



HAL
open science

Préparation, activation et caractérisation de nanomatériaux carbonés : étude de leur réactivité chimique et du magnétisme

Mathieu Vidal

► **To cite this version:**

Mathieu Vidal. Préparation, activation et caractérisation de nanomatériaux carbonés : étude de leur réactivité chimique et du magnétisme. Matériaux. Université de Toulouse, 2024. Français. NNT : 2024TLSEP149 . tel-04929185

HAL Id: tel-04929185

<https://theses.hal.science/tel-04929185v1>

Submitted on 4 Feb 2025

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.

Doctorat de l'Université de Toulouse

préparé à Toulouse INP

Préparation, activation et caractérisation de nanomatériaux carbonés : étude de leur réactivité chimique et du magnétisme

Thèse présentée et soutenue, le 11 décembre 2024 par

Mathieu VIDAL

École doctorale

SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse

Spécialité

Chimie Organométallique et de Coordination

Unité de recherche

LCC - Laboratoire de Chimie de Coordination

Thèse dirigée par

Philippe SERP

Composition du jury

M. Emmanuel FLAHAUT, Président, CNRS Occitanie Ouest

Mme Ania CONCHI, Rapporteuse, CNRS Centre Limousin Poitou Charente

Mme Nathalie JOB, Rapporteuse, Université de Liège

M. Philippe SERP, Directeur de thèse, Toulouse INP

Remerciements

Mes travaux de thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire de Chimie de Coordination, dirigé par M. Azzedine Bousseksou, plus précisément au sein de l'équipe C (Catalyse et Chimie fine), elle-même dirigée par M. Philippe Serp. Je tiens donc à les remercier de m'avoir accepté au sein de leur laboratoire et de leur équipe. Ce travail a été mené à bien avec l'appui financier de l'Agence National de la Recherche (ANR) dans le cadre du projet GRAAL (2021-2024).

Je remercie mon jury de thèse qui a accepté de juger ce travail de 3 ans et de faire le déplacement pour ma soutenance. Merci à Mesdames Nathalie Job et Ania Conchi d'avoir examiné mon manuscrit en tant que rapporteuses et à M. Emmanuel Flahaut de présider le jury.

J'aimerais également remercier sincèrement mon directeur de thèse M. Philippe Serp. Merci de m'avoir fait confiance sur ce sujet. Mon rêve de devenir docteur a pu être réalisé. Je remercie également ta franchise et ton mentorat qui m'ont permis de me dépasser et de devenir meilleur professionnellement.

De plus, un grand merci aux partenaires du projet ANR dans lequel s'inscrit ma thèse, pour leur bienveillance et leur expertise, que ça soit en France avec le LPCNO et le CEMES de Toulouse, l'ENSICAen, l'Institut de Chimie et l'Université de Strasbourg, l'Université de Pau. Mais également à l'international avec l'Université de Tohoku au Japon, l'Université de Münster en Allemagne, l'Université du Michigan aux USA, et la Faculté de Chimie de Concepcion au Chili. Sans vous tous, un sujet si difficile à appréhender aurait été impossible.

J'aimerais également remercier l'ensemble de l'équipe C avec qui j'ai passé ces 3 dernières années :

Martine, pour ta gentillesse et ta bienveillance. Tu es toujours disponible et de bons conseils que cela soit personnellement ou professionnellement.

Laurent, tu as toujours été disponible malgré ta charge de travail. Ta bonne humeur et tes références ont souvent égayer mes journées. Idaline également, avec tous ces fichus tuyaux et réacteurs. Vous avez tous les deux été très patients avec moi malgré mon je-menfoutisme très prononcé.

Toky, merci pour le temps pris à m'expliquer toute cette paperasse insupportable ainsi que d'avoir géré la planification de ma soutenance.

Merci également au reste de l'équipe des permanents qui fut disponible quand j'en avait besoin.

J'aimerais également remercier les doctorants pour ces moments passés ensemble, que cela soit au labo et en dehors, Jeremy, Seema, Edoardo Aurelien, Clément.

Quentin, on a partagé un bureau pendant 3 ans, ça rapproche forcément, merci de ta patience ainsi que de ta façon d'être. Beaucoup de fou rire, et il en faut bien pour tenir 3 ans.

Meryem, beaucoup de fou rire et de moqueries ensemble et grâce à toi on sait tout ce qu'il se passe dans Labège. J'ai beaucoup apprécié les moments passé ensemble. Tes chats sont toujours les bienvenus chez moi.

Abbas, grâce à toi nous avons maintenu le racisme à flot entre les doctorants, beaucoup de rires et de discussions en tout genre. Bon courage pour la suite.

Joris, tu as été une inspiration sur le rythme et la façon de travailler. Tu es une superbe personne et j'ai vraiment beaucoup apprécié les moments passés ensemble. Edgardo, merci pour ta bienveillance et ta bonne humeur, également pour ce mois au Chili, sans toi je serai sûrement resté bloqué à l'aéroport.

J'aimerai également remercier mes proches, et tout particulièrement Nadia, la femme avec qui je partage ma vie. Nous nous sommes rencontrés au début de ma thèse à mon arrivée à Toulouse et depuis je nage dans le bonheur. Tu m'as tellement apporté en 3 ans. Tu as dû traverser cette épreuve avec moi et je n'aurai sûrement jamais tenu sans toi. Je n'aurai jamais assez de mot pour te dire tout ce que tu représentes pour moi : Я люблю тебя, моя Надюшка !

Merci également à mes deux sœurs qui sont toujours là quand j'ai besoin d'elles. Laura, malgré que je sois sûrement un petit frère insupportable, ces vacances à New York étaient exceptionnelles. Et Malèna ma petite sœur, je suis très fière de ce que tu deviens et je serai toujours là pour toi.

J'aimerai également remercier celle qui m'a mise au monde, ma mère. Merci pour tout, cette éducation et ces facilités qui m'ont permis d'arriver si loin. Nous ne sommes pas toujours d'accords et la vie n'a pas été facile. Tu resteras et sera toujours ma mère et pour cela je t'aimerai toujours.

Tout mes amis, merci de votre patience et de votre gentillesse, je sais que je vous garderais à vie, vous êtes vraiment les meilleurs.

Luc, nous avons le même chemin de vie à quelques exceptions près, à tous ces week-ends à Montpellier, ces parties de cartes et de jeux vidéo. Tu es plus qu'un ami, tu fais partie de la famille.

Guillaume, le psychologue propriétaire terrien, on rigole bien depuis le lycée. Tu es une personne sur qui on peut compter, même si tu es un peu noob. Merci beaucoup.

Loïc, on est ensemble depuis ma première année de fac, tu es une personne en or. Je ne saurai jamais comment de remercier assez pour cette amitié et les moult services rendus. Jules, nous nous sommes le plus rapproché après ce fameux GR20, tu es une incroyable personne pleine de ressources et sur qui on peut compter. Merci encore pour tout ces services rendus et tout ce Rhum chez tes parents. Ne laisse pas l'argile prendre le contrôle.

Merci à Matthieu, Mathieu, Cedric, Dylan, Léa, Kevin, Emeric, Anne, Leeloo, Sébastien et tout les autres. Je pourrais écrire des dizaines de pages de remerciements pour tous vous remercier.

Merci encore d'avoir rendu tout cela possible. Je vous aime.

Table des matières

Remerciements.....	1
Table des matières	3
Résumé	6
Introduction générale et objectifs.....	7
Chapitre 1: Chapitre bibliographique.....	13
I- Introduction	14
II- Défauts.....	14
II.1 Défauts intrinsèques	15
II.1.1 Lacunes	15
II.1.2 Défauts topologiques.....	16
II.1.3 Défauts de bords	17
II.2 Défauts extrinsèques	19
II.2.1 Défauts de dopage par atome non métallique	19
II.2.2 Défauts de dopage par des atomes métalliques.....	20
II.3 Propriétés des défauts intrinsèques	21
II.3.1 Propriétés électroniques.....	21
II.3.2 Propriétés chimiques	21
III- Ingénierie des défauts des matériaux carbonés.....	22
III.1 Méthodes physiques.....	23
III.1.1 Broyage à billes	23
III.1.2 Traitement thermique.....	24
III.1.3 Méthode assistée par gabarit.....	24
III.1.4 Bombardement (ionique, électronique).....	25
III.2 Méthodes chimiques.....	26
III.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur.....	26
III.2.2 Traitement chimique	27
III.2.3 Traitement plasma.....	27
III.3 Cas des carbènes et des radicaux	27
IV- Magnétisme et réactivité chimique des matériaux carbonés	29
IV.1 Magnétisme	29
IV.1.1 Définition	29
IV.1.2 Techniques pour caractériser et déceler le magnétisme	31

IV.1.3 Le magnétisme dans les matériaux carbonés.....	32
IV.2 Réactivité chimique des matériaux carbonés	35
IV.2.1 Réactivité intrinsèque (sans métaux).....	35
IV.2.2 Réactivité extrinsèque (avec métaux, cas des SAC)	38
V- Références bibliographiques	41
Chapitre 2 : Evaluation des surfaces prismatiques/basales de matériaux carbonés après graphitisation par adsorption de gaz, TPD et XPS.....	51
I- Introduction	52
II- Résultats et discussion.....	54
II.1 Matériaux de départs.....	54
II.2 Matériaux recuit à 3073 K.	69
II.3 Propriétés magnétiques	85
III- Conclusion.....	96
IV- Partie expérimentale et méthodes	97
IV.1 Synthèse des matériaux graphitiques.....	97
IV.2 Recuit thermique	97
IV.3 Instrumentations	98
IV.4 Détails de calculs.....	100
V- Annexes.....	101
VI- Références bibliographiques.....	105
Chapitre 3 : Génération d'espèces carbonées électroniquement insaturées sur des matériaux carbonés démontrant différents ratios de plans prismatiques / basaux	115
I- Introduction	116
II- Résultats et discussion.....	119
II.1 Matériaux carbonés oxydés.....	119
II.2 Défonctionnalisation thermique des matériaux carbonés oxydés.....	134
II.3 Propriétés magnétiques	141
II.4 Propriétés catalytiques	150
III- Conclusion.....	154
IV- Partie expérimentale	155
IV.1 Oxydation des matériaux carbonés	155
IV.2 Caractérisation des matériaux.....	155
IV.3 Catalyses.....	158
V- Annexes.....	159

VI-	Références bibliographiques.....	168
Chapitre 4: Sondage des plans basaux et prismatiques de matériaux graphitiques pour la stabilisation d'atomes métalliques isolés et de clusters subnanométriques		
I-	Introduction	176
II-	Résultats et discussion.....	178
II.1	Caractérisation des supports carbonés	178
II.1.1	Matériaux bruts	178
II.1.2	Matériaux oxydés.....	180
II.2	Synthèse et caractérisation des catalyseurs supportés à base de rhodium	184
II.2.1	Synthèse des catalyseurs au rhodium.....	184
II.2.2	Caractérisations des catalyseurs de rhodium supportés	185
II.2.3	Etude XAS des 4 catalyseurs de rhodium supportés.....	193
II.3	Evaluation des performances catalytiques	203
II.3.1	Hydrogénation du phénylacétylène.....	204
II.3.2	Hydrogénation du nitrobenzène.....	208
II.3.3	Hydroformylation	211
III-	Conclusion.....	214
IV-	Partie expérimentale et méthodes	215
IV.1	Synthèse des matériaux carbonés.....	215
IV.2	Synthèse des catalyseurs	215
IV.3	Caractérisation des matériaux.....	216
IV.4	Détails des calculs DFT	217
IV.5	Catalyses.....	218
IV.5.1	Hydrogénation du phénylacétylène	218
IV.5.2	Hydrogénation du nitrobenzène	218
IV.5.3	Hydroformylation du 1-octène	218
IV.5.4	Hydroformylation du styrène.....	219
IV.5.5	Adsorption du nitrobenzène	219
V-	Annexes	220
VI-	Références bibliographiques.....	238
Conclusion générale et perspectives.....		248

