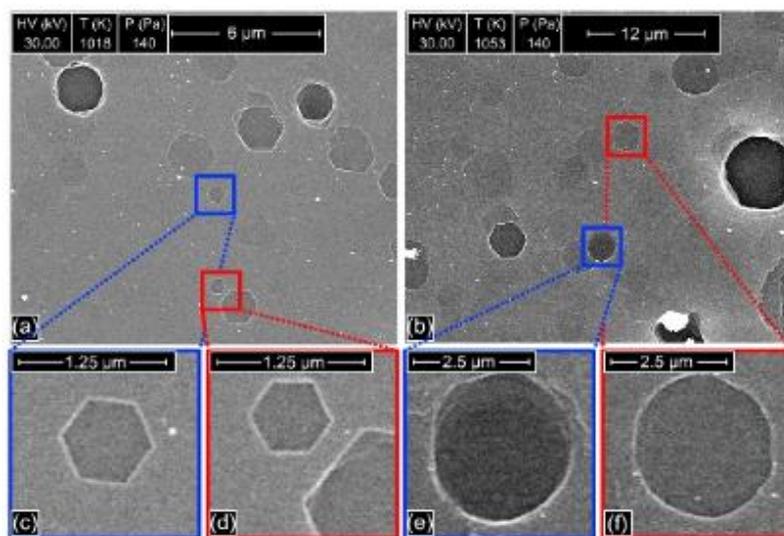


Figure II- 5 Exemple de pits formés par oxydation d'une surface de HOPG. Issue de la réf.<sup>46</sup>

En 1963 Laine et Walker ont introduit la notion primordiale de surface active (ASA pour Active Surface Area).<sup>93</sup> Les sites qui forment la surface active correspondent à des défauts, parmi lesquels : bords de graphène, lacunes, hétéroatomes, défauts de type Stones-Wales<sup>f</sup>, dislocations, etc.<sup>78,108,109</sup> Durant la combustion, la présence de défauts est constamment modifiée par la réaction qui en crée et en « consomme ». De plus chaque type de défaut possède une certaine réactivité qui dépend de la température et du taux de conversion de la réaction.<sup>110,111</sup> Pour en tenir compte, la notion de surface réactive (RSA) a été introduite. Elle correspond à la proportion de l'ASA qui à une température et un taux de conversion donné, est effectivement réactive (accessible, thermiquement activée, etc.).<sup>85</sup> Par définition la relation  $RSA < ASA$  s'impose donc. Pour compléter, l'ASA correspond à la surface totale susceptible de réagir tandis que la RSA correspond à la surface qui réagit dans des conditions données. Les résultats de Laine et al. ont permis de conclure que les vitesses de réaction normalisées par l'ASA convergent vers une même valeur. Ce constat a depuis été obtenu dans de nombreux cas et pour des matériaux différents.<sup>65,112,113</sup> Ce résultat permet d'affirmer que la réaction se produit uniquement sur des sites privilégiés. La question d'une mesure satisfaisante de l'ASA de manière standardisée est pourtant toujours irrésolue. Il existe plusieurs techniques différentes parmi l'adsorption de diiode ou d'oxygène, la spectrométrie photo électronique X (XPS), diverses mesures par analyses thermogravimétriques (ATG) comme par exemple la désorption programmée par température (TPD) qui est la plus utilisée.<sup>114,115</sup> D'une manière générale, plus le matériau étudié est ordonné, plus il y a de cohérence entre les valeurs mesurées par ces différentes méthodes.

Suite à la dissociation de l'oxygène adsorbé, des complexes de surface sont formés. Cela a été montré par spectroscopie infra-rouge (IR), XPS ou encore TPD.<sup>116-119</sup> Il a également été montré que ces complexes sont d'une manière générale stables, que certains complexes sont mobiles sur la surface<sup>73,88,120</sup> et que certains complexes ne se désorbent pas, même à des températures supérieures à 900 °C.<sup>121</sup> La vision développée par Radovic<sup>77,78,83,88,108</sup> est probablement l'une des plus abouties à ce jour. Premièrement des complexes de type quinone et semi-quinone sont formés sur des défauts. Ces complexes servent de réservoir pour la réaction. Une cascade de réarrangements qui impliquent les complexes environnants se produit. Cela aboutit à la

---

<sup>f</sup> Un défaut Stones-(Thrower)-Wales désigne un défaut cristallographique pour lequel quatre hexagones de carbone adjacents sont remplacés par deux pentagones et deux heptagones. Cela affecte peu la planéité de la structure.<sup>146</sup>

formation d'une fonction lactone par rupture d'une liaison double carbone-carbone. Le départ de CO<sub>2</sub> par rupture d'une liaison carbone-carbone laisse derrière lui un électron non apparié très réactif. Cet électron qui prend part à l'ASA, possède une certaine durée de vie et peut réagir avec de l'oxygène ou se recombiner avec un autre électron non apparié environnant. Cela permet d'expliquer plusieurs faits expérimentaux longtemps observés, parmi lesquels la présence de lactone ou le fait que la réaction de combustion continue longtemps après que l'apport d'oxygène ait été coupé. A partir du mécanisme de transfert d'oxygène proposé par Radovic, Kane et ses collaborateurs ont récemment produit le schéma suivant pour la combustion du graphite (Figure II- 6). Il résume l'état actuel de la compréhension du mécanisme.<sup>18</sup>

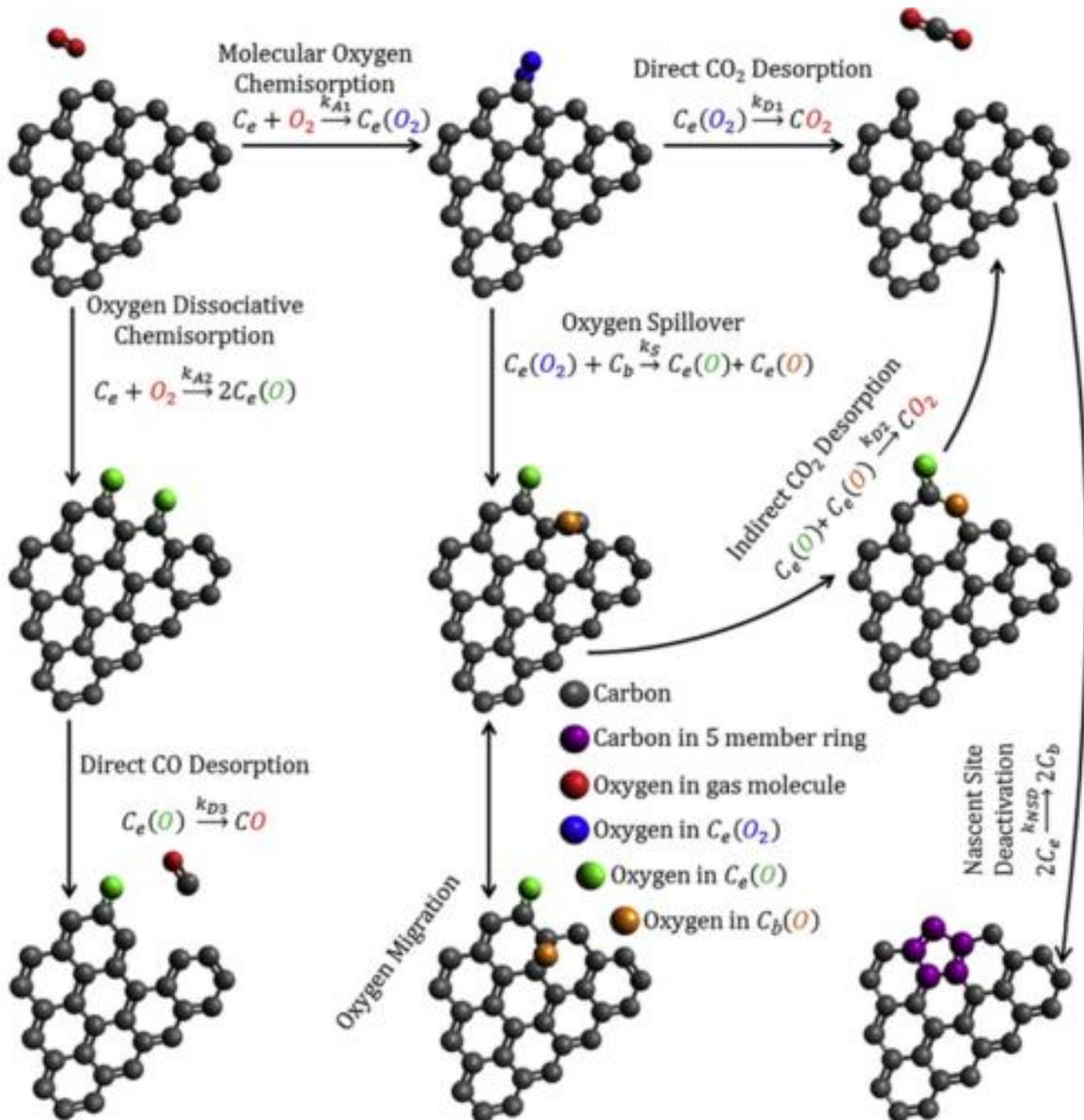


Figure II- 6 Schéma représentant le mécanisme de combustion du carbone. Issue de la réf.<sup>18</sup>

### II.1.7 Mesures cinétiques

L'obtention des paramètres cinétiques pour la combustion du carbone a beaucoup attiré l'attention des scientifiques.<sup>58</sup> Expérimentalement, la vitesse de la réaction est obtenue par suivi de l'évolution d'un paramètre, parmi la masse du matériau (analyse thermogravimétrique principalement), les caractéristiques géométriques d'un échantillon macroscopique (comme sa surface), ou l'évolution des gaz produits et/ou consommés.<sup>36,122-124</sup> Pour cela la réaction est réalisée suivant un programme de températures définie au préalable. Les programmes isothermes et de rampes constantes de températures sont, de loin, les plus utilisés.<sup>122</sup> Pour obtenir des valeurs cinétiques fiables il est nécessaire de réaliser plusieurs mesures (plusieurs isothermes ou rampes constantes différentes). Cela est préconisé par le comité de la confédération internationale pour les analyses thermales et calorimétriques (ICTAC).<sup>125</sup>

La cinétique de combustion du carbone peut être décrite par l'Equation II- 3 suivante :<sup>125</sup>

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)h(P)$$

Equation II- 3

$\alpha$  représente le taux d'avancement de la réaction,  $t$  le temps,  $T$  la température,  $P$  la pression totale et  $k$ ,  $f$  et  $h$  sont des fonctions décrivant l'évolution de la cinétique en fonction de  $T$ , de  $\alpha$  et de  $P$  respectivement. Lorsque le paramètre suivi est la masse de l'échantillon, le taux d'avancement de la réaction est défini à l'aide de la masse initial  $m_0$  et de la masse  $m$  au temps  $t$ , de la manière suivante (Equation II- 4) :

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0}$$

Equation II- 4

Une loi d'Arrhenius (Equation II- 5), permet de décrire la dépendance de la cinétique avec la température, et fait apparaître un premier paramètre cinétique, l'énergie d'activation  $E_a$ .<sup>125</sup>

$$k(T) = A. \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Equation II- 5

$A$  est appelé facteur pré-exponentiel. Il est en lien direct avec la fréquence de collisions entre molécules, qui mènent à une réaction.<sup>126</sup> En première approximation ce facteur est

indépendant de la température (sur une gamme restreinte de température).<sup>59</sup> R est la constante des gaz parfaits.

Dans le cas où la pression totale est constante lors des mesures, la fonction h ne dépend que de la pression partielle d'oxygène  $PO_2$  et prend la forme suivante (Equation II- 6) :

$$h(PO_2) = PO_2^n$$

*Equation II- 6*

Cette équation fait apparaître un second paramètre cinétique d'intérêt, l'ordre de réaction n.

Enfin  $f(\alpha)$  décrit l'influence de la transformation du matériau sur la vitesse de la réaction. Une grande variété de fonctions est utilisée. Certaines sont purement empirique (comme des fonctions puissances, fixant alors un ordre de réaction pour le carbone), ou issus de modèles plus ou moins élaborés. Les modèles peuvent par exemple tenir compte de l'évolution de la porosité, ou de l'ASA. Une liste exhaustive des différentes fonctions ne sera pas détaillée ici. Un lecteur intéressé pourra se référer par exemple à l'article de Wight et ses collaborateurs.<sup>122</sup> Seul le modèle que nous avons utilisé pour nos travaux sera détaillé dans la partie *Modèle des sphères rétrécissantes et extraction des paramètres cinétiques*.

Étonnamment les énergies d'activation apparentes mesurées par différentes équipes de recherche ne semblent pas converger vers une valeur unique, qui représenterait l'énergie d'activation de la réaction de combustion. Cela est vrai même sur des matériaux très proches (voir Tableau II- 1). Plusieurs facteurs sont liés à cet état de fait. Le premier déjà évoqué, correspond au fait que certains auteurs n'ont pas toujours été suffisamment attentifs à l'influence de la diffusion sur leurs mesures.<sup>127</sup> Le second correspond au fait que les réactions étudiées sont parfois catalysées, sans que cela ne soit mentionné.<sup>28</sup> Le dernier point est plus subtil et provient d'un manque de clarté sur la définition de l'énergie d'activation mesurée, en régime cinétique. Chaque étape élémentaire impliquée dans la réaction globale possède une énergie d'activation. La question est de savoir à quelle étape élémentaire la mesure expérimentale donne accès (étape la plus lente). Il est très probable que plusieurs étapes, ayant lieu en parallèle ou en série, soient en « compétition » sur le contrôle de la cinétique. Celle(s) qui prendrai(en)t le contrôle dépendrai(en)t fortement des paramètres de mesure (température, quantité d'oxygène...). Cette question fondamentale semble à ce jour non résolue.

Les ordres de réaction apparents sont pratiquement toujours mesurés entre 0 et 1 (mesures généralement réalisées sur 3 à 5 points), ou fixés par un modèle à 0, 0.5 ou 1. Le Tableau II- 1 expose quelques exemples de valeurs issues de la littérature.

Material	%vol. O <sub>2</sub> (%)	Apparent activation energy (kJ/mol)	Order of reaction for O <sub>2</sub>	Reference
Biomass char	5-21	124	0.74	17
Coal char	10-20	326	0.5	128
Char (no 100 %C) O + H	10	118	-	129
Char	5	112 - 131	0.53 - 0.67	130
Char	10-30	127	0.66	131
Chars	1-99	146	0.91	132
Char	0-0.2%mol	173-66	0-0.5	133
Char	0.2-2	~17	1	134
Char	21	130	1	134
Pulverised coal	3-21	258	3.3	135
13 carbon black	6-12*	125 - 257	1	136
Carbon black	0.5-8	122 - 140	0.64 – 0.72	137
Carbon black	0-16	168	0.87 - 0.9	37
Carbon black	5-15	103 -20	1	138
Carbon black	10	~265	1	139
Carbon black	5-15	161	1	140
Amorphous carbon	0.5	143	Constant	29
Graphite	21	188	0	141
Graphite	21	190-210	-	23
Graphite	21	159	-	22
Graphite	10-21	126-129	1	136
Graphite	0.5	265	Constant	29
Nuclear graphite	2.5-20	218	0.75	20
Coke	10-30	155	0.64	131
Cokes	1-99	130-133	0.65-0.78	132
Coke	0-4.8	87	0.5	133
Cokes	5-30	82	0.5	142
MWCNT	0.5	291	Constant	29
Soot	10-21	152 - 172	1	136

Tableau II- 1 Exemple de valeurs de paramètres cinétiques reportés dans la littérature pour différents matériaux.

\*Recalculated from the experimental conditions for clarity (different from what authors stated in their manuscript).

## II.2 Méthodes expérimentales

La suite de ce chapitre présente une analyse cinétique de combustion, réalisée sur quatre matériaux carbonés : du graphite, deux noirs de carbone (CB pour carbon black) et des nanotubes de carbone multi parois (MWCNTS). Ces quatre matériaux ne contiennent pas de catalyseurs (pas de résidu après oxydation, pratiquement 100 % de carbone), ce qui est essentiel afin d'étudier la réaction de combustion du carbone (et non la combustion catalysée). Quelques éléments de caractérisation structural de ces matériaux sont disponibles en Annexe II- 1 (diffractogramme des rayons X, mesure thermogravimétrique sous atmosphère inerte et porosimétrie). L'étude a été menée sur une large gamme de pressions partielles d'oxygène (14 points de 1,4 % à 90 % d'oxygène molaire), et sur une plage comprise entre 100 à 350 °C environ, selon les matériaux (avec un intervalle de 10 °C entre chaque point mesuré). Cette étude, l'une des plus précise à ce jour à notre connaissance, a été publiée dans la revue *Angewandte Chemie* et les résultats présentés ci-dessous reprennent en quasi intégralité ceux publiés.<sup>143</sup> L'article est disponibles en Annexe II- 2.

### II.2.1 Les carbones étudiés

Bien que tous composés à 100 % de carbone ou presque, les quatre matériaux étudiés possèdent des structures très différentes, qui induisent des propriétés très différentes. Premièrement, le graphite Absury 3061, est un graphite naturel. La taille moyenne de ses paillettes (« flakes ») est de 300  $\mu\text{m}$ . Il est très organisé et ne possède que peu de défauts de structure. Des quatre matériaux c'est le plus stable thermiquement (en présence d'oxygène), le moins poreux (surface spécifique de 2  $\text{m}^2/\text{g}$ , voir Annexe II- 1), le plus cristallin et le plus homogène. L'échantillon de nanotubes de carbone multi parois (MWCNTs) ensuite, est issu d'une synthèse par arc électrique (fournisseur MerCorporation). Environ 30 % massique de l'échantillon correspond à des MWCNTs, pour 70 % massique d'impuretés. Les nanotubes possèdent entre 8 et 30 parois pour un diamètre compris entre environ 6 à 20 nm. Les impuretés sont composées de multi couches polygonales (structures oignons) et de particules graphitiques. Bien que les impuretés possèdent plus de défauts de structure que les tubes, l'échantillon est globalement très cristallin (graphitisé). Comparé au graphite, la courbure des plans graphiques (des nanotubes comme des impuretés) rend tout de même ce matériau plus réactif. C'est le second matériau le plus stable thermiquement et il possède une surface

spécifique de 30 m<sup>2</sup>/g. Enfin les noirs de carbone correspondent à des matériaux constitués d'agrégats primaires, formés de particules liées entre elles de manière covalente. Chaque particule est elle-même constituée de zones graphitisées. Ces zones ne sont pas orientées les unes par rapport aux autres et peuvent posséder des tailles variées. Enfin les agrégats primaires, sous l'effet d'interactions de van der Waals, forment des agrégats secondaires.<sup>144</sup> La structure complexe décrite, peut beaucoup varier d'un noir de carbone à l'autre (tailles des zones graphitiques, des particules, des agrégats, etc.). Ici le noir de carbone 250P Ensaco (Timcal) est des deux, le plus stable thermiquement et possède une surface spécifique relativement basse (60 m<sup>2</sup>/g). Le Ketjenblack (600 JD AkzoNobel) est en revanche très poreux (surface spécifique de 920 m<sup>2</sup>/g). Contrairement aux trois autres matériaux qui possèdent moins de 0,2 % massique d'atomes autres que du carbone, le Ketjenblack en contient environ 1,3 % (voir Annexe II- 1). Pour résumer, la résistance à l'oxydation thermique, la surface spécifique, la densité (valeurs en Annexe II- 1) et l'organisation de la structure (graphitique) suivent la même tendance pour les quatre matériaux (ce qui n'est pas un hasard). Du « plus » vers le « moins » on trouve le graphite, l'échantillon de MWCNTs, le noir de carbone Ensaco puis le Ketjenblack.

### **II.2.2 L'analyse thermogravimétrique**

La réaction de combustion des quatre matériaux carbonés a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG). Cette méthode consiste à exposer un échantillon à un programme de température sous un flux de gaz contrôlés, et à mesurer sa masse. L'échantillon est pour cela placé dans un creuset qui siège sur une balance, elle-même placée dans un four. Pour notre étude nous avons utilisé une ATG Q5500 de TA instrument, comportant un passeur d'échantillons. Les creusets en platine utilisés ont été nettoyés à l'acide chlorhydrique (37 %) avant chaque utilisation, afin d'éviter les risques de contaminations croisées susceptibles de catalyser la réaction. La Figure II- 7 représente un schéma du four de l'ATG utilisé.

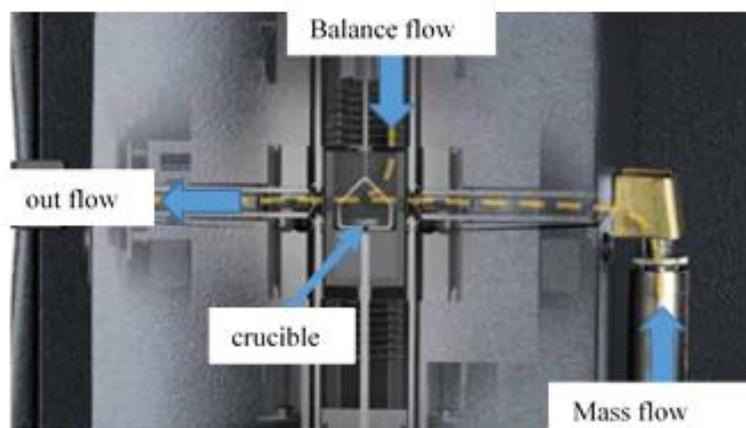


Figure II- 7 Schéma du four de l'ATG utilisé dans cette étude. D'après la brochure technique de TA instruments.

Le four est constitué d'un tube en carbure de silicium qui est chauffé à l'aide de quatre lampes infra-rouges. La température est mesurée par un thermocouple placé sous le creuset suspendu au centre du tube par un crochet en platine. Deux entrées de gaz sont disponibles. Le « balance flow » (BLF), sert à protéger la balance des émanations produites par la réaction. Il provient par le dessus du creuset (la balance est située à l'extérieur du four). Le « Mass flow » (MSF) amène le gaz par le côté du creuset. Des débitmètres massiques permettent d'ajuster les deux flux de gaz, provenant de bouteilles sous pressions. Il est donc possible de réaliser un mélange de deux gaz dans le four. Grâce aux débitmètres massiques placés à la sortie de bouteilles d'azote, d'air sec, ou d'un mélange oxygène/azote (90/10), nous avons pu ajuster la pression partielle d'oxygène dans le four. Sauf mention contraire, le flux total a été maintenu à 35 ml/min. Avant chaque mesure il est nécessaire de réaliser la tare du creuset dans les conditions de la mesure. La poussée d'archimède appliquée sur le creuset dépend en effet fortement des flux choisis. L'influence de la dilation thermique des gaz sur la mesure de la masse est négligée durant la mesure. Afin d'avoir des mesures reproductibles, la masse initiale de chaque échantillon a été scrupuleusement contrôlée. Elle est différente pour chaque matériau, car ils sont de densité différente. De plus les masses ont été choisies suffisamment faibles pour éviter les phénomènes de combustion interne. Les masses utilisées sont : 19.5 mg +/- 0.5 mg pour le noir de carbone Ensaco et les nanotubes multiparois Mer, 10.5 mg +/- 0.5 mg pour le noir de carbone ketjenblak et 40 mg +/- 1 mg pour le graphite Asbury. Les différences de masses proviennent des différences de densité entre les matériaux (valeurs en Annexe II- 1). Les creusets ont été remplis à peu près au même niveau pour chacun des matériaux.

### II.2.3 Méthode des isothermes successives (SIS)

Comme décrit précédemment, les programmes de température utilisés en ATG sont principalement des isothermes ou des rampes constantes de température. Quel que soit le programme utilisé, il est nécessaire de réaliser plusieurs mesures (plusieurs isothermes ou rampes) afin d'obtenir des paramètres cinétiques fiables.<sup>125</sup> Nous avons proposé un nouveau programme de température que nous présentons ici. La Figure II- 8 sert d'illustration à ce programme.

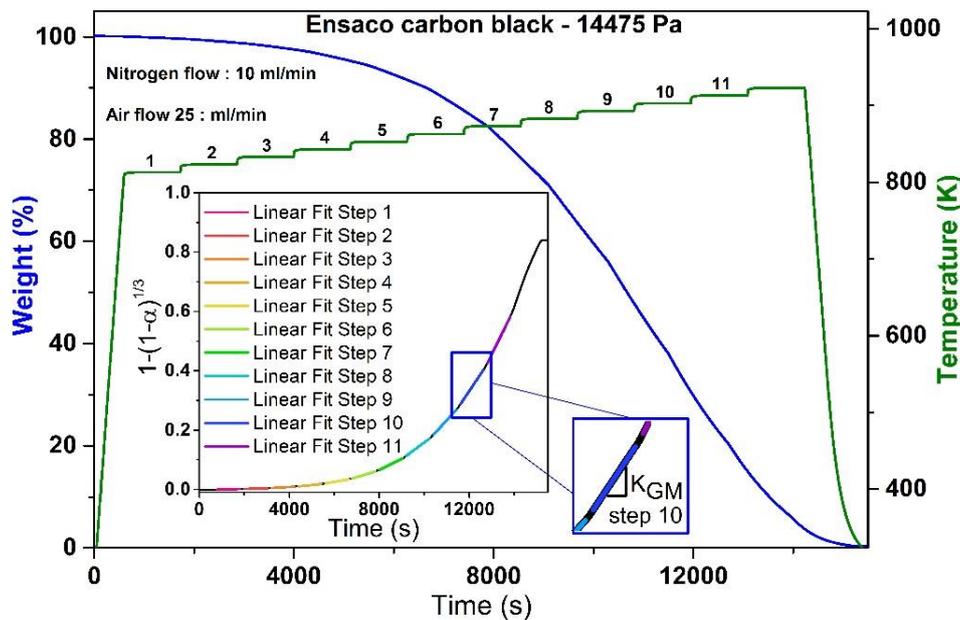


Figure II- 8 Exemple d'une mesure en isotherme successive (SIS) sur le noir de carbone Ensaco sous une pression partielle d'oxygène de 14475 Pascal. La courbe verte représente le programme de température au cours du temps. La courbe bleue représente la perte de masse au cours du temps. Insert : application du modèle des sphères rétrécissantes, voir plus loin.

Il s'agit d'une suite de 12 isothermes de temps fini, ici 20 minutes, espacées de 10 degrés. La rampe de chauffe entre deux isothermes est de 100 °C/minute, de sorte à la rendre négligeable devant le temps de l'isotherme. Sur la Figure II- 8 la linéarité de la perte de masse (courbe bleue) observable pour les 11 premières isothermes, confirme l'absence de combustion interne durant la mesure. Ce programme permet, sous réserve de quelques approximations, de combiner les données de ce que seraient 11 mesures isothermes indépendantes. L'approximation majeure correspond au fait que durant la combustion l'influence de l'évolution structurale du matériau sur la cinétique est négligée.<sup>g</sup> Cette hypothèse, de prime abord grossière, est compensée par l'utilisation du modèle des sphères

<sup>g</sup> Chaque portion isotherme, hormis la première, débute après une certaine perte de masse du matériau, nécessairement associée à des modifications de sa structure.

rétrécissantes (shrinking core) exposé ci-dessous. Le gain de temps considérable obtenu grâce à la concaténation de 11 mesures en une seule permet d'étudier en un temps raisonnable l'influence d'un second paramètre, la pression partielle d'oxygène.

#### II.2.4 Modèle des sphères rétrécissantes et extraction des paramètres cinétiques

L'Equation II- 3 présentée précédemment dans la partie *mesures cinétiques* fait apparaître la fonction  $f(\alpha)$  où  $\alpha$ , rappelons-le, est le taux d'avancement de la réaction. La fonction que nous avons utilisée provient d'un modèle appelé modèle des sphères rétrécissantes (shrinking core model en anglais). Ce modèle contient premièrement l'hypothèse que la réaction de combustion ne peut se produire qu'à la surface d'une particule non poreuse de carbone, sur une épaisseur monoatomique (modèle de Langmuir-Hinshelwood). La dépendance de la vitesse de réaction avec l'avancement est gérée en tenant compte de la diminution progressive de la surface réactive, à mesure que la réaction avance et donc que le diamètre de la particule considérée diminue. Mathématiquement on peut montrer que cela revient à donner à la fonction  $f(\alpha)$  la forme suivante (Equation II- 7) :

$$f(\alpha) = 3(1 - \alpha)^{2/3}$$

Equation II- 7

Il est à noter que la sphère de carbone considérée dans le modèle correspond en fait, dans les matériaux étudiés, à une particule élémentaire non poreuse qui, par agrégation avec d'autres particules élémentaires, forme une plus grosse particule poreuse. Ayant conscience de cela, il faut aussi tenir compte de possibles limites de diffusion interne de l'oxygène, entre les pores des matériaux. Cette vision d'agrégats est particulièrement juste pour les deux noirs de carbone et les MWCNTs.

En combinant les Equation II- 3 à Equation II- 7, on obtient la loi cinétique pour la réaction de combustion (Equation II- 8) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_{SCM} \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \cdot P_{O_2}^n \cdot (1 - \alpha)^{2/3}$$

Equation II- 8

$A_{SCM}$  est une constante qui contient le facteur pré-exponentiel et des paramètres physiques tels que la surface externe initiale par unité de volume ou la densité des particules. Par intégration de l'Equation II- 8 entre 0 et t on obtient finalement l'Equation II- 9 suivante :

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K_{GM} \cdot t$$

*Equation II- 9*

La constante  $K_{GM}$  contient alors les paramètres cinétiques  $E_a$  et  $n$  qui nous intéressent, et est définie de la manière suivante (Equation II- 10) :

$$K_{GM} = A_{SCM} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot P_{O_2}^n$$

*Equation II- 10*

La valeur de  $K_{GM}$  peut être déterminée graphiquement, par mesure de la pente de la courbe correspondante à l'Equation II- 9. Un programme Matlab a été utilisé afin de transformer la masse mesurée en ATG en taux d'avancement  $\alpha$  selon l'Equation II- 4 et de tracer l'Equation II- 9. La fonction polifit de Matlab a ensuite été utilisée à l'ordre 1 afin de déterminer la constante  $K_{GM}$ , de manière indépendante pour chaque isotherme du programme SIS. Une illustration de ce traitement est présentée dans l'insert de la Figure II- 8. La linéarité parfaite pour chaque isotherme est gage de la validité du modèle utilisé. Les deux premières minutes de chaque isotherme ont été exclues pour la mesure de la pente, afin d'être sûr d'avoir atteint l'équilibre thermique. Les mesures correspondantes à une perte de masse allant au-delà de 85 % (généralement uniquement la dernière isotherme) ont également été exclues afin de rester dans la validité du modèle (linéarité).

### **II.2.5 Validité du modèle et reproductibilité des mesures**

Des mesures isothermes classiques ont été réalisées sur deux matériaux, afin de tester la validité du modèle utilisé. Dans ce cas, une isotherme correspond à une mesure. Pour cette raison seul un nombre relativement faible de points a servi à tracer un diagramme d'Arrhenius (4-5 points, correspondants à 4-5 mesures isothermes). Le nombre restreint de points mesurés pour le diagramme d'Arrhenius correspond toutefois à ce qui est reporté en très grande majorité dans la littérature. La Figure II- 9 expose les résultats des mesures isothermes

réalisées sur le noir de carbone Ensaco et les nanotubes multi parois, analysés à l'aide du modèle des sphères rétrécissantes.

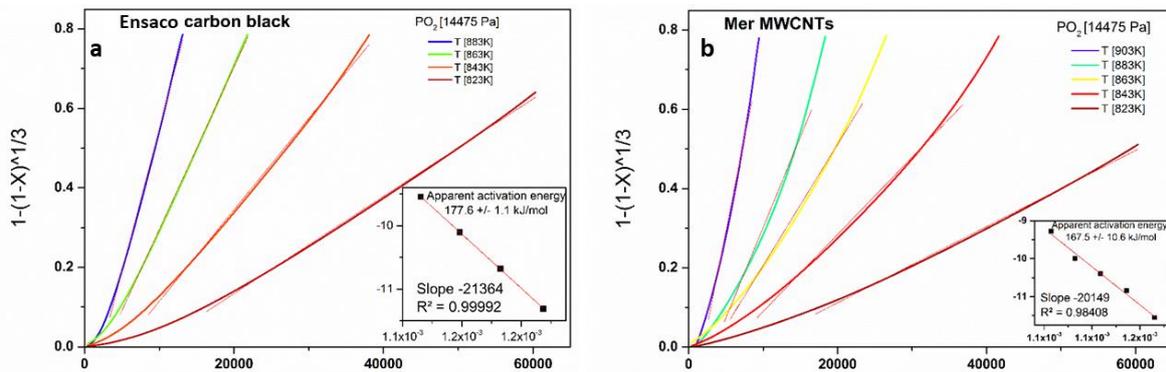


Figure II- 9 Modèle des sphères rétrécissantes appliqué aux cas de mesures isothermes classiques pour a) Le noir de carbone Ensaco. b) Les MWCNTs. Inserts : Diagrammes d'Arrhenius correspondants.

On peut constater qu'après une période d'induction, la linéarité de l'Equation II- 9 est globalement satisfaisante pour les deux matériaux. Plus particulièrement, la linéarité est très satisfaisante dans le cas du noir de carbone Ensaco et moins bonne pour les MWCNTs. Cela n'est pas étonnant dans la mesure où le noir de carbone possède une structure très proche du modèle (agrégat de particules sphériques formant une plus grosse particule poreuse). L'échantillon de nanotubes est quant à lui composé de plusieurs constituants. Environ 30 % massique de l'échantillon sont des nanotubes multi parois tandis que 70 % massique de l'échantillon correspond à d'autres formes de carbone. Ces 70 % incluent du noir de carbone mais sont majoritairement composés de structures oignons. Ces structures oignons sont globalement sphériques, possèdent des angles et sont constituées de multicouches graphitiques. Tenant compte de l'hétérogénéité de l'échantillon, il est remarquable d'obtenir une bonne linéarité pour le modèle des sphères rétrécissantes. Enfin, l'écart à la linéarité apparaît en fin de mesure, lorsqu'il ne reste plus beaucoup de masse. Cela correspond à la disparition progressive de particules, qui ne peuvent donc plus rétrécir. C'est pour cette raison que les points au-delà de 85 % de perte de masse ont été exclus des analyses issues des mesures avec le programme SIS. Les diagrammes d'Arrhenius en insert présentent également une linéarité satisfaisante et les valeurs des énergies d'activation apparentes déduites sont en accord avec les valeurs disponibles dans la littérature pour ce genre de matériaux.

La reproductibilité des mesures a été testée sur le noir de carbone Ensaco. La Figure II- 10 montre le diagramme d'Arrhenius correspondant (obtenu par le modèle des sphères

rétrécissantes), mesuré quatre fois dans des conditions identiques (programme de température SIS, PO<sub>2</sub> : 14475 Pa). La très bonne superposition des quatre mesures est gage de la reproductibilité des mesures effectuées. Cela se reflète évidemment dans les valeurs d'énergies d'activation apparentes présentées dans l'insert.

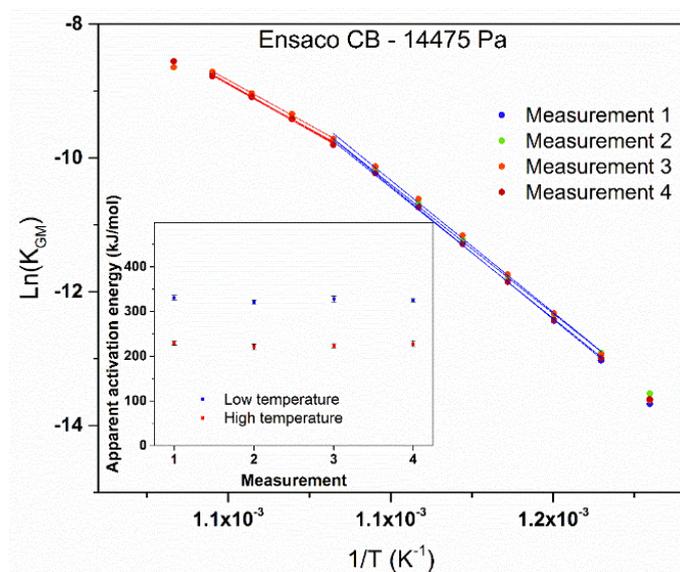


Figure II- 10 Diagramme d'Arrhenius du noir de carbone Ensaco mesuré quatre fois dans des conditions identiques (diagramme issu du modèle des sphères rétrécissantes). Insert : Valeurs des énergies d'activation apparentes.

Il peut sembler étonnant que deux valeurs d' $E_a$  apparentes soient reportées par mesure, et cela est discuté plus loin dans la partie *Résultats expérimentaux - Diagrammes d'Arrhenius et énergies d'activation apparentes*.

## II.2.6 Corrélation TG-GC-MS

Dans certaines expériences, les produits de réaction ont été analysés à l'aide d'un spectromètre de masse (MS) à la sortie d'une colonne de chromatographie en phase gazeuse (GC). Le gaz ainsi analysé a été injecté dans la colonne depuis la sortie d'une ATG. Cette expérience a été réalisée par Ferdinand Hof et moi-même à la Friedrich-Alexander-Universität (FAU) à Erlangen en Allemagne, dans le groupe du Prof. A. Hirsch, sous la direction du Dr F. Hauke et avec le support technique de M. Schirowski. L'appareil utilisé, communément abrégé TG-GC-MS correspond au couplage de trois appareils indépendants. La Figure II- 11 est un schéma représentant l'appareil de TG-GC-MS utilisé (Pyris 1 Perkin Elmer), et illustre ce que chacune des machines mesure. Comme illustré sur le thermogramme en bas à droite (associé à l'ATG) un programme SIS a été utilisé pour réaliser la combustion sous ATG. Le programme

est composé d'un minimum de 6 plateaux isothermes espacés de 20 °C, de 30 minutes chacun, tandis que l'ATG a été alimenté avec 30 ml/minute d'hélium utilisé comme « Balance flow » et 40 ml/minute d'air atmosphérique utilisé comme « Mass flow ». Ces mesures ont donc été effectuées à une seule pression partielle. Pour chaque plateau isotherme, le gaz produit par la réaction, ainsi que le gaz vecteur sont transférés vers la colonne de chromatographie à une température constante de 280 °C (contrôlé par une interface TL9000). Une fraction du gaz transféré (1 mL) est ensuite injectée dans la colonne à une température de 130 °C. La chromatographie gazeuse (Clarus 680 équipée d'une colonne Elite-Q PLOT, 30mx0.32mm de Perkin Elmer) permet de séparer les différents gaz, qui passent un temps différent dans la colonne en fonction de leur affinité avec celle-ci. Cela produit un chromatogramme (graphique dans le milieu bas de la Figure II- 11). Enfin les gaz sont analysés continument en sortie de colonne à l'aide du spectromètre de masse (voir un exemple de spectre de masse, en bas à gauche, Figure II- 11). La colonne a été programmée de la manière suivante : rampe de chauffe de 10 °C/minute entre 35 °C et 140 °C, suivie d'une rampe de 20 °C/minute entre 140 °C et 250 °C. Le temps total d'un cycle était de 24 minutes, raison pour laquelle chaque isotherme du programme SIS a duré plus de 20 minutes. La surface sous un pic du chromatogramme est proportionnelle à la quantité de molécules correspondantes à chaque pic, et a été déterminée grâce au logiciel origin 2016. La base bibliographique NIST MS Search 2.0 a été utilisée pour l'attribution des spectres de masses.

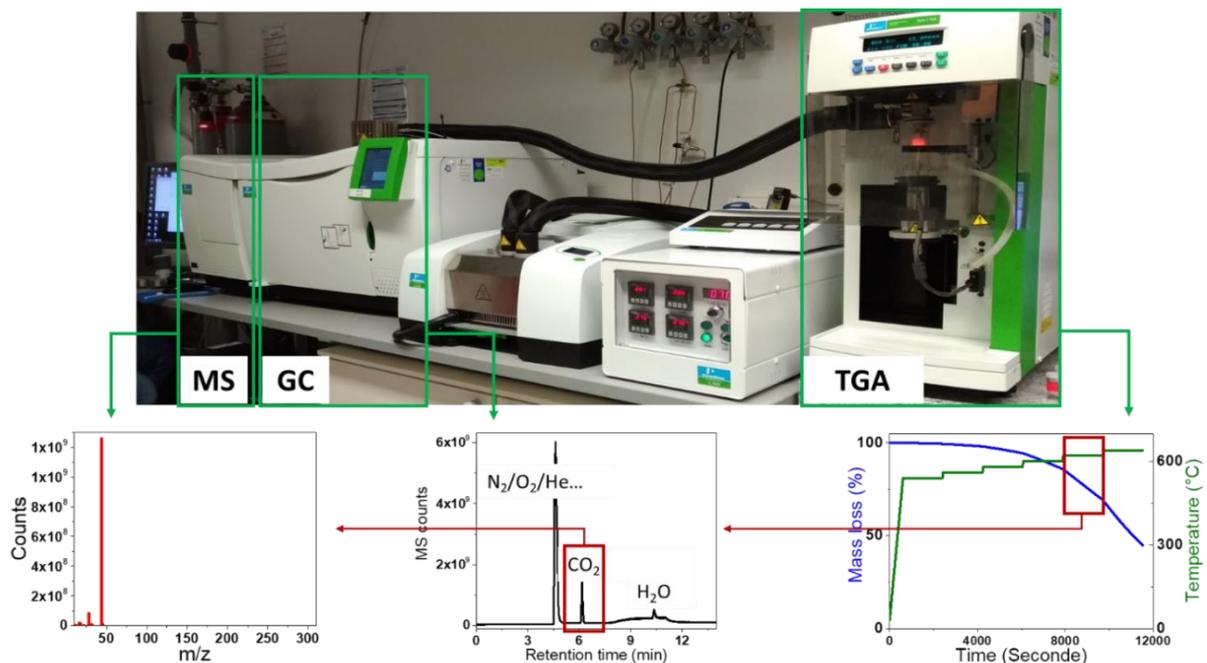


Figure II- 11 Schéma de l'appareil de TG-GC-MS utilisé à la FAU dans le groupe du Prof. A. Hirsch.

### II.3 Résultats expérimentaux

#### II.3.1 Diagrammes d'Arrhenius et énergies d'activation apparentes

L'obtention de  $K_{GM}$  par méthode graphique permet de tracer le diagramme d'Arrhenius des quatre matériaux, pour les différentes pressions partielles d'oxygène. Ces diagrammes d'Arrhenius sont regroupés dans la Figure II- 12.

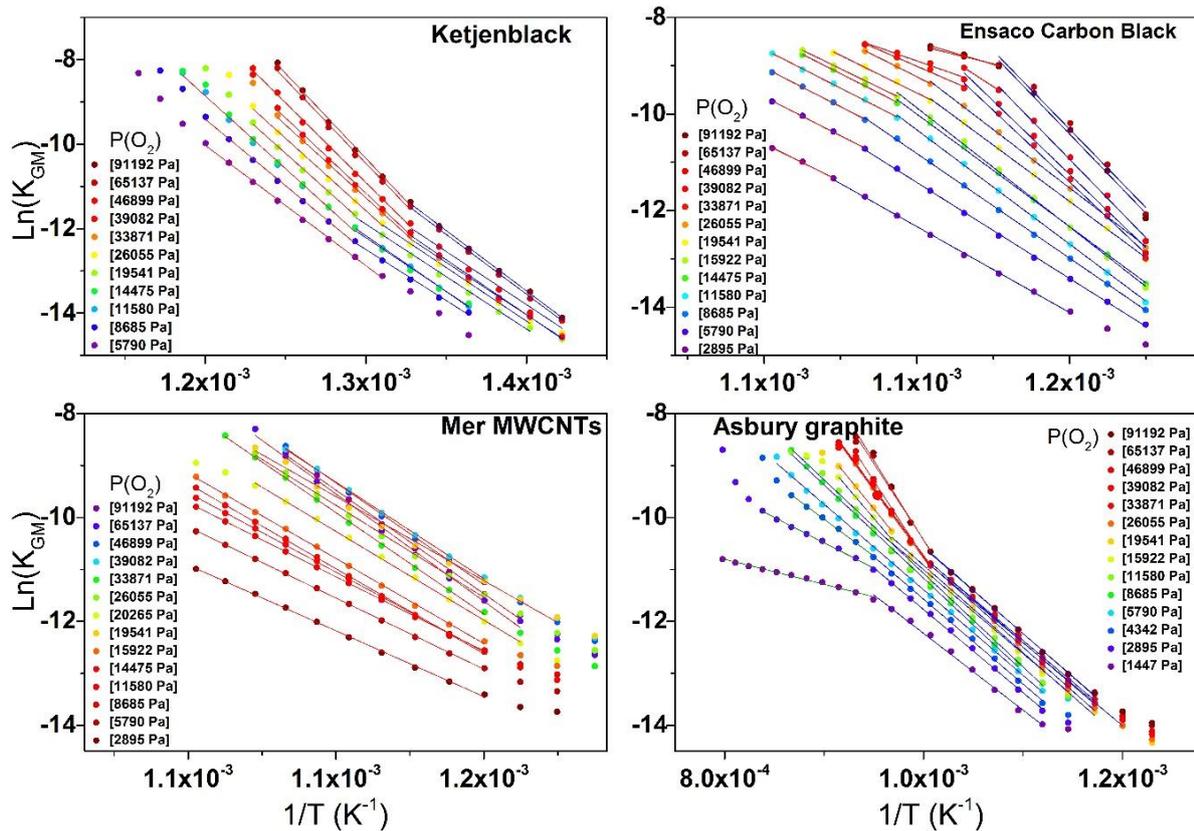


Figure II- 12 Diagrammes d'Arrhenius à différentes pressions partielles pour les différents matériaux a) Ketjenblack CB. b) Ensaco CB. c) MWCNTs. d) Graphite Asbury.

Pour chaque pression partielle d'oxygène, la pente du diagramme d'Arrhenius permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation (voir Equation II- 10). Hormis dans le cas des MWCNTs, deux valeurs de pentes ont été déterminées. Une pente à « basse température » (LT, en bleu) et une pente à « haute température » (HT, en rouge) sont clairement visibles. Ainsi deux valeurs d'énergies d'activation apparentes ont été déterminées. Deux cas sont ensuite à distinguer.

##### II.3.1.1 Cas 1 – $E_a LT > E_a HT$

Ce premier cas concerne deux matériaux, le noir de carbone Ensaco, et le graphite Asbury (pour une pression partielle inférieure à 4342 Pa dans le cas du graphite). Ce comportement

s'explique par le fait que la cinétique est limitée par de la diffusion d'oxygène. La forme du diagramme d'Arrhenius est ainsi comparable à celle proposée par Walker en 1959 en cas de limite par diffusion (voir Figure II- 4). Dans le cas du graphite il s'agit de diffusion externe (et donc nécessairement interne aussi), tandis que seule de la diffusion interne est en jeu dans le cas du Ensaco CB. Cela a été établi en faisant varier le flux total de gaz tout en maintenant la pression partielle constante, comme montré sur la Figure II- 13. Faire varier le flux total de gaz (à  $P(O_2)$  constante) permet en effet de savoir quels types de diffusions sont impliqués. Une augmentation du flux à pour conséquence de contracter la couche limite autour des matériaux. Si de la diffusion à lieu dans cette couche limite (diffusion externe) alors une contraction de cette zone a pour effet d'augmenter la concentration d'oxygène en surface. La réaction est alors plus rapide. Si la diffusion n'a pas lieu dans la couche limite (diffusion interne), sa contraction n'aura pas d'influence sur la cinétique. Pour le cas du graphite, on constate que l'augmentation du flux total, augmente la vitesse de réaction aux hautes températures. De plus, il est possible de distinguer trois pentes différentes et non deux (diffusion en zones II et III, voir Figure II- 4). Dans le cas du noir de carbone Ensaco, on constate au contraire que la variation du flux n'a pas d'influence sur la vitesse de réaction (diffusion hors zone III).

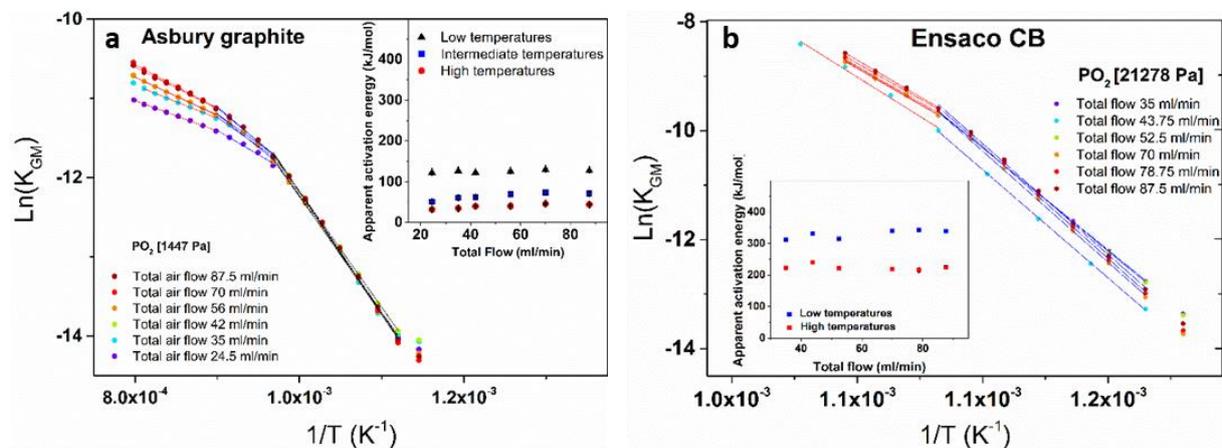


Figure II- 13 Variation du flux total de gaz a) Dans le cas du graphite, à une pression partielle de 1447 Pa. b) Dans le cas du Ensaco CB à une pression partielle de 21278 Pa.

### II.3.1.2 Cas 2 – $E_a LT < E_a HT$

Ce second cas concerne le noir de carbone Ketjenblack et le graphite aux hautes pressions partielles. A ce jour nous n'avons pas d'explication pour ce phénomène. Une première hypothèse non testée est qu'à partir d'une certaine température certains sites réactionnels s'activent, donnant lieu à des réactions parallèles. Ces réactions parallèles ne seraient

possibles qu'à la condition que suffisamment d'oxygène disponible soit présent à proximité de ces sites. Une seconde hypothèse non testée est qu'à partir d'une certaine température certains complexes de surface présents dès le début de la réaction deviennent mobiles et aient assez d'énergie pour se recombinaient en produits et désorber. Dans ce second cas la présence d'oxygène disponible environnant le site réactif n'est pas nécessaire.

La Figure II- 14 regroupe les valeurs des énergies d'activation apparentes des quatre matériaux, en fonction des pressions partielles d'oxygènes étudiées. Lorsque le diagramme d'Arrhenius fait apparaitre deux pentes, les deux valeurs d'Ea apparentes sont reportées.

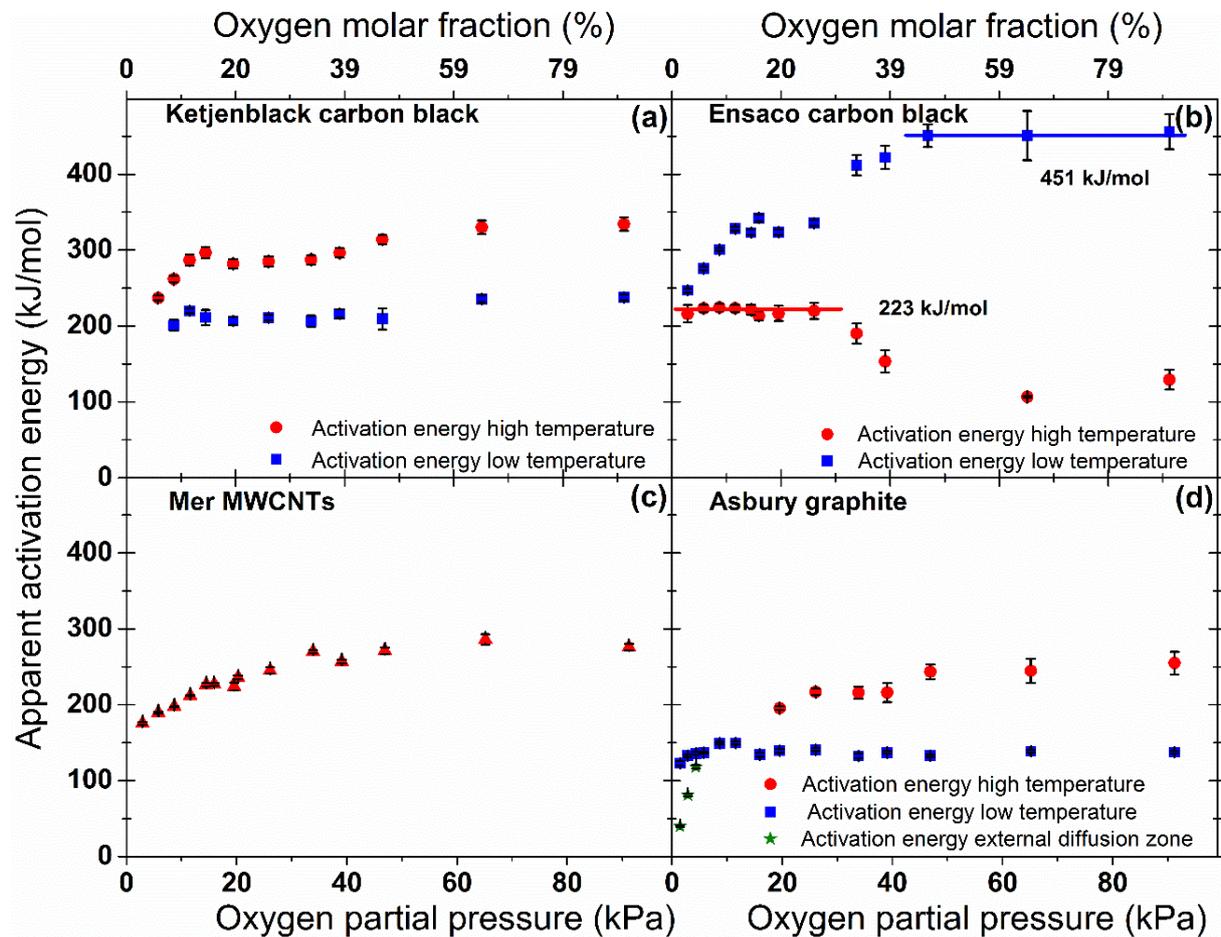


Figure II- 14 Energie d'activation apparente en fonction de la pression partielle pour les quatre matériaux étudiés. a) Noir de carbone Ketjenblack. b) Noir de carbone Ensaco. c) Tubes multiparois Mer. d) Graphite Asbury.

D'un point de vue global il est remarquable de constater que les valeurs des Ea apparentes varient sur une plage très large. Le cas des nanotubes de carbone illustre bien cela. Il s'agit du matériau qui présente le moins d'écart dans ses valeurs d'Ea apparentes. Pour autant, plus de 100 kJ.mol<sup>-1</sup> séparent les deux valeurs extrêmes, malgré une moyenne aux alentours de 250 kJ.mol<sup>-1</sup>. A l'opposé, avec une variation de presque 300 kJ.mol<sup>-1</sup>, le noir de carbone Ensaco est

le matériau qui présente les plus grandes variations. Malgré tout, l'intervalle des valeurs reste cohérent avec les valeurs rapportées dans la littérature (voir Tableau II- 1).

Le cas du noir de carbone Ensaco est particulièrement intéressant ici car il présente deux plateaux. Le premier, obtenu aux basses températures et hautes pressions partielles affiche une valeur de  $451 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . A l'opposé le second plateau est obtenu aux hautes températures, dans un environnement pauvre en oxygène. La valeur d' $E_a$  apparente associée est de  $223 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Au regard de l'analyse proposée par Walker et al.<sup>58</sup> en 1959, il est possible de conclure que la valeur apparente de  $451 \text{ kJ.mol}^{-1}$  correspond à la vraie valeur d'énergie d'activation (du moins pour la réaction à basse température). Cette conclusion est liée au fait que la réaction se produit dans un régime cinétique exempt de limitation par diffusion. Cela n'exclut pas la présence de diffusion mais signifie que la réaction chimique est plus lente que l'apport de l'oxygène à la surface, par diffusion. Il y a donc en tout temps suffisamment d'oxygène disponible aux abords de tous les sites réactifs. Dans ce régime de réaction une augmentation de  $P(\text{O}_2)$  n'a pas d'influence sur la cinétique, tandis qu'une diminution de  $P(\text{O}_2)$  est susceptible de pousser la réaction en transition entre la zone I (régime cinétique) et la zone II (limite de diffusion interne). Cela a pour conséquence de faire diminuer la valeur de l' $E_a$  apparente lorsque l'on diminue  $P(\text{O}_2)$ , comme observé. Il peut paraître surprenant que la valeur d'énergie d'activation apparente du second plateau soit égale à la moitié de l'énergie d'activation réelle. Toujours selon l'analyse de Walker, cela correspond au fait que la réaction se situe exactement en zone II, c'est à dire limitée par la diffusion à l'intérieur des pores de la particule.

Enfin, et bien que cela n'ait pas été vérifié expérimentalement, il est très probable que les points correspondant à une valeur d' $E_a$  inférieure à  $223 \text{ kJ.mol}^{-1}$  correspondent à un régime intermédiaire entre la zone II et la zone III. Pour une pression partielle supérieure à  $40 \text{ kPa}$  une augmentation de température serait alors associée au passage d'un régime dans lequel de l'oxygène est partout présent dans la porosité de la particule (zone II), à un régime où une molécule d'oxygène réagit en un temps plus court que le temps qu'il lui faudrait pour atteindre le centre de la particule.

Les trois points représentés par des étoiles vertes pour le graphite sur la Figure II- 14b, correspondent à une réaction en transition entre la zone II et la zone III. Cela a préalablement été établi par variation du flux total des gaz (Figure II- 13). Ces points sont associés à des

valeurs basses d' $E_a$ , entre  $118 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . En revanche le modèle de Walker reste en échec pour expliquer l'ensemble du reste des points pour le graphite. Le fait que l' $E_a$  apparente soit plus grande aux hautes qu'aux basses températures, avec une transition brutale entre les deux régimes sur le diagramme d'Arrhenius, va à l'encontre de ce modèle. La confiance dans l'exactitude des données expérimentales est toutefois haute, d'autant plus que ce phénomène est reproduit pratiquement à l'identique sur le noir de carbone Ketjenblack, tandis que ces deux matériaux sont structuralement très différents. Les deux hypothèses émises plus haut (partie Cas 2 –  $E_a \text{ LT} < E_a \text{ HT}$ ) sont les seules explications potentielles que nous ayons à ce jour. Ce fait permet d'affirmer que malgré le nombre impressionnant d'études dans la littérature, la combustion du carbone mérite encore l'attention des scientifiques.

En ce qui concerne les MWCNTs, l'augmentation progressive de l'énergie d'activation avec la pression partielle d'oxygène est associée à une réaction en transition entre les zones I et II. En définitive, il apparaît qu'environ 90 % des valeurs mesurées sur les quatre matériaux ne sont pas strictement dans l'une des zone I, II ou III mais dans des régimes de transition entre les trois zones. Ce constat permet d'illustrer la difficulté que représente l'étude de la cinétique de combustion du carbone. Il permet également de rappeler à quel point il est important d'attribuer la zone dans laquelle la réaction étudiée se déroule. Pour ce faire, il semble nécessaire d'obtenir un diagramme d'Arrhenius avec un nombre de points conséquent, et de faire varier la pression partielle d'oxygène.

A notre connaissance il existe à ce jour une seule autre étude montrant l'évolution de l'énergie d'activation apparente avec la pression partielle d'oxygène (Kane et al).<sup>18</sup> Cette étude (incluant également une très bonne revue de la littérature) a été réalisée sur du graphite nucléaire.

### **II.3.2 Variation de la pression partielle et ordres apparents de réaction**

Outre l'obtention de l'énergie d'activation par variation de la température à pression partielle constante, il est possible à partir de la constante  $K_{GM}$  d'obtenir l'ordre de réaction apparent par variation de la pression partielle à une température donnée. A l'instar du diagramme d'Arrhenius, le tracé de l'Equation II- 10 linéarisée à l'aide du logarithme népérien permet de

déterminer l'ordre de réaction apparent  $n$  par simple lecture d'une pente. En général, cette méthode est appliquée à partir de mesures réalisées à quelques pressions partielles et à une température donnée. Dans notre cas nous avons appliqué cette analyse à tous les points que nous avons mesurés (11 températures minimum et 14 pressions partielles par matériau). La Figure II- 15 représente, pour chaque isotherme du programme SIS, l'évolution de  $\ln(K_{GM})$  en fonction de  $\ln(PO_2)$ . La bonne linéarité obtenue pour les quatre matériaux est gage de confiance dans le modèle utilisé, les données expérimentales et l'analyse. En effet, à une température donnée et pour la majorité des températures, cette linéarité est basée sur 14 mesures ATG individuelles et indépendantes (14 programmes SIS différents).

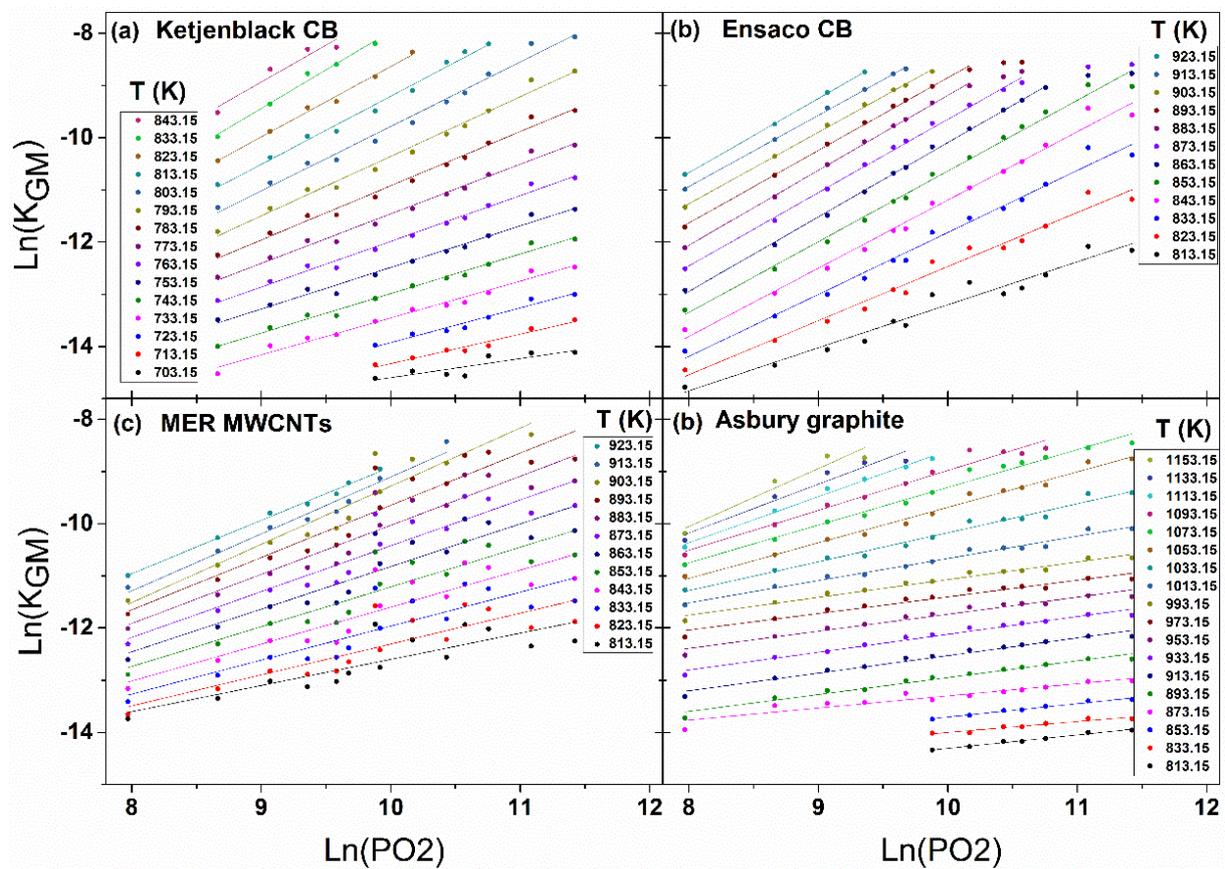


Figure II- 15  $\ln(K_{GM})$  en fonction de  $\ln(PO_2)$  pour les quatre matériaux, à différentes températures. a) Noir de carbone Ketjenblack. b) Noir de carbone Ensaco. c) MWCNTs Mer. d) Graphite Asbury.

L'ordre de réaction apparent  $n$  ainsi obtenu est tracé en fonction de la température pour les quatre matériaux dans la Figure II- 16.

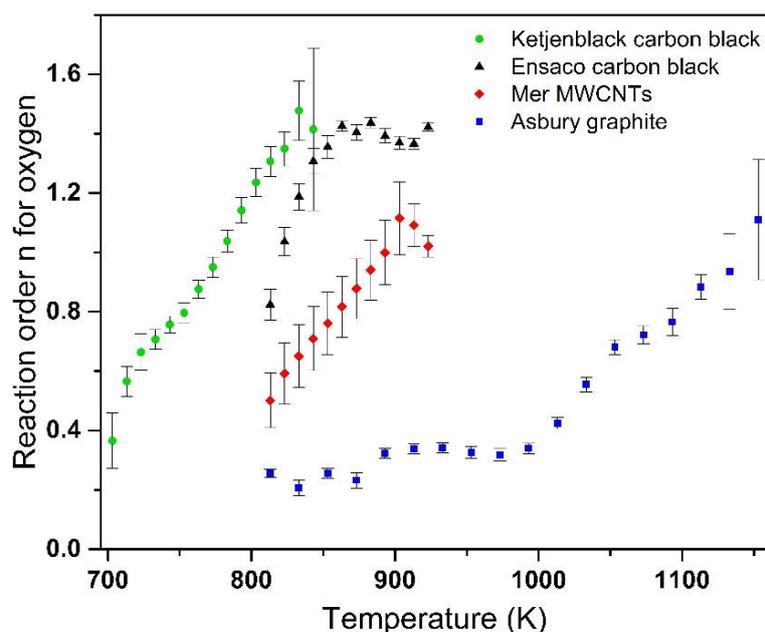


Figure II- 16 Ordres de réaction apparents en fonction de la température pour les quatre matériaux étudiés.

Il est très surprenant de constater que l'ordre de réaction n'est pas constant, mais varie de manière systématique avec la température, pour les quatre matériaux. De plus, au-delà d'une certaine température, les ordres de réaction apparents des quatre matériaux évoluent de manière linéaire, avec une pente comparable. Autre fait surprenant, les ordres de réaction varient entre 0,35 et 1,5. Or le consensus global qui ressort de la littérature est un ordre de réaction apparent constant (généralement mesuré pour une seule température), compris entre 0 et 1 (voir Tableau II- 1). Le comportement linéaire de  $n$  observé sur tous les matériaux étudiés, est révélateur qu'un changement de mécanisme réactionnel progressif a lieu, lorsque la température de réaction augmente progressivement. Enfin, on peut noter que la température initiale à laquelle l'ordre de réaction commence à évoluer varie en sens inverse de la porosité des matériaux (cf mesures de porosimétrie Figure II-A1- 3 en Annexe II- 1). Afin de tenter d'en apprendre plus sur le changement de mécanisme observé, nous avons voulu mesurer l'évolution des produits de réaction à l'aide d'un appareil TG-CG-MS.

### II.3.3 Corrélation TG-GC-MS

Cette série de mesure a été réalisée à l'université Friedrich–Alexander (FAU) en Allemagne, sur un appareil de mesure différent de celui qui a permis d'obtenir les résultats présentés jusqu'ici. De plus les gaz utilisés (hélium et air atmosphérique) étaient différents, ainsi que le programme de chauffe SIS utilisé (30 minutes et non 20 minutes, isothermes espacées de 20 °C

et non 10 °C). La Figure II- 17 permet de comparer les valeurs des  $E_a$  apparentes mesurées au CRPP et au FAU, dans deux conditions très différentes. Cette figure est identique à la Figure II- 14 sur laquelle ont été rajouté les  $E_a$  mesurés en Allemagne.

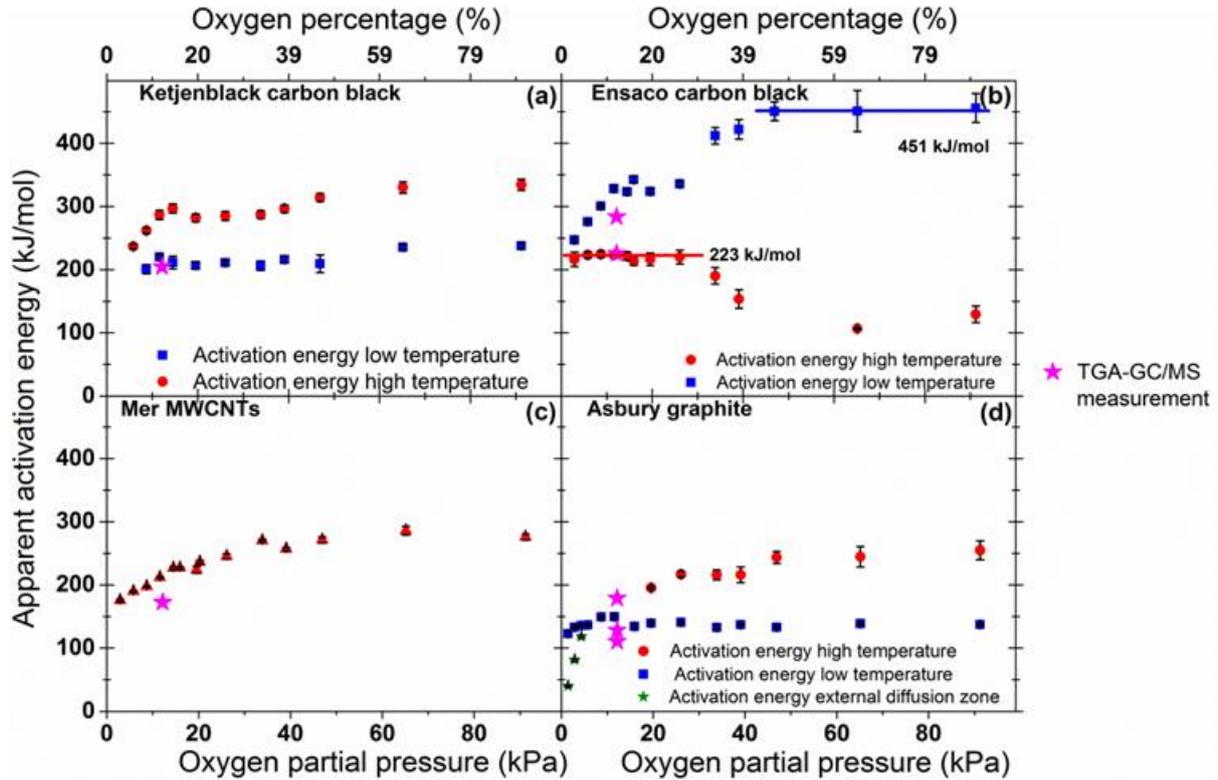


Figure II- 17 Energies d'activation apparentes mesurées au CRPP (points rouges, bleus et verts) et au FAU (points roses).

Tandis que les points bleus, rouges et verts correspondent aux valeurs mesurées au CRPP, les étoiles roses correspondent aux mesures réalisées en Allemagne. On peut constater que les valeurs d' $E_a$  mesurées sur les deux machines différentes sont globalement proches, ce qui apporte beaucoup de confiance dans la méthode de la SISE développée.

Une fraction des gaz éjectés en sortie d'ATG ont été injectés dans un appareil de chromatographie en phase gazeuse possédant un spectromètre de masse comme capteur.

La Figure II- 18 est un exemple de mesures GC obtenues pour le graphite. Pour chaque plateau isotherme du SIS, un chromatogramme est enregistré. Le premier pic, qui apparait après 4,5 minutes correspond à de l'hélium et de l'azote, tandis que le second pic correspond au  $\text{CO}_2$  (vérification avec la base de données NIST MS Search 2.0). Aucun pic pour du  $\text{CO}$  n'a été observé sur les chromatogrammes.

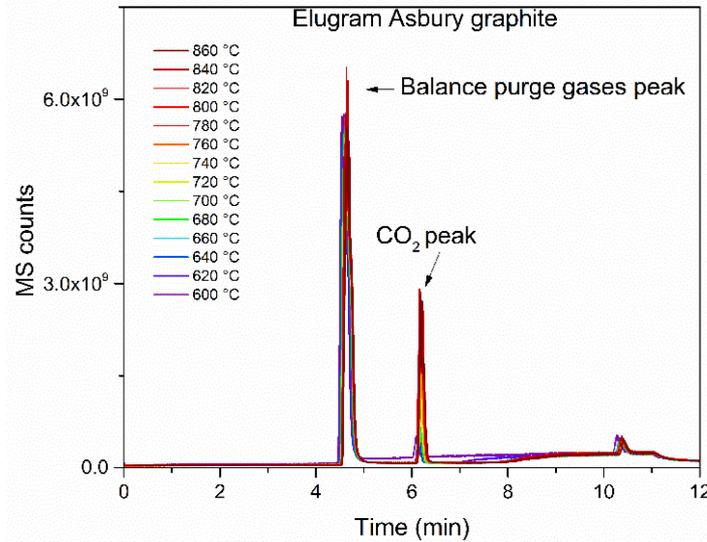


Figure II- 18 Superposition des chromatogrammes mesurés pour 14 températures (graphite Asbury)

L'aire de chaque pic d'un chromatogramme étant proportionnelle à la quantité de gaz correspondant au pic, il est possible en principe, de déterminer quantitativement la masse de produits formés. Cela nécessite cependant un étalonnage, qui n'a pas pu être réalisé dans cette étude. En revanche, pour chaque segment isotherme d'une mesure SIS, l'aire du pic correspondant au  $\text{CO}_2$  sur le chromatogramme a été corrélée à la perte de masse correspondante en ATG (durant le segment SIS en question). La Figure II- 19 regroupe, pour les quatre matériaux, les aires des pics du  $\text{CO}_2$  obtenues sur les chromatogrammes, en fonction des pertes de masse obtenues sur les thermogrammes, pour chaque plateau isotherme des programmes SIS.

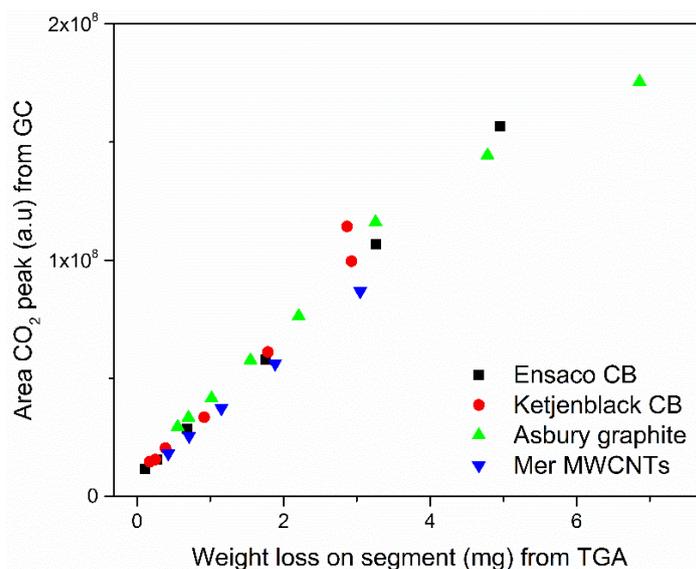


Figure II- 19 Corrélation entre l'aire du pic du  $\text{CO}_2$  des chromatogrammes et la perte de masse en ATG, pour chaque segment isotherme et chaque matériau.

On peut d'abord constater que, pour chaque matériau, la quantité de CO<sub>2</sub> formée est proportionnelle à la perte de masse. Pour chacun des matériaux, le comportement est en effet linéaire et ne fait pas apparaître de rupture de pente au cours de la mesure. On peut en conclure que la proportion de CO<sub>2</sub> formé par rapport à la quantité des autres produits potentiellement formés, est constante au cours de la mesure. Il est à noter qu'une perte de masse donnée correspond en fait à une température de réaction donnée. Aussi, plus la température de réaction est élevée, plus la perte de masse durant un segment isotherme est importante (car le temps de mesure est le même pour chacune des isothermes). Ensuite la pente de l'évolution de la quantité de CO<sub>2</sub> formé en fonction de la perte de masse mesurée est la même pour les quatre matériaux. Ainsi la proportion de CO<sub>2</sub> formé par rapport à l'ensemble des autres produits potentiellement formés est la même pour les quatre matériaux. Ces deux conclusions ajoutées au fait qu'aucune trace de CO n'ait été détectée en spectroscopie de masse prouvent que le CO<sub>2</sub> correspond à la totalité du produit de réaction mesuré.

Ainsi aucun lien entre l'évolution de l'ordre de réaction apparent et l'évolution des produits n'a pu être établi. La corrélation TG-GC-MS n'exclut cependant pas la possibilité que, durant la réaction, du CO soit formé sur la surface du carbone puis réoxydé en CO<sub>2</sub> avant désorption, ou après désorption dans la phase gazeuse (dans les pores, dans la couche limite ou à l'extérieur de la couche limite). Cela pourrait expliquer le changement de mécanisme réactionnel observé et représente à ce jour l'hypothèse la plus raisonnable pour l'expliquer. Plus précisément, au-delà d'environ 700 °C le monoxyde de carbone est plus stable que le dioxyde de carbone (voir diagramme d'Ellingham Figure II- 2). Ainsi dans des conditions d'équilibre, à mesure que la température augmente il y a de plus en plus de CO formé sur la surface du carbone par la réaction primaire et de moins en moins de CO<sub>2</sub> (la réaction  $2C_{(s)}+O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)}$  est thermodynamiquement favorisée devant la réaction  $C_{(s)}+O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$  au-delà de 700 °C). En supposant que l'oxydation de CO en CO<sub>2</sub> sur la surface du carbone soit plus favorable que la désorption de CO de la surface du carbone, une augmentation de température aurait pour effet de former de plus en plus de CO<sub>2</sub> par une réaction secondaire d'oxydation du CO en CO<sub>2</sub> ( $CO_{(s, \text{absorbé})} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$ ). Cela induirait un changement continu de l'ordre de réaction apparent, qui pourrait atteindre une valeur jusqu'à 2. Cette hypothèse basée sur la thermodynamique n'a pas été vérifiée et nécessite d'autres séries d'expériences.

## II.4 Conclusions et perspectives

Une nouvelle méthode permettant d'étudier la cinétique des réactions solide-gaz a été développée : la méthode des isothermes successives (SIS). Il s'agit d'une technique qui permet de réduire à une seule mesure une série complète de mesures isothermes classiques, nécessaire pour l'obtention d'une énergie d'activation. Cela est réalisé par la concaténation de paliers isothermes. La méthode des SIS permet alors d'augmenter le nombre de températures sondées sans augmenter le nombre de mesures, ce qui permet un gain considérable en précision. Le gain de temps induit peut (et devrait) également permettre d'explorer l'influence d'autres paramètres sur la cinétique, telle que la pression partielle en réactif gazeux. Finalement la méthode SIS est très simple d'un point de vue technique et permet d'obtenir de manière rapide et précise des données de cinétique en analyse thermogravimétrique. Elle a ici servi à étudier la réaction de combustion du carbone mais elle est directement transposable à d'autres types de réactions étudiées en ATG.

La réaction d'oxydation de matériaux carbonés est connue pour être difficile à étudier. Jusqu'à présent les limitations de la cinétique par des phénomènes de diffusion, d'adsorption et de désorption étaient tenues pour responsable de la variabilité des valeurs d'énergies d'activation apparentes et des ordres de réaction apparents dans la littérature. En 2005, une étude de Illekova et al.<sup>145</sup> concluait que seules des valeurs apparentes peuvent être obtenues expérimentalement par analyse thermogravimétrique, à cause de la complexité de l'enchevêtrement des phénomènes associés. Le travail présenté dans ce chapitre confirme en grande partie cette conclusion. De plus, quatre points distincts ressortent de l'étude présentée.

- 1) Il a été possible, dans des conditions de mesure bien particulières, d'obtenir l'énergie d'activation intrinsèque à la réaction chimique, pour l'un des quatre matériaux (noir de carbone Ensaco).
- 2) Une variation continue de l'énergie d'activation apparente a été observée, allant jusqu'à un facteur cinq entre les valeurs extrêmes.
- 3) L'ordre de réaction apparent évolue de manière systématique avec la température, pour tous les matériaux. Cela indique un changement de mécanisme réactionnel.

- 4) Le changement de mécanisme réactionnel ne semble pas affecter la distribution des produits de réaction, dans nos conditions de mesures.

De plus, les énergies d'activation apparentes mesurées correspondent, pour la grande majorité des points, à des régimes de transitions. Cela est à mettre en relation directe avec la complexité des phénomènes mis en jeu et qui se recouvrent. On peut citer notamment les sites réactifs libres (disponible pour l'adsorption d'oxygène), les phénomènes de transport, la porosité des matériaux, la concentration d'oxygène et les processus d'adsorption et désorption des réactifs/produits, qui jouent tous un rôle crucial dans le déroulement de la réaction. Il n'est finalement pas étonnant que les paramètres expérimentaux doivent être judicieusement choisis afin de permettre à la réaction de se dérouler dans un régime cinétique (ayant une cinétique non influencée par les phénomènes physiques tels que diffusion, adsorption, désorption), et que cela ait été possible, dans cette étude, pour un seul des quatre matériaux uniquement. L'étendue des valeurs d' $E_a$  apparentes obtenues sur un même matériau permet d'expliquer la diversité des valeurs reportées dans la littérature pour des matériaux parfois très proches structuralement.

Deux points de cette étude méritent des investigations supplémentaires. Premièrement, le comportement de deux matériaux, le noir de carbone Ketjenblack et le graphite Asbury, n'a pas pu être expliqué par le modèle de Walker (accélération brutale de la vitesse de réaction au-delà d'une température critique, dépendante de la pression partielle et du matériau). Il pourrait être possible de discriminer entre les deux hypothèses formulées en suivant l'évolution de la réaction après avoir coupé l'alimentation en oxygène. Une étude structurale approfondie des matériaux avant et après la transition pourrait également apporter de forts éléments de réponse concernant l'activation thermique de sites réactifs (par exemple grâce à de la microscopie haute résolution). L'oxydation d'un matériau comme le graphite dans un microscope électronique environnemental (à haute résolution) serait une méthode directe pour observer l'activation thermique de sites réactionnels (une attention particulière doit alors être portée sur l'absence d'oxygène atomique pouvant résulter d'une dissociation de l'oxygène moléculaire en présence d'un faisceau d'électrons).

Le second point concerne le changement de mécanisme réactionnel. Il paraît relativement complexe de chercher à tester l'hypothèse formulée, de manière simple et directe. Il serait intéressant de quantifier les gaz formés par la réaction de manière plus rigoureuse. Par

exemple en inhibant les réactions secondaires ou en réalisant la mesure à la température du réacteur. Cela permettrait d'éviter la formation de produits thermodynamiquement stables à plus basse température, à posteriori de la réaction. A l'instar de la corrélation TG-CG-MS présentée, une corrélation entre la perte de masse en carbone et la quantité d'oxygène consommée en milieu fermé permettrait de suivre l'évolution de la stœchiométrie de la réaction.