Résumé

Ces travaux de recherche se concentrent sur la préparation et la caractérisation de 4 matériaux carbonés, à savoir des nanotubes de carbone (CNTs), du graphène à quelques couches (Few Layer Graphene, FLG), des nanofibres de carbone (CNF) et un matériau fibreux (Fibrous Material, FM) exhibant différents ratios de plan basaux et prismatiques. L'objectif est de créer des centres réactifs sur ces matériaux et d'étudier leurs propriétés magnétiques et chimiques. Le chapitre 1 correspond à une étude bibliographique sur le sujet, sur les différents types de défauts existants dans les matériaux carbonés ainsi que leur ingénierie et leurs propriétés. Dans le chapitre 2, nous avons étudié l'effet d'un recuit à 3073 K, principalement effectué pour éliminer toute traces d'impuretés métalliques dans ces matériaux, sur les propriétés structurales, texturales, chimiques et magnétiques de ces 4 matériaux carbonés. Nous avons démontré que le recuit forme des boucles dans ces matériaux qui rend difficile l'interprétation de certains résultats. L'élimination des groupes oxygénés de surface et de groupes -CH aliphatiques crée de nombreux sites actifs qui se réarrangent pour gagner en stabilité. Le chapitre 3 détaille l'effet d'une oxydation à chaud sur les 4 matériaux recuits ainsi que de leur activation sous atmosphère inerte à 673 K sur leurs propriétés structurales, texturales, chimiques et magnétiques. Il a été démontré par RPE et VSM que le nombre de spins diminue après l'activation. Néanmoins, des expériences par RPE pulsée montrent que de nouveaux centres paramagnétiques apparaissent sur les matériaux présentant une surface prismatique élevée. Les matériaux ont ensuite été testés en catalyse hétérogène dans la réaction de déshydrogénation oxydante de l'indoline. Une baisse d'activité catalytique est observée après l'activation à 673 K, cohérente avec une chute du nombre de spins. Cette baisse d'activité reste en accord avec la quantité d'oxygène présente à la surface des différents matériaux carbonés. Bien qu'aucune corrélation nette n'ait été trouvée sur l'ensemble des matériaux, deux groupes distincts se forment ; les matériaux exhibant une surface majoritairement prismatique et ceux avec une surface majoritairement basale. Dans le chapitre 4, il est détaillé la préparation de catalyseurs supportés à atomes uniques de rhodium sur les 4 supports carbonés (1% Rh/Carbone). Une étude poussée couplant des mesures EXAFS et de la modélisation nous a permis de mieux comprendre les interactions des atomes de rhodium avec les différents types de surfaces présentes dans les matériaux carbonés. Ces catalyseurs supportés ont par ailleurs été testés en catalyse hétérogène dans l'hydrogénation du phénylacétylène et l'hydroformylation du 1-octène et du styrène. Une surface basale est plus stabilisante mais il y est plus difficile d'obtenir uniquement des atomes isolés, contrairement à une surface prismatique où il est plus aisé d'obtenir des atomes isolés mais qui est moins stabilisante. Nos résultats mettent en évidence qu'il est important d'utiliser plusieurs techniques d'analyses complémentaires pour bien caractériser ces matériaux. Ainsi, si aucun cluster n'est détecté par EXAFS et XPS, leur présence a été mise en évidence par imagerie TEM et catalyse.

Introduction générale et objectifs

« Le carbone est souvent décrit comme l'un des matériaux les plus anciens et, pourtant, le plus récent utilisé en technologie » [1]. Bien que datant de 1967, l'assertion de E. Fitzer reste pertinente aujourd'hui, soulignant la richesse de la chimie et de la physique du carbone. Le carbone, souvent décrit comme l'un des matériaux les plus anciens et les plus récents utilisés en technologie, reste encore au cœur de nombreuses innovations en science des matériaux. Ses propriétés uniques, notamment sa capacité à adopter des structures variées, font du carbone un matériau polyvalent, notamment en chimie, pour les polymères, le transfert d'électrons ou la catalyse. Les carbones graphitiques présentent deux types de surfaces distinctes : les surfaces basales et les surfaces prismatiques (ou bords) (Figure 1), chacune jouant un rôle crucial dans les applications pratiques en raison de leurs propriétés physiques [2,3] (électro)chimiques spécifiques [4-7]. Les surfaces basales sont caractérisées par leur planéité atomique et leur faible densité de défauts, tandis que les surfaces prismatiques, plus réactives et hétérogènes, sont marquées par la présence de groupes fonctionnels oxygénés (OFGs), influençant la réactivité chimique du matériau.

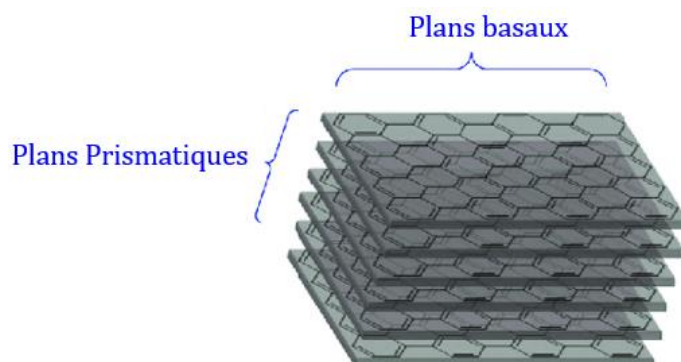


Figure 1 : Les différents types de surface d'un matériau carboné.

L'ingénierie des matériaux carbonés se concentre en grande partie sur la manipulation de ces surfaces et sur des traitements thermiques pour améliorer les propriétés et performances des carbones graphitiques [8,9]. Par exemple, la graphitisation à haute température permet de réparer les défauts structuraux des carbones graphitiques (dislocations, frontières de grains et lacunes), favorisant la cristallisation et l'ordre des grains de graphite. Ce processus permet aussi d'éliminer certains groupes fonctionnels de surface, tels que les groupes oxygénés de surface (OFGs) et les groupes -CH aliphatiques, modifiant ainsi les propriétés des surfaces basales et prismatiques. Des techniques comme la désorption programmée en température (TPD) [10-12] ou la spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS) sont couramment utilisées pour caractériser ces transformations, bien que ces méthodes présentent parfois des divergences dans l'évaluation des surfaces [13]. L'importance de ces traitements et de ces caractérisations est centrale pour la compréhension des interactions entre les matériaux carbonés et leur environnement, condition essentielle à l'amélioration des performances dans des applications variées.

Outre les traitements thermiques, les défauts intrinsèques dans les matériaux carbonés défectueux (MCD) jouent un rôle déterminant dans l'émergence de propriétés spécifiques. Ces défauts, tels que les lacunes de carbone ou les bords non saturés, génèrent des états électroniques localisés et des spins non appariés qui confèrent au matériau des propriétés magnétiques [14] et une réactivité chimique [15] particulière. La présence de sites de bord, souvent terminés par de l'hydrogène, permet de créer des radicaux libres, influençant les propriétés électroniques du matériau [16]. Par exemple, des études théoriques ont montré que des états triplets associés à des lacunes de carbone ou des bords zigzag triplets sont plus stables [17] et jouent un rôle dans la stabilisation de certaines propriétés magnétiques [11] et de réactivité chimique [18]. En conséquence, ces défauts sont exploités pour des applications spécifiques, notamment en catalyse et en stockage d'énergie, où la manipulation précise de ces imperfections structurales est essentielle.

Un autre domaine clé où les matériaux carbonés sont utilisés de manière intensive est la catalyse, en particulier avec l'émergence des catalyseurs à atomes uniques (SACs). Ces catalyseurs, qui contiennent des atomes métalliques isolés fixés sur un support [19], représentent une avancée majeure dans l'optimisation de l'utilisation des métaux nobles, tout en offrant une réactivité et une sélectivité accrues. Les matériaux carbonés, en raison de leur structure graphitique et de la présence de défauts ou de OFGs [20,21], se révèlent être d'excellents supports pour stabiliser ces atomes métalliques. Les atomes uniques de métal sont souvent ancrés sur des sites de bord ou des lacunes [22,23], où ils interagissent fortement avec les défauts ou les groupes fonctionnels présents sur la surface du carbone. Par exemple, le dopage des matériaux carbonés avec des hétéroatomes tels que l'azote améliore la stabilisation des atomes métalliques en créant des sites de coordination spécifiques qui modifient les propriétés électroniques des atomes isolés, favorisant ainsi leur activité catalytique [24,25]. Les recherches actuelles sur les SACs se concentrent sur la compréhension fine des interactions entre les atomes métalliques et les défauts des matériaux carbonés, ainsi que sur l'ingénierie de ces supports pour maximiser les performances catalytiques. Les techniques d'analyse avancées, telles que la microscopie électronique (AC HAADF-STEM), la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) et la spectroscopie photoélectronique (XPS), combinées à des simulations computationnelles, permettent d'étudier les environnements de coordination des atomes uniques et d'ajuster leurs propriétés électroniques [26]. Cependant, jusqu'à présent, peu de travaux ont été consacrés à la compréhension des états électroniques locaux et de l'environnement de coordination des atomes métalliques uniques sur les matériaux carbonés contenant des défauts intrinsèques et contenant de l'oxygène [27–38]. Malgré ces avancées, de nombreuses questions restent ouvertes concernant la stabilité de ces atomes sous conditions réelles, ainsi que l'influence exacte des défauts et des groupes fonctionnels oxygénés sur les performances catalytiques [31–33,35,38].

En somme, l'ingénierie des matériaux carbonés, qu'il s'agisse de manipuler la structure des surfaces basales et prismatiques dans les carbones graphitiques, ou d'exploiter les défauts intrinsèques et les groupes fonctionnels pour stabiliser des atomes métalliques

uniques, constitue un domaine de recherche dynamique avec des implications profondes pour diverses applications. Que ce soit dans le domaine de la catalyse [39], du stockage de l'information [40], de la nanoélectronique [41] ou de la photonique [42], les avancées dans la compréhension et la maîtrise des propriétés des matériaux carbonés ouvrent de nouvelles voies prometteuses pour des applications technologiques de plus en plus performantes et durables.

Ces travaux de thèse se situent dans ce contexte. En partant de matériaux carbonés présentant différents rapports de surface basale et prismatique, nous nous sommes attachés à étudier leurs caractéristiques structurales, leurs propriétés magnétiques et leur réactivité chimique à divers stades de leur préparation.