## II.5 Références

1. Gowlett, J. A. J. The discovery of fire by humans: A long and convoluted process. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **371**, (2016).
2. Robert Angus Buchanan. History of technology. *Encyclopædia Britannica* (2019).
3. BP Statistical Review of World Energy Statistical Review of World, 68th edition. *Ed. BP Stat. Rev. World Energy* 1–69 (2019).
4. Deitz, V. R. & of Standards, U. S. N. B. *Bibliography of Solid Adsorbents: An Annotative Bibliographical Survey of the Scientific Literature on Bone Char, Activated Carbons, and Other Technical Solid Adsorbents, for the Years 1900 to 1942 Inclusive*. (National Bureau of Standards, 1944).
5. Deitz, V. R., Deitz, V. R. & of Standards, U. S. N. B. *Bibliography of Solid Adsorbents, 1943 to 1953: An Annotative Bibliographical Survey*. (U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1956).
6. Walker, P. J. J., Shelef, M. & Anderson, R. A. Catalysis of carbon gasification. *Chem. Phys. Carbon; (United States)* **4**, (1968).
7. Lobo, L. S. Catalytic carbon gasification: Review of observed kinetics and proposed mechanisms or models - Highlighting carbon bulk diffusion. *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **55**, 210–254 (2013).
8. Marsh, H. & Kuo, K. *Kinetics and Catalysis of Carbon Gasification. Introduction to Carbon Science* (Butterworth & Co. (Publishers) Ltd, 1989). doi:10.1016/B978-0-408-03837-9.50009-9
9. Nzihou, A., Stanmore, B. & Sharrock, P. A review of catalysts for the gasification of biomass char, with some reference to coal. *Energy* **58**, 305–317 (2013).
10. Radovic, L. R. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. (Wiley, 2008). doi:10.1002/9783527610044
11. Smith, I. W. The combustion rates of coal chars: A review. *Symp. Combust.* **19**, 1045–1065 (1982).
12. Annamalai, K. & Ryan, W. Interactive processes in gasification and combustion-II. Isolated carbon, coal and porous char particles. *Prog. Energy Combust. Sci.* **19**, 383–446 (1993).
13. Basu, P. Combustion of coal in circulating fluidized-bed boilers: A review. *Chem. Eng. Sci.* **54**, 5547–5557 (1999).
14. Laurendeau, N. M. Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion. *Prog. Energy Combust. Sci.* **4**, 221–270 (1978).
15. Irfan, M. F., Usman, M. R. & Kusakabe, K. Coal gasification in CO<sub>2</sub> atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review. *Energy* **36**, 12–40 (2011).
16. Wang, H., Dlugogorski, B. Z. & Kennedy, E. M. Coal oxidation at low temperatures: Oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modelling. *Prog. Energy Combust. Sci.* **29**, 487–513 (2003).
17. Morin, M., Pécate, S., Masi, E. & Hémati, M. Kinetic study and modelling of char combustion in TGA in isothermal conditions. *Fuel* **203**, 522–536 (2017).
18. Kane, J. J., Contescu, C. I., Smith, R. E., Strydom, G. & Windes, W. E. Understanding the reaction of nuclear graphite with molecular oxygen: Kinetics, transport, and structural evolution. *J. Nucl. Mater.* **493**, 343–367 (2017).
19. Contescu, C. I., Guldan, T., Wang, P. & Burchell, T. D. The effect of microstructure on air oxidation resistance of nuclear graphite. *Carbon N. Y.* **50**, 3354–3366 (2012).
20. Kim, E. S. & No, H. C. Experimental study on the oxidation of nuclear graphite and development of an oxidation model. *J. Nucl. Mater.* **349**, 182–194 (2006).
21. El-Genk, M. S. & Tournier, J. M. P. Development and validation of a model for the chemical kinetics of graphite oxidation. *J. Nucl. Mater.* **411**, 193–207 (2011).
22. Xiaowei, L., Jean-Charles, R. & Suyuan, Y. Effect of temperature on graphite oxidation behavior. *Nucl. Eng. Des.* **227**, 273–280 (2004).
23. Contescu, C. I. *et al.* Practical aspects for characterizing air oxidation of graphite. *J. Nucl. Mater.* **381**, 15–24 (2008).
24. BACOS, M. P. Carbon-carbon composites : oxidation behavior and coatings protection. *Le J. Phys. IV* **03**,

- C7-1895-C7-1903 (1993).
25. McKee, D. W. Oxidation behavior and protection of carbon/carbon composites. *Carbon N. Y.* **25**, 551–557 (1987).
  26. Zhao, J. X., Bradt, R. C. & Walker, P. L. Effect of air oxidation at 873 K on the mechanical properties of a carbon-carbon composite. *Carbon N. Y.* **23**, 9–13 (1985).
  27. Windhorst, T. & Blount, G. Carbon-carbon composites: A summary of recent developments and applications. *Mater. Des.* **18**, 11–15 (1997).
  28. Bom, D. *et al.* Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes: Evidence for the Role of Defect Sites in Carbon Nanotube Chemistry. *Nano Lett.* **2**, 615–619 (2002).
  29. Brukh, R. & Mitra, S. Kinetics of carbon nanotube oxidation. *J. Mater. Chem.* **17**, 619–623 (2007).
  30. Landi, B. J., Cress, C. D., Evans, C. M. & Raffaele, R. P. Thermal oxidation profiling of single-walled carbon nanotubes. *Chem. Mater.* **17**, 6819–6834 (2005).
  31. Soo Park, Y. *et al.* High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing. *PERGAMON Carbon* **39**, 655–661 (2001).
  32. Hou, P. X., Liu, C. & Cheng, H. M. Purification of carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* **46**, 2003–2025 (2008).
  33. Mahalingam, P., Parasuram, B., Maiyalagan, T. & Sundaram, S. Chemical Methods For Purification Of Carbon Nanotubes-A Review. **1**, 53–61 (2012).
  34. Osswald, S., Flahaut, E., Ye, H. & Gogotsi, Y. Elimination of D-band in Raman spectra of double-wall carbon nanotubes by oxidation. *Chem. Phys. Lett.* **402**, 422–427 (2005).
  35. Ajayan, P. M. *et al.* Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature* **362**, 522–525 (1993).
  36. Sharma, H. N., Pahalagedara, L., Joshi, A., Suib, S. L. & Mhadeshwar, A. B. Experimental study of carbon black and diesel engine soot oxidation kinetics using thermogravimetric analysis. *Energy and Fuels* **26**, 5613–5625 (2012).
  37. Neeft, T. X. Nijhuis, E. Smakman, M. Makkee, J. A. Moulijn, J. P. A. Kinetics of the oxidation of diesel soot. *Fuel* **76**, 1129–1136 (1997).
  38. Stanmore, B. R. *et al.* The oxidation of soot: A review of experiments, mechanisms and models. *Carbon N. Y.* **39**, 2247–2268 (2001).
  39. Osswald, S., Yushin, G., Mochalin, V., Kucheyev, S. O. & Gogotsi, Y. Control of sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 11635–11642 (2006).
  40. Apolonskaya, I. A., Tyurnina, A. V., Kopylov, P. G. & Obratsov, A. N. Thermal oxidation of detonation nanodiamond. *Moscow Univ. Phys. Bull.* **64**, 433–436 (2009).
  41. Pichot, V. *et al.* An efficient purification method for detonation nanodiamonds. *Diam. Relat. Mater.* **17**, 13–22 (2008).
  42. Evans, E. L., Griffiths, R. J. M. & Thomas, J. M. Kinetics of single-layer graphite oxidation: Evaluation by electron microscopy. *Science (80- )*. **171**, 174–175 (1971).
  43. Wong, C., Yang, R. T. & Halpern, B. L. The mode of attack of oxygen atoms on the basal plane of graphite. *J. Chem. Phys.* **78**, 3325–3328 (1983).
  44. Chang, H. & Bard, A. J. Formation of Monolayer Pits of Controlled Nanometer Size on Highly Oriented Pyrolytic Graphite by Gasification Reactions as Studied by Scanning Tunneling Microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 4598–4599 (1990).
  45. Poler, J. C. Surface Oxidation Kinetics: A Scanning Tunneling Microscopy Experiment. *J. Chem. Educ.* **77**, 1198–1200 (2000).
  46. Delehouzé, A. *et al.* Temperature induced transition from hexagonal to circular pits in graphite oxidation by O<sub>2</sub>. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 044102 (2011).
  47. Walker, P. L., Pentz, L., Biederman, D. L. & Vastola, F. J. The influence of “inert” diluent gases on the rate of carbon gasification. *Carbon N. Y.* **15**, 165–168 (1977).
  48. Ranish, J. M. & Walker, P. L. Effect of small concentrations of co on rate of gasification of spectroscopic graphite in o<sub>2</sub>. *Carbon N. Y.* **24**, 109–114 (1986).

49. Larciprete, R., Lacovig, P., Gardonio, S., Baraldi, A. & Lizzit, S. Atomic oxygen on graphite: Chemical characterization and thermal reduction. *J. Phys. Chem. C* **116**, 9900–9908 (2012).
50. Rosner, D. E. & Allendorf, H. D. High temperature oxidation of carbon by atomic oxygen. *Carbon N. Y.* **3**, 153–156 (1965).
51. Walker, P. L. & Raats, E. Effect of Gas Diffusion in Graphitized Carbon Rods on their Gasification Rate with Carbon Dioxide. *J. Phys. Chem.* **60**, 370–372 (1956).
52. Walker, P. L., Foresti, R. J. & Wright, C. C. Surface Area Studies of Carbon–Carbon Dioxide Reaction. *Ind. Eng. Chem.* **45**, 1703–1710 (1953).
53. Turkdogan, E. T. & Vinters, J. V. Effect of carbon monoxide on the rate of oxidation of charcoal, graphite and coke in carbon dioxide. *Carbon N. Y.* **8**, 39–53 (1970).
54. Mermoud, F., Salvador, S., Van de Steene, L. & Golfier, F. Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles. *Fuel* **85**, 1473–1482 (2006).
55. Strange, J. F. & Walker, P. L. Carbon-carbon dioxide reaction: Langmuir-Hinshelwood kinetics at intermediate pressures. *Carbon N. Y.* **14**, 345–350 (1976).
56. Phillips, R., Vastola, F. J. & Walker, P. L. The effect of oxygen pressure and carbon burn-off on the product ratio of the carbon-oxygen reaction. *Carbon N. Y.* **7**, 479–485 (1969).
57. Phillips, R., Vastola, F. J. & Walker, P. L. Factors affecting the product ratio of the carbon-oxygen reaction—II. Reaction temperature. *Carbon N. Y.* **8**, 205–210 (1970).
58. Walker, Jr., P. L., Rusinko, J. F. & Austin, L. G. Gas Reactions of Carbon. *Adv. Catal.* **11**, 133–221 (1959).
59. Lionel Vidal, Christophe Aronica, Stéphanie Calmettes, Nadège Demange, Matthieu Demange, Julien Gérard, Marie-Laure Lavielle, Catherine Saury, M. V. *Chimie PC/PC\**. (2017).
60. Ellingham, H. J. T. Transactions and Communications. *J. Soc. Chem. Ind.* **63**, 353–384 (1944).
61. DerSilberspiegel ([https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ellingham\\_Richardson-diagram\\_english.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ellingham_Richardson-diagram_english.svg)), <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/legalcode>.
62. Murphy, J. J. & Shaddix, C. R. Combustion kinetics of coal chars in oxygen-enriched environments. *Combust. Flame* **144**, 710–729 (2006).
63. Essenhigh, R. H. & Mescher, A. M. Influence of pressure on the combustion rate of carbon. *Symp. Combust.* **26**, 3085–3094 (1996).
64. Rothenberg, G. Chemical Technology. An Integral Textbook. By Andreas Jess and Peter Wasserscheid. *Angew. Chemie Int. Ed.* **52**, 8501–8502 (2013).
65. Huffman, W. P. The importance of active surface area in the heterogeneous reactions of carbon. *Carbon N. Y.* **29**, 769–776 (1991).
66. Bansal, R. C., Vastola, F. J. & Walker, P. L. Studies on ultra-clean carbon surfaces-IV. Decomposition of carbon-oxygen surface complexes. *Carbon N. Y.* **8**, 443–448 (1970).
67. Bansal, R. C., Vastola, F. J. & Walker, P. L. Studies on ultra-clean carbon surfaces—III. Kinetics of chemisorption of hydrogen on graphon. *Carbon N. Y.* **9**, 185–192 (1971).
68. Walker, P. L. Carbon Gasification -- A Ubiquitous Reaction of Great Importance to Mankind. in *Carbon and Coal Gasification* 3–23 (Springer Netherlands, 1986). doi:10.1007/978-94-009-4382-7\_1
69. Rodriguez-Reinoso, F., Thrower, P. A. & Walker, P. L. Kinetic studies of the oxidation of highly oriented pyrolytic graphites. *Carbon N. Y.* **12**, 63–70 (1974).
70. Walker, P. L., Taylor, R. L. & Ranish, J. M. An update on the carbon-oxygen reaction. *Carbon N. Y.* **29**, 411–421 (1991).
71. Oyarzún, A. M., Salgado-Casanova, A. J. A., Garcíá-Carmona, X. A. & Radovic, L. R. Kinetics of oxygen transfer reactions on the graphene surface: Part I. NO vs. O<sub>2</sub>. *Carbon N. Y.* **99**, 472–484 (2016).
72. Radovic, L. R., Steczko, K., Walker, P. L. & Jenkins, R. G. Combined effects of inorganic constituents and pyrolysis conditions on the gasification reactivity of coal chars. *Fuel Process. Technol.* **10**, 311–326 (1985).
73. Radovic, L. R., Silva-Tapia, A. B. & Vallejos-Burgos, F. Oxygen migration on the graphene surface. 1. Origin of epoxide groups. *Carbon N. Y.* **49**, 4218–4225 (2011).
74. Briesemeister, L. *et al.* Coal Pyrolysis. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* (2016).

- doi:10.1002/14356007.a07\_245.pub2
75. Kyotani, T., Leon Y Leon, C. A. & Radovic, L. R. Simulation of carbon gasification kinetics using an edge recession model. *AIChE J.* **39**, 1178–1185 (1993).
  76. Radovic, L. R., Mora-Vilches, C. V., Salgado-Casanova, A. J. A. & Buljan, A. Graphene functionalization: Mechanism of carboxyl group formation. *Carbon N. Y.* **130**, 340–349 (2018).
  77. Radovic, L. R. Active sites in graphene and the mechanism of CO<sub>2</sub> formation in carbon oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 17166–17175 (2009).
  78. Fujimori, T., Radovic, L. R., Silva-Tapia, A. B., Endo, M. & Kaneko, K. Structural importance of Stone-Thrower-Wales defects in rolled and flat graphenes from surface-enhanced Raman scattering. *Carbon N. Y.* **50**, 3274–3279 (2012).
  79. Silva-Tapia, A. B., García-Carmona, X. & Radovic, L. R. Similarities and differences in O<sub>2</sub> chemisorption on graphene nanoribbon vs. carbon nanotube. *Carbon N. Y.* **50**, 1152–1162 (2012).
  80. Calemme, V. & Radovic, L. R. On the gasification reactivity of Italian Sulcis coal. *Fuel* **70**, 1027–1030 (1991).
  81. Martin-Gullon, I., Pérez, J. M., Domene, D., Salgado-Casanova, A. J. A. & Radovic, L. R. New insights into oxygen surface coverage and the resulting two-component structure of graphene oxide. *Carbon N. Y.* (2019). doi:10.1016/j.carbon.2019.11.003
  82. LJUBISA R. RADOVIC\* and PHILIP L. WALKER, J. REACTIVITIES OF CHARs OBTAINED AS RESIDUES IN SELECTED COAL CONVERSION PROCESSES. *Fuel Process. Technol.* 149–154 (1984). doi:10.1017/CBO9781107415324.004
  83. Radovic, L. R., Silva-Villalobos, A. F., Silva-Tapia, A. B. & Vallejos-Burgos, F. On the mechanism of nascent site deactivation in graphene. *Carbon N. Y.* **49**, 3471–3487 (2011).
  84. Radović, L. R., Walker, P. L. & Jenkins, R. G. Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars. *Fuel* **62**, 849–856 (1983).
  85. Lizzio, A. A., Jiang, H. & Radovic, L. R. On the kinetics of carbon (Char) gasification: Reconciling models with experiments. *Carbon N. Y.* **28**, 7–19 (1990).
  86. Vallejos-Burgos, F. *et al.* On the structural and reactivity differences between biomass- and coal-derived chars. *Carbon N. Y.* **109**, 253–263 (2016).
  87. Radovic, L. R. The mechanism of CO<sub>2</sub> chemisorption on zigzag carbon active sites: A computational chemistry study. *Carbon N. Y.* **43**, 907–915 (2005).
  88. Radovic, L. R., Suarez, A., Vallejos-Burgos, F. & Sofo, J. O. Oxygen migration on the graphene surface. 2. Thermochemistry of basal-plane diffusion (hopping). *Carbon N. Y.* **49**, 4226–4238 (2011).
  89. REDMOND, J. P. & WALKER, P. L. Gas Content of Graphites. *Nature* **186**, 72–74 (1960).
  90. Walker, P. L., McKinstry, H. A. & Pustinger, J. V. X-Ray Diffraction Studies on Carbon Gasification. *Ind. Eng. Chem.* **46**, 1651–1658 (1954).
  91. Laine, N. R., Vastola, F. J. & Walker, P. L. THE IMPORTANCE OF ACTIVE SURFACE AREA IN THE CARBON-OXYGEN REACTION 1,2. *J. Phys. Chem.* **67**, 2030–2034 (1963).
  92. Walker, P. L., Vastola, F. J. & Hart, P. J. OXYGEN-18 TRACER STUDIES ON THE CARBON-OXYGEN REACTION. in *Fundamentals of Gas-Surface Interactions* 307–317 (Elsevier, 1967). doi:10.1016/B978-1-4832-2901-0.50023-8
  93. LAINE, N. R., VASTOLA, F. J. & WALKER, P. L. THE ROLE OF THE SURFACE COMPLEX IN THE CARBON-OXYGEN REACTION. in *Proceedings of the Fifth Conference on Carbon* 211–217 (Elsevier, 1963). doi:10.1016/B978-0-08-009708-4.50022-5
  94. Rodriguez-Reinoso, F. & Walker, P. L. L. Reaction of glassy carbon with oxygen. *Carbon N. Y.* **13**, 7–10 (1975).
  95. Langmuir, I. Chemical reactions at low pressures. *J. Am. Chem. Soc.* **37**, 1139–1167 (1915).
  96. Arthur, J. R. Reactions between carbon and oxygen. *Trans. Faraday Soc.* **47**, 164 (1951).
  97. Krishnamoorthy, G. & Veranth, J. M. Computational modeling of CO/CO<sub>2</sub> ratio inside single char particles during pulverized coal combustion. *Energy and Fuels* **17**, 1367–1371 (2003).
  98. Wang, J. H. & Fleischer, E. B. Tracer Studies on the Mechanism of Combustion of Carbon, Sulfur and

- Mercuric Sulfide. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3874–3875 (1958).
99. Walker, P. L., Vastola, F. J. & Hart, P. J. Oxygen-18 Tracer Studies on the Carbon-Oxygen Reaction. *Fundamentals of Gas–Surface Interactions* 307–317 (1967). doi:10.1016/b978-1-4832-2901-0.50023-8
  100. Zeng, T. & Fu, W. B. The ratio CO/CO<sub>2</sub> of oxidation on a burning carbon surface. *Combust. Flame* **107**, 197–210 (1996).
  101. Hu, W., Marek, E., Donat, F., Dennis, J. S. & Scott, S. A. A thermogravimetric method for the measurement of CO/CO<sub>2</sub> ratio at the surface of carbon during combustion. *Proc. Combust. Inst.* **37**, 2987–2993 (2019).
  102. Marchon, B., Tysoe, W. T., Carrazza, J., Heinemann, H. & Somorjai, G. A. Reactive and kinetic properties of carbon monoxide and carbon dioxide on a graphite surface. *J. Phys. Chem.* **92**, 5744–5749 (1988).
  103. Stevens, F., Kolodny, L. A. & Beebe, T. P. Kinetics of graphite oxidation: monolayer and multilayer etch pits in HOPG Studied by STM. *J. Phys. Chem. B* **102**, 10799–10804 (1998).
  104. Paredes, J. ., Martínez-Alonso, A. & Tascón, J. M. . Comparative study of the air and oxygen plasma oxidation of highly oriented pyrolytic graphite: a scanning tunneling and atomic force microscopy investigation. *Carbon N. Y.* **38**, 1183–1197 (2000).
  105. Atamny, F., Schlögl, R., Wirth, W. J. & Stephan, J. Topochemistry of graphite oxidation. *Ultramicroscopy* **42–44**, 660–667 (1992).
  106. Klusek, Z. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of the thermally oxidized (0001) basal plane of highly oriented pyrolytic graphite. *Appl. Surf. Sci.* **125**, 339–350 (1998).
  107. Osváth, Z., Nemes-Incze, P., Tapasztó, L., Horváth, Z. E. & Biró, L. P. Thermal oxidation of few-layer graphite plates: An SPM study. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **205**, 1419–1423 (2008).
  108. Radovic, L. R. & Bockrath, B. On the Chemical Nature of Graphene Edges: Origin of Stability and Potential for Magnetism in Carbon Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5917–5927 (2005).
  109. González, J., Ruiz, M. de C., Bohé, A. & Pasquevich, D. Oxidation of carbons in the presence of chlorine. *Carbon N. Y.* **37**, 1979–1988 (1999).
  110. Ehrburger, P., Louys, F. & Lahaye, J. The concept of active sites applied to the study of carbon reactivity. *Carbon N. Y.* **27**, 389–393 (1989).
  111. Zoulalian, A., Bounaceur, R. & Dufour, A. Kinetic modelling of char gasification by accounting for the evolution of the reactive surface area. *Chem. Eng. Sci.* **138**, 281–290 (2015).
  112. Mi Lee, S., Lee, Y. H., Hwang, Y. G., Hahn, J. R. & Kang, H. Defect-induced oxidation of graphite. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 217–220 (1999).
  113. Hoffman, W. P., Vastola, F. J. & Walker, P. L. Pyrolysis of propylene over carbon active sites-I. Kinetics. *Carbon N. Y.* **23**, 151–161 (1985).
  114. Lahaye, J. The chemistry of carbon surfaces. *Fuel* **77**, 543–547 (1998).
  115. Arenillas, A., Rubiera, F., Parra, J. B. & Pis, J. J. Active surface area of carbon materials determined by different methods. in 209–216 (2002). doi:10.1016/S0167-2991(02)80136-7
  116. Bansal, R. C., Vastola, F. J. & Walker, P. L. Studies on ultraclean carbon surfaces. II. Kinetics of chemisorption of oxygen on graphon. *J. Colloid Interface Sci.* **32**, 187–194 (1970).
  117. Marchon, B., Carrazza, J., Heinemann, H. & Somorjai, G. A. TPD and XPS studies of O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O adsorption on clean polycrystalline graphite. *Carbon N. Y.* **26**, 507–514 (1988).
  118. Kinoshita, H., Umeno, M., Tagawa, M. & Ohmae, N. Hyperthermal atomic oxygen beam-induced etching of HOPG (0001) studied by X-ray photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.* **440**, 49–59 (1999).
  119. Zhou, J. H. *et al.* Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon N. Y.* **45**, 785–796 (2007).
  120. Vastola, F. J., Hart, P. J. & Walker, P. L. Oxygen Chemisorption Carbon. *Carbon N. Y.* **5**, 363–371 (1967).
  121. Bansal, R. C., Vastola, F. J. & Walker, P. L. Studies on ultra-clean carbon surfaces-IV. Decomposition of carbon-oxygen surface complexes. *Carbon N. Y.* **8**, 443–448 (1970).
  122. Vyazovkin, S. & Wight, C. A. Kinetics in Solids. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48**, 125–149 (1997).
  123. Mahinpey, N. & Gomez, A. Review of gasification fundamentals and new findings: Reactors, feedstock,

- and kinetic studies. *Chem. Eng. Sci.* **148**, 14–31 (2016).
124. Fang, M. X. *et al.* Kinetic study on pyrolysis and combustion of wood under different oxygen concentrations by using TG-FTIR analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **77**, 22–27 (2006).
  125. Vyazovkin, S. *et al.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim. Acta* **520**, 1–19 (2011).
  126. Connors, A. K. *Chemical kinetics: The study of reaction rates in solution. Inorganica Chimica Acta* **180**, (Wiley-Vch, 1990).
  127. Blyholder, G. & Eyring, H. Kinetics of graphite oxidation. *J. Phys. Chem.* **61**, 682–688 (1957).
  128. Smith, I. W. & Tyler, R. J. The Reactivity of a Porous Brown Coal Char to Oxygen between 630 and 18X2 °K. *Combust. Sci. Technol.* **9**, 87–94 (1974).
  129. McDonald, K. M., Hyde, W. D. & Hecker, W. C. Low temperature char oxidation kinetics: effect of preparation method. *Fuel* **71**, 319–323 (1992).
  130. Hecker, W. C., Mcdonald, K. M., Reade, W., Mark, R. & Cope, R. E. Kinetics. 1225–1231 (1992).
  131. Harris, D. J. & Smith, I. W. Intrinsic reactivity of petroleum coke and brown coal char to carbon dioxide, steam and oxygen. *Symp. Combust.* **23**, 1185–1190 (1991).
  132. Sørensen, L. H., Gjernes, E., Jessen, T. & Fjellerup, J. Determination of reactivity parameters of model carbons, cokes and flame-chars. *Fuel* **75**, 31–38 (1996).
  133. Mitchell, R. E. & Mclean, W. J. Pulverized Fuels. 1113–1122 (1982).
  134. Dutta, S. & Wen, C. Y. Reactivity of Coal and Char. 2. In Oxygen-Nitrogen Atmosphere. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **16**, 31–37 (1977).
  135. Gou, X. *et al.* A Novel Method of Kinetic Analysis and Its Application to Pulverized Coal Combustion under Different Oxygen Concentrations. *Energies* **11**, 1799 (2018).
  136. Sharma, H. N., Pahalagedara, L., Joshi, A., Suib, S. L. & Mhadeshwar, A. B. Experimental study of carbon black and diesel engine soot oxidation kinetics using thermogravimetric analysis. *Energy and Fuels* **26**, 5613–5625 (2012).
  137. Wang-Hansen, C., Kamp, C. J., Skoglundh, M., Andersson, B. & Carlsson, P. A. Experimental method for kinetic studies of gas-solid reactions: Oxidation of carbonaceous matter. *J. Phys. Chem. C* **115**, 16098–16108 (2011).
  138. Gilot, P., Bonnefoy, F., Marcuccilli, F. & Prado, G. Determination of kinetic data for soot oxidation. Modeling of competition between oxygen diffusion and reaction during thermogravimetric analysis. *Combust. Flame* **95**, 87–100 (1993).
  139. Song, Q., He, B., Yao, Q., Meng, Z. & Chen, C. Influence of diffusion on thermogravimetric analysis of carbon black oxidation. *Energy and Fuels* **20**, 1895–1900 (2006).
  140. Tang, J., Song, Q., He, B. & Yao, Q. Oxidation behavior of a kind of carbon black. *Sci. China, Ser. E Technol. Sci.* **52**, 1535–1542 (2009).
  141. Zaghbi, K., Song, X. & Kinoshita, K. Thermal analysis of the oxidation of natural graphite: Isothermal kinetic studies. *Thermochim. Acta* **371**, 57–64 (2001).
  142. Young, B. C. & Smith, I. W. The kinetics of combustion of petroleum coke particles at 1000 to 1800 K: The reaction order. *Symp. Combust.* **18**, 1249–1255 (1981).
  143. Picheau, E., Hof, F., Derré, A., Daffos, B. & Pénicaud, A. Thermal Oxidation of Carbonaceous Nanomaterials Revisited: Evidence of Mechanism Changes. *Angew. Chemie Int. Ed.* **58**, 16013–16017 (2019).
  144. Parant, H. Le concept d'électrodes liquides de carbone appliqué au domaine des batteries en flux : étude et application aux matériaux d'intercalation du lithium. (2017).
  145. Illeková, E. & Csomorová, K. Kinetics of oxidation in various forms of carbon. *J. Therm. Anal. Calorim.* **80**, 103–108 (2005).
  146. Monthioux, M. & Charlier, J.-C. Giving credit where credit is due: The Stone–(Thrower)–Wales designation revisited. *Carbon N. Y.* **75**, 1–4 (2014).





# Chapitre III – Obtention de nanotubes aplatis par extraction de nanotubes multi parois en solution

<b>Chapitre III – Obtention de nanotubes aplatis par extraction de nanotubes multi parois en solution</b>	<b>89</b>
<b>III.1 Etat de l'art</b>	<b>89</b>
III.1.1 Introduction	89
III.1.2 Diamètre critique d'aplatissement	90
III.1.2.1 Aspects théoriques	90
III.1.2.2 Aspect expérimental	92
III.1.3 Obtention de nanotubes de carbone aplatis	93
III.1.3.1 Synthèses directes de tubes larges	94
III.1.3.2 Synthèses de tubes larges par templating	94
III.1.3.3 Obtention de FNTs par extraction des parois de MWCNTs	94
III.1.4 Torsades, propriétés et applications	97
III.1.4.1 Origine des torsades	97
III.1.4.2 Propriétés et applications	98
<b>III.2 Méthodes et résultats expérimentaux</b>	<b>100</b>
III.2.1 Ouverture des tubes par oxydation thermique	101
III.2.1.1 Méthode des quasi-isothermes	101
III.2.1.2 Mesure quasi-isotherme des MWCNTs	102
III.2.2. Extraction des parois	107
III.2.2.1 Méthodes	107
III.2.2.1.1 Ultra sonication	108
III.2.2.1.2 Centrifugation	109
III.2.2.1.3 Microscopie électronique à transmission	110
III.2.2.2 Résultats	112
III.2.2.2.1 Système eau/surfactant	112
III.2.2.2.2 Sonication dans des solvants organiques	119
III.2.3 Tentative d'extraction par dissolution réductrice	122
III.2.3.1 Sel de potassium	122
III.2.3.2 Résultat de la dissolution	125
<b>III.3 Conclusions et perspectives</b>	<b>127</b>
<b>III.4 Références</b>	<b>129</b>



# Chapitre III – Obtention de nanotubes aplatis par extraction de nanotubes multi parois en solution

## III.1 Etat de l'art

### III.1.1 Introduction

Un nanotube de carbone monoparoi (SWCNT) est généralement expliqué comme étant le résultat de l'enroulement sur lui-même d'un feuillet de graphène, formant un cylindre de diamètre nanométrique. Bien que la configuration cylindrique représente la forme stable la plus souvent rencontrée, au-delà d'un certain diamètre la configuration aplatie devient plus stable. Les Figure III- 1 a et c représentent respectivement des schémas d'un SWCNT cylindrique et aplati, tandis que les Figure III- 1 b et d sont des images de microscopie électronique à transmission (MET) de fagots de NTCs, cylindriques et aplatis respectivement.

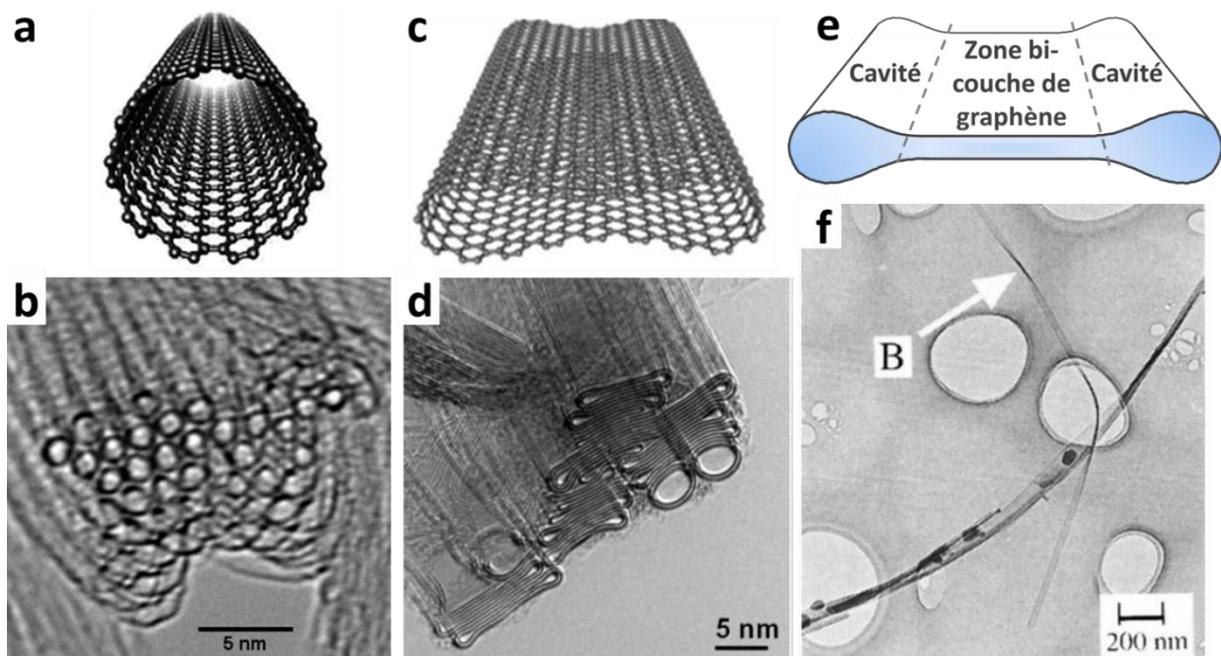


Figure III- 1 a) Schéma d'un SWCNT cylindrique. D'après la réf.<sup>1</sup>. b) Image MET d'un fagot de SWCNTs cylindriques. D'après la réf.<sup>2</sup>. c) Schéma d'un SWCNT aplati. D'après la réf.<sup>3</sup>. d) Image MET d'un fagot de NTCs doubles parois aplatis. D'après la réf.<sup>4</sup>. e) Schéma d'un nanotube de carbone aplati présentant la zone centrale et les cavités. (Schéma C. P. Ewels) f) Image MET d'un NTC aplati et torsadé (première occurrence dans la littérature d'un NTC aplati). D'après la réf.<sup>5</sup>

Un nanotube monoparoi aplati peut être vu comme un nanoruban de graphène bi-couche (distance entre les couches d'approximativement 0,34 nm) ayant des bords fermés dans le sens de sa longueur (pas de discontinuité topologique le long de la circonférence du tube), comme représenté sur la Figure III- 1 e. Le ruban est bordé de chaque côté par une cavité longitudinale.

La configuration aplati de NTCs a été reportée pour la première fois en 1995 par Chopra et ses collaborateurs (groupe d'Alex Zettl à Berkeley), soit quatre ans après la découverte des nanotubes de carbone multiparois (MWCNTs) et deux ans après celle des SWCNTs, cylindriques<sup>5</sup> (ainsi que deux ans après la publication par M. Endo et. al.<sup>6</sup> d'une image de MET montrant ce qui semble être un nanotube aplati). Les auteurs ont observé par MET le résultat d'une synthèse par arc électrique, connue pour former des MWCNTs, et ont remarqué que certains objets ressemblaient à des nanorubans. Ces objets présentaient notamment des torsades, comme on peut le voir sur l'image originale Figure III- 1 f (flèche). Une rotation de l'échantillon leur ont permis d'identifier les objets comme des nanotubes aplatis. Depuis, des études théoriques et expérimentales ont été menées pour déterminer le diamètre critique d'aplatissement d'un SWCNT, et d'autres voies de synthèses ont été rapportées. Des études portant sur les propriétés électroniques de tubes aplatis ont également été menées. Malgré leurs découvertes proches en temps, les NTCs aplatis ont connu moins d'attention que leurs pairs cylindriques. A notre connaissance, le premier article de revue traitant de NTCs aplatis (et seul à ce jour) date de 2019.<sup>7</sup> Dans la littérature scientifique il est possible de trouver plusieurs noms pour les NTCs aplatis (FNTs) parmi « collapsed carbon nanotubes »<sup>5</sup> (le plus répandu), « flattened carbon nanotubes »,<sup>8</sup> « close edges bilayer graphene nanoribbons »<sup>7</sup> ou encore « dogbones ».<sup>4</sup> Si des études théoriques comme expérimentales s'intéressent à l'aplatissement de NTCs par application d'une pression extérieure sur les objets,<sup>9-20</sup> nous traiterons principalement dans la suite le cas des NTCs aplatis spontanément (larges diamètres).

### **III.1.2 Diamètre critique d'aplatissement**

#### *III.1.2.1 Aspects théoriques*

Lorsque l'on augmente le diamètre d'un nanotube de carbone, il y a un diamètre à partir duquel la configuration aplatie est plus stable que la configuration cylindrique (diamètre critique), en passant par une configuration intermédiaire métastable. La raison en est que plus le diamètre augmente, plus les interactions de Van Der Waals associées à l'empilement des

couches de graphène dans la zone centrale d'un FNT, permettent de stabiliser la structure.<sup>h</sup> Il est alors légitime de se demander quelle est la valeur du diamètre critique et quels sont les paramètres qui l'influencent. Pour déterminer le diamètre critique il faut comparer l'énergie du système aplati (stabilisé par la zone centrale mais déstabilisée par l'augmentation de la courbure des deux cavités), à l'énergie du système cylindrique. C'est du moins la stratégie qui a été adoptée dans de nombreuses études théoriques cherchant à répondre à cette question. La Table III- 1 expose les résultats de calculs effectués par différents groupes et obtenus par différentes méthodes, du diamètre critique d'aplatissement total pour un SWCNT. Ce tableau, adapté de l'article de revue de He *et al.* a été complété avec les études sorties depuis sa publication. Il est à noter que certaines valeurs provenant des mêmes références diffèrent de celles présentées dans la revue, car il semble qu'une confusion y ait été faite entre rayon et diamètre pour certaines références (marquée par un astérisque dans la Table III- 1).

D <sub>c</sub> (nm)	Method	Réf.	D <sub>c</sub> (nm)	Method	Réf.	D <sub>c</sub> (nm)	Method	Réf.
5.2*	DFT	5	6.2	AMM	21	4.3	FC	22
3.6-8.8*	CM	23	7.0	CM & DFT	24	5.1	MD	25
6.0*	MD	26	1.0**	MD	27	5.1	DFT	28
3.4	MD	29	1.9	AS & CM	30	5.1-5.3	DFT	31
2.0	MD	32	2.6	MD	33	3.9	MD	34
4.1	AS	35,36	4.5*	CM	37	6.4	MD	38
4.2-6.9	MD	18	4.0*	CM & AMM	39	5.0-5.2*	AS	12
2.0*	CM	40	1.6	MD	41	3.9	MD	42

Table III- 1 Diamètres critiques d'aplatissement de nanotubes de carbone monoparois calculés par plusieurs méthodes. CM: Continuum model analysis. MD: Molecular Dynamic simulations. AS: Atomistic simulation. AMM: Atomistic molecular mechanics. FC: Full calculation. DFT: Density Functional Theory. \*Valeur présentée sous forme de rayon dans la littérature. \*\* Calcul réalisé sur une surface. Adapté de la référence <sup>7</sup>.

En fonction de la méthode utilisée pour le calcul et de la manière dont il est réalisé (potentiels utilisés notamment), le diamètre critique est obtenu entre 1,6 nm et 8,8 nm.<sup>i</sup> Des études ont également permis la mise en lumière de l'influence de nombreux paramètres sur le diamètre critique. Parmi ces paramètres la chiralité ne semble avoir qu'une influence faible (principalement liée à l'empilement des couches), contrairement à la présence de défauts, d'autres tubes environnant (fagots) ou d'une surface.<sup>12,19,22,27,31,39,43</sup> La température et la charge de surface sont également des facteurs qui ont une forte influence.<sup>44,45</sup> Enfin lorsque qu'un MWCNT est considéré, le diamètre d'aplatissement est d'autant plus grand que le

<sup>h</sup> Ici seule la stabilité finale est considérée. Les raisons et la cinétique de l'aplatissement, qui peuvent être multiples, ne sont pas traitées dans la littérature à notre connaissance.

<sup>i</sup> Un lecteur intéressé trouvera plus de détails et une analyse critique de ces résultats dans la thèse d'Anthony Impellizzeri.

nombre de parois est élevé. En effet quel que soit le nombre de couches, seul l'interaction entre les deux couches de graphène correspondantes au tube le plus interne, est favorable à l'aplatissement tandis que l'augmentation de la courbure (cavités) de chaque tube est défavorable.

### *III.1.2.2 Aspect expérimental*

Contrairement à la multitude d'études théoriques visant à déterminer le diamètre critique d'effondrement des NTCs il n'y a que très peu d'études traitant de ce sujet d'un point de vue expérimental. Cela est certainement dû à la difficulté d'obtenir des NTCs possédant une distribution de diamètre incluant le diamètre critique en grande quantité. Il semble de plus que certaines équipes ayant synthétisé des tubes a priori suffisamment larges pour être aplatis (et présentant des torsades sur des images MET) n'aient pas discuté (ni même remarqué ?) le caractère aplati des tubes.<sup>46,47</sup>

En 2007 Motta et ses collaborateurs mettent en lumière la synthèse de tubes simples, doubles et triples parois ayant des diamètres compris entre environ 4 nm et 10 nm. La synthèse réalisée par dépôt par vapeur chimique avec catalyseur flottant (FCCVD) permet de former un aérogel qui est ensuite mis sous forme de fibres par tirage et rotation. L'étude de l'extrémité d'une fibre après rupture (Figure III- 1d) a permis aux auteurs d'identifier le caractère aplatis des tubes synthétisés. Une analyse de ces tubes a permis de conclure qu'en fagot, des tubes monoparois ayant un diamètre supérieur à 4.59 nm s'aplatissent. Ils ont en revanche observé des tubes doubles parois jusqu'à 4.73 nm non effondrés.<sup>4</sup> Outre ces conclusions, l'étude a démontrée d'excellentes performances mécaniques de la fibre, résultant d'un transfert de contraintes efficace entre les tubes et de leurs grande flexibilités, propriétés directement issues de leur forme aplati.<sup>48</sup> En 2012 Zhang et al.<sup>33</sup> ont synthétisé des tubes larges et possédants un faible nombre de parois par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) grâce à des particules de catalyseur de diamètres contrôlés. Une identification de NTCs aplatis sur la base de torsades et de plis observés sur des images MET leurs ont permis de conclure que le diamètre critique est de 2,6 nm pour des tubes monoparois et de 4.0 nm pour des bi-parois. La méthode d'identification utilisée a par la suite été remise en question par He et al. en 2014.<sup>25</sup> Dans leur étude, ces derniers proposent plutôt d'identifier le caractère cylindrique ou aplati de tubes synthétisés par CVD sur des particules d'or de 10 nm, par l'emploi de la diffraction électronique (ED). Tandis que le motif ED d'un tube cylindrique présente des traits,

conséquence direct de la courbure du tube (Figure III- 2 a et b),<sup>49</sup> le motif d'un tube aplati présente des taches bien définies (Figure III- 2 c et d), à l'instar d'un ruban de graphène biplan. De plus le motif ED permet de déterminer la chiralité des tubes. La Figure III- 2 f montre la corrélation entre la chiralité des tubes cylindriques et aplatis en fonction de leur diamètre, tandis que la Figure III- 2 e montre le résultat de calculs soutenant les résultats expérimentaux. Cette analyse permet de conclure que le diamètre critique d'aplatissement se situe à 5,1 nm et est indépendant de la chiralité. Il s'agit de l'étude expérimentale la plus robuste à ce jour, traitant du diamètre critique.

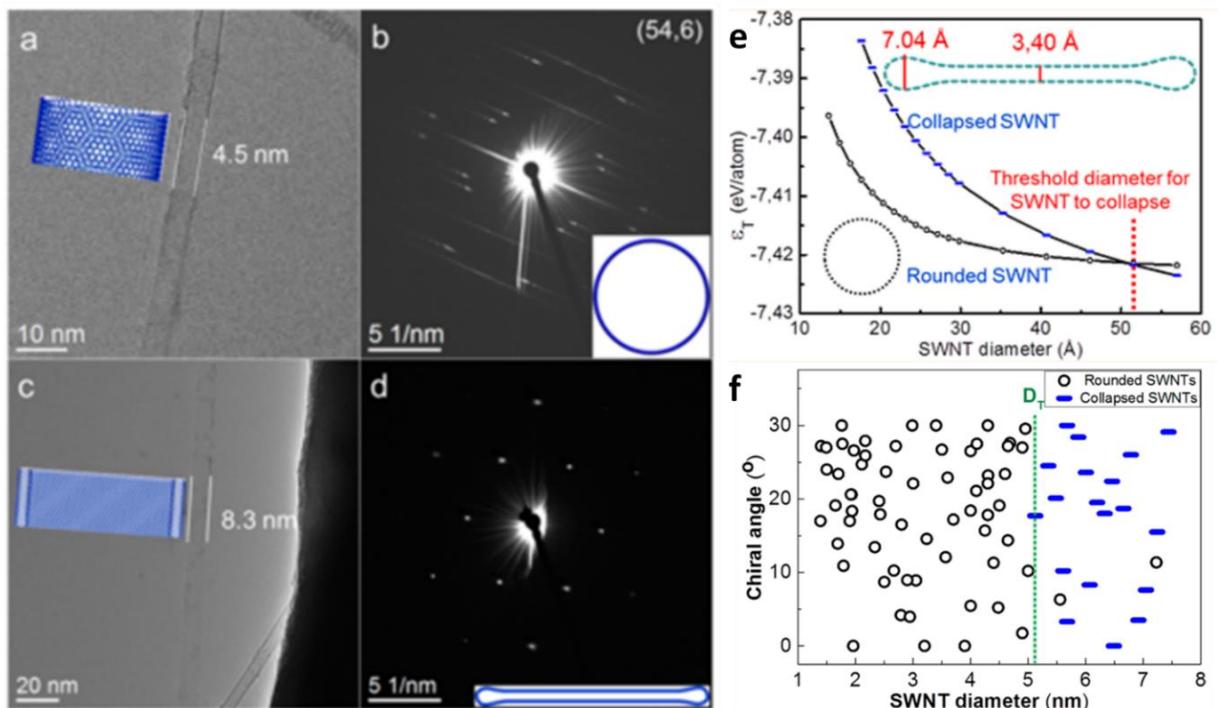


Figure III- 2 a) Image MET d'un nanotube cylindrique et son motif de diffraction électronique (ED) (b). c) Image MET d'un nanotube aplati et son motif de ED (d). e) Energie totale d'un nanotube armchair cylindrique et aplati. f) Corrélation entre le diamètre de nanotubes cylindriques et aplatis (expérimentale) et leur chiralité (obtenue par ED). D'après la référence <sup>7</sup>.

### III.1.3 Obtention de nanotubes de carbone aplatis

Si le diamètre d'aplatissement de NTCs est encore sujet à débat, il est communément accepté que plus le diamètre d'un tube est large, plus il a de chance d'être stable en configuration aplatie.<sup>7</sup> L'obtention de nanotubes aplatis coïncide donc avec l'obtention de NTCs de larges diamètres. Trois approches permettant d'obtenir des NTCs aplatis ont été rapportées : la synthèse de tubes larges directe par CVD, assistée par un « template », ou l'obtention de tubes larges par extraction des tubes d'un échantillon de MWCNTs.

### *III.1.3.1 Synthèses directes de tubes larges*

Comme nous l'avons vu auparavant des tubes aplatis ont été observés à l'issue d'une synthèse par arc électrique.<sup>5</sup> Des FNTs ont également été observés à l'issue de synthèses par la méthode dite de « super croissance », correspondant à une CVD assistée par la présence d'eau,<sup>50,51</sup> ainsi qu'à l'issue de synthèses utilisant une seule espèce chimique servant à la fois de précurseur au catalyseur et de source de carbone ( $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  ou  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ).<sup>52-54</sup> Pour le reste, les synthèses directes de FNTs sont généralement réalisées par CVD classique. Le protocole de la CVD par catalyseur flottant développé entre autres par l'équipe de Alan Windle,<sup>4,48</sup> permettant la réalisation de fibres hautes performances, a notamment été utilisé de nombreuses fois avec des catalyseurs et des sources de carbone variés, permettant l'obtention de FNTs.<sup>55-59</sup> Enfin des particules de  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (tri-couches),<sup>47</sup> de  $\text{AlFe}_2\text{O}_4$ ,<sup>33</sup> de  $\gamma\text{-Fe}$ <sup>60</sup> et d'or,<sup>25</sup> déposées sur des surfaces, ont permis la croissance par CVD catalysée de tubes aplatis. Pour synthétiser des SWCNTs de diamètres contrôlés et larges, le contrôle de la taille des particules de catalyseur est une condition nécessaire mais non suffisante,<sup>46</sup> le choix d'utilisation de particules larges menant souvent à la synthèse de nanotubes multi parois, plutôt qu'à la synthèse de nanotubes monoparois larges. Le choix d'un catalyseur ayant une faible solubilité avec le carbone ainsi qu'un choix judicieux des paramètres process de la croissance peuvent permettre de synthétiser des tubes monoparois larges plutôt que des MWCNTs.<sup>4,7</sup>

### *III.1.3.2 Synthèses de tubes larges par templating*

Le templating est une méthode qui consiste à réaliser un dépôt ou une infiltration (CVD ou CVI) sur, ou dans un matériau, afin de reproduire sa forme en carbone. La dissolution du support permet de récupérer un matériau contenant uniquement du carbone et possédant la forme du support. Cette stratégie a été employée pour l'obtention de FNTs par dépôt de carbone sur des nano cylindres de palladium,<sup>61</sup> sur des micro rubans de sulfure de zinc,<sup>62</sup> et par infiltration d'alumine anodique nanoporeuse.<sup>63</sup> Les objets obtenus dans ces cas possèdent un diamètre variant de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres.

### *III.1.3.3 Obtention de FNTs par extraction des parois de MWCNTs*

Par analogie avec les bonnes propriétés lubrifiantes du graphite dues aux interactions de van der Waals entre les couches, il est attendu qu'un tube (exempt de défauts inter couches) constitutif d'un nanotube multiparoi puisse glisser facilement dans la sens de sa longueur,

permettant l'extraction télescopique du MWCNT. En 2000 l'équipe d'Alex Zettl a utilisé un nano manipulateur dans un microscope électronique afin de tirer sur un tube multiparoi (issu d'une synthèse arc électrique donc très droit) en ayant attaché l'autre extrémité. Ils ont ainsi démontré pour la première fois qu'il était possible d'extraire les tubes les uns des autres et que les tubes présentent une très faible friction entre eux. Après avoir sorti une paroi sur un peu plus de 300 nm, puis avoir lâché une extrémité du tube, ils ont observé que le tube se rétracte en moins de 33 ms. Cette valeur est liée à la fréquence de prise d'image de leur caméra et les auteurs ont calculé une valeur de 4,6 ns (considérations théoriques).<sup>64</sup> Une mesure de la force nécessaire pour réaliser l'extraction télescopique d'un tube sera réalisée en 2006 et permettra de conclure qu'elle est inférieure à  $1,4 \times 10^{-15}$  N/atomes (limite de détection des capteurs utilisés).<sup>65</sup> Cette méthode d'extraction de parois in situ a par la suite permis à l'équipe d'A. Zettl de mesurer la résistance électrique d'un MWCNT durant un tel processus,<sup>66</sup> et d'obtenir des FNTs.<sup>67</sup> La Figure III- 3 illustre l'extraction, l'aplatissement puis l'apparition de torsade sur un NTC de large diamètre.<sup>68</sup>

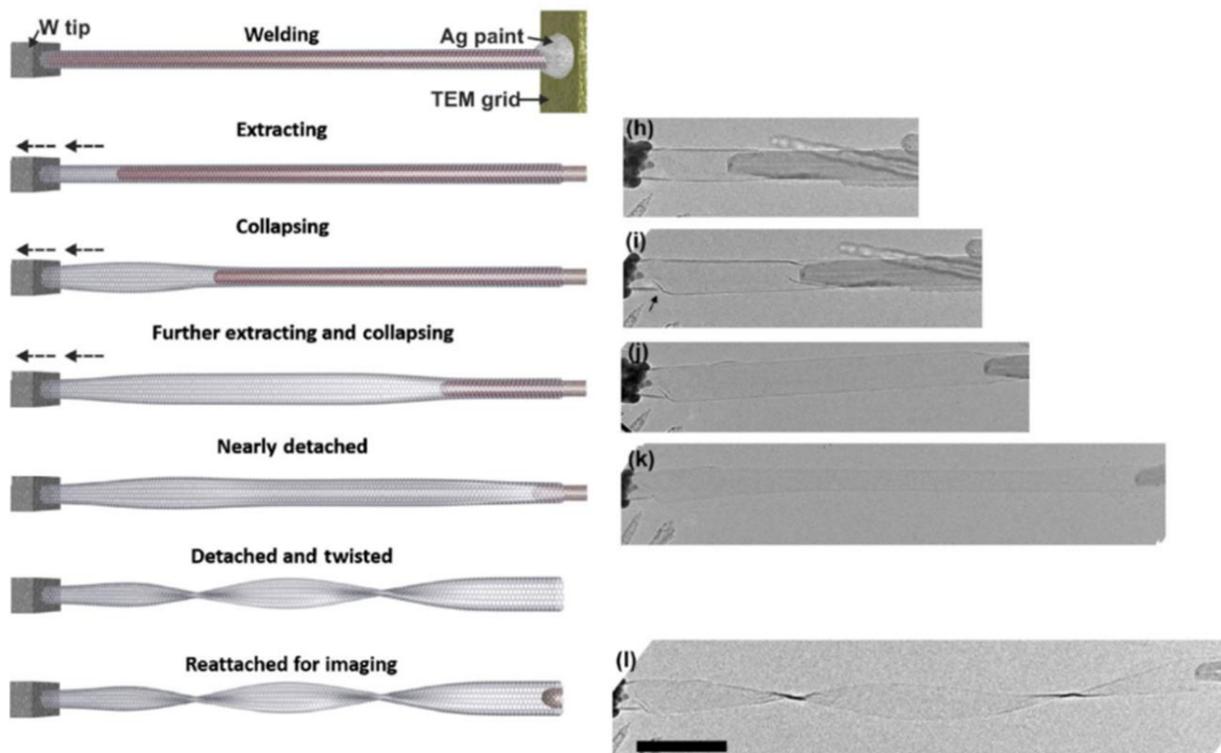


Figure III- 3 Processus d'extraction télescopique d'un MWCNT in situ dans un microscope électronique à transmission. L'échelle représente 100 nm. D'après la réf.<sup>68</sup>

La manipulation in situ de MWCNTs dans un MET a également permis de démontrer la faisabilité d'actionneurs nanométriques, en jouant sur le caractère aplati ou cylindrique d'un

tube (commuté par un champs électrique permettant de charger la surface du tube),<sup>44,69</sup> ou en jouant sur la faible friction entre les tubes d'un MWCNTs et en faisant tourner un tube sur un autre.<sup>70</sup> Cela est très prometteur pour le développement des futurs systèmes nano mécaniques (NEMS). S'il est possible d'obtenir un nanotube aplati par extraction in situ de MWCNTs, cela ne permet pas d'envisager de réelles applications (pas de scale-up possible). Cela peut néanmoins être fait en solution par l'intermédiaire de la sonication.

En 2010 l'équipe de Shinohara a démontré que la sonication de tubes doubles parois en solution à la suite d'une étape d'oxydation thermique (pour ouvrir les extrémités des tubes) permettait d'extraire le tube interne du tube externe, aboutissant à une solution de tubes monoparois bi distribués en diamètre.<sup>71</sup> La même année l'équipe de Dai a appliqué un protocole similaire à des MWCNTs très droits (absence de coudes), et a reporté l'obtention de nano rubans de graphène aux bord atomiquement lisses et présentant les meilleures propriétés électroniques reportées jusqu'alors pour des nano rubans.<sup>72</sup> Les auteurs ont proposé un mécanisme de dézippage des MWCNTs en rubans. Trois ans plus tard l'équipe de Shinohara démontra que le protocole appliqué par Dai permet d'obtenir des FNTs plutôt que des rubans, et que le mécanisme correspond à une extraction des tubes plutôt qu'à un dézippage, comme montré sur la Figure III- 4.<sup>8</sup> Ce protocole est depuis utilisé pour obtenir des FNTs par les équipes de Zettl et Shinohara.<sup>3,73</sup>

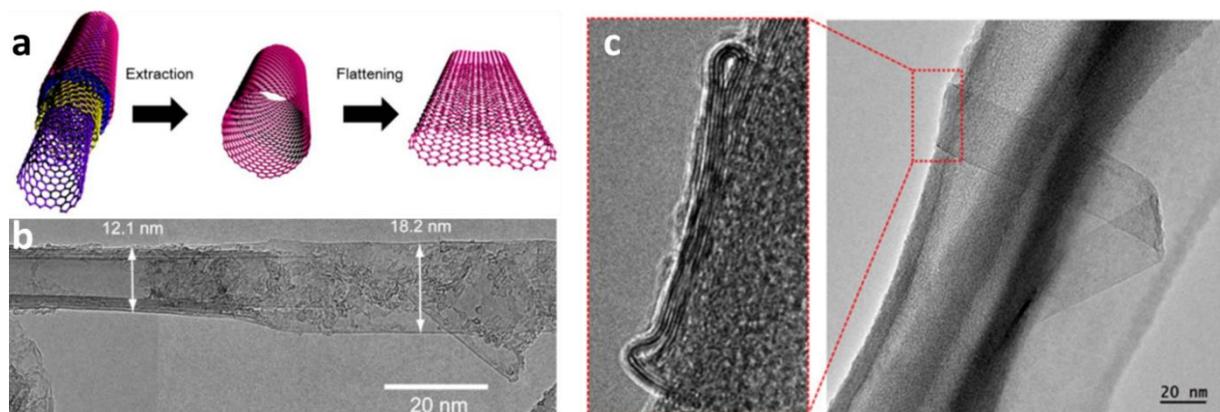


Figure III- 4 a) Mécanisme d'obtention de FNTs par extraction de MWCNTs. b) Image MET d'un nanotube partiellement aplati. c) Image MET et HRTEM d'un FNT. D'après la référence <sup>8</sup>.

Bien que ce protocole ait été expliqué en 2013 il semble qu'il ait permis l'obtention de FNTs depuis 2001 par l'équipe de Ruoff,<sup>74-76</sup> et de Silva depuis 2007.<sup>77,78</sup> Dans la mesure où l'oxydation thermique et la sonication sont des méthodes classiques permettant de purifier et disperser des NTCs, et puisqu'il avait été observé des FNTs à la suite de synthèses de MWCNTs

par arc électrique,<sup>5</sup> il semble normal que les auteurs n'aient pas discuté de l'influence des étapes d'oxydation et de sonication sur l'obtention des FNTs.

### **III.1.4 Torsades, propriétés et applications**

#### *III.1.4.1 Origine des torsades*

Contrairement à un bi-couche de graphène aux bords libres, l'empilement des plans de graphènes dans la zone centrale d'un FNT est contraint par ses bords fermés. Plus précisément, un bicouche non contraint peut atteindre un empilement AB par translations et rotations libre d'une couche par rapport à l'autre, tandis que dans un FNT le mouvement est restreint au roulement d'une couche par rapport à l'autre à l'instar d'une chenille mécanique (chars, pelleuses, etc.).<sup>31</sup> Cependant bien que l'empilement AB soit le plus favorable énergétiquement pour un biplan de graphène, cela n'est pas évident pour le cas des FNTs.<sup>31</sup> La chiralité du NTC dont est issu le FNT par effondrement impose alors les empilements possibles. Il est conceptuellement possible de modifier légèrement l'angle entre les deux plans de graphène centraux par rotation du ruban, en formant des torsades le long d'un FNT. Plusieurs études traitent de la raison des torsades souvent observées sur les FNTs. Deux hypothèses principales en ressortent: la première correspond au réarrangement de l'empilement des deux couches,<sup>35,36,76,79</sup> et la seconde correspond à la présence de contraintes d'élongation non uniforme entre le centre et les bords de l'objet, comme c'est le cas dans les nanorubans de graphène suite à la reconstruction des bords.<sup>80-84</sup> Dans un FNT les contraintes d'élongation pourraient provenir de la forte courbure au niveau des cavités, qui étire localement les liaisons entre carbones. Une étude de 2017 exclut ces deux hypothèses et en propose une troisième.<sup>68</sup> Pour cela les auteurs se basent sur le motif ED avant et après torsades, pour un nanotube triple parois. Ils mesurent des angles de rotation proches (7° avant torsade et 6° après torsade) ce qui leur permet de conclure que le réarrangement n'a pas un rôle majeur dans la torsade. Pour autant les auteurs ne commentent pas l'apparition de nouvelles taches de diffraction pouvant provenir d'un réarrangement entre les parois et non uniquement de la zone centrale. Ils excluent ensuite la seconde hypothèse sur des considérations énergétiques en expliquant que si l'hypothèse est plausible pour les FNTs fins, les torsades sont énergétiquement défavorables pour des objets larges, pourtant observés. Les auteurs proposent, sur la base de considérations théoriques, que les torsades proviennent

de contraintes de compressions. Ils montrent en effet que d'infimes contraintes de compressions peuvent provoquer les torsades, traitant alors plus de la dynamique de formation de torsades que de leurs stabilités thermodynamiques. Pouvant être multifactorielles, l'origine précise des torsades reste non élucidée à ce jour.

#### *III.1.4.2 Propriétés et applications*

Bien que plus flexibles que leur homologues cylindriques, les FNTs présentent des propriétés mécaniques comparables.<sup>7,74</sup> En fagots, les FNTs possèdent une surface de contact beaucoup plus importante les uns avec les autres que dans le cas de NTCs cylindriques, induisant une bien plus grande énergie d'adhésion,<sup>39</sup> ce qui permet d'en faire des fibres mécaniquement meilleures.<sup>4,56</sup> La grande surface de contact rend les fagots de FNTs meilleurs conducteurs thermiques que les fagots de NTCs cylindriques, bien que pris individuellement un tube aplati conduise légèrement moins bien la chaleur que son homologue cylindrique.<sup>7,85</sup> Cela provient de l'interaction entre les couches de la zone central de l'objet qui peut provoquer une diffusion de phonon se propageant normalement de manière balistique.<sup>7,86</sup> Les bords refermés des FNTs permettent cependant d'éviter de nombreuses diffusions présentes dans les nanorubans de graphène aux bords rugueux, responsables d'abaisser leurs conductivités thermiques d'une valeur estimée à plus de 80 %.<sup>85</sup> Des raisons identiques sont à invoquer pour expliquer la meilleure conductivité électronique des FNTs par rapport à celle des GNRs.<sup>61</sup> Il a de plus été prédit et mesuré à plusieurs reprises que l'aplatissement d'un NTC change ses propriétés électroniques. Il a notamment été prédit et mesuré qu'un aplatissement pouvait provoquer l'ouverture du gap électronique,<sup>87</sup> sa fermeture<sup>88</sup>, et que cela dépend principalement de la chiralité du tube parent, de l'orientation relative des deux graphènes en regard au centre de l'objet, et de la présence ou non de torsades.<sup>77,78,89-92</sup> Dans une récente et vaste étude théorique, A. Impellizzeri et C. Ewels arrivent à des conclusions qui réconcilient les études antérieures, semblant être parfois en désaccord les unes avec les autres.<sup>7,31</sup> Ainsi les FNTs issus de NTCs Archmair possèdent un gap induit par confinement électronique forcé (par les cavités) dans la région central de l'objet. La valeur du gap et la structure de bandes électroniques autour du niveau de Fermi dépendent fortement de l'empilement entre les deux couches de graphène de la zone centrale. Les FNTs issus de NTCs Zig-zag peuvent être regroupés en trois familles distinctes ((3n,0), (3n+1,0) et (3n+2,0)) qui présentent toutes un

gap inférieur à environ 0,3 eV. De plus tous les FNTs possèdent un gap qui croît de manière inversement proportionnel avec leur largeur (comme les GNRs).<sup>31</sup>

Ces propriétés issues de leur structure particulière sont considérées comme étant extrêmement intéressantes et prometteuses pour de nombreuses applications. Les excellentes propriétés de conduction électronique dû à la perfection atomique des bords, la présence d'un gap et la possibilité de doper un FNT par remplissage de ses cavités<sup>3,73,93</sup> en font un excellent candidat pour réaliser une électronique plus rapide, capable de surpasser les limites physiques, prochainement atteintes, de l'électronique moderne sur silicium (transistors,<sup>8,72,94</sup> capteurs) ou la réalisation de films transparents très conducteurs.<sup>61</sup> Comme déjà démontré les FNTs sont également prometteurs pour la réalisation de NEMS en tant qu'actionneurs,<sup>44,69,70</sup> pour la réalisation de fibres possédant de très hautes performances mécaniques,<sup>4,56</sup> ou la confection de matériaux présentant de hautes performances thermiques.<sup>85</sup> Il a également été proposé qu'ils puissent permettre une production d'énergie (conversion d'énergie thermique en énergie mécanique) en jouant sur la dépendance du caractère aplati/cylindrique avec la température.<sup>45,95</sup> Enfin les FNTs possèdent potentiellement des propriétés magnétiques très intéressantes susceptibles d'être exploitées pour le développement de la spintronique.<sup>7,31</sup>

### III.2 Méthodes et résultats expérimentaux

Comme nous venons de le voir, il existe plusieurs stratégies permettant d'obtenir des nanotubes de carbone aplatis (synthèse de nanotubes larges, templates, extraction de nanotubes multiparois). Dans le projet EdgeFiller, le choix s'est porté sur l'extraction de nanotubes multiparois en solution. La motivation de ce choix se base sur la disponibilité commerciale des MWCNTs précurseurs et la possibilité de travailler sur des quantités importantes (possibilité de scale-up). Développée par l'équipe de Dai<sup>72</sup> puis reprise par celle de Shinohara,<sup>8</sup> cette méthode comporte deux étapes : une ouverture de l'extrémité des tubes puis leur sonication en solution. Pour que l'extraction ait une chance de se produire, il est nécessaire que les nanotubes soient très cristallins et très droits. En effet, on comprend aisément qu'un MWCNT qui possède des coudes le long de son axe ne pourra pas être évidé des tubes internes. La synthèse de tubes par arc électrique, originellement comme sous-produits de synthèse de fullerènes, est la méthode qui permet d'obtenir des tubes multiparois remplissant le mieux ces critères. L'absence de catalyseur pour ce type de synthèse est également un atout pour une ouverture par oxydation thermique.<sup>96</sup> C'est donc ce type de tube qui a été utilisé. Tous les résultats de ces travaux de thèse ont été obtenus sur des MWCNTs de chez Aldrich (406074) ou de chez MerCorporation, tous deux issus d'une synthèse par arc, et très similaires. Ces deux lots de MWCNTs se présentent sous forme d'une poudre noire, qui contient environ 30 % de nanotubes de carbone multi parois, formés de 5 à 30 parois, possédant un diamètre externe compris entre 6 nm et 20 nm et une longueur de l'ordre du micromètre (de 0,5  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$  approximativement). Le reste de la poudre est majoritairement composée de structures oignons de carbone graphitisé (structure polygonale composée de plusieurs couches), qu'il est possible de se représenter comme un nanotube multiparois qui aurait une longueur comparable à sa largeur (comme s'il n'avait pas « poussé » durant la synthèse).

### III.2.1 Ouverture des tubes par oxydation thermique

L'ouverture de nanotubes de carbone est une opération assez commune, notamment pour la réalisation de peapods<sup>j</sup> et l'encapsulation de molécules dans des NTCs, et plusieurs stratégies peuvent être employées. Les plus courantes correspondent à des oxydations en voie liquide ou en phase gazeuse, utilisant toute sorte d'oxydants.<sup>51,97-101</sup> Souvent une pré-oxydation thermique suivie d'une oxydation en solution sont utilisées. Le passage en solution permet également de se débarrasser des catalyseurs métalliques, présents car nécessaires à la synthèse de nanotubes monoparois. Dans notre cas, l'absence de catalyseur nous permet de nous affranchir de cette étape. Nous avons donc opté pour une ouverture par oxydation thermique uniquement. L'ouverture d'un tube par oxydation thermique consiste à oxyder sélectivement les extrémités de celui-ci tout en laissant intact ses parois latérales. Conceptuellement la réaction peut être sélective car les tubes sont refermés à leurs extrémités par des demi-sphères, similaires à des demi fullerènes, constitués de pentagones et d'hexagones de carbone, qui constituent des sites plus réactifs que les hexagones présents sur le reste du tube. Cela est évidemment valide si la réaction se déroule sous un régime cinétique (hors régime diffusif, voir chapitre précédent). L'idée est alors d'apporter au système une énergie permettant d'activer les sites les plus réactifs mais ne permettant pas aux sites hexagonaux, moins réactifs, de réagir. Pour ce faire nous avons souhaité déterminer la température minimale permettant une perte de masse sous analyse thermogravimétrique (ATG) grâce à la méthode des quasi-isothermes.

#### III.2.1.1 Méthode des quasi-isothermes

Comme vu dans le chapitre précédent, une ATG nécessite un programme pour pouvoir fonctionner. Dans la très grande majorité des cas, lorsque l'ATG sert à caractériser un matériau, le programme correspond à un profil de température statique (qui n'est pas modifié pendant la mesure). Il est cependant possible de programmer l'ATG en utilisant d'autres paramètres que la température. Dans la méthode des quasi-isothermes le paramètre contrôlant la machine correspond à la vitesse de perte de masse (dérivée de la perte de masse en fonction du temps). Développée par F. Paulik et J. Paulik en 1971 sur la base d'un brevet qu'ils ont

---

<sup>j</sup> Est appelé « peapod » un NTC contenant des molécules de C<sub>60</sub> dans sa cavité centrale (voir chapitre V).

déposé en 1962, cette technique permet la séparation de deux évènements thermiques consécutifs avec une très grande précision.<sup>102-104</sup> Après une rampe de température permettant d'amener l'échantillon à une certaine température, la partie dynamique de la mesure débute. L'échantillon est alors chauffé par une rampe constante de température jusqu'à ce que soit atteint une valeur seuil de perte de masse. Lorsque la valeur seuil est franchie l'ATG rentre dans une phase isotherme et y reste tant que l'échantillon perd de sa masse. Lorsque la machine ne détecte plus de perte de masse (déterminé par un seuil), la machine reprend la rampe de chauffe jusqu'à détecter une nouvelle perte de masse. Cela se produit en boucle jusqu'à la fin de la mesure (lorsqu'une température seuil est atteinte). Ainsi le programme de température s'adapte à la mesure continue de la vitesse de perte de masse pour tenter de la garder constante (entre deux valeurs seuils). Si deux matériaux d'un même échantillon possèdent des températures de dégradation très proches la méthode des quasi isothermes permet de les atteindre successivement, tandis qu'une rampe de température plus classique amènerait les deux réactions à se superposer. La Figure III- 5 représente le principe de fonctionnement d'une mesure quasi-isotherme.

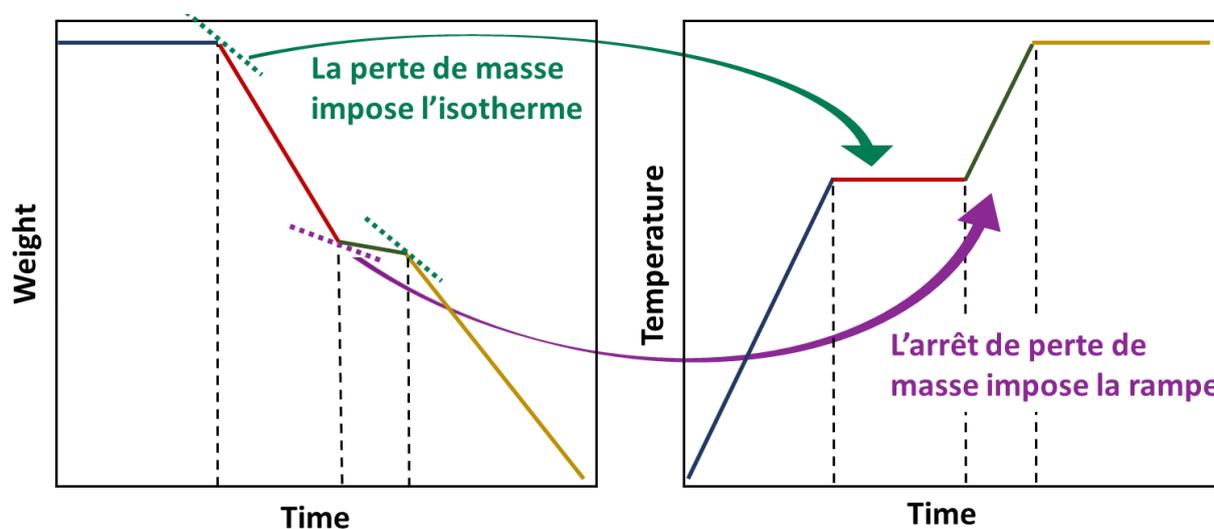


Figure III- 5 Principe de fonctionnement d'une mesure quasi-isotherme. Profil de perte de masse en fonction du temps (gauche) et de température en fonction du temps (droite).

### III.2.1.2 Mesure quasi-isotherme des MWCNTs

Les MWCNTs ont été mesurés avec un programme quasi-isotherme sur une ATG TA Q50 de chez TA instrument sous un flux d'azote de 40 ml/min pour protéger la balance et de 60 ml/min d'air sec (bouteilles d'azote et d'air fournies par air liquide). La Figure III- 6 expose

l'exemple d'une mesure quasi-isotherme réalisée sur les MWCNTs Aldrich, ainsi que le programme quasi-isotherme utilisé.

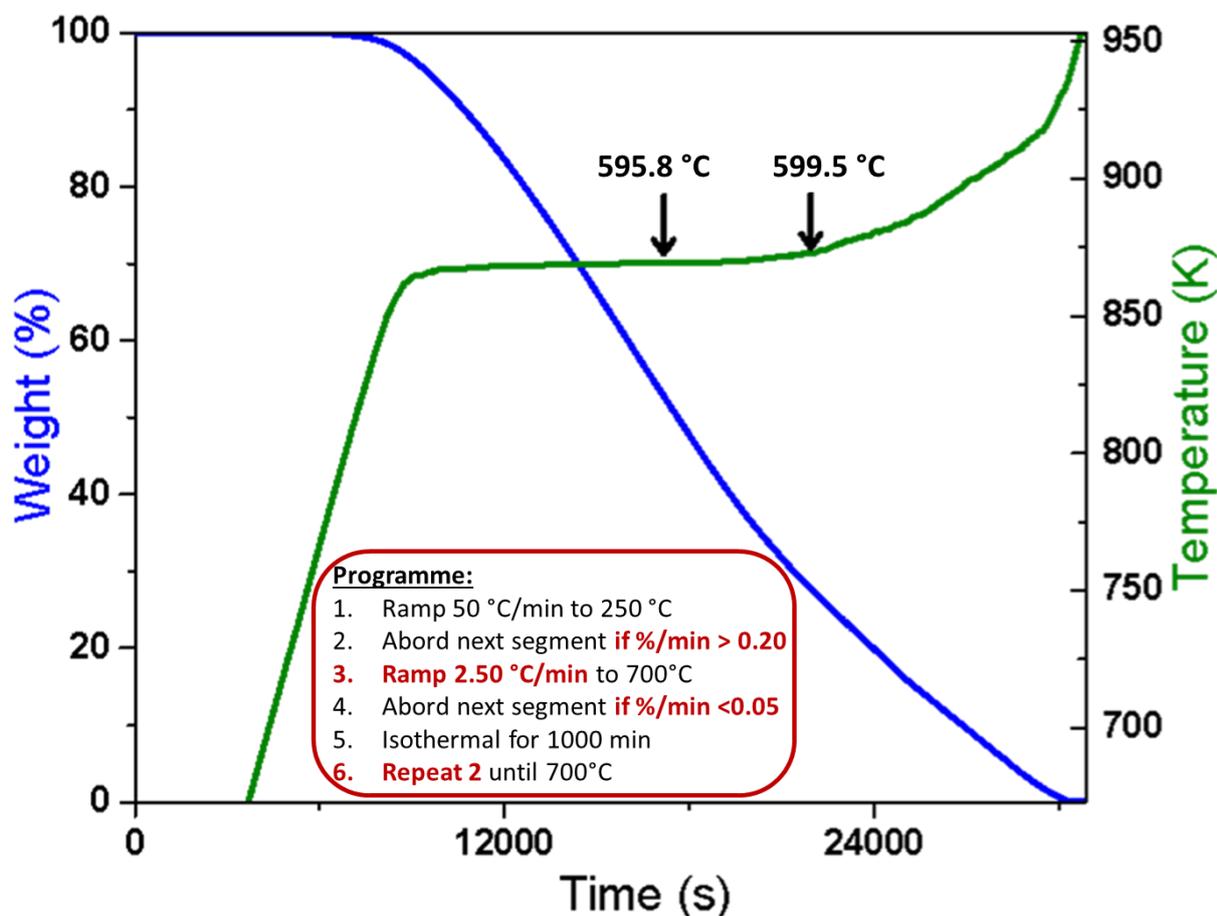


Figure III- 6 Mesure quasi-isotherme de MWCNTs de chez Aldrich. *Insert* : Programme quasi-isotherme utilisé.

Plusieurs points intéressants sont à noter. On constate premièrement que l'échantillon ne perd pas de masse sous une température d'environ 580 °C, ce qui indique une bonne cristallinité. Ensuite, il n'y a pas de masse résiduelle après mesure, ce qui confirme l'absence de catalyseur métallique. Enfin on constate que la perte de masse suit deux pentes distinctes, avec une rupture de pente aux alentours de 32 % de masse restante. Avant ce point la température est pratiquement constante. Après ce point un chauffage pratiquement continu est nécessaire pour maintenir une vitesse de perte de masse constante. Enfin, d'un point de vue thermique, les températures avant et après la rupture de pente ne sont séparées que de quelques degrés (moins de 4 °C). A ce stade il est possible de suspecter qu'au moins deux types de matériaux ont été oxydés successivement, le premier, homogène, représentant environ les deux tiers de l'échantillon. Pour en apprendre plus sur le matériau constituant 70 % de l'échantillon, une isotherme a été réalisée sur la poudre de MWCNTs, à 595 °C et stoppée

après une perte de masse de 70 %. Des grilles de TEM, de la poudre de MWCNTs et de la poudre oxydée jusqu'à 70 % de perte de masse, ont été préparées en frottant les grilles directement sur les poudres. La Figure III- 7 montre des images TEM de la poudre commerciale de MWCNTs Aldrich, et la Figure III- 8 des images TEM de la poudre traitée par oxydation à 595 °C jusqu'à 70 % de perte de masse.

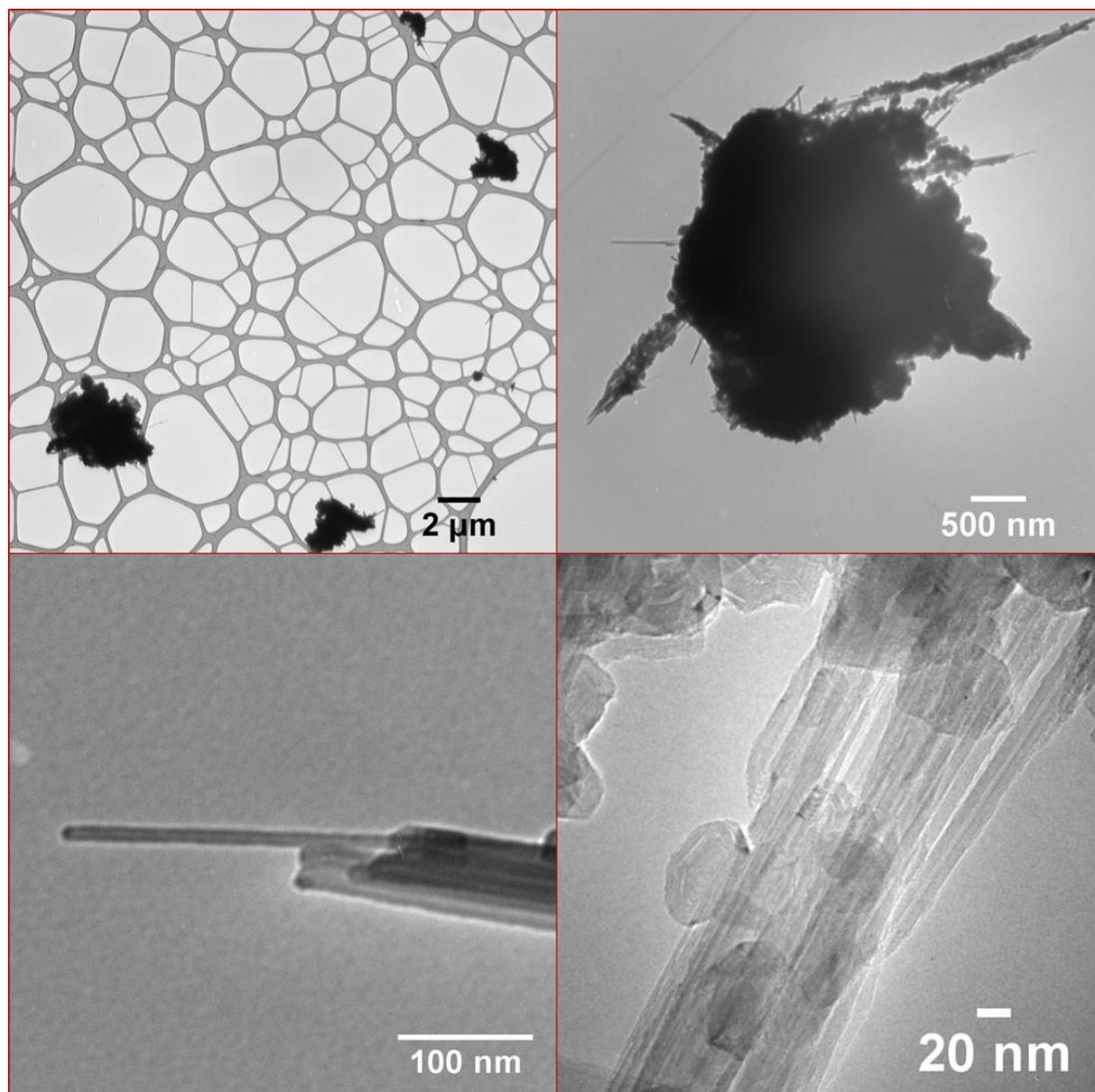


Figure III- 7 Images TEM de la poudre de MWCNTs Aldrich. L'image en bas à droite a été obtenue par Laure Noé au CEMES sur un CM20 LaB<sub>6</sub>. Les 3 autres Images ont été obtenues sur un Hitachi H600 opérant à 75 kV.

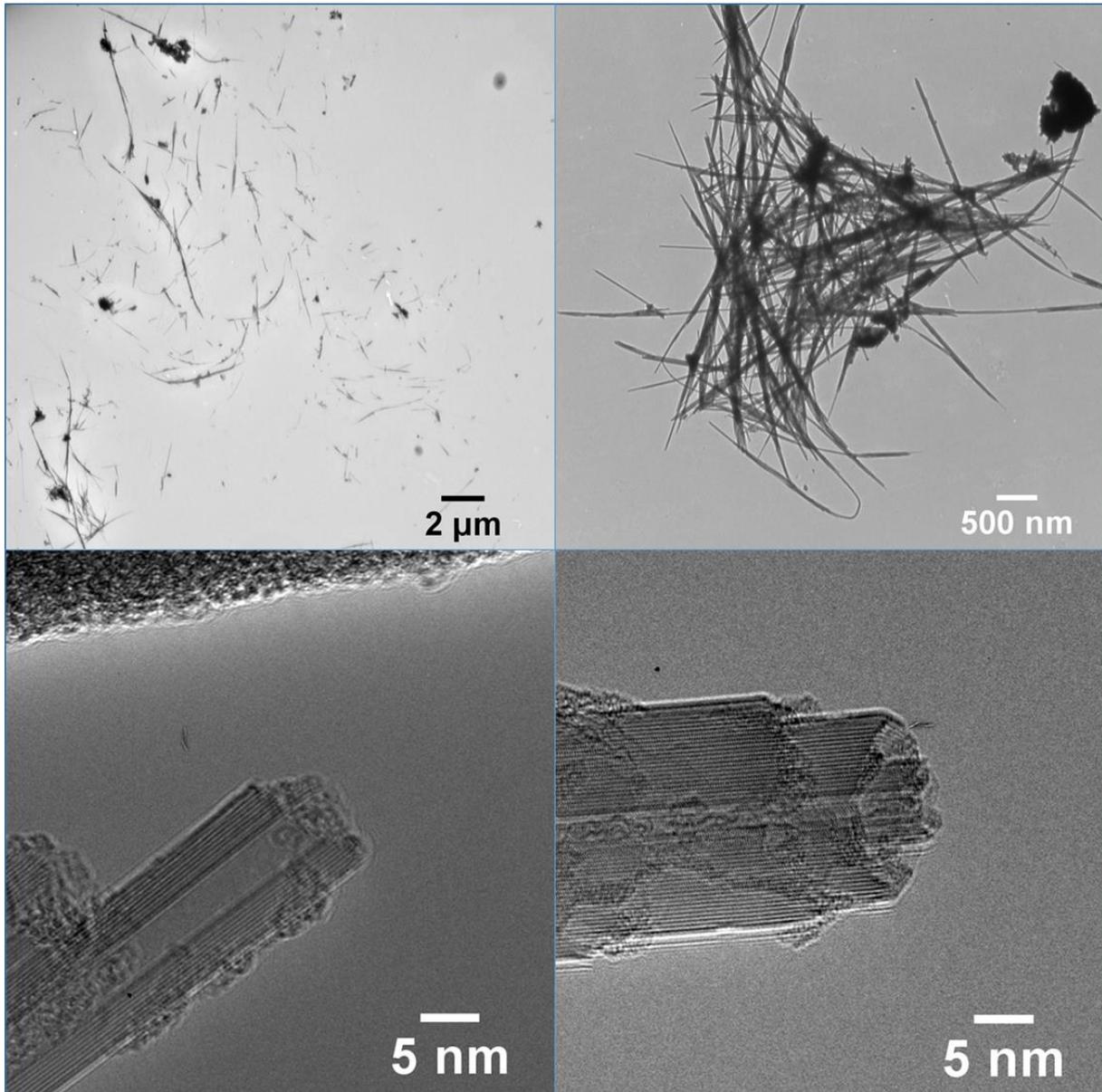


Figure III- 8 Images TEM et HRTEM (en bas) de la poudre de MWCNTs Aldrich après oxydation thermique à 595 °C jusqu'à 70 % de perte de masse. Les images TEM ont été obtenues sur un Hitachi H600 opérant à 75 kV tandis que les images HRTEM ont été obtenues par Laure Noé au CEMES sur un FEI Tecnai F20 SACTEM opérant à 100 kV.

On peut voir sur la Figure III- 7 que l'échantillon se présente sous forme d'amas dans lesquelles les tubes sont noyés dans des structures oignons de carbone. L'image en bas à droite montre la structure de ces oignons en haute résolution. Comme attendu les tubes sont fermés à leurs extrémités. Après traitement on constate sur la Figure III- 8 que la grande majorité des structures oignons ne sont plus présentes ce qui laisse les tubes apparents. On voit de plus sur les images en haute résolution (bas) que des tubes sont ouverts, ce qui laisse présager que l'étape d'extraction est possible. La même mesure quasi-isotherme a été réalisée sur les tubes MerCorporation avec une ATG TA5500 de chez TA instrument. Cela a permis de déterminer la température optimale de traitement par oxydation thermique pour purifier l'échantillon (dans

le sens retirer un maximum de structures oignons) et réaliser l'ouverture des tubes. L'intérêt d'utiliser l'ATG TA5500 est qu'elle possède un passeur d'échantillons. Dans la suite les tubes MerCorporation ont été utilisés. La première étape d'obtention de nanotubes aplatis a donc été l'oxydation de 50 mg par creuset, de tubes MerCorporation sous ATG (creusets en platine lavés à l'acide chloridrique 37 % avant chaque utilisation), avec un programme isotherme à 580 °C, jusqu'à avoir atteint une perte de masse de 70 %, sous une pression partielle d'oxygène de 14475 Pa (flux balance 10 ml/min, azote. Flux échantillon 25 ml/min, air sec). La durée de ce traitement est d'environ 6h par creuset. La Figure III- 9 montre des images de TEM haute résolution de nanotubes MerCorporation après traitement thermique oxydant, confirmant que des tubes sont ouverts et que les parois ne sont que faiblement endommagées.

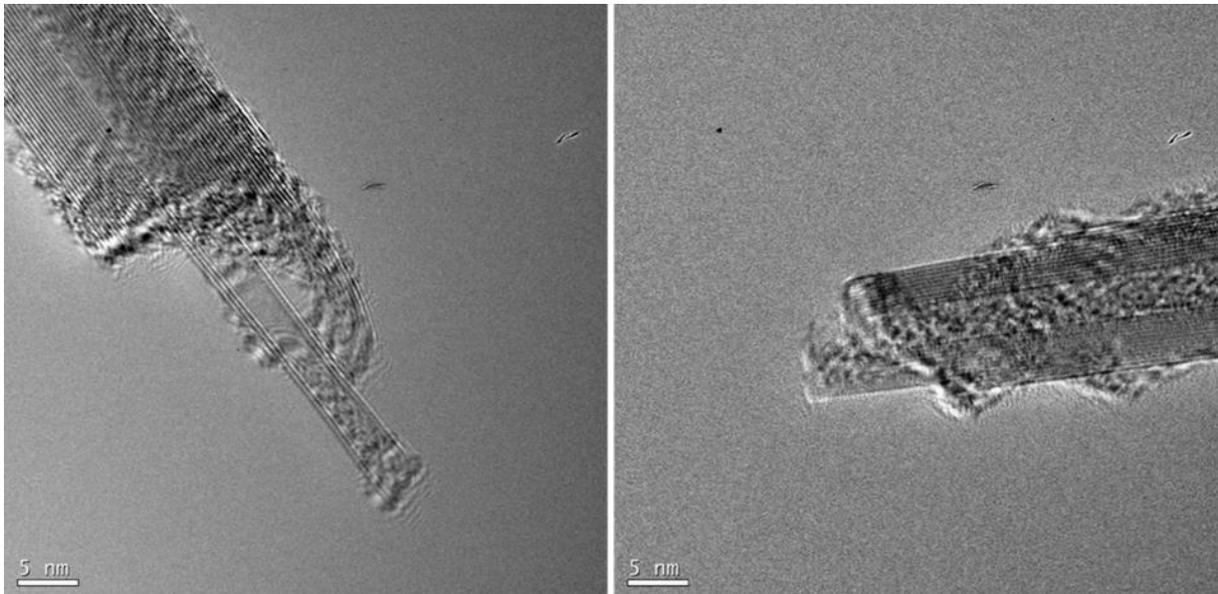


Figure III- 9 Images TEM de nanotubes de carbone MerCorporation après traitement oxydant. Présent par Laure Noé au CEMES sur un FEI Tecnai F20 SACTEM opérant à 100 kV.

Enfin une analyse statistique basée sur 1681 spectres Raman a été réalisée par Ferdinand Hof sur la poudre Mer commercial et après traitement thermique oxydant. On voit sur les spectres moyens (Figure III- 10a) que le traitement a pour conséquence de faire diminuer l'aire de la bande D, ce qui présage un échantillon plus propre (voir chapitre IV). De plus on constate que le ratio des aires des bandes D et G présente deux composantes gaussiennes larges dans sa distribution, tandis qu'une seule composante plus fine est obtenue après traitement.