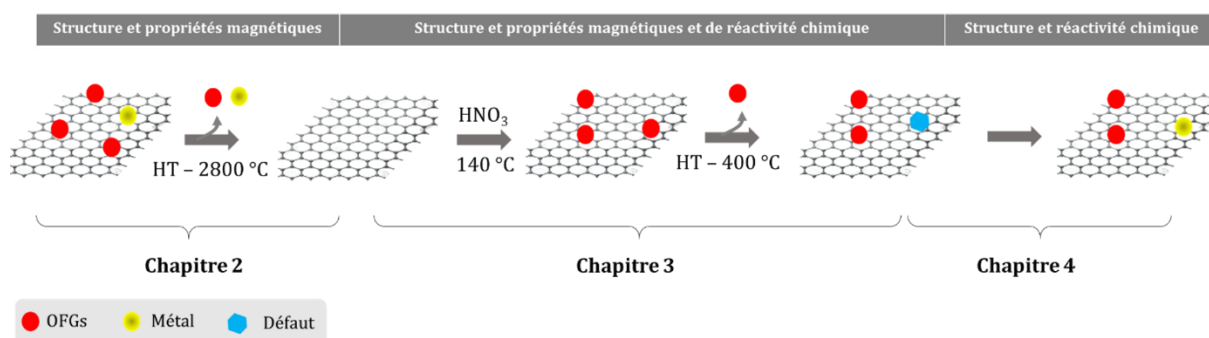
Ces travaux de thèse ont été effectués dans le cadre d'un projet ANR (ANR-21-CE07-0021 - GRAAL) au sein du Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC UPR 8241 CNRS) et ont donné lieu à des collaborations locales et nationales avec le Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-objets (LPCNO-Toulouse), le Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales (CEMES-Toulouse), l'Institut de Chimie de Strasbourg (Strasbourg), le Laboratoire de Chimie Physique-Matière et Rayonnement (Université de la Sorbonne, Paris) et l'Université de Caen (ENSICAEN-Caen).

Des collaborations internationales sont aussi à noter : avec l'Advanced Institute for Materials Research/Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (Tohoku University, Japon), le MEET Battery Research Center de l'Université de Münster (Allemagne) et le département de physique de l'Université du Michigan (USA).

La chapitre 1 sera consacré à l'étude bibliographique du sujet, sur les matériaux carbonés, leur ingénierie, les types de défauts réactifs et pouvant y être insérés ainsi que leurs propriétés magnétiques.

Le chapitre 2 quant à lui sera consacré à l'étude de 4 matériaux carbonés et de l'effet d'un recuit thermique sur leurs propriétés structurales, texturales, chimiques et magnétiques. Le chapitre 3 détaille l'effet d'une oxydation à chaud sur les 4 matériaux recuits et d'une activation sous atmosphère inerte à 673 K sur leurs propriétés structurales, texturales, chimiques et magnétiques.

Enfin le chapitre 4 détaille la préparation, la caractérisation et l'étude de la réactivité de catalyseurs supportés à atomes uniques de rhodium sur les 4 supports carbonés (1% Rh/Carbone).



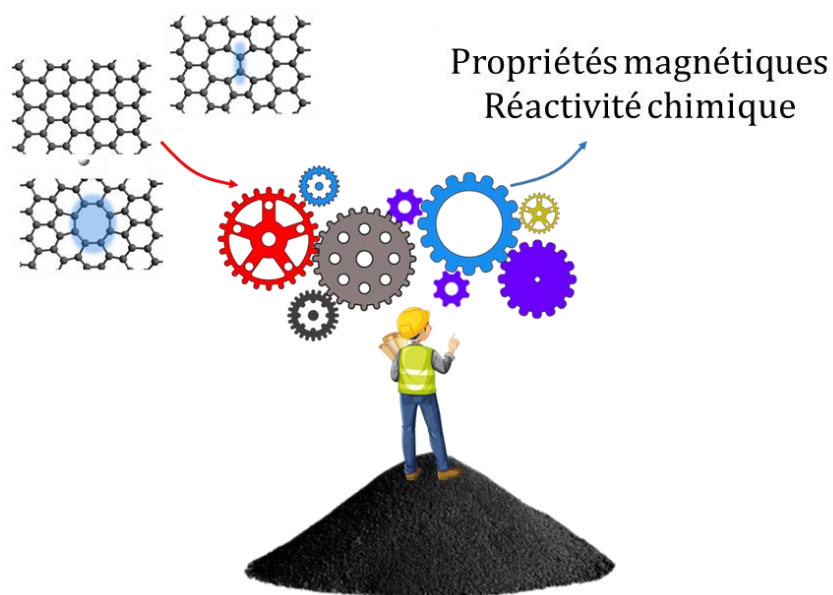
Références bibliographiques

- [1] Fitzer E 1967 Book Review: Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 1 and 2. Edited by P. L. Walker jr. *Angewandte Chemie International Edition in English* 6 1092–3
- [2] Pan D, Zhang J, Li Z and Wu M 2010 Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots *Advanced materials* 22 734–8
- [3] Acik M and Chabal Y J 2011 Nature of Graphene Edges: A Review *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 070101
- [4] Radovic L R and Bockrath B 2005 On the Chemical Nature of Graphene Edges: Origin of Stability and Potential for Magnetism in Carbon Materials *J. Am. Chem. Soc.* 127 5917–27
- [5] Yamada Y, Gohda S, Abe K, Togo T, Shimano N, Sasaki T, Tanaka H, Ono H, Ohba T, Kubo S, Ohkubo T and Sato S 2017 Carbon materials with controlled edge structures *Carbon* 122 694–701
- [6] Wakabayashi K, Yoshii T and Nishihara H 2023 Quantitative study on catalysis of unpaired electrons in carbon edge sites *Carbon* 210 118069
- [7] Velický M, Toth P S, Woods C R, Novoselov K S and Dryfe R A W 2019 Electrochemistry of the Basal Plane versus Edge Plane of Graphite Revisited *J. Phys. Chem. C* 123 11677–85
- [8] Aarva A, Deringer V L, Sainio S, Laurila T and Caro M A 2019 Understanding X-ray Spectroscopy of Carbonaceous Materials by Combining Experiments, Density Functional Theory, and Machine Learning. Part I: Fingerprint Spectra *Chem. Mater.* 31 9243–55
- [9] Xia T, Yoshii T, Nomura K, Wakabayashi K, Pan Z-Z, Ishii T, Tanaka H, Mashio T, Miyawaki J, Otomo T, Ikeda K, Sato Y, Terauchi M, Kyotani T and Nishihara H 2023 Chemistry of zipping reactions in mesoporous carbon consisting of minimally stacked graphene layers *Chemical Science* 14 8448–57
- [10] Choi G B, Hong S, Wee J-H, Kim D-W, Seo T H, Nomura K, Nishihara H and Kim Y A 2020 Quantifying Carbon Edge Sites on Depressing Hydrogen Evolution Reaction Activity *Nano Lett.* 20 5885–92
- [11] Ishii T, Kashihara S, Hoshikawa Y, Ozaki J, Kannari N, Takai K, Enoki T and Kyotani T 2014 A quantitative analysis of carbon edge sites and an estimation of graphene sheet size in high-temperature treated, non-porous carbons *Carbon* 80 135–45
- [12] Pirabul K, Pan Z-Z, Tang R, Sunahiro S, Liu H, Kanamaru K, Yoshii T and Nishihara H 2023 Structural Engineering of Nanocarbons Comprising Graphene Frameworks via High-Temperature Annealing *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 96 510–8
- [13] Kyotani T, Ozaki J and Ishii T 2022 What can we learn by analyzing the edge sites of carbon materials? *Carbon Reports* 1 188–205
- [14] Tuček J, Błoński P, Ugolotti J, Swain A K, Enoki T and Zbořil R 2018 Emerging chemical strategies for imprinting magnetism in graphene and related 2D materials for spintronic and biomedical applications *Chemical Society Reviews* 47 3899–990
- [15] Navalon S, Dhakshinamoorthy A, Alvaro M and Garcia H 2014 Carbocatalysis by Graphene-Based Materials *Chem. Rev.* 114 6179–212
- [16] Komeily-Nia Z, Qu L-T and Li J-L 2021 Progress in the Understanding and Applications of the Intrinsic Reactivity of Graphene-Based Materials *Small Science* 1 2000026
- [17] Gerber I, Oubenali M, Bacsa R, Durand J, Gonçalves A, Pereira M F R, Jolibois F, Perrin L, Poteau R and Serp P 2011 Theoretical and Experimental Studies on the Carbon-Nanotube Surface Oxidation by Nitric Acid: Interplay between Functionalization and Vacancy Enlargement *Chemistry – A European Journal* 17 11467–77

- [18] Pentsak E O, Gordeev E G and Ananikov V P 2020 Carbocatalysis: From Acetylene Trimerization to Modern Organic Synthesis. A Review *Dokl Phys Chem* 493 95–122
- [19] Serp P and Minh D P 2022 *Supported Metal Single Atom Catalysis* (Wiley)
- [20] Kim D Y, Jeong D S, Thangavel P, Ha M, Hwang H, Park Y-J, Shin T J, Seo D-H, Shin H S and Kim K S 2023 Computation-aided design of oxygen-ligand-steered single-atom catalysts: Sewing unzipped carbon nanotubes *Chem* 9 3304–18
- [21] Mahmoodinia M, Åstrand P-O and Chen D 2017 Tuning the Electronic Properties of Single-Atom Pt Catalysts by Functionalization of the Carbon Support Material *J. Phys. Chem. C* 121 20802–12
- [22] Gerber I C and Serp P 2020 A Theory/Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts *Chem. Rev.* 120 1250–349
- [23] Zhuo H-Y, Zhang X, Liang J-X, Yu Q, Xiao H and Li J 2020 Theoretical Understandings of Graphene-based Metal Single-Atom Catalysts: Stability and Catalytic Performance *Chem. Rev.* 120 12315–41
- [24] Shi Z, Yang W, Gu Y, Liao T and Sun Z 2020 Metal-Nitrogen-Doped Carbon Materials as Highly Efficient Catalysts: Progress and Rational Design *Advanced Science* 7 2001069
- [25] Nishihara H, Hirota T, Matsuura K, Ohwada M, Hoshino N, Akutagawa T, Higuchi T, Jinnai H, Koseki Y, Kasai H, Matsuo Y, Maruyama J, Hayasaka Y, Konaka H, Yamada Y, Yamaguchi S, Kamiya K, Kamimura T, Nobukuni H and Tani F 2017 Synthesis of ordered carbonaceous frameworks from organic crystals *Nature communications* 8
- [26] Kottwitz M, Li Y, Wang H, Frenkel A I and Nuzzo R G 2021 Single Atom Catalysts: A Review of Characterization Methods *Chemistry-Methods* 1 278–94
- [27] Yan H, Zhao X, Guo N, Lyu Z, Du Y, Xi S, Guo R, Chen C, Chen Z and Liu W 2018 Atomic engineering of high-density isolated Co atoms on graphene with proximal-atom controlled reaction selectivity *Nature communications* 9 3197
- [28] Tsounis C, Subhash B, Kumar P V, Bedford N M, Zhao Y, Shenoy J, Ma Z, Zhang D, Toe C Y, Cheong S, Tilley R D, Lu X, Dai L, Han Z and Amal R 2022 Pt Single Atom Electrocatalysts at Graphene Edges for Efficient Alkaline Hydrogen Evolution *Advanced Functional Materials* 32 2203067
- [29] Zhang B-W, Zheng T, Wang Y-X, Du Y, Chu S-Q, Xia Z, Amal R, Dou S-X and Dai L 2022 Highly efficient and selective electrocatalytic hydrogen peroxide production on Co-OC active centers on graphene oxide *Communications Chemistry* 5 43
- [30] Yan H, Cheng H, Yi H, Lin Y, Yao T, Wang C, Li J, Wei S and Lu J 2015 Single-Atom Pd1/Graphene Catalyst Achieved by Atomic Layer Deposition: Remarkable Performance in Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene *J. Am. Chem. Soc.* 137 10484–7
- [31] Huang F, Deng Y, Chen Y, Cai X, Peng M, Jia Z, Ren P, Xiao D, Wen X, Wang N, Liu H and Ma D 2018 Atomically Dispersed Pd on Nanodiamond/Graphene Hybrid for Selective Hydrogenation of Acetylene *J. Am. Chem. Soc.* 140 13142–6
- [32] Yang Q, Liu H, Yuan P, Jia Y, Zhuang L, Zhang H, Yan X, Liu G, Zhao Y, Liu J, Wei S, Song L, Wu Q, Ge B, Zhang L, Wang K, Wang X, Chang C-R and Yao X 2022 Single Carbon Vacancy Traps Atomic Platinum for Hydrogen Evolution Catalysis *J. Am. Chem. Soc.* 144 2171–8
- [33] Wei H, Huang K, Wang D, Zhang R, Ge B, Ma J, Wen B, Zhang S, Li Q and Lei M 2017 Iced photochemical reduction to synthesize atomically dispersed metals by suppressing nanocrystal growth *Nature communications* 8 1490
- [34] Liu D, Li X, Chen S, Yan H, Wang C, Wu C, Haleem Y A, Duan S, Lu J, Ge B, Ajayan P M, Luo Y, Jiang J and Song L 2019 Atomically dispersed platinum supported on curved carbon supports for efficient electrocatalytic hydrogen evolution *Nat Energy* 4 512–8

- [35] Zhang L, Jia Y, Gao G, Yan X, Chen N, Chen J, Soo M T, Wood B, Yang D, Du A and Yao X 2018 Graphene Defects Trap Atomic Ni Species for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions *Chem* 4 285–97
- [36] Huang X, Yan H, Huang L, Zhang X, Lin Y, Li J, Xia Y, Ma Y, Sun Z, Wei S and Lu J 2019 Toward Understanding of the Support Effect on Pd1 Single-Atom-Catalyzed Hydrogenation Reactions *J. Phys. Chem. C* 123 7922–30
- [37] Cheng H, Kvande I, Zhu Y-A, Hammer N, Rønning M, Walmsley J C, Li P, Qi Z, Zhou X-G and Chen D 2018 Decoding Atomic-Level Structures of the Interface between Pt Sub-nanocrystals and Nanostructured Carbon *J. Phys. Chem. C* 122 7166–78
- [38] Ambrusi R E, Luna C R, Sandoval M G, Bechthold P, Pronisato M E and Juan A 2017 Rhodium clustering process on defective (8,0) SWCNT: Analysis of chemical and physical properties using density functional theory *Applied Surface Science* 425 823–32
- [39] Gawande M B, Fornasiero P and Zbořil R 2020 Carbon-Based Single-Atom Catalysts for Advanced Applications *ACS Catal.* 10 2231–59
- [40] Yang X, Xia H, Qin X, Li W, Dai Y, Liu X, Zhao M, Xia Y, Yan S and Wang B 2009 Correlation between the vacancy defects and ferromagnetism in graphite *Carbon* 47 1399–406
- [41] Carr L D and Lusk M T 2010 Graphene gets designer defects *Nature Nanotechnology* 5 316–7
- [42] Zullino A, Benedek G, Paleari A and Lorenzi R 2017 Red emission doublets in diamond from vacancies interacting with interstitial carbon aggregates in tunneling configurations *Carbon* 120 294–303

Chapitre 1: Chapitre bibliographique



I- Introduction

Les recherches actuelles sur matériaux carbonés se concentrent largement sur l'exploration de leurs propriétés du fait de leur fort potentiel applicatif dans des domaines très variés. Ce champ d'étude est vaste et prolifique [1], avec une prédominance de travaux portant sur des matériaux pour lesquels la présence de défauts n'est pas toujours intégrée de façon appropriée. Plusieurs types de défauts structuraux peuvent apparaître durant la synthèse de matériaux carbonés ou être introduit post-synthèse par irradiation ou traitement chimique [2,3]. Ces défauts ponctuels ont un impact significatif sur les propriétés de ces matériaux, qu'elles soient physiques, chimiques ou mécaniques, pouvant même créer des ordres magnétiques dans des matériaux connus comme étant très majoritairement diamagnétiques.

Premièrement nous allons détailler quels types de défauts existent au sein des matériaux carbonés, puis quelles sont les méthodes pour les introduire. La dernière partie est consacrée aux propriétés magnétiques des matériaux carbonés ainsi qu'à leur réactivité chimique.

II- Défauts

Les matériaux carbonés présentent des imperfections, pouvant être classées en deux catégories ; les défauts intrinsèques et extrinsèques [4]. Il existe des défauts au seins de ces deux catégories, qui sont représentés Figure 1.

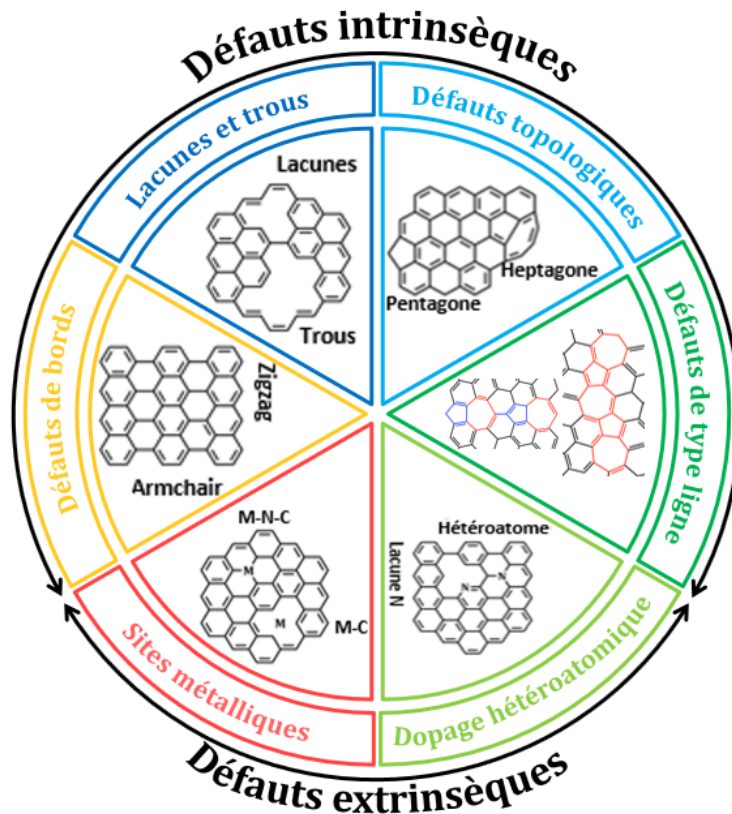


Figure 1: Différents types de défauts présents dans les matériaux carbonés.

Les défauts sont considérés comme intrinsèques lorsque l'ordre cristallin est perturbé sans la présence d'atomes étrangers. Cela regroupe les lacunes de carbone (simples ou multiples), les défauts de ligne (dislocation et joints de grains [5]), les distorsions de réseau (défauts de type Stone-Wales, pentagones, heptagones...), et les défauts de carbones hybridés sp^3 , communément appelés défauts de bords.

Lorsqu'il y a une perturbation du réseau cristallin du fait de la présence d'un ou plusieurs hétéroatomes, on parle de défauts extrinsèques. On observe généralement deux types principaux de défauts extrinsèques: ceux liés au dopage par des hétéroatomes non métalliques (N, B, S, O...) et ceux liés au dopage par des atomes métalliques [6].

II.1 Défauts intrinsèques

II.1.1 Lacunes

Les défauts lacunaires se caractérisent par l'absence d'un ou de plusieurs atomes de carbone dans le réseau. Selon le nombre d'atomes de carbone manquants, ils sont classés en différents types : les mono-lacunes (SV, pour single vacancy), les di-lacunes (DV, pour di-vacancy) (Figure 2) et les multi-lacunes (trois atomes manquants ou plus) [7]. La formation d'une SV consiste en l'absence d'un atome de carbone, ce qui entraîne le positionnement de trois électrons dans trois liaisons pendantes d'orbitales sigma. Cela conduit à la déformation ponctuelle du réseau et à la formation d'une liaison entre deux atomes de carbone. Un changement de distance interatomique témoigne de l'apparition d'un défaut intrinsèque dans le réseau hexagonal [8]. Plusieurs types de di-lacunes existent (Figure 2), les indices suivant (5-8-5, 555-777) correspondent à la structure prise par les atomes de carbone après formation de la lacune. Ainsi 5-8-5 désigne la formation de deux pentagones et d'un octogone. On parle alors également de défauts topologiques.

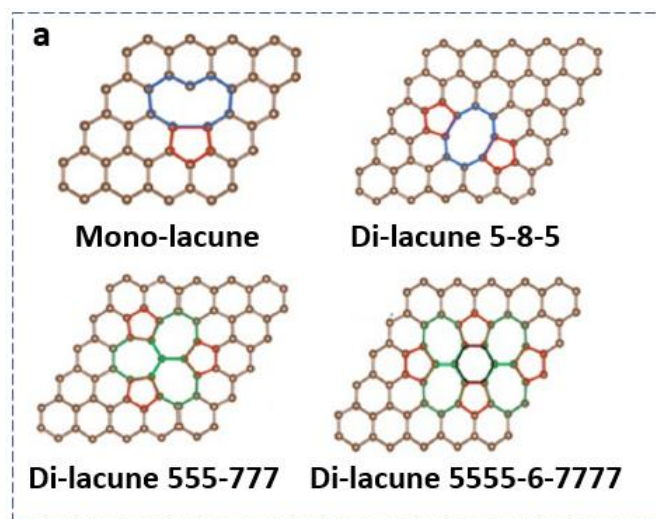


Figure 2: Défauts lacunaires.

Gun-Do Lee et coll. ont proposé une étude théorique sur les phénomènes de diffusion, coalescence et reconstruction des lacunes dans le graphène [9]. Ils montrent qu'une SV se déplace vers une autre par bonds successifs lorsque la température avoisine les 3000 K (Figure 3). Leur simulation montre également que cette diffusion de lacune est dû au

changement des liaisons autour de celle-ci. Lorsque deux SV sont voisines, elles coalescent et deviennent une DV 5-8-5 stable à cette température (Figure 3g). En augmentant la température à 3800 K, cette DV passe de 5-8-5 à 555-777 (Figure 3h) encore plus stable même après simulation proche de la température de fusion du graphène (4000 K). Il est à noter que lorsqu'une DV ou multi-lacune ou même deux SV coalescent et changent de structure, on ne parle plus alors de lacune mais de défaut topologique.