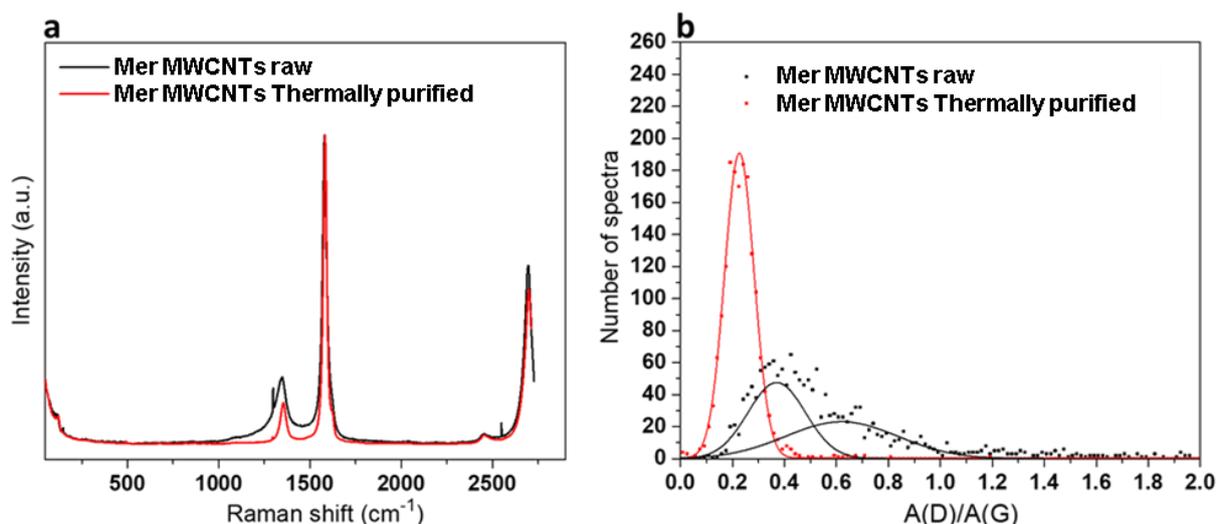


Figure III- 10 Étude statistique de spectres Raman de MWCNTs Mer avant et après traitement thermique oxydant. a) Spectres moyens. b) Distribution du rapport A(D)/A(G) basée sur des histogrammes découpés en 120 intervalles entre 0 et 2.

Les éléments présentés nous permettent ainsi de conclure que le traitement thermique oxydant choisi permet i) d'ouvrir des tubes sélectivement et, ii) d'augmenter la proportion de tubes par rapport aux structures oignons de carbone, qui représentent, dans notre cas, des impuretés.

Le succès apparent de ce traitement nous a amené à nous demander à quel point celui-ci était sélectif. Une étude cinétique, ayant pour objectif de déterminer les énergies d'activations correspondantes à la combustion des extrémités des tubes (et structures oignons) et des parois des tubes, a été réalisée avec la méthode des rampes constantes de chauffe (méthode dite de Flynn & Wall). C'est le résultat surprenant et contre intuitif de cette étude préliminaire (disponible en Annexe III- 1) qui a motivé toute l'étude de cinétique présentée au chapitre précédent, mais qui ne nous a finalement pas permis de discriminer plusieurs énergies d'activation.

### III.2.2. Extraction des parois

#### III.2.2.1 Méthodes

Après ouverture des extrémités des MWCNTs, la seconde étape consiste à extraire les tubes les uns des autres, pour obtenir des tubes suffisamment larges et possédant un nombre de parois suffisamment faible pour s'aplatir spontanément. Cette étape est réalisée grâce à l'application d'ultra-sons aux MWCNTs ouverts, par l'intermédiaire d'un milieu liquide. Six

milieux liquides ont été comparés : cinq solvants organiques et une solution aqueuse de tensio-actif. Sauf mention contraire, les images reportées dans la suite de cette partie ont été obtenues dans le milieu aqueux. Déjà utilisé par Choi *et.al.* (équipe de Shinohara),<sup>8</sup> ce milieu est constitué de cholate de sodium dissout à 1 % poids/volume (w/v) dans de l'eau déionisé. Quel que soit le milieu liquide utilisé 5 mg de poudre de MWCNTs traités par oxydation thermique ont été soniqués dans 15 ml de liquide. La sonication joue ici un rôle double : celui de disperser les tubes dans le milieu et d'extraire les tubes les uns des autres, à l'instar de poupées russes. Après sonication, la solution peut être centrifugée afin de séparer les objets isolés des agrégats.

#### III.2.2.1.1 Ultra sonication

La sonication est un procédé qui consiste à injecter une onde acoustique de forte amplitude dans un milieu, généralement liquide. Dans le cas où l'onde possède une fréquence ultrasonique (> 20KHz) on parle d'ultrasonication. La propagation de l'onde implique des zones alternativement de fortes pressions et de basses pressions dans le milieu liquide, ce qui induit la cavitation du liquide. La cavitation correspond à la formation et à la croissance de bulles de vapeurs dans les zones du liquide où la pression atteint localement sa pression de vapeur. Lorsque ces bulles se retrouvent dans des zones de fortes pressions elles sont susceptibles d'imploser très violemment, générant alors des forces de cisaillement importantes dans le fluide. L'énergie associée à l'implosion des bulles permet d'atteindre localement des températures de plusieurs milliers de degrés Celsius et des pressions de plusieurs centaines d'atmosphère. Il est possible de faire la distinction entre la cavitation stable (lorsque la bulle n'implose pas) et la cavitation inertielle (implosion).<sup>105,106</sup> La sonication est notamment utilisée pour le nettoyage de surfaces (par exemple en bijouterie), la dispersion de particules ou la formation d'émulsions. Le phénomène de cavitation se produit également lorsqu'une pale tourne à grande vitesse dans un milieu liquide, ce qui est un effet indésirable qui peut endommager prématurément les pales de bateaux ou de moteurs.

La sonication est également largement utilisée pour l'individualisation et la dispersion de nanotubes de carbone. L'énergie impliquée dans le cisaillement généré par l'implosion des bulles de cavitation inertielles permet en effet de compenser l'énergie de cohésion de fagots de nanotubes (interactions  $\pi$ - $\pi$  et de van der Waals principalement).<sup>107</sup> Il est également connu que la sonication a pour effet de réduire la taille des tubes en les coupant au niveau de leurs

centres de masse lorsqu'ils sont trop grands, et peut générer des défauts et fonctionnaliser les parois externes.<sup>108,109</sup> D'un point de vue expérimental, la sonication peut être réalisée à l'aide d'un bain ou par l'intermédiaire d'une pointe. Le dispositif utilisé dans ces travaux de thèse pour soniquer les solutions de nanotubes de carbone est un système Branson 450 Digital Sonifier générant des ultrasons (20KHz) à l'extrémité d'une pointe conique (6.35mm de diamètre à son extrémité), d'une puissance de 400 watts. Chaque solution présentée par la suite a subi une sonication à 25 % de la puissance de l'appareil, suivant un créneau de 0,5 seconde de sonication pour 0,2 seconde sans sonication avec un temps total de sonication d'une heure. La pointe a toujours été placée à la moitié du volume de la solution (15 ml de solution dans une fiole cylindrique de 25 ml) et au centre de la fiole. Les paramètres du créneau appliqué ont été choisis sur les conseils de Wilfrid Néri, ingénieur d'étude dans l'équipe « Nanotubes et Graphène » du CRPP, sur la base d'études réalisées par le passé sur la dispersion de NTCs. Le temps et la puissance ont été choisis à la suite d'une étude rapide balayant ces paramètres, en fonction de l'estimation du nombre de nanotubes aplatis observés par microscopie électronique à transmission.

#### III.2.2.1.2 Centrifugation

Hormis le cas de la dissolution d'un sel (de nanotubure de potassium par exemple),<sup>110-112</sup> une phase liquide contenant des NTCs correspond toujours d'un point de vue thermodynamique, à une suspension.<sup>107</sup> La dispersion est donc métastable et les objets finissent par sédimenter. La gravité ayant un effet plus important sur les objets les plus massifs, la vitesse de sédimentation sera d'autant plus grande en solution que les objets sont denses. Cela permet alors de séparer naturellement dans la solution les nanotubes isolés, des agrégats plus denses. La centrifugation est une technique qui permet d'accélérer les phénomènes de sédimentation, trop lents à l'échelle du laboratoire, par application d'une force centrifuge sur la solution. Pour cela, un tube contenant la solution est placé avec une certaine inclinaison dans un rotor qui tourne à très grande vitesse autour d'un axe fixe. L'accélération appliquée est d'autant plus grande que la vitesse angulaire de rotation est élevée et que le tube est éloigné de l'axe. On parle d'ultracentrifugation lorsque l'enceinte dans laquelle le rotor tourne est placée sous vide, afin d'éliminer en grande partie les frottements de l'air et permettre au rotor d'atteindre de très grandes vitesses de rotation. Dans ces travaux trois types de centrifugeuses ont été utilisés. Une centrifugeuse Sorvall RC 6+ (Thermo Scientific) a été utilisée pour les systèmes

aqueux présentés dans ce chapitre et une ultracentrifugeuse de paillasse Optima MAX-XP (Beckman) a été utilisée pour les dispersions organiques. Ce choix s'est basé sur la compatibilité chimique de tubes disponibles au laboratoire. Dans le dernier chapitre une ultracentrifugeuse Sorvall WX Ultra Series (Thermo Scientific) a également été utilisée sur les systèmes aqueux.

#### III.2.2.1.3 Microscopie électronique à transmission

L'une des techniques principales qui a été utilisée pour identifier la présence de nanotubes aplatis dans les solutions est la microscopie électronique à transmission (MET ou TEM). Bien que la MET utilise un faisceau d'électron tandis qu'un faisceau de photon est utilisé en microscopie optique en transmission, le principe de fonctionnement de ces deux types de microscopie est, en première approximation, identique. Dans un MET, un faisceau d'électron est généré par un canon à électron, dans le haut d'une colonne sous vide. Une forte différence de potentiel permet d'accélérer les électrons dans la colonne, afin d'augmenter leur énergie et ainsi réduire leur longueur d'onde. L'échantillon est placé dans la colonne, sur le chemin des électrons et le faisceau transmis par l'échantillon est projeté sur une caméra permettant l'enregistrement d'une image. Le faisceau électronique est focalisé à l'aide de lentilles magnétiques (bobines) Avec un faisceau d'électron il est possible d'atteindre des longueurs d'ondes de l'ordre du picomètre. Il est alors possible d'atteindre la résolution atomique avec les microscopes électroniques à transmission haute résolution (METHR ou HRTEM). Cependant les lentilles magnétiques conduisent à des aberrations limitant la résolution globale des MET qui doivent être compensées pour l'obtention d'une résolution atomique.<sup>113</sup> La Figure III- 11a est un schéma d'une colonne de MET et la Figure III- 11b une photographie du TEM utilisé au CRPP.

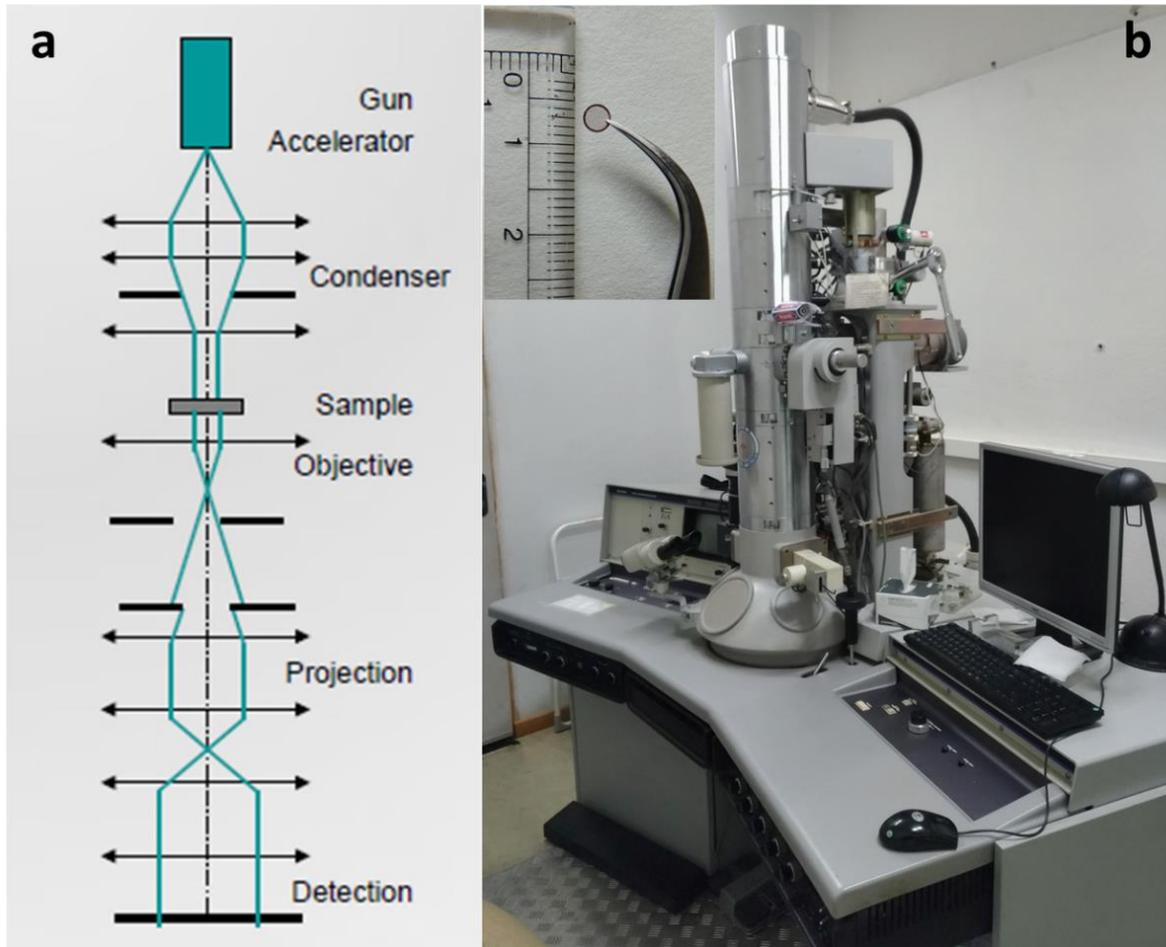


Figure III- 11 a) Principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission (MET). D'après la réf. <sup>113</sup>. b) Photographie du MET utilisé au CRPP. Insert : Photographie d'une grille de MET. D'après la réf. <sup>114</sup>.

Une image obtenue par MET correspond donc à une projection des objets présents dans l'échantillon. Dans le cas des nanotubes de carbone, il est possible d'observer des franges graphitiques grâce à un METHR (exemple Figure III- 9). Ces franges correspondent à la diffraction de colonnes d'atomes parallèles au faisceau (densité atomique maximale). Elles permettent de déterminer le nombre de tube et la distance entre les tubes.

En MET l'échantillon doit être suffisamment fin pour être assez transparent aux électrons. D'un point de vue expérimental, l'échantillon est généralement déposé sur une grille métallique recouverte d'un film support transparent (photographie d'une grille Figure III- 11b insert). La technique de dépôt la plus répandue consiste à disperser l'échantillon en solution (peu concentrée) et de déposer une goutte de la solution sur la grille. Dans ces travaux nous avons utilisé des grilles de cuivre recouvertes d'un film de carbone plein, ou formant un filet (grilles « Lacey »), ce qui permet de suspendre les NTCs sans perte de contraste engendrée

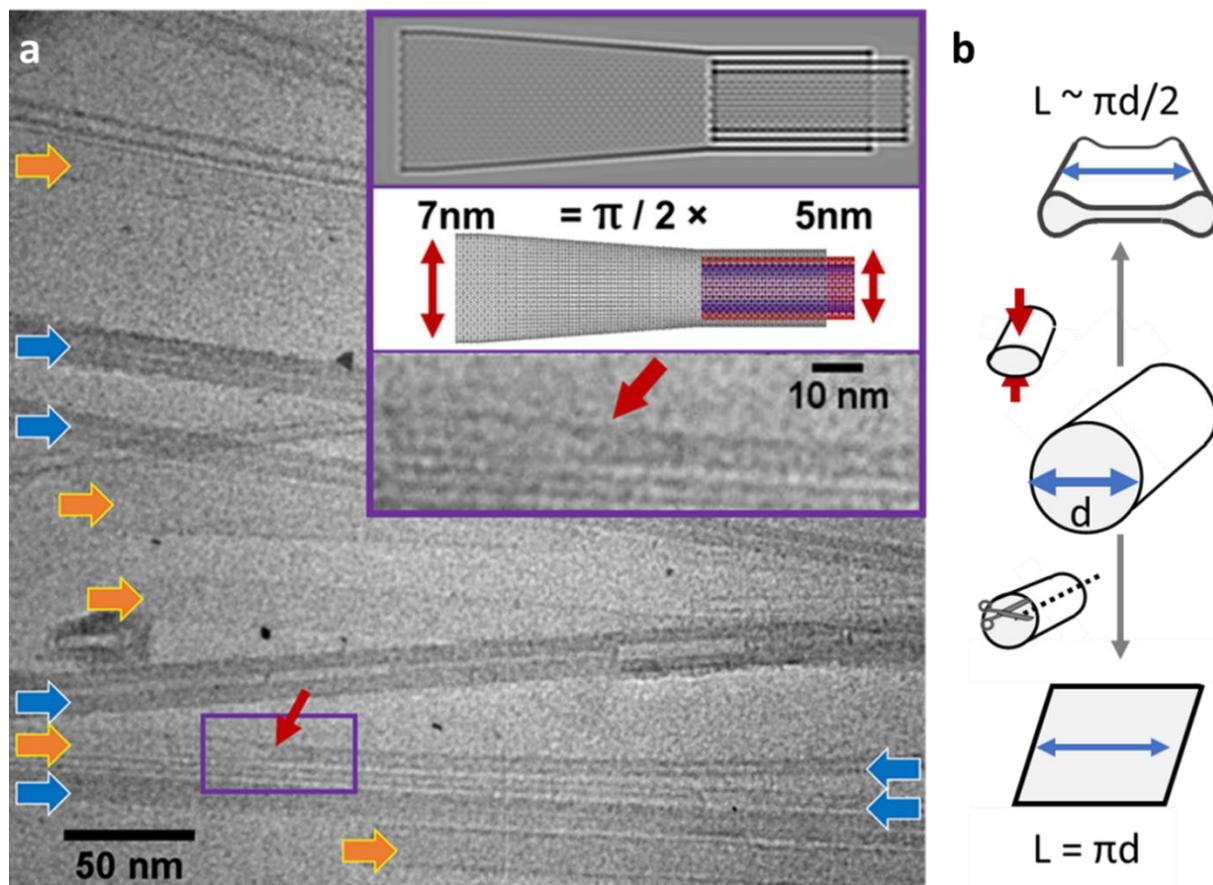
par le support carbone. Après chaque dépôt et avant observation les grilles ont été rincées à l'eau déionisée puis laissés sécher (à l'air, recouvertes pour éviter la poussière).

Enfin il est à noter que les microscopes électroniques en transmission permettent l'analyse de tous les électrons qui traversent la matière, à savoir les électrons transmis déjà abordés, les électrons diffractés, permettant l'obtention de diffractogrammes électroniques, et les électrons ayant perdu de l'énergie par diffusion inélastique, permettant l'analyse chimique des échantillons. En microscopie électronique à balayage (MEB) les capteurs sont placés au-dessus de l'échantillon, permettant d'analyser les électrons réfléchis par l'échantillon. Enfin, de très nombreuses techniques existent en microscopie électronique (STEM, nano manipulation/fabrication, holographie, tomographie, etc...) et d'autres sont toujours en cours de développement.

### *III.2.2.2 Résultats*

#### *III.2.2.2.1 Système eau/surfactant*

La Figure III- 12a est une image obtenue par MET d'une solution aqueuse de MWCNTs oxydés thermiquement, soniquée puis centrifugée (successivement 5, 10 puis 15 kg, 20 minutes par cycle). On peut apercevoir deux types d'objets. Les flèches bleues, indiquent la présence de nanotubes de carbone multiparois (entre 8 et 30 parois), et un diamètre interne inférieur à 3,5 nm. Ces caractéristiques sont typiques des MWCNTs Mer commerciaux. Ces objets ne semblent pas avoir subis d'extraction, ou seulement partiellement. Les flèches orange indiquent des objets qui possèdent un contraste moins marqué que les MWCNTs, un nombre de parois plus faible, et une largeur supérieure à 5 nm. Ce type d'objet n'a jamais été observé dans les échantillons Mer commerciaux. Il s'agit de nanotubes aplatis. L'objet fléché en rouge possède un côté cylindrique (MWCNTs) et un côté aplati (voir insert). La mesure de la distance entre deux plans graphitiques de part et d'autre de la flèche corrobore l'hypothèse de l'aplatissement du tube plutôt que celle d'un dézippage.



Dans le cas d'un dézippage, il est attendu que le rapport de distances entre la partie circulaire (diamètre) et dézippée (largeur) soit d'un facteur  $\pi$  (rapport diamètre / circonférence). Dans le cas d'un nanotube aplati la largeur attendue étant la moitié de la circonférence du tube, il est attendu un rapport d'approximativement  $\pi/2$  (Figure III- 12b). Dans le cas de l'objet fléché en rouge sur la Figure III- 12a, le rapport entre le diamètre de la partie cylindrique ( $\sim 5$  nm) et de la partie aplatie ( $\sim 7$  nm) présente un rapport d'environ  $\pi/2$ , ce qui confirme le caractère aplati de la partie à gauche de la flèche. L'insert de la Figure III- 12a est un zoom de l'objet en question, ainsi qu'une simulation de l'objet (milieu) et une simulation de l'image TEM. Cette image permet ainsi de conclure que la solution contient à la fois des MWCNTs non aplatis, et des tubes aplatis. Des images de microscopie électronique à balayage (MEB) obtenues avec des détecteurs d'électrons primaires (a et c) et secondaires (b et d), et amenant à la même conclusion (bien qu'issues d'une solution légèrement différente), sont visibles sur la Figure III-

13. Les détails techniques associés à ces images (solution, dépôt, imagerie) sont disponibles dans l'Annexe III- 2.

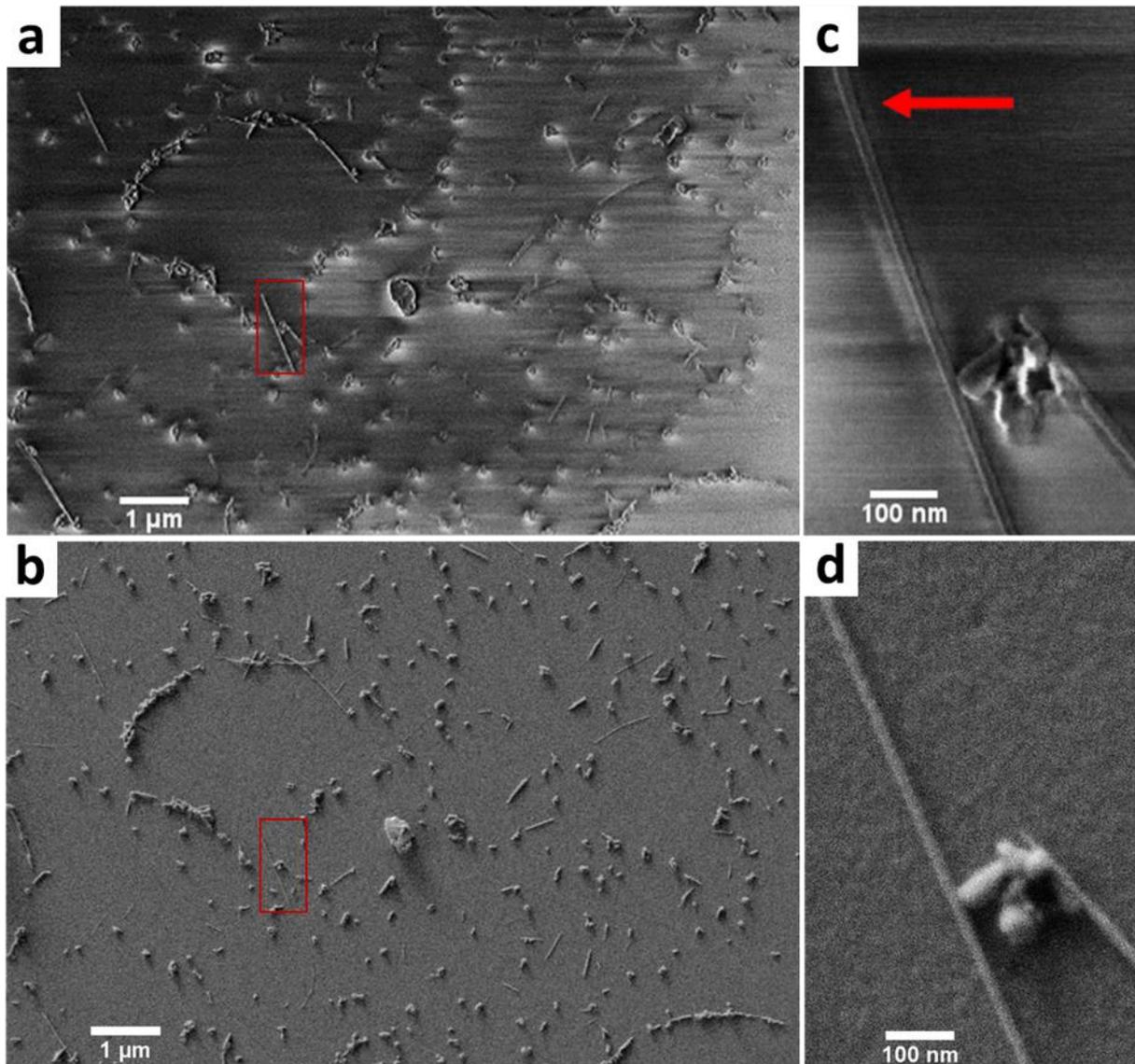


Figure III- 13 Images MEB issues d'une solution organique de MWCNTs soniqués, obtenues avec des détecteurs d'électrons primaires (a et c) et secondaires (b et d). Tension d'accélération 1 kV. Obtenues au CEMES par A. C. Torres-Dias.

Certains objets visibles sur l'image obtenue avec les électrons primaires (a) le sont beaucoup moins sur l'image prise avec les électrons secondaires (b). Ils correspondent aux objets les moins épais. Les grossissements sur le rectangle rouge sont présentés en c et d. L'accumulation de charge sur les bords de l'objet (c) suggère qu'il s'agit d'un ruban possédant des bords courbés. Il s'agit d'un FNT d'environ 16 nm de largeur.

Un nombre très limité de graphènes présentant une forme de ruban ont parfois été observés, résultant vraisemblablement d'un dézippage de tube. La Figure III- 14 montre d'autres images MET issues de solutions similaires.

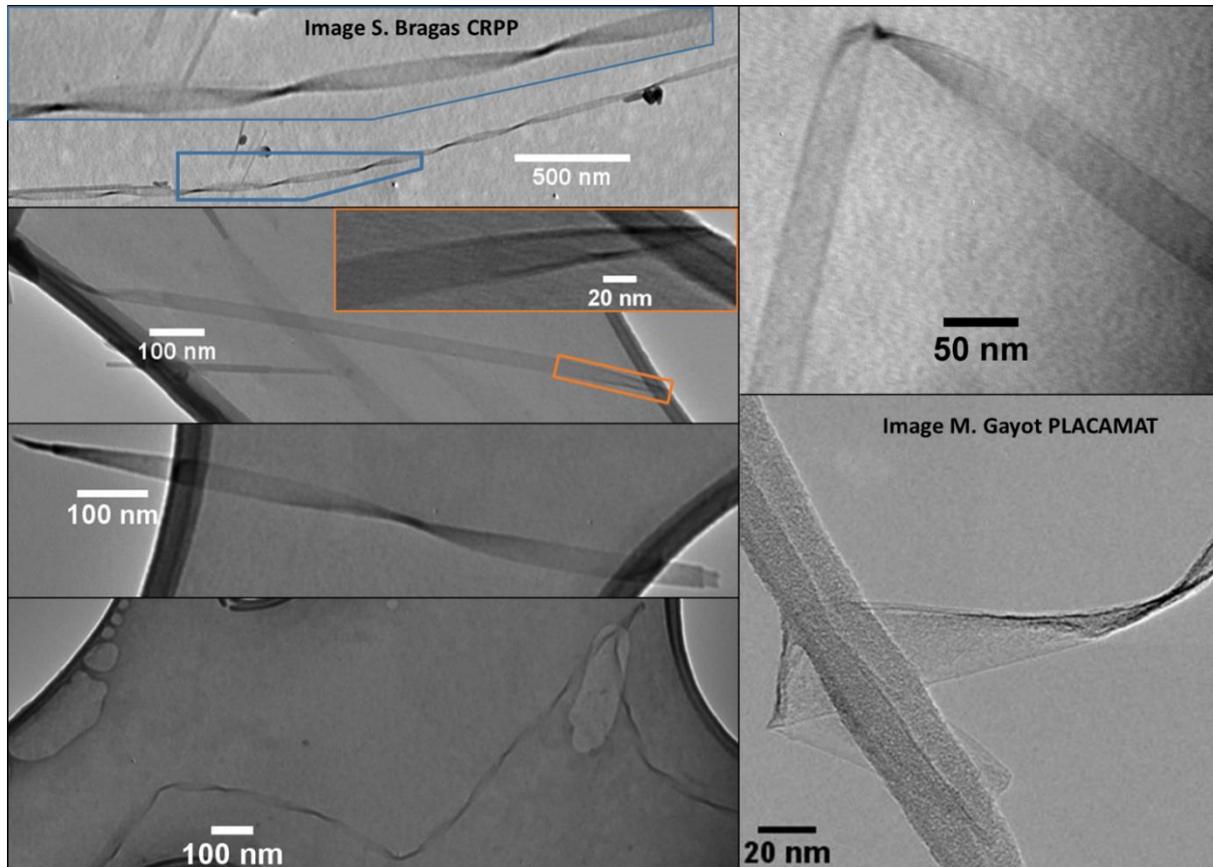


Figure III- 14 Images de MET de NTCs aplatis et torsadés. L'image en bas à droite a été obtenue par Marion Gayot sur un JEOL JEM2200FS opérant à 200 kV. Les autres images ont été obtenues au CRPP (Hitachi H600 75 kV).

Ces images font apparaître des NTCs aplatis et torsadés. Comme vu précédemment, il est courant que des NTCs se torsadent une fois aplatis. Dans notre cas les torsades sont un argument supplémentaire permettant d'affirmer que le traitement de la poudre en solution permet d'obtenir des NTCs aplatis. Des images de microscopie électronique à balayage de NTCs aplatis et torsadés sont également disponibles en Annexe III- 2.

En principe des images de MET en haute résolution (METHR), peuvent permettre de dénombrer le nombre de parois, grâce à la présence de franges graphitiques. La Figure III- 15a montre par exemple un NTC aplati qui possède trois parois. Sur la Figure III- 15b la partie de droite correspond à un NTC aplati ayant au minimum 2 couches. La partie de gauche semble plus évasée, ce qui peut correspondre à un dézippage de la structure, ou à la superposition d'un autre objet (type graphène). La partie du milieu est torsadée et correspond à une

projection du côté de l'objet. Le recouvrement des plans graphitiques dans cette zone ne nous permet donc pas de trancher sur le nombre exact de couche.

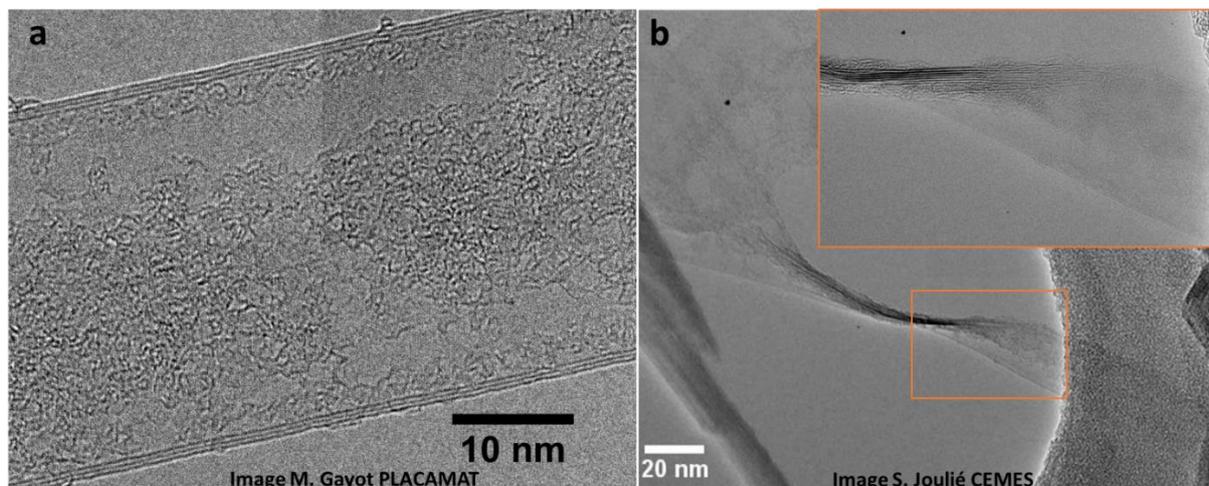


Figure III- 15 Images de METHR de NTCs aplatis a) Non torsadé. b) Torsadé. Cet objet est issu d'une solution ayant subi un traitement supplémentaire décrit dans le chapitre V (obtention d'une poudre).

La microscopie haute résolution nous apprend également la présence d'une substance sur les tubes, qui peut correspondre à du surfactant résiduel ou à du carbone amorphe. La présence de carbone amorphe ne serait pas surprenante puisqu'elle pourrait provenir de l'étape d'oxydation, de sonication, ou même être déposée par le microscope durant l'observation. Il a été constaté durant les observations que les objets ne sont pas tous recouverts au même degré. On peut par exemple observer un NTC aplati complètement recouvert sur la Figure III- 16a. Il sera vu dans le chapitre V que l'application d'un traitement supplémentaire ayant pour objectif de retirer le surfactant de la solution semble permettre l'obtention d'objets moins pollués (voir Figure III- 15b).

Si les images de MET permettent d'obtenir de nombreuses informations sur le contenu d'une solution, l'interprétation des images est loin d'être triviale. La Figure III- 16b en est un exemple. Elle représente deux images d'un NTC aplati torsadé, au niveau d'une torsade, avec une légère différence de focalisation entre les deux images. Il est possible d'y apercevoir deux lignes contenant des franges graphitiques, qui se croisent. La ligne supérieure contient 8 plans graphitiques, tandis que la partie basse contient deux fois 4 franges, avec un espacement d'environ 1,5 nm.

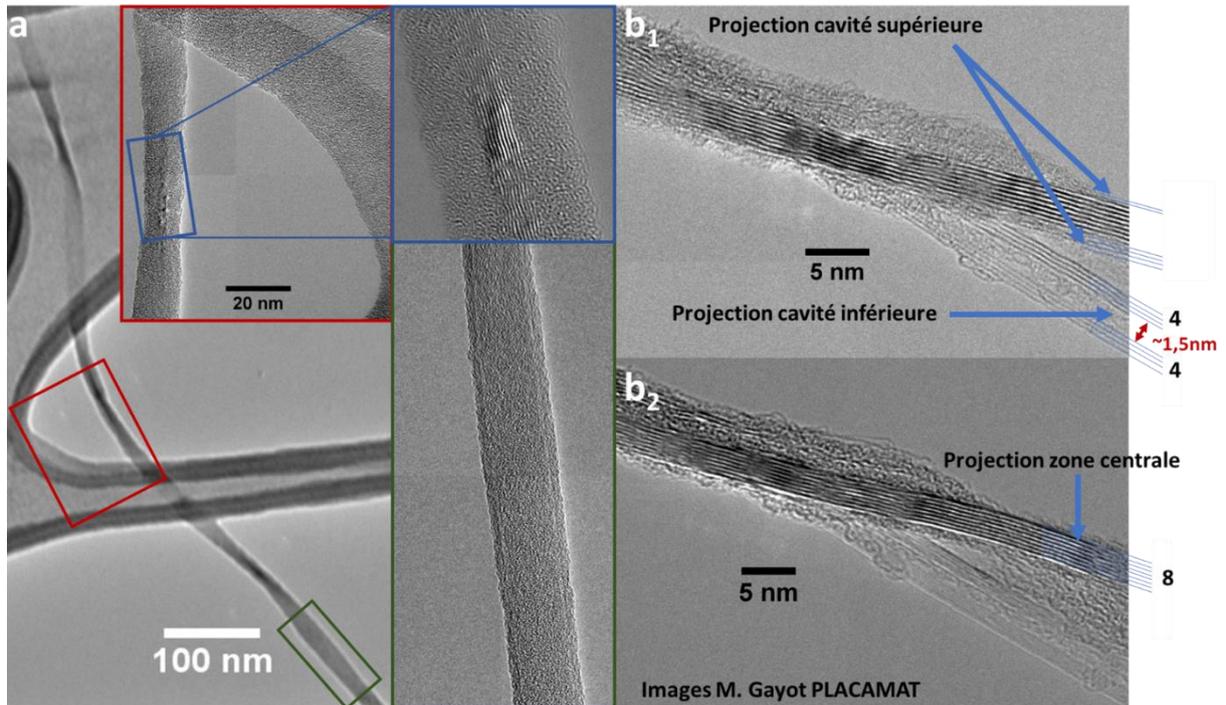


Figure III- 16 Images MET de NTCs aplatis et images METHR des zones torsadées.

Il s'agit très probablement d'un NTC aplati à quatre parois. La partie basse correspond à la projection d'une des deux cavités de l'objet. La partie supérieure correspond à la projection de la partie centrale de l'objet. Sur l'image b1, il est également possible d'observer des plans supplémentaires sur la ligne supérieure, probablement issus de la cavité supérieure.

Si la microscopie électronique permet d'obtenir une projection des NTC aplatis, il est possible de se représenter leur tridimensionnalité grâce à des images de microscopie à force atomique (AFM). Le principe de fonctionnement de l'AFM sera abordé dans le chapitre suivant.<sup>k</sup> Les trois figures qui suivent représentent des NTCs aplatis. Elles ont été obtenues après dépôt d'une goutte d'une solution aqueuse sur un wafer de silicium (possédant une couche d'oxyde de 300 nm). On peut lire sur le profil présenté Figure III- 17, que l'objet fait plus de 4 nm d'épaisseur. Il s'agit donc d'un NTC contenant plusieurs parois. On peut également y remarquer la présence des cavités sur les bords latéraux de l'objet. Les images en 3 dimensions permettent d'appréhender la forme de l'objet. Enfin si les cavités ressortent sur l'image de hauteur zoomé, elles apparaissent encore plus nettement sur l'image de phase. Le contraste obtenu sur

<sup>k</sup> Rappelons simplement ici que le balayage d'une pointe en interaction avec une surface permet d'en obtenir la topologie.

l'image de phase est attribué à un changement local de dureté au niveau des cavités, résultant de la rigidité de la couche de graphène repliée sur elle-même.

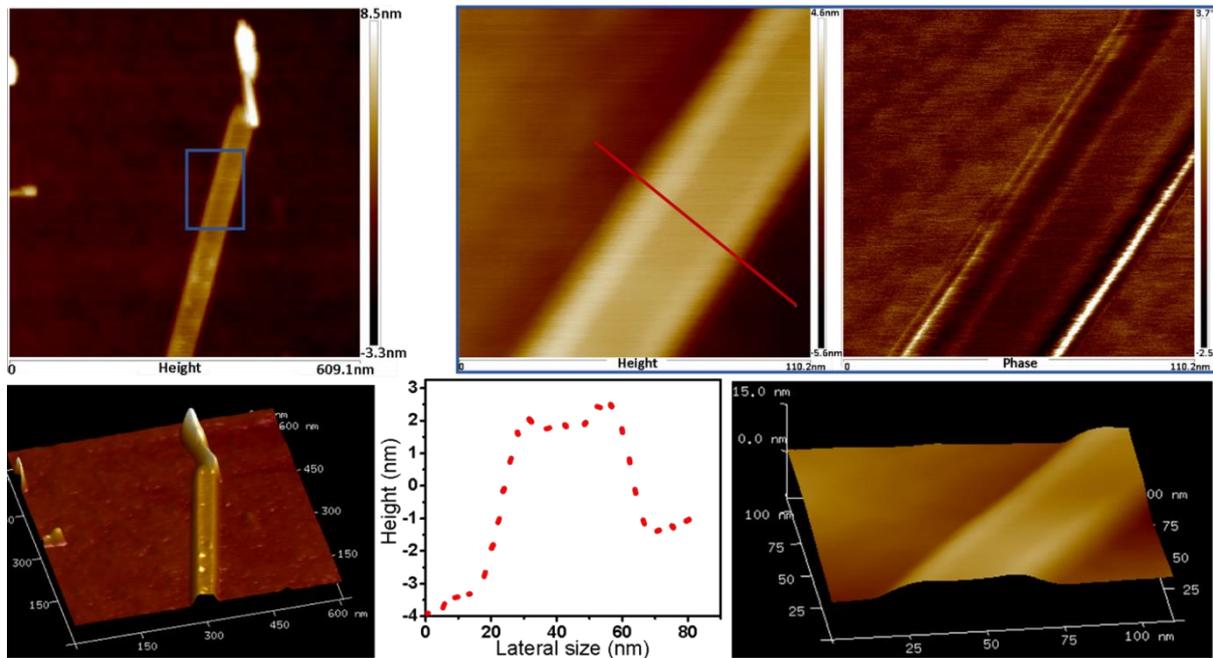


Figure III- 17 Images AFM d'un NTC aplati.

La Figure III- 18 montre une image AFM de hauteur et de phase d'un NTC aplati présentant des plis, comme il a pu également être observé sur des images de MET.

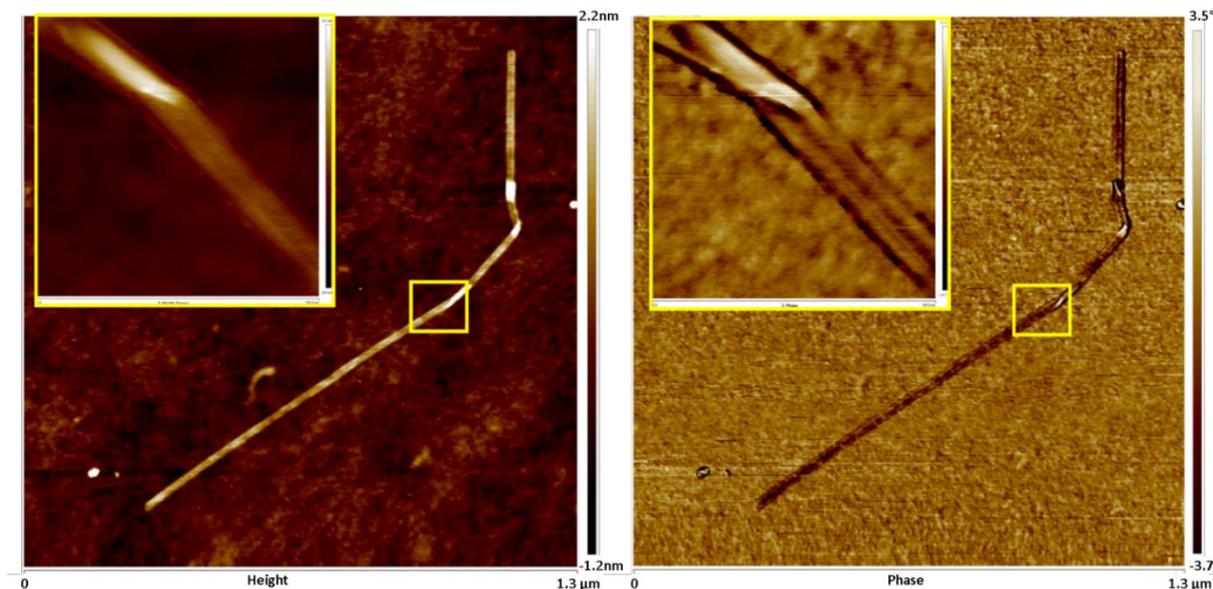


Figure III- 18 Image AFM d'un NTC aplati et coudé. a) Hauteur. b) Phase.

Enfin la Figure III- 19 est une image AFM de hauteur et de phase d'un NTC aplati et torsadé. Sur l'image de hauteur on constate que les « nœuds » qui forment les torsades présentent une surépaisseur. L'image de phase permet d'appréhender l'hélicité de l'objet.

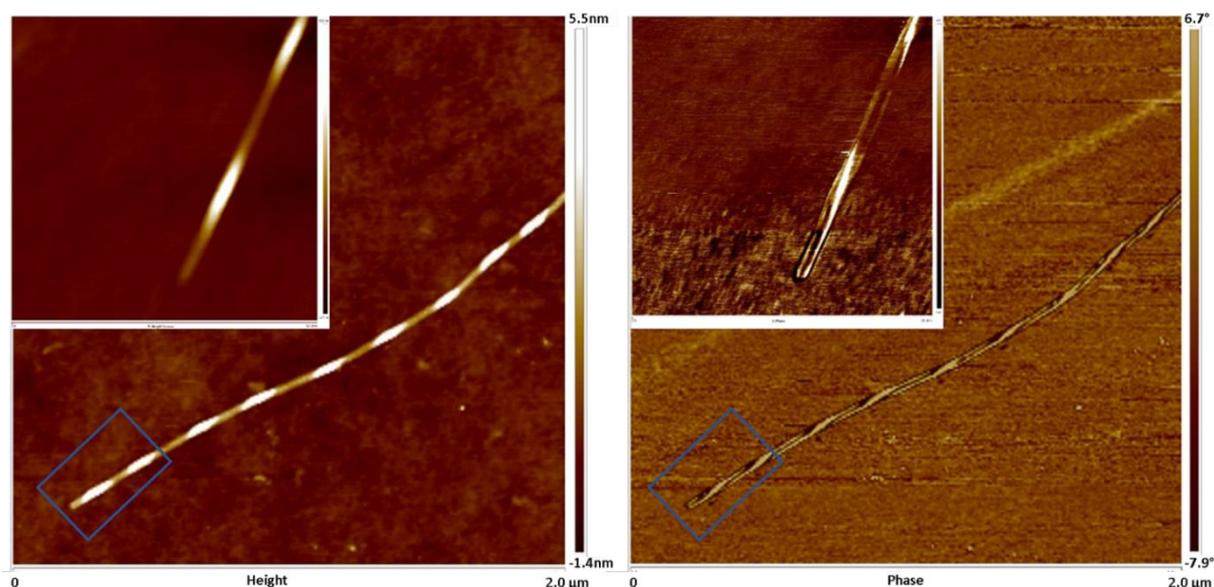


Figure III- 19 Image d'un NTC aplati torsadé. a) Hauteur. b) Phase.

Il est à noter qu'à chaque fois que des torsades périodiques ont été observées, la période mesurée était de quelques centaines de nanomètres (entre 100 et 400 nm environ). Dans le cas où les torsades proviendraient d'une relaxation des liaisons carbone-carbone, allongées par la forte courbure située au niveau des cavités, il est vraisemblable que la périodicité ne dépende que de la largeur des objets. L'évolution de la périodicité des torsades devrait alors être une fonction monotone de la largeur des objets. Dans le cas où une stabilisation de la torsade impliquerait l'empilement des couches centrales, leur périodicité devrait dépendre de la chiralité du tube. Alors, l'évolution de la périodicité des torsades en fonction de la largeur des objets ne devrait pas être monotone. L'étude de la périodicité des torsades de FNTs pourrait donc idéalement permettre de mieux comprendre leur origine / stabilité (qui est probablement multifactorielle !). Cela mélange cependant deux notions fondamentalement différentes, la stabilité thermodynamique et la cinétique de formation des torsades, qui restent toutes deux à élucider.

#### III.2.2.2.2 Sonication dans des solvants organiques

L'intérêt recherché dans l'utilisation de solvants plutôt que du système eau surfactant est double. Premièrement il est intéressant de tester la flexibilité du process d'extraction afin de pouvoir éventuellement l'adapter en fonction du besoin (par exemple pour la fabrication de dispositifs). Deuxièmement la comparaison du succès de l'extraction en fonction du solvant peut permettre de comprendre les paramètres physico-chimiques impliqués dans l'extraction (par exemple la viscosité du solvant, sa tension de surface ou sa pression de vapeur). Cette

étude a été entièrement réalisée par Sarah Bragas durant un stage de licence 3 effectué au CRPP. Elle est chaleureusement remerciée pour la rigueur dont elle a su faire preuve dans ce travail fastidieux. Cinq solvants ont été comparés au système eau-surfactant : le tétrahydrofurane (THF), le diméthylacetamide (DMA), le diméthylformamide (DMF), le dichloroéthane (DCE) et le N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Ces cinq solvants sont réputés comme dispersant convenablement les NTCs. De la poudre de MWCNTs oxydés thermiquement a ainsi été soniquée dans ces différents systèmes, en gardant les paramètres de sonication identiques à ceux retenus plus haut pour le système eau-surfactant. Des grilles de MET préparées avec chacune des solutions obtenues ont ensuite été analysées. Des grilles possédant un film de carbone plein plutôt que des Lacey ont été utilisées afin de ne pas faire une sélection des objets par leur taille. Trois types d'objets présentant un haut facteur de forme ont pu être identifiés sur les images obtenues : des NTCs aplatis ou des rubans (objets larges, flexibles et peu contrastés, souvent présentant des torsades), des MWCNTs (objets fortement contrastés, droits et de faible diamètres internes), et des objets qui n'ont pas pu être identifiés sans ambiguïtés comme l'un des deux types précédant. Ces différents objets ont été dénombrés sur chaque image et pour chaque système. La Figure III- 20 présente le pourcentage d'objets identifiés comme des NTCs aplatis (ou des rubans) par rapport au nombre d'objets identifiés soit comme des NTCs aplatis soit comme des MWCNTs. La largeur de chaque rectangle est proportionnelle au nombre total d'objets ayant permis l'analyse (entre 73 et 413 objets). On constate que des NTCs aplatis ont été identifiés dans chacun des solvants étudiés avec une proportion d'environ 30-40 %. S'il peut être tentant de classer les solvants en fonction du pourcentage obtenu il faut garder à l'esprit que cette analyse se base sur des observations visuelles d'images de MET qui incluent une importante marge d'erreur. Il est ainsi peu probable que les différences de pourcentages obtenus soient significatives.

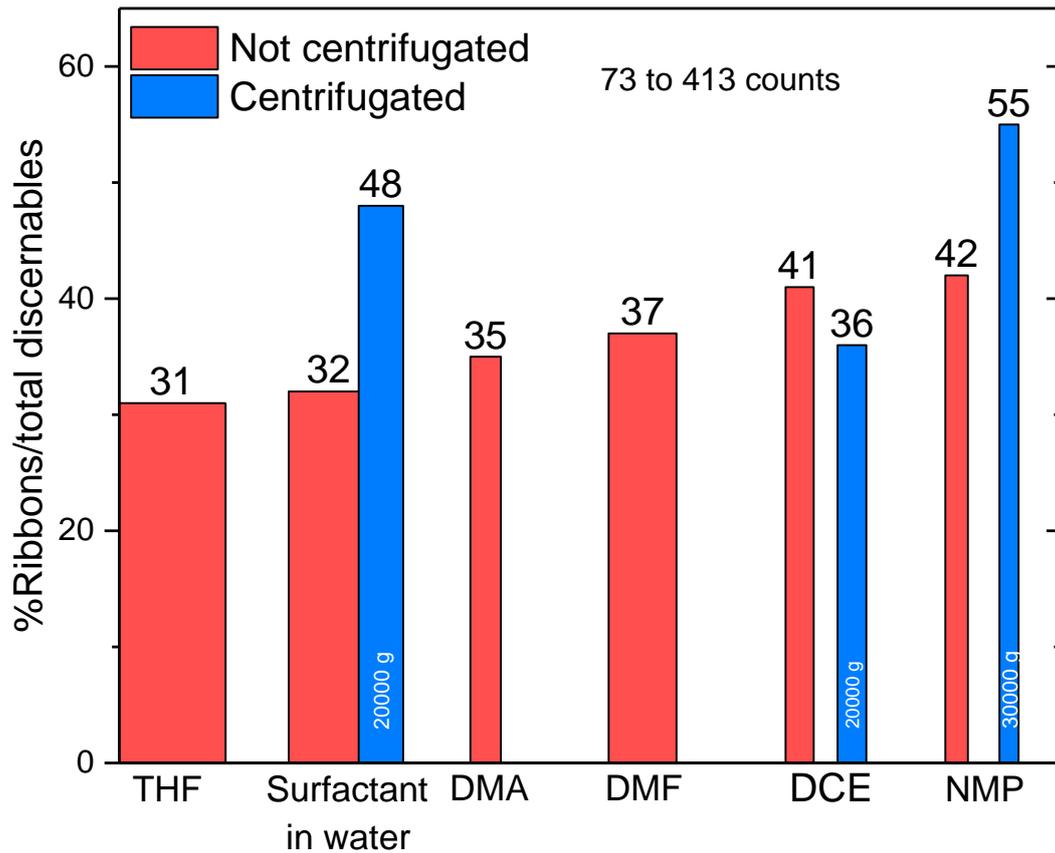


Figure III- 20 Pourcentage de rubans ou NTC aplatis dénombrés par rapport au nombre d'objets identifiés comme des rubans/NTCs aplatis ou des MWCNTs (total identifiable).

Cette étude nous a ainsi permis de constater que l'extraction de MWCNTs fonctionne, quel que soit le solvant utilisé, dès lors qu'il disperse les tubes de manière satisfaisante. Elle permet également de conclure qu'en première approximation tous les solvants testés permettent un rendement d'extraction comparable. Les paramètres physico-chimiques influençant l'extraction n'ont alors pas pu être déterminés. Ces conclusions permettent de dessiner au moins deux perspectives. Dans un premier temps il serait intéressant d'utiliser différentes techniques de dispersion impliquant différents types de forces. Cela permettrait de vérifier que le cisaillement est le moteur de l'extraction. Outre cela, une méthode plus douce que la sonication pourrait être identifiée pour l'extraction. Ensuite il serait intéressant de soniquer des MWCNTs oxydés thermiquement dans des solvants ne permettant pas de disperser du carbone. A ce stade il est en effet impossible d'affirmer que la dispersion des MWCNTs est nécessaire à leur extraction. En cas de succès, l'utilisation d'eau sans surfactant serait préférable pour l'obtention de poudres (voir chapitre V).

### III.2.3 Tentative d'extraction par dissolution réductrice

S'il est possible d'obtenir des dispersions de NTCs individuels par sonication dans des solutions organiques ou de l'eau contenant des tensio-actifs, il est également possible d'obtenir de véritables solutions (au sens thermodynamique) de NTCs individualisés et chargés négativement dans des solutions organiques, notamment par dissolution d'un sel de potassium, ou par mouillage avec une solution de naphthalène/potassium.<sup>110-112</sup> Un protocole similaire permet également l'exfoliation de graphite en graphène et l'obtention de solutions de graphène.<sup>115-117</sup> Cette stratégie a été tentée sur les MWCNTs afin de tester s'il est possible d'extraire les tubes les uns des autres, ou de stabiliser dans la solution des NTCs aplatis après sonication. Dans le second cas cela pourrait permettre, par transfert de la solution organique dans l'eau, d'obtenir une solution aqueuse de NTCs aplatis stable, et sans tensio-actifs, à l'instar de l'eau de graphène ou de l'eau de nanotubes (monoparois) développées dans l'équipe.<sup>118-120</sup>

#### III.2.3.1 Sel de potassium

La première étape de cette stratégie consiste en la préparation d'un sel de potassium. Pour se faire, des MWCNTs oxydés thermiquement ou non, ont été exposés à un excès de vapeur de potassium en phase gazeuse, selon un protocole strictement identique à celui permettant d'obtenir un sel  $KC_8$  de SWCNTs ou de graphite.<sup>121,122</sup> Une approche en voie fondue dans la proportion stœchiométrique  $KC_8$  a également été testée. Dans le premier cas, la poudre de MWCNTs est introduite dans le fond d'un tube en pyrex. Du potassium est ensuite collé sur la paroi intérieure du tube, après avoir retiré au scalpel la couche d'oxyde formée autour du potassium. Ces étapes se déroulent dans une boîte à gants remplie d'argon afin d'éviter toute trace d'oxygène. Le tube est ensuite tiré sous vide avant d'être scellé à l'aide d'une flamme, puis placé au four 24h à 250 °C (plus de détails sur la mise sous vide et le scellage du tube dans le chapitre V, partie 2.2.1). La poudre ainsi traitée est ensuite récupérée en boîte à gants. Pour le protocole en voie fondue, la poudre de MWCNTs et le potassium sont placés dans une fiole selon la stœchiométrie souhaitée, sous atmosphère inerte en boîte à gant. La fiole est ensuite placée sur une plaque chauffante à 110 °C. Lorsque le potassium commence à fondre le contenu de la fiole est agité à l'aide d'une spatule. La fiole est enfin laissée sur plaque chauffante durant 5h avec agitation du contenu toutes les 15 minutes durant la première heure. L'intégralité de ce protocole se déroule en boîte à gants. Après exposition des MWCNTs

au potassium par l'un des deux protocoles présentés, la poudre est placée dans un capillaire sous atmosphère inerte qui est scellée avant analyses.

Un premier résultat d'analyse de la poudre concerne la stœchiométrie de la poudre après traitement, dans le cas où les MWCNTs sont exposés à un excès de vapeurs de potassium. Des pesées rigoureuses avant et après exposition ont permis de déterminer une stœchiométrie  $KC_8$ , ce qui correspond à la stœchiométrie maximale atteignable dans du graphite (composé d'intercalation du graphite (GIC) de stade 1).

La Figure III- 21 montre le diffractogramme de rayons X (radiation  $CuK\alpha$ , longueur d'onde 1.54 Å) et les spectres Raman à 532 nm des différentes poudres (commerciales ou oxydées thermiquement), avant et après traitements. Avant exposition au potassium, le diffractogramme des rayons X fait apparaître le pic 002 du graphite, aux alentours de  $26^\circ$ , correspondant à une distance de 3,40 Å entre les plans de graphène (tubes). Après exposition au potassium un pic (001) se situe à environ  $16^\circ$ , ce qui correspond à une distance inter graphène de 5,34 Å. Ces résultats sont analogues à ceux du graphite intercalé en  $KC_8$ .<sup>121</sup> Les spectres Raman des poudres après traitement au potassium font apparaître une bande de type Breit-Wigner-Fano ( $\sim 1500-1600\text{ cm}^{-1}$ ), typique d'un fort dopage de type n du carbone, ainsi qu'un pic Cz ( $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ ) associé à un mode de vibration qui devient actif par introduction de potassium dans du carbone et formant une super structure, tous deux caractéristiques des GICs de stade 1 (stœchiométrie  $KC_8$ ).<sup>123,124</sup>

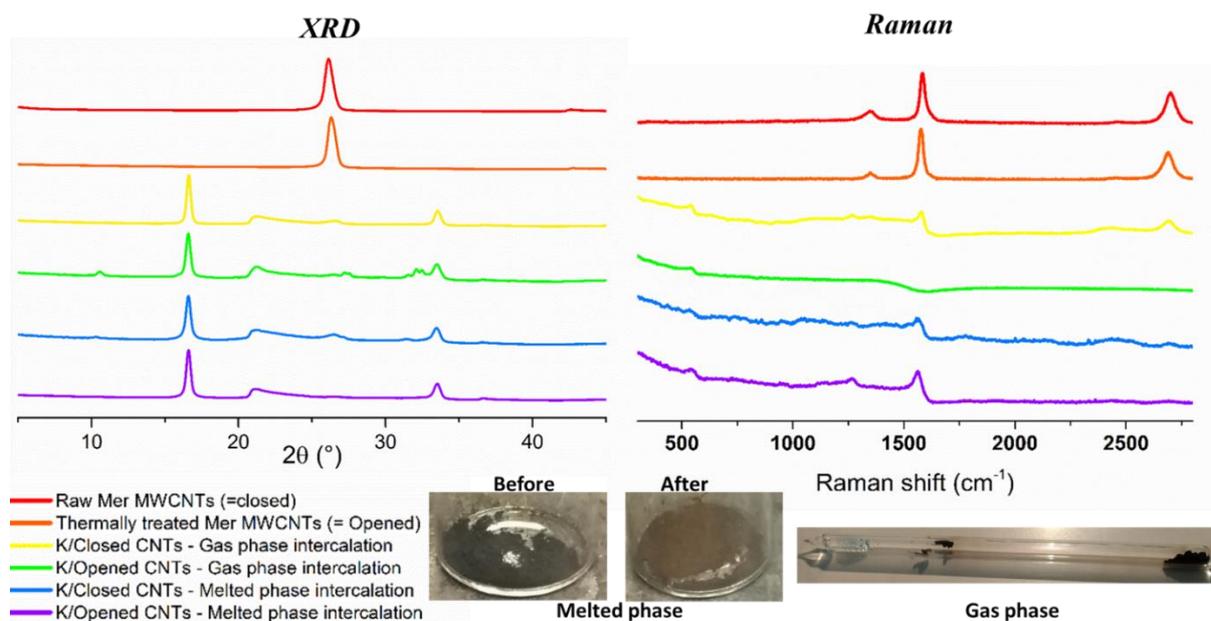


Figure III- 21 Diffractogrammes des rayons X (gauche) et spectres Raman (droite) de MWCNTs avant et après exposition au potassium.

Ces résultats convergent vers l'hypothèse de l'obtention d'un composé d'intercalation de MWCNTs de stade 1, et cela que les tubes soient au préalable ouvert à leurs extrémités ou non. La question de l'intégrité des tubes après traitement se pose alors. Il semble en effet impossible qu'un MWCNT accepte une dilatation de structure aussi importante sans rompre. A ce sujet la littérature relate trois cas distincts. Dans le cas où les MWCNTs sont composés de tubes monoparois concentriques, l'introduction de potassium a pour effet de dézipper les parois des tubes, menant à la formation d'un composé d'intercalation de nano rubans de graphène. Dans le cas où les MWCNTs sont constitués d'un seul plan de graphène enroulé sur lui-même sur plusieurs tours (scroll) l'intercalation peut se faire sans endommager les tubes.<sup>125,126</sup> Enfin des articles relatent l'obtention d'un composé d'intercalation de MWCNTs constitués de SWCNTs concentriques, et non endommagés par l'intercalation.<sup>127,128</sup> Chacón-Torres *et al.* stipulent alors que cela est possible sur des tubes ouverts à leurs extrémités et dans des condition contrôlées, identiques au protocole en phase gazeuse employé ici.<sup>128</sup>

Pour tenter d'observer la structure du sel de potassium comme cela a pu être déjà fait,<sup>129</sup> des grilles ont été préparées sous atmosphère inerte et laissées sous atmosphère inerte jusqu'à la fin d'observation en METHR. Le maintien du sel sous atmosphère inerte est essentiel car une oxydation a pour effet de dés-intercaler complètement la structure très rapidement, comme montré en Annexe III- 3. L'oxydation d'un GIC a également pour effet de dés-intercaler

la structure mais de manière plus progressive, avec passage par des stades d'intercalation plus élevés.<sup>130</sup>

La Figure III- 22 montre des images de METHR obtenu par Sébastien Joulié au CEMES, de sels MWCNTs/K gardés sous atmosphère inerte.

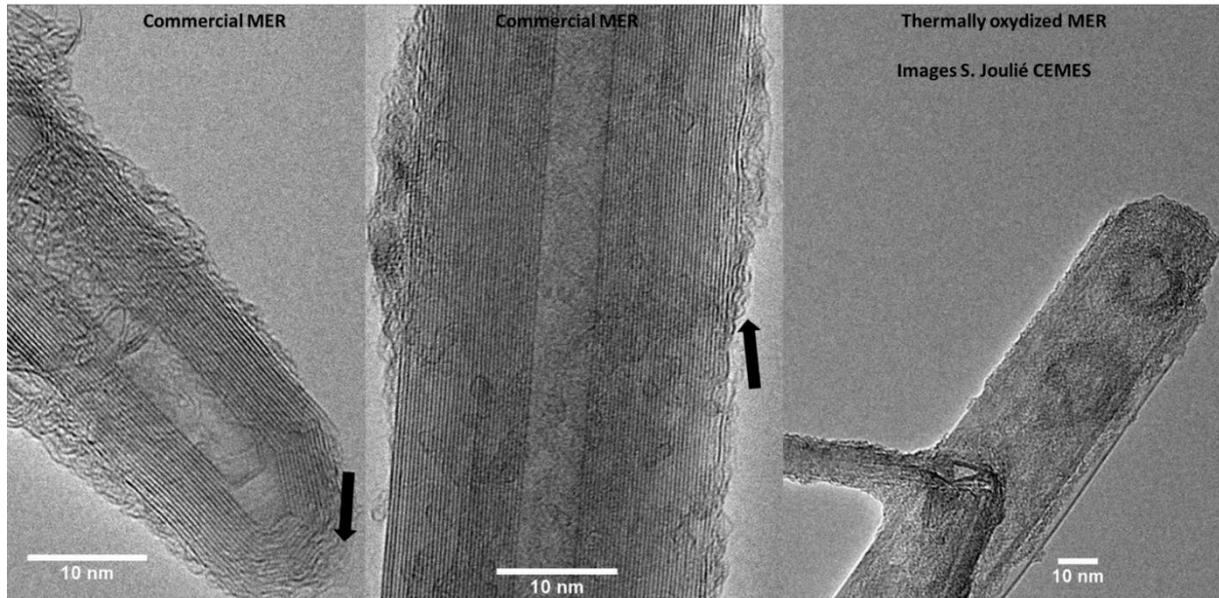


Figure III- 22 Images de METHR de sels de MWCNTs/K maintenus sous atmosphère inerte. a) et b) MWCNTs Mer commerciaux. c) MWCNTs Mer ayant subi une étape d'oxydation thermique dans le but d'ouvrir les extrémités des tubes. Images obtenues par S. Joulié au CEMES sur un FEI Tecnai F20 SACTEM opéré à 100 kV.

Plusieurs types d'objets ont été observés. Certains tubes ont semblé ne pas être endommagés par le traitement, tandis que d'autres ont été endommagés sur quelques couches externes, comme montré par les flèches sur les deux images de gauche. Enfin une minorité des objets ont semblé très endommagés par le traitement. Il est à noter que bien que des précautions particulières aient été prises pour conserver les échantillons sous atmosphère inerte, il n'est pas possible de garantir que le taux d'oxygène ait pu être maintenu suffisamment bas pour éviter une oxydation d'objets déposés sur une grille de MET.

### III.2.3.2 Résultat de la dissolution

Les différents sels ont ensuite été dissous sous atmosphère inerte, dans du THF ou du DMF anhydre, par agitation ou sonication. Des images de MET ont permis l'identification de MWCNTs similaires aux commerciaux, des nanorubans (soit des NTCs aplatis soit dézippés voir exemple Figure III- 23b), de très rares occurrences de nanotubes aplatis (exemple Figure III-

23c) et des nanotubes manifestement dézippés (Figure III- 23d). Les images de la Figure III- 23 montrent quelques exemples d'objets issus d'une dissolution de sels dans du THF.

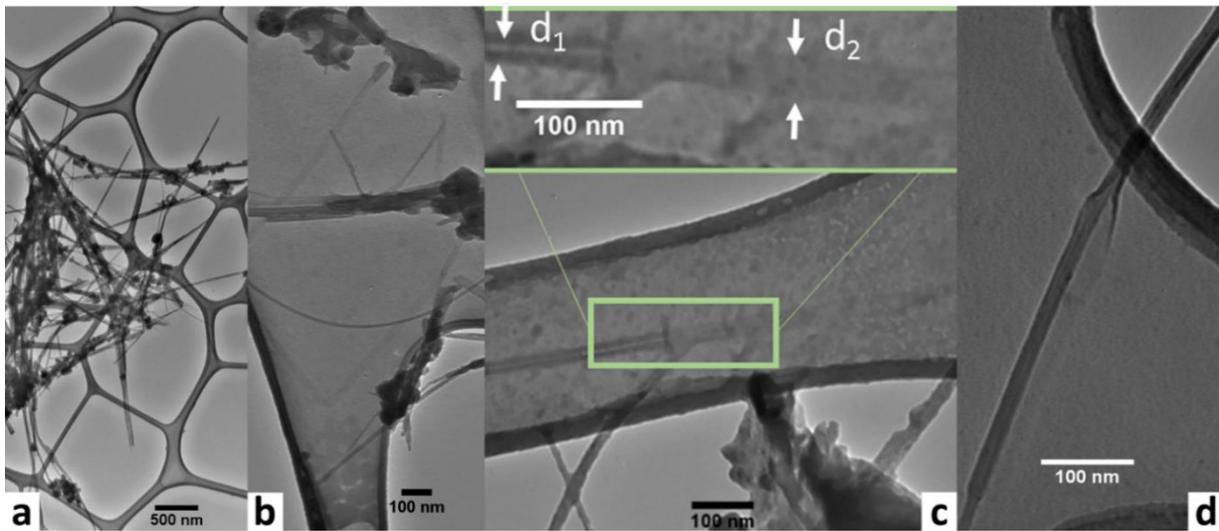


Figure III- 23 Images de MET de sels de MWCNTs/K après dissolution dans du THF anhydre.

Il est à noter que le solvant, la méthode ou le temps de dissolution n'ont pas présenté d'influence évidente sur le type d'objets observés. Seule la concentration d'objets en solution a été impactée par ces paramètres. Enfin il a été possible de transférer les solutions de nanotubes dans de l'eau, ce qui permet d'obtenir le type d'objets présent dans les solutions organiques en suspension dans de l'eau, sans tensio-actif, et de manière stable durant au moins plusieurs jours.

### III.3 Conclusions et perspectives

Passé un certain diamètre, un nanotube de carbone devient plus stable sous forme aplati que cylindrique. Analogues à des nanorubans de graphène bi-parois, les nanotubes aplatis (FNTs) possèdent alors des propriétés très intéressantes, notamment pour le développement d'une électronique capable de surpasser les limites physiques de l'électronique moderne. Plusieurs stratégies permettent d'obtenir des FNTs et nous avons opté dans ces travaux, pour l'extraction des parois de MWCNTs en solution par sonication. Cette méthode, utilisée sciemment ou non depuis le début des années 2000, comporte deux étapes : une ouverture des extrémités des tubes puis une sonication en solution afin de réaliser l'extraction télescopique.

L'ouverture des extrémités des tubes a été réalisée par oxydation thermique sélective. La méthode des quasi isothermes a été employée afin de déterminer la température optimale d'oxydation, permettant de réaliser l'ouverture sans endommager les parois des tubes. Il s'agit d'une technique dynamique d'analyse thermogravimétrique, permettant de séparer avec précision des événements thermiques successifs. Outre l'ouverture des tubes, l'oxydation thermique a également permis de faire partir, en partie, les structures oignons de carbone présentes majoritairement dans l'échantillon commercial, et indésirable pour la suite.

L'étape de sonication a ensuite été effectuée en solution, en utilisant différents solvants. Il a été observé que tous les solvants utilisés permettent l'extraction des parois de MWCNTs et l'obtention concomitante de nanotubes aplatis, de manière grossièrement comparable. Les microscopies électroniques et à force atomique ont permis l'identification claire de nanotubes de carbone aplatis.

Enfin une nouvelle méthode pour l'obtention de FNTs a été testée. Il s'agit de dissoudre un sel de MWCNT/potassium dans un solvant organique anhydre. Etonnement l'exposition des MWCNTs à un excès de potassium a permis l'obtention d'un sel de stœchiométrie  $KC_8$ , équivalent à un composé d'intercalation du graphite de stade 1 (*i.e.* intercalé à saturation). Si l'occurrence de FNTs a pu être observée à de rares occasions, il semble que l'approche de la dissolution d'un sel MWCNT/K ne permet pas l'obtention de FNTs de manière satisfaisante.

Si la méthode de la sonication en solution a été jugée satisfaisante pour l'obtention de FNTs, celle-ci pourrait très certainement être optimisée. Hormis l'utilisation de quelques solvants, très peu de paramètres ont été explorés dans ces travaux. Il semble notamment probable que la concentration de la solution, la puissance utilisée pour la sonication, le temps, ou encore le programme (créneau) aient un impact plus ou moins direct sur le rendement de l'extraction et la qualité des objets obtenus. Des méthodes de dispersion autres que la sonication pourraient également être utilisées. La connaissance des champs de force imposés à la solution par différentes méthodes pourrait notamment permettre d'avoir une meilleure compréhension du processus d'extraction, qui est aujourd'hui compris comme résultant de l'application d'importantes forces de cisaillement induites par cavitation.

Bien que ces questions soient survenues dès le début de ces travaux de thèse, elles n'ont pas été traitées par manque d'une méthode fiable, directe et rapide permettant d'obtenir un rendement d'extraction. Si une analyse d'images de MET a été présentée pour comparer les résultats obtenus dans différents solvants, son utilisation systématique est difficilement envisageable pour plusieurs raisons. Premièrement l'observation d'un échantillon en microscopie est nécessairement biaisée par l'observateur, qui se focalise (même inconsciemment) sur des zones présentant un intérêt pour son œil. Ensuite il s'agit d'une méthode fastidieuse demandant une analyse systématique d'images en grand nombres. Enfin dans de nombreux cas, l'observation d'images de MET ne permet pas de catégoriser un objet comme étant un FNT ou un MWCNT (qui nécessite alors le motif ED).

Ainsi une méthode d'analyse plus directe et quantitative permettrait de pouvoir étudier les différents points soulevés. La spectroscopie optique semble alors toute désignée pour lever ce verrou. Pourtant, à notre connaissance, aucune méthode spectroscopique n'est identifiée comme permettant de distinguer entre des NTCs cylindriques ou aplatis spontanément. Pour tenter de pallier à ce manque, nous nous sommes intéressés à la signature des FNTs en spectroscopie Raman, méthode extrêmement riche en informations pour les matériaux nano carbonés en général. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

## III.4 Références

1. Schéma SWCNT. Available at: <https://www.annabac.com/sites/annabac.com/files/depot/images/2014/rootpbatPhysiqueTleSproot/d9e40082c6feee7bbaa3576f79b1de8f.png%0A>. (Accessed: 3rd July 2020)
2. Nanowerk. Production of low-defect single-walled carbon nanotubes in large quantities at the Fraunhofer IWS. (2012). Available at: <https://www.nanowerk.com/news/newsid=25301.php>. (Accessed: 3rd July 2020)
3. Wang, Q., Kitaura, R., Yamamoto, Y., Arai, S. & Shinohara, H. Synthesis and TEM structural characterization of C60-flattened carbon nanotube nanopeapods. *Nano Res.* **7**, 1843–1848 (2014).
4. Motta, M., Moisala, A., Kinloch, I. A. & Windle, A. H. High performance fibres from ‘dog bone’ carbon nanotubes. *Adv. Mater.* **19**, 3721–3726 (2007).
5. Chopra, N. G. *et al.* Fully collapsed carbon nanotubes. *Nature* **377**, 135–138 (1995).
6. Endo, M. *et al.* The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs). *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 1841–1848 (1993).
7. He, M. *et al.* Advance in Close-Edged Graphene Nanoribbon: Property Investigation and Structure Fabrication. *Small* **15**, 1804473 (2019).
8. Choi, D. H. *et al.* Fabrication and Characterization of Fully Flattened Carbon Nanotubes: A New Graphene Nanoribbon Analogue. *Sci. Rep.* **3**, 1617 (2013).
9. Alencar, R. S. *et al.* Pressure-induced radial collapse in few-wall carbon nanotubes: A combined theoretical and experimental study. *Carbon N. Y.* **125**, 429–436 (2017).
10. Caillier, C. *et al.* An Individual Carbon Nanotube Transistor Tuned by High Pressure. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 3330–3335 (2010).
11. Umeno, Y., Yachi, Y., Sato, M. & Shima, H. Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures On the atomistic energetics of carbon nanotube collapse from AIREBO potential. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* 0–1 (2018). doi:10.1016/j.physe.2018.08.006
12. Onuoha, C. *et al.* Computational Investigation of Large Diameter Carbon Nanotubes in Bundles for High Strength Materials. *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 5014–5018 (2020).
13. Aguiar, A. L. *et al.* Pressure-Induced Collapse in Double-Walled Carbon Nanotubes: Chemical and Mechanical Screening Effects. *J. Phys. Chem. C* **115**, 5378–5384 (2011).
14. San-Miguel, A. Nanomaterials under high-pressure. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 876 (2006).
15. Balima, F. *et al.* Radial collapse of carbon nanotubes for conductivity optimized polymer composites. *Carbon N. Y.* **106**, 64–73 (2016).
16. Torres-Dias, A. C. *et al.* From mesoscale to nanoscale mechanics in single-wall carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* **123**, 145–150 (2017).
17. Cerqueira, T. F. T., Botti, S., San-Miguel, A. & Marques, M. A. L. Density-functional tight-binding study of the collapse of carbon nanotubes under hydrostatic pressure. *Carbon N. Y.* **69**, 355–360 (2014).
18. Elliott, J. A., Sandler, J. K. W., Windle, A. H., Young, R. J. & Shaffer, M. S. P. Collapse of single-wall carbon nanotubes is diameter dependent. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 92–95 (2004).
19. Ling, C.-C., Xue, Q.-Z., Chu, L.-Y., Jing, N.-N. & Zhou, X.-Y. Radial collapse of carbon nanotubes without and with Stone–Wales defects under hydrostatic pressure. *RSC Adv.* **2**, 12182 (2012).
20. Minary-Jolandan, M. & Yu, M. F. Reversible radial deformation up to the complete flattening of carbon nanotubes in nanoindentation. *J. Appl. Phys.* **103**, (2008).
21. Zhang, S. *et al.* Transition states and minimum energy pathways for the collapse of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **73**, 1–7 (2006).
22. Perebeinos, V. & Tersoff, J. Carbon Nanotube Deformation and Collapse under Metal Contacts. *Nano Lett.* **14**, 4376–4380 (2014).
23. Benedict, L. X., Chopra, N. G., Cohen, M. L., Louie, S. G. & Crespi, V. H. Microscopic determination of the interlayer binding energy in graphite. **2614**, (1998).
24. Hasegawa, M. & Nishidate, K. Radial deformation and stability of single-wall carbon nanotubes under

- hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B* **74**, 1–10 (2006).
25. He, M. *et al.* Precise Determination of the Threshold Diameter for a Single-Walled Carbon Nanotube To Collapse. *ACS Nano* **8**, 9657–9663 (2014).
  26. Gao, G., Çagin, T. & Goddard III, W. a. Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology* **9**, 184–191 (1998).
  27. Yan, K. Y. *et al.* Radial Collapse of Single-Walled Carbon Nanotubes Induced by the Cu<sub>2</sub>O Surface. *J. Phys. Chem. C* **113**, 3120–3126 (2009).
  28. Hasegawa, M., Nishidate, K. & Yoshimoto, N. Collapsed armchair single-walled carbon nanotubes as an analog of closed-edged bilayer graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **92**, 1–13 (2015).
  29. Zhang, P. & Crespi, V. H. Nucleation of Carbon Nanotubes without Pentagonal Rings. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1791–1794 (1999).
  30. Lu, W., Chou, T. W. & Kim, B. S. Radial deformation and its related energy variations of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **83**, 1–8 (2011).
  31. Impellizzeri, A., Briddon, P. & Ewels, C. P. Stacking- and chirality-dependent collapse of single-walled carbon nanotubes: A large-scale density-functional study. *Phys. Rev. B* **100**, 115410 (2019).
  32. Liu, H. J. & Cho, K. A molecular dynamics study of round and flattened carbon nanotube structures. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 807–809 (2004).
  33. Zhang, C. *et al.* Closed-edged graphene nanoribbons from large-diameter collapsed nanotubes. *ACS Nano* **6**, 6023–6032 (2012).
  34. Guo, S. & Yang, Q.-S. Multistability of armchair single-walled carbon nanotubes : a molecular dynamics investigation Multistability of armchair single-walled carbon nanotubes : a molecular dynamics investigation. *Mater. Res. Express* **6**, (2019).
  35. Liu, B., Yu, M. F. & Huang, Y. Role of lattice registry in the full collapse and twist formation of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **70**, 1–4 (2004).
  36. Xiao, J. *et al.* Collapse and stability of single- and multi-wall carbon nanotubes. *Nanotechnology* **18**, (2007).
  37. Liu, J. Explicit solutions for a SWCNT collapse. *Arch. Appl. Mech.* **82**, 767–776 (2012).
  38. Meng, X. *et al.* A theoretical analysis on self-collapsing of nanotubes. *Int. J. Solids Struct.* **160**, 51–58 (2019).
  39. Zhang, C., Chen, L. & Chen, S. Adhesion between two radially collapsed single-walled carbon nanotubes. *Acta Mech.* **224**, 2759–2770 (2013).
  40. Tang, T., Jagota, A., Hui, C. & Glassmaker, N. J. Collapse of single-walled carbon nanotubes. *J. Appl. Phys.* **97**, 1–6 (2005).
  41. Li, Y. Edge-closed graphene nanoribbons fabricated by spontaneous collapse of few-walled carbon nanotubes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 1921–1929 (2014).
  42. Grande, R. R. Del, Fonseca, A. F. & Capaz, R. B. Energy barriers for collapsing large-diameter carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* **159**, 161–165 (2020).
  43. Drozdov, G., Xu, H., Frauenheim, T. & Dumitrică, T. Densely-packed bundles of collapsed carbon nanotubes : Atomistic and mesoscopic distinct element method modeling. *Carbon N. Y.* **152**, 198–205 (2019).
  44. Barzegar, H. R. *et al.* Electrostatically Driven Nanoballoon Actuator. *Nano Lett.* **16**, 6787–6791 (2016).
  45. Chang, T. & Guo, Z. Temperature-Induced Reversible Dominoes in Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **10**, 3490–3493 (2010).
  46. Cheung, C. L., Kurtz, A., Park, H. & Lieber, C. M. Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **106**, 2429–2433 (2002).
  47. Han, Z. J. & Ostrikov, K. K. Uniform , Dense Arrays of Vertically Aligned , Large-Diameter Single- Walled Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 6018–6024 (2012).
  48. Koziol, K. *et al.* High-Performance Carbon Nanotube Fiber. *Science (80-. ).* **318**, 1892–1895 (2007).
  49. Qin, L. Electron diffraction from carbon nanotubes. *Repports Prog. Phys.* **69**, 2761–2821 (2006).

50. Hata, K. *et al.* Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* (80-. ). **306**, 1362–1364 (2004).
51. Fan, J. *et al.* Efficiency of C60 incorporation in and release from single-wall carbon nanotubes depending on their diameters. *Carbon N. Y.* **45**, 722–726 (2007).
52. Liu, S., Tang, X., Mastai, Y., Felner, I. & Gedanken, A. Preparation and characterization of iron-encapsulating carbon nanotubes and nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **10**, 2502–2506 (2000).
53. Liu, S. *et al.* Study of Cobalt-Filled Carbon Nanoflasks. *J. Phys. Chem. B* **105**, 7606–7611 (2001).
54. Liu, S., Yue, J. & Wehmschulte, R. J. Large Thick Flattened Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2**, 1439–1442 (2002).
55. Li, W. Z., Yan, X., Kempa, K., Ren, Z. F. & Giersig, M. Structure of flattened carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* **45**, 2938–2945 (2007).
56. Zhong, X. H. *et al.* Structures and characterizations of bundles of collapsed double-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology* **23**, (2012).
57. Cheng, Q., Li, M., Jiang, L. & Tang, Z. Bioinspired layered composites based on flattened double-walled carbon nanotubes. *Adv. Mater.* **24**, 1838–1843 (2012).
58. Kang, Y.-R., Li, Y.-L. & Deng, M.-Y. Precise unzipping of flattened carbon nanotubes to regular graphene nanoribbons by acid cutting along the folded edges. *J. Mater. Chem.* **22**, 16283 (2012).
59. Zhang, Y.-X. & Jia, Y. Template-free synthesis of fully collapsed carbon nanotubes and graphene nanoribbons by chemical vapor deposition. *Appl. Surf. Sci.* **357**, 1205–1211 (2015).
60. Kohno, H., Komine, T., Hasegawa, T., Niioka, H. & Ichikawa, S. Formation of a carbon nanoribbon by spontaneous collapse of a carbon nanotube grown from a  $\gamma$ -Fe nanoparticle via an origami mechanism. *Nanoscale* **5**, 570–573 (2013).
61. Yu, W. J. *et al.* Synthesis of Edge-Closed Graphene Ribbons with Enhanced Conductivity. *ACS Nano* **4**, 5480–5486 (2010).
62. Wei, D. *et al.* Scalable Synthesis of Few-Layer Graphene Ribbons with Controlled Morphologies by a Template Method and Their Applications in Nanoelectromechanical Switches. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 11147–11154 (2009).
63. Lin, C. Te, Chen, T. H., Chin, T. S., Lee, C. Y. & Chiu, H. T. Quasi two-dimensional carbon nanobelts synthesized using a template method. *Carbon N. Y.* **46**, 741–746 (2008).
64. Cumings, J. & Zettl, A. Low-Friction Nanoscale Linear Bearing Realized from Multiwall Carbon Nanotubes. *Sci. - Int. Ed. - AAAS* **289**, 602–603 (2000).
65. Kis, A., Jensen, K., Aloni, S., Mickelson, W. & Zettl, A. Interlayer forces and ultralow sliding friction in multiwalled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 1–4 (2006).
66. Cumings, J. & Zettl, A. Localization and Nonlinear Resistance in Telescopically Extended Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 1–4 (2004).
67. Barzegar, H. R. *et al.* ESI for Spontaneous twisting of a collapsed carbon nanotube. *Nano Res.* **10**, 1942–1949 (2017).
68. Barzegar, H. R. *et al.* Spontaneous twisting of a collapsed carbon nanotube. *Nano Res.* **10**, 1942–1949 (2017).
69. Senga, R., Hirahara, K. & Nakayama, Y. Nanotorsional actuator using transition between flattened and tubular states in carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **100**, (2012).
70. Fennimore, A. M., Yuzvinsky, T. D., Han, W. & Zettl, A. Rotational actuators based on carbon nanotubes. *Nature* **424**, 408–410 (2003).
71. Miyata, Y. *et al.* Solution-phase extraction of ultrathin inner shells from double-wall carbon nanotubes. *ACS Nano* **4**, 5807–5812 (2010).
72. Jiao, L., Wang, X., Diankov, G., Wang, H. & Dai, H. Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 321–325 (2010).
73. Barzegar, H. R. *et al.* C60/collapsed carbon nanotube hybrids: A variant of peapods. *Nano Lett.* **15**, 829–834 (2015).
74. Yu, M. F., Dyer, M. J. & Ruoff, R. S. Structure and mechanical flexibility of carbon nanotube ribbons: An

- atomic-force microscopy study. *J. Appl. Phys.* **89**, 4554–4557 (2001).
75. Yu, M. F., Kowalewski, T. & Ruoff, R. S. Structural analysis of collapsed, and twisted and collapsed, multiwalled carbon nanotubes by atomic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 87–90 (2001).
  76. Yu, M.-F. *et al.* Locked twist in multiwalled carbon-nanotube ribbons. *Phys. Rev. B* **64**, 1–4 (2001).
  77. Giusca, C. E., Tison, Y. & Silva, S. R. P. Atomic and electronic structure in collapsed carbon nanotubes evidenced by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B* **76**, 035429 (2007).
  78. Giusca, C. E., Tison, Y. & Silva, S. R. P. Evidence for metal-semiconductor transitions in twisted and collapsed double-walled carbon nanotubes by scanning tunneling microscopy. *Nano Lett.* **8**, 3350–3356 (2008).
  79. Xiao, J. L., Liu, B., Huang, Y. G., Hwang, K. Z. & Yu, M. F. Stability and chirality effect on twist formation of collapsed double wall carbon nanotubes. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* **16**, 1–4 (2006).
  80. Bets, K. V & Yakobson, B. I. Spontaneous Twist and Intrinsic Instabilities of Pristine Graphene Nanoribbons. *Nano Res.* **2**, 161–166 (2009).
  81. Shenoy, V. B., Reddy, C. D., Ramasubramaniam, A. & Zhang, Y. W. Edge-Stress-Induced Warping of Graphene Sheets and Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 1–4 (2008).
  82. Akatyeva, E. & Dumitric, T. Chiral graphene nanoribbons : Objective molecular dynamics simulations and phase- transition modeling Chiral graphene nanoribbons : Objective molecular dynamics simulations and phase-transition modeling. *J. Chem. Phys.* **137**, 1–8 (2012).
  83. Dontsova, E. & Dumitrica, T. Nanomechanics of Twisted Mono- and Few-Layer Graphene Nanoribbons. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2010–2014 (2013).
  84. Liu, X., Wang, F. & Wu, H. Anomalous twisting strength of tilt grain boundaries in armchair graphene nanoribbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 31911–31916 (2015).
  85. Al-Ghalith, J., Xu, H. & Dumitrica, T. Collapsed carbon nanotubes as building blocks for high-performance thermal materials. *Phys. Rev. Mater.* **1**, 56001 (2017).
  86. Phys, J. A. Phonon properties and thermal conductivity from first principles , lattice dynamics , and the Boltzmann transport equation Phonon properties and thermal conductivity from first principles , lattice dynamics , and the Boltzmann transport equation. *J. Appl. Phys.* **011101**, 1–19 (2019).
  87. Yin, W.-J. *et al.* Atomic structure and electronic properties of folded graphene nanoribbons: A first-principles study. *J. Appl. Phys.* **113**, 173506 (2013).
  88. Mazzoni, M. S. C. & Chacham, H. Bandgap closure of a flattened semiconductor carbon nanotube : A first-principles study Bandgap closure of a flattened semiconductor carbon nanotube : A first-principles study. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1561–1563 (2000).
  89. Park, C., Kim, Y. & Chang, K. J. Band-gap modification by radial deformation in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **60**, 10656–10659 (1999).
  90. Lammert, P. E., Zhang, P. & Crespi, V. H. Gapping by squashing: Metal-insulator and insulator-metal transitions in collapsed carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2453–2456 (2000).
  91. Kim, Y. H. & Chang, K. J. Subband mixing rules in circumferentially perturbed carbon nanotubes: Effects of transverse electric fields. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **64**, 1–4 (2001).
  92. Nakanishi, T. & Ando, T. Boundary conditions at closed edge of bilayer graphene and energy bands of collapsed nanotubes. *Phys. Rev. B* **94**, 1–22 (2016).
  93. Nie, C. *et al.* The Unexpected Complexity of Filling Double-Wall Carbon Nanotubes with Nickel (and Iodine) 1-D Nanocrystals. *IEEE Trans. Nanotechnol.* **16**, 759–766 (2017).
  94. Martel, R., Schmidt, T., Shea, H. R., Hertel, T. & Avouris, P. Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2247–2249 (2012).
  95. Chang, T. Dominoes in Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 1–4 (2008).
  96. Ismail, A. F., Goh, P. S., Tee, J. C., Sanip, S. M. & Aziz, M. A review of purification techniques for carbon nanotubes. *Nano* **3**, 127–143 (2008).
  97. Tsang, S. C., Chen, Y. K., Harris, P. J. F. & Green, M. L. H. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes. *Nature* **372**, 159–162 (1994).