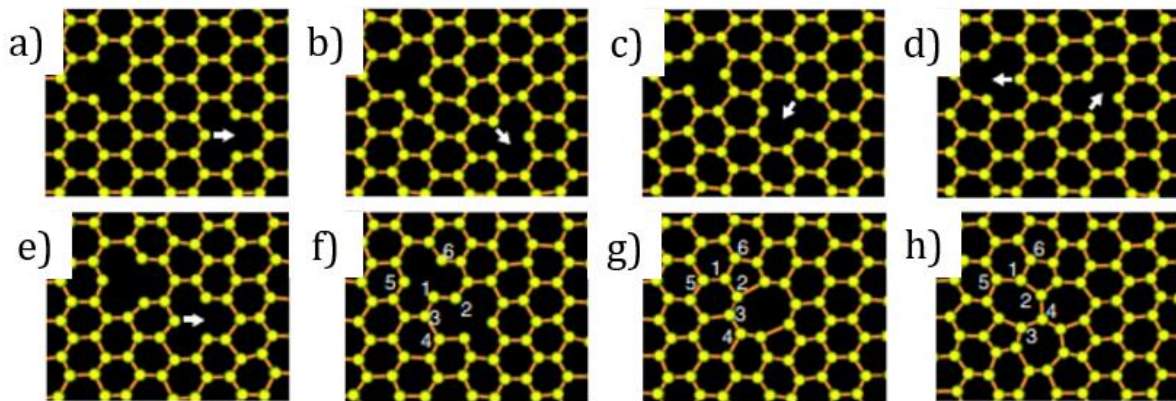


Figure 3: Evolution de deux SV formant une DV par simulation [9].

II.1.2 Défauts topologiques

Les défauts topologiques décrivent une altération du réseau, prenant souvent la forme de polygones de diverses formes ou de liaisons pendantes avec une redistribution des électrons. Parmi les formes courantes non hexagonales, on trouve notamment des pentagones (C5) ou encore des configurations de pentagones-heptagones-pentagones-heptagones, connues sous le nom de défauts de Stone-Wales (SW, C5-7-5-7) [10,11]. Ces défauts décrits pour la première fois par Andrew Stone et David Wales se forment par une rotation de 90° d'une paire de liaison C-C dans le réseau hexagonal (Figure 4).

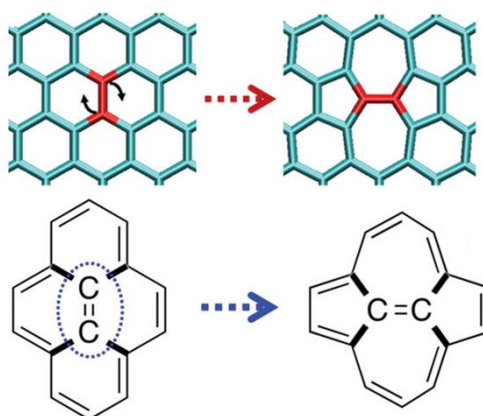


Figure 4: Formation d'un défaut de type SW.

Cette rotation qui permet de passer de quatre hexagones adjacents à deux pentagones et deux heptagones présente une énergie de formation de 5 eV et une barrière d'activation de 10 eV [12,13]. Les défauts de type SW dans le graphène peuvent modifier ses propriétés physiques mais également changer ses propriétés chimiques en agissant

comme des sites actifs pour l'adsorption d'autres atomes et de molécules, augmentant ainsi la réactivité chimique locale [14]. Des calculs DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) ont prédit que les défauts de type SW dans le graphène influencent fortement la réactivité chimique vis-à-vis de l'hydrogène [15]. De même, les défauts de type SW dans le graphène peuvent améliorer l'adsorption des atomes de Li, Na, K et Ca en raison d'un meilleur transfert d'électrons entre l'adatom et le feuillet de graphène défectueux.

Parmi les défauts topologiques, on trouve des défauts mono- et bi-dimensionnels. Le concept de dislocations est basé sur des défauts linéaires 1D. Les joints de grains ou défauts d'empilement sont des défauts 2D.

Les dislocations sont comme de minuscules plis de tapis qui permettent à une partie du matériau de se déplacer par rapport à une autre. En général, les défauts de ligne sont des limites d'inclinaison séparant deux domaines ayant des orientations de réseau différentes, l'axe d'inclinaison étant perpendiculaire au plan. Plusieurs exemples ont été observés lors de la croissance du graphène sur des surfaces métalliques [16]. En conséquence, un défaut de ligne apparaît lorsque deux grains de graphène avec des orientations différentes coalescent [17].

Les défauts de ligne, y compris les joints de grains et les plis, sont couramment observés dans le graphène, ce qui est supposé altérer les propriétés électroniques et mécaniques de ce dernier. Malheureusement, il est difficile de distinguer directement les joints de grains des plis en raison de leurs morphologies similaires.

II.1.3 Défauts de bords

Chaque matériau carboné est terminé par des bords, l'atome de bord pouvant être ou pas passivé par des atomes d'hydrogène ou des fonctions oxygénées. Les défauts de bord se caractérisent par la présence de carbones en périphérie de la couche, exhibant souvent un spin élevé et une densité de charge dus à l'absence d'un atome de carbone ou d'un hydrogène.

Il est connu que les plans de bord du carbone sont plus réactifs que ses plans basaux. En bordure, les atomes de carbone peuvent adopter deux structures distinctes : zigzag et armchair [4,18]. Toute autre configuration peut également être envisagée. Cependant, les orientations zigzag et armchair sont les plus communément admises, parce qu'elles minimisent le nombre de liaisons pendantes. Les atomes de carbone dans une structure zigzag possèdent de nombreux électrons π libres, tandis que dans la structure armchair, les électrons π libres sur deux atomes adjacents ont tendance à former une liaison covalente (Figure 5). Les origines possibles des spins non appariés observés sur les sites de bord sont liées aux trois espèces suivantes : des radicaux libres σ dans des espaces fermés, l'état de bord dérivé des électrons π non appariés et les structures carbène et aryne dans un état fondamental triplet.

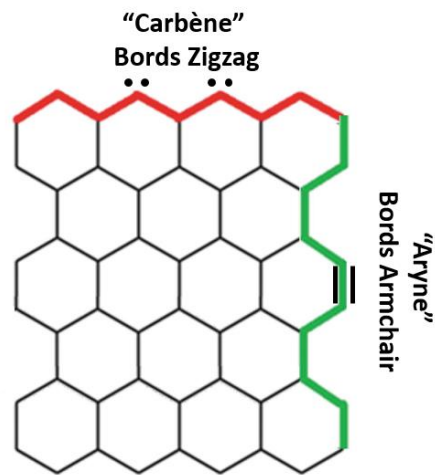


Figure 5: Schéma montrant les différents types de bords et leur état.

On peut donc retrouver des radicaux libres, dérivés des lacunes ou des dislocations. Néanmoins, il n'est pas concevable que des radicaux libres soient suffisamment stables lorsqu'ils sont exposés à l'air ambiant, l'oxygène ayant tendance à se chimisorber même à température ambiante. Il est cependant possible d'avoir des radicaux libres si ces derniers sont situés dans des pores fermés à l'abri de l'air [19].

D'autres possibilité pour la présence de spins localisés sont les « états de bord », homologues aux électrons π non liants provenant des orbitales $2p_z$ des atomes de carbone en bordure zigzag. L'existence d'états de bords libres dans les matériaux expérimentaux paraît réaliste. Bien que ces matériaux soient en partie saturés par des H ou encore des hétéroatomes (oxygène de l'air, impuretés de synthèse) menant à des groupes fonctionnels de surface (Ar-H, Ar-COOH, Ar-OH, Ar=O) [20], des analyses chimiques et de diffraction des rayons X comparatives ont démontré que tous les bords ne sont pas saturés [21]. Mais l'existence de bords non saturés n'est pas réaliste au vu de leur grande réactivité.

Cependant ces états de bord ont été théoriquement prédits [22,23] et leur existence même aux bords terminés par des atomes d'hydrogène a été confirmée expérimentalement [24]. Radovic et coll. ont proposé des modèles théoriques permettant de décrire la nature de ces défauts de bords. Deux types principaux d'état de bords libres (non passivés par des H ou autre atome / molécules) sont à discerner (Figure 3), on parle de carbène lorsqu'ils se situent sur un bord de type zigzag et d'aryne sur un bord armchair [21]. Les carbènes sont des espèces chimiques contenant un atome de carbone avec deux électrons non appariés, ce qui leur confère une grande réactivité et, en fonction de leur structure moléculaire, peuvent avoir un état fondamental électronique soit triplet, soit singulet [25]. Là où les aryènes sont constitués de deux radicaux sur deux carbones adjacents qui se combinent pour donner une liaison triple.

La chimisorption d'hétéroatomes et la passivation de ces défauts de bord peut mener à des défauts non plus intrinsèques mais qu'on définit comme extrinsèques.

II.2 Défauts extrinsèques

Les défauts intrinsèques peuvent servir de site d'ancrage pour des hétéroatomes ou des atomes métalliques, ces atomes avec différentes électronégativités et structures peuvent également remplacer le carbone dans la structure hexagonale. L'effet d'un atome étranger sur la propriété du matériau dépend de la liaison entre les deux [26]. Si la liaison est faible, seule de la physisorption causée par de l'interaction Van de Waals a lieu. Si la liaison est forte, une liaison covalente entre l'atome étranger et le carbone mène à de la chimisorption [27]. On distingue deux types de dopage associant des liaisons covalentes : les dopages avec et sans métal.

II.2.1 Défauts de dopage par atome non métallique

Le dopage par des éléments non métalliques (N, P, S, F, O...) permet de réguler la structure et la densité électronique et de modifier les propriétés physiques et chimiques des matériaux carbonés. Ces nouvelles liaisons covalentes carbone-hétéroatome changent la structure du réseau et donc la réactivité chimique locale [28]. De nombreuses études ont déjà été effectuées sur ces différents dopages [29–31]. Ces matériaux ont également attiré l'attention en tant que potentiels candidats pour des supraconducteurs à haute température [32], car ils démontrent des propriétés supraconductrices en dessous de 35K [33].

L'élément dopant transfère une haute densité de charge et densité de spin aux alentours des atomes de carbone voisins, améliorant la réactivité (électro)chimique. En dopant ces matériaux avec des éléments ayant une électronégativité différente, on modifie la neutralité électronique du carbone graphitique en produisant des sites chargés. Il convient de noter que la géométrie locale à proximité des hétéroatomes change avec le dopage en raison de la différence de taille atomique entre le carbone et le dopant.

Différents types de dopages existent et ils sont divisés en plusieurs catégories selon la différence d'électronégativité entre l'hétéroatome et le carbone, ces différences sont représentées Figure 6. La différence absolue d'électronégativité entre les hétéroatomes et les atomes de carbone détermine la nature de la redistribution de la densité de charge. Lorsque la différence est faible, comme dans le cas du soufre ($\chi_S = 2,58$ et $\chi_C = 2,55$), le phénomène majoritaire est la redistribution de spins dans le matériau. Si la différence est grande, comme dans le cas de l'azote ($\chi_N = 3,04$), on passe dans un régime de redistribution de charges [34]. Différent de l'azote, le bore a une électronégativité plus petite que celle du carbone ($\chi_B = 2,04$). Malgré cela, son incorporation dans le réseau nécessite souvent que des électrons remplissent partiellement ses orbitales vides afin d'obtenir une stabilité. Il a donc tendance à agir comme un accepteur d'électrons à proximité de la liaison C-B. L'incorporation des atomes de B confère aux atomes de C environnants une densité de charge positive, ce qui favorise efficacement le transfert de charges et favorise la conductivité électronique.

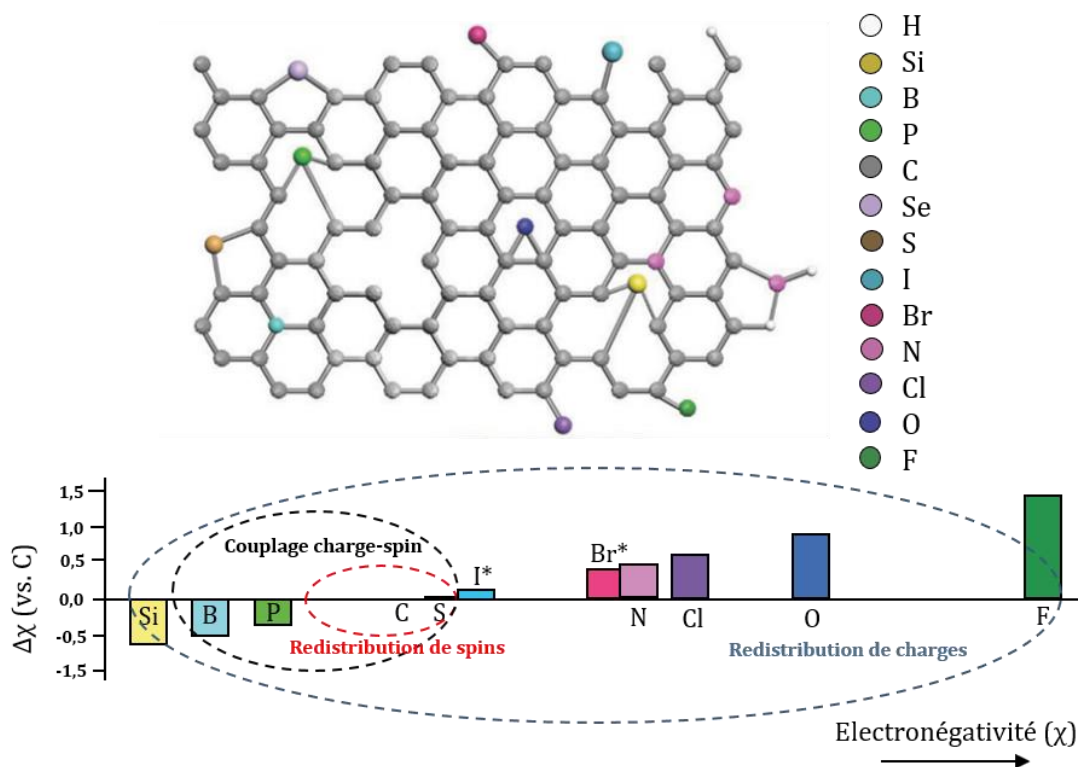


Figure 6: Illustration de graphène dopé avec différents hétéroatomes [34].

II.2.2 Défauts de dopage par des atomes métalliques

De manière similaire aux hétéroatomes non métalliques, les atomes métalliques sont également des éléments étrangers qui ajustent les structures électroniques des matériaux carbonés. Beaucoup d'études existent sur des matériaux dopés avec différents métaux, mais récemment, les études se sont concentrées sur un type de système particulier, les catalyseurs métalliques supportés à atomes uniques (SACs pour Single Atom Catalysts).

Les SACs suscitent un grand intérêt en recherche en raison de leurs nombreux avantages. Par exemple, ils offrent une dispersion maximale de l'espèce métallique, une utilisation réduite des métaux précieux, une sélectivité spécifique pour certaines réactions, ainsi qu'une activité catalytique élevée. De plus, les structures électroniques modulables des SACs, dues à diverses coordinations entre les métaux et les non-métaux au niveau atomique, les rendent utilisables pour une large gamme d'applications [35,36].

Zhang et coll. ont étudiés des SACs en 2011 [37]. Ils ont créé un complexe de coordination métal-lacune sur le graphène en utilisant un bombardement à haute énergie d'atomes/ions d'or. Par la suite, les lacunes générées ont été remplies avec d'autres éléments métalliques (Pt, Co et In). Les défauts de carbone créés varient des SV à des trous de quelques nanomètres. Cela s'explique par une distribution large en taille et en énergie des espèces métalliques de bombardement lors de la méthode de synthèse. Par la suite, diverses approches ont été appliquées pour piéger les éléments métalliques souhaités en utilisant le matériau défectueux synthétisé [37]. Des images HRTEM montrent que des espèces atomiques de Pt peuvent être ancrées par une coordination avec des DV ou multi-lacunes [37]. De plus, une étude DFT révèle des énergies de liaison élevées des complexes

Pt-lacune, avec différentes structures de coordination $Pt_{SA}@$ carbone défectueuses, confirmant leur stabilité [37].

II.3 Propriétés des défauts intrinsèques

Comme vu précédemment, il existe une grande variété de défauts possible dans les matériaux carbonés. Cette grande variété rend assez difficile l'étude complète de ces défauts et leur compréhension. Une chose certaine est que ces défauts modifient de différentes façon la réactivité chimique ou encore les propriétés mécaniques ou magnétiques de ces matériaux.

II.3.1 Propriétés électroniques

Les défauts affectent fortement les propriétés électroniques des matériaux carbonés qui peuvent modifier leur structure de bande et leur conductivité.

La structure électronique du graphène comprenant des défauts ponctuels a déjà beaucoup été étudiée. La présence de SV ou de multi lacunes dans le graphène perturbe le nuage d'électrons π , entraînant la création d'états localisés dans la bande interdite. Cela peut entraîner une réduction de la conductivité électrique, car le réseau continu de liaisons π est interrompu. Des simulations ont également démontrés que la présence de ces lacunes en plus de défauts de type SW et d'adatoms incluant l'hydrogène diminue cette conductivité [38–41].

Certaines lacunes [42] et les défauts de type SW [43] ouvrent également un bandgap local dans le graphène (jusqu'à 0.3 eV), qui est autrement un semi-conducteur à bande interdite nulle. Bien que des calculs le démontrent, une ouverture du bandgap devrait être vérifiée expérimentalement. Il est également possible que les défauts de type SW dans des nanorubans de graphène créent de nouveau états dans le gap [15].

L'introduction de carbènes et de radicaux dans le réseau de graphène peut modifier ses propriétés électroniques en introduisant des états localisés qui interagissent avec les bandes de conduction et de valence. Cela peut entraîner une modification de la conductivité électrique, de la concentration des porteurs et même induire du magnétisme dans le matériau. En ce qui concerne les défauts de type dislocations, ils doivent aussi donner naissance à des états électroniques localisés dans la direction transverse et étendue le long de la ligne. De tels défauts peuvent améliorer la conductivité électrique le long de la ligne [16].

Néanmoins, les études des propriétés des défauts intrinsèques sont majoritairement théoriques et il existe un manque d'études expérimentales [27,44].

II.3.2 Propriétés chimiques

Dans le cas du graphène, il est intuitivement envisageable que des défauts de type liaison pendantes (carbène, radical) puissent améliorer la réactivité chimique. En effet, de nombreux travaux montrent que ces lacunes interagissent fortement avec différents éléments tel que l'oxygène, l'hydrogène ou même l'eau [15,45]. Des simulations montrent aussi que des défauts reconstruits sans liaisons pendantes comme les défauts de type SW

changent la densité des électrons π [15] et pourraient donc augmenter la réactivité locale, ce que démontre une étude théorique sur la chimisorption de H_2 [46]. Une autre étude montre que des atomes métalliques ont une grande affinité avec les régions défectueuse, les atomes métalliques sont attirés par les défauts reconstruits et se lient avec des énergies d'environ 2 eV. Ces défauts servant de site d'ancrage perturbent le réseau d'électrons π et augmentent ainsi sa réactivité envers le métal [47].

Tous ces défauts peuvent être présents naturellement dans les matériaux carbonés, mais un contrôle sur ceux-ci est nécessaire afin d'effectuer des études approfondies. Ainsi plusieurs méthodes ont été développées afin d'insérer et de contrôler ces différents types de défauts.

III- Ingénierie des défauts des matériaux carbonés

Les défauts sont principalement produits lors de la préparation des matériaux, mais ils peuvent également être intentionnellement introduits dans les matériaux pour améliorer leurs propriétés. De nombreuses stratégies ont déjà été employées pour fabriquer des matériaux carbonés riches en défauts. Ceci inclut l'irradiation ionique ou électronique, le broyage mécanique à billes (ball milling), le traitement par plasma ou en température, l'exfoliation mécanique et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) (Figure 7).

Généralement, les stratégies de fabrication de défauts de type lacune et défauts de bord interne sont similaires et reposent sur un apport d'énergie très élevé pour éliminer le carbone ou d'autres atomes. Parmi ces stratégies, la gravure au plasma ou par oxydation ont montré une meilleure contrôlabilité que les stratégies d'élimination des hétéroatomes et d'irradiation, car ces deux dernières méthodes s'accompagnent toujours de la formation de divers défauts topologiques, conduisant à la coexistence de multiples défauts dans les matériaux carbonés.

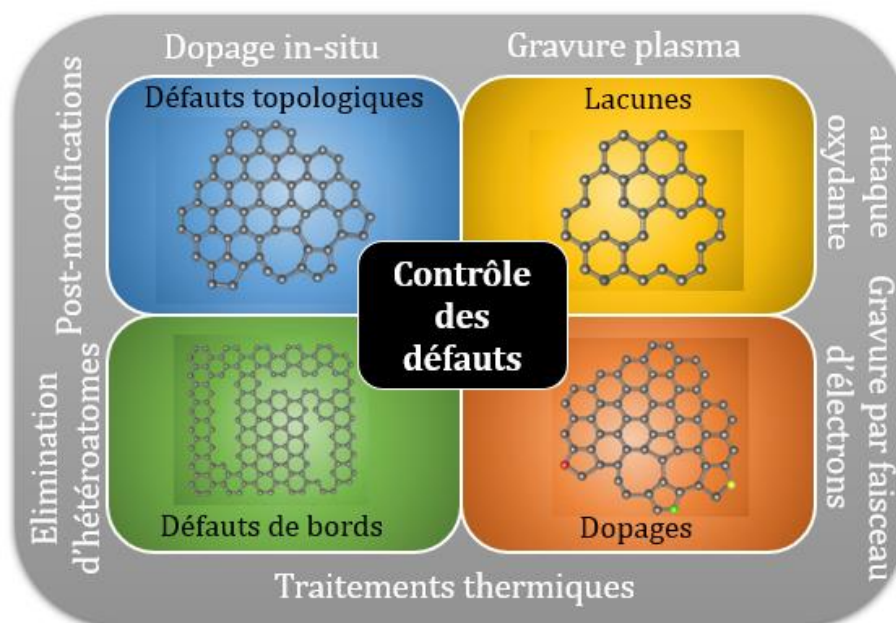


Figure 7: Différentes méthodes d'ingénierie des défauts selon leur nature (adapté de [4]).