98. Ajayan, P. M. *et al.* Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature* **362**, 522–525 (1993).
99. Tsang, S. C., Harris, P. J. F. & Green, M. L. H. Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide. *Nature* **362**, 520–522 (1993).
100. Sloan, J. & Monthieux, M. *Carbon Meta-Nanotubes. Carbon Meta-Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications* (2011). doi:10.1002/9781119954743
101. Fan, J. *et al.* Control of hole opening in single-wall carbon nanotubes and single-wall carbon nanohorns using oxygen. *J. Phys. Chem. B* **110**, 1587–1591 (2006).
102. Fesenko, E. A. *et al. Sample Controlled Thermal Analysis Origin, Goals, Multiple Forms, Applications and Future. Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry* **3**, (Springer US, 2003).
103. Paulik, F. & Paulik, J. “Quasi-isothermal” and “quasi-isobaric” thermogravimetry. *Anal. Chim. Acta* **60**, 127–130 (1972).
104. Sørensen, T. QUASI-ISOTHERMAL METHODS IN THERMAL ANALYSIS. *Thermochim. Acta* **50**, 163–175 (1981).
105. Sesis, A. *et al.* Influence of Acoustic Cavitation on the Controlled Ultrasonic Dispersion of Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **117**, 15141–15150 (2013).
106. Cravotto, G. & Cintas, P. Sonication-assisted fabrication and post-synthetic modifications of graphene-like materials. *Chem. - A Eur. J.* **16**, 5246–5259 (2010).
107. Premkumar, T., Mezzenga, R. & Geckeler, K. E. Carbon Nanotubes in the Liquid Phase : Addressing the Issue of Dispersion. 1299–1313 (2012). doi:10.1002/sml.201101786
108. Pagani, G., Green, M. J., Poulin, P. & Pasquali, M. Competing mechanisms and scaling laws for carbon nanotube scission by ultrasonication. **109**, (2012).
109. Properties, C. Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties. *Polymers (Basel)*. **4**, 275–295 (2012).
110. Pénicaud, A., Poulin, P., Derre, A., Anglaret, E. & Petit, P. Spontaneous Dissolution of a Single-Wall Carbon Nanotube Salt. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 8–9 (2005).
111. Voiry, D., Vallés, C., Roubeau, O. & Pénicaud, A. Dissolution and alkylation of industrially produced multi-walled carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* **49**, 170–175 (2011).
112. Voiry, D., Drummond, C. & Pénicaud, A. Portrait of carbon nanotube salts as soluble polyelectrolytes. *Soft Matter* **7**, 7998–8001 (2011).
113. Aurélien Masseboeuf. The Electron Microscope & Transmission Electron Microscopy. in *Low Dimensional Systems School, Toulouse* (2019).
114. univ-lorraine. Vue d’une grille de cuivre. Available at: <http://scm.univ-lorraine.fr/preparation-en-microscopie-electronique-a-transmission-met/>. (Accessed: 15th July 2020)
115. Catheline, A. *et al.* Solutions of fully exfoliated individual graphene flakes in low boiling point solvents. *Soft Matter* **8**, 7882 (2012).
116. Pénicaud, A. & Drummond, C. Deconstructing graphite: Graphenide solutions. *Acc. Chem. Res.* **46**, 129–137 (2013).
117. Vallés, C. *et al.* Solutions of Negatively Charged Graphene Sheets and Ribbons. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15802–15804 (2008).
118. Bepete, G. *et al.* Surfactant-free single-layer graphene in water. *Nat. Chem.* **9**, 347–352 (2016).
119. Bepete, G. *et al.* “Eau de graphene” from a KC8 graphite intercalation compound prepared by a simple mixing of graphite and molten potassium. *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* **10**, 895–899 (2016).
120. Bepete, G. *et al.* Hydroxide Ions Stabilize Open Carbon Nanotubes in Degassed Water. *ACS Nano* **12**, 8606–8615 (2018).
121. Dresselhaus, M. S. & Dresselhaus, G. Advances in Physics Intercalation compounds of graphite. *Adv. Phys.* **51**, 1–186 (1981).
122. Nixon, D. E., Parry, G. S., Ab, A. B., Ab, A. B. I. & Ab, I. A. B. I. Formation and structure of the potassium graphites. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1**, 291–298 (1968).
123. Dresselhaus, M. ., Dresselhaus, G., Eklund, P. . & Chung, D. D. . Lattice vibrations in graphite and

- intercalation compounds of graphite. *Mater. Sci. Eng.* **31**, 141–152 (1977).
124. Chacón-Torres, J. C., Ganin, A. Y., Rosseinsky, M. J. & Pichler, T. Raman response of stage-1 graphite intercalation compounds revisited. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **86**, 1–6 (2012).
  125. Zhou, O. *et al.* Defects in Carbon Nanostructures. *Science (80-. )*. **263**, 1744–1747 (1994).
  126. Mordkovich, V. Z. Three types of behaviour of multiwall carbon nanotubes in reactions with intercalating agents. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **340**, 775–780 (2000).
  127. Mordkovich, V. Z., Baxendale, M., Chang, R. P. H. & Yoshimura, S. Intercalation into carbon nanotubes without breaking the tubular structure. *Synth. Met.* **86**, 2049–2050 (1997).
  128. Chacón-Torres, J. C. *et al.* Potassium intercalated multiwalled carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* **105**, 90–95 (2016).
  129. Suzuki, S. & Tomita, M. Observation of potassium-intercalated carbon nanotubes and their valence-band excitation spectra. *J. Appl. Phys.* **79**, 3739–3743 (1996).
  130. Akuzawa, N., Fujisawa, T., Amemiya, T. & Takahashi, Y. Stability of potassium-graphite intercalation compounds in an oxygen atmosphere. *Synth. Met.* **7**, 57–63 (1983).





# Chapitre IV – Spectroscopie Raman de nanotubes de carbone aplatis

<b>Chapitre IV – Spectroscopie Raman de nanotubes de carbone aplatis</b>	<b>139</b>
<b>IV.1 État de l’art</b>	<b>139</b>
IV.1.1 Introduction à la diffusion Raman	139
IV.1.2 Electrons, phonons et couplage électron-phonon dans le graphène	141
IV.1.2.1 Phonons	141
IV.1.2.2 Structure électronique	143
IV.1.2.3 Couplage électron-phonon et spectroscopie Raman	144
IV.1.3 Cas des nanotubes de carbone	144
IV.1.4 Processus d’ordre deux et double résonance	146
IV.1.4.1 Bandes 2D	147
IV.1.4.2 Bandes activées par des défauts	148
IV.1.4.3 Autres modes	149
IV.1.5 Informations sur les défauts et les bords par les bandes activées par les défauts	150
IV.1.5.1 Défauts	150
IV.1.5.2 Bords de graphène	151
IV.1.5.3 Plis de graphène	153
IV.1.6 Spectres Raman de nanotubes de carbone aplatis	153
<b>IV.2 Méthodes Expérimentales</b>	<b>156</b>
IV.2.1 Microscopie à force atomique (AFM)	156
IV.2.1.1 Appareillage	157
IV.2.1.2 Fonctionnement en mode Tapping	159
IV.2.2 Spectroscopie Raman	160
IV.2.2.1 Spectromètre micro Raman	160
IV.2.2.2 Cartographie Raman	161
IV.2.3 Corrélation AFM-Raman	162
IV.2.4 Mesures polarisées	165
<b>IV.3 Résultats Expérimentaux</b>	<b>167</b>
IV.3.1 Comparaison des spectres FTs / CTs	167
IV.3.2 Variation de la longueur d’onde	170
IV.3.3 Influence de l’orientation de l’objet par rapport à la direction de polarisation du laser	172
IV.3.4 Origine de la bande D	175
IV.3.5 Simulations	177
IV.3.6 Nanotube torsadé	179
<b>IV.4 Conclusions et perspectives</b>	<b>180</b>
<b>IV.5 Références</b>	<b>182</b>



# Chapitre IV – Spectroscopie Raman de nanotubes de carbone aplatis

## IV.1 État de l'art

### IV.1.1 Introduction à la diffusion Raman

La diffusion Raman est l'un des phénomènes de diffusion de la lumière résultant d'une interaction avec la matière. Concept d'abord théorisé en 1923 par A. Smekal<sup>1</sup> puis développé par Kramers et Heisenberg en 1925,<sup>2</sup> le phénomène a été démontré expérimentalement en 1928 par Sir. C. V. Raman alors qu'il travaillait dessus depuis déjà plusieurs années.<sup>3-6</sup> Cela lui valut de recevoir le prix Nobel de physique en 1930.<sup>7</sup> Le phénomène a également été observé indépendamment par Landsberg et Mandelstam en 1928.<sup>8</sup>

La Figure IV- 1 schématise les phénomènes de diffusions Rayleigh et Raman, ainsi que l'absorption infra-rouge (IR) et l'émission de fluorescence.

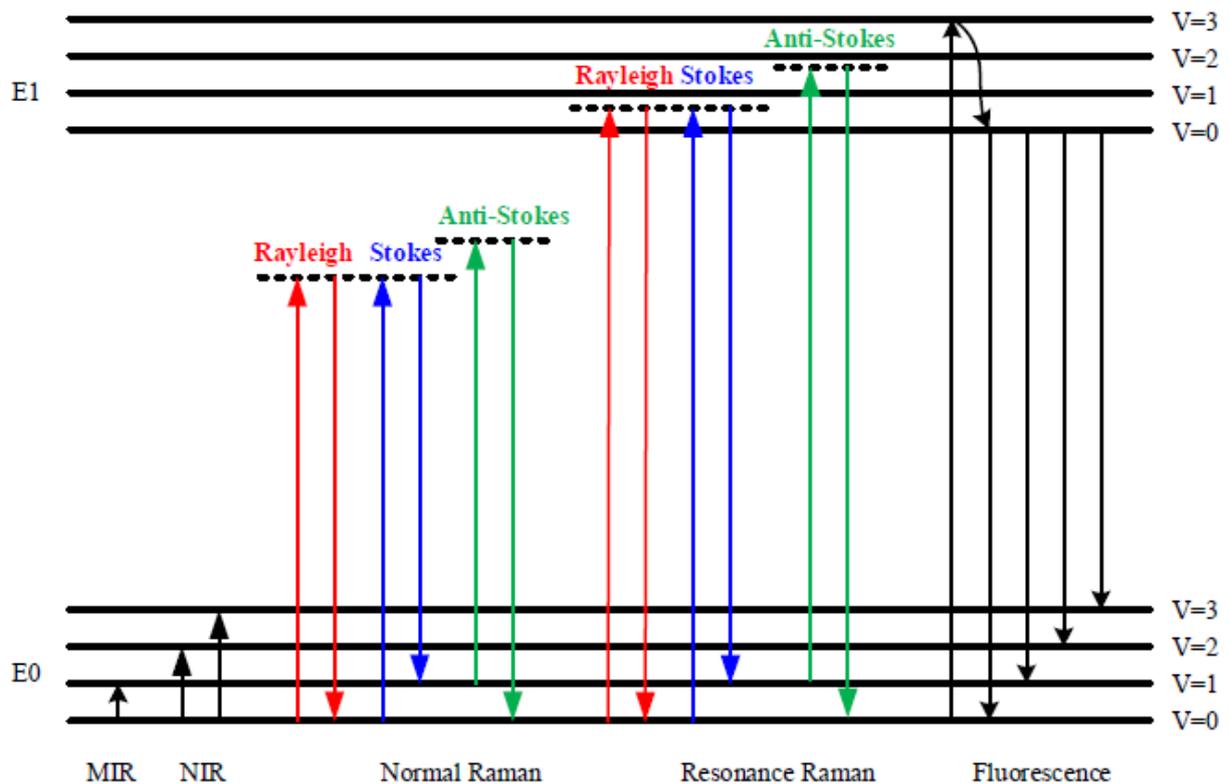


Figure IV- 1 Schéma représentant les phénomènes d'absorption infra-rouge, les diffusions Rayleigh et Raman, ainsi que la fluorescence sur un diagramme d'énergie. Issue de la réf.<sup>9</sup>

Sur le schéma qui représente un diagramme d'énergie quantifié (diagramme de Jablonski), l'état E<sub>0</sub> correspond à un état électronique fondamental et l'état E<sub>1</sub> à un état électronique excité. Les états vibrationnels sont notés V, avec V=0 (fondamental) et V=1,2,3 (états

vibrationnels excités). On peut alors constater que les trois phénomènes (absorption, diffusion et émission) permettent de sonder les états vibrationnels de la matière (dans certains cas les états rotationnels également).<sup>9</sup> La diffusion Rayleigh, connue notamment pour être à l'origine de la couleur bleue du ciel, correspond à la déviation élastique d'un faisceau incident, c'est à dire sans échange d'énergie mais changement de la direction de propagation.<sup>10,11</sup> Les photons incidents sont dits non résonants car leurs énergies ne correspondent pas à une différence de niveaux d'énergies de la matière. A l'instar de la diffusion Rayleigh, la diffusion Raman normale est également non résonnante. Après avoir atteint un état dit virtuel, le faisceau incident est diffusé inélastiquement, i.e. il possède une énergie différente. La différence d'énergie correspond alors à une différence entre deux états vibrationnels définis.<sup>12</sup> Deux cas sont alors possibles. Lorsque le rayon diffusé possède une énergie plus faible que l'incident, la matière gagne de l'énergie interne sous forme de vibration. On parle alors de diffusion Raman Stokes. Lorsqu'au contraire le rayon incident gagne de l'énergie en l'extrayant de la matière par annihilation de mouvements vibratoires internes, on parle de diffusion Raman anti-stokes.<sup>13</sup> La diffusion Raman est un phénomène « rare », dans le sens où seule une faible fraction de la lumière incidente est diffusée de manière inélastique (concerne environ 1 photon sur  $10^7$ , 1 photon sur  $10^3$  pour la diffusion Rayleigh).<sup>12</sup> Dans la mesure où, à température ambiante, l'état vibrationnel fondamental est plus peuplé que les états excités (distribution de Bose-Einstein<sup>14</sup>), la diffusion Raman Stokes est plus probable que l'anti-Stokes, ce qui se vérifie expérimentalement par un rapport d'intensité de l'ordre d'un facteur  $10^3$  entre les deux phénomènes.<sup>15</sup> Il est également possible que la diffusion Raman soit résonante, lorsque la lumière incidente possède une énergie comparable à la différence entre deux états électroniques, permettant alors la transition d'un électron de son état fondamental vers un état excité. En pratique l'implication des états électroniques augmente l'intensité de la diffusion Raman d'un facteur  $10^3$  à  $10^5$  environ.<sup>15</sup> La spectroscopie Raman est un outil extrêmement riche pour l'étude de nanomatériaux carbonés, notamment car le phénomène est généralement résonant.<sup>16</sup>

L'interaction lumière-matière impliquée dans la diffusion Raman correspond plus précisément à une interaction entre le champ électrique ( $E$ ) et le moment dipolaire ( $\mu$ ) généré dans une molécule par déformation de son nuage électronique, lorsque cela est possible. La mesure de

la capacité d'un matériau à être polarisé par un champ électrique est la polarisabilité  $\alpha$ , définie par l'équation suivante :<sup>17</sup>

$$\mu = \alpha \cdot E$$

Toutes les transitions vibrationnelles ne sont pas possibles par diffusion Raman et des règles de sélection sont à prendre en compte, ce que la théorie des groupes permet en général de prédire.<sup>18,19</sup> En première approximation un mode de vibration est dit « Raman actif » lorsque celui-ci modifie la polarisabilité de la matière sondée, ce qui mathématiquement s'écrit :<sup>17</sup>

$$\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \neq 0$$

avec  $q$  la coordonnée le long de l'axe de vibration. Dans le cas d'une molécule centrosymétrique les modes Raman actifs correspondent aux vibrations symétriques.<sup>12</sup>

Ainsi la diffusion Raman est un phénomène qui permet, en sondant les états vibrationnels parfois couplés aux états électroniques, d'obtenir des informations sur une molécule ou un matériau. La spectroscopie Raman étant une technique non invasive et non destructive elle est utilisée dans de nombreux domaines, aussi vastes que la chimie, la science des matériaux, les nanotechnologies, la recherche spatiale, la géologie, la biologie, la pharmacologie, l'industrie agroalimentaire, l'archéologie, l'étude des œuvres d'arts, l'industrie textile, la police scientifique et bien d'autres.<sup>12,15,20</sup>

## IV.1.2 Electrons, phonons et couplage électron-phonon dans le graphène

### IV.1.2.1 Phonons

Composé d'une monocouche d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$  formants une structure hexagonale, comme montré sur la Figure IV- 2a, le graphène est particulièrement intéressant car il peut être vu comme l'élément de base de toutes les structures carbonées  $sp^2$  (graphite, nanotubes...). Sa première zone de Brillouin (ZB), Figure IV- 2b, possède également une structure hexagonale et fait apparaître des points de haute symétrie.

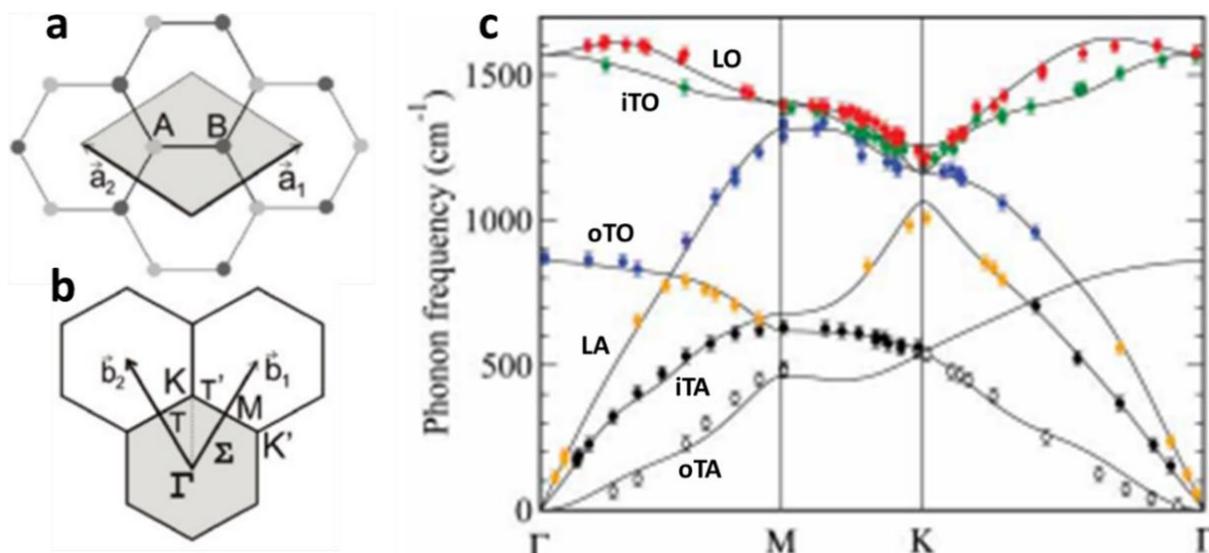


Figure IV- 2 a) Structure du graphène et maille élémentaire. b) Espace réciproque et première zone de Brillouin. c) Courbe de dispersion des phonons dans le graphène mesurés (points) et calculés (lignes). Adapté de la réf.<sup>16</sup>

Comme montré sur la Figure IV- 2a, le graphène possède 2 atomes dans sa maille élémentaire, ce qui donne lieu, selon la théorie des groupes, à 6 modes de phonons soit 6 relations de dispersions, représentées sur la Figure IV- 2c. Trois modes sont acoustiques (A) et possèdent une énergie nulle au centre de la ZB ( $\Gamma$ ), les trois autres sont optiques (O). Deux modes A et deux modes O sont des modes transverses (T) tandis qu'un mode A et un mode O sont des modes longitudinaux (L).<sup>1</sup> Parmi les modes transverses deux sont des modes de vibration dans le plan (i pour in) et deux sont hors du plan du graphène (o pour out). Avec les notations définies dans ce paragraphe, les six phonons sont donc notés (LA), (LO), (iTA), (iTO), (oTA) et (oTO). Les modes LO et iTO apparaissent dégénérés au point  $\Gamma$  tandis que les modes LA et LO le sont au point K. La Figure IV- 3 représente les vecteurs propres des phonons aux points de haute symétrie  $\Gamma$  et K(K') de la ZB.<sup>14,16,22</sup>

<sup>1</sup> Un mode est dit « optique » lorsque les atomes de la maille élémentaire vibrent de manière déphasée, et « acoustique » lorsqu'ils vibrent de manière cohérente. Un mode est longitudinal lorsque la vibration a lieu selon la direction de propagation et transverse si la vibration est orthogonale à la propagation.

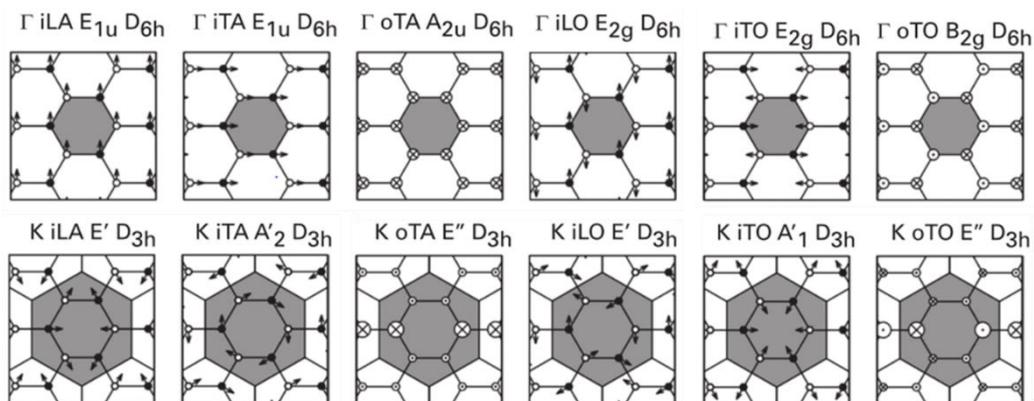


Figure IV- 3 Vecteurs propres associés aux phonons du graphène aux points  $\Gamma$  en haut et  $K(K')$  en bas. La symétrie correspondante est indiquée selon la nomenclature de la théorie des groupes. Adapté de la réf.<sup>14</sup>

#### IV.1.2.2 Structure électronique

Les électrons de valence du carbone sont situés dans des orbitales atomiques de type  $2p_z$  qui, par recouvrement, forment des orbitales  $\pi$  dans les liaisons C=C. La Figure IV- 4a représente les structures de bandes des orbitales  $\sigma$  et  $\pi$ , projetées le long de la direction M- $\Gamma$ -K-M de la ZB. La Figure IV- 4b représente la structure 2D correspondant aux orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$ . On peut constater que celles-ci se touchent en deux points non équivalents des coins de la ZB, les points K et K', à l'endroit où se situe le niveau de Fermi du graphène non dopé. De plus les deux bandes près des point K et K' possèdent la même relation de dispersion linéaire  $E(k)$ . Cela forme des cônes de Dirac.<sup>m</sup>

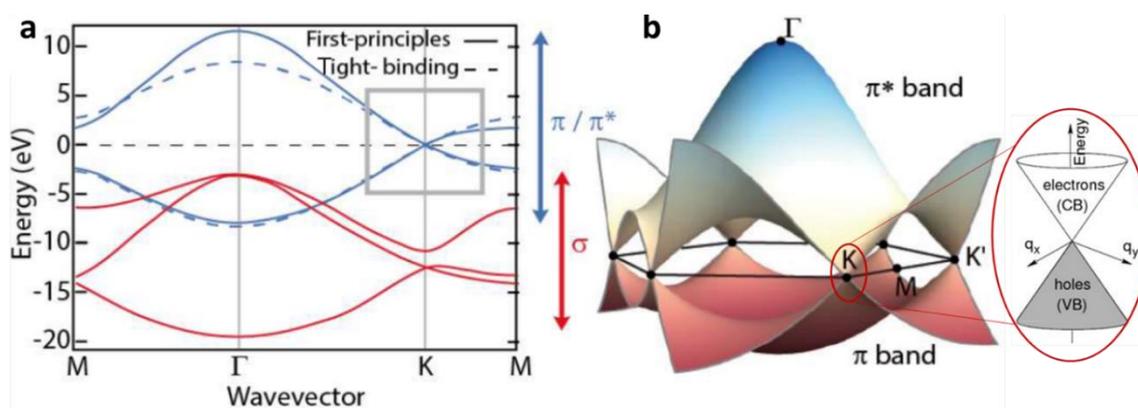


Figure IV- 4 a) Structure de bandes électroniques du graphène pour les orbitales  $\sigma$  (rouge) et les orbitales  $\pi$  (bleu). b) Structure de bande des orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$  laissant apparaître un cône de Dirac aux points non équivalents K et K'. Adapté des réf.<sup>23,24</sup>

<sup>m</sup> Lorsqu'une relation de dispersion est composée de deux bandes linéaires qui se touchent en un point (nommé point de Dirac), on dit qu'elles forment des cônes de Dirac (nommé d'après le prix Nobel Paul Dirac).

Les transitions électroniques induites par le laser en spectroscopie Raman résonant correspondent alors aux transitions interatomiques d'électrons de la bande  $\pi$  occupée à la bande  $\pi^*$  non occupée.<sup>16</sup>

#### IV.1.2.3 Couplage électron-phonon et spectroscopie Raman

Le mouvement d'un électron excité peut alors être perturbé par les mouvements vibratoires de la structure, ce qui peut causer une diffusion de l'électron d'un état  $k$  vers un état  $k+q$  en émettant un phonon de moment  $-q$ . C'est ce couplage électron-phonon qui est sondé en spectroscopie Raman dans le graphène. Dans le processus de diffusion Raman un photon incident possédant une énergie  $E_i$  et un moment  $k_i$  est donc diffusé par la matière en un photon d'énergie  $E_s$  et de moment  $k_s$  en créant ou annihilant un phonon d'énergie  $E_q$  et de moment  $q$ . La conservation de l'énergie et du moment impose alors :

$$E_s = E_i + E_q \quad \text{et} \quad k_s = k_i + q$$

On définit l'ordre d'un processus Raman comme étant le nombre d'événements de diffusion réalisés. Dans le cas où seul un événement de diffusion est considéré (ordre 1), un électron de moment  $k_i$  doit se recombinaison avec un trou de moment  $k_s$ , ce qui n'est possible que si le vecteur d'onde  $q$  est quasi nul. Cela correspond aux phonons proches du centre de la ZB, c'est-à-dire au point  $\Gamma$ . On voit sur la Figure IV- 2c que seuls deux modes remplissent cette condition et ont une énergie non nulle pour le graphène, un vers  $850 \text{ cm}^{-1}$  et un dégénéré vers  $1585 \text{ cm}^{-1}$ . Le phonon oTO vers  $850 \text{ cm}^{-1}$  ne contribue pas au spectre Raman et est IR actif. Les modes dégénérés LO et iTO vers  $1585 \text{ cm}^{-1}$  sont Raman actifs et de symétrie  $E_{2g}$ .<sup>16</sup>

#### IV.1.3 Cas des nanotubes de carbone

Dans les nanotubes de carbone (NTC), comme dans les nanorubans de graphène, le confinement induit par la faible dimensionnalité (objet 1D) amène à une densité d'état particulière, caractérisée par des singularités de van-Hove (Figure IV- 5 schémas de droite). Cela rend la spectroscopie Raman de résonance particulièrement intéressante car, pour un nanotube donné, la fenêtre de résonance est étroite et par conséquent la durée de vie d'un porteur de charge photoexcité est grande. Cela rend notamment possible la détection de NTC unique. Les propriétés électroniques et vibrationnelles des nanotubes de carbone peuvent en

première approximation se déduire directement de celles du graphène par repliement de la ZB, correspondant à la prise en compte de la périodicité induite par l'enroulement sur lui-même d'un feuillet de graphène pour former un NTC.<sup>25</sup> Pour cela des lignes de coupes sont définies à partir des caractéristiques géométriques d'un nanotube. Il y a autant de lignes que d'hexagones dans la maille élémentaire du nanotube. Ces lignes coupent les états électroniques et vibrationnels du graphène aux endroits permis pour le NTC considéré. La Figure IV- 5 illustre la méthode des lignes de coupe pour obtenir les états électroniques d'un NTC. On constate sur le schéma de gauche que si une ligne passe par le point K de la zone de Brillouin alors le tube est métallique. Dans le cas contraire il est semi-conducteur.

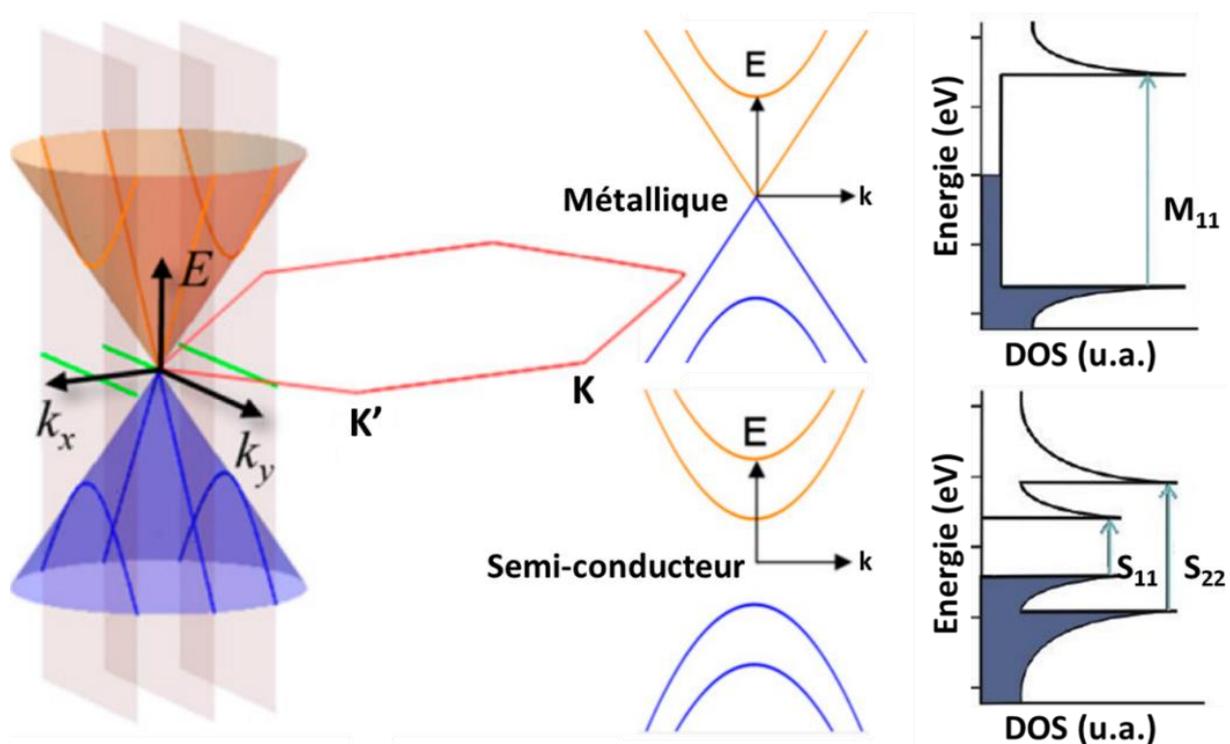


Figure IV- 5 Illustration des lignes de coupe permettant d'obtenir les propriétés électroniques d'un NTC à partir de celles du graphène (gauche) et densités d'états d'un tube métallique et d'un tube semi-conducteur (droite). Adapté des réf.<sup>26,27</sup>

En coupant les courbes de dispersion des phonons du graphène avec les lignes de coupe d'un NTC il est également possible de déterminer les modes qui passent par le centre de la ZB par repliement et qui peuvent être Raman actifs. Certains états vibrationnels, absents du graphène, ne peuvent cependant pas être prédits par cette méthode. C'est le cas des modes de torsion et des modes de respiration (RBM pour Radial Breathing Modes). Les modes RBM, riches en informations, sont utilisés notamment pour déterminer la chiralité d'un tube et son diamètre. Le diagramme de Kataura permet en effet de déterminer les indices  $n$  et  $m$  d'un nanotube monoparois à partir de l'analyse des modes Raman RBMs.<sup>28-32</sup>

#### IV.1.4 Processus d'ordre deux et double résonance

La Figure IV- 6 regroupe les spectres de quelques structures carbonées, présentant les pics caractéristiques attribués au carbone  $sp^2$ . Tous possèdent un pic aux alentours de  $1580\text{ cm}^{-1}$ , appelé bande G, correspondant au seul mode Raman actif remplissant les conditions de conservation ( $q\sim 0$ ). Les autres pics caractéristiques, bandes G' (ou 2D) vers  $2700\text{ cm}^{-1}$ , D' vers  $1615\text{ cm}^{-1}$ , D vers  $1350\text{ cm}^{-1}$  et tous les autres hormis les RBM ne sont pas attendus. Il s'agit de modes d'ordre deux (ou plus), c'est-à-dire impliquant deux événements de diffusion (ou plus).

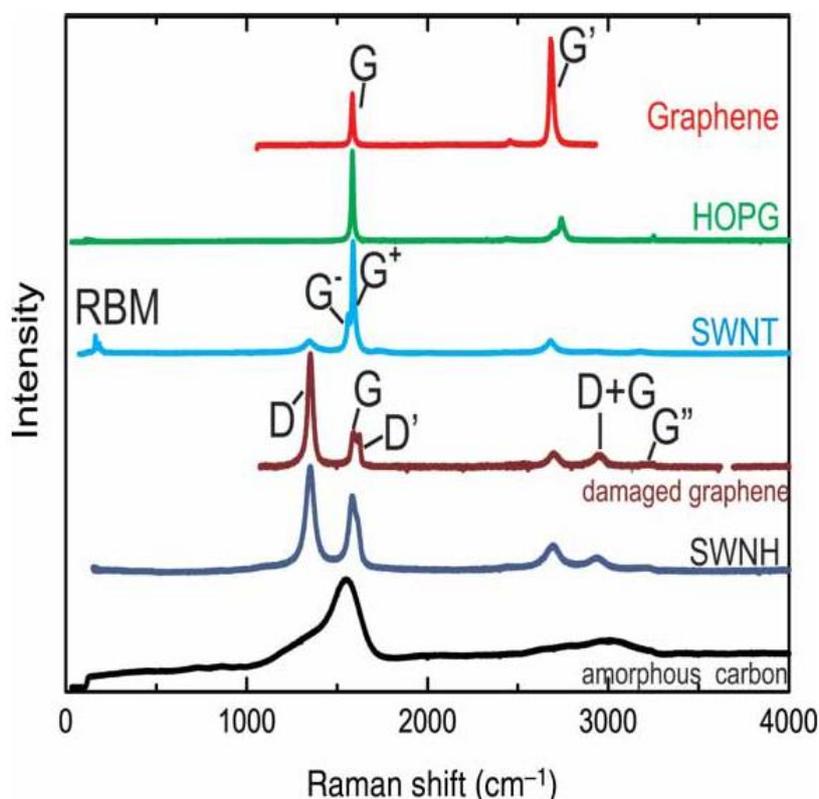


Figure IV- 6 Spectres typiques de quelques structures carbonées  $sp^2$ . D'après la réf.<sup>16</sup>

D'une manière générale il n'est pas attendu que les modes d'ordre deux (dont les harmoniques) soient visibles en spectroscopie Raman car d'intensité trop faible. Ils le sont ici car ils remplissent une condition de double résonance (DR) ce qui augmente considérablement l'intensité Raman résultante.<sup>33-35</sup> La Figure IV- 7 schématise les processus Raman d'ordre 1 et d'ordre 2 sondés par spectroscopie dans les structures carbonées  $sp^2$ .

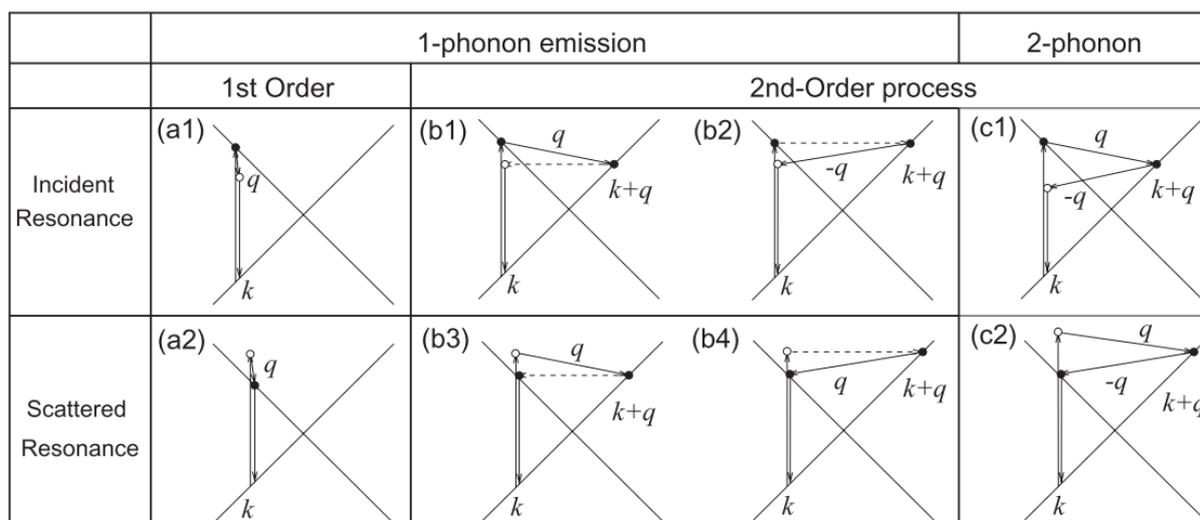


Figure IV- 7 a) Diagramme schématique pour les processus de premier ordre (a1, a2), de second ordre impliquant un phonon (b1-b4) et deux phonons (c1,c2). Les cercles noirs correspondent aux points de résonance. Les flèches en pointillés correspondent à des événements de diffusion élastique. D'après la réf.<sup>29</sup>

Dans la mesure où deux événements de diffusion sont impliqués dans les processus d'ordre deux, la condition  $q \sim 0$  ne s'applique plus pour un événement, on dit qu'elle est relaxée. La conservation doit alors être remplie pour la somme des deux événements. Les diffusions peuvent alors avoir lieu hors de la proximité du centre de la ZB, et notamment proche des coins. Les diffusions intra-vallées sont celles qui ont lieu sur un même cône de Dirac. Les processus inter-vallées correspondent à des diffusions d'un cône (K) à un autre (K'). Les bandes Raman associées à des phénomènes de double résonance sont dispersives, c'est-à-dire que leur fréquence dépend de l'énergie du laser utilisé pour la mesure. Ainsi la variation de l'énergie du laser permet de sonder l'énergie du phonon impliqué le long de sa courbe de dispersion. Cela découle des règles de conservation et de la dispersion électronique linéaire du graphène aux alentours des points K et K'.<sup>16</sup> Bien que la théorie de la DR, proposée en 2000 par S. Reich, et C. Thomsen pour expliquer la dispersion de la bande D dans les NTCs,<sup>33</sup> soit largement acceptée, d'autres théories permettent d'expliquer les spectres Raman de matériaux carbonés sans l'invoquer.<sup>36</sup>

#### IV.1.4.1 Bandes 2D

La bande 2D, d'abord appelée G' dans la littérature, correspond à un phénomène de double résonance inter-vallées impliquant deux phonons iTO, l'un de moment  $q$  et l'autre de moment  $-q$  (par conservation). Une triple résonance peut également être impliquée. L'empilement de couches de graphène peut changer la structure de bande électronique, dépendante du type

d'empilement, et notamment dans la zone du cône de Dirac. Cela peut induire une multiplicité de la bande 2D qui est usuellement utilisée pour compter le nombre de couches de graphène. Pour déterminer avec certitude le nombre de couches de graphène, des méthodes de contraste optique doivent cependant être couplées à la spectroscopie Raman.<sup>37,38</sup> La Figure IV- 8a illustre la forme de la bande 2D attendue en fonction du nombre de couches en empilement AB.<sup>n</sup> La Figure IV- 8b illustre le fait que durant sa diffusion l'électron peut atteindre différents états, ce qui explique la multiplicité de la bande 2D correspondante.

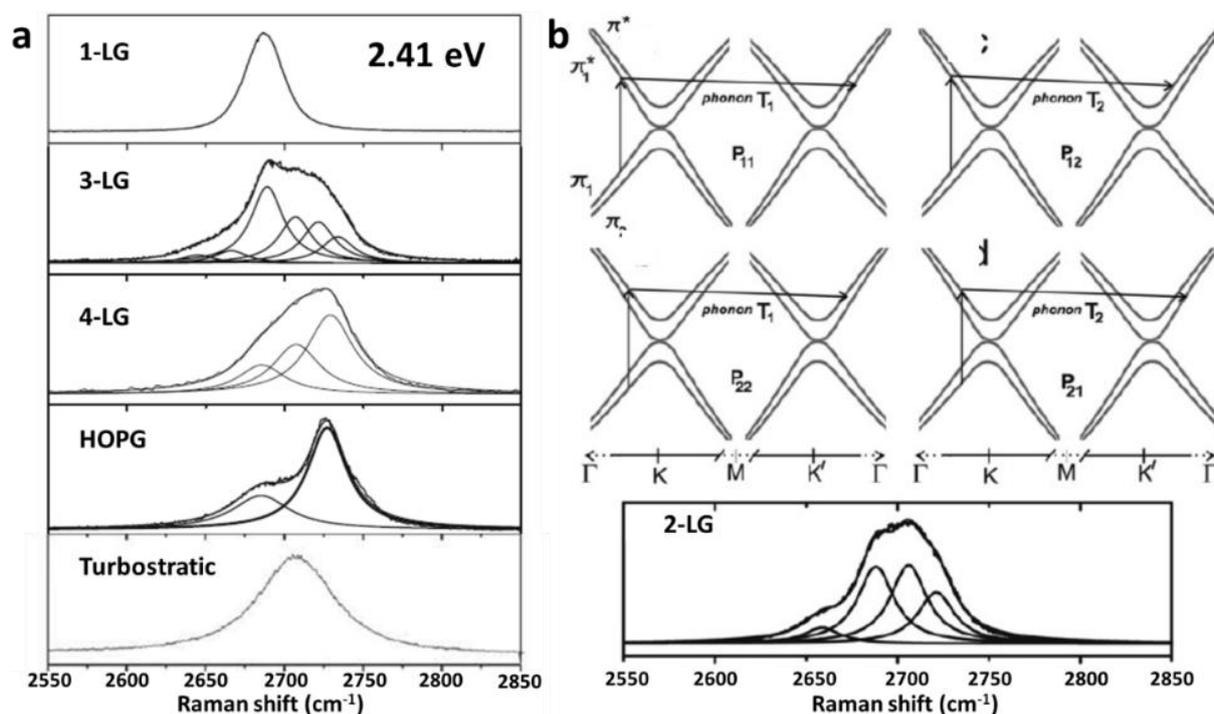


Figure IV- 8 a) Bandes 2D correspondant à 1, 3, 4 couches de graphène, du HOPG et du graphite turbostratique mesurées à 2.41 eV, pour des empilements de type AB (Bernal). b) Schéma expliquant l'origine de la multiplicité de la bande 2D dans une bicouche de graphène empilé AB, et bande 2D d'une bicouche AB mesurée à 2.41 eV. Adapté de la réf.<sup>39</sup>

#### IV.1.4.2 Bandes activées par des défauts

Certaines bandes correspondent à un second ordre mais n'impliquent qu'un seul phonon. Dans ce cas, le second événement de diffusion correspond à une diffusion élastique, c'est-à-dire qui ne change pas l'énergie de l'électron. Seul le moment de l'électron est changé par rétrodiffusion, ce qui lui permet de revenir vers le trou pour recombinaison (conservation).

<sup>n</sup> Dans un empilement AB ou Bernal, chaque couche est décalée par rapport à la précédente de sorte que les atomes A d'une couche soient au-dessus des atomes B de la couche précédente, et les atomes B au-dessus du centre des hexagones sous-jacents. Les atomes A et B sont définies Figure IV- 2a.

L'élément permettant la diffusion élastique correspond, dans la structure du matériau, à une brisure de symétrie par translation qui possède un potentiel  $V(q)$ . Dans la mesure où un défaut de structure permet de rétrodiffuser un électron, les bandes Raman correspondantes sont dites activées par des défauts. Les bandes D et D' sont de ce type. Elles sont absentes dans du graphène sans défaut et permettent de déduire des informations qualitatives et quantitatives sur les défauts présents dans un réseau de type graphitique (voir partie suivante), ainsi que sur leur fonctionnalisation.<sup>40,41</sup> La bande D est issue d'un phénomène de double résonance impliquant la diffusion inter-vallée (K à K') d'un électron par un phonon de type iT0 et d'une diffusion élastique de l'électron par un défaut. Les vibrations associées au phonon impliqué correspondent à la respiration d'un hexagone de carbone (voire Figure IV- 3). La bande D' est associée à un phonon iLO proche du centre de la ZB, et implique une diffusion intra-vallée (vecteur d'onde trop petit pour de l'inter-vallée) et un processus de double résonance.<sup>14</sup>

#### IV.1.4.3 Autres modes

Dans la mesure où les phénomènes de diffusion d'ordres supérieurs à 1 sont relaxés de la règle de conservation du moment, de nombreux modes (dont des combinaisons) peuvent en principe être observés sur les spectres Raman de structures carbonées  $sp^2$ . Des phénomènes de doubles ou triples résonances sont en principe nécessaires pour que l'intensité correspondante soit visible sur les spectres Raman.<sup>16</sup> La Figure IV- 9 expose, à titre d'exemple, des phénomènes de résonance associés à des modes visibles sur le spectre Raman de matériaux graphéniques.

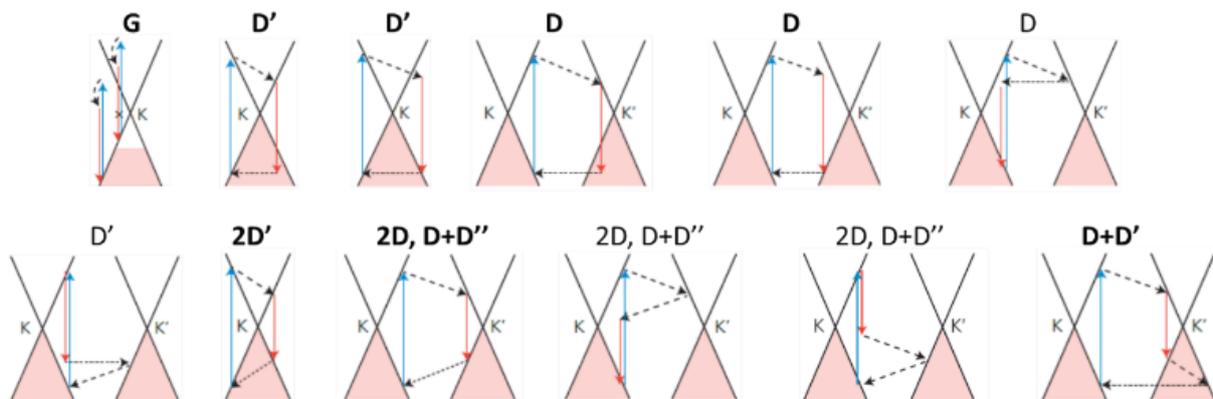


Figure IV- 9 Exemple de modes Raman observables dans le graphène, représentés par la dispersion électronique du graphène (ligne noire), l'absorption (flèche bleu) et l'émission d'un photon (flèche rouge). Les flèches en pointillés non horizontales représentent une émission de phonon, celles horizontales représentent la diffusion élastique de l'électron sur un défaut. Les modes qui ne sont pas en gras ont une faible contribution. Adapté de la réf.<sup>42</sup>

D'autres modes (R, R'...) sont également observés dans des bicouches de graphène possédants un certain angle de rotation. Cela représente d'ailleurs un domaine de recherche très en vogue en ce moment.<sup>43-49</sup>

#### **IV.1.5 Informations sur les défauts et les bords par les bandes activées par les défauts**

##### *IV.1.5.1 Défauts*

Le nombre et la nature des défauts présents dans des matériaux à base de graphène peuvent modifier considérablement les propriétés du matériau.<sup>50</sup> L'analyse qualitative et quantitative des défauts dans ces systèmes est donc cruciale. Ferrari et Robertson ont proposé une classification du désordre des matériaux carbonés en 3 stades, allant du graphite parfait au graphite nanocristallin (1) et au carbone amorphe (3), en passant par le graphite possédant des cristallites nanométriques et une faible densité de carbone amorphe  $sp^3$  (2).<sup>51,52</sup>

Lorsque le nombre de défauts augmente dans un matériau au stade (1), le ratio  $I(D)/I(G)$  augmente, une bande D' apparaît, tous les pics s'élargissent, le pic D+D' apparaît. Proche du stade (2) les pics D' et G sont confondus en un pic large.<sup>42</sup> A l'origine, la loi empirique de Tuinstra et Koenig liait la taille des cristallites au ratio  $I(D)/I(G)$  par une relation de proportionnalité inverse,<sup>53</sup> interprétée en termes de confinement de phonon par les cristallites (longueur de cohérence d'un phonon optique  $\sim 30$  nm).<sup>14</sup> Depuis, cette loi a montré ses limites (valable pour un nombre relativement faible de défauts) et d'autres ont été élaborées selon la densité et le type de défauts (point 0D/ligne 1D), notamment en introduisant des défauts par irradiation dans du graphène ou en graphitisant du carbone amorphe et en quantifiant ces défauts par une méthode autre que du Raman.<sup>54</sup> Ces lois sont aujourd'hui interprétées en termes de longueur de cohérence de l'électron. En effet, seul un électron situé suffisamment proche d'un défaut ( $\sim 3-4$  nm) peut être rétrodiffusé élastiquement. Contrairement au stade (1), lorsque la quantité de défauts augmente dans un matériau au stade (2), le ratio  $I(D)/I(G)$  diminue (recouvrement des zones d'activation de la bande D).<sup>42</sup> Il est important de préciser que le terme intensité pour un pic peut indiquer deux choses différentes dans la littérature. Cela peut correspondre à l'aire sous la courbe du pic, on parle aussi d'intensité intégrée (parfois noté A pour l'aire plutôt que I), tandis que la hauteur du pic est également utilisée à tort.<sup>55</sup>

En 2012 Eckmann et al. ont proposé que l'analyse des ratio  $I(D)/I(G)$  conjointement au ratio  $I(D')/I(G)$  pouvait permettre de distinguer le type de défauts parmi ceux de type  $sp^3$ , les lacunes et les bords de graphite (Figure IV- 10a).<sup>56</sup> En 2017 Cançado et al. ont proposé une analyse permettant de faire la distinction entre des défauts de type points (0D) et lignes (1D), basée sur les rapports d'intensités des bandes D et G et la largeur de la bande G (Figure IV- 10b).<sup>55</sup> Cette dernière se base notamment sur une évolution du rapport  $A(D)/A(G)$  en puissance quatre de l'énergie du laser, ce qui a été invalidé sur les cristallites de petite taille,<sup>57</sup> invalidant une partie de la méthode proposée.

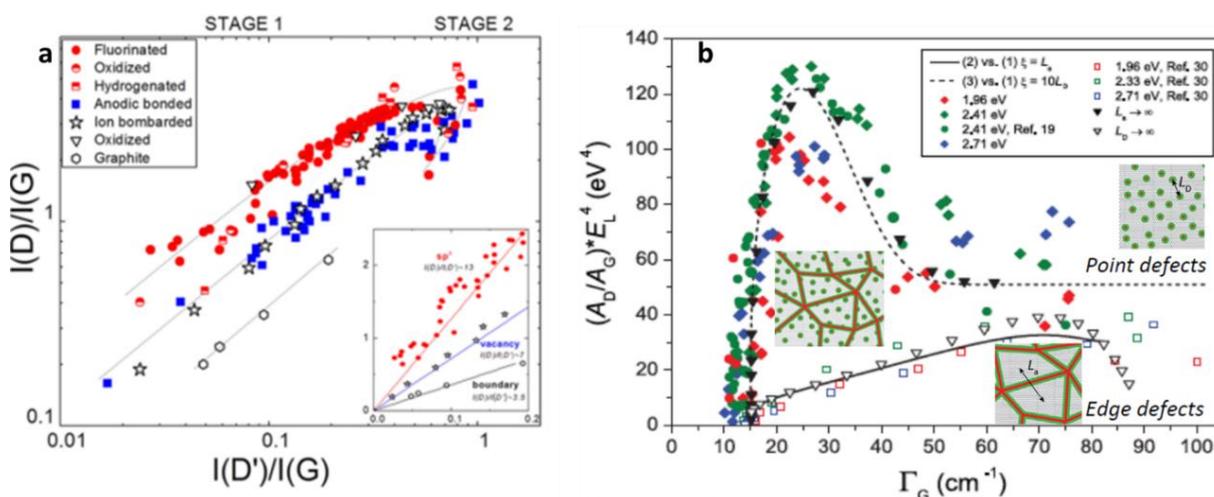


Figure IV- 10 Graphiques permettant l'analyse du type de défauts dans les matériaux à base de graphène. a) D'après Eckmann et al., réf.<sup>56</sup> b) D'après Cançado et al. réf.<sup>55</sup>

Depuis d'autres propositions pour analyser le type de défauts ont été élaborées (par exemple Puech et al.<sup>58</sup>), et ce domaine de recherche semble loin d'être clos.

#### IV.1.5.2 Bords de graphène

Un bord étant un défaut de type 1D, il peut activer les bandes Raman associées.<sup>59,60</sup> Cela a notamment été observé dans du graphène, des nanorubans de graphène et du graphite.<sup>61,62</sup> En raison de sa nature unidimensionnelle, un bord peut transférer un moment à l'électron (le rétrodiffuser) dans la direction perpendiculaire au bord. Cela induit des règles de sélections différentes pour la double résonance de bords zig-zag et armchair, ce qui peut être utilisé pour déterminer expérimentalement l'orientation d'un bord.<sup>63,64</sup> La Figure IV- 11 représente les vecteurs d'ondes associés à des bords zig-zag et armchair dans l'espace réel (a) et réciproque (b). Dans l'espace réciproque, on voit que la paire électron-trou est photoinduite sur un cercle iso-énergie autour des points K et K' et possède un rayon correspondant à l'énergie du laser.

Il est à noter que la ligne iso-énergie est ici représentée par un cercle pour des raisons de simplicité, tandis qu'une forme trigonale serait plus appropriée (effet de déformation trigonale ou « trigonal warping effect » en anglais). On constate alors que contrairement à un bord armchair, un bord zig-zag possède un moment qui ne permet pas de connecter deux cercles iso-énergie inéquivalents et ne permet donc pas de satisfaire aux conditions de double résonance inter-vallée.<sup>59</sup> La condition de DR intra-vallée est quant à elle toujours satisfaite.

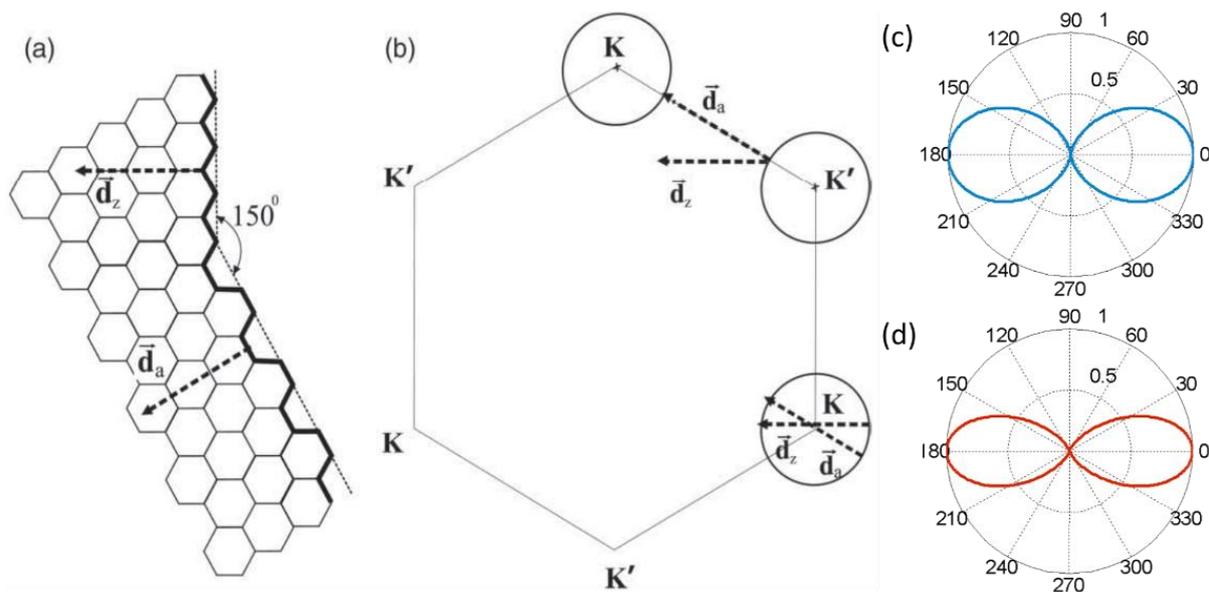


Figure IV- 11 a) Bord de graphène en configuration armchair et zig-zag. b) Première zone de Brillouin du graphène illustrant le mécanisme de double résonance pour des bords zig-zag et armchair. Issue de la réf.<sup>16</sup> c) Tracé polaire de la fonction  $y = \cos^2(\theta)$ . d) Tracé polaire de la fonction  $y = \cos^4(\theta)$ .

Ainsi la bande D est attendue dans le cas d'un bord armchair et absente dans le cas d'un bord zig-zag, tandis que la bande D' est toujours attendue.<sup>62</sup> Enfin, l'intensité de la bande D créée par un bord dépend de la direction entre le bord et la polarisation incidente du laser. Son intensité est maximale lorsque la polarisation est parallèle au bord et nulle lorsqu'elle lui est perpendiculaire, ce qui est induit par une anisotropie d'absorption autour des points K et K'.<sup>16</sup> Cela résulte en une dépendance de type  $I(D) \propto \cos^2(\theta)$  (Figure IV- 11c) pour un laser polarisé linéairement avec  $\theta$  l'angle entre le bord et la polarisation linéaire, et de type  $I(D) \propto \cos^4(\theta)$  (Figure IV- 11d) si un analyseur est ajouté en sortie, parallèlement au polariseur du laser (lumière diffusée). Le ratio  $I(D)_{\min}/I(D)_{\max}$  peut alors être utilisé pour mesurer l'imperfection d'un bord. La bande D' suit les mêmes dépendances en  $\theta$  que la bande D.<sup>42</sup>

#### IV.1.5.3 Plis de graphène

Il a été observé en 2010 par l'équipe d'Eklund que la courbure créée par le repliement d'un feuillet de graphène sur lui-même pouvait induire une bande D, sans pour autant en donner d'explication.<sup>65</sup>

#### IV.1.6 Spectres Raman de nanotubes de carbone aplatis

La spectroscopie Raman résonante est une technique de premier choix pour explorer les propriétés électroniques et structurales du carbone  $sp^2$ . Sans surprise les nanotubes de carbone monoparois et le graphène ont été énormément étudiés par spectroscopie Raman et la littérature compte plusieurs milliers d'articles sur le sujet. Comparativement, les nanotubes de carbone multiparois ont été moins étudiés. Le fait qu'un MWCNT contienne un ensemble de tubes rend son analyse plus difficile et les larges diamètres des MWCNTs excluent généralement la possibilité d'étudier les modes RBMs. Leurs spectres possèdent cependant les mêmes caractéristiques générales que les autres matériaux  $sp^2$  carbonés.<sup>29</sup>

Lorsque des nanotubes sont soumis à une pression extérieure, cela peut les faire s'ovaliser puis s'aplatir. Cela a été observé et étudié à plusieurs reprises sur des fagots (notamment par A. San Miguel), grâce à la spectroscopie Raman. L'effet le plus notable est la disparition des RBM lorsque la structure est effondrée. Tandis qu'une pression appliquée progressivement induit un décalage de la bande G vers les hautes fréquences, l'aplatissement provoque également un déplacement brutal de la bande dans l'autre sens. Un diamant est généralement utilisé pour induire la pression. Ce dernier possédant un pic caractéristique vers  $1350\text{ cm}^{-1}$ , l'évolution de la bande D des NTCs n'est pas accessible. Il a toutefois été observé à plusieurs reprises l'apparition d'un bande D irréversible et incontestablement liée à l'apparition de défauts structurels, induits par la déformation des tubes sous pression.<sup>66-76</sup>

Les premiers spectres de nanotubes de carbone auto effondrés ont été publiés en 2010, par l'équipe du professeur Dai de Stanford, mais identifiés comme des nanorubans de graphène.<sup>77</sup> L'article correspondant expose un protocole permettant d'obtenir des nanorubans de graphène (GNRs) par dézippage (ouverture longitudinale) de MWCNTs. Plus tard Choi et al. ont montré que les MWCNTs étaient extraits les uns des autres plutôt que dézippés, formant

des NTCs aplatis plutôt que des nanorubans.<sup>78</sup> C'est le protocole qui a été utilisé dans ces travaux de thèse pour obtenir les NTCs aplatis.

Dans l'article de 2010, les auteurs utilisent le rapport d'intensité des bandes D et G ( $I(D)/I(G) \sim 0,5$ , voir Figure IV- 12c) comme un argument permettant d'affirmer que les rubans possèdent des bords de très bonne qualité. Collaborant avec l'équipe de Kazu Suenaga de l'AIST au Japon, l'équipe de Stanford a publié une étude Raman plus approfondie de ces mêmes objets en 2011, toujours identifiés comme des nanorubans. Ils observent alors un fort contraste sur les bords de certains objets en microscopie électronique à transmission, qu'ils expliquent être un repliement des bords de graphène. Dans cette étude les auteurs déterminent qu'environ 70 % des objets sont des rubans possédant deux couches de graphène (très probablement des nanotubes aplatis) pour environ 6 % de monocouches. Ils cherchent alors à mesurer des monocouches sans exclure le fait qu'il puisse s'agir de bicouches. Des mesures en lumière polarisée révèlent que l'intensité de la bande D dépend de l'orientation entre l'axe des objets et la polarisation du laser, comme illustré sur la Figure IV- 12a. Les auteurs proposent alors que le rapport d'intensité D/G du spectre mesuré en configuration parallèle est associé à l'orientation du bord (0 pour un bord zig-zag, maximal pour un bord armchair, avec une variation continue entre les deux), et que le rapport des bandes D mesurées en configurations parallèle et orthogonale indique la rugosité des bords. Cela est illustré sur la Figure IV- 12b.

A notre connaissance, et bien que les objets aient été confondus avec des GNRs, ces deux occurrences de spectres Raman de NTCs aplatis spontanément étaient les seules présentes dans la littérature avant l'étude qui suit. Dans celle-ci, nous allons montrer que dans le cas des nanotubes aplatis la bande D est une conséquence de la topologie des tubes. Cela lève l'incohérence des études de Dai et Kazu, qui présentaient des objets aux bords très propres malgré une bande D très intense. Cette incohérence provenait de l'hypothèse erronée qui considérait des rubans tandis qu'il s'agissait de tubes aplatis.

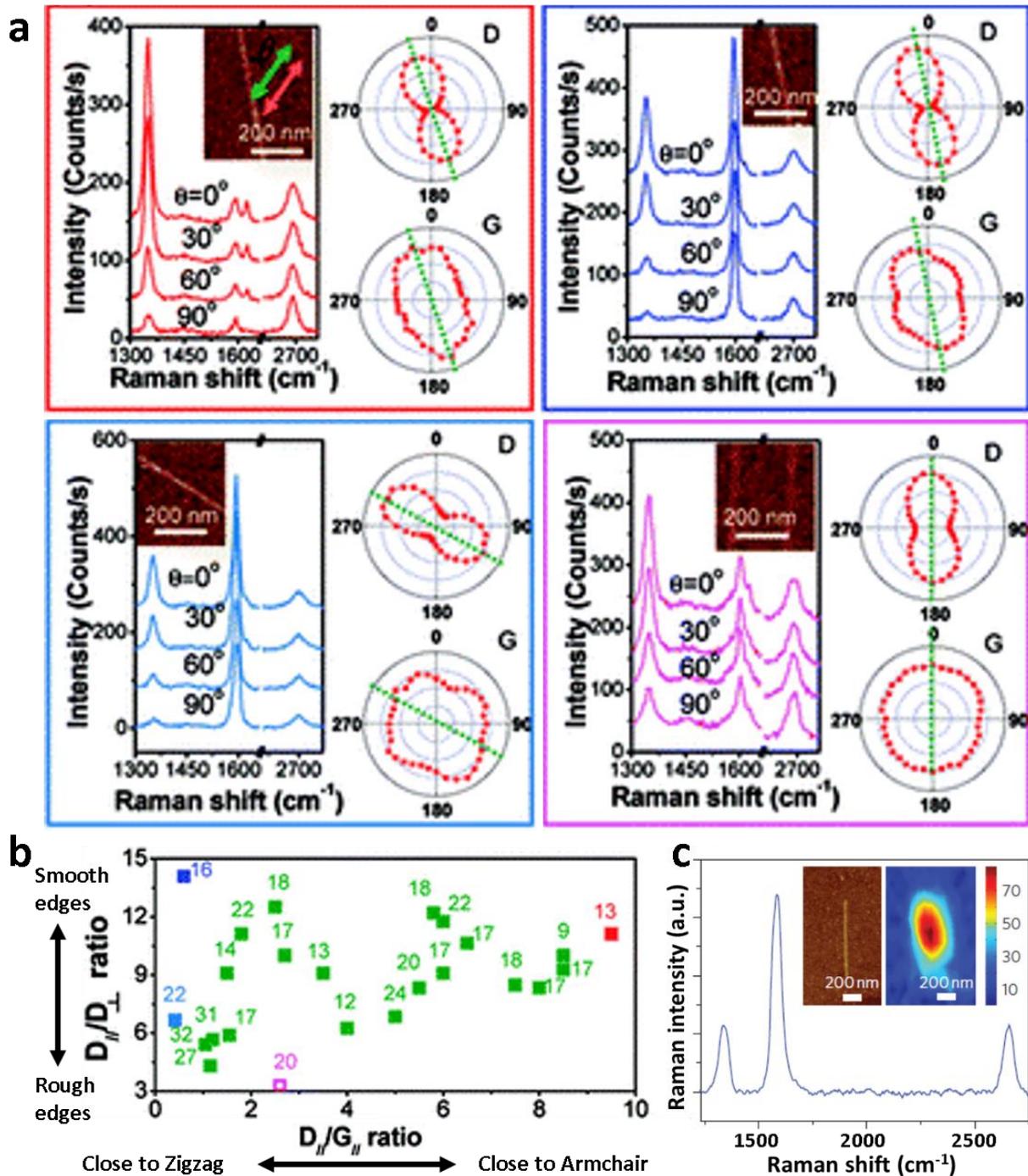


Figure IV- 12 a) Spectres de nanotubes de carbone aplatis, identifiés comme des nanorubans. b) Analyse des rapports des bandes D parallèle sur D orthogonale, et D parallèle sur G parallèle. Les termes « parallèle » et « orthogonale » indiquent l'orientation entre l'objet et la polarisation du laser. D'après la réf.<sup>79</sup> c) Spectre d'un nanotube de carbone aplati identifié comme un nanoruban bi-parois. D'après la réf.<sup>77</sup>

## IV.2 Méthodes Expérimentales

La suite de ce chapitre est consacrée à la caractérisation de nanotubes de carbone aplatis (FT pour Flattened Tube) par spectroscopie Raman. Un couplage entre la microscopie à force atomique (AFM) et des cartographies Raman a permis d'attribuer des spectres Raman à des objets isolés, déposés sur un substrat. Deux types d'objets, des nanotubes de carbone multi parois (MWCNTs) abrégés par la suite CTs (pour cylindrical tubes) et des FTs ont été comparés. Une partie des expériences a été réalisée au centre de recherche Paul Pascal (CRPP), une autre à l'institut des matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN). J'ai ainsi eu la chance et le plaisir de travailler deux semaines à l'IMN dans l'équipe Physique des Matériaux et Nanostructures (PMN) que je remercie chaudement pour leur accueil, leur sympathie et leur générosité. Des simulations de spectres Raman seront également présentées car elles permettent de soutenir les conclusions apportées par l'étude expérimentale. Elles ont été obtenues par Anthony Impellizzeri, Dmitry Rybkovskiy et Christopher Ewels grâce à des calculs de théorie fonctionnelle de densité (DFT) et l'approximation de Placzek. La méthode d'obtention ne sera que très brièvement exposée et non discutée en détail car cela s'éloigne de mon domaine de compétence. Les résultats expérimentaux et théoriques montrent que les cavités des FTs peuvent provoquer l'apparition d'une bande D étonnamment intense, sans aucun lien avec la présence de défauts structuraux dans le matériau. Cette étude a été soumise pour publication dans la revue *ACS Nano* et est disponible en Annexe IV- 5.

### IV.2.1 Microscopie à force atomique (AFM)

Malgré son nom, la microscopie à force atomique n'est pas une technique de microscopie à proprement parler comme l'est la microscopie optique ou électronique. Il peut alors lui être préféré l'appellation d'imagerie par champ proche. Il s'agit d'une technique qui permet de remonter localement à des grandeurs physiques (force, courant, capacité...), par la mesure d'une interaction. La mesure point par point d'une grandeur permet alors la construction d'une image par pixels, ce qui lui vaut son nom de microscopie. Il est notamment possible d'obtenir des images topographiques de la surface d'un échantillon.

#### *IV.2.1.1 Appareillage*

Outre tous les appareillages électroniques qui permettent le contrôle des éléments, l'informatique nécessaire à l'acquisition des données et les éléments externes permettant la stabilité du système (enceinte anti vibrations, table sur coussin d'air, etc...), un AFM est composé de trois parties principales.

La première partie correspond au support de l'échantillon. Ce support est constitué de pièces piézoélectriques montées sur des axes micrométriques, permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions de l'espace avec une grande précision (sub-nanométrique).

La seconde partie correspond à la « partie pointe », constituée de plusieurs éléments. Premièrement la pointe. C'est l'extrémité de celle-ci qui entre en interaction avec la surface (l'atome ou les quelques atomes situés à l'extrémité de la pointe). Elle se situe à l'extrémité d'un second élément, le levier (ou cantilever en anglais). Les images d'un levier et d'une pointe, obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB), sont par exemple visibles sur la Figure IV- 13. Enfin la partie laser-photodiode. C'est le couplage de ces deux éléments qui permet de retranscrire une interaction entre la pointe et la surface, en signal électrique. Pour ce faire, le faisceau d'une diode laser est placé sur l'extrémité du levier, approximativement au-dessus de la pointe, de sorte que la réflexion du faisceau sur le levier atteigne le centre d'une matrice de photodiodes. Cela nécessite un réglage préalable à la mesure. Lorsque le levier subit, par exemple, une déflexion induite par une interaction pointe-échantillon, la réflexion du faisceau est déviée et se déplace sur la matrice. Cela se traduit par un changement de signal électrique généré par les photodiodes. En pratique, dû au fait que l'extrémité de la pointe peut s'émousser durant la mesure, le système pointe-levier-support de levier (ensemble généralement appelé simplement « pointe ») nécessite d'être changé régulièrement (consommable). La qualité de la pointe a en effet un impact direct sur la qualité de l'image produite par la mesure.

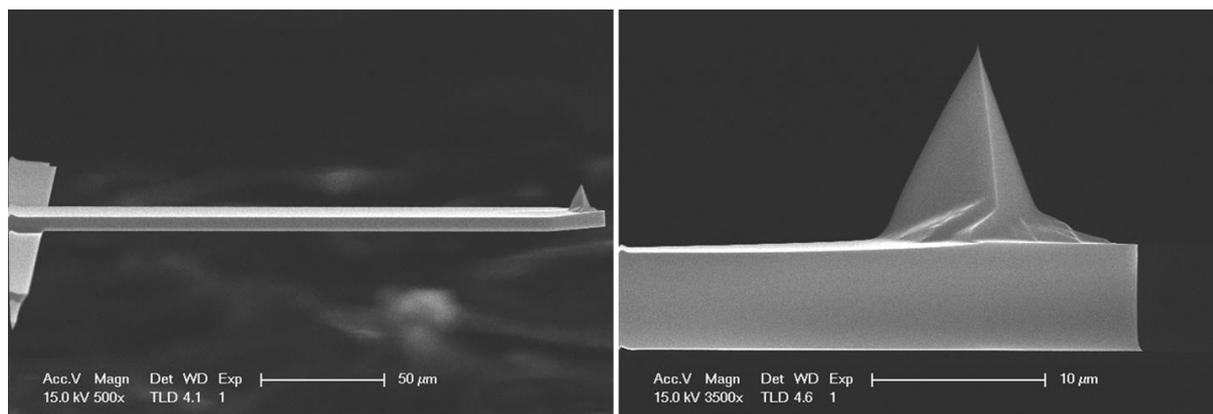


Figure IV- 13 Images d'un levier (gauche) et de la pointe (droite) prises au microscope électronique à balayage. D'après la réf.<sup>80</sup>

La troisième partie de l'AFM est constituée d'un élément qui permet une rétroaction entre la déflexion du levier et la partie piézoélectrique qui gère la hauteur de l'échantillon. Il peut s'agir d'un régulateur PID (pour proportionnel, intégral, dérivé) mais généralement la partie dérivée n'est pas employée (prise en compte de la mesure présente, des mesures passées, mais pas de tentative de prédiction de la mesure future). En mode contact, par exemple, il est généralement choisi de scanner la surface en gardant une déflexion constante. Lorsque la pointe ressent un changement de topologie de la surface, la déflexion du levier va changer. Le système de rétroaction va alors immédiatement permettre de contracter ou dilater la pièce piézoélectrique de l'axe z, ayant pour conséquence de rapprocher ou d'éloigner la surface de la pointe, afin de revenir sur la valeur consigne de déflexion. Une image de la topographie est alors obtenue en reportant, en tout point du scan, la valeur de la distance de contraction/dilatation nécessaire à garder une déflexion constante.

Il existe de très nombreux modes de mesures possibles en AFM, correspondant à différents modes de fonctionnements. Nous n'aborderons ici que le mode tapping car c'est le seul qui a été utilisé dans cette étude. La Figure IV- 14 est un schéma d'AFM fonctionnant en mode tapping.

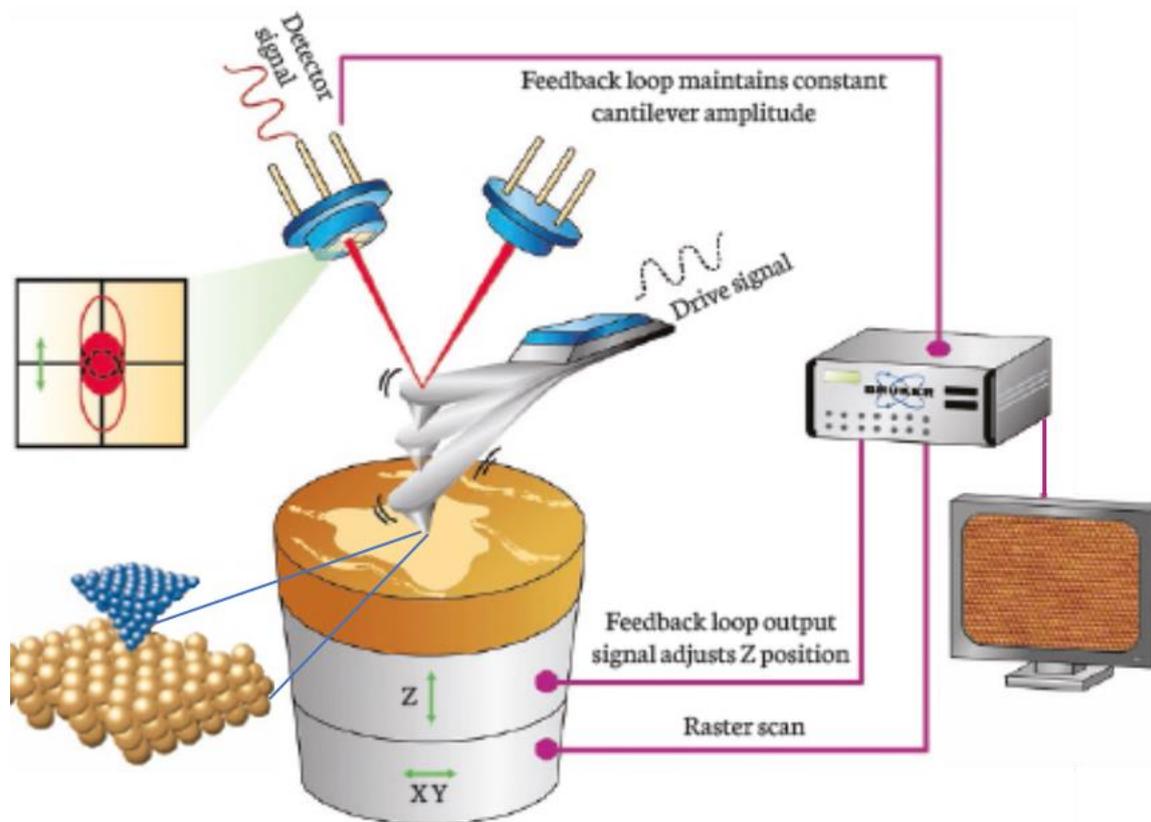


Figure IV- 14 Schéma d'un AFM fonctionnant en mode tapping. Adapté d'après la réf.<sup>81</sup>

#### IV.2.1.2 Fonctionnement en mode Tapping

Le tapping est un mode pour lequel il n'y a qu'un contact intermittent entre la pointe et la surface de l'échantillon, ce qui a pour avantage de ménager la pointe. Durant l'acquisition, le levier est excité à une fréquence d'oscillation proche de sa fréquence de résonance (mesurée préalablement à la mesure), permettant d'éviter un contact continu durant les déplacements de la pointe sur la surface. La boucle de rétroaction permet de garder l'amplitude d'oscillation constante. La distance de contraction/dilatation nécessaire à la pièce piézoélectrique pour garder l'amplitude d'oscillation constante permet de reconstruire une image topologique de la surface (image de hauteur). Comme pour les autres modes, il est possible de reconstruire des images à partir d'autres données. Une image dite « d'erreur » correspond par exemple au signal électrique que le contrôleur injecte dans la pièce piézoélectrique de l'axe z afin de maintenir la consigne (ici amplitude d'oscillation constante). En mode tapping il est également possible de générer une image de phase. Elle correspond au déphasage entre le signal (oscillant) d'excitation et le signal (oscillant) mesuré par l'intermédiaire des photodiodes. Elle peut permettre d'obtenir des informations sur des différences de composition chimique ou de dureté (composites, matériaux multiphasiques, etc...).

## IV.2.2 Spectroscopie Raman

### IV.2.2.1 Spectromètre micro Raman

En spectroscopie Raman il est possible de réaliser des mesures sur des liquides, des gaz et des solides. Depuis la découverte de l'effet Raman, les avancées techniques ont permis une nette amélioration des spectromètres. De nos jours les spectromètres Raman utilisent des lasers comme sources monochromatiques. Il n'est pas rare qu'ils soient équipés de plusieurs lasers afin de pouvoir faire des mesures successives à différentes longueurs d'ondes, et certains possèdent des sources lasers continues, ce qui est particulièrement intéressant pour réaliser des études de résonances. La Figure IV- 15 est un schéma de spectromètre micro-Raman (ou microscope Raman confocal), i.e. un objectif est placé entre le faisceau laser et l'échantillon afin de focaliser la mesure sur une aire de quelques micromètres carrés. Tous les résultats présentés dans ce manuscrit de thèse ont été obtenus à l'aide de spectromètres micro-Raman permettant l'acquisition de la diffusion Raman Stokes.

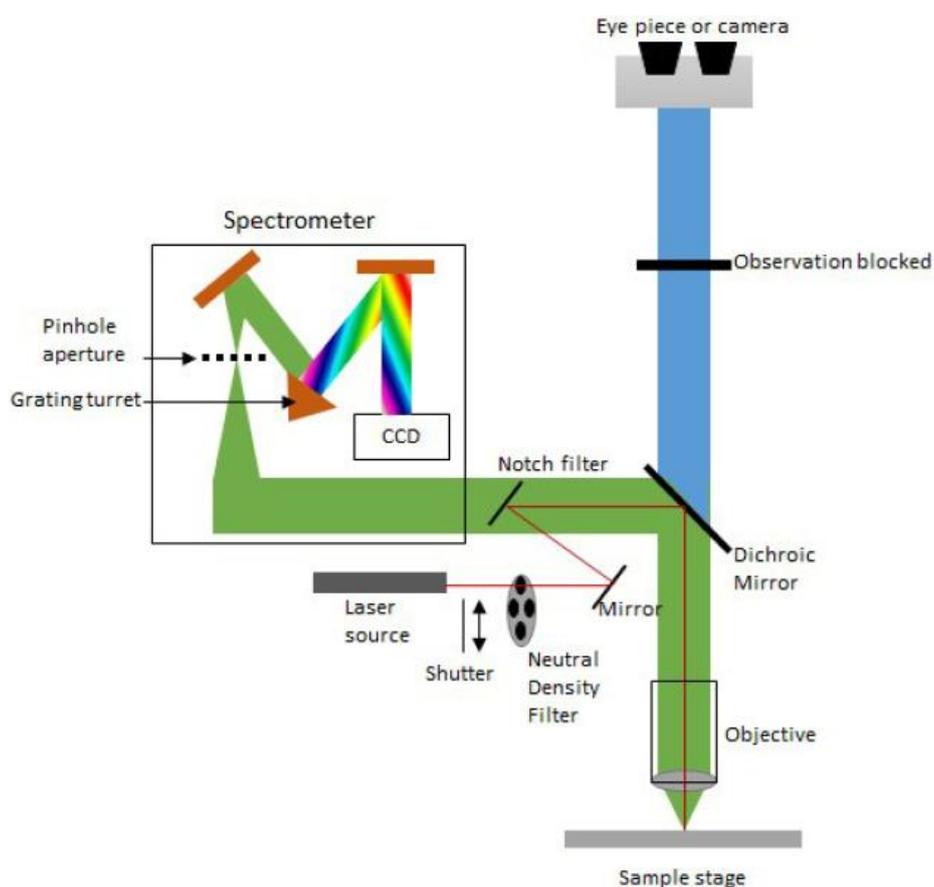


Figure IV- 15 Schéma d'un spectromètre micro-Raman, d'après la réf.<sup>21</sup>

Après passage par différents filtres, miroirs et l'objectif, le faisceau laser atteint l'échantillon. Par diffusion Raman l'échantillon « émet » alors une lumière qui est envoyée sur un réseau

pour décomposition spectrale avant d'atteindre le détecteur, une caméra CCD dans la très grande majorité des cas. Une caméra optique ou des oculaires sont également présents sur le spectromètre afin de réaliser le focus sur les échantillons solides (avant la mesure).

#### *IV.2.2.2 Cartographie Raman*

La très grande majorité des spectromètres micro-Raman est équipée d'un plateau permettant de déplacer l'échantillon dans un plan horizontal. Contrôlés par des moteurs pas-à-pas actionnant des vis micrométriques, ces plateaux permettent généralement un déplacement d'un pas minimal de 0,1  $\mu\text{m}$ . Il existe également des plateaux de technologie piézoélectrique (montés sur les plateaux micrométriques) qui permettent des pas de déplacements de l'ordre du nanomètre. La troisième direction nécessaire pour focaliser le laser sur la zone à mesurer, est généralement gérée par une crémaillère, contrôlée ou non électroniquement.

Grâce à cette mécanique qui permet de déplacer un échantillon, il est possible d'enregistrer des cartographies. Le principe consiste à enregistrer un ensemble de spectres, en différents points d'un échantillon et selon un maillage prédéfini. L'acquisition des spectres à lieu successivement, un spectre après l'autre, tandis que le plateau se déplace d'un point à l'autre de l'échantillon entre deux acquisitions. Cela permet d'automatiser la prise de spectre, ainsi que de sonder spatialement un échantillon (localisation de différentes phases / compositions dans une structure 3D). Cette méthode est souvent employée pour l'analyse statistique de spectres (acquisition automatisée de plusieurs milliers de spectres en quelques heures).<sup>41</sup> L'ensemble des spectres enregistrés se présente sous forme d'une matrice composée de pixels, chaque pixel correspondant à un spectre Raman. En choisissant d'attribuer aux pixels l'une des caractéristiques des spectres il est possible de générer une carte.