III.1 Méthodes physiques

III.1.1 Broyage à billes

Le broyage mécanique à billes (Figure 8) est simple, efficace, peu coûteux, respectueux de l'environnement et est une stratégie efficace pour produire divers types de défauts, tels que des défauts de translation, de délaminage, de déformation, de courbure et des défauts de bord, ainsi que pour créer diverses nanostructures de carbone, y compris des coquilles fermées, des tubes et des nano arches (défauts extrinsèques et intrinsèques) [48,49]. Le broyage peut transformer de grosses particules en particules fines. Le cisaillement engendré pendant le traitement permet de casser des liaisons C-C et de former des défauts intrinsèques (lacunes, défauts topologiques, défauts de bords). Des études montrent que les paramètres du broyage dépendent de l'atmosphère utilisée. M. Francke et coll. ont montré qu'en passant de l'argon à l'hydrogène durant le procédé, la génération de nanostructures graphitiques se trouve ralentie et les lacunes formées sont passivées par de l'hydrogène [50]. Sous oxygène, l'oxydation induite mécaniquement en surface, probablement le long des bords des plans de graphène, est responsable de la suppression du taux de fracture et de la préservation de la cristallinité du graphite naturel broyé sous oxygène [51]. Plus le temps de broyage est long, plus le nombre de défauts au sein du réseau augmente. Si on ajoute dans le système des hétéroatomes (métalliques ou non), ces atomes forment des liaisons chimiques avec le carbone, résultant en un carbone dopé (défauts extrinsèques) [10,52]. D'autres études montrent qu'il est possible de moduler le degré de défauts générés en modifiant les paramètres du broyage (température, temps et vitesse du broyage, nature et masse des billes de broyage) [53,54].

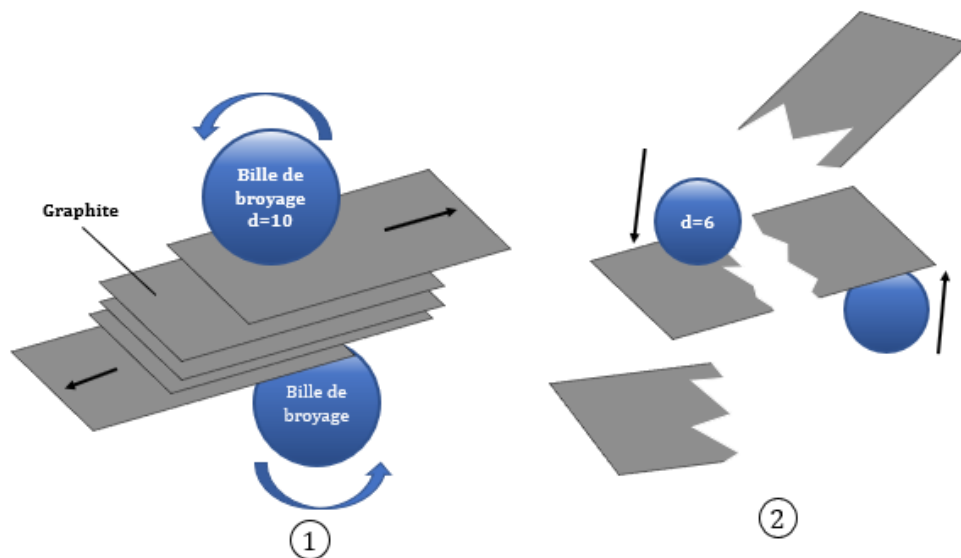


Figure 8: Schéma représentant le principe du broyage à billes. 1) Des billes de plus gros diamètre viennent exfolier les feuillets de graphite puis ; 2) des billes plus petites viennent casser ces feuillets.

N. Rubio et coll. ont modifiés des nanotubes de carbone (CNTs) à simple paroi par broyage à billes. Ils ont obtenu une répartition de taille homogène des tubes coupés et fonctionnalisés sans pour autant augmenter le nombre de défauts topologique [55].

D'autres études montrent la synthèse de poudres carbonées désordonnées et nanoporeuses à température ambiante [56] ou encore de nitrure de graphène en broyant du carbone amorphe sous atmosphère de NH_3 [57]. Cependant, la contamination par les billes de broyages ou le creuset sont des problèmes récurrents de cette approche, qui mènent à des erreurs dans l'interprétation de la réactivité ou du magnétisme à cause de la présence d'impuretés, qui peuvent être métalliques [58].

III.1.2 Traitement thermique

Le traitement thermique sous atmosphère et température contrôlées est une méthode commune pour la production de masse de structures défectueuses (défauts structuraux [59], ou encore dopage). Le degré de défauts induits peut être ajusté en modifiant la température et/ou la quantité de gaz introduite. Généralement, cela n'a aucune incidence sur la forme et la composition chimique globale de la matrice carbonée (si les conditions sont inertes). Différents gaz peuvent servir de source en hétéroatomes (NH_3 , H_2S) et des études montrent qu'une certaine quantité de gaz peu diffuser dans la structure carbonée à haute température [60,61]. De plus, après un traitement en température d'un matériau dopé, certains hétéroatomes présents peuvent être retirés en formant des lacunes (SV, DV...), ce qui force une réorganisation des carbones périphériques menant à de nombreux défauts topologiques [62,63]. Gan et coll. [6] ont préparé du carbone à bords riches, du carbone riche en pentagones et octogones et du carbone riche en pentagones en éliminant des hétéroatomes d'azote à 1423 K pendant 120 minutes. La recombinaison est irréversible, et il est difficile de réparer le squelette carboné défectueux. C'est cette méthode que nous favoriserons dans cette thèse.

III.1.3 Méthode assistée par gabarit

La méthode assistée par gabarit est une approche courante pour la création de défauts contrôlés dans les matériaux carbonés, utilisant des structures sacrificielles (gabarits) pour modéliser des nanostructures carbonées avec des défauts spécifiques. La source de carbone pouvant être des sels organiques, des sucres mais également des gaz comme l'éthylène. Le principe est relativement simple : les précurseurs vont polymériser autour du gabarit ainsi que dans sa porosité. Le matériau obtenu est ensuite traité afin de se débarrasser du gabarit et de réduire les précurseurs pour obtenir majoritairement du carbone. Dans le cas le plus simple, la structure géométrique du matériau poreux obtenu représente une réplique inverse du gabarit utilisé. Suite au retrait du gabarit utilisé comme matériau sacrificiel, un volume poreux se forme. Par conséquent, la structure du carbone poreux obtenu dépendra directement des propriétés du modèle utilisé [64].

Les gabarits peuvent être classés en deux catégories principales : les gabarits souples (soft templates), comme les polymères et les surfactants [65], et les gabarits durs (hard templates), tels que les oxydes métalliques [66]. Les gabarits durs offrent une meilleure stabilité thermique et mécanique, ce qui permet de fabriquer des structures poreuses avec des défauts prédéfinis, tels que des lacunes, des défauts de bord, et des défauts topologiques. De plus, le dopage en hétéroatomes (N, P), peut être contrôlé pour créer des défauts spécifiques qui modifient les propriétés des matériaux [67,68].

Ces gabarits sont utilisés pour introduire des défauts topologiques en induisant des déformations locales dans le réseau carboné pendant la formation des matériaux. Par exemple, l'utilisation de nanoparticules de silice comme gabarit dur a permis la formation de nanostructures carbonées poreuses, où les atomes de carbone autour du gabarit sont étirés ou comprimés pour créer des défauts intrinsèques dans la structure [69]. Le dépôt d'une couche de carbone sur le gabarit, suivi d'un traitement thermique pour éliminer le gabarit, préserve les défauts créés et optimise la densité et la distribution de ces défauts [70].

Les récents développements dans cette méthode ont permis de produire des carbones poreux prometteurs pour des applications spécifiques. Dans le domaine du stockage de l'énergie, ces matériaux sont utilisés dans les supercondensateurs et les batteries lithium-ion, où une surface spécifique élevée et une structure poreuse sont essentielles pour améliorer la performance électrochimique [71]. En catalyse hétérogène, les défauts servent de sites actifs pour les réactions, augmentant ainsi l'efficacité des procédés chimiques [72]. De plus, dans l'adsorption, ces carbones poreux sont utilisés pour la capture et le stockage de gaz comme le dioxyde de carbone (CO_2), grâce à leur capacité à adsorber des volumes élevés de gaz [73].

III.1.4 Bombardement (ionique, électronique)

L'irradiation de matériaux carbonés avec des faisceaux de particules énergétiques (ions et électrons) est un outil important afin de modifier les propriétés de ces matériaux [74]. L'irradiation permet d'introduire un atome étranger, de créer des régions amorphes ponctuelles ou à l'inverse de recristalliser certaines zones, ou encore de créer des lacunes. (Figure 9). La technique d'implantation ionique a été largement utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs pour la génération de défauts ou le dopage d'impuretés. Lorsqu'une particule énergétique (ion ou électron) pénètre dans un solide, elle entre en collision avec les noyaux et les électrons de la cible, ce qui entraîne un transfert d'énergie du projectile aux atomes de la cible. Si l'atome de recul de la cible acquiert suffisamment d'énergie cinétique pour quitter sa position d'origine, divers défauts à l'échelle atomique apparaissent. Bien que la plupart des défauts ponctuels disparaissent en quelques microsecondes après l'impact (par exemple, en raison de l'annihilation des paires électrons-trous), certains défauts peuvent subsister dans le système. En raison des différents mécanismes de conversion des excitations électroniques en chaleur, la structure électronique de la cible influence fortement le résultat d'un impact d'électron ou d'ion.

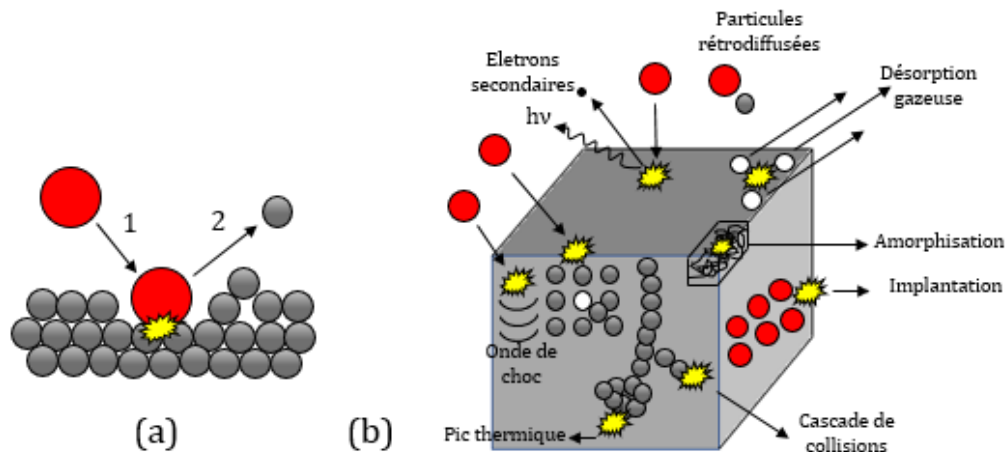


Figure 9: Représentation du bombardement ionique / électronique [74].