La Figure IV- 16a représente l'exemple d'une telle cartographie, correspondant à la mesure d'un morceau de HOPG dont l'image optique est visible sur la Figure IV- 16b (microscope optique, objectif x100). Chaque pixel de la Figure IV- 16a correspond à un spectre et l'intensité de la couleur rouge des pixels est proportionnelle à l'intensité intégrée entre  $\sim 1480 \text{ cm}^{-1}$  et  $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$  du spectre correspondant (bande G). Les Figure IV- 16 c et d montrent respectivement un spectre sélectionné (curseur sur la cartographie) et l'ensemble des spectres superposés.

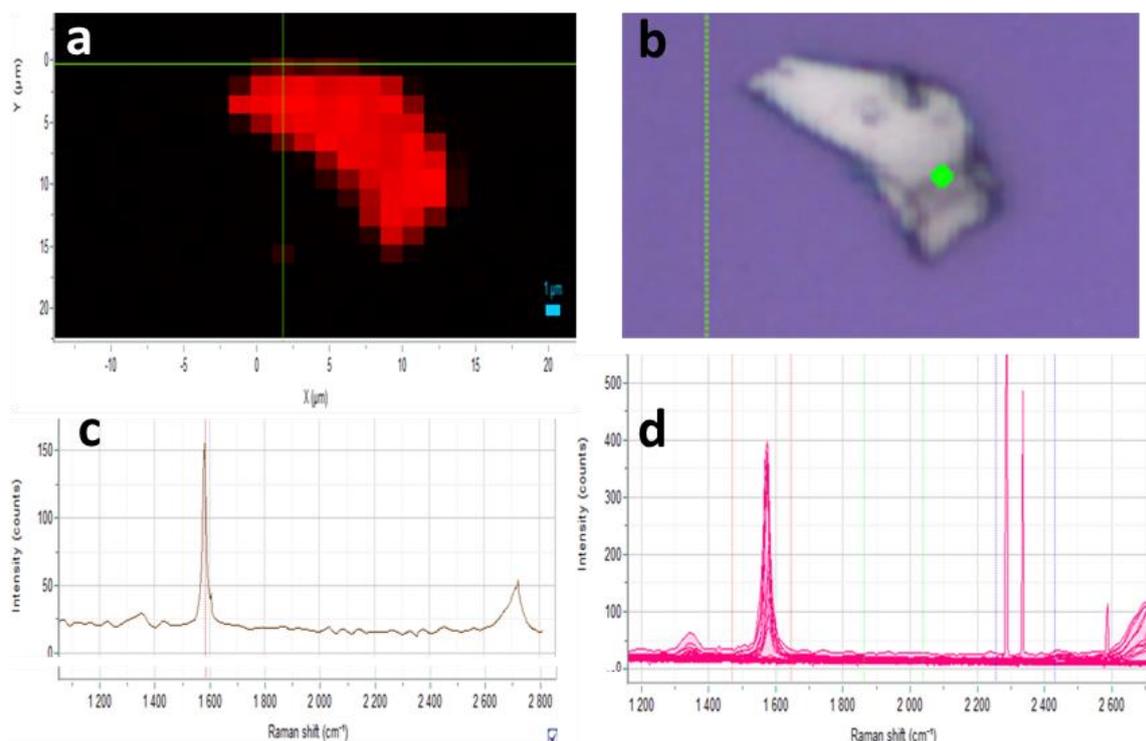


Figure IV- 16 a) Cartographie Raman d'un morceau de HOPG. A chaque pixel correspond un spectre. L'intensité rouge d'un pixel est proportionnelle à l'intensité intégrée du spectre, entre 1480  $\text{cm}^{-1}$  et 1650  $\text{cm}^{-1}$  (bande G). b) image optique. c) Spectre enregistré sur la position du curseur sur la figure a. d) Superposition des spectres de la cartographie. (532 nm).

Les résultats présentés par la suite ont été mesurés à l'aide de deux spectromètres différents. Un appareil XploRa d'Horiba (disponible au CRPP) a permis l'acquisition de tous les spectres à 532 nm, 633 nm et 786 nm. Un appareil InVia de Renishaw (disponible à l'IMN) a permis l'acquisition de tous les spectres à 458 nm, 488 nm, 514 nm et 638 nm.

### IV.2.3 Corrélation AFM-Raman

Une solution contenant des nanotubes multi parois (MerCorporation) oxydés thermiquement (5 mg), de l'eau (15 ml) et du cholate de sodium (1 % w/v) a été diluée (1 pour 4 en volume) puis déposée (drop casting) sur une surface après sonication (1h, 25 %, voir chapitre précédant) et centrifugation (3 fois 20 minutes à 5 kg, 10 kg puis 15 kg). La surface, environ 1  $\text{cm}^2$  d'un wafer de silicium (111) possédant une couche d'oxyde de 300 nm, a été lavée préalablement au dépôt (sonication dans des bains successifs d'eau savonneuse, eau distillée, acétone, éthanol, eau distillée. Séchage sous flux d'azote filtré). Après dépôt, la surface a été rincée à l'eau distillée. La Figure IV- 17 montre deux images d'une même zone du dépôt. La Figure IV- 17a a été obtenue à l'aide de la caméra optique de l'AFM. Grâce au fait que la zone d'intérêt soit reconnaissable (dépôt très imparfait), à un relevé de ses coordonnées (plateaux

micrométriques) ainsi qu'à une prise de repère sur le wafer, la même zone a pu être retrouvée sur le spectromètre Raman, bien que ces deux machines ne soient pas couplées (ni même dans la même pièce). La Figure IV- 17b montre la même zone que sur l'image a, prise avec la caméra du spectromètre Raman à travers un objectif x100 de microscope.

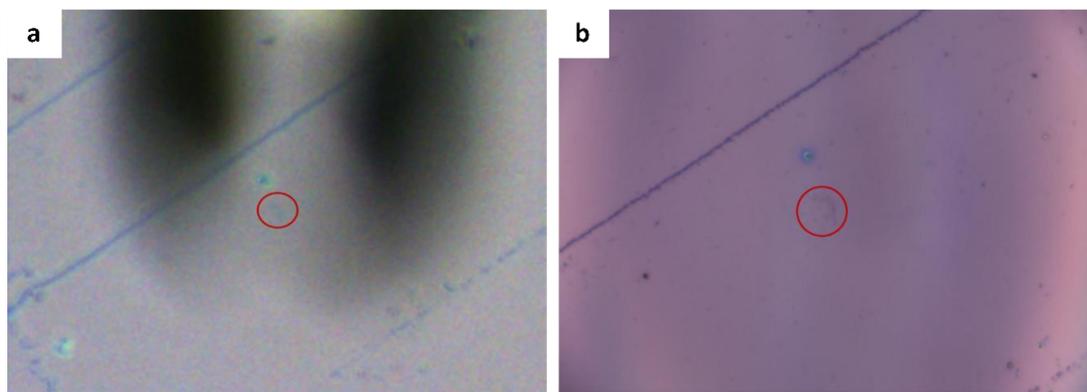


Figure IV- 17 Images optiques de la surface montrant la même zone d'intérêt. a) Image prise à la caméra de l'AFM. b) Image prise à la caméra du spectromètre Raman, à travers un objectif x100.

La zone d'intérêt a donc été mesurée à l'aide des deux appareils. La Figure IV- 18a présente une image AFM de hauteur de la zone. On peut y voir des objets présentant un haut facteur de forme, des nanotubes de carbones cylindriques et aplatis. La Figure IV- 18b représente la cartographie Raman de la même zone. Cette cartographie est basée sur l'intensité intégrée de la bande G et a été effectuée avec un pas de 0,4  $\mu\text{m}$  dans les deux directions.

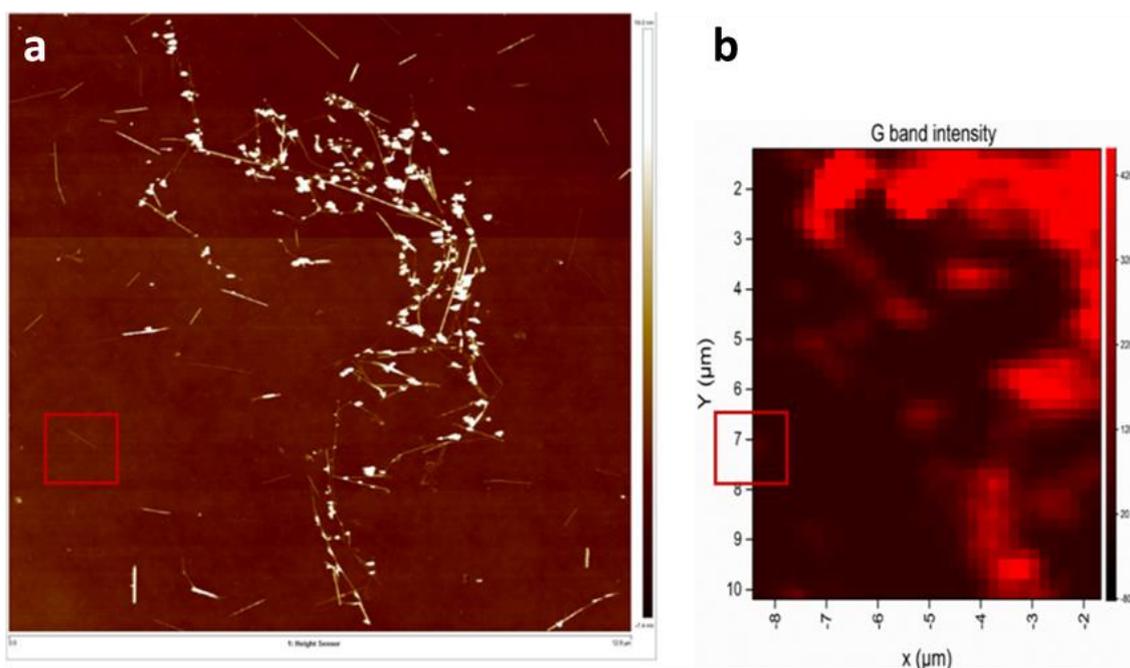


Figure IV- 18 a) Image AFM de hauteur de la zone d'intérêt. b) Cartographie Raman de la zone d'intérêt basée sur la bande G (mesure à 532 nm).

Les deux images de la Figure IV- 18 semblent remarquablement bien se superposer. La Figure IV- 19 présente la superposition de deux images (AFM et cartographie Raman) et permet d'affirmer que la corrélation entre les deux techniques rend possible l'attribution d'un spectre Raman à chaque objet unique de manière non ambiguë, à condition qu'il soit suffisamment isolé. Le diamètre de la tache laser sur le substrat, lorsque la focalisation est correctement réalisée, est d'environ 1  $\mu\text{m}$ . Il est alors rigoureux de considérer qu'un objet est suffisamment isolé si, en tout point de celui-ci, aucun objet ne se trouve dans un rayon de 1  $\mu\text{m}$ . En pratique le profil de puissance d'un point laser étant Gaussien, l'essentiel de sa puissance se concentre au centre de la tâche. Il devient alors raisonnable de considérer qu'un objet est suffisamment isolé pour l'acquisition de son spectre même lorsqu'un autre objet se trouve à une distance de l'ordre de 500 nm (et à condition que les effets de résonance soient similaires).

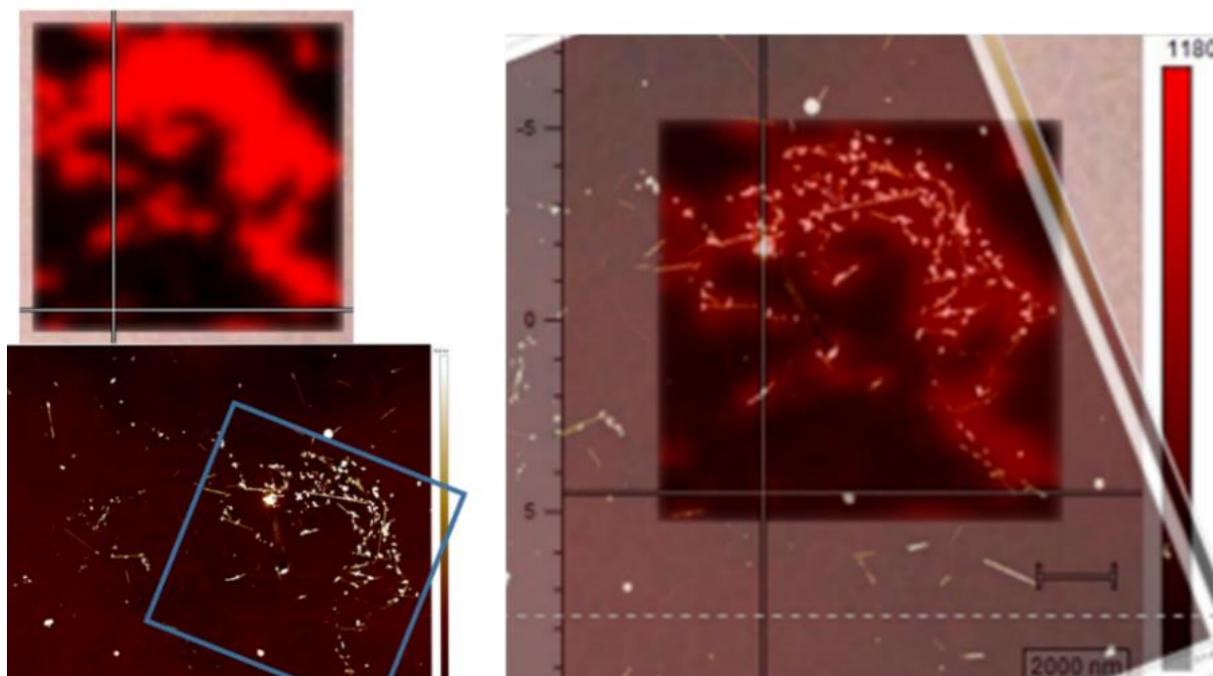


Figure IV- 19 Superposition (à droite) d'une image AFM de hauteur (en bas à gauche) et d'une cartographie Raman (en haut à gauche, mesurée à 514 nm) de la zone d'intérêt.

Expérimentalement les spectres n'ont été attribués qu'après un rétrécissement progressif de la zone de mesure autour d'un objet d'intérêt. La Figure IV- 20 est l'exemple d'une mesure resserrée autour d'un tel objet. Celui-ci est également visible dans le carré rouge de la Figure IV- 18. L'intérêt de resserrer la zone de mesure est de pouvoir réduire la taille des pixels et donc de gagner en résolution (vrai pour les deux appareils) tout en évitant les phénomènes de dérive du substrat (lorsqu'une mesure est trop longue). La cartographie Raman de la Figure IV- 20 a par exemple été réalisée avec un pas de 0,1  $\mu\text{m}$  dans les deux directions.

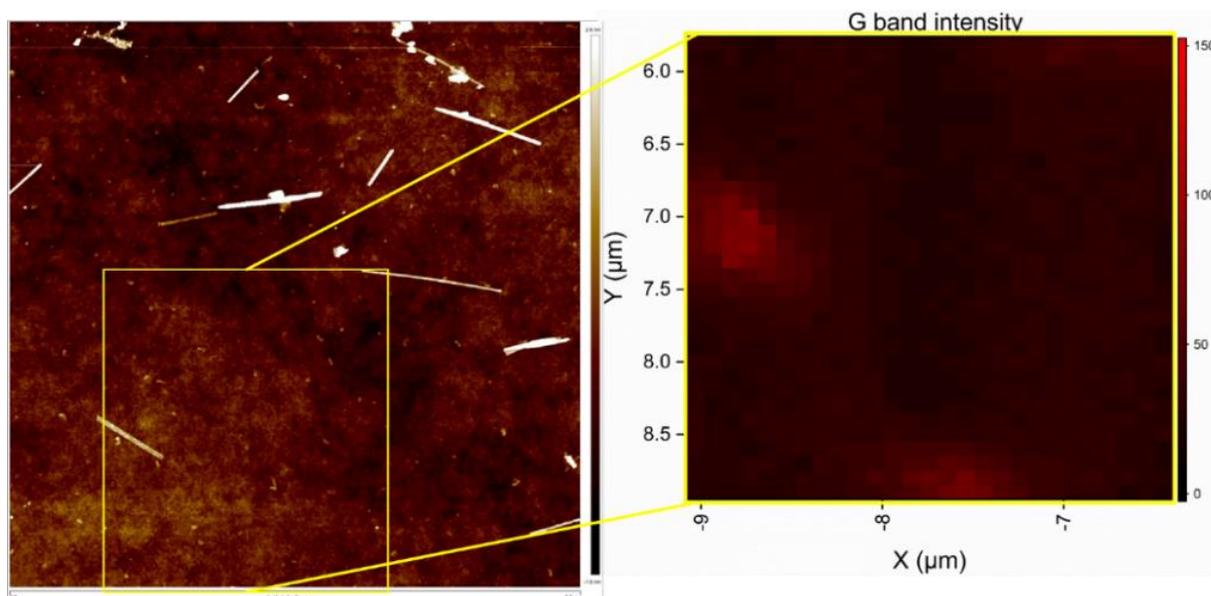


Figure IV- 20 Exemple de resserrement de la zone de mesure sur un objet. Image AFM en hauteur (gauche) et cartographie Raman (droite) mesurée avec un pas de  $0,1 \mu\text{m}$  dans les deux directions (basée sur la bande G, mesure à  $532 \text{ nm}$ ).

#### IV.2.4 Mesures polarisées

Des mesures ont été réalisées afin d'observer l'influence de la polarisation du laser sur le spectre des différents objets. Pour ce faire, la direction de polarisation rectiligne du laser a été maintenue constante tandis que les objets ont subi une rotation. Cela a été rendu possible grâce à l'utilisation d'un plateau tournant, confectionné dans l'atelier mécanique du CRPP. Ce plateau, visible sur la Figure IV- 21, a été conçu pour s'adapter parfaitement au spectromètre par Philippe Barboteau, avec l'aide de Lionel Buisson, et réalisé par Emmanuel Texier. Ils sont chaleureusement remerciés pour leur aide, indispensable à ces mesures.



Figure IV- 21 Photographies du plateau tournant a) Avec les 36 (+1) cartographies mesurées. b) En condition de mesure. c) Schéma du champ électrique associé à de la lumière polarisée linéairement. Adapté de la réf.<sup>82</sup>

Pour chacune des 36 (+1) mesures réalisées (tous les 10°), l'attribution d'un spectre à un objet a été rendu possible grâce à l'acquisition de cartographies.

### IV.3 Résultats Expérimentaux

#### IV.3.1 Comparaison des spectres FTs / CTs

Une goutte de solution de nanotubes de carbone ouverts par oxydation thermique et soniqués dans de l'eau et du surfactant a été déposée sur un wafer de silicium possédant une couche d'oxyde de 300 nm (voir les détails dans la partie *Méthodes expérimentales*). Comme vu dans le chapitre précédant, cette solution contient des nanotubes de carbone multi-parois cylindriques, et des nanotubes aplatis (ayant un plus faible nombre de parois). Six objets présentant un haut facteur de forme sont visibles sur l'image AFM de hauteur (Figure IV- 22a).

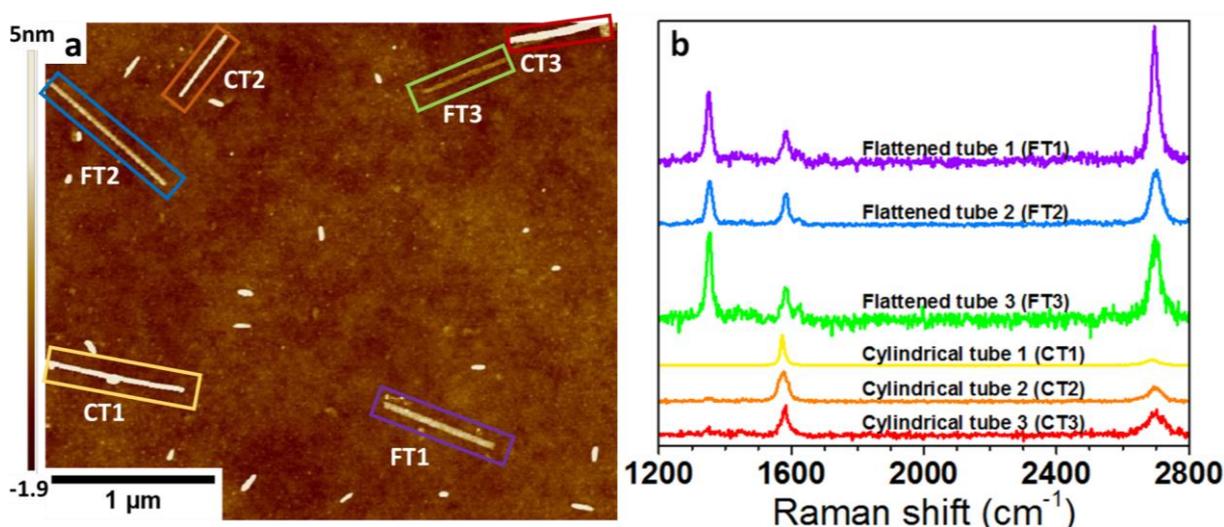


Figure IV- 22 Image AFM de hauteur montrant 3 nanotubes aplatis (FTs) et 3 nanotubes cylindriques (CTs). b) Spectres Raman des différents objets (mesuré à 514 nm). Direction de polarisation incidente parallèle à l'objet FT1 (violet) durant la mesure.

Il est possible de classer ces six objets en deux familles distinctes, en fonction de leur hauteur. La famille d'objet « FT » possède une hauteur inférieure à 3 nm tandis que la famille « CT » possède une hauteur supérieure à 5,5 nm, comme reporté dans le Tableau IV- 1.

	$H$ (nm)	$W/H$	$FWHM$ (D)	$FWHM$ (G)	$FWHM$ (2D)	$A(D)/A(G)$	$A(2D)/A(G)$
Flattened tube 1 (FT1)	2.7	20	17.1	18,5	26.1	2.2	5.9
Flattened tube 2 (FT2)	2.9	16	18.8	17.4	35.6	1.5	3.6
Flattened tube 3 (FT3)	1.5	34	17.7	17.4	34.8	2.8	4.9
Cylindrical tube 1 (CT1)	8.5	5	-	13.4	48.8	-	0.6
Cylindrical tube 2 (CT2)	5.8	7	30.2	29.9	45.9	0.1	0.7
Cylindrical tube 3 (CT3)	17.7	3	112.9*	22.1	60.1	0.5*	2.2

Tableau IV- 1 Valeurs regroupant des caractéristiques géométriques et des spectres Raman des six objets étudiés.

Pour chaque objet, la valeur de hauteur reportée correspond à la valeur moyenne calculée sur six profils en coupe issus de l'image AFM Figure IV- 22a. Le ratio de la largeur apparente sur la hauteur  $W/H$  des objets est également reporté dans le Tableau IV- 1 et permet de discriminer entre les deux familles d'objets ( $W/H(FT) > 15$ ),  $W/H(CT) < 7$ ). Il est nécessaire de noter que la largeur est ici uniquement apparente car elle correspond à la largeur de l'objet convoluée par la largeur de la pointe qui a servi à l'obtention de l'image AFM. Si les valeurs seules doivent être appréhendées avec prudence, les comparer est rigoureux dans la mesure où les six objets ont été mesurés dans des conditions strictement identiques, avec la même pointe et au même moment. Les objets FT sont alors identifiés comme des nanotubes aplatis tandis que les CT sont identifiés comme des nanotubes cylindriques. Une image AFM mieux résolue de l'objet FT1 (Figure IV- 23) permet de confirmer le caractère aplati de l'objet.

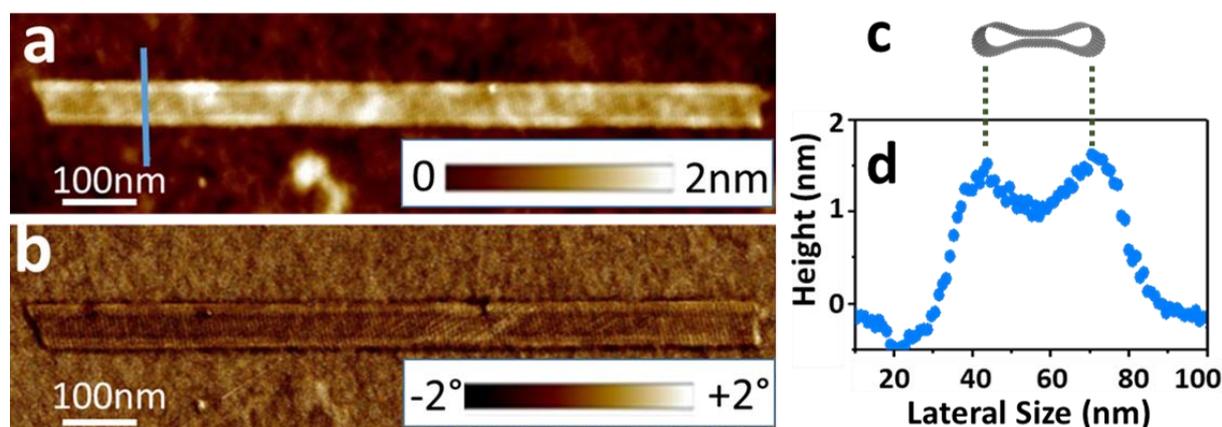


Figure IV- 23 Images AFM de l'objet FT1. a) Hauteur. b) Phase. c) schéma en coupe du nanotube aplati. d) Profil de la coupe visible sur l'image de hauteur (ligne bleu).

Le profil de hauteur visible sur la Figure IV- 23d laisse notamment apparaître la présence des cavités longitudinales inhérentes aux tubes aplatis. Ces cavités sont d'ailleurs visibles sur les images AFM. Le repliement du plan de graphène (cavité) change localement la dureté de l'objet ce qui induit un fort contraste sur l'image de phase.

La Figure IV- 22b qui montre les spectres Raman des six objets présents sur l'image AFM (Figure IV- 22a) permet alors de comparer directement les spectres Raman de nanotubes aplatis (FTs) et cylindriques (CTs). Ces spectres ont été mesurés à 514 nm, en gardant la polarisation incidente du laser parallèle à l'objet FT1 (en violet sur la Figure IV- 22). Quatre bandes, D ( $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ), G ( $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ ), D' ( $\sim 1615 \text{ cm}^{-1}$ ) et 2D ( $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ ) sont imputables au carbone. L'attribution de bande D au pic situé vers  $1350 \text{ cm}^{-1}$  sera justifiée plus tard. La bande située vers  $1450 \text{ cm}^{-1}$  déjà présente sur le substrat sans dépôt (Figure IV- 24), est

attribuée au silicium (3-TO).<sup>83</sup> La Figure IV- 24 permet également d’appréhender la différence d’intensité entre les signaux des objets et du substrat.

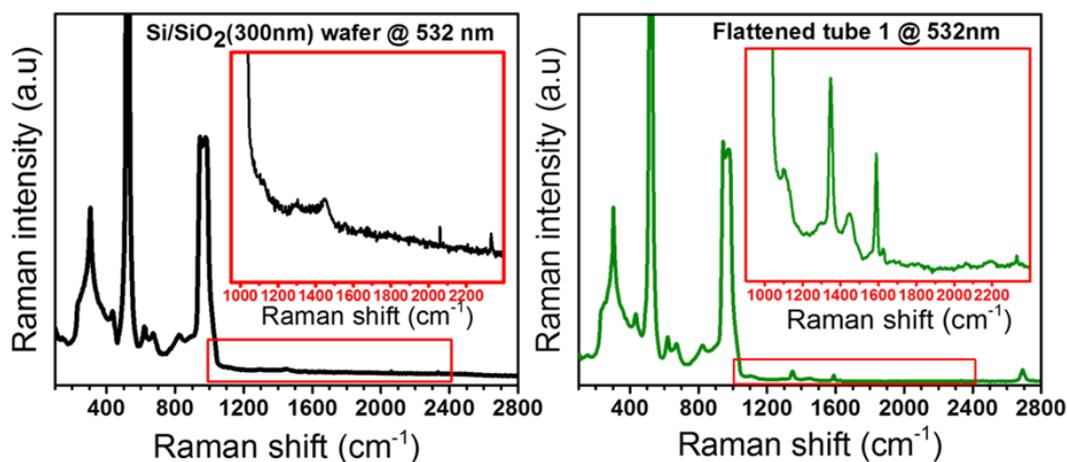


Figure IV- 24 Signal Raman du substrat seul (gauche) et signal Raman du FT1 (sur le substrat).

On peut constater sur la Figure IV- 22 que les spectres des FTs et des CTs présentent des différences flagrantes. Premièrement, les FTs possèdent une bande D, contrairement aux CTs pour lesquels la bande D est absente ou quasi-absente. Il en va de même pour la bande D'. Enfin, les bandes 2D présentent des caractéristiques différentes. Celles des FTs sont intenses et fines (largeur à mi-hauteur (FWHM)  $< 36 \text{ cm}^{-1}$ ), tandis que les CTs possèdent des bandes 2D nettement moins intenses et plus larges (FWHM  $> 45 \text{ cm}^{-1}$ , voir Tableau IV- 1). Globalement les CTs présentent des spectres similaires à la poudre de MWCNTs initiale. Enfin, les FTs présentent des bandes 2D qui possèdent les mêmes caractéristiques qu'un mono feuillet de graphène. Cela permet de conclure que les empilements des feuillets de graphène dans la zone centrale des FTs sont quelconques, de sorte que les couches ne sont pas couplées électroniquement. Il est de plus à noter l'absence de bandes liés à un bi-couche de graphène désorienté (bandes R et R').<sup>44</sup>

Comme l'état de l'art nous l'apprend, la bande D (et la D') est très largement associée à la présence de défauts dans la structure du carbone. C'est une bande activée par les défauts. Le processus inclut en effet une étape de diffusion élastique de l'électron (ou du trou) à la suite de la diffusion inélastique par le phonon transverse associé à la bande D. Cette diffusion élastique n'est possible que par la présence d'une irrégularité brisant la symétrie de translation locale du système. La présence d'une dislocation, d'un groupe fonctionnel ou d'un bord sont autant de défauts qui sont usuellement sondés par l'intermédiaire de la bande D. Nous verrons par la suite les différents arguments qui nous permettent d'attribuer la présence

de la bande D intense et fine à la présence de cavités dans les tubes aplatis, plutôt qu'à la présence de défauts plus usuels.

### IV.3.2 Variation de la longueur d'onde

L'objet FT1 a été mesuré à différentes longueurs d'ondes et les différents spectres sont reportés sur la Figure IV- 25a.

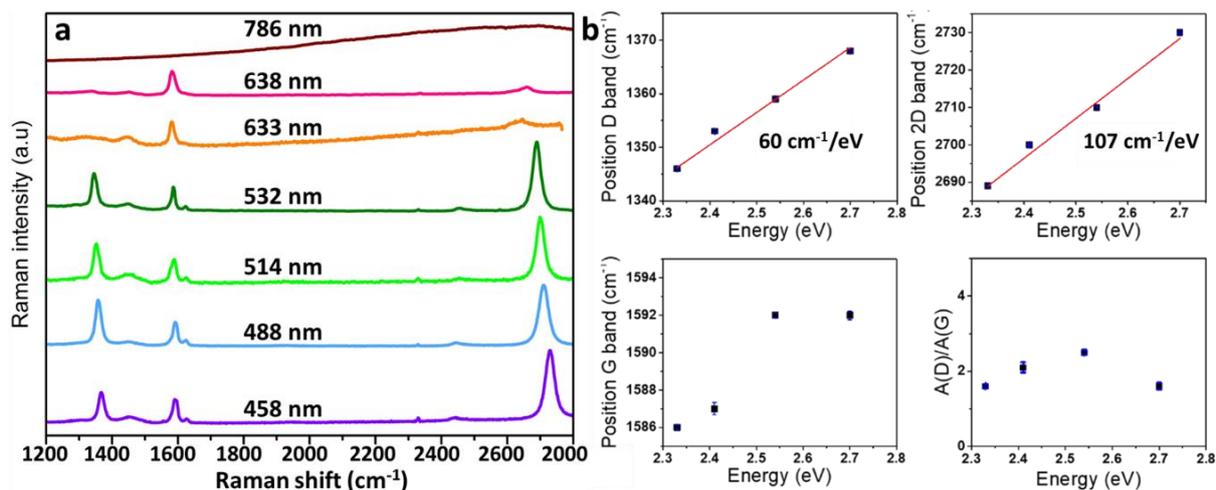


Figure IV- 25 a) Spectres Raman de l'objet FT1 mesuré à différentes longueurs d'ondes (normalisation bandes G). b) Position des bandes D, G, 2D et ration A(D)/A(G) en fonction de l'énergie du laser.

Les spectres mesurés de 458 nm à 532 nm sont très similaires contrairement à ceux mesurés avec des longueurs d'ondes supérieures ou égales à 633 nm. Le spectre à 786 nm est typique de phénomènes de photoluminescence et une allure similaire se retrouve sur le spectre du substrat sans dépôt et à une échelle d'intensité similaire à l'intensité attendue pour le spectre de l'objet. Le spectre de l'objet est donc à minima masqué par les phénomènes de photoluminescence du substrat. Sur le substrat seul, ce phénomène est déjà visible à 633 nm. A ce stade, les spectres à 633 nm et 638 nm, notamment l'absence d'une bande D intense, restent cependant inexplicables. Il n'est pas exclu que des phénomènes physiques (photoluminescence, perte de résonance, etc...) et/ou d'instrumentation (effets de bord des réseaux, limites des capteurs, etc...) soient à prendre en compte et d'autres expériences seraient nécessaires pour en comprendre l'origine. Pour cette raison seuls les spectres de 458 nm à 532 nm sont plus finement analysés (fits disponibles en Annexe IV- 1). La Figure IV- 25b montre la position des bandes D, 2D et G, ainsi que le rapport d'aires entre les bandes D et G aux différentes énergies (donc pour les mesures à 458 nm, 488 nm, 514 nm et 532 nm). On

peut constater que la bande aux alentours de  $1350\text{ cm}^{-1}$  est dispersive avec une valeur de  $60\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ . Cette information est un élément fort qui permet d'avancer que cette bande est une bande D. Sans surprise, la bande 2D est aussi dispersive avec une pente mesurée à  $107\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ . Plus surprenant, la position de la bande G n'est pas constante. Cela peut être facilement expliqué par un chauffage non contrôlé de l'objet. Les mesures ont en effet été réalisées sans filtrer le laser qui a alors été utilisé à pleine puissance durant plusieurs secondes. Cela a été nécessaire pour compenser la faible intensité du signal de l'objet unique par rapport au bruit du substrat. Il est à noter qu'il n'y a pas de corrélation entre l'énergie d'un laser et la puissance utilisée pour la mesure, ce qui explique la non linéarité de déplacement de la bande G. Les objets étant thermiquement stables et n'ayant donc subis aucun dommage suite aux mesures (pas de changement visible des spectres d'abord mesurés avec des faibles puissances puis augmentées progressivement), les conclusions de cette étude basée sur la comparaison entre deux familles d'objets mesurés dans des conditions identiques, restent valides. Contrairement aux observations de Gupta et al,<sup>65,84</sup> aucune bande non dispersive n'a été aperçue ici. Ces auteurs ont en effet rapportés en 2010 l'observation d'une nouvelle bande non dispersive qu'ils ont nommés bande I, dans la zone de la bande D, et uniquement dans le cas d'un pli « non commensurable » (pas de relation particulière entre les positions des atomes entre deux couches mais un motif de Moiré ou « Moiré pattern »).<sup>65</sup> Ils ont proposés qu'un mécanisme de double résonance (DR) en était à l'origine, et que, à l'instar de la bande D induite par des défauts, cette nouvelle bande I était activée par un potentiel périodique, induit par le couplage faible entre les deux couches de graphène.<sup>84</sup> Depuis cette bande a été aperçut à de multiples reprises dans le cas de biplans de graphène tournés l'un par rapport à l'autre avec un certain angle (« twisted bilayer graphene»), et renommée bande  $R_{\text{T0}}$ . Si la position de la bande  $R_{\text{T0}}$  ne varie pas avec la longueur d'onde (non dispersive), elle varie en revanche avec l'angle définissant l'orientation entre les deux plans.<sup>45</sup> Il a récemment été montré qu'une condition de double résonance n'était pas nécessaire et que le couplage électron-phonon associé à l'apparition de ce pic pouvait être intra-couche (DR) ou inter-couche (pas de DR), en fonction de l'angle.<sup>44</sup> Outre cette bande I /  $R_{\text{T0}}$ , aucune caractéristique associé à un « twisted bilayer graphene » n'a été observé au cours de nos observations.

### IV.3.3 Influence de l'orientation de l'objet par rapport à la direction de polarisation du laser

Des mesures ont été réalisées afin d'observer l'influence sur les spectres de l'angle entre un objet et la direction de polarisation linéaire de la lumière incidente (voir la partie *Méthodes expérimentales – Mesures polarisées*). Les bandes étudiées ont été normalisées par rapport à la bande 1-TO sur silicium (vers  $520\text{ cm}^{-1}$ ). Le silicium ayant été clivé selon la direction cristallographique (100), l'intensité intégrée de cette bande dépend néanmoins de la direction de polarisation. Pour compenser cet effet, la valeur normalisée a été multipliée par un facteur issu d'une fonction qui interpole la variation d'aire de la bande 1-TO avec l'angle de mesure. La Figure IV- 26a présente l'aire de la bande 1-TO en fonction de l'angle. On peut constater une forme « en papillon » qui est bien représentée par une fonction du type  $A+B*\sin(2\theta)$  représentée par la courbe rouge. C'est cette fonction, avec les paramètres A et B obtenus par minimisation, qui a permis de compenser la normalisation. La Figure IV- 26b est le résultat d'une simulation du comportement attendu de la bande 1-TO du silicium en tenant compte des tenseurs Raman actifs (règles de sélections) et des caractéristiques de l'appareil utilisé (objectif x100 possédant une ouverture numérique de 0,9 et la réponse mesurée du réseau, correspondant à un rapport de 1/0,5 entre l'intensité de la lumière diffusée en polarisation horizontale/verticale). Elle a été réalisée par Pascal Puech qui en est chaleureusement remercié. On peut constater que la courbe expérimentale est proche de la courbe théorique attendue.

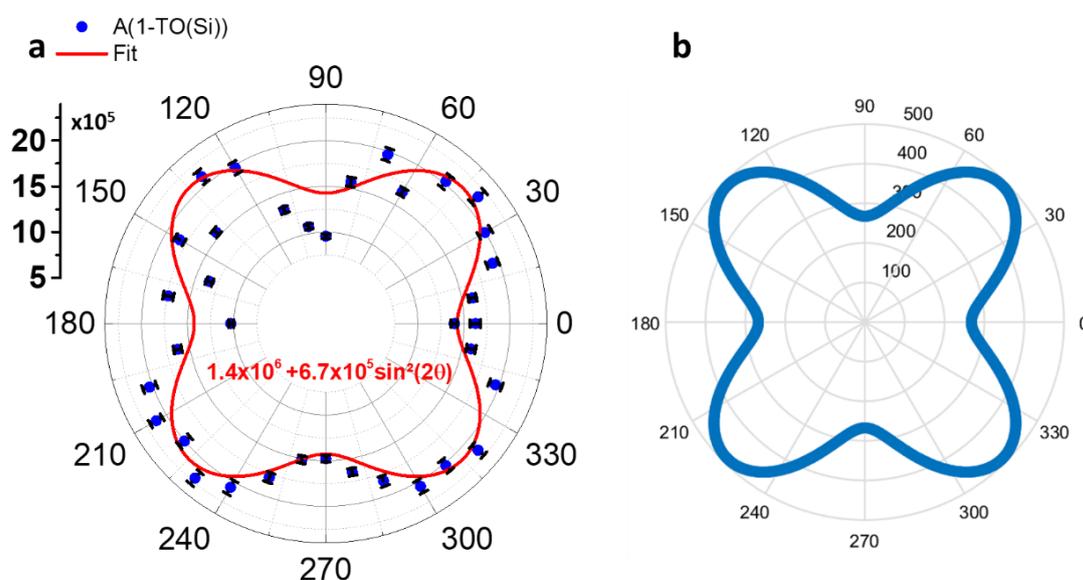


Figure IV- 26 a) Aire du pic 1-TO du silicium ( $\sim 520\text{ cm}^{-1}$ ) pour différents angles entre la direction de polarisation linéaire et le bord du substrat. Courbe rouge : fit des données expérimentales. b) Simulation correspondante, réalisée par P. Puech.

La Figure IV- 27 montre l'intensité intégrée de la bande D normalisée et compensée ( $D^*$ ),<sup>o</sup> en fonction de l'angle entre l'objet et la direction de polarisation linéaire, pour les objets FT1 (a) et FT2 (b).

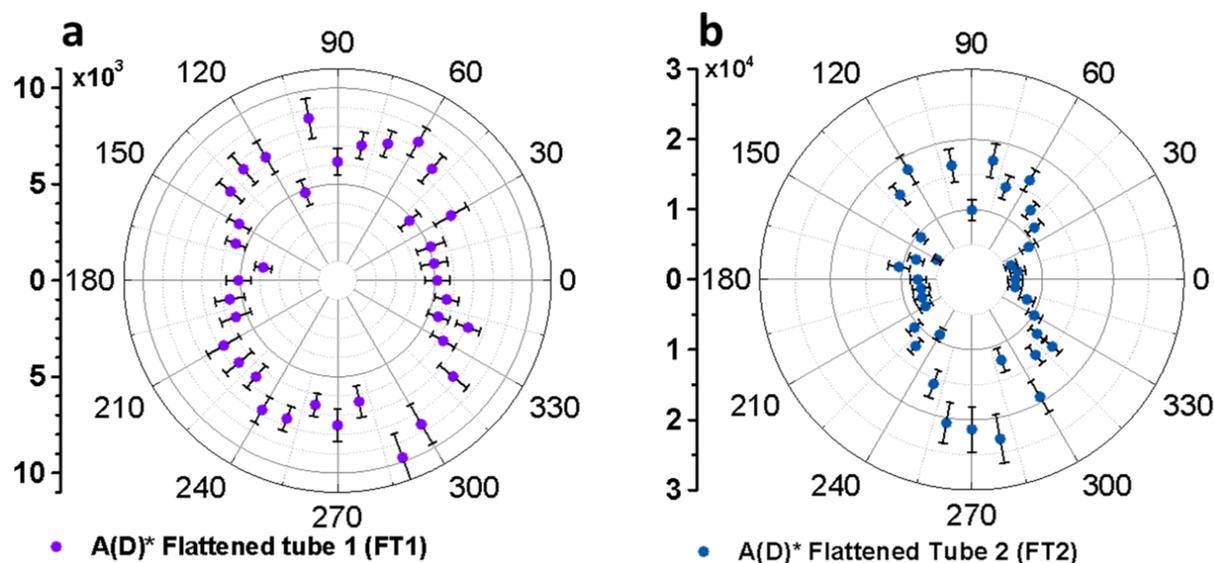


Figure IV- 27 Intensité de la bande D normalisée et compensée ( $D^*$ ) en fonction de l'angle entre l'objet et la polarisation linéaire du laser. a) FT1 b) FT2. L'axe principal des tubes est orienté selon la direction 90-270°.

La bande D est maximale lorsque la direction de polarisation linéaire est parallèle à l'axe principal de l'objet (direction 90°-270°), et minimale lorsqu'elle lui est orthogonale (direction 0°-180°). Elle diminue de 30-40 % dans le cas du FT1 et d'environ 70 % dans le cas du FT2. Ainsi, l'élément qui permet de rétrodiffuser un électron ou un trou, activant la bande D, est parallèle à l'axe principal de l'objet. En effet, le phonon à l'origine de la bande D est de type transverse (TO, pour transverse optique) et l'élément rétrodiffusant est orthogonal à la direction de propagation du phonon, donc parallèle à l'axe principal de l'objet. Cela est un argument qui permet de soutenir l'hypothèse selon laquelle la bande D tire son origine de la présence de cavités. L'intensité résiduelle de la bande D lorsque la direction de polarisation est orthogonale à l'objet peut provenir de la présence de structures carbonées défectueuses proches des objets (voir l'image AFM Figure IV- 22) ainsi que de la taille des objets, qui sont légèrement plus petits que la dimension du faisceau laser.

La forme « en cacahuètes » pour la bande D a déjà été observée sur ce type d'objets par Xie et al. (voir Figure IV- 12a).<sup>79</sup> Les FTs avaient alors été identifiés comme des nanorubans et non

<sup>o</sup> La notation  $D^*$ , qui n'est ici définie que dans le cadre de ce manuscrit, a déjà été utilisée à tort par certains auteurs pour désigner la bande 2D (anciennement  $G'$ ).<sup>107-109</sup>

comme des nanotubes aplatis, et les bords des rubans étaient supposés être à l'origine du comportement de la bande D en agissant comme une ligne de défauts. Gupta et al.,<sup>65</sup> ont également obtenu une forme « en cacahuète » sur un pli de graphène, confirmant le fait que des plis peuvent activer une bande D.

De la même manière que pour la bande D, la Figure IV- 28 permet de comparer les bandes G\* (G normalisées et compensées) des objets CTs et FTs. La différence est flagrante : tandis que la bande G est isotrope dans le cas des FTs, elle prend la forme d'un huit dans le cas des CTs. Cela est communément appelé « effet d'antenne », phénomène connu pour les MWCNTs.<sup>85</sup> Cet effet possède deux origines. Premièrement, l'objet absorbe mieux la lumière lorsque celle-ci à une direction parallèle à l'axe principal du tube. Ensuite, seule la composante parallèle à la direction du tube du tenseur  $E_{2g}$  est Raman actif.<sup>34</sup> Au contraire, dans le cas d'un nanotube aplati il est attendu, comme pour du graphène, qu'une composante croisée soit aussi active, menant à une dégénérescence du mode  $E_{2g}$ .<sup>86,87</sup> Cela explique l'isotropie de la bande G des FTs. Sur les CTs, cet effet d'antenne a également été observé lors de la mesure de cartographies. Notamment, certains MWCNTs ont disparu des cartographies lorsqu'ils étaient orientés orthogonalement à la polarisation. Un exemple illustratif est disponible en Annexe IV- 2.

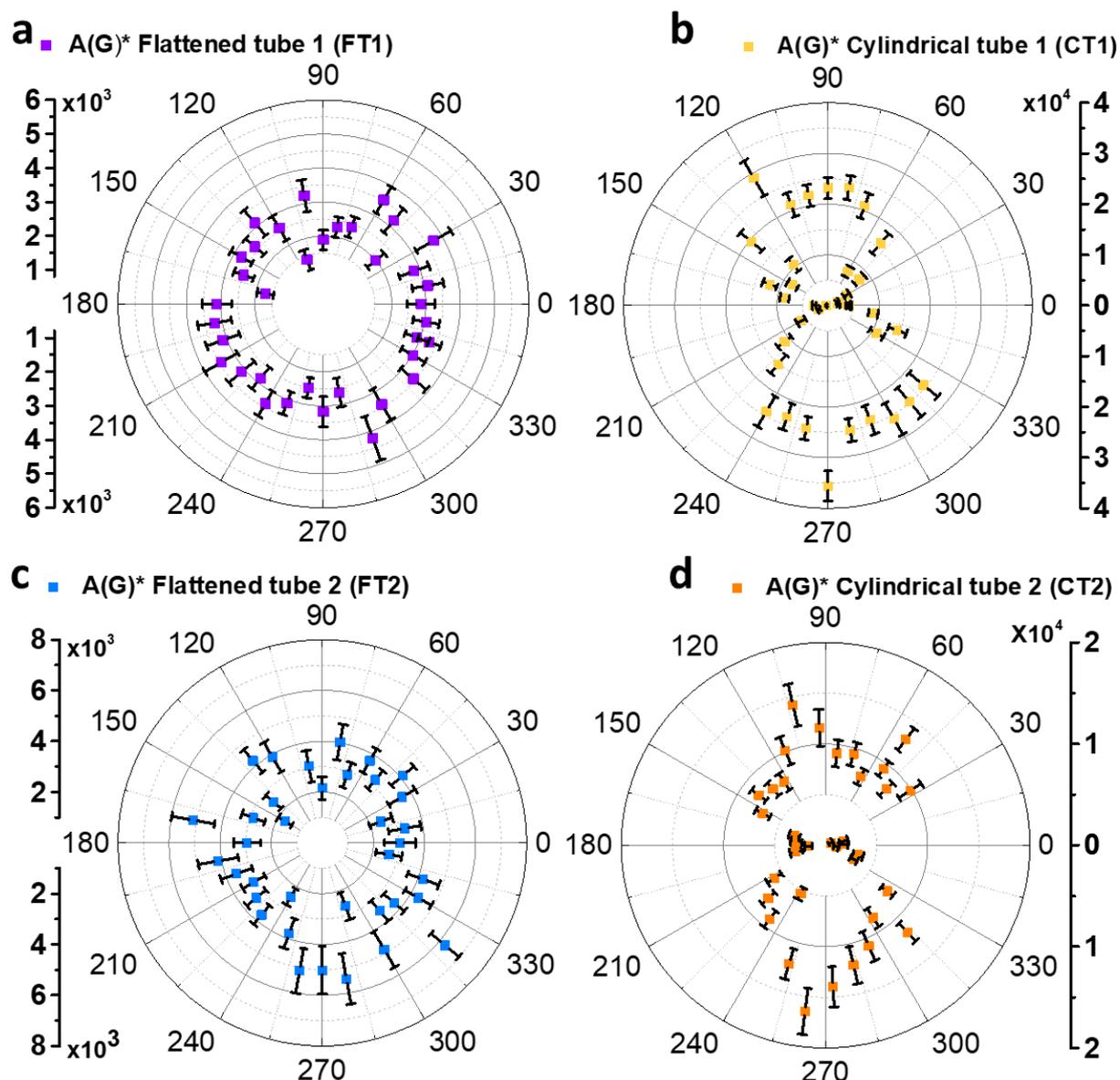


Figure IV- 28 Intensité de la bande G intégrée et normalisée ( $G^*$ ) des objets: a) FT1. b) CT1. c) FT2. d) CT2.

#### IV.3.4 Origine de la bande D

Comme déjà abordé, l'origine de la bande D est attribuée à la présence de cavités latérales sur les nanotubes aplatis, plutôt qu'à la présence de défauts plus classiques. Outre les éléments déjà présentés, voici les autres arguments qui soutiennent et étayent cette explication. La bande D est fine, ce qui indique que les éléments rétrodiffusant conservent la structure de bande électronique du matériau.<sup>14</sup> Si la bande D était due à la présence de défauts, ceux-ci seraient donc attendus en faible quantité et distribués de manière aléatoire, sans quoi la bande D serait plus large. Cela ne permettrait alors pas d'expliquer la forte intensité de la bande ainsi que la forme en cacahuète des mesures polarisées. En outre, la

courbure à l'extrémité des objets (cavités) ne crée pas de nouveaux états électroniques ni de localisation de charge.<sup>88</sup> L'électron (ou le trou) est alors diffusé suivant un vecteur d'onde bien défini, ce qui explique la finesse de la bande. Un autre argument permet d'appréhender le fait que les objets possèdent très peu de défauts structurels. Les deux familles d'objets, FTs et CTs, proviennent de la même solution. Ainsi les deux familles d'objets ont subi exactement les mêmes procédés physico-chimiques. Il est donc attendu que les deux familles d'objets possèdent une densité de défauts comparables. Or, dans les MWCNTs, la quasi absence de bande D permet de conclure que la quantité de défauts est extrêmement faible. La densité de défauts doit donc être très faible également dans les FTs.

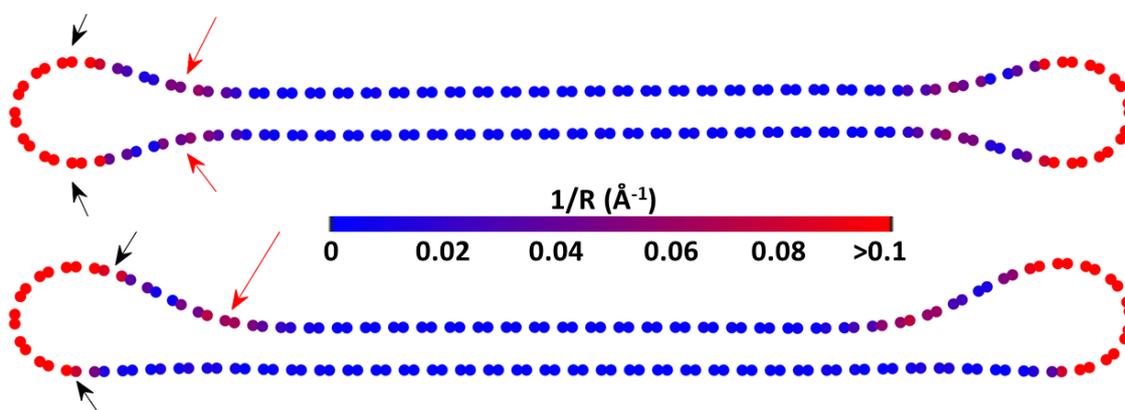


Figure IV- 29 Coupe de la structure optimisée par DFT d'un nanotube de carbone aplati isolé (haut) et en interaction avec un substrat (bas).

La Figure IV- 29 représente une coupe de FT isolé (haut) et en interaction avec un substrat (bas). L'échelle de couleur correspond à la courbure locale, obtenue par dérivée de la position atomique. La structure a été optimisée par Anthony Impellizzeri grâce à des calculs de DFT, et la courbure obtenue par Pascal Puech. On constate sans surprise que la courbure est prononcée au niveau des cavités fléchées en noir. La courbure est également importante entre deux zones plates (indiqué par la flèche rouge), ce qui implique une distorsion des orbitales, associée à une ré-hybridation  $sp^2$ - $sp^3$  partielle.<sup>89,90</sup> Le changement de potentiel électronique induit correspond à une barrière d'énergie, associée à un coefficient de réflexion. Ce dernier explique l'origine de la rétrodiffusion élastique, nécessaire à l'activation d'une bande D, malgré l'absence de défaut. Pour respecter les règles de conservation et à l'instar d'un bord de graphène, la bande D doit être activée dans le cas d'un pli armchair (nanotube zig-zag aplati) et non activée dans le cas d'un pli zig-zag (nanotube armchair aplati). C'est bien ce qui est obtenu par les simulations théoriques (Figure IV- 30) comme nous allons le voir.

### IV.3.5 Simulations

Les modes de vibration d'une structure sont directement liés à la géométrie d'un système et une analyse de symétrie suffit, en principe, pour obtenir les modes actifs en Raman. L'analyse d'une structure de nanotube aplati optimisée par DFT permet ainsi de connaître les modes de vibration attendus en spectroscopie Raman. Cependant, cela ne permet pas en pratique de simuler un spectre. Il existe en effet un très grand nombre de pics possibles et presque n'importe quel spectre peut être obtenu sans la prise en compte des intensités, ce qui se révèle beaucoup plus complexe et lourd en calcul. Dans le domaine des nanostructures carbonées les spectres Raman résonants sont généralement simulés par l'application de la théorie des perturbations. Cette méthode permet de tenir compte des effets de double résonance nécessaire à la prédiction de nombreuses bandes, dont les D et 2D (théorie à l'ordre 4).<sup>16,22,91,92</sup> Cette méthode nécessite la détermination de la matrice des éléments électron-phonon sur toute la zone de Brillouin ce qui est en pratique irréalisable actuellement pour un objet qui comporte quelques centaines d'atomes, comme c'est le cas d'un nanotube aplati (calculs trop lourds pour les supercalculateurs contemporains). Des simulations de spectres ont alors été obtenues grâce à l'utilisation de l'approximation de Placzek<sup>93</sup> par Anthony Impellizzeri et Dmitry Rybkovskiy, collègues théoriciens. Celle-ci est basée sur l'évaluation de la dérivée de la polarisabilité par rapport au déplacement propre de chaque phonon. Pour le lecteur intéressé, les détails techniques disponibles dans l'article (Annexe IV- 5) sont développés dans la thèse d'Anthony Impellizzeri. Bien que cette méthode ne permette pas de prendre en compte les effets de double résonances (exclue du formalisme), elle a notamment permis de décrire correctement le spectre Raman de nanorubans de graphène très fins.<sup>94,95</sup> Un nanotube monoparois a ici été testé avec cette méthode. Tandis qu'une bande D n'est pas présente pour un nanotube sans défaut, elle l'est lorsqu'une lacune est introduite dans la structure (voir Annexe IV- 3). La Figure IV- 30 montre les spectres simulés pour un nanotube zig-zag (70,0) ( $\sim 5,5$  nm de diamètre) et un nanotube armchair (50,50) aplatis, ainsi que les modes de vibration associés aux principaux pics. Malgré l'absence de défauts, un pic intense se situe à  $1371\text{ cm}^{-1}$  dans le cas du tube zig-zag. Ce pic est associé notamment à la « respiration » d'hexagones de carbone, similaire à la structure du phonon i-TO dans le graphène, qui est responsable de la bande D induite par des défauts.

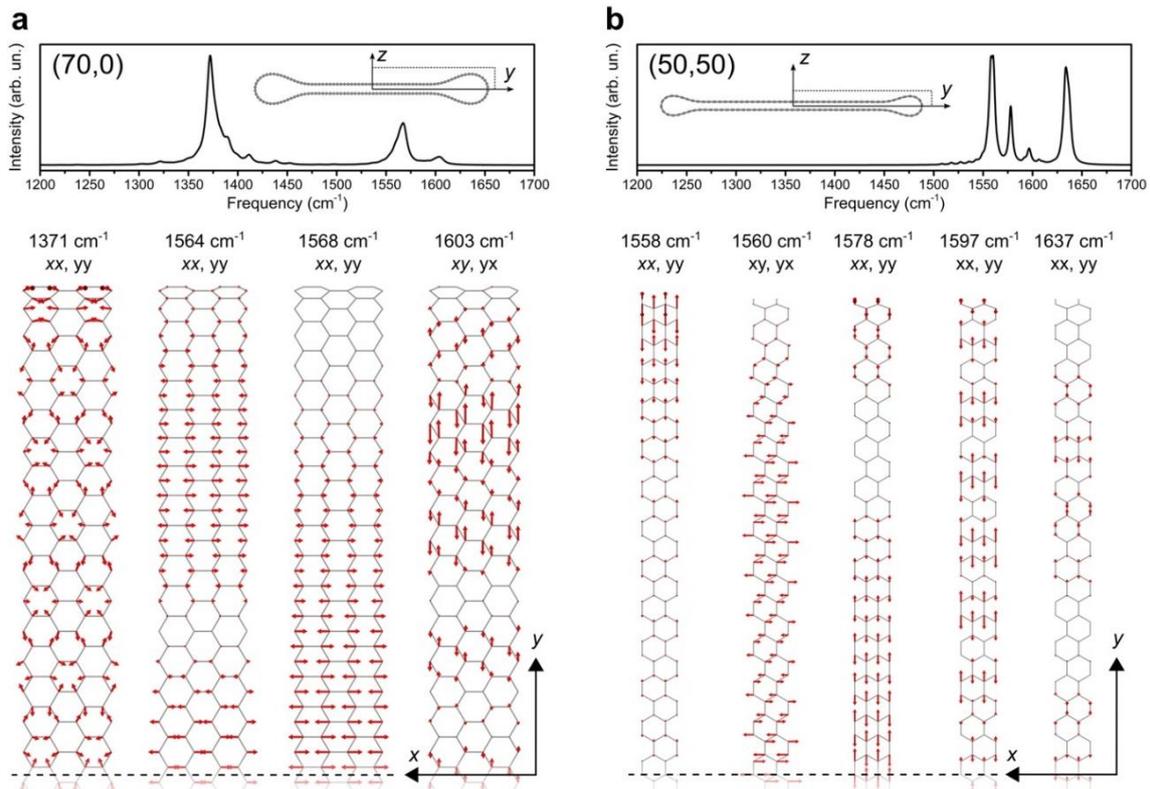


Figure IV- 30 Simulations des spectres Raman de nanotubes de carbone aplatis et modes de vibration associés aux principales bandes. a) Nanotube zig-zag (pli armchair) à 538 nm. b) Nanotube armchair (pli zig-zag) à 514 nm.

Les plis de géométrie armchair formant les deux cavités, servent de défauts physiques dans le sens où ils brisent la symétrie du réseau et induisent une modulation de la polarisabilité. Cela permet un couplage entre phonon et structure électronique et l'apparition d'une bande D. La surestimation de sa fréquence est attribuée à la surestimation par la DFT du phonon i-TO à proximité du point K, ce qui est par ailleurs connu.<sup>14,22</sup> Le pic à 1603 cm<sup>-1</sup> est interprété comme étant une bande D'. Plus remarquable, le même tube (70,0) non aplati ne présente pas de bande D comme le montre la Figure IV- 31. Cela confirme que la bande D n'est pas liée à la présence de défauts mais à l'aplatissement du tube (cavités).

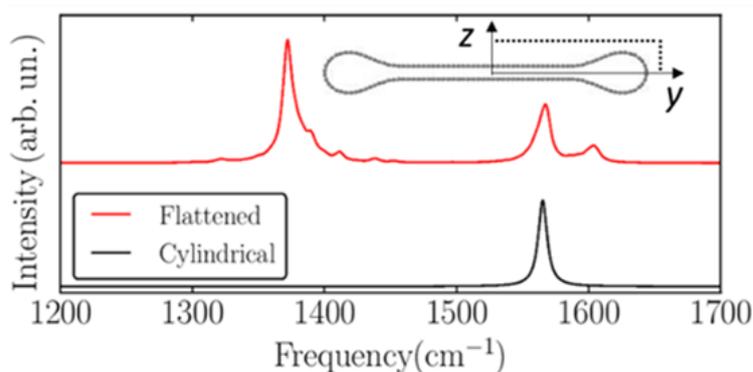


Figure IV- 31 Comparaison des spectres Raman simulés pour un nanotube mono paroi zig-zag (70,0) cylindrique et aplati, à 2,3 eV (535 nm).

Enfin on constate sur la Figure IV- 30b qu'aucun pic ne se situe dans la zone de la bande D pour le nanotube armchair. Cela est attendu et provient des règles de conservation, qui ne peuvent pas être respectée dans le cas d'un pli de type zig-zag (voir Figure IV- 11a et b et explications associées).

### IV.3.6 Nanotube torsadé

Les images AFM d'un FT torsadé et le spectre Raman associé (514 nm) sont présentés sur la Figure IV- 32. Contrairement à tous les autres FTs mesurés (non torsadés), la bande 2D laisse présager d'un couplage électronique entre les couches de graphène. Une hypothèse plausible pour l'expliquer est que les torsades sont induites par un réarrangement énergétiquement favorable de l'empilement des couches (induit un couplage). La mesure d'un FT torsadé présentant une bande 2D caractéristique d'un non couplage électronique permettrait d'infirmer cette hypothèse. Cela représente donc un moyen d'étudier l'origine des torsades.

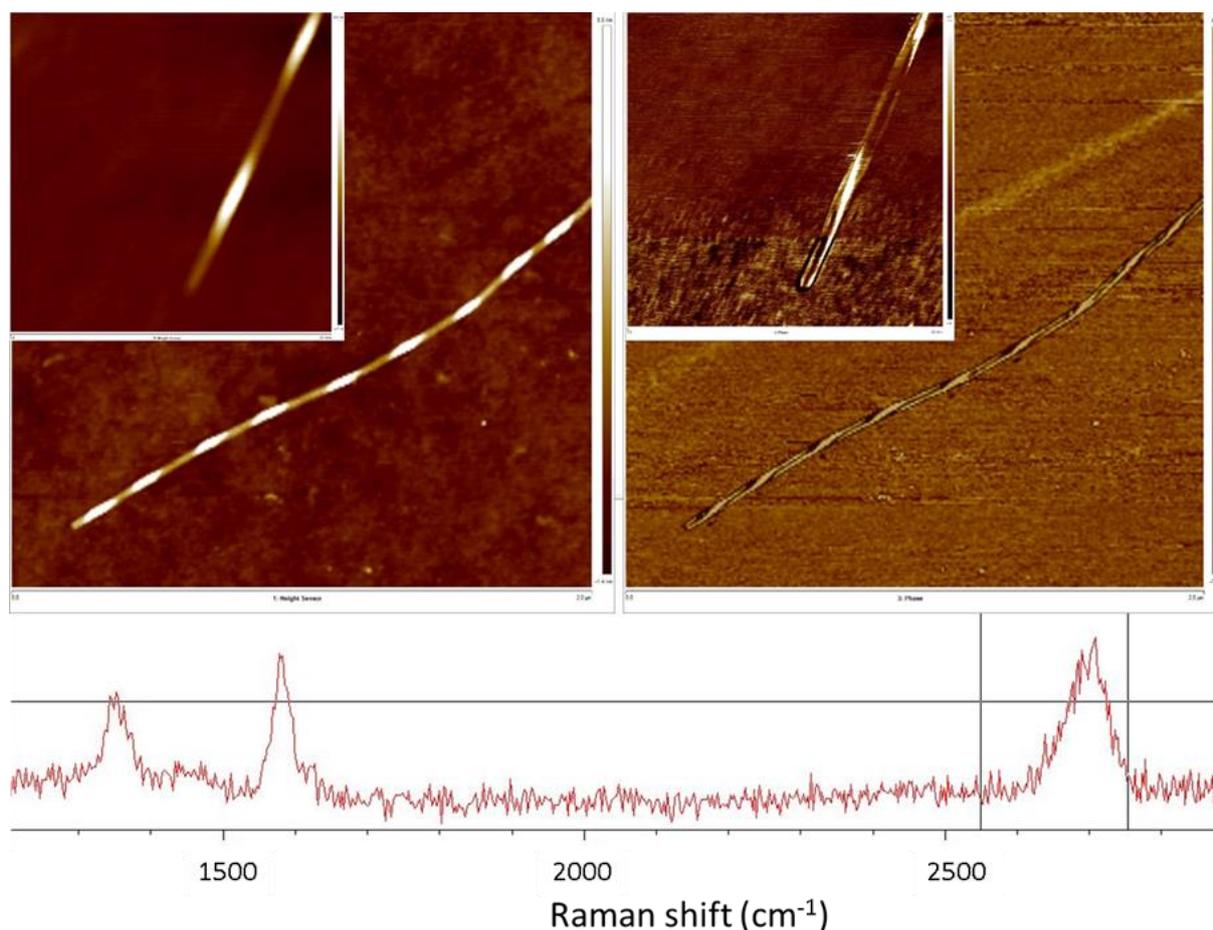


Figure IV- 32 Images AFM (hauteur à gauche et phase à droite) et spectre Raman (à 514 nm) d'un nanotube de carbone aplati présentant des torsades périodiques.

#### IV.4 Conclusions et perspectives

Les spectres Raman de nanotubes de carbone aplatis présentent une bande D sans lien avec la présence de défauts topologiques. Cette bande D peut être très intense, comme observé dans cette étude. Elle est associée à la présence de cavités longitudinales sur les bords des objets, qui brisent localement la symétrie de translation, nécessaire à l'activation d'une bande D. Plus précisément le changement de courbure à la frontière entre la zone centrale de l'objet, plane, et les cavités, s'accompagne d'un changement partiel d'hybridation. Cela induit un changement de potentiel (barrière) permettant de rétrodiffuser un électron et remplir les conditions de conservation.

Ce résultat a été obtenu grâce à un couplage entre des mesures AFM et Raman. Une corrélation entre les deux a en effet permis d'attribuer un spectre à plusieurs objets isolés. Une comparaison entre des nanotubes cylindriques (CTs) et aplatis (FTs) a permis la mise en évidence de différences marquées dans leurs spectres Raman. La présence d'une bande D intense malgré l'absence d'une densité de défauts importante, a systématiquement été observée dans les FTs. Plusieurs évidences expérimentales couplées à des simulations basées sur l'approximation de Placzek ont permis d'attribuer cette bande D à la présence des cavités latérales des FTs.

Les conclusions de ce travail, notamment les explications proposées sur les mécanismes mis en jeu dans l'origine de la bande D, s'applique directement aux travaux de Gupta et al qui n'ont, à notre connaissance, pas proposé d'explication pour le phénomène observé. En outre, il semble que ce travail soit le premier relatant de spectroscopie Raman de nanotubes de carbone isolés aplatis spontanément et identifiés comme tels. Nos résultats permettent de rappeler que, malgré le fait que cela ait été beaucoup utilisé, l'intensité d'une bande D ne peut servir de mesure de la qualité de nanorubans de graphène.

Cette étude permet d'entrevoir quelques perspectives. Premièrement, les conclusions exposées sont généralisables au graphène et aux « graphites enroulés ». L'activation d'une bande D par un pli est un résultat général qui doit s'appliquer aussi bien aux plis dans du graphène,<sup>65</sup> qu'aux boucles dans du graphite nucléaire recuit,<sup>96</sup> aux bord reconstruits et pliés dans des nanofibres de carbone constituées de plaquettes empilés,<sup>97</sup> aux nanofibres de

carbone en plaquettes,<sup>98</sup> aux nanorubans de graphène,<sup>99</sup> aux « collines » pyramidales hexagonales (« hillocks »),<sup>100</sup> aux « moustaches » graphéniques en forme de cône (« whiskers »),<sup>101</sup> aux cristaux polyédraux graphéniques,<sup>102,103</sup> et dans tous les cas où la symétrie d'une structure graphénique est brisée par un changement de courbure. Il est possible que des études reportant des matériaux graphéniques auxquels une bande D est associée à une structure peu organisée ou quantifiant les défauts en utilisant le ratio  $I(D)/I(G)$ , doivent être révisées. C'est notamment vrai pour les structures ayant pu subir des distorsions comme cela peut être le cas pour l'exfoliation mécanique, des mesures sous hautes pressions ou des matériaux ayant été recuit à hautes températures.

Plus anecdotique mais non moins intéressant, il est possible qu'une étude similaire à celle-ci puisse apporter des éléments de réponse concernant l'origine des torsades, observées de manière récurrente sur certains nanotubes aplatis.<sup>104,105</sup> Une étude Raman sur ce type d'objet pourrait permettre d'avancer dans la compréhension de ce phénomène.

Enfin une question importante concerne la possibilité de généraliser cette étude à d'autres matériaux. Bien que la bande D soit propre aux matériaux carbonés, certains matériaux à base de métaux de transition dicalchogénés (TMDs) tels que le  $\text{MoS}_2$  ou le  $\text{WS}_2$ , possèdent également des bandes induites par des défauts, suivant un mécanisme de doubles résonances.<sup>106</sup> Il semble alors possible que les bandes induites par des défauts dans de tels matériaux puissent également être provoquées par un pli.

## IV.5 Références

1. Smekal, A. Zur Quantentheorie der Dispersion. *Naturwissenschaften* **11**, 873–875 (1923).
2. Kramers, H. A. & Heisenberg, W. Über die Streuung von Strahlung durch Atome. *Zeitschrift für Phys.* **31**, 681–708 (1925).
3. Raman, C. V. A new radiation. *Indian J. Phys.* **2**, 387–389 (1928).
4. Raman, C. V. A new class of spectra due to secondary radiation Part I. *Indian J. Phys.* **2**, 399–419 (1928).
5. Raman, C. V. A Change of Wave-length in Light Scattering. *Nature* **121**, 619 (1928).
6. Krishnan, R. S. & Shankar, R. K. Raman Effect : History of the Discovery. *J. Raman Spectrosc.* **10**, 1–8 (1981).
7. SIR CHANDRASEKHARA V. RAMAN. The molecular scattering of light. in *Lecture Nobel* (1930).
8. Barry R. Masters. C.V Raman and the Raman Effect. *Optics and Photonics News* 40–45 (2009).
9. Li, Z., Deen, J. M., Kumar, S. & Selvaganapathy, R. P. Raman Spectroscopy for In-Line Water Quality Monitoring—Instrumentation and Potential. *Sensors* **14**, 17275–17303 (2014).
10. Rayleigh, Lord. XXXIV. On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky. *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **47**, 375–384 (1899).
11. Young, A. T. Rayleigh scattering. *PhysicsToday* **35**, 42–48 (1982).
12. Sandeman, K., Coombe, P., Barber, B., Best, C. & Brook, D. Raman spectroscopy. *University of Cambridge DoITPoMS* (2007). Available at: <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/raman/printall.php>. (Accessed: 20th May 2020)
13. Prochazka, M. Basics of Raman Scattering ( RS ) Spectroscopy. in *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering 7–19* (Springer, Cham, 2016). doi:10.1007/978-3-319-23992-7\_2
14. Jorio, A., Cançado, L. G. & Malard, L. M. Vibrations in Graphene. in *2D Materials* (eds. Avouris, P., Heinz, T. F. & Low, T.) 71–89 (Cambridge University Press, 2017). doi:10.1017/9781316681619.006
15. Carey, P. R. *Biochemical Applications of Raman and Resonance Raman Spectroscopies*. (Elsevier Scienc, 1982).
16. Saito, R., Hofmann, M., Dresselhaus, G., Jorio, A. & Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Adv. Phys.* **60**, 413–550 (2011).
17. Gardiner, D. J. Introduction to Raman Scattering. in *Practical Raman Spectroscopy* (ed. Graves, P. R.) 1–12 (Springer, Berlin, Heidelberg, 1989). doi:10.1007/978-3-642-74040-4\_1
18. Cotton, A. F. *Chemical Applications of Group Theory, 3rd Edition*. (Wiley-Interscience, 1990).
19. Schrader, B. & Bougeard et al., D. *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*. (VCH, 1995).
20. Das, R. S. & Agrawal, Y. K. Vibrational Spectroscopy Raman spectroscopy : Recent advancements , techniques and applications. *Vib. Spectrosc.* **57**, 163–176 (2011).
21. Smith, R., Wright, L. & Ashton, L. Raman spectroscopy : an evolving technique for live cell studies. *Analyst* **141**, 3590–3600 (2016).
22. Reichardt, S. & Wirtz, L. Raman Spectroscopy of Graphene. in *Optical Properties of Graphene* 85–132 (WORLD SCIENTIFIC, 2017). doi:10.1142/9789813148758\_0003
23. Gordeev, G. Elementary exciton mediated Raman scattering mechanisms in pristine and functionalized single walled carbon nanotubes. (Freien Universität Berlin, 2019).
24. Allain, P. E. & Fuchs, J. N. Klein tunneling in graphene : optics with massless electrons. *Eur. Phys. J. B* **317**, 301–317 (2011).
25. Samsonidze, G. et al. The Concept of Cutting Lines in Carbon Nanotube Science. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **3**, 431–458 (2003).
26. Fai, K., Sfeir, M. Y., Misewich, J. A. & Heinz, T. F. The evolution of electronic structure in few-layer graphene revealed by optical spectroscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **107**, 14999–15004 (2010).
27. DOS CNT. Available at:

- [https://www.azonano.com/images/Article\\_Images/ImageForArticle\\_4233%283%29.jpg](https://www.azonano.com/images/Article_Images/ImageForArticle_4233%283%29.jpg). (Accessed: 26th May 2020)
28. Kataura, H. *et al.* Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synth. Met.* **103**, 2555–2558 (1999).
  29. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R. & Jorio, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports* **409**, 47–99 (2005).
  30. Belin, T. & Epron, F. Characterization methods of carbon nanotubes: A review. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **119**, 105–118 (2005).
  31. Eklund, P. C., M., H. J. & a., J. R. Vibrational modes of carbon nanotubes; Spectroscopy and theory. *Carbon N. Y.* **33**, 959–972 (1995).
  32. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Jorio, A., Souza Filho, A. G. & Saito, R. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* **40**, 2043–2061 (2002).
  33. Thomsen, C. & Reich, S. Double Resonant Raman Scattering in Graphite. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5214–5217 (2000).
  34. Thomsen, C. & Reich, S. Raman Scattering in Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **65**, 233402 (2002).
  35. Maultzsch, J., Reich, S. & Thomsen, C. Double-resonant Raman scattering in graphite: Interference effects, selection rules, and phonon dispersion. *Phys. Rev. B* **70**, 155403 (2004).
  36. Heller, E. J. *et al.* Theory of Graphene Raman Scattering. *ACS Nano* **10**, 2803–2818 (2016).
  37. Bayle, M. *et al.* Dependence of the Raman spectrum characteristics on the number of layers and stacking orientation in few-layer graphene. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **252**, 2375–2379 (2015).
  38. Bayle, M. *et al.* Determining the number of layers in few-layer graphene by combining Raman spectroscopy and optical contrast. *J. Raman Spectrosc.* **49**, 36–45 (2018).
  39. Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.* **473**, 51–87 (2009).
  40. Vecera, P. *et al.* Precise determination of graphene functionalization by in situ Raman spectroscopy. *Nat. Commun.* **8**, (2017).
  41. Hof, F., Bosch, S., Englert, J. M., Hauke, F. & Hirsch, A. Statistical Raman Spectroscopy: A Method for the Characterization of Covalently Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angew. Chemie Int. Ed.* **51**, 11727–11730 (2012).
  42. Ferrari, A. C. & Basko, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 235–246 (2013).
  43. Kun, P. *et al.* Large intravalley scattering due to pseudo-magnetic fields in crumpled graphene. *npj 2D Mater. Appl.* **3**, 1–7 (2019).
  44. Eliel, G. S. N. *et al.* Intralayer and interlayer electron–phonon interactions in twisted graphene heterostructures. *Nat. Commun.* **9**, 1221 (2018).
  45. Jorio, A. & Cançado, L. G. Raman spectroscopy of twisted bilayer graphene. *Solid State Commun.* **175–176**, 3–12 (2013).
  46. Poncharal, P., Ayari, A., Michel, T. & Sauvajol, J. L. Effect of rotational stacking faults on the Raman spectra of folded graphene. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **79**, 1–4 (2009).
  47. Havener, R. W., Zhuang, H., Brown, L., Hennig, R. G. & Park, J. Angle-Resolved Raman Imaging of Interlayer Rotations and Interactions in Twisted Bilayer Graphene. *Nano Lett.* **12**, 3162–3167 (2012).
  48. Campos-Delgado, J., Cançado, L. G., Achete, C. A., Jorio, A. & Raskin, J. P. Raman scattering study of the phonon dispersion in twisted bilayer graphene. *Nano Res.* **6**, 269–274 (2013).
  49. Schmucker, S. W. *et al.* Raman signature of defected twisted bilayer graphene. *Carbon N. Y.* **93**, 250–257 (2015).
  50. Beams, R., Gustavo Cançado, L. & Novotny, L. Raman characterization of defects and dopants in graphene. *J. Phys. Condens. Matter* **27**, 083002 (2015).
  51. Ferrari, A. C. & Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* **61**, 14095–14107 (2000).
  52. Ferrari, A. C. & Robertson, J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and

- diamondlike carbon. *Phys. Rev. B* **64**, 075414 (2001).
53. Tuinstra, F. & Koenig, J. L. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.* **53**, 1126–1130 (1970).
  54. Lucchese, M. M. *et al.* Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon N. Y.* **48**, 1592–1597 (2010).
  55. Cançado, L. G. *et al.* Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials. *2D Mater.* **4**, 025039 (2017).
  56. Eckmann, A. *et al.* Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* **12**, 3925–3930 (2012).
  57. Mallet-Ladeira, P. *et al.* A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials: A better alternative to the Tuinstra–Koenig law. *Carbon N. Y.* **80**, 629–639 (2014).
  58. Puech *et al.* Analyzing the Raman Spectra of Graphenic Carbon Materials from Kerogens to Nanotubes: What Type of Information Can Be Extracted from Defect Bands? *C — J. Carbon Res.* **5**, 69 (2019).
  59. Casiraghi, C. *et al.* Raman Spectroscopy of Graphene Edges. *Nano Lett.* **9**, 1433–1441 (2009).
  60. Saito, R., Furukawa, M., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. Raman spectra of graphene ribbons. *J. Phys. Condens. Matter* **22**, (2010).
  61. Brus, L. E., Kim, P., Ryu, S., Han, M. Y. & Maultzsch, J. Raman Spectroscopy of Lithographically Patterned Graphene Nanoribbons. *ACS Nano* **5**, 4123–4130 (2011).
  62. Cançado, L. G., Pimenta, M. A., Neves, B. R. A., Dantas, M. S. S. & Jorio, A. Influence of the Atomic Structure on the Raman Spectra of Graphite Edges. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 247401 (2004).
  63. Kim, J. *et al.* Distinguishing Zigzag and Armchair Edges on Graphene Nanoribbons by X-ray Photoelectron and Raman Spectroscopies. *ACS Omega* **3**, 17789–17796 (2018).
  64. You, Y., Ni, Z., Yu, T. & Shen, Z. Edge chirality determination of graphene by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 1–14 (2008).
  65. Gupta, A. K., Nisoli, C., Lammert, P. E., Crespi, V. H. & Eklund, P. C. Curvature-induced D-band Raman scattering in folded graphene. *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 334205 (2010).
  66. Merlen, A. *et al.* Resonant Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes under pressure. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **72**, 1–6 (2005).
  67. Merlen, A. *et al.* Raman spectroscopy of open-ended Single Wall Carbon Nanotubes under pressure: effect of the pressure transmitting medium. *Phys. status solidi* **243**, 690–699 (2006).
  68. Silva-Santos, S. D. *et al.* From high pressure radial collapse to graphene ribbon formation in triple-wall carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* **141**, 568–579 (2019).
  69. Caillier, C. *et al.* Probing high-pressure properties of single-wall carbon nanotubes through fullerene encapsulation. *Phys. Rev. B* **77**, 125418 (2008).
  70. Merlen, A. *et al.* High pressure–high temperature synthesis of diamond from single-wall pristine and iodine doped carbon nanotube bundles. *Carbon N. Y.* **47**, 1643–1651 (2009).
  71. San-Miguel, A. *et al.* Carbon Nanotubes Under High Pressure Probed by Resonance Raman Scattering. in *NATO Advanced Study Institute on High-Pressure Crystallography: Advanced Armor Materials and Protection from Explosives* (eds. Boldyreva, E. & Dera, P.) 435–446 (Springer Netherlands, 2010). doi:10.1007/978-90-481-9258-8\_35
  72. Aguiar, A. L. *et al.* Effects of intercalation and inhomogeneous filling on the collapse pressure of double-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **86**, 195410 (2012).
  73. Alencar, R. S. *et al.* Pressure-Induced Selectivity for Probing Inner Tubes in Double- and Triple-Walled Carbon Nanotubes: A Resonance Raman Study. *J. Phys. Chem. C* **118**, 8153–8158 (2014).
  74. Balima, F. *et al.* Radial collapse of carbon nanotubes for conductivity optimized polymer composites. *Carbon N. Y.* **106**, 64–73 (2016).
  75. Torres-Dias, A. C. *et al.* From mesoscale to nanoscale mechanics in single-wall carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* **123**, 145–150 (2017).
  76. Alencar, R. S. *et al.* Pressure-induced radial collapse in few-wall carbon nanotubes: A combined theoretical and experimental study. *Carbon N. Y.* **125**, 429–436 (2017).
  77. Jiao, L., Wang, X., Diankov, G., Wang, H. & Dai, H. Facile synthesis of high-quality graphene

- nanoribbons. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 321–325 (2010).
78. Choi, D. H. *et al.* Fabrication and Characterization of Fully Flattened Carbon Nanotubes: A New Graphene Nanoribbon Analogue. *Sci. Rep.* **3**, 1617 (2013).
  79. Xie, L. *et al.* Graphene Nanoribbons from Unzipped Carbon Nanotubes: Atomic Structures, Raman Spectroscopy, and Electrical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 10394–10397 (2011).
  80. Bruker AFM probes website. Available at: <https://www.brukerafmprobes.com/Product.aspx?ProductID=3926>. (Accessed: 3rd May 2020)
  81. *Atomic Force Microscopy for Materials*. **1**, (John Wiley & Sons, Ltd, 2017).
  82. Dave3457, Circular.Polarization.Circularly.Polarized.Light Circular.Polarizer Creating.Left.Handed.Helix.View, marked as public domain, details on Wikimedia Commons.
  83. Spizzirri, P. G., Fang, J. H., Rubanov, S., Gauja, E. & Prawer, S. Nano-Raman spectroscopy of silicon surfaces. *Mater. Forum* **34**, 161–166 (2008).
  84. Gupta, A. K., Tang, Y., Crespi, V. H. & Eklund, P. C. Nondispersive Raman D band activated by well-ordered interlayer interactions in rotationally stacked bilayer graphene. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **82**, 1382–1385 (2010).
  85. Kempa, B. K. *et al.* Carbon Nanotubes as Optical Antennae \*\*. **01505**, 421–426 (2007).
  86. Yoon, D. *et al.* Strong polarization dependence of double-resonant Raman intensities in graphene. *Nano Lett.* **8**, 4270–4274 (2008).
  87. Lee, J., Mbaye, N., Yoon, D., Son, Y. & Cheong, H. Polarization dependence of double resonant Raman scattering band in bilayer graphene. *Carbon N. Y.* **72**, 257–263 (2014).
  88. Impellizzeri, A., Briddon, P. & Ewels, C. P. Stacking- and chirality-dependent collapse of single-walled carbon nanotubes: A large-scale density-functional study. *Phys. Rev. B* **100**, 115410 (2019).
  89. Terrones, M. *et al.* Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today* **5**, 351–372 (2010).
  90. Blase, X., Benedict, L. X., Shirley, E. L. & Louie, S. G. Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1878–1881 (1994).
  91. Torche, A., Mauri, F., Charlier, J.-C. & Calandra, M. First-principles determination of the Raman fingerprint of rhombohedral graphite. *Phys. Rev. Mater.* **1**, 041001 (2017).
  92. Kürti, J., Zólyomi, V., Grüneis, A. & Kuzmany, H. Double resonant Raman phenomena enhanced by van Hove singularities in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **65**, 165433 (2002).
  93. Walter, M. & Moseler, M. Ab Initio Wavelength-Dependent Raman Spectra: Placzek Approximation and Beyond. *J. Chem. Theory Comput.* **16**, 576–586 (2020).
  94. Borin Barin, G. *et al.* Surface-Synthesized Graphene Nanoribbons for Room Temperature Switching Devices: Substrate Transfer and ex Situ Characterization. *ACS Appl. Nano Mater.* **2**, 2184–2192 (2019).
  95. Rizzo, D. *et al.* Multiwavelength Raman spectroscopy of ultranarrow nanoribbons made by solution-mediated bottom-up approach. *Phys. Rev. B* **100**, 045406 (2019).
  96. Heggie, M. I., Suarez-Martinez, I., Davidson, C. & Haffenden, G. Buckle, ruck and tuck: A proposed new model for the response of graphite to neutron irradiation. *J. Nucl. Mater.* **413**, 150–155 (2011).
  97. Gan, L., Du, H., Li, B. & Kang, F. Surface-reconstructed graphite nanofibers as a support for cathode catalysts of fuel cells. *Chem. Commun.* **47**, 3900 (2011).
  98. Yoon, S.-H. *et al.* A conceptual model for the structure of catalytically grown carbon nano-fibers. *Carbon N. Y.* **43**, 1828–1838 (2005).
  99. Campos-Delgado, J. *et al.* Thermal stability studies of CVD-grown graphene nanoribbons: Defect annealing and loop formation. *Chem. Phys. Lett.* **469**, 177–182 (2009).
  100. Glad, X. *et al.* Plasma synthesis of hexagonal-pyramidal graphite hillocks. *Carbon N. Y.* **76**, 330–340 (2014).
  101. Saito, Y. & Arima, T. Features of vapor-grown cone-shaped graphitic whiskers deposited in the cavities of wood cells. *Carbon N. Y.* **45**, 248–255 (2007).
  102. Gogotsi, Y. Graphite Polyhedral Crystals. *Science (80-. )*. **290**, 317–320 (2000).
  103. Okuno, H., Palnichenko, A., Despres, J.-F., Issi, J.-P. & Charlier, J.-C. Synthesis of graphite polyhedral

- crystals using a combustion flame method. *Carbon N. Y.* **43**, 692–697 (2005).
104. Chopra, N. G. *et al.* Fully collapsed carbon nanotubes. *Nature* **377**, 135–138 (1995).
105. Barzegar, H. R. *et al.* ESI for Spontaneous twisting of a collapsed carbon nanotube. *Nano Res.* **10**, 1942–1949 (2017).
106. Pimenta, M. A., Corro, E. Del, Carvalho, B. R., Fantini, C. & Malard, L. M. Comparative study of raman spectroscopy in graphene and MoS<sub>2</sub>-type transition metal dichalcogenides. *Acc. Chem. Res.* **48**, 41–47 (2015).
107. Wood, J. R., Zhao, Q. & Wagner, H. D. Orientation of carbon nanotubes in polymers and its detection by Raman spectroscopy. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **32**, 391–399 (2001).
108. Frogley, M. D., Zhao, Q. & Wagner, H. D. Polarized resonance Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes within a polymer under strain. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **65**, 1134131–1134134 (2002).
109. Lachman, N. *et al.* Raman Response of Carbon Nanotube/PVA Fibers under Strain. *J. Phys. Chem. C* **113**, 4751–4754 (2009).





# Chapitre V –Tentatives préliminaires de remplissage des cavités de nanotubes de carbone aplati

<b>Chapitre V –Tentatives préliminaires de remplissage des cavités de nanotubes de carbone aplatis</b>	<b>191</b>
<b>V.1 État de l’art</b>	<b>191</b>
V.1.1 Introduction	191
V.1.2 Contexte et intérêts	191
V.1.2.1 Bientôt 30 ans de recherches	191
V.1.2.2 Nouveaux paradigmes et champs des possibles	193
V.1.3 Remplissage de nanotubes de carbones	195
V.1.3.1 Remplissage in situ	196
V.1.3.2 Remplissage ex-situ	196
V.1.3.2.1 Remplissage en voie liquide	197
V.1.3.2.2 Remplissage en voie gazeuse	197
V.1.4 Remplissage des cavités de nanotubes de carbone aplatis	199
V.1.5 Stratégies proposées dans le projet Edgefiller	200
<b>V.2 Méthodes et résultats expérimentaux</b>	<b>203</b>
V.2.1 Tentatives de remplissage en voie liquide	204
V.2.2 Tentatives de remplissage en voie gazeuse sur grilles	206
V.2.2.1 Protocole	206
V.2.2.2 Résultats	207
V.2.3 Tentative de remplissage en voie gazeuse sur poudre	210
V.2.3.1 Obtention de poudres à partir de solutions contenant des nanotubes de carbone aplatis	210
V.2.3.1.1 Scale-up	210
V.2.3.1.2 Moyen d’éliminer le tensio-actif	213
V.2.3.1.3 Lyophilisation	215
V.2.3.2 Résultats	215
<b>V.3 Conclusion</b>	<b>222</b>
<b>V.4 Références</b>	<b>223</b>



# Chapitre V – Tentatives préliminaires de remplissage des cavités de nanotubes de carbone aplatis

## V.1 État de l'art

### V.1.1 Introduction

Dans sa finalité, le projet Edgefiller propose un remplissage des cavités de nanotubes de carbone aplatis (FNTs). Il est en effet attendu que l'insertion d'atomes ou de petites molécules judicieusement sélectionnées grâce à des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), permettent de modifier les propriétés des objets. Le dopage électronique, ou la possibilité de faire de la spintronique<sup>P</sup> avec ces hybrides ne sont que des exemples parmi une multitude de possibilités. Mais encore faut-il être capable de réaliser un remplissage contrôlé des cavités. Outre le remplissage symétrique des cavités de FNTs, qui, comme nous le verrons a déjà été démontré par le passé, le projet Edgefiller propose également une solution technique supposée aboutir au remplissage asymétrique des cavités. Hormis cette solution innovante pour le remplissage asymétrique, les stratégies proposées ont déjà fait leurs preuves pour le remplissage de nanotubes de carbone cylindrique, monoparois comme multiparois. Elles s'inscrivent dans la lignée d'une recherche effectuée depuis bientôt 30 ans. Après une mise en contexte notamment historique de ces travaux et une mise en lumière de quelques travaux marquants ces dernières décennies, les principales méthodes permettant le remplissage de tubes cylindriques seront brièvement présentées. L'état de l'art concernant le remplissage des cavités de FNTs sera ensuite exposé, à l'issue duquel les stratégies de remplissage proposées dans le projet Edgefiller seront abordées.

### V.1.2 Contexte et intérêts

#### V.1.2.1 Bientôt 30 ans de recherches

Immédiatement après le travail précurseur de Iijima en 1991,<sup>1</sup> identifiant clairement comme MWCNTs des objets observés occasionnellement depuis plusieurs décennies, lorsque la résolution des microscopes électroniques le permettait,<sup>2-4</sup> quelques groupes de recherches

---

<sup>P</sup> La spintronique est un prolongement de l'électronique qui utilise le spin des électrons pour stocker et transmettre de l'information.

ce sont focalisés sur le remplissage interne de NTCs. Le diamètre nanométrique des tubes se présentait alors comme une opportunité pour la réalisation de nouveaux matériaux unidimensionnels aux propriétés prometteuses : les nano fils métalliques. Il est à noter qu'à cette dimension, un nano fil métallique est très réactif et qu'il est aujourd'hui toujours difficile d'éviter son oxydation à l'air,<sup>5</sup> tandis que son encapsulation dans un NTC l'en préserve.<sup>6</sup>

C'est alors la tentative de remplissage de MWCNTs, in situ durant la synthèse avec des métaux de transition, qui permit la découverte fortuite des nanotubes de carbone monoparois (SWCNTs) en 1993.<sup>7,8</sup> Les premiers résultats démontrant la possibilité de former des nano fils à base de plomb à l'intérieur de MWCNTs ont été publiés la même année,<sup>9</sup> engageant le pas au remplissage de MWCNTs avec de multiple métaux (Cr, Fe, Co, Ni, Pd, Gd, Dy, Yb, S, Cs, Rb, Se ...),<sup>10,11</sup> et d'autres espèces,<sup>12,13</sup> développant par la même occasion de nouvelles stratégies de remplissage.<sup>14</sup> Ces résultats sont tout de même à relativiser, la majorité des fils métalliques n'étant rarement continus sur plus de quelques dizaines ou centaines de nanomètres (pas toute la longueur des tubes).

En 1998 B.W. Smith, M. Monthieux et D.E. Luzzi décrivent pour la première fois l'encapsulation de fullerène à l'intérieur de SWCNTs (voir Figure V- 1),<sup>15</sup> nommés « peapods », ouvrant un champs de recherche prospère.<sup>14</sup> Parallèlement, le premier remplissage de SWCNTs par une espèce contenant du métal (et revendiqué comme métallique) fut également démontré en 1998, par remplissage de RuCl<sub>3</sub> puis réduction en Ru.<sup>16</sup> Depuis cette époque et par analogie avec les endofullerènes (fullerènes encapsulant une espèce), un nanotube rempli par l'espèce X est noté X@CNT.<sup>14</sup>

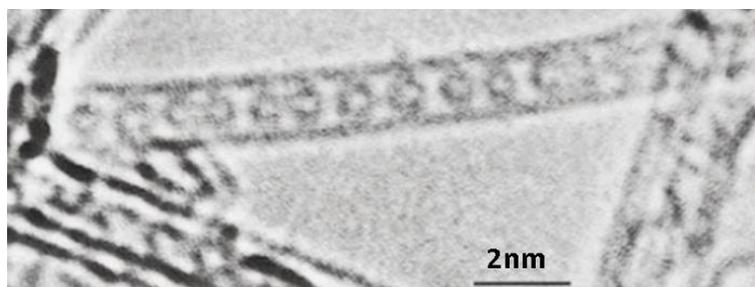


Figure V- 1 Image MET d'un nanotube "peapod". Sous l'effet du faisceau d'électrons certains C<sub>60</sub> fusionnent. D'après la réf.<sup>15</sup>

### V.1.2.2 Nouveaux paradigmes et champs des possibles

Bien que toujours incomplètement compris, le mécanisme de remplissage de cavités nanométriques a rapidement été discuté.<sup>11,13,17</sup> Traitant historiquement le cas du remplissage de métaux en voie fondue, il a été prédit qu'un liquide possédant une tension de surface inférieure à environ 200 mN/m devrait pouvoir mouiller un NTC possédant une courbure pas trop extrême (à partir d'environ 1 nm de diamètre et au-delà) et par conséquent remplir par capillarité la cavité interne d'un NTCs ouvert à ses extrémités.<sup>11,13</sup> L'eau, comme la majorité des solvants organiques remplit cette condition. Il a été montré par W. Wenseleers et S. Cambré que, dès lors qu'ils sont manipulés en suspension, ouverts ou subissant des processus amenant à les ouvrir (par exemple sonication ou traitements acides) les NTCs sont susceptibles d'être remplis par le solvant.<sup>18</sup> Cela a par la suite été imagé grâce à une méthode de cryo-TEM (voir Figure V- 2a).<sup>19</sup> Par ailleurs, ces deux chercheurs ont mis en évidence par spectroscopie Raman, le remplissage d'un SWCNT (5,3), présentant un diamètre d'environ 5,5 Å au sein duquel une seule molécule d'eau peut s'introduire, formant alors une file indienne de molécules d'eau.<sup>20</sup> Enfin, la séparation par centrifugation à gradient de densité (DGU) de NTCs de mêmes diamètres, remplis ou non d'eau, leur a permis de lever une interrogation portant sur l'observation récurrente de NTCs présentant une densité inattendue en DGU (voir Figure V- 2b).<sup>21</sup> Depuis les travaux pionniers réalisés par Arnold et al. sur la séparation de SWCNTs par DGU,<sup>22,23</sup> il a en effet été observé de manière récurrente que des NTCs de larges diamètres flottaient à des niveaux de densités plus élevés que des NTCs de petits diamètres. Des tentatives d'explications, basées sur une densité d'empilement du tensio-actif qui dépendrait du diamètre des tubes, ne fonctionnaient que partiellement. Le fait de considérer des tubes remplis par le solvant permet au contraire de parfaitement expliquer ces observations.<sup>21</sup> Il paraît ainsi relativement facile de remplir des NTCs dès lors qu'ils sont ouverts, et certains chercheurs utilisent d'ailleurs le remplissage de NTCs comme d'un moyen pour vérifier le succès de protocoles d'ouvertures.<sup>24,25</sup>

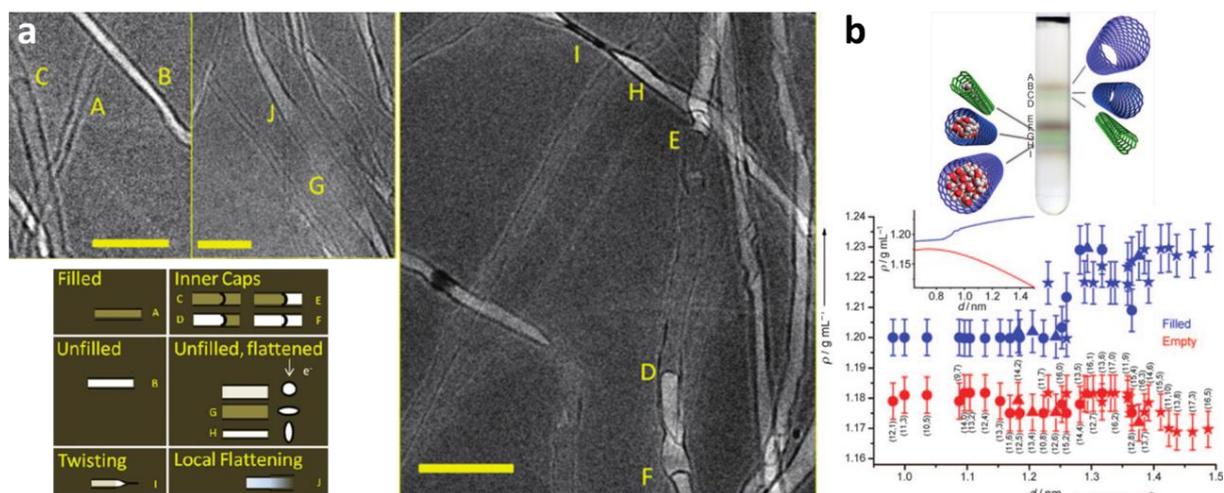


Figure V- 2 a) Images de MET de MWCNTs remplis (sombre) ou non (clair) par un solvant (acide chlorosulfonique). Certains tubes vides sont aplatis (parfois torsadés). D'après réf.<sup>19</sup> b) Illustration de la séparation de NTCs remplis ou non d'eau par DGU (haut) et mesure de la densité de NTCs en fonction de leur diamètre et de la présence ou non d'eau à l'intérieur. D'après réf.<sup>21</sup>

A l'instar de la file indienne de molécules d'eau, il a été prédit que le confinement d'espèces à l'intérieur d'un NTC peut engendrer la formation de nouvelles phases cristallines, par exemple la formation de nouvelles structures de glaces.<sup>26</sup> Deux ans après avoir reporté une synthèse interprétée comme une insertion d'iode entre des NTCs en fagots,<sup>27</sup> les groupes de S. J. Pennycook et P. C. Eklund ont montré en 2000 la formation de double chaînes en hélice d'iodes à l'intérieur de NTCs.<sup>28</sup> Depuis, des chaînes simples, doubles ou triples d'iodes et d'iodes métalliques, formant notamment des structures hélicoïdales ont été observées et obtenues comme résultats de simulations.<sup>29–33</sup> Le transfert de charge associé a également été étudié et la métallisation résultante est une propriété intéressante,<sup>31,34</sup> permettant par exemple la réalisation d'électrodes transparentes aux propriétés remarquables.<sup>35</sup> Plus spécifiquement, le dopage de films de NTCs par remplissage des tubes avec de l'iode ou du chlorure de cuivre (CuCl) a permis une amélioration nette des propriétés. Après dopage au CuCl par exemple, le couple résistance surfacique / transparence (à 514 nm) est passé de (862  $\Omega/\square$ , 84 %) à (98  $\Omega/\square$ , 91 %). Si l'oxyde d'indium et d'étain (ITO), matériau de référence dans le domaine des électrodes transparentes, garde des performances meilleures à 514 nm (12  $\Omega/\square$ , 89 %), sa transparence chute drastiquement hors du domaine visible, contrairement au film de NTCs dopés. Cela est très intéressant pour la confection de dispositifs fonctionnent dans le domaine infra-rouge.<sup>35</sup> Le remplissage de NTC est également considéré comme ayant un fort potentiel pour la catalyse,<sup>36–38</sup> la nano fluidique,<sup>39,40</sup> l'étude de phases confinées,<sup>3</sup> l'électronique,<sup>35,41</sup> l'optique et l'imagerie,<sup>42–46</sup> l'utilisation comme d'un masque (templating)<sup>47,48</sup> ou encore comme d'un réacteur chimique comme cela a déjà été

démonstré.<sup>49-52</sup> Plus controversé, il a été proposé que le stockage de gaz, et notamment d'hydrogène, puisse être réalisé à l'intérieur de NTCs.<sup>3,53,54</sup> Des applications biomédicales sont également envisagées parmi le relargage de médicaments ciblés, l'imagerie médicale ou encore le traitement du cancer (thermothérapie).<sup>55,56</sup> La capacité des NTCs d'encapsuler des molécules peut aussi être exploitée pour la filtration.<sup>57</sup> L'encapsulation de molécules dans des NTCs a un intérêt certain dans le développement de batteries (anodes), la fabrication de supercondensateurs et de capteurs.<sup>58,59</sup>

Les NTCs sont des objets qui possèdent des propriétés intrinsèquement fascinantes, permettant d'imaginer d'innombrables applications, certaines pouvant vraisemblablement permettre des innovations technologiques considérables. Remplis par des espèces moléculaires, il est possible de combiner les propriétés des NTCs avec celles de ses hôtes afin d'atteindre des hybrides aux propriétés supérieures avec de potentielles applications prometteuses, certaines probablement encore insoupçonnées. Cependant, beaucoup d'efforts restent à entreprendre, notamment dans la compréhension et le contrôle des mécanismes de remplissage (et co-remplissage).<sup>59</sup> Enfin, il est à noter que le remplissage de nanotubes ne se cantonne pas à ceux constitués de carbone ;<sup>60</sup> une preuve en est l'utilisation de nanotubes en nitrure de bore (BN) comme d'un réacteur pour la synthèse de nanorubans de graphène,<sup>61</sup> ou pour de l'imagerie biologique.<sup>62</sup>

### V.1.3 Remplissage de nanotubes de carbones

Ce paragraphe a pour objectif de présenter de manière concise les différentes méthodes permettant de réaliser le remplissage de NTCs. Il se réfère principalement à deux sources. La première correspond au cinquième chapitre du livre *Carbon Meta-Nanotubes* édité par Marc Monthieux, publié en 2011. Le chapitre 5, écrit par J. Sloan, F. Simon et M. Monthieux traite spécifiquement du remplissage de NTCs et s'intitule « Filled Carbon Nanotubes ». <sup>14</sup> La seconde source est une revue plus récente (2018) traitant de la synthèse, des propriétés et des applications des NTCs remplis.<sup>59</sup> Les concepts présentés brièvement peuvent être approfondis à l'aide de ces deux références, présentant quelques subtilités omises ici.

Une espèce peut être présente à l'intérieur d'un NCT sous forme solide, liquide ou gazeuse, et certaines phases confinées peuvent être intermédiaires entre deux d'entre elles. Elle peut

être introduite en phase gazeuse ou liquide (fondue, dispersée, en solution). Le premier aspect à considérer pour le remplissage de tubes est le volume disponible à l'intérieur de celui-ci. Bien que cela paraisse trivial, il est à noter qu'une espèce ne peut pénétrer un tube que si celle-ci possède une taille inférieure au diamètre du tube, induit par l'enroulement de celui-ci (nombres (n,m) et rayon de van der Waals du carbone). Ensuite, en fonction de l'espèce hôte et de la méthode utilisée, la mouillabilité, l'ouverture des tubes, la présence de défaut sur le tube, et les interactions électroniques entre l'espèce hôte et le tube sont autant de paramètres à considérer. Plusieurs stratégies ont été développées pour le remplissage de NTCs et la méthode est à choisir en fonction des propriétés de l'espèce à insérer.

#### *V.1.3.1 Remplissage in situ*

Il est possible de réaliser le remplissage de NTCs durant leur synthèse, par la méthode de l'arc et par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur assisté par catalyseur (CCVD). Dans le premier cas, l'espèce hôte est introduite dans un trou percé dans la cathode en graphite, avant la synthèse. A l'instar de la grande distribution en diamètre de MWCNTs synthétisé à l'arc, le contrôle du taux de remplissage est difficile à cause du fort gradient de température dans la zone du plasma. Dans le cas de la majorité des métaux de transition, l'obtention d'espèces encapsulées dans des MWCNTs est en très forte compétition avec la synthèse catalysée de SWCNTs. *A contrario*, les espèces pouvant être remplies par la méthode de CCVD correspondent aux catalyseurs de synthèse, généralement métalliques (qui, présents en excès, se retrouvent piégés à l'intérieur des tubes), donc principalement les métaux de transition. Les deux méthodes sont donc complémentaires. Hormis pour quelques cas rares (peapods, Bi), le remplissage de SWCNTs *in situ* est pratiquement impossible à ce jour. Tandis que ces méthodes permettent l'encapsulation des hôtes (tubes fermés ou semi fermés), ce qui peut être un avantage, elles ne permettent pas l'encapsulation simultanée de plusieurs espèces et sont relativement limitées en termes d'hôtes possibles (catalyseurs pour la CCVD, et résistants aux hautes températures impliquées dans l'arc).

#### *V.1.3.2 Remplissage ex-situ*

Une approche beaucoup plus versatile (en hôte comme en tubes), mais généralement multi étapes, consiste à réaliser le remplissage de NTCs déjà synthétisés. Hormis quelques cas particuliers (hôte(s) oxydants, bombardement des espèces) il est nécessaire que les tubes

soient ouverts préalablement au remplissage. Cela peut être réalisé par traitements oxydants en phase gazeuse (air, oxygène, etc...) ou en solution (acides nitriques, sulfuriques, etc...). Après ouverture le remplissage peut être réalisé en voie liquide ou en voie gazeuse. L'élimination post traitement de résidus à l'extérieur des tubes est également nécessaire et constitue une étape supplémentaire.

#### V.1.3.2.1 Remplissage en voie liquide

La phase liquide dont il est question ici peut correspondre à une espèce fondue, dissoute, ou dispersée. Dans les trois cas, ce sont les forces capillaires, régies par la loi de Young-Laplace, qui sont considérées comme étant le moteur du remplissage. La tension de surface de la phase liquide, ainsi que sa viscosité, sont des paramètres essentiels pour le remplissage.

Pour le remplissage en voie fondue, les NTCs préalablement ouverts, hors cas particuliers, et (au moins) une espèce fusible sont placés dans une ampoule scellée sous vide, puis chauffés un à trois jours au-dessus de la température de fusion de l'hôte (30 à 100 °C au-dessus). Le remplissage d'un sel, suivi de sa réduction dans le tube, peut être préférable au remplissage direct de l'espèce réduite, les sels possédant généralement des températures de fusion plus faibles.

Pour les deux autres cas, les NTCs ouverts sont mis en contact avec la solution contenant l'espèce dissoute ou dispersée à température ambiante, puis le solvant est évaporé. Cela induit un flux qui est suspecté de maintenir une concentration élevée de l'espèce à l'entrée du tube, permettant ainsi un taux de remplissage satisfaisant (limite la diffusion). Contrairement à la voie fondue qui permet d'atteindre de forts taux de remplissage, l'insertion inévitable de solvant dans le tube en plus de l'espèce d'intérêt limite ce dernier dans le cas des voies solution et dispersion.

#### V.1.3.2.2 Remplissage en voie gazeuse

Comme pour la voie fondue le remplissage en voie gazeuse nécessite le scellage sous vide d'une ampoule contenant les NTCs préalablement ouverts et la (ou les) espèce(s) à insérer. L'ampoule est ensuite placée à une température permettant la vaporisation ou la sublimation de l'espèce. Deux cas sont alors à distinguer. Dans le cas de fullerènes (réalisation de peapods), la force motrice pour le remplissage correspond à un mécanisme de diffusion de surface induit

par la forte affinité des espèces avec les tubes. La pression de vapeur n'est alors pas un facteur déterminant le succès de l'opération, contrairement à la température qui ne doit pas être trop élevée (minimisation des collisions) et le temps qui doit être suffisamment long. Dans les autres cas, la force motrice est la condensation capillaire et une pression de vapeur élevée est cruciale. La méthode en voie gazeuse est généralement préférée car relativement simple et permettant d'atteindre de bons taux de remplissage (jusqu'à 100 % dans certains cas de peapods). Elle est cependant limitée au remplissage d'espèces pouvant être rendues gazeuses en dessous d'environ 1000 °C pour éviter les réactions avec le carbone (dont sa fermeture).

La Figure V- 3 est un schéma récapitulatif des différentes stratégies permettant de remplir *ex-situ* des NTCs. Au regard de la multitude de possibilité pour le faire, il est finalement peu étonnant qu'énormément de matériaux aient été insérés dans des NTCs, formant des hybrides à forte potentialité.

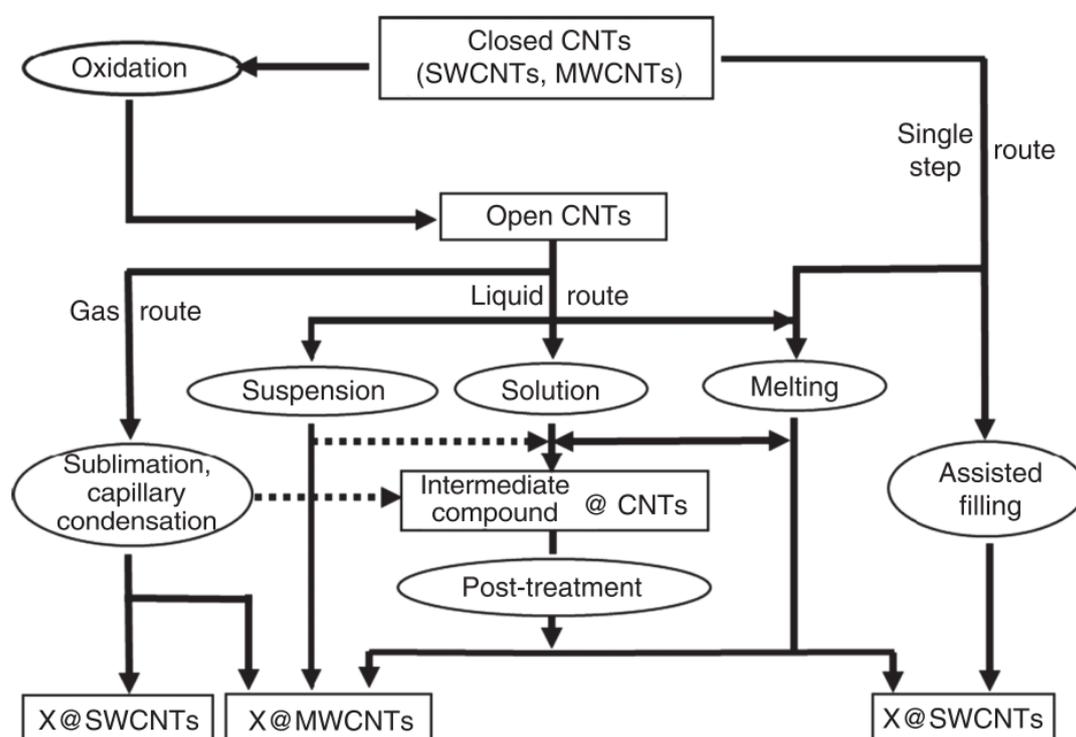


Figure V- 3 Schéma récapitulatif des différentes stratégies de remplissages *ex-situ* de NTCs. D'après la réf.<sup>14</sup>

Bien que certains mécanismes de remplissage soient bien compris, des zones d'ombres persistent, notamment en voie liquide. Certaines anomalies permettent de supposer que les lois régissant la nano capillarité diffèrent des lois classiques de la « macro-capillarité ». Certains paramètres influençant le taux de remplissage et l'homogénéité, notamment, semblent évasifs.

#### V.1.4 Remplissage des cavités de nanotubes de carbone aplatis

A notre connaissance, quatre études expérimentales traitent du remplissage de FNTs. Travaillant sur le relargage de  $C_{60}$  par les peapods, Iijima et ses collaborateurs ont observé et reporté pour la première fois en 2007 le cas d'un FNT contenant des fullerènes. Le remplissage a été effectué en solution (toluène). Ils publient alors une image de MET d'un SWCNT large, présentant une ligne de  $C_{60}$  de chaque côté (Figure V- 4a).<sup>63</sup> A moins de cinq mois d'intervalle les équipes de H. Shinohara (2014) puis de A. Zettl et T. Wågberg (2015) ont de nouveau publié des images de MET de FNTs, à plusieurs parois cette fois-ci, remplis de  $C_{60}$  (Figure V- 4b et c). Les premiers les ont obtenues à la suite d'un remplissage en phase gazeuse d'objets déposés sur une grille de MET,<sup>64</sup> les seconds en voie liquide.<sup>65</sup> Dans les deux cas les FNTs ont été obtenus par extraction de MWCNTs. Pour le protocole en voie liquide, les fullerènes ont notamment été soniqués directement avec les MWCNTs, durant leur extraction. Les deux équipes ont indépendamment démontré que le remplissage des FNTs ne s'arrêtait pas aux cavités et qu'il est possible de reformer un tube pratiquement cylindrique lorsque celui-ci est complètement rempli. (Figure V- 4d). Il est attendu que cela soit spécifique aux cas de fullerènes, qui présentent des interactions particulières avec les NTCs.

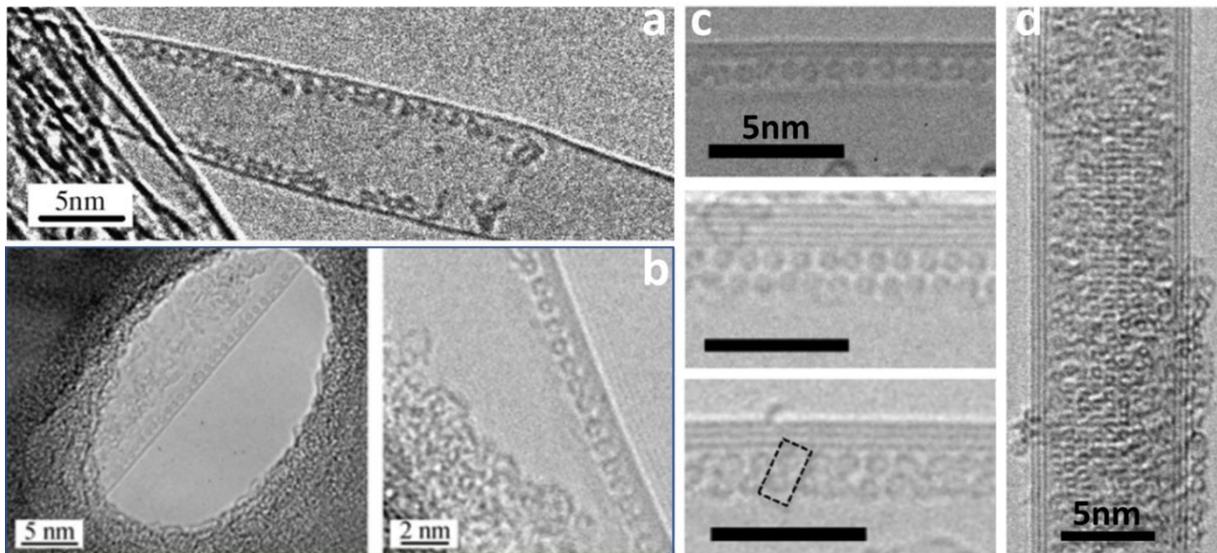


Figure V- 4 Images de MET de  $C_{60}$  introduits dans des FNTs. a) D'après la réf.<sup>63</sup> b) D'après la réf.<sup>64</sup> c) d) D'après la réf.<sup>65</sup>

Le dernier cas ne traite pas directement du remplissage de FNTs. En 2017, un consortium entre les équipes Toulousaine de M. Monthieux et E. Flahaut ainsi que l'équipe de J. Sloan, s'est intéressé au remplissage à l'iode de NTCs double parois (DWCNTs). En suivant un protocole de remplissage en voie fondue pour du  $I_2$ , et du  $NiI_2$  (suivi d'une réduction), ils ont obtenu

certaines images MET présentant des lignes d'iode situées aux extrémités de la projection de tubes (Figure V- 5). Ils ont alors proposé qu'il puisse s'agir de FNTs avec des cavités remplies à l'iode. Il est à noter que les tubes en question possèdent un diamètre environ trois fois plus petit que le rayon minimal attendu pour qu'un DWCNT s'aplatisse (non rempli du moins).

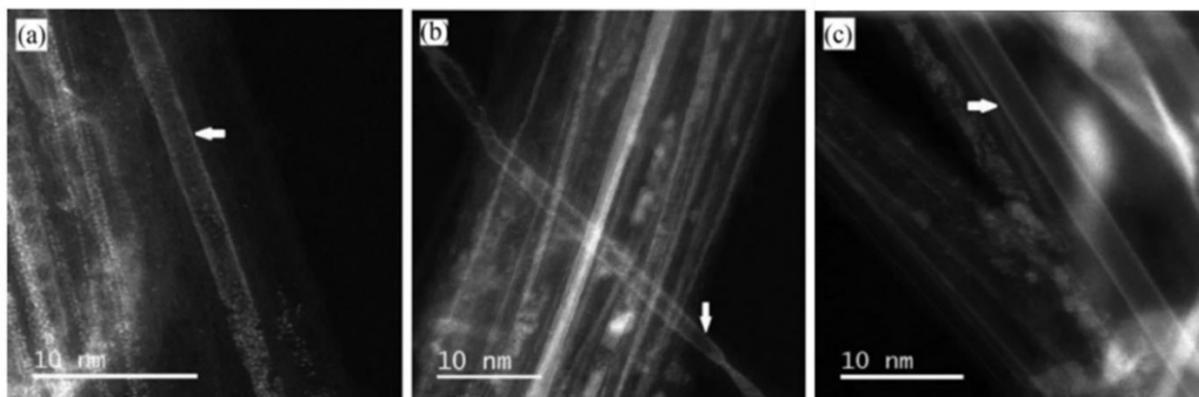


Figure V- 5 Image de MET de NTCs double parois remplis à l'iode. D'après la réf.<sup>32</sup>

### V.1.5 Stratégies proposées dans le projet Edgefiller

Dans le projet Edgefiller le remplissage de FNTs se divise en deux branches : le remplissage symétrique et le remplissage asymétrique. Pour le premier cas, il est proposé de tenter le remplissage des cavités avec toute sortes d'espèces (métaux ferromagnétiques, sels, métallofullerènes, TTF, TCNQ, I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, aimants moléculaires), en utilisant les techniques disponibles pour le remplissage de NTCs, avec par ordre de préférence la voie gaz, la voie fondue puis la voie liquide, en fonction des propriétés des espèces. Le scénario proposé dans le projet ANR correspond au remplissage des cavités avec n'importe quelle espèce pour exposer une preuve de concept, puis en cas de succès le remplissage avec des espèces identifiées comme permettant des transferts de charges puis des espèces possédant des propriétés magnétiques.

Pour le remplissage asymétrique deux méthodes sont proposées. La première consiste à faire cristalliser un mélange de TTF et de TCNQ, molécules connues pour s'arranger en chaînes séparées de TTF et de TCNQ et présenter un transfert de charges partiel.<sup>66</sup> Il peut être espéré une ségrégation entre les deux espèces durant le remplissage, chacune prenant possession d'une cavité, stabilisée par un transfert de charge permis pour la partie centrale de l'objet (polarisation du FNT orthogonalement à son axe principal). Dans le cas où la cristallisation amènerait à une structure contenant du TTF et du TCNQ des deux côtés, une légère asymétrie

pourrait toujours conduire à la polarisation du FNT. La seconde méthode propose de remplir un objet unique déposé sur une surface, en voie liquide, à l'aide d'une microgoutte contenant un sel dissout, et en présence d'un champ électrique permettant la séparation des espèces. Pour cela, le champ doit être orienté orthogonalement à l'axe du tube. D'un point de vue technique, une microcellule ayant déjà fait ses preuves au CEMES doit être utilisée. Un schéma de cette cellule est présenté en haut à gauche de la Figure V- 6.

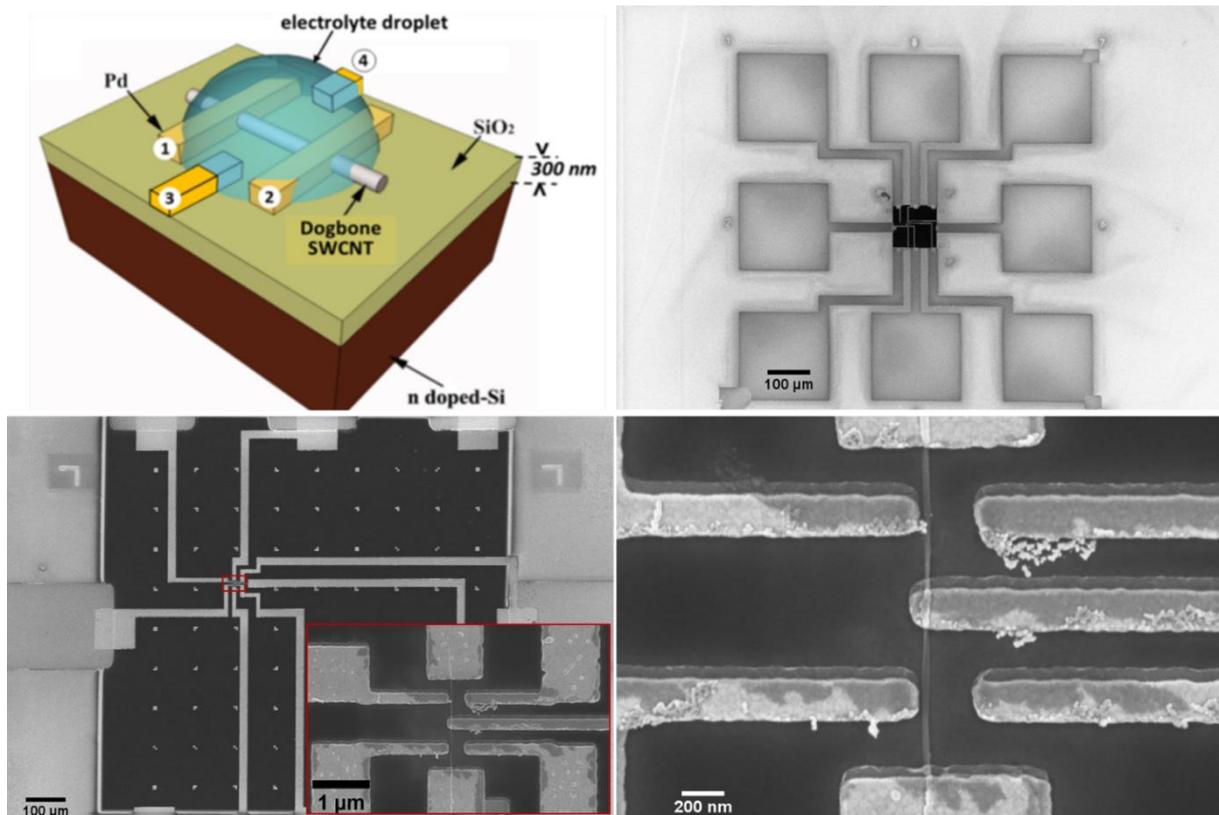


Figure V- 6 Schéma du principe de fonctionnement de la cellule permettant le remplissage asymétrique d'un FNT par séparation d'espèces chargées en solutions (en haut à gauche) et images MEB (2 KV, pas de dépôt conducteur) d'un FNT torsadé contacté en configuration transistor à effet de champs, avec la présence d'électrodes nécessaires au remplissage asymétrique. Réalisation et images : A. C. Torres-Dias – CEMES.

Les trois autres images de la Figure V- 6 sont des images de microscopie électronique à balayage (MEB) d'un tel dispositif. Un FNT torsadé (préparé dans du dichloroéthane, voir chapitre III), a été déposé sur une surface contenant des membranes suspendues en nitrure de silicium de 30 nm d'épaisseur (carré noir central sur l'image en haut à droite). Transparentes aux électrons, elles doivent permettre de vérifier le succès du remplissage par MET. L'objet a été contacté afin de permettre une configuration transistor à effet de champs (FET), et des électrodes ont été ajoutées sur son côté, afin de permettre la séparation d'espèces chargées dans une microgoutte, pour réaliser un remplissage asymétrique. Ce

dispositif a été réalisé en intégralité (suspension des membranes, contacts...) par Abraao Cefas Torres-Dias au CEMES. Ce type de dispositif n'a pas encore été mesuré à ce jour.

## V.2 Méthodes et résultats expérimentaux

Comme nous venons de le voir, plusieurs stratégies permettent le remplissage de NTCs. Au cours des travaux qui vont maintenant être présentés certaines d'entre elles ont été testées, en fonction de l'avancée des résultats obtenus pour la production de nanotubes de carbone aplatis (FNTs). Quatre molécules ont été testées de manière non systématique : du  $C_{60}$ , de l'iode, du tetrathiafulvalene (TTF) et du tetracyanoquinodimethane (TCNQ) (Figure V-7). Ces molécules ont été choisies car elles sont identifiées comme pouvant faire intervenir des transferts de charges intéressants pour le dopage des objets, ce qui peut également simplifier leur détection dans les tubes par spectroscopie Raman. Dans l'ordre chronologique, un remplissage a initialement été tenté en phase gazeuse, sur des objets déposés sur des grilles de microscopie électronique à transmission (MET). La difficulté de manipulation des grilles (fragilité) et le manque de résultats encourageants nous a amené à tenter un remplissage en voie liquide, pourtant réputé moins propre. Le manque de résultat probant avec cette méthode nous a alors motivé à tenter un remplissage en voie gazeuse sur de la poudre. Un protocole a alors été établi afin d'obtenir une poudre à partir des solutions contenant des FNTs. La suite de ce chapitre présentera successivement les tentatives de remplissages en voie liquide puis en voie gazeuse (sur grille puis sur poudre), en présentant à chaque fois le protocole utilisé puis les résultats obtenus. Certaines analyses n'ayant pu être achevées à cause de la pandémie de Covid19, certains résultats ne pourront être présentés. De plus, tous les résultats présentés ici restent très préliminaires et relativement peu de temps a été consacré aux expériences correspondantes. Cette étude mérite donc un véritable travail approfondi, qui ne correspond pas à ce qui va être présenté ici.

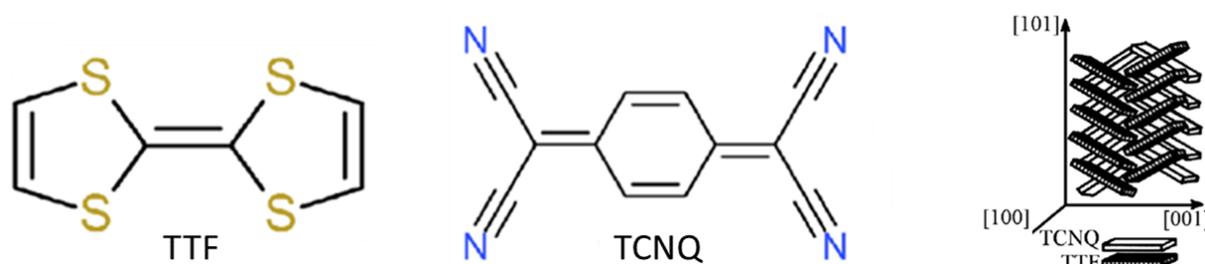


Figure V- 7 Représentation des molécules de TTF, de TCNQ et de l'empilement particulier dans un cristal de TTF-TCNQ. Adapté de la réf. <sup>67</sup>

### V.2.1 Tentatives de remplissage en voie liquide

Trois stratégies peuvent être adoptées pour réaliser un remplissage de FNTs en voie liquide. La première consiste à déposer des objets sur une surface, puis à exposer cette surface à une solution contenant les espèces à introduire dans les cavités. La seconde consiste à introduire l'espèce moléculaire à une solution de FNTs puis à soniquer le mélange. La troisième consiste à réaliser l'extraction des MWCNTs par sonication en présence de molécules. Cela doit permettre l'obtention en une étape de FNTs ayant des cavités contenant l'espèce moléculaire choisie. C'est cette stratégie qui a été testée ici. Les quatre espèces citées auparavant (entre 2 et 3 mg) ont alors été indépendamment soniquées dans une dispersion aqueuse de MWCNTs oxydés thermiquement (5 mg) contenant 1 % (w/v) de cholate de sodium. Chaque solution obtenue a été centrifugée (20 kg – 1 heure) et une goutte du surnageant a été déposée sur une grille de MET. Avant observation chaque grille a été rincée à l'éthanol absolu et à l'eau déionisée. La Figure V- 8 montre quelques images MET obtenues pour ces solutions. La Figure V- 8a est une image haute résolution d'un FNT torsadé issu de la solution contenant du C<sub>60</sub>. La solution a été formulée par Sara Bragas au CRPP et les observations réalisées par Eric Gautron sur le microscope Nant'Themis de l'IMN (S/TEM Themis Z G3 de Thermo Fisher Scientific). L'image principale laisse apparaître une torsade ainsi que les cavités latérales, dans la partie inférieure de la torsade. Ces cavités présentent une taille d'environ 0,8 nm proche de la torsade et s'élargissent progressivement jusqu'à environ 1,5 nm loin de la torsade, à mesure que l'angle de projection change. La présence de C<sub>60</sub> n'est pas détectée dans ces cavités. L'image en insert correspond à une autre torsade du même objet et ne laisse pas non plus apparaître clairement la présence de lignes de C<sub>60</sub> comme attendues si le remplissage était un succès. Les Figure V- 8b et c correspondent à des objets issus de solutions contenant du TTF et du TCNQ respectivement. Dans les deux cas on peut constater la présence de globules répartis le long des objets et formant un chapelet. Il est probable qu'il s'agisse de grains de TTF et de TCNQ (respectivement) qui se sont agglomérés durant le séchage de la grille. La présence de ces guirlandes de « gouttelettes solides » empêche les observations en haute résolution, nécessaire à la détection de molécules dans le cas où elles seraient présentes dans les cavités. Enfin la Figure V- 8d est une image d'un FNT torsadé issu de la solution contenant de l'iode. Cette image a été obtenue par Isabelle Ly, microscopiste du CRPP, au Bordeaux Imaging Center, à une période où le microscope du CRPP était hors service. Il est malheureusement difficilement envisageable de pouvoir détecter la potentielle présence

d'iode dans les cavités sans une plus forte résolution ou l'utilisation d'imagerie en champs sombre qui permet d'obtenir un bon contraste entre deux espèces de masses molaires suffisamment différentes (ici le carbone et l'iode). Ce type d'observation n'a, à ce jour, pas encore pu être réalisée par nos collaborateurs du CEMES.

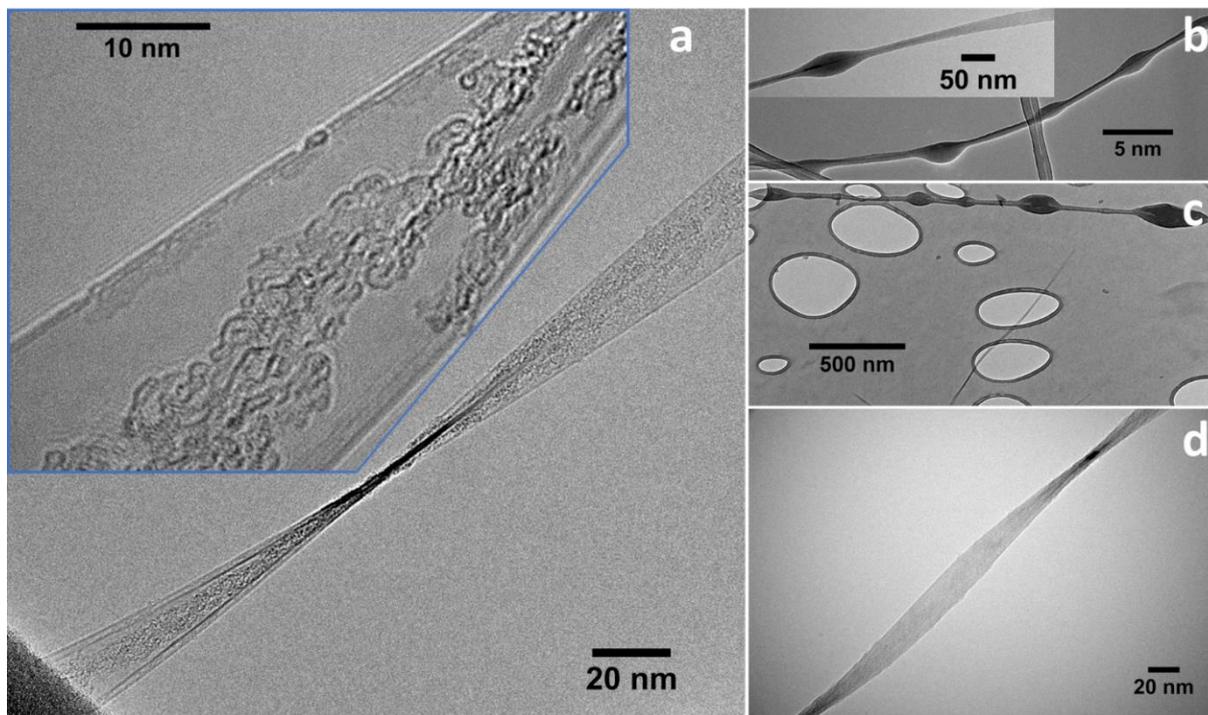


Figure V- 8 Images MET de MWCNTs oxydés thermiquement puis soniqués dans une solution de tensio-actif en présence de : a) C<sub>60</sub> (Solution S. Bragas, CRPP – images E. Gautron, IMN). b) TTF (Images : E. Gautron, IMN - insert : I. Ly (CRPP) au Bordeaux Imaging Center (BIC)). c) TCNQ (I. Ly – BIC). d) I<sub>2</sub> (I. Ly – BIC).

Ainsi les observations réalisées à la suite des tentatives de remplissage en voie liquide, en solution aqueuse, n'ont parfois pas permis de sonder la présence de molécules dans les cavités (imagerie en haute résolution impossible ou non réalisée), et ont parfois démontré l'absence de molécules dans les cavités. Plusieurs perspectives sont envisageables dans les cas du TTF et du TCNQ, parmi lesquelles un rinçage plus poussé des grilles après traitement ou l'utilisation d'une solution moins concentrée. Il est de plus à noter que les molécules utilisées ne sont pas solubles dans l'eau, tandis qu'une solution aqueuse a été utilisée. L'étape de sonication a alors permis la dispersion des molécules plutôt que leur dissolution. Le même protocole a également été tenté en substituant le système eau surfactant par du dichloroéthane, afin d'obtenir des solutions moléculaires. La mauvaise qualité des grilles obtenues, préparées à une période où l'accès à la microscopie électronique à transmission était très limité au CRPP, induit que ces tests n'ont pas pu être analysés en haute résolution.

## V.2.2 Tentatives de remplissage en voie gazeuse sur grilles

### V.2.2.1 Protocole

Pour cette série d'expériences, une solution de FNTs obtenue dans du dichloroéthane (sonication standard) a été utilisée pour préparer des grilles de MET, afin de s'affranchir de la présence de tensio-actif. Pour chaque expérience, une pointe de spatule de la molécule choisie (< 2 mg) est introduite dans le fond d'un tube en pyrex semi fermé. Deux grilles de MET ayant reçu un dépôt sont ensuite délicatement introduites dans le tube et placées à quelques centimètres du fond du tube. Le côté ouvert du tube est ensuite connecté à une pompe turbo moléculaire et maintenue à l'horizontal durant toute l'expérience, afin que les grilles ne tombent pas au fond du tube. Un vide secondaire est tiré dans le tube, tandis que l'extrémité du tube est maintenue en contact partiel avec de l'azote liquide afin d'éviter la sublimation des molécules. Après arrêt de la pompe, de l'argon est utilisé afin de casser le vide dans le tube. Ce cycle est reproduit trois fois avant de maintenir le tube sous vide statique d'argon ( $\sim 10^{-6}$  mbar). Le tube est ensuite scellé à l'aide d'un chalumeau alimenté en méthane et en oxygène. Après scellage le tube reste sous vide statique jusqu'à son ouverture. Le tube est ensuite placé dans un four cylindrique (toujours à l'horizontal) durant 24 heures, à une température permettant la sublimation des molécules ( $C_{60}$  – 450 °C, TTF – 125 °C, TCNQ – 320 °C). A l'issue du traitement, le tube, faisant office de réacteur, est à moitié sorti du four, de sorte que les grilles restent à la température du four tandis que l'autre extrémité du tube est à température ambiante. Le tube est maintenu durant une heure dans cette position afin de laisser l'excès de molécules condenser sur la partie froide du tube. Le tube est ensuite sorti du four, cassé, puis les grilles sont récupérées et rincées abondamment à l'éthanol absolu. La Figure V- 9 est une photographie légendée du système permettant de réaliser le vide secondaire dans les tubes en pyrex. Ce système a également été utilisé pour l'exposition de MWCNTs à des vapeurs de potassium (voir chapitre III) et les tentatives de remplissages en voie gazeuse sur poudres.

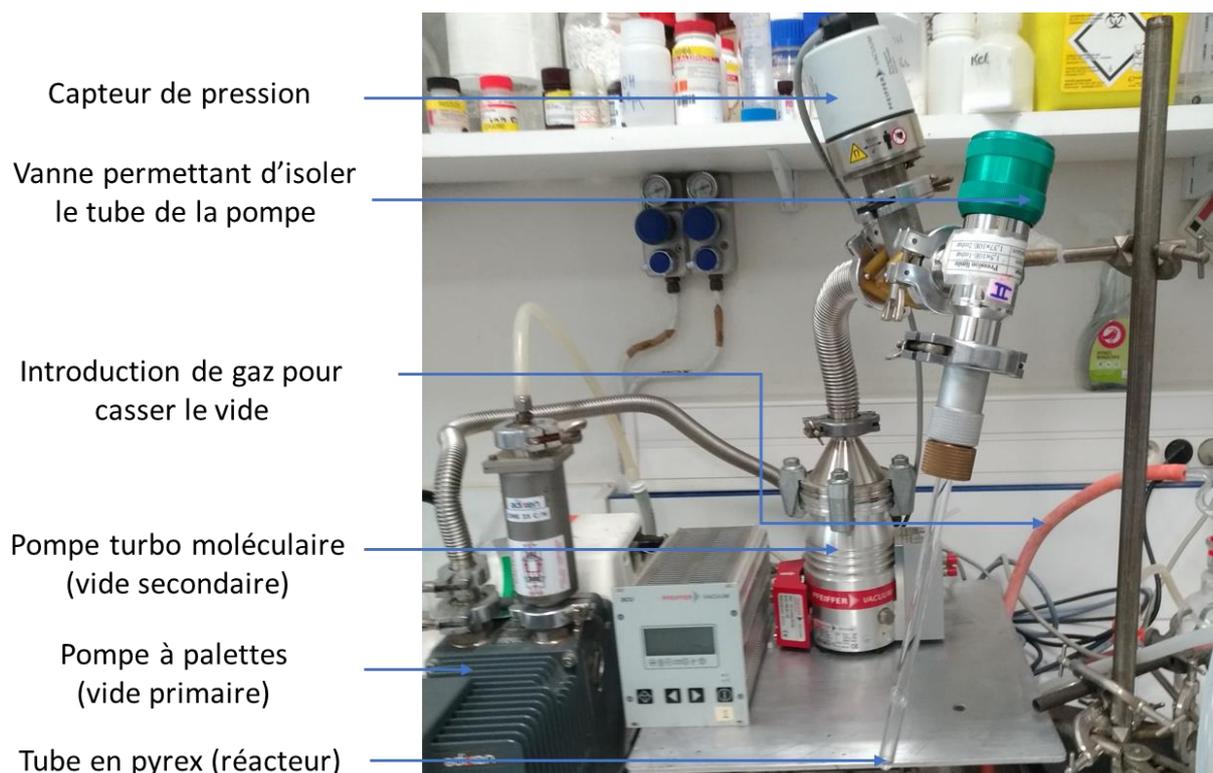


Figure V- 9 Photographie du système permettant de réaliser le vide secondaire dans les tubes en pyrex à l'aide d'une pompe turbo moléculaire.

#### V.2.2.2 Résultats

Tous les résultats de cette section correspondent à des images de MET. La Figure V- 10 expose des images de MET obtenues sur la grille ayant été en contact avec du  $C_{60}$  gazeux. Sur l'image de gauche, on peut constater la présence de nanoparticules à fort contraste. Il s'agit certainement de nanocristaux de fullerites. Sur l'image de droite, qui est un grossissement de l'image de gauche centré sur le FNT au centre, on constate la présence d'une espèce qui recouvre complètement la membrane de la grille de MET et l'objet. La qualité de l'image ne permet cependant pas de distinguer s'il s'agit de carbone amorphe ou de molécules de fullerènes. Dans l'hypothèse où les cavités seraient remplies avec des molécules de  $C_{60}$ , on s'attendrait à observer des lignes contrastées aux bords des objets. Parmi toutes les images obtenues sur cette grille cela n'a jamais été observé, laissant penser que le remplissage n'a pas été concluant avec le fullerène.

La Figure V- 11 présente trois images de MET obtenues sur une des grilles exposées à des vapeurs de TCNQ.

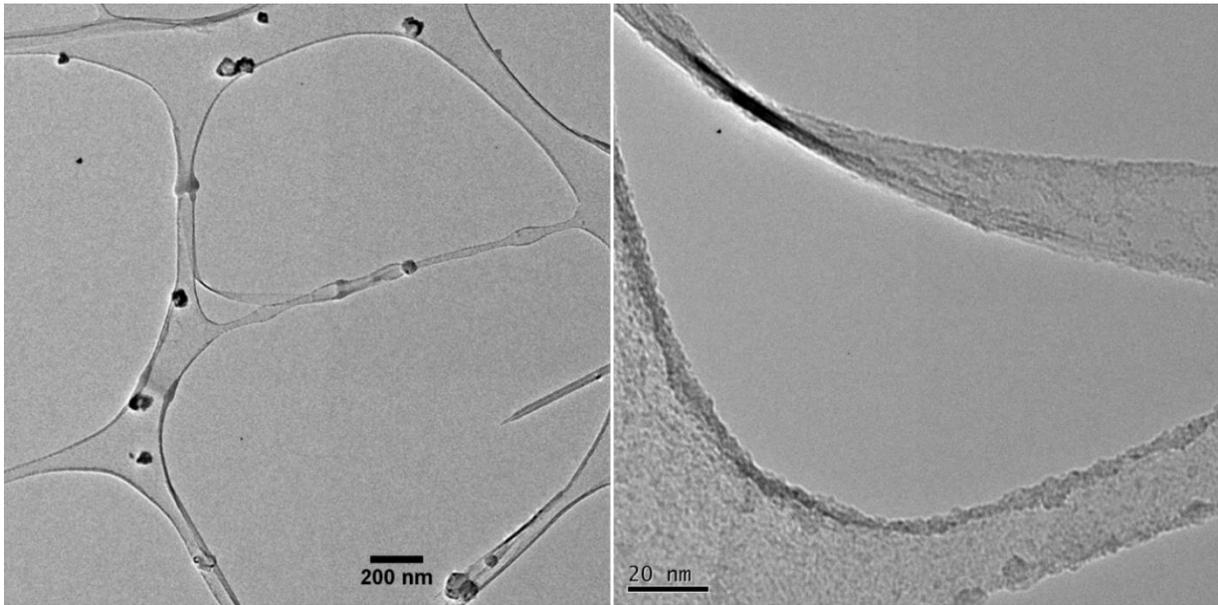


Figure V- 10 Images de MET d'une grille ayant reçu une goutte de solution puis exposée à des vapeurs de  $C_{60}$ . L'image de droite est un grossissement sur l'objet situé au centre de l'image de gauche. Images Laure Noé - CEMES.

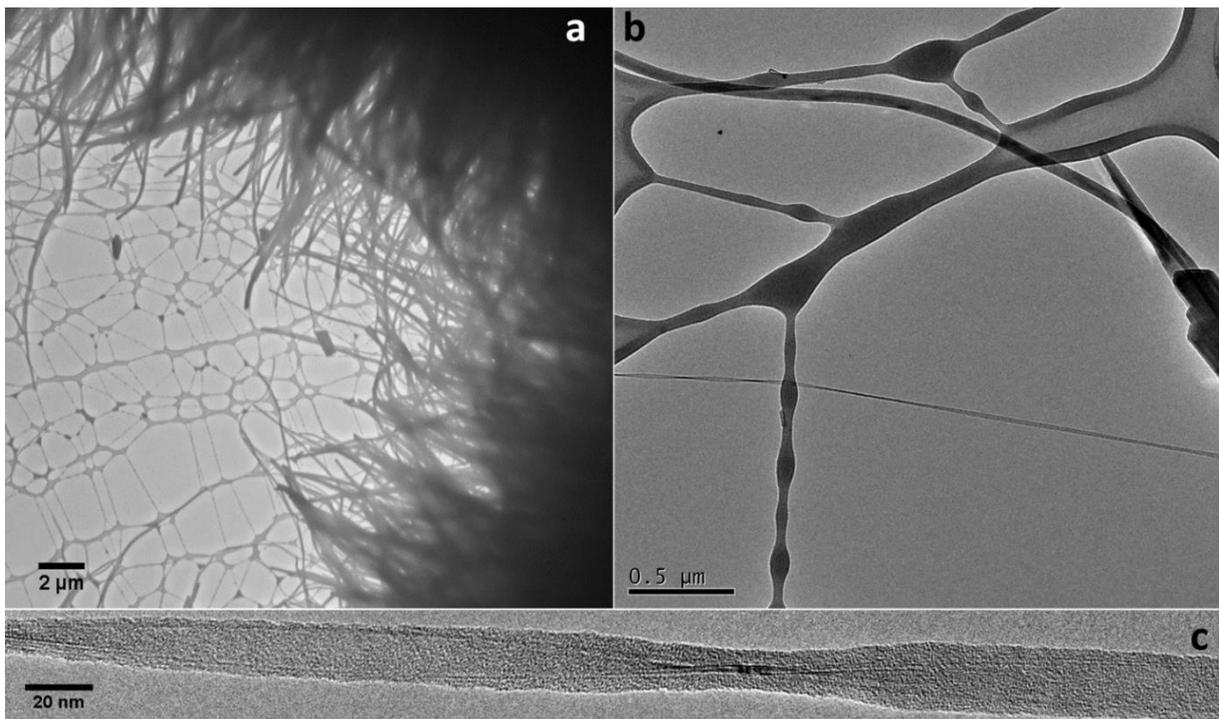


Figure V- 11 Images de MET d'une grille ayant reçu une goutte de solution puis exposée à des vapeurs de TCNQ. a) Image CRPP (75 kV). b) et c) Images Laure Noé CEMES.

On constate sur l'image a, la présence de filaments ayant crû de l'extérieur vers le centre des carreaux de la grille, ce qui a été systématiquement observé sur tous les carreaux de la grille. Cela correspond probablement à des filaments cristallins de Cu-TCNQ, connus pour se former dans des conditions expérimentales proches de celles utilisées.<sup>68</sup> Le cuivre (Cu) proviendrait

alors des bords des carreaux de la grille de TEM, expliquant la croissance centripète. Cette hypothèse n'a cependant pas été vérifiée. Sur l'image b, sur laquelle un filament est également visible, on constate que le filet de carbone amorphe constitutif de la grille a pris un contraste foncé. Enfin, l'image c, qui est un grossissement du FNT présent sur l'image b, permet de constater que l'objet est intégralement recouvert par une espèce non analysée. Il est alors impossible de savoir si le remplissage a réussi ou non.

Enfin la Figure V- 12 regroupe quelques images des grilles ayant été exposées à des vapeurs de TTF. On constate sur l'image a qu'une partie du filet de carbone amorphe a pris un contraste très foncé. Cela a également été systématiquement observé, de l'extérieur vers l'intérieur des carreaux de la grille. Des filaments ont également été observés, bien que non montrés ici. Il est possible de constater sur les images b et c que les objets sont empâtés dans une substance (flèches blanches), qui ne permet pas d'observations en haute résolution.

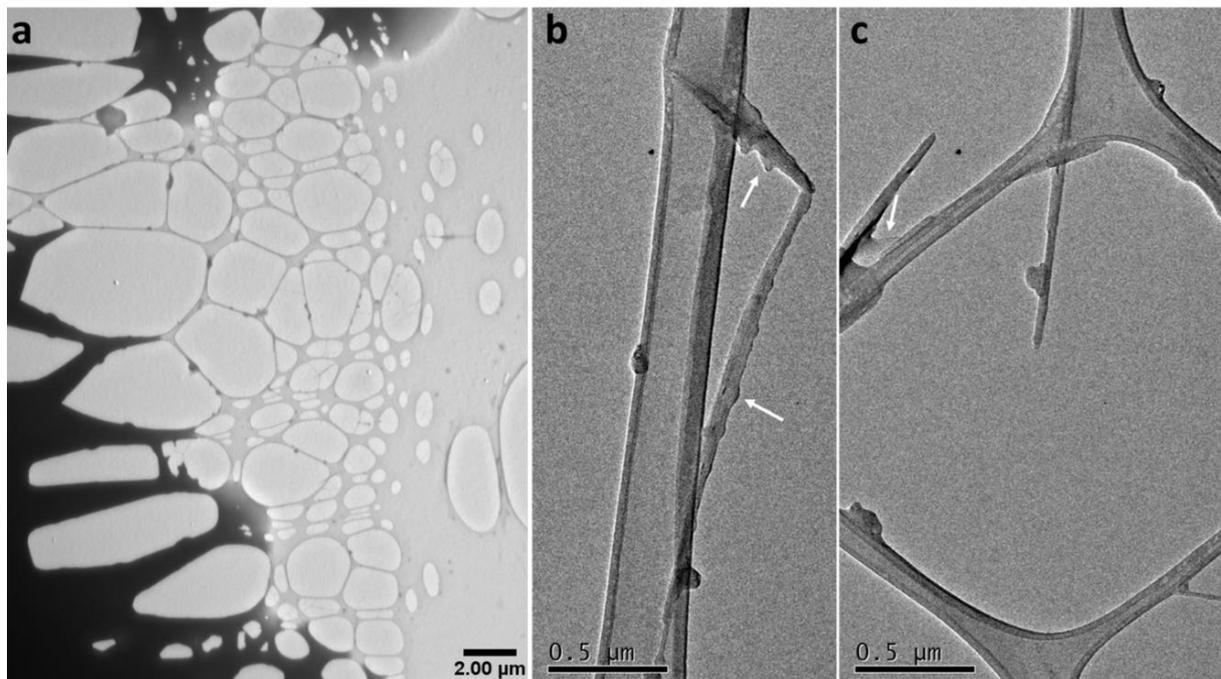


Figure V- 12 Images de MET d'une grille ayant reçu une goutte de solution puis exposée à des vapeurs de TTF. a) Image CRPP (75 kV). b) et c) Images Laure Noé CEMES.

Une fois de plus, il n'est donc pas possible de savoir si le remplissage est concluant ou non. Cependant, quel que soit le cas, si le remplissage était réussi, les objets obtenus ne permettraient probablement pas de réaliser de bons dispositifs en l'état, car complètement recouverts de substances *à priori* indésirables. Il est également à noter que très peu d'objets d'intérêt ont pu être observés sur les grilles. Le rinçage abondant des grilles, pourtant

visiblement insuffisant, peut probablement être tenu responsable de la faible quantité d'objets présents sur les grilles.

Enfin des grilles ont également été exposées à des vapeurs d'iode. Après ce traitement, les grilles changent d'aspect, prennent une couleur grisâtre, et deviennent cassantes au point qu'elles ne sont plus manipulables. La formation de composés de type  $\text{CuI}$  et/ou  $\text{CuI}_2$  est l'hypothèse principale permettant d'expliquer ces observations.

### **V.2.3 Tentative de remplissage en voie gazeuse sur poudre**

L'exposition d'une poudre à des vapeurs moléculaires est en principe la méthode à privilégier pour effectuer le remplissage de NTCs. Cela nécessite cependant l'obtention de poudres à partir de solutions. Si la filtration sur papier permet d'obtenir un dépôt sec sous forme de couche, il n'est pas toujours évident d'en récupérer une poudre. Le choix de la lyophilisation s'est donc naturellement imposé. Cela nécessite l'utilisation d'une solution aqueuse, et donc l'emploi de tensio-actif pour disperser le carbone. La lyophilisation d'une solution avec tensio-actif a alors conduit à l'obtention d'une mousse grise très peu dense, contenant les objets carbonés et du cholate de sodium. Un traitement thermique n'ayant pas permis de se débarrasser du tensio-actif à posteriori, nous avons souhaité nous affranchir de ce dernier en solution. Pour cela des protocoles de lavages et de dialyse ont été établis. Il a également été nécessaire d'augmenter les quantités de MWCNTs oxydés puis soniqués, le protocole initial ne traitant que 5 mg de tubes oxydés. Avant de présenter les résultats de l'exposition de poudre à des vapeurs moléculaires nous allons nous attarder sur l'obtention d'une poudre à partir d'une solution.

#### *V.2.3.1 Obtention de poudres à partir de solutions contenant des nanotubes de carbone aplatis*

##### *V.2.3.1.1 Scale-up*

Un four cylindrique a été utilisé afin d'augmenter la quantité de MWCNTs oxydés thermiquement, permettant de traiter jusqu'à 1 gramme de poudre en une fois (contre 50 mg sous ATG). Bien que, contrairement à l'ATG, la pression partielle d'oxygène ne soit pas contrôlée dans le four (ouvert à l'air ambiant), un traitement à une température identique que sous ATG (580 °C) a permis une vitesse de perte de masse en %/minutes,

approximativement identique (pesée régulière de la masse restante dans le four). Cela indique que la combustion se déroule sous contrôle cinétique dans les deux cas, c'est-à-dire exempt de limite par diffusion (assez d'oxygène quelle que soit la quantité de carbone).

Bien que l'étape de sonication n'ait pas été optimisée au préalable (voir chapitre III), l'idée a été de reproduire un traitement identique à celui subi par une dispersion de 15 ml, mais pour un plus grand volume. Les concentrations en carbone et en tensio-actif ont été maintenues constantes et le choix s'est porté sur le traitement d'une dispersion de 100 ml, ce qui permet d'obtenir environ 100 mg de poudre traitée en trois cycles de sonication (33,3 mg de poudre pour 100 ml). Le temps de traitement a été maintenu à une heure. Pour le traitement de 100 ml de solution, une plus grosse pointe à ultrasons (que dans le cas de 15 ml) a été employée. Sur conseils de Wilfrid Néri (ingénieur d'étude au CRPP), une attention particulière a été portée pour maintenir constant le rapport des diamètres entre la pointe et le récipient pour les deux expériences (15 ml et 100 ml). Cela permet, en première approximation, de conserver des profils d'écoulement relativement identiques dans les deux cas. La problématique a ensuite été de déterminer la puissance nécessaire pour soniquer 100 ml de solution avec une « grosse » pointe, tout en gardant similaire le traitement appliqué à 15 ml de solution soniquée à 25 % de la puissance maximale et avec une « petite » pointe. Nous avons alors souhaité déterminer la relation entre la puissance électrique choisie sur l'appareil et l'énergie injectée dans la solution, pour les deux pointes. Pour ce faire, des mesures de l'élévation de température d'un certain volume d'eau (15 ml avec la « petite » pointe et 100 ml avec la « grosse » pointe) ont été effectuées. Contrairement au cas du traitement de MWCNTs en solution, un bain de glace n'a évidemment pas été utilisé pour ces mesures. Les Figure V- 13a et b exposent des photographies des pointes plongées dans leur volume d'eau respectifs. La Figure V- 13c représente l'évolution de la température au cours du temps d'un volume de 15 ml d'eau soniqué avec la « petite » pointe, à 25 % de la puissance maximale de l'appareil, ce qui représente les conditions standard de traitement des solutions de MWCNTs utilisées jusqu'alors. La mesure a été répétée quatre fois. On constate premièrement que la courbe peut être approximée par une fonction linéaire au début de l'expérience, puis dévie de la linéarité pour atteindre un comportement asymptotique (non montré ici), à l'instar de la charge d'un condensateur (fonction en exponentiel  $(-t)$ ). La linéarité initiale est attribuée au fait que les échanges thermiques et de matières peuvent être négligés

au début de l'expérience. Le ralentissement de l'augmentation de la température observé par la suite est notamment attribué à un dégazage progressif de la solution qui induit une diminution de la formation de bulles de cavitation (moins de sites de nucléation).<sup>69</sup> Enfin on constate que les mesures présentent une reproductibilité satisfaisante, notamment au début de l'expérience.

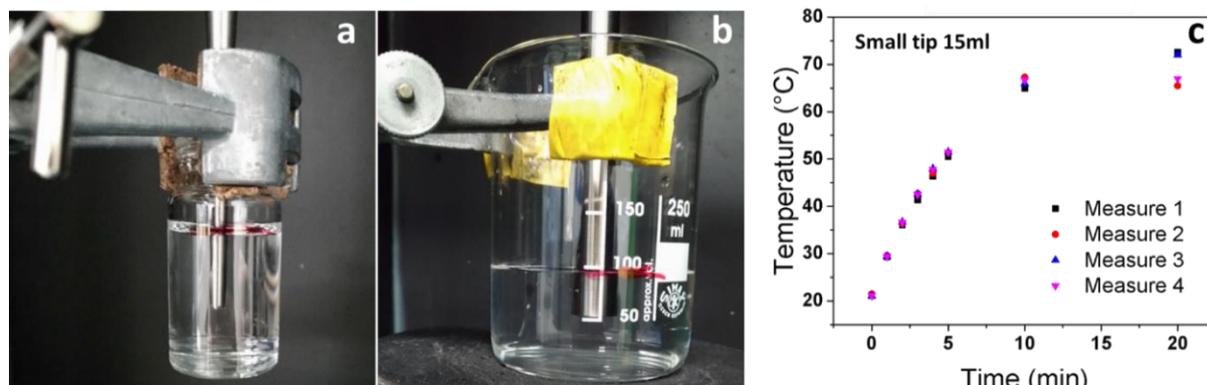


Figure V- 13 a) Photographie de la "petite" pointe à ultrasons plongée dans 15 ml d'eau. b) Photographie de la "grosse" pointe à ultrasons plongée dans 100 ml d'eau. c) Evolution de la température d'un volume de 15 ml d'eau soniquée avec la "petite" pointe, à 25 % de la puissance maximale de l'appareil (conditions standards de traitement des solutions de MWCNTs).

Fort de ces observations, la vitesse initiale de chauffe a été choisie comme critère à maintenir constant entre les deux traitements (15 ml et 100 ml), et ainsi supposé proportionnel à la quantité d'énergie introduite dans les solutions durant la sonication.

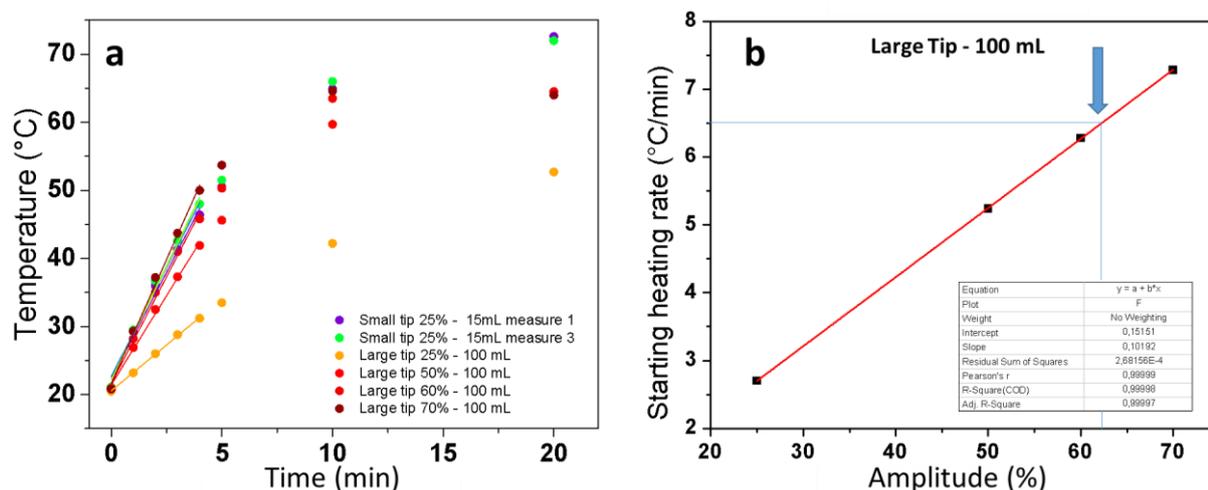


Figure V- 14 a) Evolution de la température en fonction du temps lors de la sonication d'un volume de 100 ml d'eau à différentes puissances avec une « grosse » pointe (comparée à celle de la sonication de 15 ml d'eau avec une « petite » pointe à 25 %). b) Evolution de la vitesse initiale de chauffe de 100 ml d'eau soniquée avec une « grosse » pointe en fonction de la puissance appliquée.

Les Figure V- 14a et b exposent respectivement l'évolution de la température au cours du temps pour différentes puissances, et l'évolution de la vitesse initiale de chauffe en fonction de la puissance, pour la sonication d'un volume de 100 ml d'eau avec une « grosse » pointe.

Comparée à la valeur de la vitesse initiale de chauffe de 15 ml d'eau (« petite » pointe, 25 %) la figure b permet de conclure que la grosse pointe doit être utilisée à 62 % de la puissance maximale de l'appareil pour traiter 100 ml de solution.

D'un point de vue critique, l'utilisation d'une méthode calorimétrique pour rendre compte de la quantité d'énergie introduite dans la solution par sonication n'est valide que si la cavitation est uniforme dans la solution et si la proportion de cavitation stable et inertiel reste constante durant les deux expériences.<sup>69</sup> Cela n'a pas été vérifié et une méthode sonochimique aurait permis une étude plus rigoureuse. La linéarité observée sur la Figure V- 14 est cependant un indicateur de la validité de la méthode.

#### V.2.3.1.2 Moyen d'éliminer le tensio-actif

Deux étapes successives ont été employées afin de se débarrasser du tensio-actif ou du moins de l'excès de tensio-actif. La première étape consiste en deux lavages successifs. A l'issue de la sonication, la solution est centrifugée à 150 kg durant 20 minutes après une augmentation progressive de l'accélération et passage par des paliers (5 minutes à 30 kg et à 75 kg), afin d'éviter au matériau de se coller aux parois latérales du tube à centrifuger (ultra centrifugeuse Sorvall WX Ultra Series de chez Thermo Scientific, 8 tubes de 25 ml environ). Après un cycle de centrifugation, le matériau se trouve alors au fond des tubes à centrifuger. La phase liquide est prélevée et de l'eau déionisée est ajoutée aux tubes. Le matériau est ensuite redispersé à la main (tubes secoués) et un nouveau cycle de centrifugation est lancé, à l'issue duquel la phase liquide est de nouveau remplacée. Ce cycle est répété. Enfin le matériau est redispersé une dernière fois et la solution collectée pour l'étape suivante. Outre le fait que ces étapes de lavages éliminent une partie du tensio-actif, elles permettent également de réduire le volume de solution (de 300 ml à 100 ml ici) qui sera par la suite lyophilisée.

La seconde étape consiste en une dialyse des solutions. Pour cela la solution est divisée en deux volumes de 50 ml, chacun placé dans un boudin à dialyse de 12-14 KDa (cut off d'environ 1,5 nm) préalablement rincé à l'éthanol absolu puis à l'eau. Chaque boudin est plongé dans 2 litres d'eau déionisée, sous agitation modérée. L'eau est changée toutes les quatre heures environ en journée. L'efficacité de la dialyse pour évacuer le tensio-actif de la solution de NTCs provient du fait que, contrairement aux matériaux carbonés, les molécules de tensio-actifs peuvent passer à travers la membrane semi perméable que constitue le

boudin (voir Figure V- 15a). La différence de concentration en tensio-actif entre l'intérieur et l'extérieur du boudin induit la diffusion du tensio-actif vers l'extérieur du boudin (et la diffusion osmotique de l'eau dans le boudin). Bien que l'équilibre ne soit pas nécessairement atteint au bout de quatre heures, celui-ci s'établit en suivant une exponentielle décroissante. Il est donc plus efficace de changer l'eau de dialyse souvent, plutôt que d'attendre qu'un équilibre thermodynamique soit atteint. La mesure de la conductivité de la solution de dialyse permet de suivre l'évolution de la concentration en tensio-actif. La Figure V- 15b montre la conductivité des différentes solutions de dialyse. Le premier point du graphique (cycle zéro de dialyse) correspond à la conductivité du surnageant à l'issue de la première centrifugation (juste après sonication).

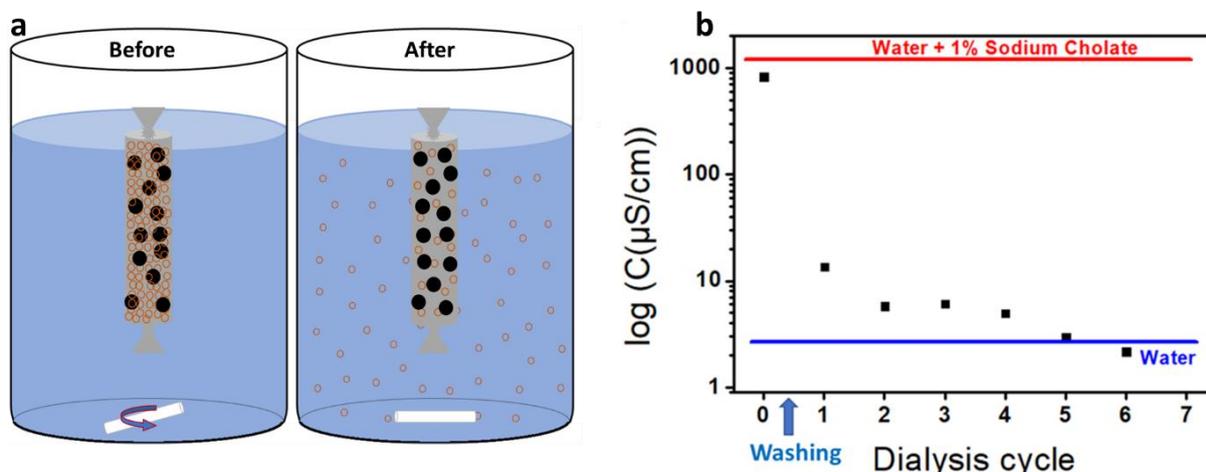


Figure V- 15 a) Schéma du principe de fonctionnement de la dialyse. Les cercles noirs (pleins) et oranges (vides) représentent respectivement le matériau carboné et les molécules de tensio-actif. b) Conductivité de l'eau de dialyse (échelle logarithmique) à l'issue de chaque cycle de dialyse.

On constate d'abord que les lavages suivis du premier cycle de dialyse permettent de réduire pratiquement d'un facteur 100 la concentration en tensio-actif. Pour la suite, il est à noter qu'à la fin d'un cycle de dialyse, si l'équilibre des concentrations n'est pas atteint, la conductivité est plus basse qu'elle ne le serait à l'équilibre (l'eau de dialyse se chargeant progressivement en tensio-actif). Malgré cela la conductivité semble globalement diminuer au fur et à mesure que l'eau de dialyse est changée, comme attendu. Enfin le cinquième cycle, plus proche de l'équilibre que les autres points, puisque laissé un week-end dans l'eau de dialyse, permet de constater que ce procédé permet de se débarrasser de pratiquement tout le tensio-actif libre en solution, la conductivité de l'eau de dialyse atteignant celle de l'eau déionisée.

#### V.2.3.1.3 Lyophilisation

La lyophilisation est un procédé physique permettant d'éliminer l'eau d'un composé par sublimation. Pour cela le composé est congelé puis placé sous vide. En dessous d'une certaine pression, l'élévation de température du matériau permet un changement d'état de l'eau en deçà de son point triple (sur un diagramme de phase). L'eau passe alors de l'état solide à l'état gazeux sans passage par l'état liquide (sublimation). En pratique la solution est collectée après dialyse et placée dans un ballon qui est ensuite plongé quelques minutes dans de l'azote liquide (-196 °C) afin de congeler rapidement la solution. Le ballon est ensuite laissé sous vide durant plusieurs jours, jusqu'à ce qu'il atteigne la température ambiante, signe que la sublimation est terminée. Il a été observé en MET que les objets ayant subi dialyse et lyophilisation sont, en général, plus propres que les objets directement déposés à partir d'une solution simplement centrifugée.

#### V.2.3.2 Résultats

La poudre ainsi obtenue a été mise en contact avec des vapeurs moléculaires, en suivant une méthode identique à celle présentée auparavant, pour le traitement de grilles (voir Figure V- 9). Une vingtaine de milligrammes de poudre de carbone a été exposée, sous vide d'argon et durant 24 heures, à des vapeurs d'iode (stœchiométrie maximale IC<sub>10</sub>, four à 145 °C), de TTF (« TTF\C<sub>40</sub> », 170 °C), de TCNQ (« TCNQ\C<sub>38</sub> », 360 °C) ou d'un mélange TTF/TCNQ (~ « TTF\TCNQ\C<sub>80</sub> », 360 °C). A l'issue du traitement, l'extrémité du tube contenant la poudre a été chauffée à l'aide d'un décapeur thermique tandis que l'autre extrémité était plongée dans de l'azote liquide, de sorte que l'excès moléculaire se condense loin de la poudre de carbone. Le mécanisme de remplissage attendu correspondant à une condensation capillaire, le protocole utilisé pourrait être grandement amélioré. Premièrement les quantités d'espèces à remplir devraient être plus grande, afin d'assurer une forte pression partielle. Le refroidissement mériterait ensuite d'être contrôlé. Enfin il serait préférable de se débarrasser de l'excès des espèces en solution, à température ambiante. La suite présente les résultats obtenus à ce jour. Seule de la poudre ayant été mise en contact d'iode par Abraao Cefas Torres Dias au CEMES suivant un protocole similaire à celui décrit ici (protocole CRPP) a pu être imagée par MET. Une technique d'imagerie en champ sombre dite « HAADF » pour « High-Angle Annular Dark Field » a été employée pour contraster l'iode par rapport au carbone. Il s'agit d'une imagerie de microscopie à transmission à balayage (STEM) qui consiste à former

une image à partir des électrons diffusés inélastiquement, récoltés à de larges angles par rapport au faisceau incident (au moins 50 mrad), tandis que le faisceau balaye l'échantillon point par point. Cette technique présente une grande sensibilité à la masse atomique des éléments imagés, ce qui permet d'obtenir un contraste important entre le carbone et l'iode ( $^{53}\text{I}/^{12}\text{C}$ ).

À la suite du traitement à l'iode, différents cas ont été observés. La Figure V- 16 présente le cas d'un MWCNT contenant des atomes d'iodes dans son tube interne. Des observations de ce type n'ont rien de surprenant dans la mesure où le remplissage de NTCs mono ou bi parois a déjà été réalisé par exposition de tubes ouverts à leurs extrémités, à des vapeurs d'iode.

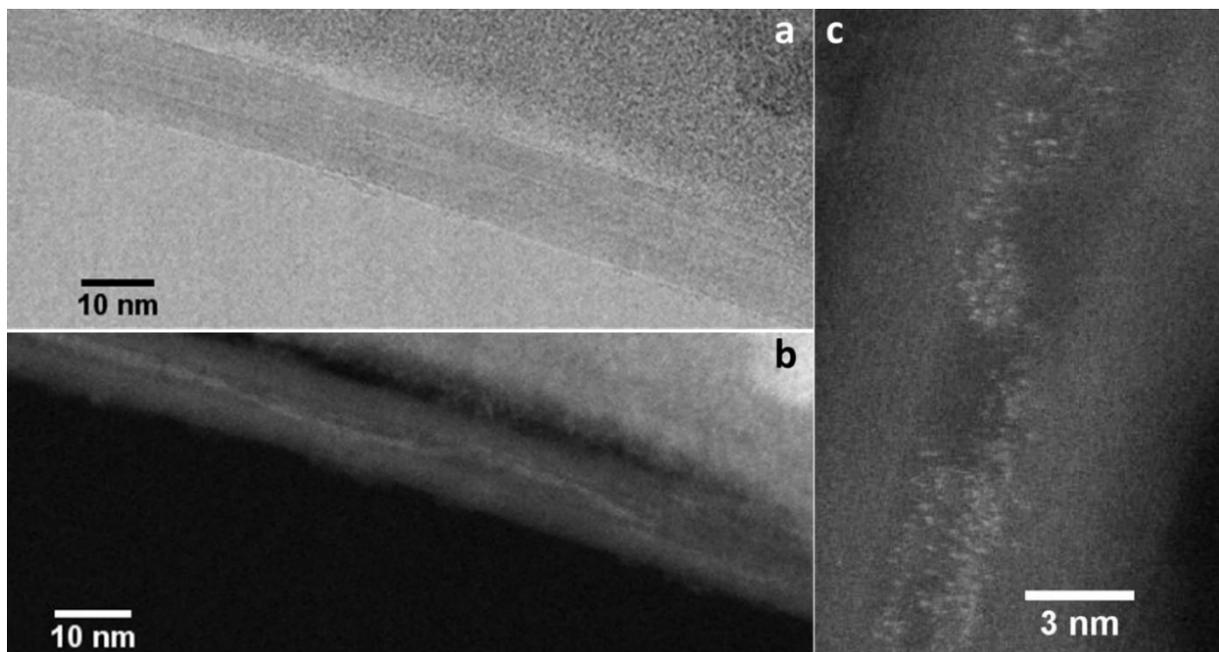


Figure V- 16 Images de MET d'un MWCNT rempli d'iode. a) Image en champ clair. b) Image en champ sombre. c) Grossissement de b. *Images* : A. C. Torres Dias – CEMES.

La Figure V- 17, plus surprenante, montre l'exemple d'un MWCNT présentant une ligne d'iode semblant être située entre les plans de carbone. La flèche rouge sur l'image en bas à gauche indique que la ligne d'iode est intercalée entre les deux plans de carbone les plus externes, c'est-à-dire les deux tubes les plus larges. Assez similaire à la précédente, la Figure V- 18 dépeint l'exemple de lignes d'iodes parallèles, situées au niveau des plans de carbone, laissant une fois de plus penser à une intercalation. Le dénombrement du nombre de parois de part et d'autre du centre des tubes (réalisé par Chris Ewels) indique que le côté présentant les quatre lignes d'iode possède quatre plans de plus sur l'image en champ clair. Ce type d'objet

a été observé à plusieurs reprises et à chaque fois les lignes d'iode ont semblé se situer d'un seul côté des tubes. De plus, le nombre de parois du côté contenant l'iode correspond systématiquement au nombre de plan de carbone additionné du nombre de lignes d'iode. Cela est d'autant plus surprenant qu'il est connu que l'iode seul n'intercale pas le graphite.<sup>27,70</sup>

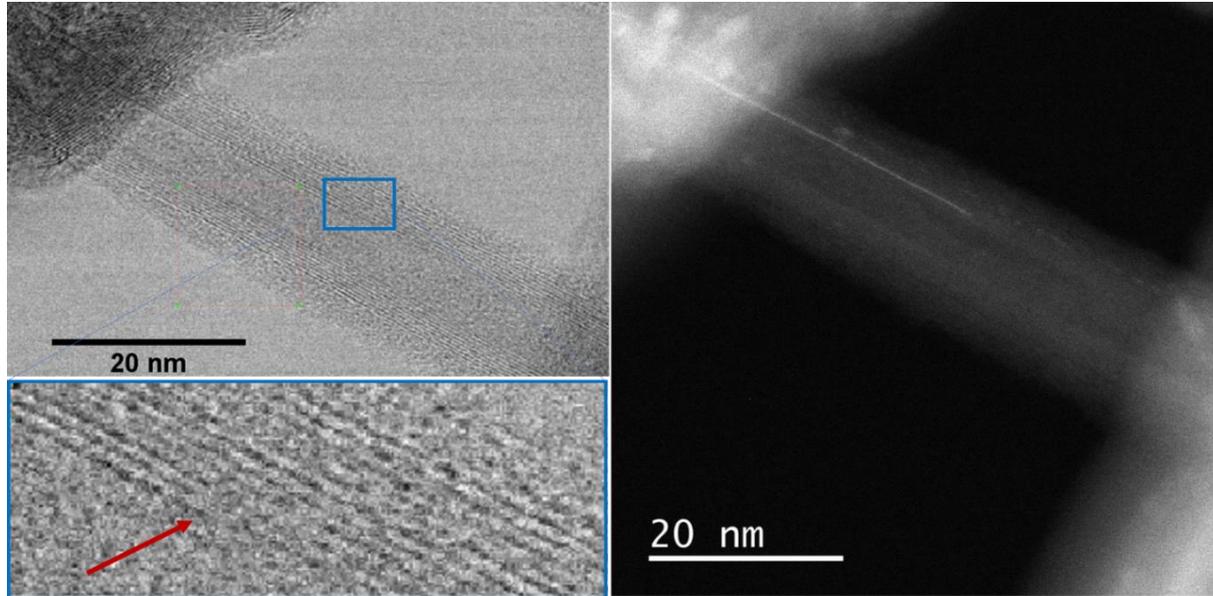


Figure V- 17 Images MET en champs clair (gauche) et en champ sombre (droite) d'un MWCNT semblant être partiellement intercalé par de l'iode.

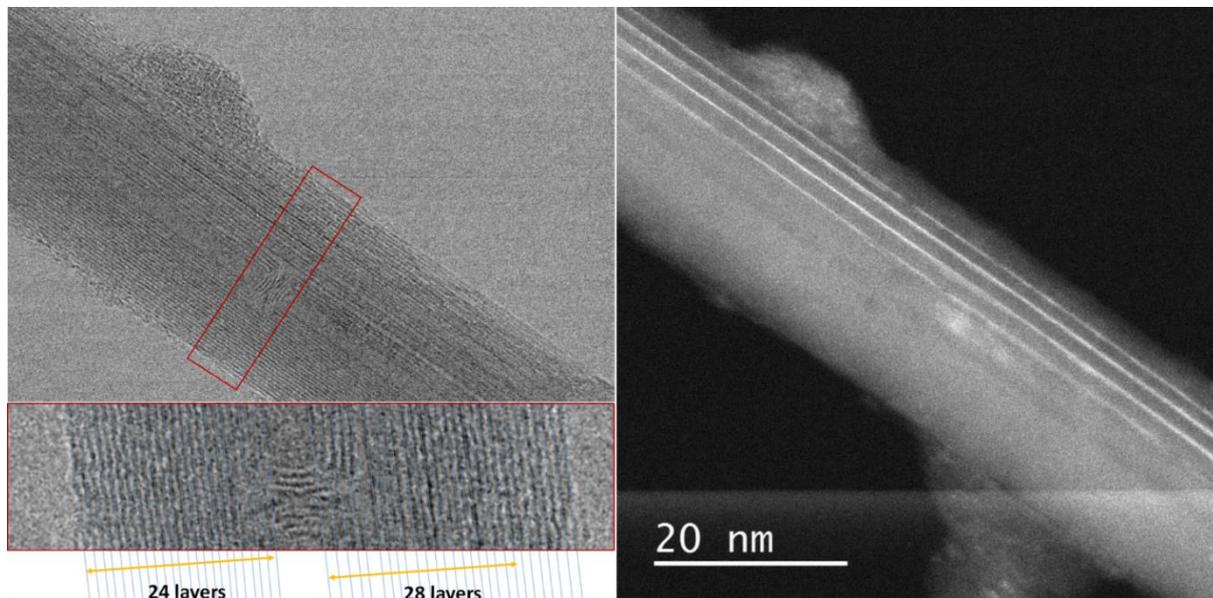


Figure V- 18 Images MET en champ clair (gauche) et en champ sombre (droite) d'un MWCNTs exposé à des vapeurs d'iode (exposition et images CEMES). L'image en bas à gauche est un zoom de l'image du dessus permettant de dénombrer le nombre de parois (dénombrement réalisé par C. Ewels).

Ce phénomène est à ce jour inexpliqué et pourrait correspondre à l'intercalation de lignes d'iode, déformant la structure du tube. Dans ce cas l'intercalation de la première ligne d'iode

impliquerait une compression des tubes en face de la ligne, forçant les atomes d'iode suivants à intercaler les tubes toujours du même côté, comme représenté sur la Figure V- 19.

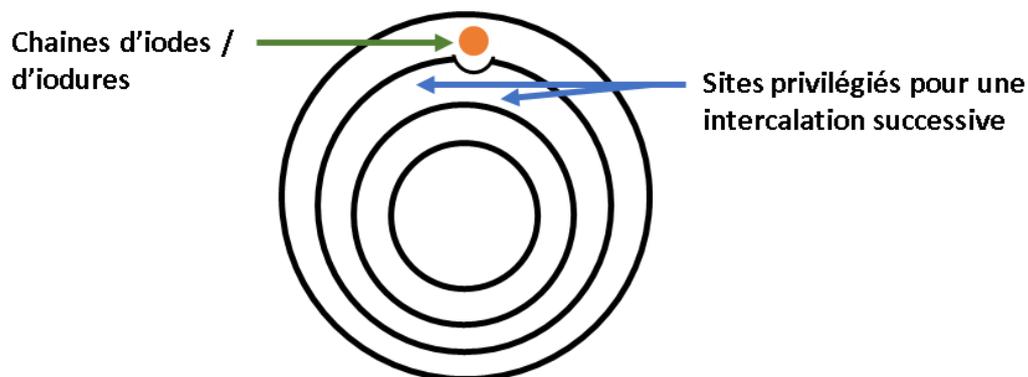


Figure V- 19 Schéma représentant l'adaptation possible d'un MWCNTs à l'intercalation d'une chaîne d'iodes ou d'iodures.

Parmi les images obtenues, il a été observé que la majorité d'entre elles correspondaient à ce cas, c'est-à-dire représentant des MWCNTs semblant être intercalés (le biais de l'observateur se focalisant sur une situation étonnante n'étant pas à exclure). Une image correspondant à un FNT a été observée (Figure V- 20).

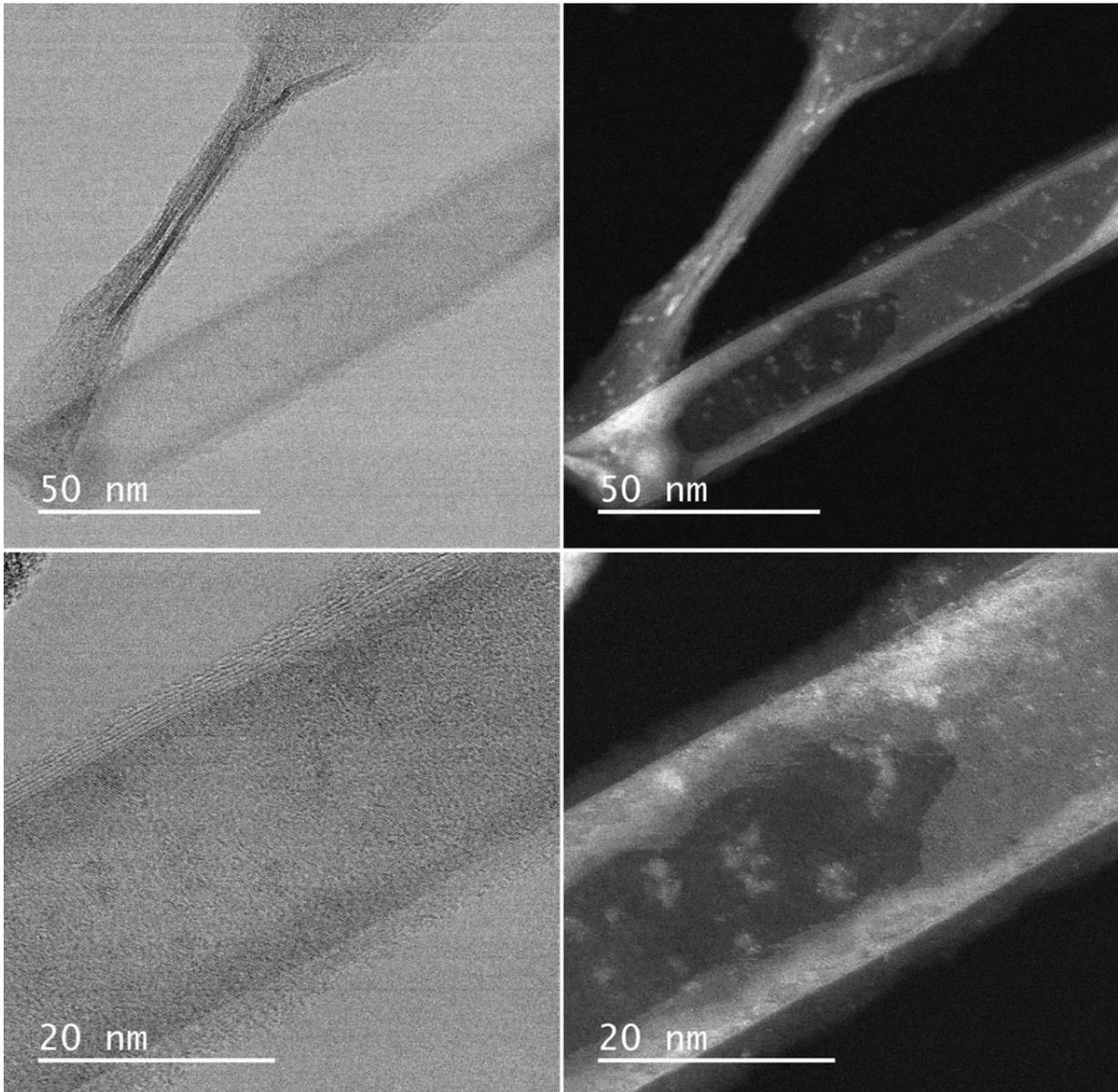


Figure V- 20 Image MET en champ clair (gauche) et en champ sombre (droite) d'un FNT ayant ses cavités remplies d'iode.

Comme le confirme la présence de plis, il s'agit d'un NCT aplati contenant environ 7 parois, d'une largeur d'environ 23 nm. Sous forme cylindrique ce tube posséderait un diamètre d'environ 15 nm, ce qui est suffisant pour stabiliser un MWCNT contenant autant de parois, sous forme aplati (stable au-delà d'environ 11 nm de diamètre).<sup>71</sup> Le contraste sur l'image prise en champ sombre permet de constater que les cavités latérales de l'objet contiennent de l'iode. Les Figure V- 21a et b montrent respectivement les diffractogrammes de rayons X et les spectres Raman de la poudre avant et après exposition aux vapeurs d'iode.

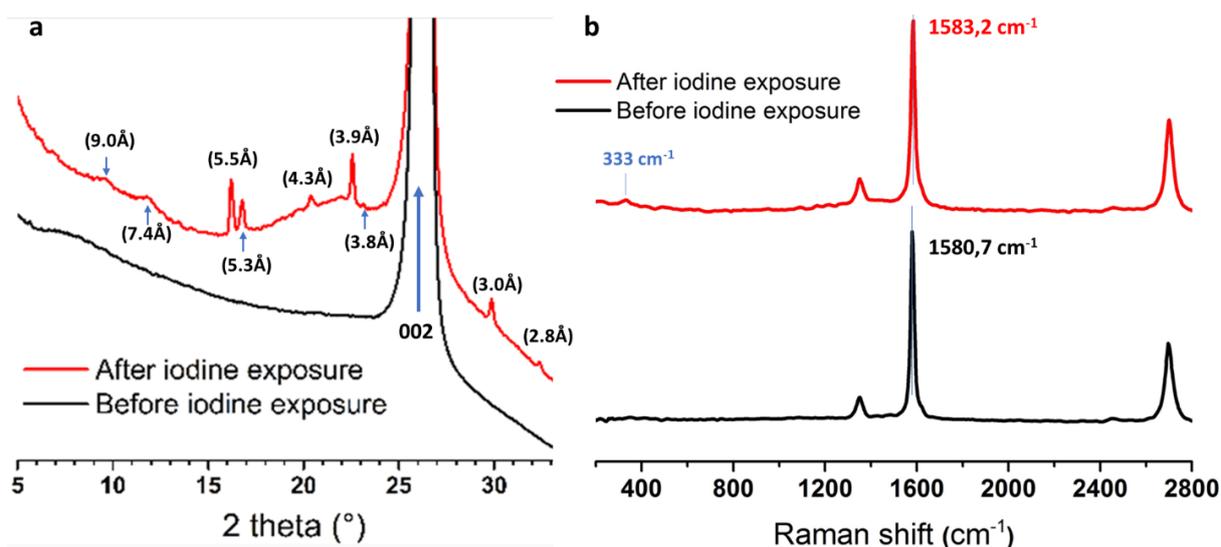


Figure V- 21 a) Diffractogrammes des rayons X de la poudre avant et après exposition aux vapeurs d'iode. b) Spectres Raman de la poudre avant et après exposition aux vapeurs d'iode, mesuré à 532 nm.

On constate sur le diffractogramme l'apparition de pics à la suite de l'exposition à l'iode. Hormis le pic vers  $26^\circ$  correspondant au pic graphitique 002 (distance entre les tubes d'environ  $3,4 \text{ \AA}$ ), tous les pics sortants à des angles supérieurs à  $15^\circ$  peuvent être expliqués par des distances liées à l'iode, soit intra moléculaire ( $\sim 2,7 \text{ \AA}$ ), soit inter moléculaire, impliquant, entre autres des chaînes de  $I_3^-$ ,  $I_5^-$ , ou encore  $I_8^{2-}$ , connues pour se former à l'intérieur de NTCs monoparois.<sup>28,30,33</sup> Bien que très léger, le déplacement de la bande G vers les hautes fréquences sur le spectre Raman confirme le transfert de charge entre le carbone et l'iode, résultant en un dopage de type p pour le carbone. A l'issue du remplissage de SWCNTs par de l'iode, les groupes de E. I. Kauppinen et de E. D. Obraztsova ont mesuré à au moins deux reprises un déplacement de  $1591 \text{ cm}^{-1}$  à  $1593 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>31,35</sup> Cela représente un déplacement de  $2 \text{ cm}^{-1}$ , en accord avec nos mesures. Ce déplacement est directement relié au taux de dopage des tubes. Il est à noter que le spectre Raman présenté Figure V- 21b a été obtenu grâce à l'emploi d'un réseau comportant 1200 traits/cm. Par conséquent l'écart entre deux points de mesures est légèrement supérieur à  $3,1 \text{ cm}^{-1}$ . Pour autant l'ajustement Lorentzien réalisé sur un pic constitué de plus d'une quinzaine de points rend l'écart de position entre la bande G des deux spectres significatifs. Il est de plus à noter que la bande G d'un morceau de HOPG utilisé en référence a été mesurée à  $1582,3 \text{ cm}^{-1}$ . Le pic situé vers  $333 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas de la poudre exposée à l'iode est attribué à la diffusion Raman résonante de chaînes  $I_3^-$  (harmonique d'ordre trois), attendue pour un taux de dopage faible.<sup>27</sup> Cela permet de confirmer le transfert de charges.

La Figure V- 22 expose les diffractogrammes des rayons X et les spectres Raman mesurés sur les poudres (en capillaire) ayant été exposées à des vapeurs de TTF et de TCNQ, séparément, et conjointement. Ils correspondent à des résultats préliminaires.

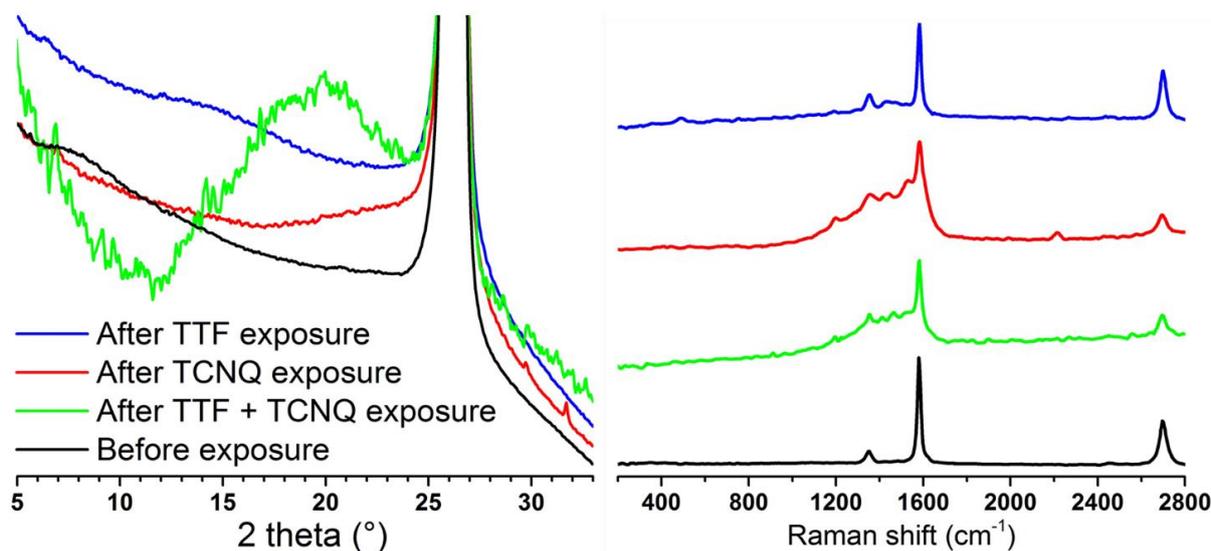


Figure V- 22 Diffractogrammes des rayons X (gauche) et spectres Raman à 532 nm (droite) de la poudre avant et après exposition à des vapeurs de TTF, de TCNQ et du mélange TTF/TCNQ.

En ce qui concerne les diffractogrammes, hormis pour le cas du carbone exposé au mélange TTF + TCNQ, qui est proche de celui du TCNQ sur un substrat en verre,<sup>72</sup> et deux pics ( $\sim 30^\circ$  et  $32^\circ$ ) dans le cas du carbone exposé à du TCNQ et inexplicables à ce jour, aucun pic présentant une intensité significative n'est observé. Les spectres Raman font en revanche apparaître de nouveaux pics, notamment dans la région  $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ . Il est à noter que plusieurs pics se situent également dans cette zone sur les spectres Raman du TTF, du TCNQ et du TTF-TCNQ.<sup>73,74</sup> La présence de ces pics peut alors être interprétée comme la présence de ces molécules dans l'environnement mesuré (ce qui ne peut se déduire des diffractogrammes). Contrairement à ce qui est observé dans le cas de NTCs monoparois dopés au TTF ou au TCNQ, la position de la bande G n'est pas modifiée.<sup>75,76</sup> Cette information couplée à l'absence de pic à  $1390\text{ cm}^{-1}$  dans le cas du TCNQ (signature de l'anion TCNQ<sup>-</sup>)<sup>75</sup> semble mettre en évidence l'absence de transfert de charge entre les composés organiques et les objets carbonés. Il est également possible que le laser utilisé soit trop loin de la fenêtre de résonances des molécules de TTF et de TCNQ pour qu'un effet soit visible, comme cela a déjà été observé dans le cas de molécules à l'intérieur de SWCNTs.<sup>77,78</sup>

### V.3 Conclusion

Trois méthodes permettant le remplissage de NTCs monoparois ont été testées pour tenter de remplir les cavités de FNTs. Bien que cela ait déjà été réussi par d'autres groupes, la sonication de MWCNTs en présence de fullerènes n'a pas permis le remplissage des cavités de FNTs. Dans les cas du TTF et du TCNQ, la présence de substances autour des objets n'a pas permis de les imager en haute résolution, ce qui est nécessaire pour sonder leurs cavités. Enfin, bien que plus propres que dans les deux cas précédant, les objets soniqués en présence d'iode n'ont pas été observés en haute résolution. Hormis pour le cas de l'iode qui réagit avec la grille de MET, le traitement d'objets sur grilles en phase vapeur a conduit aux mêmes conclusions que pour le traitement en voie liquide.

Enfin, un protocole permettant d'obtenir une poudre à partir de solutions aqueuses de MWCNTs/FNTs a été établi. Ce protocole faisant intervenir successivement le lavage, la dialyse puis la lyophilisation de la solution semble permettre l'obtention d'objets plus propres. Il est à noter que la présence de ce qui semble être du carbone amorphe à l'extrémité des tubes après oxydation thermique, peut boucher l'accès aux cavités et ainsi empêcher leur remplissage. Ce protocole permettant d'obtenir des objets dépourvus de ces potentiels bouchons favorise donc *a priori* le succès du remplissage. Après exposition de la poudre à des vapeurs d'iode, le cas d'un FNT ayant des cavités remplies par de l'iode a été observé. Enfin, les observations de ligne d'iodes localisées entre les tubes d'un MWCNTs sont surprenantes et méritent des études plus approfondies.

En définitive, relativement peu de temps a été consacré à l'obtention des résultats présentés dans ce chapitre. La majorité des expériences testées ont de plus été menées de manière secondaire, en parallèle des expériences présentées dans les chapitre II, III et IV de ce manuscrit. Les protocoles utilisés n'ont pas toujours été choisis de manière pertinente et toujours menés en l'absence de recul sur l'ensemble des travaux principaux. Par conséquent tous les résultats présentés dans ce chapitre restent très préliminaires. Il est absolument nécessaire de reproduire les plus prometteurs et il peut être judicieux de recommencer les expériences menées avec de meilleurs protocoles.

#### V.4 Références

1. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
2. Oberlin, A., Endo, M. & Koyama, T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *J. Cryst. Growth* **32**, 335–349 (1976).
3. Monthioux, M. Filling single-wall carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* **40**, 1809–1823 (2002).
4. Monthioux, M. & Kuznetsov, V. L. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon* **44**, 1621–1623 (2006).
5. Jiu, J. & Suganuma, K. Metallic Nanowires and Their Application. *IEEE Trans. Components, Packag. Manuf. Technol.* **6**, 1733–1751 (2016).
6. Gately, R. D. & in het Panhuis, M. Filling of carbon nanotubes and nanofibres. *Beilstein J. Nanotechnol.* **6**, 508–516 (2015).
7. Bethune, D. S. *et al.* Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* **363**, 605–607 (1993).
8. Iijima, S. & Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **363**, 603–605 (1993).
9. Ajayan, P. M. & Iijima, S. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes. *Nature* **361**, 333–334 (1993).
10. Guerret-Piécourt, C., Bouar, Y. Le, Lolseau, A. & Pascard, H. Relation between metal electronic structure and morphology of metal compounds inside carbon nanotubes. *Nature* **372**, 761–765 (1994).
11. Dujardin, E., Ebbesen, T. W., Hiura, H. & Tanigaki, K. Capillarity and wetting of carbon nanotubes. *Science (80-. )*. **265**, 1850–1852 (1994).
12. Tsang, S. C., Chen, Y. K., Harris, P. J. F. & Green, M. L. H. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes. *Nature* **372**, 159–162 (1994).
13. Ugarte, D., Châtelain, A. & De Heer, W. A. Nanocapillarity and chemistry in carbon nanotubes. *Science (80-. )*. **274**, 1897–1899 (1996).
14. Sloan, J. & Monthioux, M. *Carbon Meta-Nanotubes. Carbon Meta-Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications* (2011). doi:10.1002/9781119954743
15. Smith, B. W., Monthioux, M. & Luzzi, D. E. Encapsulated C<sub>60</sub> in carbon nanotubes. *Nature* **396**, 323–324 (1998).
16. Sloan, J., Hammer, J., Zwiefka-Sibley, M., Green, M. L. H. & Sloan, J. The opening and filling of single walled carbon nanotubes (SWTs). *Chem. Commun.* **1**, 347–348 (1998).
17. Pederson, M. R. & Broughton, J. Q. Nanocapillarity in fullerene tubules. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2689–2692 (1992).
18. Wenseleers, W., Cambré, S., Čulin, J., Bouwen, A. & Goovaerts, E. Effect of water filling on the electronic and vibrational resonances of carbon nanotubes: Characterizing tube opening by Raman spectroscopy. *Adv. Mater.* **19**, 2274–2278 (2007).
19. Green, M. J. *et al.* Direct imaging of carbon nanotubes spontaneously filled with solvent. *Chem. Commun.* **47**, 1228–1230 (2011).
20. Cambré, S., Schoeters, B., Luyckx, S., Goovaerts, E. & Wenseleers, W. Experimental Observation of Single-File Water Filling of Thin Single-Wall Carbon Nanotubes Down to Chiral Index (5,3). *Phys. Rev. Lett.* **104**, 207401 (2010).
21. Cambré, S. & Wenseleers, W. Separation and diameter-sorting of empty (end-capped) and water-filled (open) carbon nanotubes by density gradient ultracentrifugation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 2764–2768 (2011).
22. Arnold, M. S., Stupp, S. I. & Hersam, M. C. Enrichment of Single-Walled Carbon Nanotubes by Diameter in Density Gradients. *Nano Lett.* **5**, 713–718 (2005).
23. Arnold, M. S., Green, A. A., Hulvat, J. F., Stupp, S. I. & Hersam, M. C. Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. *Nat. Nanotechnol.* **1**, 60–65 (2006).
24. Bortolamiol, T. *et al.* Double-walled carbon nanotubes: Quantitative purification assessment, balance between purification and degradation and solution filling as an evidence of opening. *Carbon N. Y.* **78**, 79–90 (2014).

25. Bepete, G. *et al.* Hydroxide Ions Stabilize Open Carbon Nanotubes in Degassed Water. *ACS Nano* **12**, 8606–8615 (2018).
26. Koga, K., Gao, G. T., Tanaka, H. & Zeng, X. C. Formation of ordered ice nanotubes. *Nature* **412**, 802–805 (2001).
27. Grigorian, L. *et al.* Reversible intercalation of charged iodine chains into carbon nanotube ropes. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5560–5563 (1998).
28. Fan, X. *et al.* Atomic arrangement of iodine atoms inside single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4621–4624 (2000).
29. Meyer, R. R. Discrete Atom Imaging of One-Dimensional Crystals Formed Within Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science (80-. )*. **289**, 1324–1326 (2000).
30. Guan, L., Suenaga, K., Shi, Z., Gu, Z. & Iijima, S. Polymorphic Structures of Iodine and Their Phase Transition in Confined Nanospace. *Nano Lett.* **7**, 1532–1535 (2007).
31. Tonkikh, A. A. *et al.* Metallization of single-wall carbon nanotube thin films induced by gas phase iodination. *Carbon N. Y.* **94**, 768–774 (2015).
32. Nie, C. *et al.* The Unexpected Complexity of Filling Double-Wall Carbon Nanotubes with Nickel (and Iodine) 1-D Nanocrystals. *IEEE Trans. Nanotechnol.* **16**, 759–766 (2017).
33. Rybkovskiy, D. V., Impellizzeri, A., Obratsova, E. D. & Ewels, C. P. Polyiodide structures in thin single-walled carbon nanotubes: A large-scale density-functional study. *Carbon N. Y.* **142**, 123–130 (2019).
34. Chorro, M. *et al.* 1D-confinement of polyiodides inside single-wall carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* **52**, 100–108 (2013).
35. Tonkikh, A. A. *et al.* Films of filled single-wall carbon nanotubes as a new material for high-performance air-sustainable transparent conductive electrodes operating in a wide spectral range. *Nanoscale* **11**, 6755–6765 (2019).
36. Zhang, H., Pan, X. & Bao, X. Facile filling of metal particles in small carbon nanotubes for catalysis. *J. Energy Chem.* **22**, 251–256 (2013).
37. Tessonnier, J.-P., Pesant, L., Ehret, G., Ledoux, M. J. & Pham-Huu, C. Pd nanoparticles introduced inside multi-walled carbon nanotubes for selective hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde. *Appl. Catal. A Gen.* **288**, 203–210 (2005).
38. Nhut, J.-M., Nguyen, P., Pham-Huu, C., Keller, N. & Ledoux, M.-J. Carbon nanotubes as nanosized reactor for the selective oxidation of H<sub>2</sub>S into elemental sulfur. *Catal. Today* **91–92**, 91–97 (2004).
39. Chaban, V. V. & Prezhd, O. V. Nanoscale carbon greatly enhances mobility of a highly viscous ionic liquid. *ACS Nano* **8**, 8190–8197 (2014).
40. Marcotte, A., Mouterde, T., Niguès, A., Siria, A. & Bocquet, L. Mechanically activated ionic transport across single-digit carbon nanotubes. *Nat. Mater.* (2020). doi:10.1038/s41563-020-0726-4
41. Linganiso, E. C., Chimowa, G., Franklyn, P. J., Bhattacharyya, S. & Coville, N. J. The effect of tube filling on the electronic properties of Fe filled carbon nanotubes. *Mater. Chem. Phys.* **132**, 300–308 (2012).
42. Cambré, S. *et al.* Luminescence properties of individual empty and water-filled single-walled carbon nanotubes. *ACS Nano* **6**, 2649–2655 (2012).
43. Gaufrès, E. *et al.* Giant Raman scattering from J-aggregated dyes inside carbon nanotubes for multispectral imaging. *Nat. Photonics* **8**, 72–78 (2014).
44. Cottenye, N. *et al.* Raman tags derived from dyes encapsulated inside carbon nanotubes for Raman imaging of biological samples. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **211**, 2790–2794 (2014).
45. Cambré, S. *et al.* Asymmetric dyes align inside carbon nanotubes to yield a large nonlinear optical response. *Nat. Nanotechnol.* **10**, 248–252 (2015).
46. Li, F. *et al.* Achieving excellent electromagnetic wave absorption of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@CNT/polyvinylidene fluoride flexible composite membranes by adjusting processing conditions. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **133**, 105866 (2020).
47. Sandoval, S., Pach, E., Ballesteros, B. & Tobias, G. Encapsulation of two-dimensional materials inside carbon nanotubes: Towards an enhanced synthesis of single-layered metal halides. *Carbon N. Y.* **123**, 129–134 (2017).

48. Švrček, V. *et al.* Filling of single silicon nanocrystals within multiwalled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 033112 (2006).
49. Baaziz, W. *et al.* High-density monodispersed cobalt nanoparticles filled into multiwalled carbon nanotubes. *Chem. Mater.* **24**, 1549–1551 (2012).
50. Pham-Huu, C., Keller, N., Estournès, C., Ehret, G. & Ledoux, M. J. Synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowire in carbon nanotubes. A new use of the confinement effect. *Chem. Commun.* 1882–1883 (2002). doi:10.1039/B203787B
51. Tessonnier, J. P. *et al.* Carbon nanotubes as a 1D template for the synthesis of air sensitive materials: About the confinement effect. *Catal. Today* **102–103**, 29–33 (2005).
52. Nhut, J.-M. *et al.* Mesoporous carbon nanotubes for use as support in catalysis and as nanosized reactors for one-dimensional inorganic material synthesis. *Appl. Catal. A Gen.* **254**, 345–363 (2003).
53. Dillon, A. C. *et al.* Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature* **386**, 77–379 (1997).
54. Bocharov, G. S., Egin, M. S., Eletsii, A. V. & Kuznetsov, V. L. Filling carbon nanotubes with argon. *Nanosyst. Physics, Chem. Math.* **9**, 85–88 (2018).
55. Marega, R. & Bonifazi, D. Filling carbon nanotubes for nanobiotechnological applications. *New J. Chem.* **38**, 22–27 (2014).
56. Liu, X. *et al.* Design of Covalently Functionalized Carbon Nanotubes Filled with Metal Oxide Nanoparticles for Imaging, Therapy, and Magnetic Manipulation. *ACS Nano* **8**, 11290–11304 (2014).
57. Britz, D. A. & Khlobystov, A. N. Noncovalent interactions of molecules with single walled carbon nanotubes. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 637–659 (2006).
58. Zou, Y. & Wang, Y. Sn@CNT nanostructures rooted in graphene with high and fast Li-storage capacities. *ACS Nano* **5**, 8108–8114 (2011).
59. Poudel, Y. R. & Li, W. Synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes filled with foreign materials: a review. *Mater. Today Phys.* **7**, 7–34 (2018).
60. Pham, T. *et al.* A Universal Wet-Chemistry Route to Metal Filling of Boron Nitride Nanotubes. *Nano Lett.* **16**, 320–325 (2016).
61. Barzegar, H. R., Pham, T., Talyzin, A. V. & Zettl, A. Synthesis of graphene nanoribbons inside boron nitride nanotubes. *Phys. Status Solidi* **253**, 2377–2379 (2016).
62. Allard, C. *et al.* Confinement of Dyes inside Boron Nitride Nanotubes: Photostable and Shifted Fluorescence down to the Near Infrared. *Adv. Mater.* **32**, 2001429 (2020).
63. Fan, J. *et al.* Efficiency of C<sub>60</sub> incorporation in and release from single-wall carbon nanotubes depending on their diameters. *Carbon N. Y.* **45**, 722–726 (2007).
64. Wang, Q., Kitaura, R., Yamamoto, Y., Arai, S. & Shinohara, H. Synthesis and TEM structural characterization of C<sub>60</sub>-flattened carbon nanotube nanopeapods. *Nano Res.* **7**, 1843–1848 (2014).
65. Barzegar, H. R. *et al.* C<sub>60</sub>/collapsed carbon nanotube hybrids: A variant of peapods. *Nano Lett.* **15**, 829–834 (2015).
66. Ferraris, J., Cowan, D. O., Walatka, V. & Perlstein, J. H. Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex. *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 948–949 (1973).
67. Chernenkaya, A. *et al.* Nature of the empty states and signature of the charge density wave instability and upper Peierls transition of TTF-TCNQ by temperature-dependent NEXAFS spectroscopy. *Eur. Phys. J. B* **88**, 13 (2015).
68. Xiao, K. *et al.* Single-Crystal Organic Nanowires of Copper-Tetracyanoquinodimethane: Synthesis, Patterning, Characterization, and Device Applications. *Angew. Chemie* **119**, 2704–2708 (2007).
69. Sesis, A. *et al.* Influence of Acoustic Cavitation on the Controlled Ultrasonic Dispersion of Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **117**, 15141–15150 (2013).
70. Hung, C.-C. & Kucera, D. Graphite Intercalation Compound With Iodine As The Major Intercalate. *Carbon N. Y.* **32**, 1441–1448 (1994).
71. Barzegar, H. R. *et al.* Electrostatically Driven Nanoballoon Actuator. *Nano Lett.* **16**, 6787–6791 (2016).
72. Mukherjee, B., Mukherjee, M., Park, J. & Pyo, S. High-Performance Molecular Memory Device Using Ag-TCNQ Crystals Grown by Solution Process. *J. Phys. Chem. C* **114**, 567–571 (2010).

73. Kuzmany, H. & Stolz, H. J. Raman scattering of TTF-TCNQ and related compounds. *J. Phys. C Solid State Phys.* **10**, 2241–2252 (1977).
74. Goudappagouda, G., Chithiravel, S., Krishnamoorthy, K., Gosavi, S. W. & Santhosh Babu, S. Seeded on-surface supramolecular growth for large area conductive donor–acceptor assembly. *Chem. Commun.* **51**, 10439–10442 (2015).
75. Takenobu, T. *et al.* Stable and controlled amphoteric doping by encapsulation of organic molecules inside carbon nanotubes. *Nat. Mater.* **2**, 683–688 (2003).
76. Lee, J., Lee, J., Yang, J. & Yi, W. Conductivity Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Upon the Encapsulation of TTF and TCNQ. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **18**, 7043–7046 (2018).
77. Almadori, Y. *et al.* Charge transfer in conjugated oligomers encapsulated into carbon nanotubes. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **248**, 2560–2563 (2011).
78. Alvarez, L. *et al.* Charge transfer evidence between carbon nanotubes and encapsulated conjugated oligomers. *J. Phys. Chem. C* **115**, 11898–11905 (2011).





## Conclusion générale

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans un projet dont la motivation est de démontrer l'intérêt d'utiliser des nanotubes de carbone aplatis spontanément (donc de larges diamètres) pour l'électronique et la spintronique. Ils se présentent comme des nanorubans de graphène multicouches aux bords fermés. L'absence de bords libres, principale source de difficultés pour la réalisation de dispositifs hautes performances avec les nanorubans classiques, présente un second avantage : l'existence de deux cavités cylindriques longitudinales. Ces cavités peuvent permettre l'insertion d'espèces servant à doper le ruban, ex-tube. Le dopant se trouve protégé de l'environnement par les cavités et induisent des propriétés intéressantes à l'objet. Dans ce contexte, les travaux sur l'obtention de nanotubes de carbone aplatis via des procédés industriellement viables, ont conduit à différentes études assez indépendantes, qui ont été présentées dans ce document.

Ce manuscrit se compose de cinq chapitres qui ont eu pour volonté de se tenir indépendamment les uns des autres, malgré des recouvrements certains. Des conclusions accompagnent chacun des chapitres et s'achèvent par les principales perspectives qu'elles laissent entrevoir. Nous nous contenterons ici de rappeler brièvement les conclusions et perspectives les plus importantes.

Le premier chapitre a permis de présenter les matériaux carbonés sous un aspect très général. Il conclut sur le fait que le carbone est un élément qui possède une richesse allotropique remarquable. Certaines perspectives attenantes aux nanomatériaux carbonés ont été présentées, permettant de situer les possibilités des nanotubes aplatis. Dans le second chapitre, nous avons mis en évidence les difficultés que représente l'étude de la cinétique de combustion du carbone. Il a été observé un changement de mécanisme réactionnel avec la température, grâce à la mise en place d'une nouvelle méthode permettant ce type d'études pour les réactions solide-gaz, ou de décomposition thermique. Dans le troisième chapitre l'utilisation d'un protocole issu de la littérature nous a permis d'obtenir des nanotubes aplatis en solution. Il a été montré que cette méthode est versatile puisque des nanotubes aplatis ont été obtenus dans différents solvants, fait non décrit jusqu'alors. Le dépôt de ces objets sur une surface nous a permis de les étudier par spectroscopie Raman, ce qui a fait l'objet du quatrième chapitre. La présence d'une bande D très intense et fine sur les spectres, a été

associée au changement de courbure des nanotubes aplatis, au niveau de leurs cavités. Cette bande est une propriété inhérente des objets. Cela permet de rappeler que l'utilisation de la bande D pour apprécier la présence de défauts de structure, quoiqu'utile, est à manier avec une grande précaution. Le dernier chapitre a enfin exposé les résultats d'expériences préliminaires associées au remplissage des cavités. L'exposition de poudres à des espèces moléculaires en voie gazeuse, semble prometteuse et nécessiterait une véritable étude.

Au niveau du projet Edgefiller, la preuve de concept concernant l'intérêt du remplissage de nanotubes aplatis n'a pas été faite. Cependant tous les éléments nécessaires sont dorénavant réunis et devraient être testés dès que possible. Abraao Cefas Torres-Dias au CEMES a notamment réalisé un certain nombre de dispositifs (le fruit d'un travail extrêmement fastidieux réalisé de manière remarquable !) qui sont prêts à la mesure. Il a utilisé des solutions envoyées par le CRPP pour déposer des nanotubes aplatis et les a contactés électriquement sur une cellule qui permet de réaliser des mesures en configuration transistors à effet de champs, et de réaliser le remplissage in situ. Les mesures électriques peuvent ainsi être faites avant et après remplissage sur le même objet. Anthony Impellizzeri à l'IMN a de son côté optimisé des codes lui permettant de remplir « virtuellement » les cavités des tubes (aboutissement d'une besogne fastidieuse également réalisée avec brio !). Il sera ainsi en mesure de réaliser des calculs très rapidement afin de suggérer les meilleurs candidats pour le remplissage, et éventuellement retrouver et expliquer les propriétés mesurées. D'un point de vu plus global, ce projet a permis de générer un certain nombre de connaissances sur les nanotubes aplatis (théoriques, Raman, dispersion, etc.) qui ont été ou seront mis à disposition pour la postérité.





## Annexes

Les numéros d'annexes sont relatifs aux numéros des chapitres correspondants.

Liste des annexes :

### **Annexes au chapitre II**

<i>Annexe II- 1 Eléments de caractérisation structurale des matériaux étudiés .....</i>	<i>I</i>
<i>Annexe II- 2 Article relatif aux résultats présentés dans le chapitre II .....</i>	<i>V</i>

### **Annexes au chapitre III**

<i>Annexe III- 1 Cinétique de combustion du carbone par la méthode de Flynn &amp; Wall.....</i>	<i>XIII</i>
<i>Annexe III- 2 Images de microscopie électronique à transmission .....</i>	<i>XIV</i>
<i>Annexe III- 3 Oxydation du sel de potassium .....</i>	<i>XV</i>

### **Annexes au chapitre IV**

<i>Annexe IV- 1 Fits des spectres Raman.....</i>	<i>XVII</i>
<i>Annexe IV- 2 Effet d'antenne visible sur une cartographie .....</i>	<i>XX</i>
<i>Annexe IV- 3 Autres simulations de spectres.....</i>	<i>XXI</i>
<i>Annexe IV- 4 Autre objet .....</i>	<i>XXII</i>
<i>Annexe IV- 5 Publication correspondant aux résultats présentés dans le chapitre IV.....</i>	<i>XXIII</i>

## Annexe II- 1 Eléments de caractérisation structurale des matériaux étudiés

Cette annexe a pour objectif de donner quelques éléments de caractérisation des matériaux étudiés. Ils n'apparaissent pas dans le texte principal afin de ne pas l'alourdir en données non nécessaires à sa compréhension.

La Figure II-A1- 1 représente une mesure d'ATG réalisée sous atmosphère inerte (azote). L'objectif de cette mesure est de quantifier l'oxygène structurel des matériaux, ou adsorbé de manière stable. Un programme de température SIS a été utilisé. La mesure a débuté à la suite d'une purge du four de l'ATG sous un flux d'azote de 90 ml/min durant 60 minutes, suivi de 60 minutes à 35 ml/min. Durant la mesure, le flux d'azote a été maintenu à 35 ml/min.

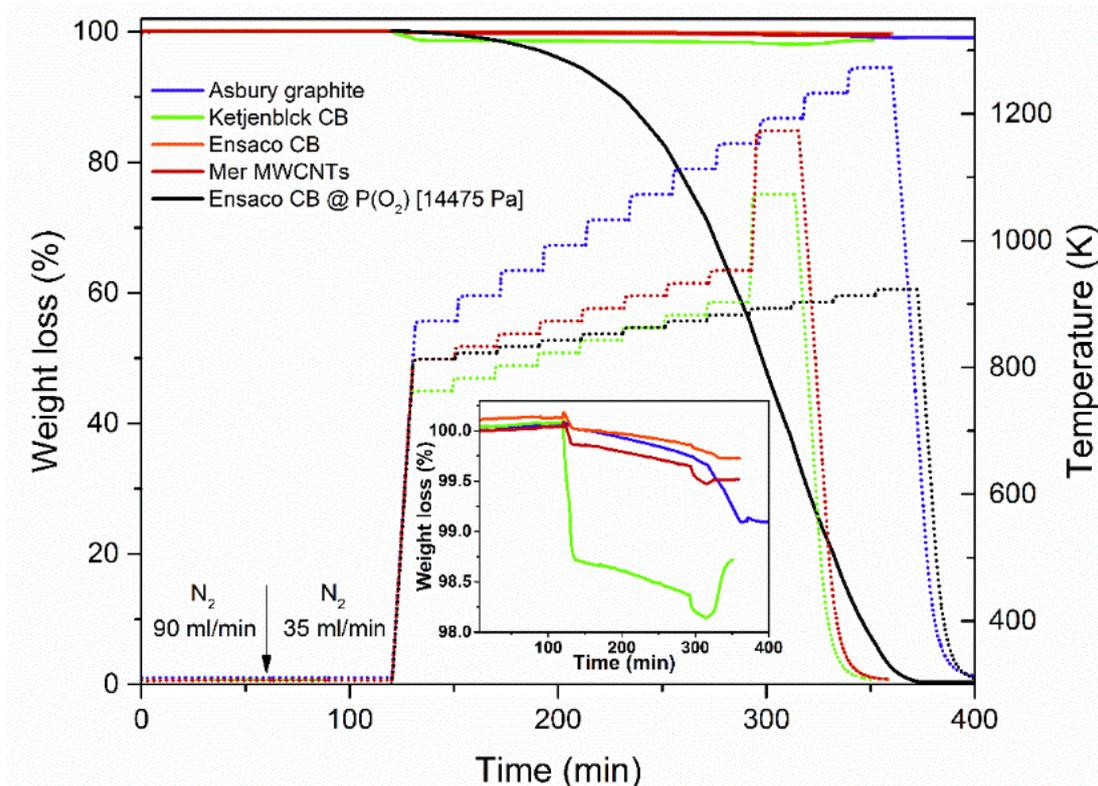


Figure II-A1- 1 Mesure SIS réalisée sous atmosphère inerte.

La courbe noire correspond à une mesure réalisée sous air, à titre de comparaison (Ensaco CB – 14475Pa). On constate que sous azote, les matériaux ont une perte de masse négligeable, ce qui correspond à une quantité massique négligeable d'oxygène structurelle (ou adsorbé sur la surface, coincé dans des pores, etc.). L'insert montre un zoom des mesures autour des faibles pertes de masses. On peut constater que le Ketjenblack CB possède environ 1,3 % d'oxygène emprisonné dans sa structure, contre moins de 0,2 % pour les autres matériaux. La

perte de masse constante au-delà de 135 minutes est attribué à l'étanchéité imparfaite du four.

La Figure II-A1- 2 représente les diffractogrammes des rayons X des quatre matériaux. Ces mesures ont été réalisées sur poudre dans un capillaire, par Ahmed Bentaleb qui en est chaleureusement remercié. Les rayons X ont été générés par le dispositif Rigaku Nanoviewer (microsourcegenerator XRF, MicroMax007HF), avec une anode tournante de 1200 W couplée à un miroir confocal Max-FluxOsmic (Applied Rigaku Technologies, Austin, USA) et un détecteur plan MAR345 (MARResearch, Norderstedt, Allemagne) a été utilisé pour la détection.

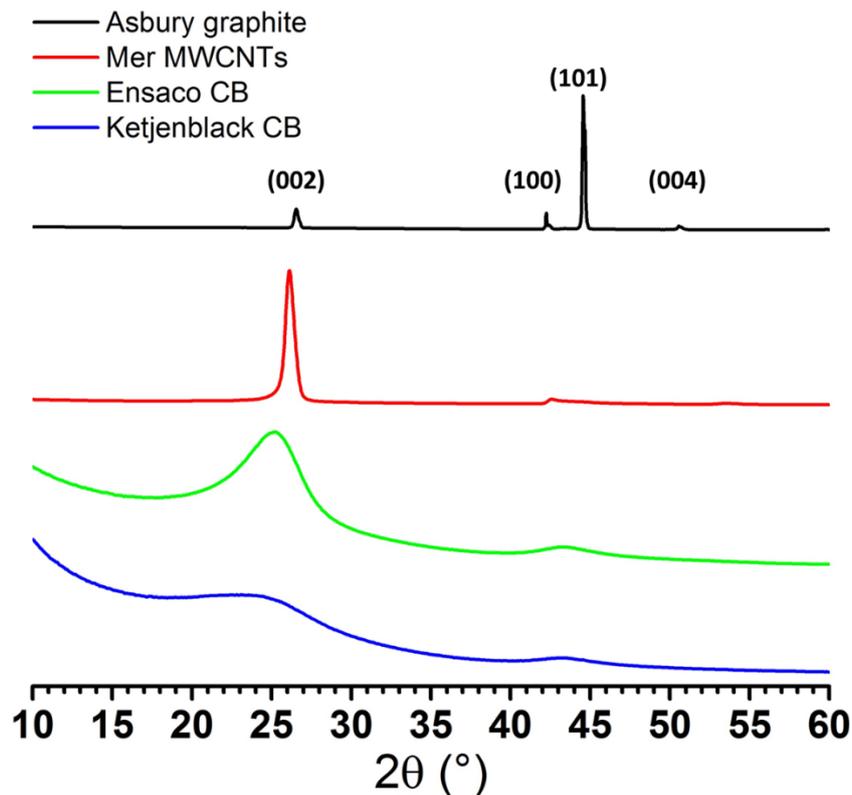


Figure II-A1- 2 Diffractogramme X des matériaux ( $\lambda=1.541$ ,  $\text{Cu}(K\alpha)$ ).

Le pic vers  $26^\circ$  correspond au pic (002) du graphite. Il permet de constater (ainsi que la présence des autres pics) que le graphite est le matériau le plus cristallin, suivi des MWCNTs qui sont très cristallins également. Enfin les deux noirs de carbone sont peu cristallins (le Ensaco plus que le Ketjenblack). Il est surprenant pour le graphite que le pic (101) soit plus intense que le pic (002). Cela pourrait provenir de l'orientation des paillettes de graphite par rapport au faisceau de rayons X. Le graphite étant dans un capillaire durant la mesure (mesure

« poudre », l'orientation des paillettes n'est pas contrôlée. De plus, à la vue leurs tailles, il n'est pas impossible qu'une seule, ou quelques paillettes uniquement, ai(en)t été mesurée(s).

Enfin la Figure II-A1- 3 correspond à des mesures de porosimétrie. Elles ont été réalisées à Toulouse par Barbara Daffos qui en est remerciée. Les matériaux ont été dégazés à 300 °C durant 12h avant mesure. La mesure a été réalisée par sorption d'argon à 77 K avec un porosimètre Micromeritics ASAP 2020. La surface spécifique a été calculée grâce à un modèle 2D non local de DFT.

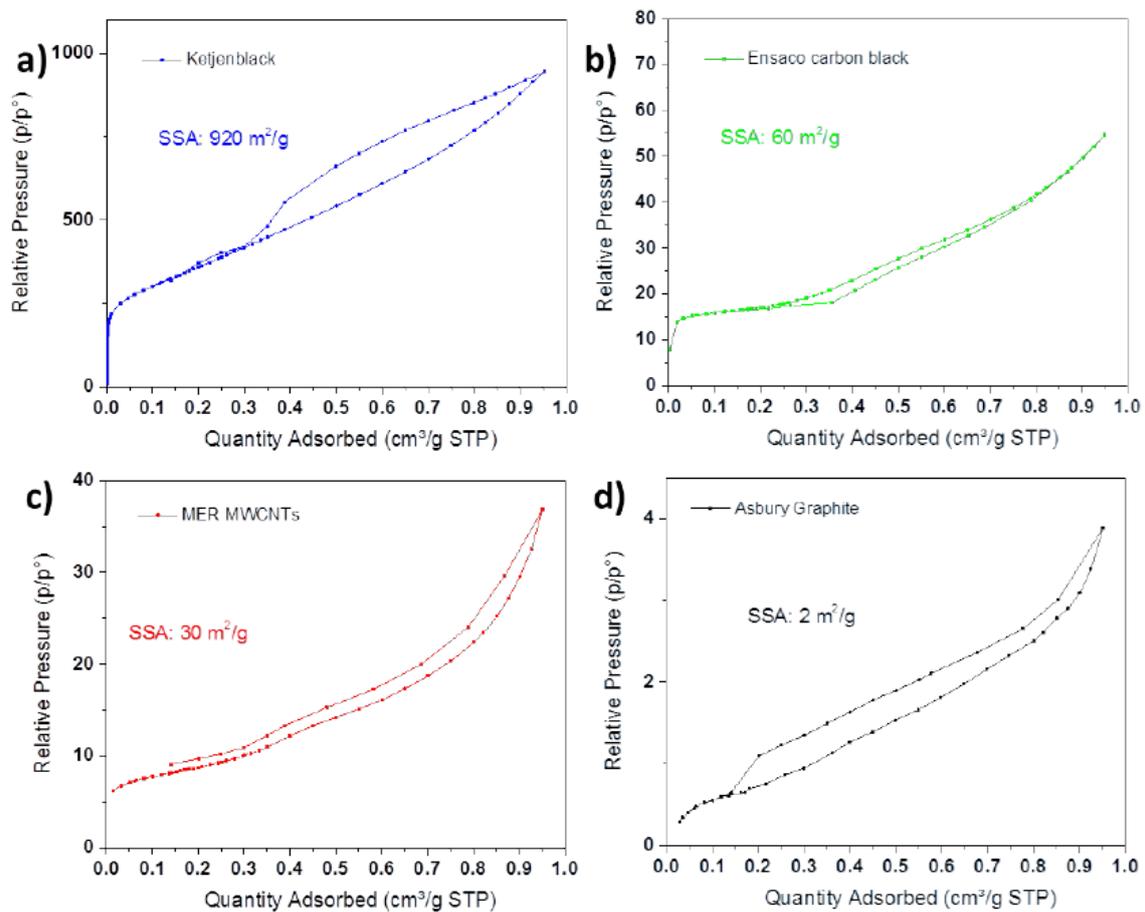


Figure II-A1- 3 Surface spécifique des matériaux étudiés.

On constate que la surface spécifique des matériaux est inversement proportionnelle à leur cristallinité (plus un matériau est cristallin plus sa surface spécifique est faible). De plus, plus d'un ordre de grandeur sépare le Ketjenblack CB des autres matériaux.

Les densités respectives des quatre matériaux, issues des fiches techniques des fournisseurs, sont données à titre indicatives dans le Tableau II-A1- 1 suivant.

Matériaux	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
Graphite Asbury 3061	2,26
MWCNTs MerCorporation	0.7
Noir de carbone Ensaco 250P	0.12-0.25
Noir de carbone Ketjenblack	0.10-0.12

*Tableau II-A1- 1 Valeurs de densité des matériaux étudiés (fiches techniques fournisseurs)*

***Annexe II- 2 Article relatif aux résultats présentés dans le chapitre II***

L'article publié dans la revue *Angewandte Chemie*, qui expose de manière plus concise les résultats décrits dans ce chapitre, est disponible aux pages suivantes.

Les informations complémentaires (supporting information) sont téléchargeables gratuitement en suivant le lien : <https://doi.org/10.1002/anie.201906026>.

A Journal of the German Chemical Society

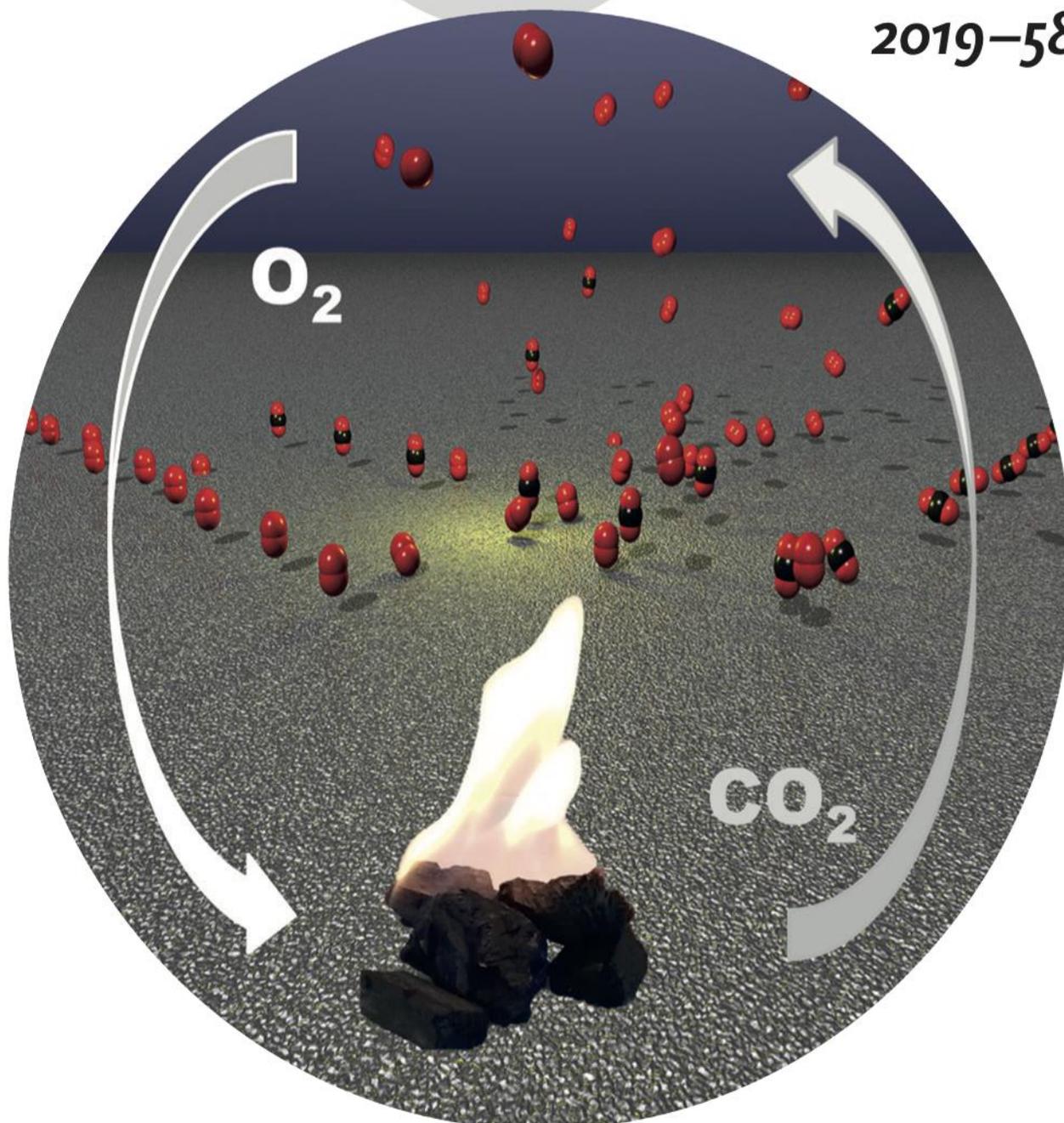
# Angewandte Chemie

GDCh

International Edition

[www.angewandte.org](http://www.angewandte.org)

2019–58/45



## Cover Picture

A. Pénicaud *et al.*

Thermal Oxidation of Carbonaceous Nanomaterials Revisited:  
Evidence of Mechanism Changes

## Kinetic Analysis

International Edition: DOI: 10.1002/anie.201906026  
German Edition: DOI: 10.1002/ange.201906026Thermal Oxidation of Carbonaceous Nanomaterials Revisited:  
Evidence of Mechanism Changes

Emmanuel Picheau, Ferdinand Hof, Alain Derré, Barbara Daffos, and Alain Pénicaud\*

**Abstract:** Kinetic data, for example, activation energy and reaction order, are crucial for the understanding of chemical reactions and processes. Here, we describe a novel method for obtaining kinetic data based on thermogravimetric measurements (TGA) that exploits in each measurement multiple successive isothermal steps (SIS). We applied this method to the notoriously challenging carbon combustion process for vastly different carbons for oxygen molar fractions between 1.4% and 90%. Our obtained apparent  $E_A$  values are within the wide range of results in the literature and vary in a systematic way with the oxygen partial pressure. The improved accuracy and large amount of obtainable data allowed us to show that the majority of experimentally obtained apparent data for apparent  $E_A$  are neither in a kinetic regime nor in a diffusion-controlled one but rather in a transition regime.

The combustion of fossil fuels has been studied for centuries and is still a major source of energy production for humanity. Consequently, a very large number of studies have focused on the combustion process of all sorts of different carbon materials such as charcoal and cokes,<sup>[1,2]</sup> carbon black,<sup>[3]</sup> and soots.<sup>[4]</sup> These studies have been performed under various gases, temperatures, pressures, and other experimental conditions<sup>[5–8]</sup> as well as from a theoretical point of view.<sup>[9]</sup> The main motivation is to reveal the fundamental reaction mechanism, identify the rate-determining step, and estimate kinetic parameters such as activation energy ( $E_A$ ) and reaction order ( $n$ ) (see discussion about  $E_A$  in The Supporting Information). The activation energy and reaction order are central parameters that directly impact the energy efficiency, especially from an industrial point of view. Lately, the field has been revisited and has regained attention due to its importance in the design of optimal thermal annealing processes in the synthesis or purification of novel materials such as soot,<sup>[4]</sup> synthetic graphite,<sup>[10]</sup> and carbon nanotubes.<sup>[11]</sup>

Despite an impressive number of studies, a consensus about the combustion of carbon materials is still elusive (see Table S1 in the Supporting Information) both in terms of activation energy and reaction order. The variability of the literature data reveals the complexity of this reaction, which may be related to its solid–gas nature. Mass transport through the gas phase and within the particles, active free sites and adsorption/desorption processes are of essential importance.<sup>[12]</sup> In 1959 Walker et al. modelled the combustion of carbon particles.<sup>[13]</sup> They proposed that there are three different temperature zones, one in the kinetic regime at low temperature and two others under the influence of internal and/or external diffusion. All three zones are separated by intermediate regimes. As a result, only apparent reaction orders and activation energies can be determined experimentally for all zones, except the kinetic one. A discussion of this model and its consequences can be found in Figure S1.

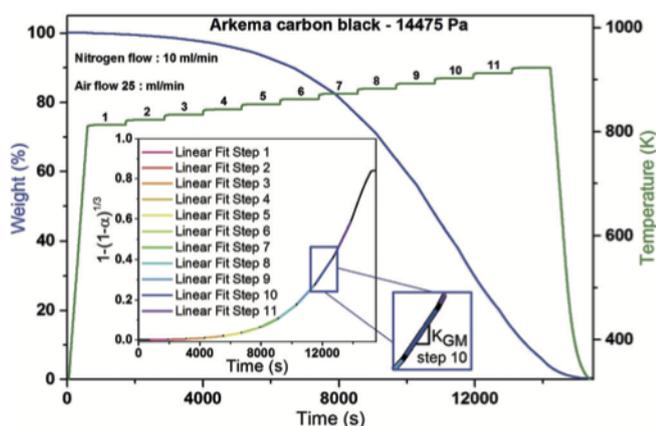
Thermogravimetric analysis (TGA) is the most commonly applied technique to measure kinetic data, using either isothermal or constant heating rate experiments. Both of those have their own limitations<sup>[14–20]</sup> and to improve accuracy Gou et al.<sup>[21]</sup> recently proposed combining the two methods. Many experimental parameters influence the precision and the results of TGA experiments and they have consequently been studied in detail in several studies in the last decades.<sup>[3,4,22,23]</sup> The most crucial parameters are the reactor geometry, the initial mass and the carbonaceous material, namely its structure, porosity, and purity since metallic species can catalyze the reaction.<sup>[24]</sup> Typically, multiple heating rates or multiple isothermal profile experiments are requisite to obtain consistent kinetic data.<sup>[25]</sup>

In this report, we describe a novel experimental TGA technique, based on successive isothermal steps (SIS) that allows the construction of an Arrhenius plot for one partial pressure in one measurement only (Figure 1), drastically diminishing the time required to experimentally explore the parameter space ( $P_{O_2}, T$ ) of carbon combustion. We applied this technique to four carbon materials (two carbon blacks (CB, Ketjenblack and Ensaco), one sample of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs, MER Corp.), and one sample of natural graphite (Asbury)) under atmospheric pressure and constant flow rate. The oxygen molar fraction was varied from 1.4% to 90%. We were able to show three important points: 1) Variable apparent activation energies can be obtained, depending on  $O_2$  partial pressure, explaining the widely scattered reported activation energies for carbon combustion (from 17 to 291  $\text{kJ mol}^{-1}$ , Table S1); 2) There is a systematic and general evolution of the reaction order with temperature; and 3) The vast majority of our experimentally obtained data

[\*] E. Picheau, Dr. F. Hof, Dr. A. Derré, Dr. A. Pénicaud  
Centre de Recherche Paul Pascal  
CRPP UMR5031-CNRS/ Université de Bordeaux  
115 Avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac (France)  
E-mail: alain.penicaud@crpp.cnrs.fr

Dr. B. Daffos  
Université Paul Sabatier Toulouse III  
Institut Carnot CIRIMAT, UMR CNRS 5085  
Toulouse (France)  
and  
(RS2E), FR CNRS 3459 (France)

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:  
<https://doi.org/10.1002/anie.201906026>.



**Figure 1.** Example of SIS measurement and analysis (insert) of Ensaco carbon black at the partial oxygen pressure of 14475 Pa with 12 successive isothermal steps of 20 minutes each, spaced by 10 K: Weight loss (blue, left axis) and temperature (green, right axis) vs. time. Insert: Data analysis exploiting the shrinking core model to derive the apparent rate constant  $K_{GM}$ .

for apparent  $E_A$  are neither in the kinetic regime nor in the diffusion-controlled zones but in one of the two transitions. Up to now, to the best of our knowledge, this change of mechanism has not been experimentally observed for the combustion reaction of different carbon materials. We attribute this fact to the time requirements of conventional isothermal measurements. In contrast, the SIS technique provides a precise and extended dataset, is reliable, quick, and generates data with high precision, thus allowing a deeper understanding of the notoriously difficult carbon combustion reaction.

The SIS technique exploits a temperature profile involving successive isothermal steps (Figure 1). Many kinetics models have been developed to describe the combustion of carbon materials. One of the main models, notably in the char literature,<sup>[26]</sup> is the shrinking core model. The obtained mass loss on each individual step was analyzed by a graphical solution using the shrinking core model coupled with the grain model (see rationale for this choice and a discussion of those and other models in the Supporting Information) as described by Morin et al.<sup>[26]</sup> [Eq. (1)] with  $\alpha$  the conversion

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_{SCM} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) P_{O_2}^n (1-\alpha)^{2/3} \quad (1)$$

rate,  $t$  the time,  $T$  the temperature,  $R$  the universal gas constant, and  $A_{SCM}$  a constant (see the Supporting Information for more details).

Integration of Equation (1) yields Equation (2):

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K_{GM} t \quad (2)$$

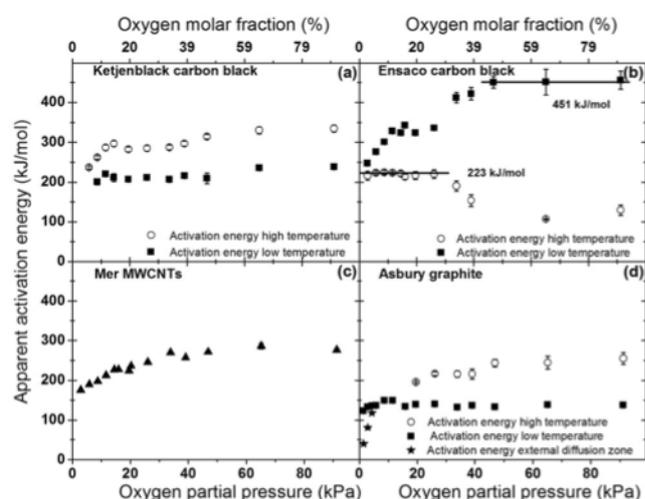
With

$$K_{GM} = A_{SCM} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) P_{O_2}^n \quad (3)$$

$K_{GM}$  values are obtained from the slopes in the insert of Figure 1. From these values, an Arrhenius plot allows one to

obtain  $E_A$  for the oxygen partial pressure of the experiment. Similarly,  $n$  is deduced from the evolution of  $\ln(K_{GM})$  with the partial oxygen pressure at a given temperature [cf. Eq. (3)] (data for all carbon materials: Figure S2; details, model, reference experiments, formulas, Matlab details, data extraction are given in the Supporting Information). It is noteworthy that the fitted curves are perfectly straight lines. This behavior serves as a proof that the temperature is constant within one step and the influence of internal burning processes, known to impact the determination of kinetic data,<sup>[22]</sup> is not an important factor in these experiments. The SIS technique was developed by postulating that the change of conversion rate does not affect the kinetics of the reaction, whereas the contrary had been shown by Wang-Hansen et al.<sup>[27]</sup> The rationale for this assumption is based on the applied shrinking core model, which considers that the carbon aggregates are a conglomerate of smaller nonporous particles, and that the combustion occurs at the outer shell by continuously shrinking the respective particles (Scheme S2). In order to validate this assumption, the SIS program was directly compared with classical isothermal measurements, and its validity was verified (Figure S3). The reproducibility of the method was also investigated (Figures S4–S6) and shows a variation of the obtained kinetic data of less than 3.5%.

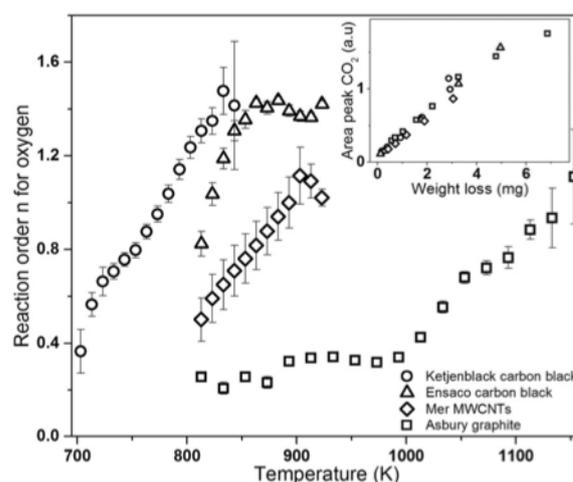
The apparent  $E_A$  of the four materials (obtained from the Arrhenius plots (Figure S2)) have been plotted vs. oxygen molar fraction in the range between 1.4% and 90% in Figure 2a–d. Different apparent  $E_A$  values are observed for the two CBs, the MWCNTs, and the graphite. Furthermore, for three samples, two values of apparent  $E_A$  can be found per partial pressure, at high and low temperatures. This is directly related to the shape of the Arrhenius plot (Figure S2), exhibiting a profile which needs to be fitted with two different linear slopes (high (circles) and low (squares) temperature). For the MWCNTs only one apparent  $E_A$  can be found. It is remarkable how much the value of apparent  $E_A$  varies for each of the four measured materials as a function of  $p(O_2)$ . On



**Figure 2.** Evolution of the activation energy with the partial pressure for thermal oxidation of a) Ketjenblack carbon black, b) Ensaco carbon black, c) MER MWCNTs, d) Asbury graphite.

a more global level, this is compatible with the scattering of apparent  $E_A$  values reported by different groups for similar materials over the last 45 years (Table S1). To the best of our knowledge, there is to date no study showing the evolution of the apparent  $E_A$  with experimental parameters (e.g.  $p(\text{O}_2)$ ). How much the values change is best outlined with the MWCNT sample (Figure 2c), exhibiting the smallest change, but nonetheless with a difference between the extreme values of more than  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  and a mean value around  $250 \text{ kJ mol}^{-1}$ . On the other end of the spectrum, the Ensaco CB exhibits the largest variation in apparent  $E_A$  (about  $300 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Interestingly, two plateaus can be clearly identified for this sample (Figure 2b). One plateau is for low temperature and high partial pressure showing a value of  $451 \text{ kJ mol}^{-1}$ , and the other for high temperature and low partial pressure with a value of  $223 \text{ kJ mol}^{-1}$ . According to Walker's model, those two values correspond to a reaction in the kinetic regime ( $E_A$ :  $451 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) and in the internal diffusion regime ( $E_A$ :  $223 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), respectively. All the other data points of the Ensaco CB are in the transition regime (over 70% of all data points of the Arrhenius plot, Figure S2). In the graphite sample, Figure 2d, a striking behavior can be seen for low oxygen partial pressures and high temperatures (represented by green stars). The apparent  $E_A$  values range from  $118 \text{ kJ mol}^{-1}$  to  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  and can be related to partial external diffusion control. This assumption has been validated by performing experiments varying the total flow rate of gas (Figure S7). In contrast, flow rate variation experiments realized on the MWCNTs and Ensaco CB (Figure S8) reveal that they are far from external diffusion, because the obtained kinetic data at varied flow rates are constant. Moreover, the majority of all data points, over 90% of all measured values, can be assigned to either of the two transition zones under our experimental conditions. This observation serves as an important reminder of how challenging and complex the determination of kinetic data for carbon combustion processes is, and urges caution in assigning the experimental data to either the kinetic or diffusion-controlled regime. A further intriguing observation is that the apparent activation energy is higher at higher temperatures for Ketjenblack and graphite, while the opposite behavior is visible for the Ensaco CB. While Walker's model fits perfectly for the Ensaco CB it failed to explain this behavior for the two other materials. However, the confidence in the data is high, because the trend is observed on two different materials at two completely different temperatures.

The apparent reaction order can be calculated by plotting the logarithm of the partial oxygen pressure vs. the logarithm of  $K_{\text{GM}}$ . Conventionally, this method is applied for a couple of partial pressures at a given temperature.<sup>[26]</sup> We extended this method and applied it to all the data obtained from our measurements (Figure S9). The good linearity found in the data provides high confidence in the applied model, the data acquisition, and the analysis. The observed linearity in the points at a given temperature is based on 14 individual TGA experiments. The obtained apparent reaction order of  $p(\text{O}_2)$  was plotted vs. temperature (Figure 3a). Strikingly, the apparent reaction order  $n(p(\text{O}_2))$  is not constant and varies systematically with temperature for the four materials.



**Figure 3.** Evolution of the reaction order for oxygen with temperature from the shrinking core model during thermal oxidation. Insert: Correlation between TGA and GC-MS. Residual  $\text{CO}_2$  at 0 mg weight loss comes from air.

Furthermore, above a specific temperature, all materials exhibit a linear increase with temperature with quite similar slopes. The overall consensus in the literature is that the reaction order is a constant and exhibits values between 0 and 1 (see Table S1), which is not reflected in the obtained data. The observed range of  $n(p(\text{O}_2))$  is found between 0.35 to 1.5 for all four materials. The observed similar linear evolution of the reaction order reveals that similar mechanistic changes occur when the temperature is changed in the combustion process for all materials (Figure 3). Furthermore, the onset temperature for the change of the apparent reaction order varies inversely with the porosity (see Figure S15). In order to further investigate these mechanistic changes, the SIS technique has been used on a TGA instrument that is coupled to a gas chromatograph with mass spectrometric analysis (TG-GC/MS), considering that presumably all products of the primary reaction are gaseous. The same temperature range was investigated and six isothermal steps of 30 minutes each have been applied (Figures S10 and S11). For each isothermal step a gas chromatographic separation has been performed (example elugram in Figure S12). The peaks originating from the balance purge gases, and the peak related to  $\text{CO}_2$  are clearly detectable but notably, no trace of  $\text{CO}$  was found. The mass loss at each step has been plotted vs. the area of  $\text{CO}_2$  peak (insert Figure 3).

For all four materials studied, a strict linear correlation can be seen. It can be concluded that the  $\text{CO}_2$  proportion of the product is linearly dependent on the mass loss and more remarkably, the curve is identical for all materials. Therefore, the proportion of  $\text{CO}_2$  in the product distribution is the same for all materials. Although no quantification of the  $\text{CO}_2$  has been performed, the conclusions based on the correlation between two different machines, coupled with the absence of  $\text{CO}$  in the GC-MS results, strongly suggest that products recorded for the four materials correspond to 100%  $\text{CO}_2$ . As a result, no explanation about the change in apparent reaction order can be related to a change in the final product of the

reaction. That does not rule out that, at one point, CO is produced and is oxidized to CO<sub>2</sub> at the carbon surface (or as an homogeneous reaction in the gas phase). On a more general level, there are a few reports discussing hypothetical changes of the mechanism of carbon combustion.<sup>[27]</sup> One rationale to understand the observed change of the reaction order is that the formation of CO<sub>2</sub> over CO is thermodynamically favored. At higher temperatures, the reaction of CO with O<sub>2</sub> has a more negative free energy than the reaction of carbon with oxygen forming CO<sub>2</sub> based on Ellingham diagrams.<sup>[28]</sup> One may argue that the reaction between adsorbed CO on the carbon surface and oxygen is favored over desorption, and consequently every CO molecule produced is oxidized on the carbon surface to CO<sub>2</sub>, thus continuously changing the global reaction order. The observation that the vast majority of the obtained data points lie in the transition regime may be related to the complex relationship between active free sites, mass transport, porosity, oxygen concentration, and adsorption/desorption processes. It is by no means surprising that the parameters need to be carefully adjusted to push the reaction into a pure kinetic regime and that this could be achieved for only one of the four studied materials under the chosen measurement conditions. Furthermore, under specific conditions, that is, at high temperature and high partial oxygen pressures, Walkers' model does not apply for two of the carbon materials. This may be related to the structural evolution (porosity, for example) of the materials with temperature, or the dilated lattice spacing of graphite at higher temperatures and provides guidelines for additional studies.

The thermal oxidation of carbonaceous material is known to be a difficult reaction to study. Until now the existence of some diffusional and possible adsorption/desorption limitation steps were thought to be responsible for the variability of kinetic data in literature. Illekova et al.<sup>[29]</sup> actually concluded in 2005 that only apparent kinetic parameters can be reached by thermoanalytical methods due to the complexity of the thermal oxidation of carbon. The present work confirms this conclusion, showing how much the activation energy can differ for the same material. Furthermore, 1) Under specific conditions the true activation energy for one material could be obtained (Ensaco CB); 2) Continuous variation in activation energy has been observed up to five times; 3) There is a systematic evolution of the apparent reaction order with temperature for all materials, indicating a mechanism change; 4) The mechanism change does not influence the final product distribution (CO to CO<sub>2</sub> ratio) in any of the investigated carbon materials, which vary drastically in terms of porosity, crystallinity, aspect ratio, and shape. The successive isothermal step method (SIS) is a technique that allows acquisition of kinetic data in a reliable, fast, and direct way. It can be translated directly to other disciplines and fields for obtaining fast and precise kinetic data from TGA experiments.

### Experimental Section

The four carbon materials are composed of nearly 100% carbon and free of ashes: Ketjenblack 600 JD (AkzoNobel), carbon black

250P ENSACO (Timcal), arc-discharge MWCNTs (MER corporation), and graphite Asbury 3061 (Asbury carbons). TGA measurements were performed on a Q5500 from TA Instruments. The temperature profile consisted of 12 successive isothermal steps, spaced from 10 K each. More details are available in the Supporting Information.

### Acknowledgements

E.P. and A.P. thank the French ANR (EdgeFiller project). F.H. thanks the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (individual research fellowship HO5903/1-1) and CNRS (Momentum grant). We thank Dr. J. Messner for discussions on solid-gas kinetics, Prof. Hirsch (Erlangen), Dr. F. Hauke, and M. Schirowski for the use of their TG-GC/MS equipment and their technical support, A. Bentaleb for the X-ray diffraction experiment, and Dr. E. A. Hillard, Dr. C. Pham Huu, and Dr. Y. Soudais for careful reading of the manuscript.

### Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

**Keywords:** carbon black · carbon nanotubes · graphite · kinetics · thermal oxidation

**How to cite:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16013–16017  
*Angew. Chem.* **2019**, *131*, 16159–16163

- [1] J. J. Murphy, C. R. Shaddix, *Combust. Flame* **2006**, *144*, 710–729.
- [2] I. W. Smith, *Symp. Combust.* **1982**, *19*, 1045–1065.
- [3] H. N. Sharma, L. Pahalagedara, A. Joshi, S. L. Suib, A. B. Mhadeshwar, *Energy Fuels* **2012**, *26*, 5613–5625.
- [4] P. Gilot, F. Bonnefoy, F. Marcuccilli, G. Prado, *Combust. Flame* **1993**, *95*, 87–100.
- [5] L. R. Radović, P. L. Walker, R. G. Jenkins, *Fuel* **1983**, *62*, 849–856.
- [6] M. F. Irfan, M. R. Usman, K. Kusakabe, *Energy* **2011**, *36*, 12–40.
- [7] B. R. Stanmore, J. F. Brilhac, P. Gilot, *Carbon* **2001**, *39*, 2247–2268.
- [8] E. T. Turkdogan, J. V. Vinters, *Carbon* **1970**, *8*, 39–53.
- [9] T. Kyotani, C. A. Leon, Y. Leon, L. R. Radovic, *AIChE J.* **1993**, *39*, 1178–1185.
- [10] L. Xiaowei, R. Jean-Charles, Y. Suyuan, *Nucl. Eng. Des.* **2004**, *227*, 273–280.
- [11] R. Brukh, S. Mitra, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 619–623.
- [12] A. Jess, P. Wasserscheid, *Chemical Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, pp. 227–239.
- [13] P. L. Walker, Jr., J. F. Rusinko, L. G. Austin, *Adv. Catal.* **1959**, *11*, 133–221.
- [14] J. H. Flynn, L. A. Wall, *J. Polym. Sci. Part B* **1966**, *4*, 323–328.
- [15] H. E. Kissinger, *Anal. Chem.* **1957**, *29*, 1702–1706.
- [16] M. Arnold, G. E. Veress, J. Paulik, F. Paulik, *J. Therm. Anal.* **1979**, *17*, 507–528.
- [17] F. J. Gotor, J. M. Criado, J. Malek, N. Koga, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10777–10782.
- [18] A. Mianowski, M. Tomaszewicz, T. Siudyga, T. Radko, *React. Kinet. Mech. Catal.* **2014**, *111*, 45–69.
- [19] P. Budrugaec, E. Segal, *Int. J. Chem. Kinet.* **2001**, *33*, 564–573.
- [20] B. Saha, A. K. Maiti, A. K. Ghoshal, *Thermochim. Acta* **2006**, *444*, 46–52.

- [21] X. Gou, Q. Zhang, Y. Liu, Z. Wang, M. Zou, X. Zhao, *Energies* **2018**, *11*, 1799.
- [22] N. Zouaoui, J. F. Brilhac, F. Mechat, M. Jeguirim, B. Djellouli, P. Gilot, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2010**, *102*, 837–849.
- [23] N. R. Laine, F. J. Vastola, P. L. Walker, *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 2030–2034.
- [24] H. Marsh, K. Kuo, *Kinetics and Catalysis of Carbon Gasification*, Butterworth & Co., Oxford, **1989**, pp. 134–144.
- [25] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, *Thermochim. Acta* **2011**, *520*, 1–19.
- [26] M. Morin, S. Pécate, E. Masi, M. Hémati, *Fuel* **2017**, *203*, 522–536.
- [27] C. Wang-Hansen, C. J. Kamp, M. Skoglundh, B. Andersson, P. A. Carlsson, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 16098–16108.
- [28] H. J. T. Ellingham, *J. Soc. Chem. Ind. London* **1944**, *63*, 125–160.
- [29] E. Illeková, K. Csomorová, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2005**, *80*, 103–108.

Manuscript received: May 15, 2019

Accepted manuscript online: July 3, 2019

Version of record online: August 9, 2019



### Annexe III- 1 Cinétique de combustion du carbone par la méthode de Flynn & Wall

Dans ces travaux, la méthode de Flynn & Wall a initialement été utilisée pour tenter de mesurer les énergies d'activation associées aux phénomènes d'oxydation thermique de l'extrémité des tubes, et des parois des tubes. Cette méthode consiste en la mesure de la vitesse de perte de masse durant une rampe de chauffe constante. L'utilisation de plusieurs valeurs de rampes permet alors de calculer une énergie d'activation pour une perte de masse donnée.<sup>9</sup> Des mesures à différentes rampes de chauffe obtenue sur le noir de carbone Ketjenblack, sont montrée, à titre d'exemple, sur la Figure III-A1- 1, à gauche. Si usuellement l'énergie d'activation est déterminée pour une ou deux valeurs de perte de masse, nous nous sommes intéressés aux énergies pour toutes les pertes de masse.

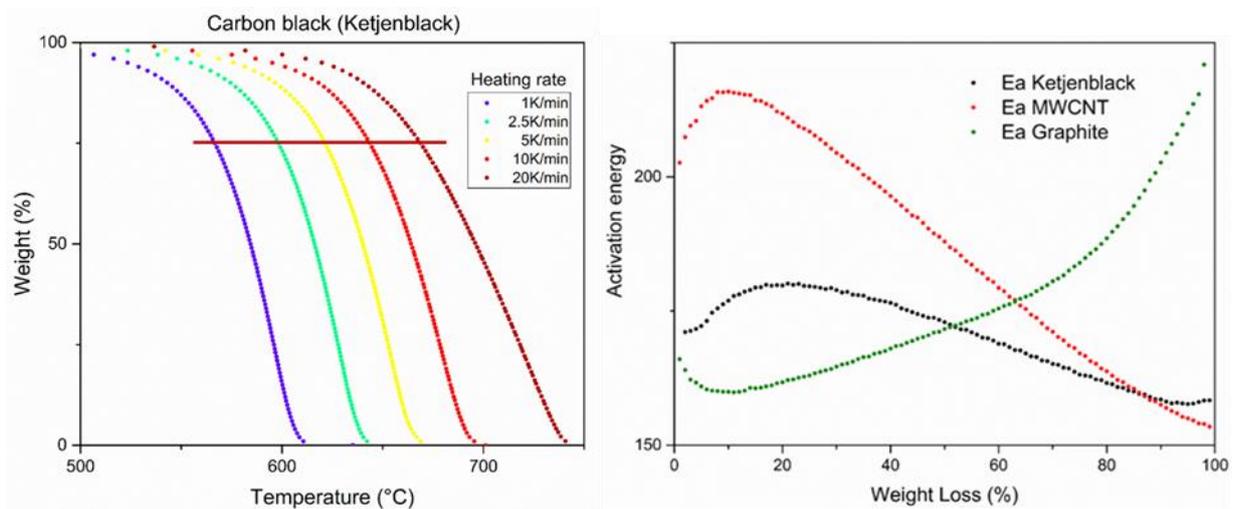


Figure III-A1- 1 Méthode de Flynn & Wall sur l'exemple du carbon black Ketjenblack (gauche) et énergie d'activation ( $E_a$ ) en kJ/mol obtenues par cette méthode pour le noir de carbone Ketjenblack, les MWCNTs Mer et le Graphite Asbury.

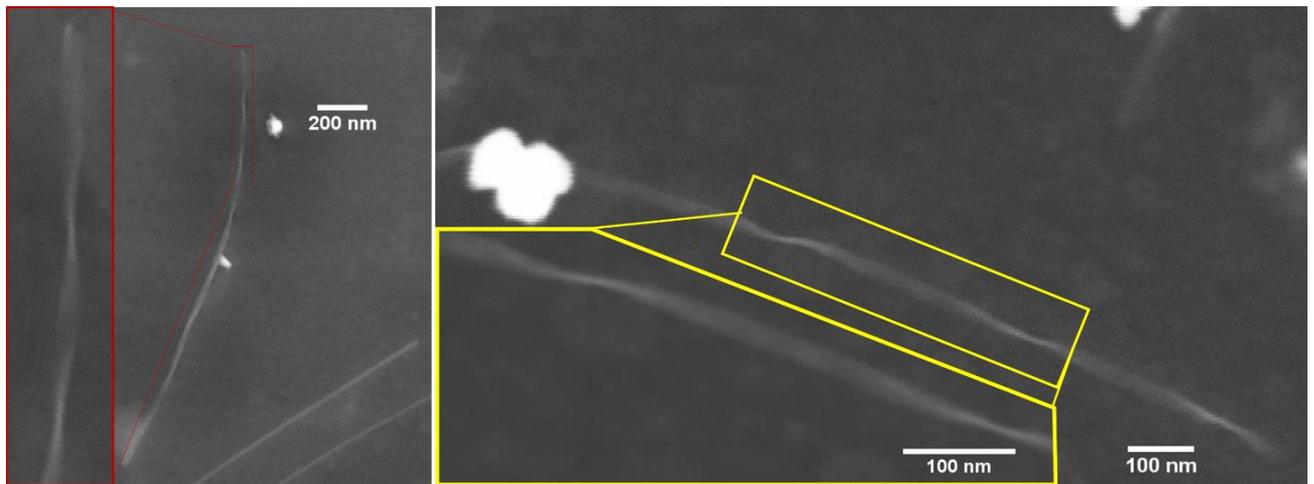
La Figure III-A1- 1 de droite montre les valeurs des énergies d'activation, tous les 1 % masse perdue, pour le noir de carbone Ketjenblack, les MWCNTs Mer et le graphite Asbury. Le comportement surprenant de ces courbes nous a poussé à étudier plus en détail la cinétique de combustion du carbone, ce qui a donné lieu à l'étude présentée dans le chapitre II.

<sup>9</sup> Flynn, J. H. & Wall, L. A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett. 4, 323–328 (1966).

### ***Annexe III- 2 Images de microscopie électronique à transmission***

Détails concernant l'obtention des images présentées en Figure III- 13 : La surface sondée (wafer de silicium + 150 nm de SiO<sub>2</sub> + 30 nm de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) a été préparée par dip-coating d'une solution de MWCNTs oxydés thermiquement puis soniqué dans du dichloroéthane (DCE). La préparation de la surface et les images ont été réalisées par Abraao Cefas Torres Dias au CEMES. Pour éviter toute contamination par le faisceau d'électron, la tension d'accélération a été maintenue à 1 kV

La Figure III-A2- 1 montre des images SEM de nanotubes de carbone aplatis et torsadés. La surface sondée (wafer de silicium + 150 nm de SiO<sub>2</sub> + 30 nm de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) a été préparée par dip-coating d'une solution de MWCNTs oxydés thermiquement puis soniqué dans du dichloroéthane (DCE). La préparation de la surface et les images ont été réalisées par Abraao Cefas Torres Dias au CEMES (tension d'accélération : 2 kV).



*Figure III-A2- 1 Images SEM de nanotubes de carbones aplatis et torsadés. Obtenues au CEMES par Abraao Cefas Torres-Dias. Tension d'accélération 2 kV.*

### Annexe III- 3 Oxydation du sel de potassium

Les Figure III-A3- 1 et 2 montrent respectivement des spectres Raman et des diffractogrammes des rayons X de sels MWCNTs/potassium avant et après oxydation à l'air. Ils permettent de constater que l'exposition à l'air a pour effet de dés-intercaler les MWCNTs.

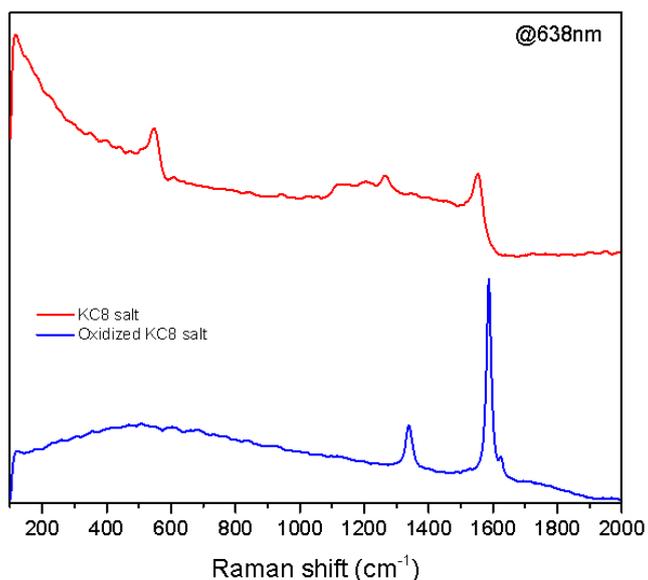


Figure III-A3- 1 Spectres Raman d'un sel MWCNT/potassium avant et après oxydation à l'air (à 638 nm).

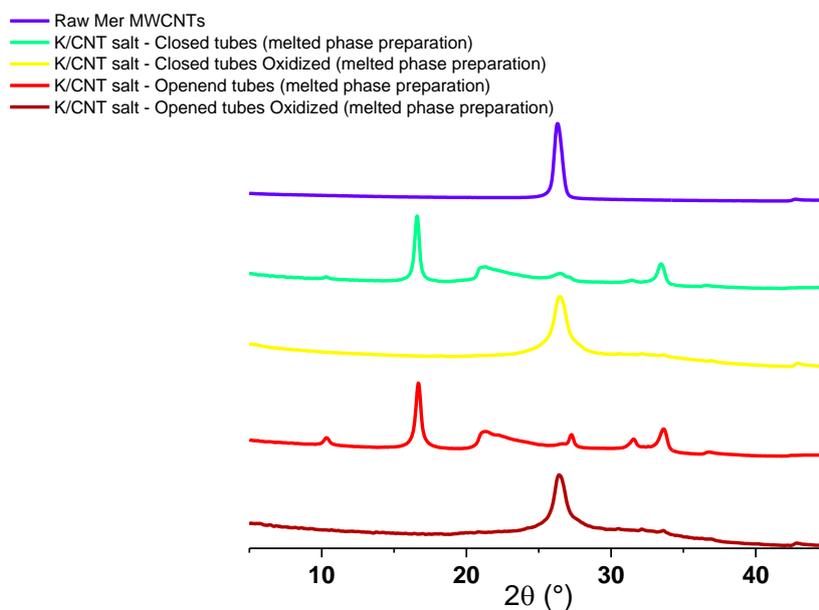


Figure III-A3- 2 Diffractogrammes des rayons X de MWCNTs Mer, et de sels MWCNTs/potassium avant et après oxydation à l'air. Obtenus par Ahmed Bentaleb (sur Cu- $\alpha$ ).



### Annexe IV- 1 Fits des spectres Raman

Les Figure IV-A1- 1 et 2 représentent respectivement les spectres des 3 FTs et des 3 CTs accompagnés des fits, et les spectres de l'objet FT1 mesuré à différentes longueurs d'ondes, accompagnés des fits. Les Tableau IV-A1- 1 et Tableau IV-A1- 2 présentent les valeurs issues des fits correspondants.

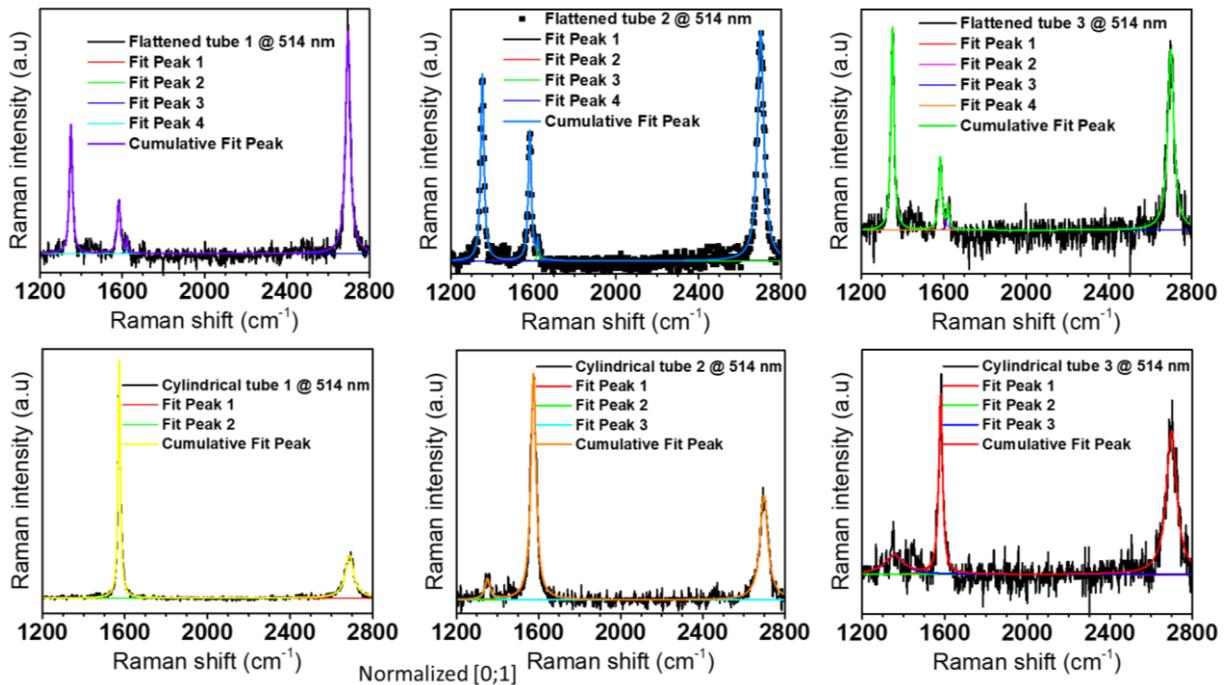


Figure IV-A1- 1 Fits des spectres correspondant aux 6 objets mesurés.

## Annexe IV- 1 Fits des spectres Raman

Flattened tube 1 @ 514nm		y0		xc		w		A		H
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error		
Peak1	7.2E-02	1.0E-03	1351	0.29	17.1	0.84	13.1	0.46	0.49	
Peak2	7.2E-02	1.0E-03	1583	0.73	18.5	2.17	5.9	0.50	0.20	
Peak3	7.2E-02	1.0E-03	1623	1.74	7.7	5.43	0.6	0.32	0.05	
Peak4	7.2E-02	1.0E-03	2696	0.19	26.1	0.56	34.7	0.54	0.85	
Flattened tube 2 @ 514nm		y0		xc		w		A		H
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error		
Peak1	5.3E-02	1.2E-03	1353	0.22	18.8	0.64	23.0	0.56	0.78	
Peak2	5.3E-02	1.2E-03	1583	0.30	17.4	0.89	14.9	0.55	0.55	
Peak3	5.3E-02	1.2E-03	1622	1.44	7.7	4.14	0.9	0.36	0.08	
Peak4	5.3E-02	1.2E-03	2700	0.23	35.6	0.67	53.7	0.74	0.96	
Flattened tube 3 @ 514nm		y0		xc		w		A		H
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error		
Peak1	1.8E-01	2.1E-03	1352	0.34	17.7	0.97	23.6	0.93	0.85	
Peak2	1.8E-01	2.1E-03	1583	0.93	17.4	2.80	8.4	0.98	0.31	
Peak3	1.8E-01	2.1E-03	1620	2.31	11.3	7.03	1.7	0.79	0.10	
Peak4	1.8E-01	2.1E-03	2699	0.49	34.8	1.44	41.1	1.24	0.75	
Cylindrical tube 1 @ 514nm		y0		xc		w		A		H
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error		
Peak1	1.4E-02	3.1E-04	1573	0.04	13.4	0.11	20.9	0.12	0.99	
Peak2	1.4E-02	3.1E-04	2687	0.38	48.8	1.12	13.5	0.23	0.18	
Cylindrical tube 2 @ 514nm		y0		xc		w		A		H
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error		
Peak1	5.7E-02	1.1E-03	1575	0.19	29.9	0.54	44.6	0.59	0.95	
Peak2	5.7E-02	1.1E-03	2698	0.47	45.9	1.39	31.6	0.71	0.44	
Peak3	5.7E-02	1.1E-03	1351	2.09	30.2	6.04	4.1	0.60	0.09	
Cylindrical tube 3 @ 514nm		y0		xc		w		A		H
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error		
Peak1	1.6E-01	2.4E-03	1580	0.41	22.1	1.20	25.9	1.02	0.75	
Peak2	1.6E-01	2.4E-03	2699	0.79	60.1	2.41	56.5	1.71	0.60	
Peak3	1.6E-01	2.4E-03	1354	8.90	112.9	27.64	14.1	2.66	0.08	

Tableau IV-A1- 1 Résultats des fits des spectres correspondant aux 6 objets mesurés.

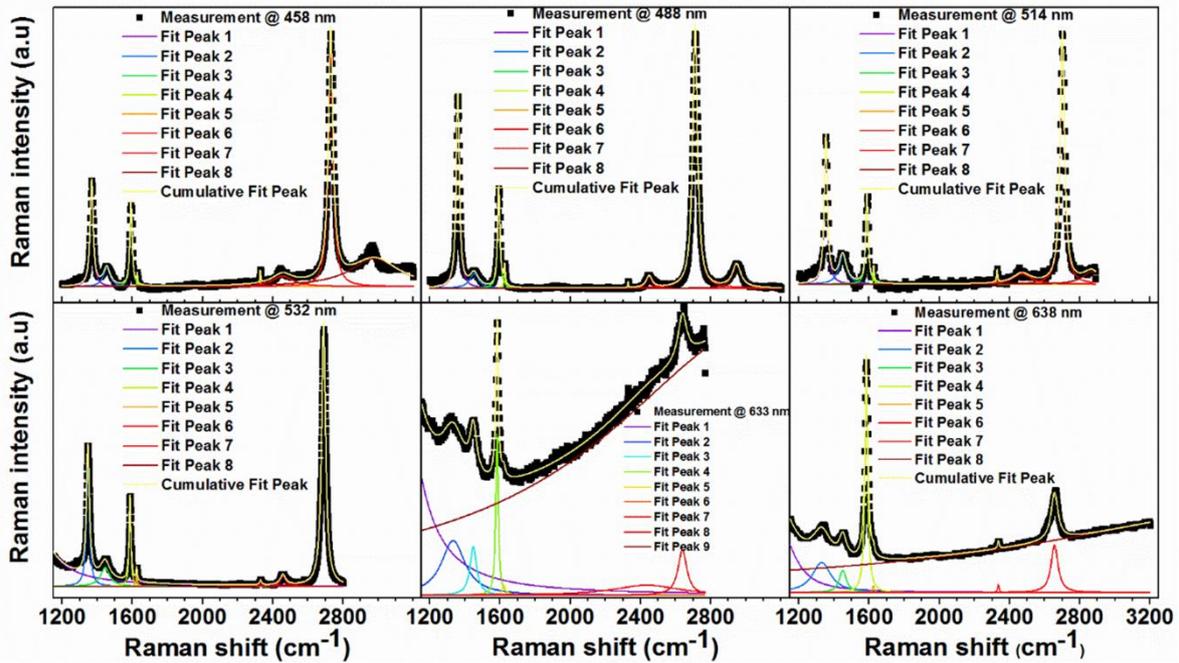


Figure IV-A1- 2 Fits des spectres de l'objet FT1 obtenus à différentes longueurs d'ondes.

## Annexe IV- 1 Fits des spectres Raman

	y0		xc		w		A		H
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value
Peak1	1.2E-02	7.0E-04	1368	0.14	20.6	0.43	13.4	0.21	0.41
Peak2	1.2E-02	7.0E-04	1454	1.23	46.6	3.85	5.3	0.34	0.07
Peak3	1.2E-02	7.0E-04	1592	0.15	15.2	0.44	8.1	0.17	0.34
Peak4	1.2E-02	7.0E-04	1627	0.75	5.0	2.24	0.3	0.09	0.04
Peak5	1.2E-02	7.0E-04	2329	0.51	4.7	1.45	0.4	0.09	0.05
Peak6	1.2E-02	7.0E-04	2456	3.62	142.2	12.31	9.2	0.66	0.04
Peak7	1.2E-02	7.0E-04	2730	0.07	31.4	0.22	48.2	0.27	0.98
Peak8	1.2E-02	7.0E-04	2979	2.20	332.8	9.10	57.4	1.37	0.11

	y0		xc		w		A		H
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value
Peak1	5.7E-03	3.4E-04	1359	0.05	21.1	0.16	25.2	0.15	0.76
Peak2	5.7E-03	3.4E-04	1452	1.24	61.4	3.95	5.4	0.26	0.06
Peak3	5.7E-03	3.4E-04	1592	0.09	15.9	0.27	10.0	0.12	0.40
Peak4	5.7E-03	3.4E-04	1625	0.35	9.3	1.05	1.1	0.09	0.08
Peak5	5.7E-03	3.4E-04	2329	0.60	3.0	1.50	0.1	0.04	0.03
Peak6	5.7E-03	3.4E-04	2449	1.10	40.2	3.28	3.0	0.18	0.05
Peak7	5.7E-03	3.4E-04	2710	0.04	32.2	0.13	52.1	0.15	1.03
Peak8	5.7E-03	3.4E-04	2947	0.66	59.1	1.98	8.5	0.22	0.09

	y0		xc		w		A		H
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value
Peak1	2.1E-02	9.0E-04	1353	0.15	21.8	0.44	19.7	0.30	0.58
Peak2	2.1E-02	9.0E-04	1449	1.15	52.0	3.61	9.3	0.49	0.11
Peak3	2.1E-02	9.0E-04	1587	0.21	16.8	0.61	9.3	0.25	0.35
Peak4	2.1E-02	9.0E-04	1626	0.71	5.6	2.39	0.5	0.14	0.06
Peak5	2.1E-02	9.0E-04	2329	1.00	8.2	2.82	0.6	0.16	0.05
Peak6	2.1E-02	9.0E-04	2470	4.63	123.8	15.64	8.0	0.83	0.04
Peak7	2.1E-02	9.0E-04	2700	0.09	29.3	0.29	45.2	0.36	0.98
Peak8	2.1E-02	9.0E-04	2867	7.95	120.4	22.62	9.4	1.64	0.05

	y0		xc		w		A		H
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value
Peak1	-4.2E-03	5.9E-04	906	32.08	0.6	27859.82	87778.6	430200000.00	98303.88
Peak2	-4.2E-03	5.9E-04	1346	0.05	19.9	0.17	16.0	0.11	0.51
Peak3	-4.2E-03	5.9E-04	1445	0.67	62.0	2.37	7.1	0.24	0.07
Peak4	-4.2E-03	5.9E-04	1586	0.06	12.2	0.19	6.4	0.07	0.33
Peak5	-4.2E-03	5.9E-04	1623	0.34	8.3	1.01	0.6	0.06	0.05
Peak6	-4.2E-03	5.9E-04	2330	1.19	15.0	3.48	0.4	0.07	0.02
Peak7	-4.2E-03	5.9E-04	2457	0.79	36.9	2.44	2.4	0.12	0.04
Peak8	-4.2E-03	5.9E-04	2689	0.03	27.0	0.08	43.7	0.10	1.03

	y0		xc		w		A		H
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value
Peak1	-6.3E-01	3.6E-01	895	339.56	38.6	3952.07	7178.8	747675.05	118.53
Peak2	-6.3E-01	3.6E-01	1332	1.76	162.8	12.76	78.4	11.38	0.31
Peak3	-6.3E-01	3.6E-01	1447	0.65	45.8	2.60	19.5	1.21	0.27
Peak4	-6.3E-01	3.6E-01	1582	0.11	16.7	0.35	23.8	0.41	0.91
Peak5	-6.3E-01	3.6E-01	1621	1.92	22.3	6.43	2.0	0.48	0.06
Peak6	-6.3E-01	3.6E-01	2300	32.12	0.0	--	143.4	--	31707400.00
Peak7	-6.3E-01	3.6E-01	2435	44.20	445.9	251.72	39.7	67.34	0.06
Peak8	-6.3E-01	3.6E-01	2638	0.73	60.8	4.05	24.2	2.26	0.25
Peak9	-6.3E-01	3.6E-01	3118	473.33	2200.1	933.36	5248.8	4240.16	1.52

	y0		xc		w		A		H
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value
Peak1	-1.7E-01	2.0E-02	1090	4.16	196.6	7.72	102.3	6.15	0.33
Peak2	-1.7E-01	2.0E-02	1329	0.86	127.0	4.29	30.7	1.27	0.15
Peak3	-1.7E-01	2.0E-02	1450	0.57	49.1	2.11	8.7	0.37	0.11
Peak4	-1.7E-01	2.0E-02	1583	0.04	20.3	0.12	33.2	0.15	1.04
Peak5	-1.7E-01	2.0E-02	1624	0.90	13.7	2.79	0.8	0.12	0.04
Peak6	-1.7E-01	2.0E-02	2336	0.64	10.3	1.88	0.6	0.09	0.04
Peak7	-1.7E-01	2.0E-02	2656	0.22	48.0	0.71	18.2	0.22	0.24
Peak8	-1.7E-01	2.0E-02	4045	204.77	3394.7	321.61	2371.1	499.36	0.44

Tableau IV-A1- 2 Résultats des fits des spectres de l'objet FT1 obtenus à différentes longueurs d'ondes.

Les fits ont été obtenus à l'aide de la fonction « fit multiple peaks » du logiciel Origin 2016.

## Annexe IV- 2 Effet d'antenne visible sur une cartographie

La Figure IV-A2- 1 ci-dessous illustre l'effet d'antenne d'un nanotube multi parois, déjà observé sur les graphiques polaires (forme de 8 pour la bande G). La zone correspondant aux cartographies Raman à gauche, basées sur l'intensité intégrée de la bande 2D, coïncide avec l'image AFM visible à droite. Les deux objets d'intérêt sont les objets FT2 et CT2. Durant la mesure, la surface était orientée de sorte que FT2 soit horizontal et CT2 vertical. Les mesures ont été réalisées à 514 nm.

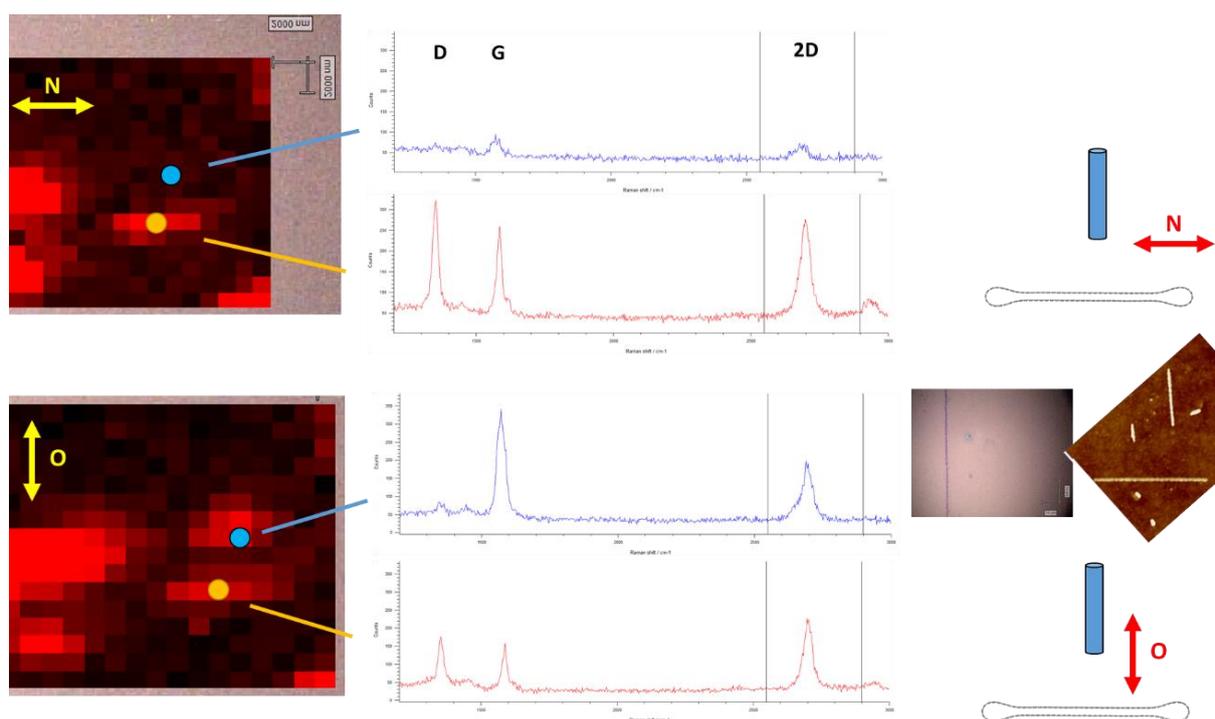


Figure IV-A2- 1 Illustration de l'effet d'antenne d'un nanotube multi parois.

Pour la cartographie du haut, le laser a été configuré selon une polarisation linéaire « Normale », ici parallèle à FT2 et orthogonale à CT2. La cartographie du bas a été mesurée en plaçant le laser dans une configuration « orthogonale », soit perpendiculaire à la polarisation normale. On constate alors que lorsque la polarisation est orthogonale à CT2 l'objet « s'éteint » pratiquement sur la cartographie, avec un spectre qui perd beaucoup en intensité par rapport à la configuration normale. On voit que l'effet est beaucoup moins prononcé pour l'objet FT2, ce qui permet d'affirmer que le phénomène observé sur le tube CT2 ne peut pas être uniquement expliqué par d'éventuelles réponses des détecteurs à la polarisation.

### **Annexe IV- 3 Autres simulations de spectres**

L'approximation de Plackett a été utilisée par Anthony Impellizzeri et Dmitry Rybkovskiy pour simuler les spectres Raman. La Figure IV-A3- 1 est le résultat d'une simulation obtenue pour un nanotube mono paroi (11,0), donc de faible diamètre (~0,85 nm), avec ou sans défaut. Le spectre noir, sans défaut, ne possède qu'un seul pic dans la gamme de nombres d'ondes sondés, correspondant à la bande G. Une lacune a été introduite dans la structure en retirant un atome, menant à la formation d'un pentagone et d'un octogone. Le spectre rouge correspondant fait apparaître de nouvelles bandes, notamment une à 1371  $\text{cm}^{-1}$  et possédant les caractéristiques vibrationnelles d'une bande D. Cela permet de confirmer la validité de la méthode de simulation.

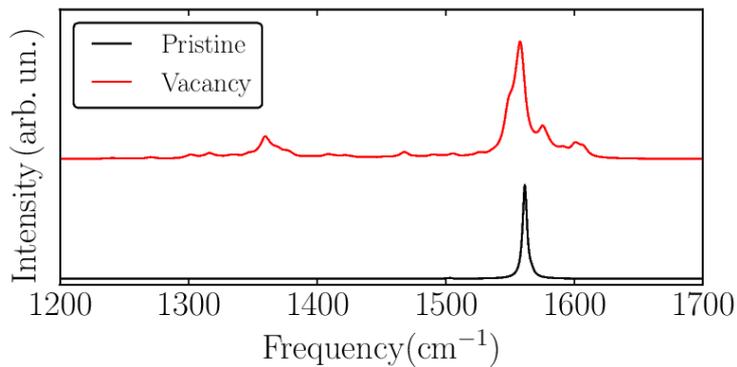


Figure IV-A3- 1 Comparaison des spectres Raman simulés pour un nanotube mono paroi cylindrique (11,0) avec et sans défaut (lacune), à 2,3 eV (538 nm).

#### Annexe IV- 4 Autre objet

Durant les mesures, d'autres objets ont pu être étudiés. L'objet présenté sur la Figure IV-A4-1 est un nanotube de carbone aplati, comme le révèle les images AFM. Son cas est intéressant car son spectre Raman (à 514 nm) a été repéré sur une cartographie avant l'obtention des images AFM. Le caractère aplati de l'objet a donc été déterminé par son spectre Raman puis vérifié par AFM, ce qui correspond à la démarche inverse de celle présentée jusqu'ici.

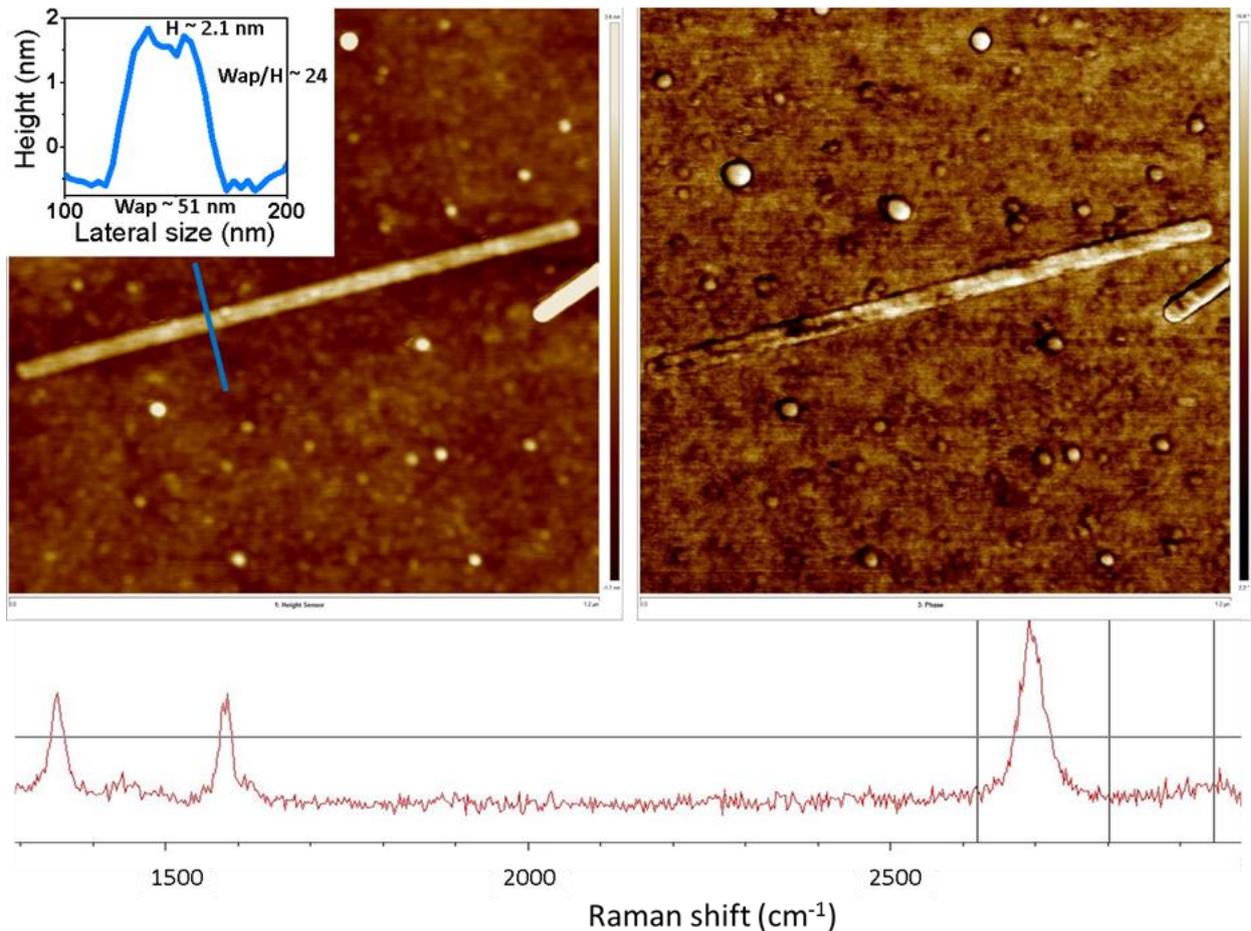


Figure IV-A4- 1 Images AFM (hauteur à gauche et phase à droite) d'un autre nanotube de carbone aplati et son spectre Raman (514 nm).

## **Annexe IV- 5 Publication correspondant aux résultats présentés dans le chapitre IV**

Note : Dès que l'article sera publié en ligne, les informations supplémentaires (supporting information) seront accessibles gratuitement sur le site internet du journal.

### **Intense Raman D Band without Disorder in Flattened Carbon Nanotubes**

*Emmanuel Picheau,<sup>1</sup> Anthony Impellizzeri,<sup>2</sup> Dmitry Rybkovskiy,<sup>3</sup> Maxime Bayle,<sup>2</sup> Jean-Yves Mevellec,<sup>2</sup> Ferdinand Hof,<sup>1</sup> Hassan Saadaoui,<sup>1</sup> Laure Noé,<sup>4</sup> Abraao Cefas Torres Dias,<sup>4</sup> Jean-Luc Duvail,<sup>2</sup> Marc Monthieux,<sup>4</sup> Bernard Humbert,<sup>2</sup> Pascal Puech,<sup>4</sup> Christopher P. Ewels,<sup>2</sup> Alain Pénicaud<sup>1\*</sup>*

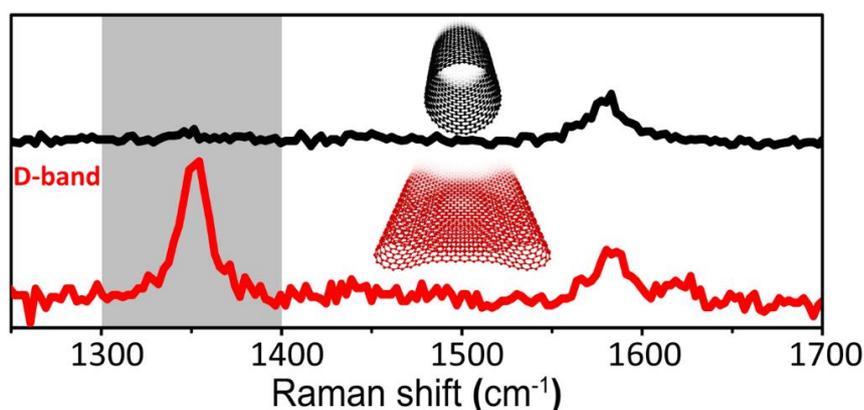
<sup>1</sup>Université de Bordeaux, CNRS, Centre de Recherche Paul Pascal, UMR5031, 33600 Pessac, France.

<sup>2</sup>Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France.

<sup>3</sup>Skolkovo Institute of Science and Technology, Skolkovo Innovation Center, 121025, 3 Nobel Street, Moscow, Russia.

<sup>4</sup>CEMES, UPR8011-CNRS, Université de Toulouse, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse CEDEX 04, France.

**ABSTRACT:** Above a critical diameter, single or few-walled carbon nanotubes spontaneously collapse as flattened carbon nanotubes. Raman spectra of isolated flattened and cylindrical carbon nanotubes have been recorded. The collapsing provokes an intense and narrow D band, despite the absence of any lattice disorder. The curvature change near the edge cavities generates a change of hybridization that activates a D band, despite framework continuity. Theoretical calculations based on Placzek approximation fully corroborate this experimental finding. Usually used as a tool to quantify defect density in graphenic structures, the D band cannot be used as such in the presence of graphene fold. This conclusion should serve as a basis to revisit materials comprising structural distortion where poor carbon organization was concluded on Raman basis. Our finding also emphasizes cultural differences in understanding of a defect between chemists and physicists, a source of confusion for researchers working in nanotechnologies.



**TOC comment:** Flattening provokes an intense and narrow Raman D band in carbon nanotubes.

**Keywords:** Raman spectroscopy – Collapsed carbon nanotubes – Defects – Raman D band - Carbon nanotubes – Flattened carbon nanotubes

Raman spectroscopy is a sensitive technique particularly well adapted to characterise carbon nanomaterials.<sup>1-12</sup> Notably, the so-called D band has been studied and used extensively to characterise lattice defects in carbon materials, both qualitatively and quantitatively.<sup>13-15</sup> However, a D band does not always account for topological defects and can easily be misinterpreted.<sup>8</sup> Furthermore different visions of what a defect is between physicists (any translational symmetry breaking) and chemists (topological view) can confuse researchers working with nanomaterials. Unambiguous attribution of a D band is thus of primary importance for generalization in the broad family of nanocarbons. Flattened carbon nanotubes (FCNTs, scheme in Fig. 1d) can be considered as few-layer graphene nanoribbons (GNRs) with continuity at the edges.<sup>16-20</sup> They overcome the as-yet unsolved difficulty to obtain scalable GNRs with atomically-smooth edges, critical for electronics.<sup>21</sup> To date there are very few reported Raman spectra of self-collapsed FCNTs,<sup>22,23</sup> and in these studies the objects were not identified as FCNTs but as GNRs. We report here the Raman signature of clearly identified, individual self-collapsed FCNTs, together with quantum chemical Raman spectra simulations of these large objects. Strikingly, the collapse provokes the appearance of an intense and narrow D band, independent of the presence of topological defects. Therefore, flattened carbon nanotube can be used as an ideal object to determine Raman cross section of the D band over the G band. This unusual origin for a D band, which arises solely as a signature of folding, should have wide repercussions for the field of graphene and related materials regarding defect quantification, as well as in theory, since it can be used to calibrate the relative D band intensity as a function of that of the G band.

## RESULTS AND DISCUSSION

FCNTs were obtained by extracting nested tubes from multi wall carbon nanotubes (MWCNTs). After opening their caps by thermal oxidation, MWCNTs were sonicated in solution (see fig.S1 in ESI, experimental section). This previously reported process removes inner tubes from the MWCNTs,<sup>24</sup> leaving large single- or few-walled nanotubes which are no longer stable and self-collapse into FCNTs driven by interlayer attractive interaction. Single wall carbon nanotubes spontaneously self-collapse for diameters above 5.1 nm.<sup>25,26</sup> The resultant solution contains both MWCNTs (blue arrows Fig. 1a) and FCNTs (orange arrows Fig. 1a) as shown in the TEM image. Most MWCNTs exhibit inner cavity diameters below 3.5 nm and several graphene layers (8 to 30 tubes), typical of the parent MWCNTs. These tubes are either not opened or have only undergone partial extraction. In contrast, FCNTs possess large width (>5nm) and very few graphene layers. Such objects are not observed in the untreated MWCNT sample. Notably one object (red arrow Fig. 1a) has both a non-collapsed (right) and collapsed part (left). The external diameters for both sides ( $\approx 5\text{nm}$  and  $\approx 7\text{nm}$ ) are consistent with collapsing (width  $\approx \pi \times \text{diameter} / 2$ , inset Fig. 1a) rather than an unzipping process (width =  $\pi \times \text{diameter}$ ), initially proposed by Jiao et. al.<sup>22</sup> and later contested by Choi (see also ESI Theoretical

section and Fig.S16).<sup>24</sup> The transversal scheme of a FCNT in Fig. 1d shows they consist of two longitudinal cavities, linked by a central flat region composed of multi-layer graphene. These two cavities in the atomic force microscopy (AFM) height profile Fig. 1d unambiguously confirm the flattened character of the object shown in AFM height (Fig. 1b) and phase (Fig. 1c) imaging. The cavities are also visible as contrast in the AFM images. We attribute the phase contrast to the change of local strain imposed by the longitudinal cavities and the concomitant rolling of the graphene sheet onto itself. The asymmetric cross-section with raised edge cavities is also visible with scanning electron microscopy (SEM, Fig. 1e and S9, ESI).

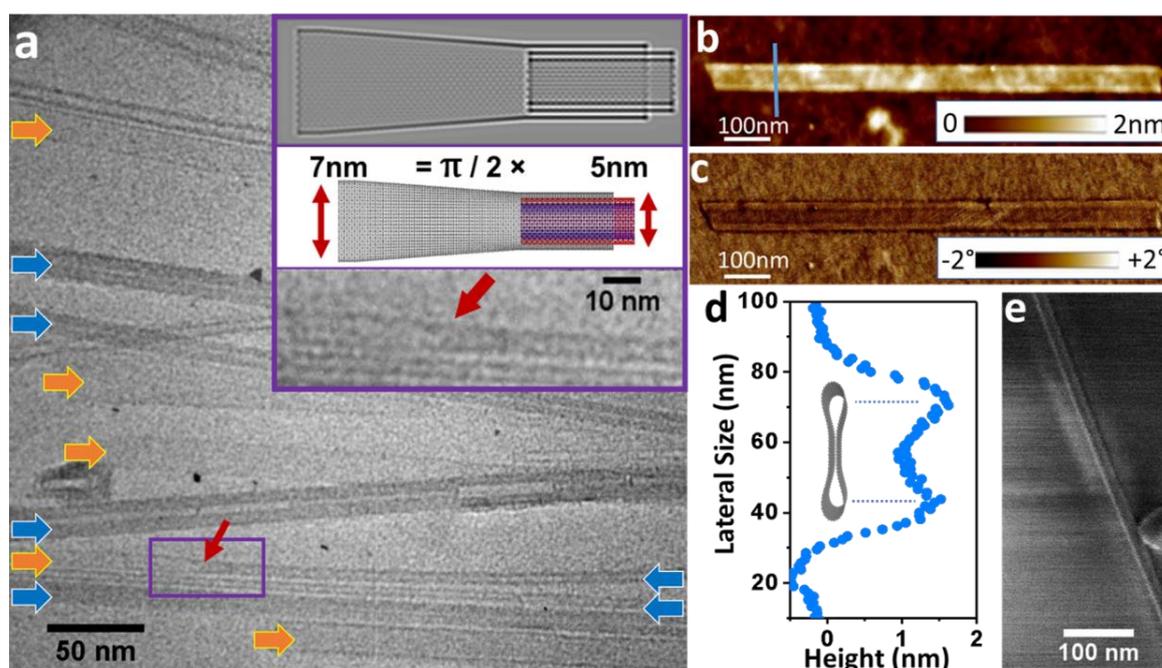


Figure 1 a) TEM image showing MWCNTs (blue arrows) and FCNTs (orange arrows). The inset shows the collapse from a MWCNT (right) to a FCNT (left), indicated by a red arrow (middle image is an AIREBO potential optimized atomic structure, top the corresponding TEM simulation). b,c) AFM image of a FCNT deposited on a substrate (silicon wafer with 300 nm SiO<sub>2</sub> layer) in (b) height and (c) phase. d) AFM Height profile along blue line in b and scheme of a FCNT. e) SEM image of a FCNT on a silicon wafer (primary electrons 1 kV acceleration voltage, no conductive coating, see also ESI and Fig. S9).

Figure 2a shows an AFM image in the vicinity of the FCNT shown in Fig 1b-c, revealing five additional elongated objects. By carefully superposing a spatial map of Raman G-peak intensity onto this AFM image, each object can be unambiguously assigned a Raman spectrum (see ESI Fig. S2 to S5). Fig. 2b shows the corresponding Raman spectra. Three MWCNTs and two further FCNTs were identified. It is possible to attribute the flattened (FCNT) or cylindrical (CNT) character of each object from their height in the topological AFM image. These values are based on the mean of 6 self-consistent line profiles for each object. The two species are clearly distinct: FCNTs 1, 2 and 3 have heights below 3 nm, whereas CNTs 1, 2 and 3 have heights above 5.8 nm (see inset in Fig2a).

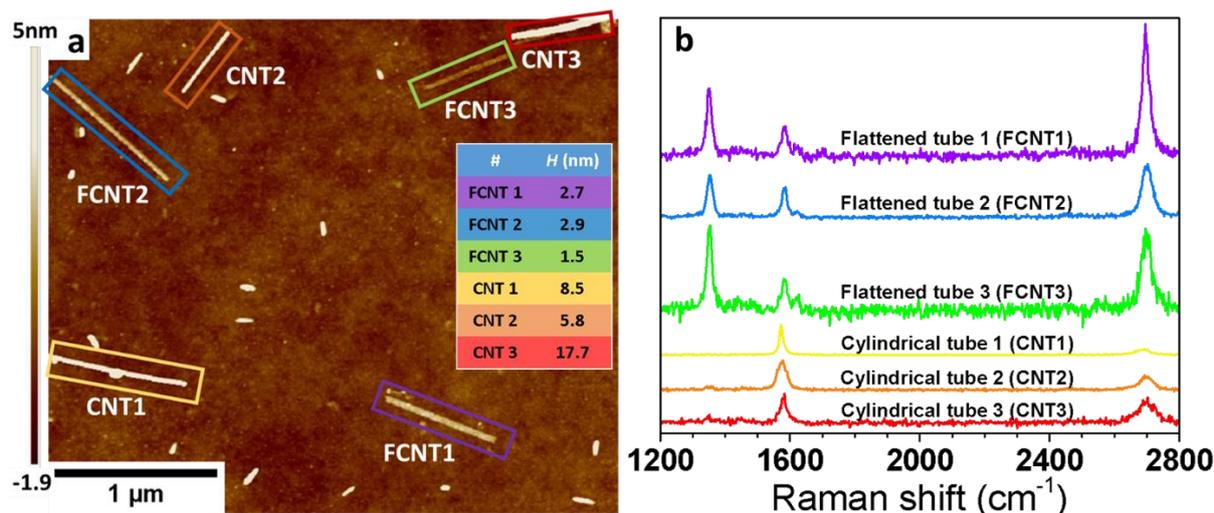


Figure 2 a) AFM height image of 3 flattened (FCNT) and 3 cylindrical (CNT) nanotubes. Inset: their respective height  $H$  (nm). All values are obtained from the same image, i.e. recorded with a single tip. b) Corresponding Raman spectra normalized over the G peak (around  $1580\text{ cm}^{-1}$ ), recorded at  $514\text{ nm}$  ( $2.41\text{ eV}$ ) with incident polarisation parallel to the principal axis of FCNT1.

From this attribution, Figure 2b allows direct comparison of the Raman signal for CNTs and FCNTs. The spectra are composed of G ( $\approx 1580\text{ cm}^{-1}$ ) and 2D ( $\approx 2700\text{ cm}^{-1}$ ) peaks, typical of  $\text{sp}^2$  carbon<sup>2</sup> and D ( $\approx 1350\text{ cm}^{-1}$ ) and D' ( $\approx 1620\text{ cm}^{-1}$ ) peaks, commonly attributed to structural defects.<sup>2,13</sup> The attribution as a D band to the peak at  $\approx 1350\text{ cm}^{-1}$  for FCNTs is based on its dispersive character (see ESI, Fig.S11 in D band dispersion section). The Raman spectrum of the parent MWCNT powder taken at  $532\text{ nm}$  ( $2.33\text{ eV}$ , Fig. S8) closely resembles the spectra of CNT1 to CNT3. The spectra of FCNTs and CNTs are strikingly different; of particular note is the presence of a strong D peak in the case of FCNTs, absent or quasi-absent for CNTs (Fig. 2b). A second difference is the presence for FCNTs and absence for CNTs of a D' band. Finally, FCNTs show a 2D band typical of few uncorrelated graphene layers (intense, narrow with FWHM below  $36\text{ cm}^{-1}$ , and of single Lorentzian shape), whereas for CNTs the 2D band has much lower relative intensity, and is broader (FWHM above  $45\text{ cm}^{-1}$ , see fits in ESI Fig.S10 and Table S1) with a complex shape. The FWHM and  $A(2D)/A(G)$  are given in Table S2. Finally, contrary to CNTs and as expected,<sup>27</sup> FCNTs do not show any antenna effect, i.e. the global Raman intensity is not influenced by the relative orientation between the object axis and the light polarization (see the depolarization effect in ESI, Fig. S12 to S15 in polarization dependency measurement section and Fig. S6).

To activate a D (and D') band, the excited electron should be elastically backscattered by an inhomogeneity in the electronic potential.<sup>2,11</sup> Since local structural and chemical defects necessarily break the symmetry, the D/G peak relative intensity is commonly used to estimate defect types and density, hence the degree of functionalization of a carbon material.<sup>2,13-15</sup> For GNRs especially, D band intensity has been used as a basis to discuss edge quality and orientation (armchair/zig-zag).<sup>2,10,11,23,28,29</sup>

Our CNTs and FCNTs come from exactly the same solution, having undergone identical physical and chemical treatments, and so their defect density is expected to be similar. Since the MWCNTs exhibit no D band, this means that the sharp and intense FCNT D band is not due to local structural defects. Instead, we assign it to the presence of lateral edge cavities, as demonstrated below.

Incident polarisation dependency measurements (see Fig. 3a and ESI) show that the D band intensity is highest when the light polarization is parallel to the cavities and minimal when the polarization is orthogonal. This peanut shape dependency on polarisation (Fig. 3a, S13c & S14c) is fully consistent with a D band originating from a iTO phonon, activated by the cavities parallel to the tube axis. This model is further supported by the narrow bandwidths seen for FCNTs ( $\approx 18 \text{ cm}^{-1}$ , Table S2), which demonstrates there are only few, randomly distributed defects, i.e. the electronic band structure is preserved. Edge curvature does not create electronic levels nor charge localisation,<sup>19</sup> and instead the electron (or hole) is scattered by an iTO phonon and backscattered by the curvature before photon emission by electron-hole recombination. The peak is narrow because the wavevector involved is well-defined by the line of hybridization change along the object (Figures 3b to d). Among the ten thousand or more Raman articles on carbon materials, to the best of our knowledge, there is only one phenomenological report of a D band related to folding, and that without physical interpretation.<sup>30</sup> That experimental evidence actually confirms our finding, but instead of curvature itself we propose that the D band activation arises instead from a change in curvature. This work thus appears as an extension of graphene edges. However, in FCNTs, there is no a priori limit, the graphene sheet being continuous everywhere, contrary to graphene edges where the termination of the structure is a physical limit to any propagation.

The central zone of a FCNT is a twisted bi-layer, which could be associated to phonon activation and needs to be considered in addition to the activation associated with the two edge cavities. In the case of twisted graphene bi-layers, additional features are visible, due to intralayer and interlayer electron-phonon interactions.<sup>12</sup> However, as the signal for FCNTs never presents features associated to intralayer and interlayer electron-phonon interactions, neither here nor in a previous report where they were erroneously identified as GNRs<sup>22</sup> (vide infra) we believe that the lateral size of FCNTs is not large enough to give an observable Raman signal contrary to twisted bi-layer graphenes. Furthermore, as the D band observed for FCNTs is dispersive and no other band is observed, the Raman spectrum is dominated by both the classical G band and the D band activated by the change in curvature at the edge cavities.

While an isolated CNT has a homogeneous electronic potential, and thus no elastic backscattering is possible, in FCNTs the situation is different. Figure 3 shows the density functional theory (DFT) optimised curvature of a FCNT, free-standing (c) and interacting with a surface (d). Tube curvature is pronounced at the edge (black arrows) and between the flat zones (red arrows), where

the atomic orbitals distort causing partial  $sp^2$ - $sp^3$  rehybridisation.<sup>31</sup> The associated change in electronic potential corresponds to a barrier which is associated with a reflection coefficient. Thus, the electron (or hole) can be elastically backscattered, inducing a structural defect-free D band. Conservation rules must be respected which implies that the D band is activated for an armchair fold (zig-zag tube) and not for a zigzag fold (armchair tube, vide infra). The same occurs with GNRs where the edge structure determines the presence or not of a D band.<sup>10</sup>

We can now estimate the Ca factor, which represents the effect on ID/IG, of the area able to activate a D band at the periphery of a point defect, but without being part of the structurally disordered zone.<sup>15</sup> To evaluate the fraction of the object able to activate a D band, a width W of ca 30 nm for FCNT1 is considered (see AFM profile Fig.1d) and an activation of the D band up to  $ra = 3$  nm on each side of the line of curvature change (value from ref.<sup>15</sup>). Thus, we have  $ID/IG = Ca \cdot (4ra/W)$ , i.e.  $Ca \approx 5.5$ . for FCNT1 ( $ID/IG = 2.2$ ), giving an estimate for the three FCNTs ( $Ca \sim 9$  for FCNT3, probably due to quasi-zigzag (optimal) nanotube). These values are larger than the value obtained for a point defect (4.2 in ref.<sup>15</sup>) showing that the whole intensity for the D band measured for FCNTs is explained by the two lateral cavities generating a zone that activates a D band, and is exempt of any structural disorder. This definitely validates the interpretation of the D band as activated by a line of hybridization change. A more sophisticated analysis<sup>13</sup> shows that a line defect approach leads to a lower D-band intensity, proving that D-band activation in FCNTs is beyond all known systems. Thus, FCNT are perfect candidates to measure the Ca factor, a key parameter in the field, to merge calculations mixing third and fourth order of the perturbation theory approaches.

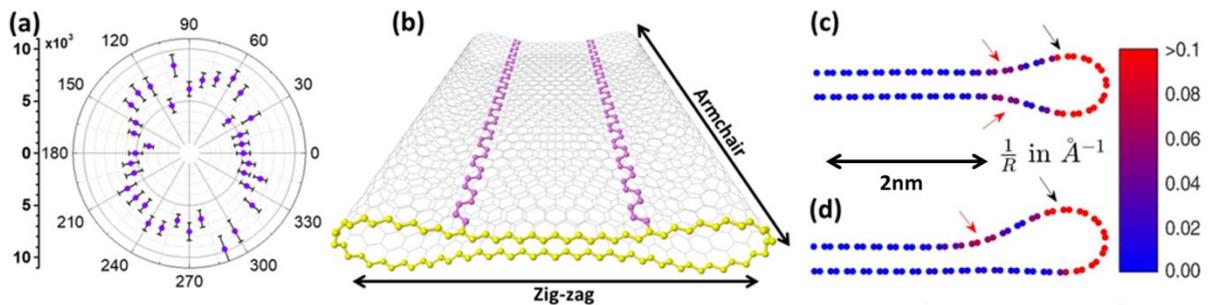


Figure 3 a) D band intensity vs incident polarization for FCNT1 (no analyzer was used for the scattered light), normalized by the experimental TO peak area of the silicon substrate (100) and compensated for the theoretical polarization dependence of the TO peak area of the silicon substrate, to account for the different polarization dependency of the substrate and the objects (see ESI). The incident light polarization was kept along the  $90^\circ$ - $270^\circ$  axis. A similar dependency has been obtained for FCNT2 (Fig. S14). b) Schematic of a zig-zag FCNT showing the armchair line of hybridization change. Curvature of a FCNT c) Free standing, d) On a substrate. The color scales according to the local curvature.

Nanocarbon Raman spectra are commonly simulated using perturbation theory, which allows for an accurate description of resonant scattering processes.<sup>32</sup> This method, however, requires the evaluation of electron-phonon matrix elements over the entire Brillouin zone, which is

computationally too demanding for large systems with hundreds of atoms, as is the case for FCNTs. Here we use the Placzek approximation instead, based on the evaluation of the dielectric function derivative with respect to phonon eigendisplacements. The method has successfully described the Raman spectra of narrow graphene nanoribbons.<sup>33,34</sup> DFT calculations are used to obtain phonon frequencies and eigenvectors at the gamma point of the one-dimensional Brillouin zone of the FCNT. We then displaced the equilibrium geometry of the FCNT along the eigenvectors of each phonon mode and evaluated the corresponding frequency-dependent dielectric function. The derivatives of the dielectric function with respect to the eigendisplacements were then used to obtain the Raman tensors for different excitation wavelengths (details in ESI Computational method section). The resulting spectra were obtained by averaging the polarizations of incident and scattered light in the plane of the FCNTs and applying a Lorentzian broadening of the peaks. The method successfully predicts D band free spectra for cylindrical SWCNTs, as well as the appearance of a broad D band upon introduction of a point defect (ESI Theoretical section and Fig.S17).

We recall that CNT type (zig-zag, armchair, chiral) refers to the arrangement of carbon atoms around the tube circumference, while GNR notation refers instead to the atom arrangement along their length. For FCNTs, we follow the nanotube notation and hence, for example, a (70,0) zig-zag FCNT has carbon atoms in zigzag orientation around its circumference and armchair orientation along its length (Fig 3b). Tangential shear allows the interlayer stacking of a collapsed tube to vary. In our calculations, the lowest energy interlayer stacking was considered (AB' for the (70,0)), although interlayer stacking was varied and does not qualitatively change the results and conclusions.

The calculated Raman spectrum for a flattened (70,0) nanotube at 2.3 eV excitation energy (538 nm) is shown in Figure 4, with eigendisplacements associated with key peaks below it. The spectrum shows two main peaks at 1371 and 1564  $\text{cm}^{-1}$ . The eigendisplacement corresponding to the 1371  $\text{cm}^{-1}$  peak exhibits “breathing” of individual hexagons, resembling the phonon shape common for the graphene-iTO branch near the K-point of the hexagonal Brillouin zone. These phonons are known to participate in the defect-induced D band of graphene.<sup>35</sup> Note that the same calculation on the same, unflattened, 70,0 tube shows no D band (Fig 4, top). The cavities break the lattice symmetry as described above and couple these phonons to the electronic structure, resulting in a modulation of the dielectric function. The slight frequency overestimation of this peak vs the experimental value of 1352  $\text{cm}^{-1}$  (Table S1) is attributed to the known DFT overestimation for iTO phonons near the K-point.<sup>35,36</sup> The higher frequency peaks at  $\sim 1564 \text{ cm}^{-1}$  and  $\sim 1568 \text{ cm}^{-1}$  are associated with two phases of a C-C bond stretching mode polarized along the collapsed nanotube periodic axis. These resemble strongly the iTO graphene branch at the  $\Gamma$ -point, and are interpreted as the G band. A smaller peak at 1603  $\text{cm}^{-1}$  arises from a mode whose intensity modulates around the circumference of the collapsed nanotube. Its

transversal displacements resemble the iLO graphene branch at the  $\Gamma$ -point, which coupled with its high frequency value allows attribution of this peak to the D' band of defective graphene (activated by cavities in the case of FCNTs).

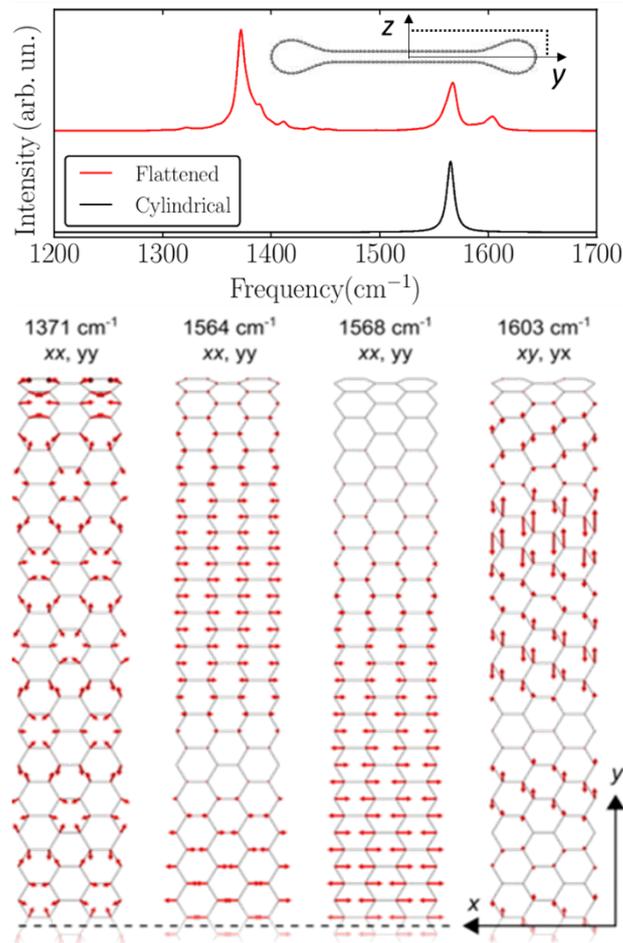


Figure 4 (Top) Calculated Raman spectrum of a zig-zag (70,0) carbon nanotube, either cylindrical or flattened with AB' stacking at 2.3 eV excitation energy (538 nm) (incident and scattered light polarization are averaged in the FCNT plane). (insert) cross-section of the structure for the flattened (70,0) (Below) Eigendisplacements of the strongest vibrations contributing to the Raman peak for the flattened (70,0). Each is labeled with its corresponding frequency and non-zero Raman tensor components in the flattened tube plane. Only the top-half and front-face of the tube is shown for clarity.

The Raman spectrum of a chiral FCNT (40,10) has also been computed (its width is smaller than the (70,0) to limit the number of atoms, since chiral tubes have longer unit cells along their axes). The same qualitative result was obtained, i.e. the appearance of a D band at  $1352\text{ cm}^{-1}$  (2.5 eV excitation energy). As for the zig-zag FCNT, if restored to a circular cross-section the D band disappears. Furthermore, calculations for an armchair (50,50) nanotube at 2.3 eV excitation energy (538 nm) show an absence of peaks in the D band region, as expected on the basis of backscattering geometry by the wave vector of this specific edge<sup>10</sup> (vide supra) and as observed in the case of GNRs.

The interpretation of the D band origin for FCNTs presented here differs from that proposed in the literature for the same objects. Objects produced by sonication of arc-discharge MWCNTs in solution<sup>22,23</sup> were initially identified, instead of FCNTs, as GNRs that would have been produced via an unzipping process of the parent MWCNTs. The straight parallel lines showing dark contrast in HRTEM were proposed to be bending edges rather than FCNT lateral cavities. The small D/G intensity ratio ( $\sim 0,5$ ) first measured was used as an argument to prove the high quality of the GNR edges. Subsequent Raman characterisation of the objects showed a dependence of D band intensity with light polarization orientation relative to the object, with D/G intensity ratio sometimes up to almost 10.<sup>23</sup> This is consistent with our data but was attributed to D band behaviour of GNR edges instead of curvature. Tube extraction rather than unzipping, giving FCNTs instead of GNRs was later proposed and experimentally confirmed by Choi et al.<sup>24</sup> Our interpretation assigning the strong and sharp D band to FCNT cavities actually clear the apparent contradiction of a high D/G intensity ratio despite the good quality of objects and also matches the observation of a D band associated to a graphene fold by Gupta et al.<sup>30</sup>

## CONCLUSIONS

The close correlation between Raman spectroscopy and AFM employed here serves to unambiguously identify, we believe for the first time, Raman spectra of isolated flattened nanotubes. MWCNTs in the vicinity can be directly compared with the FCNTs. Knowing that the two families of objects have a comparable defect density confirms that the very intense and narrow D band observed in FCNT spectra does not come from structural defects but is activated by a line of curvature-induced hybridisation change along the two edge cavities. This activation is actually expected since this line behaves as a translational symmetry breaker between the flat and the cavity region. DFT calculations coupled with the Placzek approximation support this observation of a chemical defect free D band in FCNTs, reproducing the activation of phonon modes. This assignment is of great importance since D band intensity is commonly employed to quantify the amount of structural defects in carbon materials in general. We show here that in FCNTs, the D band is an inherent property of the FCNT geometry and not the consequence of a defective region. This folding-induced D band should be a general result, also valid for single folds in graphene<sup>30</sup> and buckling in annealed nuclear graphites,<sup>37</sup> reconstructed folded edges in carbon stacked platelet nanofibers,<sup>38</sup> platelet carbon nanofibers,<sup>39</sup> graphene nanoribbons,<sup>40</sup> hexagonal pyramidal hillocks,<sup>41</sup> cone-shaped graphenic whiskers,<sup>42</sup> graphenic polyhedral crystals<sup>43,44</sup> and elsewhere where symmetry in the carbon lattice is broken through a change in curvature. Reports describing graphenic materials where a D band is associated with poorly organised carbon or quantifying the amount of graphenic materials using  $I_D/I_G$ , might be revisited, particularly in cases of structural distortion such as those indicated above, induced by mechanical exfoliation, high-pressure

measurements and high-temperature annealed materials. Finally, FCNTs represent a unique system to study the Raman of disorder activation without actual disorder being present.

## METHODS

Experimental: After cap removal by thermal oxidation (580 °C, up to 72 % weight loss, 14475 Pa oxygen partial pressure), 5 mg of MWCNTs (Arc discharge synthesis, MerCorporation) have been tip sonicated for 1 hour in 15 ml of 1 %(w/v) aqueous solution of sodium cholate A drop of the diluted solution (1 to 4) have been deposited on a silicon surface coated with 300 nm silicon oxide. After rinsing with pure water, the surface was examined by AFM (Tapping mode, Bioscope Resolve Bruker), and a zone of interest was localized. Successive Raman mappings at selected wavelengths allows to find precisely the zone of interest and attribute a Raman spectrum to isolated objects. The perfect matching between the AFM height images and the Raman mapping is shown in ESI. For polarized measurements, the surface has been placed on a homemade turntable (see Fig. S6 ESI) and Raman mappings recorded every 10° rotation to unambiguously assign spectra to the objects, while the linear laser polarization was kept fixed. No analyzer was used. More precise experimental details are available in ESI.

Atomistic Simulations: All DFT computations are performed with the software package AIMPRO.<sup>45,46</sup> The exchange-correlation functional is treated by the generalized gradient approximation (GGA) parametrized by Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE) formalism.<sup>47</sup> Van der Waals are added by DFT-D2 scheme.<sup>48</sup> Hexagonal unit cells are used to contain circular nanotubes and orthorhombic cells for flattened carbon nanotubes, adopting periodic boundary conditions. A primitive cell is used for the zigzag case, the supercell is doubled along the periodic axis for the armchair tube. Both nanotube geometry and axial lattice vector were allowed to fully relax with no symmetry constraints. Reciprocal space is sampled by a 4×1×1 grid mesh using the Monkhorst-Pack formalism.<sup>49</sup> Cell sizes are large enough (e.g. at least 20 Å for nanotubes) to avoid interaction with periodic replicas.

The flattened zigzag (70,0) tube is 7.96 nm wide, the armchair (50,50) 10.21 nm. These are less than the experimental samples (~30 nm), but above the 7.65 nm width threshold where collapse is thermodynamically favourable. Interlayer stacking in the central flattened section is set to the lowest energy cases imposed by the tube chirality, i.e. AB-stacking for the (50,50) armchair tube and AB'-stacking for the (70,0) zigzag tube.

Vibrational frequencies are determined by calculating energy and forces for ±0.106 Å atomic displacements. Phonon calculations use the second derivative of the energy with respect to atomic positions, using a finite difference scheme of the derivative from the calculated forces. The first derivative of the real and imaginary part of the dielectric function are calculated under the dipole approximation. Dielectric functions require an extremely high level of precision, and for this reason we used a dense 360×1×1 k-point grid with an electronic convergence criterion of  $1 \times 10^{-10}$  Ha. Raman intensity calculations are then performed within the Placzek approximation.<sup>50,51</sup> Full details are available in Supporting Information.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

Experimental details and computation, reference measurements, SEM images, Fit details, and polarized measurements.

## AUTHOR INFORMATION

**Corresponding Author**

\*E-mail: alain.penicaud@crpp.cnrs.fr

**Author Contributions**

EP performed most of the experiments with the help of FH, MB, JYM and HS. AI performed the DFT study helped by DR and CPE. LN, ACTD and MM contributed the microscopy images and analysis, EP, AI, DR, MB, JYM, FH, ACTD, JLD, MM, BH, PP, CPE and AP analysed the data and wrote the manuscript.

**Notes**

The authors declare no conflict of interest.

## ACKNOWLEDGMENT

We thank the CNRS and Agence Nationale de la Recherche (ANR, project Edgefiller), Prof. Dr. S. Reich, M. Pimenta and E. Anglaret for stimulating discussions, P. Barboteau and E. Texier for the home-made Raman turn table and Dr. L. Buisson for technical help. AI, DR, and CPE acknowledge the CCIPL “Centre de Calcul Intensif Pays de la Loire” where many of the calculations were performed. FH thanks CNRS (Momentum project).

## REFERENCES

- (1) Saito, R.; Hofmann, M.; Dresselhaus, G.; Jorio, A.; Dresselhaus, M. S. Raman Spectroscopy of Graphene and Carbon Nanotubes. *Adv. Phys.* 2011, 60 (3), 413–550. <https://doi.org/10.1080/00018732.2011.582251>.
- (2) Ferrari, A. C.; Basko, D. M. Raman Spectroscopy as a Versatile Tool for Studying the Properties of Graphene. *Nat. Nanotechnol.* 2013, 8 (4), 235–246. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>.
- (3) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A. Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes. *Physics Reports*. 2005, pp 47–99. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2004.10.006>.
- (4) Verzhbitskiy, I. A.; De Corato, M.; Ruini, A.; Molinari, E.; Narita, A.; Hu, Y.; Schwab, M. G.; Bruna, M.; Yoon, D.; Milana, S.; Feng, X.; Müllen, K.; Ferrari, A. C.; Casiraghi, C.; Prezzi, D. Raman Fingerprints of Atomically Precise Graphene Nanoribbons. *Nano Lett.* 2016, 16 (6), 3442–3447. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04183>.
- (5) Saito, R.; Furukawa, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Raman Spectra of Graphene Ribbons. *J. Phys. Condens. Matter* 2010, 22 (33). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/33/334203>.
- (6) Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Umez, I.; Suzuki, S.; Ohtsuka, Y.; Achiba, Y. Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Synth. Met.* 1999, 103 (1–3), 2555–2558. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)00278-1](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)00278-1).
- (7) Wu, J. Bin; Lin, M. L.; Cong, X.; Liu, H. N.; Tan, P. H. Raman Spectroscopy of Graphene-Based Materials and Its Applications in Related Devices. *Chem. Soc. Rev.* 2018, 47 (5), 1822–1873. <https://doi.org/10.1039/c6cs00915h>.
- (8) Puech; Kandara; Paredes; Moulin; Weiss-Hortala; Kundu; Ratel-Ramond; Plewa; Pellenq; Monthieux. Analyzing the Raman Spectra of Graphenic Carbon Materials from Kerogens to Nanotubes: What Type of Information Can Be Extracted from Defect Bands? *C — J. Carbon Res.* 2019, 5 (4), 69. <https://doi.org/10.3390/c5040069>.
- (9) Maultzsch, J.; Reich, S.; Thomsen, C. Double-Resonant Raman Scattering in Graphite: Interference Effects, Selection Rules, and Phonon Dispersion. *Phys. Rev. B* 2004, 70 (15), 155403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.155403>.
- (10) Casiraghi, C.; Hartschuh, A.; Qian, H.; Piscanec, S.; Georgi, C.; Fasoli, A.; Novoselov, K. S.; Basko, D. M.; Ferrari, A. C. Raman Spectroscopy of Graphene Edges. *Nano Lett.* 2009, 9 (4), 1433–1441. <https://doi.org/10.1021/nl8032697>.
- (11) Cançado, L. G.; Pimenta, M. A.; Neves, B. R. A.; Dantas, M. S. S.; Jorio, A. Influence of the Atomic Structure on the Raman Spectra of Graphite Edges. *Phys. Rev. Lett.* 2004, 93 (24), 247401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.247401>.
- (12) Eliel, G. S. N.; Moutinho, M. V. O.; Gadelha, A. C.; Righi, A.; Campos, L. C.; Ribeiro, H. B.; Chiu, P.-W.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Puech, P.; Paillet, M.; Michel, T.; Venezuela, P.; Pimenta, M. A. Intralayer and Interlayer Electron–phonon Interactions in Twisted Graphene Heterostructures. *Nat. Commun.* 2018, 9 (1), 1221. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03479-3>.
- (13) Cançado, L. G.; Gomes da Silva, M.; Martins Ferreira, E. H.; Hof, F.; Kampioti, K.; Huang, K.; Pénicaud, A.; Alberto Achete, C.; Capaz, R. B.; Jorio, A. Disentangling Contributions of Point and Line Defects in the Raman Spectra of Graphene-Related Materials. *2D Mater.* 2017, 4 (2), 25039. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa5e77>.
- (14) Eckmann, A.; Felten, A.; Mishchenko, A.; Britnell, L.; Krupke, R.; Novoselov, K. S.; Casiraghi, C. Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* 2012, 12 (8), 3925–3930. <https://doi.org/10.1021/nl300901a>.
- (15) Lucchese, M. M.; Stavale, F.; Ferreira, E. H. M.; Vilani, C.; Moutinho, M. V. O.; Capaz, R. B.; Achete, C. A.; Jorio, A. Quantifying Ion-Induced Defects and Raman Relaxation Length in Graphene. *Carbon N. Y.* 2010, 48 (5), 1592–1597. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.057>.

- (16) Chopra, N. G.; Benedict, L. X.; Crespi, V. H.; Cohen, M. L.; Louie, S. G.; Zettl, A. Fully Collapsed Carbon Nanotubes. *Nature* 1995, 377 (6545), 135–138. <https://doi.org/10.1038/377135a0>.
- (17) Liu, S.; Yue, J.; Wehmschulte, R. J. Large Thick Flattened Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* 2002, 2 (12), 1439–1442. <https://doi.org/10.1021/nl0257869>.
- (18) Zhang, C.; Bets, K.; Lee, S. S.; Sun, Z.; Mirri, F.; Colvin, V. L.; Yakobson, B. I.; Tour, J. M.; Hauge, R. H. Closed-Edged Graphene Nanoribbons from Large-Diameter Collapsed Nanotubes. *ACS Nano* 2012, 6 (7), 6023–6032. <https://doi.org/10.1021/nn301039v>.
- (19) Impellizzeri, A.; Briddon, P.; Ewels, C. P. Stacking- and Chirality-Dependent Collapse of Single-Walled Carbon Nanotubes: A Large-Scale Density-Functional Study. *Phys. Rev. B* 2019, 100 (11), 115410. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.115410>.
- (20) He, M.; Dong, J.; Wang, H.; Xue, H.; Wu, Q.; Xin, B.; Gao, W.; He, X.; Yu, J.; Sun, H.; Ding, F.; Zhang, J. Advance in Close-Edged Graphene Nanoribbon: Property Investigation and Structure Fabrication. *Small* 2019, 15 (29), 1804473. <https://doi.org/10.1002/smll.201804473>.
- (21) Terrones, M.; Botello-Méndez, A. R.; Campos-Delgado, J.; López-Urías, F.; Vega-Cantú, Y. I.; Rodríguez-Macías, F. J.; Elías, A. L.; Muñoz-Sandoval, E.; Cano-Márquez, A. G.; Charlier, J. C.; Terrones, H. Graphene and Graphite Nanoribbons: Morphology, Properties, Synthesis, Defects and Applications. *Nano Today* 2010, 5 (4), 351–372. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.06.010>.
- (22) Jiao, L.; Wang, X.; Diankov, G.; Wang, H.; Dai, H. Facile Synthesis of High-Quality Graphene Nanoribbons. *Nat. Nanotechnol.* 2010, 5 (5), 321–325. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.54>.
- (23) Xie, L.; Wang, H.; Jin, C.; Wang, X.; Jiao, L.; Suenaga, K.; Dai, H. Graphene Nanoribbons from Unzipped Carbon Nanotubes: Atomic Structures, Raman Spectroscopy, and Electrical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133 (27), 10394–10397. <https://doi.org/10.1021/ja203860a>.
- (24) Choi, D. H.; Wang, Q.; Azuma, Y.; Majima, Y.; Warner, J. H.; Miyata, Y.; Shinohara, H.; Kitaura, R. Fabrication and Characterization of Fully Flattened Carbon Nanotubes: A New Graphene Nanoribbon Analogue. *Sci. Rep.* 2013, 3 (1), 1617. <https://doi.org/10.1038/srep01617>.
- (25) Elliott, J. A.; Sandler, J. K. W.; Windle, A. H.; Young, R. J.; Shaffer, M. S. P. Collapse of Single-Wall Carbon Nanotubes Is Diameter Dependent. *Phys. Rev. Lett.* 2004, 92 (9), 92–95. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.095501>.
- (26) He, M.; Dong, J.; Zhang, K.; Ding, F.; Jiang, H.; Loiseau, A.; Lehtonen, J.; Kauppinen, E. I. ESI for Precise Determination of the Threshold Diameter for a Single-Walled Carbon Nanotube to Collapse. *ACS Nano* 2014, 8 (9), 9657–9663. <https://doi.org/10.1021/nn5042812>.
- (27) Yoon, D.; Moon, H.; Son, Y. W.; Samsonidze, G.; Park, B. H.; Kim, J. B.; Lee, Y. P.; Cheong, H. Strong Polarization Dependence of Double-Resonant Raman Intensities in Graphene. *Nano Lett.* 2008, 8 (12), 4270–4274. <https://doi.org/10.1021/nl8017498>.
- (28) Shinde, D. B.; Debgupta, J.; Kushwaha, A.; Aslam, M.; Pillai, V. K. Electrochemical Unzipping of Multi-Walled Carbon Nanotubes for Facile Synthesis of High-Quality Graphene Nanoribbons. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133 (12), 4168–4171. <https://doi.org/10.1021/ja1101739>.
- (29) Brus, L. E.; Kim, P.; Ryu, S.; Han, M. Y.; Maultzsch, J. Raman Spectroscopy of Lithographically Patterned Graphene Nanoribbons. *ACS Nano* 2011, 5 (5), 4123–4130. <https://doi.org/10.1021/nn200799y>.
- (30) Gupta, A. K.; Nisoli, C.; Lammert, P. E.; Crespi, V. H.; Eklund, P. C. Curvature-Induced D-Band Raman Scattering in Folded Graphene. *J. Phys. Condens. Matter* 2010, 22 (33), 334205. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/33/334205>.
- (31) Blase, X.; Benedict, L. X.; Shirley, E. L.; Louie, S. G. Hybridization Effects and Metallicity in Small Radius Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 1994, 72 (12), 1878–1881. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.1878>.
- (32) Kürti, J.; Zólyomi, V.; Grüneis, A.; Kuzmany, H. Double Resonant Raman Phenomena Enhanced by van Hove Singularities in Single-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* 2002, 65 (16), 165433. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.165433>.
- (33) Borin Barin, G.; Fairbrother, A.; Rotach, L.; Bayle, M.; Paillet, M.; Liang, L.; Meunier, V.; Hauert, R.; Dumsloff, T.; Narita, A.; Müllen, K.; Sahabudeen, H.; Berger, R.; Feng, X.; Fasel, R.; Ruffieux, P. Surface-Synthesized Graphene Nanoribbons for Room Temperature Switching Devices: Substrate Transfer and Ex Situ Characterization. *ACS Appl. Nano Mater.* 2019, 2 (4), 2184–2192. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00151>.
- (34) Rizzo, D.; Prezzi, D.; Ruini, A.; Nagyte, V.; Keerthi, A.; Narita, A.; Beser, U.; Xu, F.; Mai, Y.; Feng, X.; Müllen, K.; Molinari, E.; Casiraghi, C. Multiwavelength Raman Spectroscopy of Ultranarrow Nanoribbons Made by Solution-Mediated Bottom-up Approach. *Phys. Rev. B* 2019, 100 (4), 45406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.045406>.
- (35) Jorio, A.; Cançado, L. G.; Malard, L. M. Vibrations in Graphene. In *2D Materials*; Avouris, P., Heinz, T. F., Low, T., Eds.; Cambridge University Press: Cambridge, 2017; pp 71–89. <https://doi.org/10.1017/9781316681619.006>.
- (36) Reichardt, S.; Wirtz, L. Raman Spectroscopy of Graphene. In *Optical Properties of Graphene*; WORLD SCIENTIFIC, 2017; pp 85–132. [https://doi.org/10.1142/9789813148758\\_0003](https://doi.org/10.1142/9789813148758_0003).
- (37) Heggie, M. I.; Suarez-Martinez, I.; Davidson, C.; Haffenden, G. Buckle, Ruck and Tuck: A Proposed New Model for the Response of Graphite to Neutron Irradiation. *J. Nucl. Mater.* 2011, 413 (3), 150–155. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.04.015>.
- (38) Gan, L.; Du, H.; Li, B.; Kang, F. Surface-Reconstructed Graphite Nanofibers as a Support for Cathode Catalysts of Fuel Cells. *Chem. Commun.* 2011, 47 (13), 3900. <https://doi.org/10.1039/c1cc10179j>.

- (39) Yoon, S.-H.; Lim, S.; Hong, S.; Qiao, W.; Whitehurst, D. D.; Mochida, I.; An, B.; Yokogawa, K. A Conceptual Model for the Structure of Catalytically Grown Carbon Nano-Fibers. *Carbon N. Y.* 2005, 43 (9), 1828–1838. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.031>.
- (40) Campos-Delgado, J.; Kim, Y. A.; Hayashi, T.; Morelos-Gómez, A.; Hofmann, M.; Muramatsu, H.; Endo, M.; Terrones, H.; Shull, R. D.; Dresselhaus, M. S.; Terrones, M. Thermal Stability Studies of CVD-Grown Graphene Nanoribbons: Defect Annealing and Loop Formation. *Chem. Phys. Lett.* 2009, 469 (1–3), 177–182. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.12.082>.
- (41) Glad, X.; de Poucques, L.; Jaszczak, J. A.; Belmahi, M.; Ghanbaja, J.; Bougdira, J. Plasma Synthesis of Hexagonal-Pyramidal Graphite Hillocks. *Carbon N. Y.* 2014, 76, 330–340. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.084>.
- (42) Saito, Y.; Arima, T. Features of Vapor-Grown Cone-Shaped Graphitic Whiskers Deposited in the Cavities of Wood Cells. *Carbon N. Y.* 2007, 45 (2), 248–255. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.10.002>.
- (43) Gogotsi, Y. Graphite Polyhedral Crystals. *Science (80-. )*. 2000, 290 (5490), 317–320. <https://doi.org/10.1126/science.290.5490.317>.
- (44) Okuno, H.; Palnichenko, A.; Despres, J.-F.; Issi, J.-P.; Charlier, J.-C. Synthesis of Graphite Polyhedral Crystals Using a Combustion Flame Method. *Carbon N. Y.* 2005, 43 (4), 692–697. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.033>.
- (45) Rayson, M. J.; Briddon, P. R. Rapid Iterative Method for Electronic-Structure Eigenproblems Using Localised Basis Functions. *Comput. Phys. Commun.* 2008, 178 (2), 128–134. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2007.08.007>.
- (46) Rayson, M. J.; Briddon, P. R. Highly Efficient Method for Kohn-Sham Density Functional Calculations of 500-10000 Atom Systems. *Phys. Rev. B* 2009, 80 (20), 205104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.205104>.
- (47) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77 (18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- (48) Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* 2006, 27 (15), 1787–1799. <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>.
- (49) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B* 1976, 13 (12), 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- (50) Talirz, L.; Söde, H.; Dumsclaff, T.; Wang, S.; Sanchez-Valencia, J. R.; Liu, J.; Shinde, P.; Pignedoli, C. A.; Liang, L.; Meunier, V.; Plumb, N. C.; Shi, M.; Feng, X.; Narita, A.; Müllen, K.; Fasel, R.; Ruffieux, P. On-Surface Synthesis and Characterization of 9-Atom Wide Armchair Graphene Nanoribbons. *ACS Nano* 2017, 11 (2), 1380–1388. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b06405>.
- (51) Walter, M.; Moseler, M. Ab Initio Wavelength-Dependent Raman Spectra: Placzek Approximation and Beyond. *J. Chem. Theory Comput.* 2020, 16 (1), 576–586. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00584>.



## **Étude sur le carbone : de la combustion au remplissage des cavités de nanotubes aplatis**

Au-delà d'un certain diamètre, les nanotubes de carbone s'aplatissent sous la forme de nanorubans de graphène multicouches, bordés par deux cavités longitudinales. Le remplissage de ces cavités par des espèces judicieusement choisies doit permettre d'atteindre des propriétés intéressantes, notamment électroniques et magnétiques. L'objectif initial de ces travaux de thèse consiste en l'obtention expérimentale de nanotubes de carbone aplatis à partir d'échantillon commerciaux de nanotubes de carbone multi parois (MWCNTs). Ce travail expérimental nous a amené à nous intéresser également à la cinétique de combustion du carbone et à la spectroscopie Raman de nanotubes de carbone aplatis. Ces travaux sont présentés sous la forme de cinq chapitres volontairement indépendants, chacun débutant par une analyse de la littérature ayant pour ambition de permettre la compréhension des travaux effectués et des résultats obtenus. Après un chapitre introductif présentant les matériaux carbonés (contexte général de la thèse), un second chapitre traite de la combustion du carbone. Il présente notamment une méthode thermogravimétrique permettant l'obtention rapide et précise de données cinétiques. Le troisième chapitre traite de l'obtention de nanotubes aplatis par extraction de MWCNTs en solution et le suivant aborde la caractérisation de nanotubes aplatis isolés sur une surface, par spectroscopie Raman. Il y est notamment montré que le changement de courbure présent au niveau des cavités provoque l'apparition d'une bande usuellement associée à des défauts, bouleversant la vision classique pour les chimistes de la définition de défauts de structure. Le cinquième chapitre aborde enfin les tentatives préliminaires de remplissage des bords des objets.

**Mots clés :** Matériaux carbonés, Nanotubes de carbone aplatis, Cinétique de combustion, Spectroscopie Raman, Remplissage de nanotubes.

---

## **Study on carbon : from combustion to filling of flattened nanotube lateral cavities**

Beyond a certain diameter, carbon nanotubes collapse. The resulting flattened tubes take the form of multilayer graphene nanoribbons, bordered by two longitudinal cavities. Filling those cavities with carefully chosen species should allow to achieve interesting properties, in particular electronic and magnetic. The primary objective of this work is to obtain flattened carbon nanotubes from commercial multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) samples. This experimental work has led us to also focus on the kinetics of carbon combustion and the Raman spectroscopy of flattened carbon nanotubes. This thesis manuscript is presented in the form of five independent chapters. Each of them starts with a literature review, to provide an understanding of the work carried out and the results obtained. The first chapter gives a general presentation of carbonaceous material, the global topic of this thesis. The second chapter deals with the combustion of carbon and its kinetics. It presents a thermogravimetric method which allows obtaining rapid and precise kinetic data. The third chapter, deals with obtaining flattened nanotubes by MWCNTs extraction in solution. The next one present the Raman spectroscopy study of isolated flattened nanotubes on a surface. It is shown that the curvature changes near the cavities induce the appearance of a band usually associated with defects. Originating instead from the structure itself, this result questions the classic view of structural defect from a chemist point of view. The last chapter finally discusses preliminary attempts to fill the edges of flattened carbon nanotubes.

**Keywords :** Carbon materials, Flattened carbon nanotubes, Combustion kinetics, Raman spectroscopy, Nanotube filling.

---

**Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP)  
CNRS UMR-5031, Université de Bordeaux  
115 Avenue du Dr. Albert Schweitzer, 33600 Pessac**