Les défauts induits par l'irradiation dans les matériaux carbonés peuvent classiquement être divisés en défauts ponctuels, tels que des lacunes, et en défauts de dimensions plus élevées (dislocations). L'énergie et la dose d'implantation ionique peuvent être contrôlées avec précision pour définir les profils de profondeur et de concentration des ions implantés. Compte tenu de l'énergie des liaisons C-C dans le carbone, il est entendu que, dans des conditions de faible énergie d'implantation ($\sim eV$), le carbone peut être dopé. Au contraire, les lacunes sont les défauts majeurs créés dans des conditions de haute énergie ($\sim keV$) car dans la plupart des cas, les atomes de carbone ont été éliminés du réseau carboné par les ions énergétiques. Il a été constaté que pour des implantations à faible dose (qui créent des dommages en dessous d'une certaine densité critique N_c), le matériau carboné endommagé est riche en défauts ponctuels. En revanche, l'implantation à des doses qui créent des dommages supérieurs à N_c , aboutit à un matériau amorphisé.

Des méthodes par irradiation ont déjà été utilisées afin d'altérer les propriétés de CNTs et atteindre certaines propriétés. Banhart et coll. [75] ont créé des mono lacunes sur des CNTs en utilisant un faisceau d'électrons. Sur des nanotubes à parois unique, ces défauts sont instables et la matrice se reconstruit. Mais dans des nanotubes double-paroi, ces lacunes sont stables et observables jusqu'à 508 K. Ces auteurs ont ensuite étudié la réactivité d'atomes et de cluster métalliques sur ces défauts [76]. Ils démontrent qu'il est possible de créer des défauts de taille atomique dans les CNTs et le graphène, ces défauts permettant ensuite de piéger des atomes étrangers. Des atomes métalliques peuvent ainsi être disposés à des endroits prédéfinis, la taille des défauts créés a une influence sur la taille des espèces piégées (atomes ou particules).

III.2 Méthodes chimiques

III.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une méthode assez commune pour introduire des hétéroatomes dans les matrices carbonées. Utilisant des métaux et leur

composé comme substrats et catalyseurs, c'est une méthode très efficace pour former des carbones fortement dopés [77–80].

III.2.2 Traitement chimique

Il est également possible de doper les carbones par des méthodes simples, telle que la fonctionnalisation. Cette méthode implique la modification chimique de la surface des matériaux en greffant des molécules sur/dans les surfaces graphitiques. C'est une méthode post-synthèse avec un large champ de possibilité, allant de la simple oxydation à l'ajout de complexes [81]. Généralement, l'oxydation implique l'utilisation de mélange d'acides forts comme l'acide sulfurique ou nitrique afin de perturber le réseau de carbones sp^2 . Les différentes stratégies de dopages sont intéressantes mais ne faisant pas partie du sujet de la thèse, nous ne détaillerons pas plus ce sujet.

III.2.3 Traitement plasma

Le traitement assisté par plasma est l'une des stratégies les plus efficaces pour produire des défauts en contrôlant la source du gaz, le niveau de puissance et la durée du traitement. En particulier, des défauts de type lacune multiples peuvent être obtenus dans le carbone [82].

III.3 Cas des carbènes et des radicaux

Comme vu précédemment, les carbènes sont des états libres de bords situés sur les bords zigzag des plans graphitiques/défauts [25]. Des études montrent que l'état triplet est légèrement plus stable ($4.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$) que l'état singulet [83], et seulement l'état triplet contribue aux propriétés magnétiques [19] ainsi qu'à la réactivité chimique [84].

Nous l'avons vu, de nombreuses techniques de créations de défauts existent mais ne sont pas adaptées à de la chimie de synthèse. En effet, l'irradiation ne permet pas de produire les matériaux en quantités suffisantes à la synthèse [74] et le broyage mécanique introduit des impuretés qui peuvent rendre l'analyse des résultats de réactivité chimique hasardeuse [85]. Ces différentes méthodes ne sont donc pas adaptées à la synthèse et l'étude d'espèces carbéniques.

Une méthode plus attractive consiste en la décomposition thermique ou assistée par micro-ondes de groupements oxygénés ou azotés de surface (OFG, NFG), qui peut ainsi générer un nombre important de défauts topologiques ou de lacunes dans le réseau carboné. Ainsi, il a été proposé qu'un recuit sous atmosphère inerte élimine l'oxygène sous forme de CO_2 à assez basse température ($< 873 \text{ K}$) et sous forme de CO à plus hautes température ($773\text{-}1273 \text{ K}$), laissant des carbones insaturés [3,86,87]. La surface activée, contenant des sites avec une grande réactivité chimique, est capable de réadsorber fortement de l'oxygène ou de l'eau à température ambiante [88]. Des réactions permettant de rendre compte de l'évolution des OFGs pendant le traitement thermique sous atmosphère inerte ont été proposés (Figure 10). Des simulations par dynamique moléculaire ont montré que la réaction entre un groupe carboxylique ($-COOH$) et un groupe hydroxyle proche ($-OH$) (Figure 10a) est thermodynamiquement favorable [89]. Puisque la décomposition de groupement carboxylique est concernée, il est notable que

dans le domaine des polymères, le couplage croisé induit par décarboxylation a été proposé [90,91], elle implique deux groupements carboxyliques proches (Figure 10b). Pendant la décarboxylation, un couplage croisé radicalaire a lieu par l'intermédiaire d'un anhydride. Premièrement, deux groupements $-COOH$ proches forment l'anhydride pendant la chauffe sous atmosphère inerte. Ensuite, l'anhydride est décarboxylé en relâchant du CO_2 et du CO , créant deux radicaux libres phényles qui se combinent pour former des liaisons produisant une réticulation [91]. La chimie radicalaire a également été évoquée pour rationaliser la décomposition des acides diphényles carboxyliques [92]. Il est également notable que du CO_2 et du CO ont été détectés lors de la décomposition thermique de l'acide benzoïque. Dans ce cas, des radicaux phényles sont présents et conduisent à la formation de biphényles [93]. En ce qui concerne la décomposition des groupes phénoliques (Figure 10c), la déshydratation cyclique de diols vicinaux en éther ou époxy (époxydation déshydratante) est une réaction bien connue d'intérêt industriel qui peut être catalysée [94]. En outre, il a été démontré que la dégradation thermique des éthers d'oxyméthylène [95] ou de certaines résines époxy [96] entraîne la formation respective d'espèces carbènes et radicalaires.

C'est cette approche qui sera utilisée et discutée dans ce manuscrit. Toutes ces différentes techniques permettent d'obtenir différents types de défauts et ainsi de modifier les propriétés des matériaux carbonés, allant jusqu'à rompre la neutralité chimique du carbone graphitique. Cependant, la nature exacte de ces espèces réactives reste encore peu comprise.

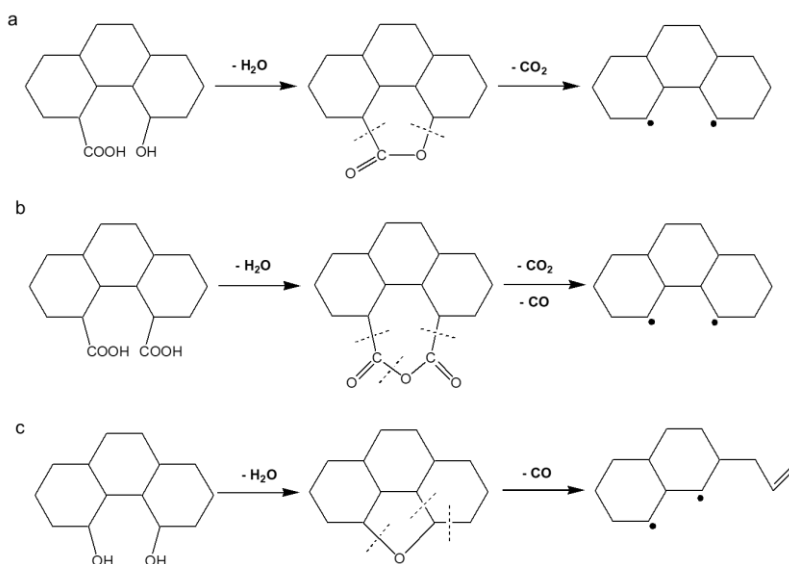


Figure 10: Chemin réactionnel proposé pour la transformation et l'évolution des OFGs durant un traitement thermique sous atmosphère inerte menant à des carbènes triplets stables.

IV- Magnétisme et réactivité chimique des matériaux carbonés

IV.1 Magnétisme

IV.1.1 Définition

Le magnétisme est un des plus anciens phénomènes connus d'interaction à distance, qui est généré par des électrons en mouvement autour d'un noyau atomique et qui tournent sur eux-mêmes avec un angle de rotation. Tous les matériaux peuvent se diviser en deux classes au regard de leurs propriétés magnétiques : des ions ou des atomes possédant un moment magnétique permanent et ceux qui n'en possèdent pas. Le magnétisme fait donc référence à la capacité d'un matériau à produire un champ magnétique ou à être attiré par un champ magnétique externe appliqué (H_0). Ce phénomène est souvent associé à l'alignement des moments magnétiques des électrons au sein du matériau. Les différents types de matériaux magnétiques sont généralement classés en fonction de la réponse de leur susceptibilité magnétique (χ)¹ à l'excitation extérieure H_0 . Différents types de matériaux magnétiques existent qui diffèrent selon différentes considérations physiques. Il existe plusieurs types de magnétisme, principalement le diamagnétisme, le paramagnétisme et le ferromagnétisme (Figure 11).

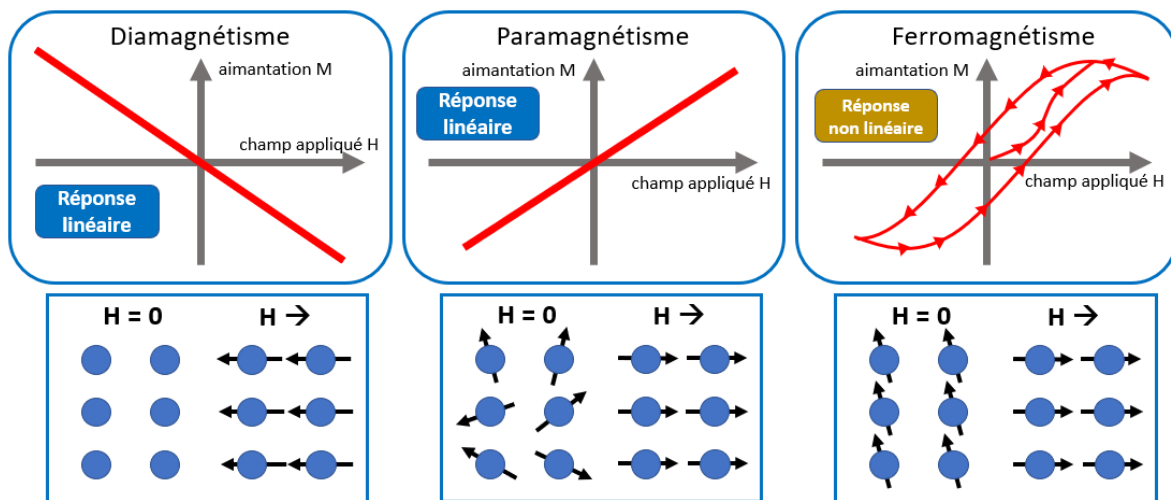


Figure 11: Les principaux type de magnétisme.

- Le diamagnétisme se produit lorsque les moments magnétiques des électrons s'alignent dans le sens opposé à H , provoquant une faible répulsion magnétique. Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux qui ne comportent que des atomes ou des ions non magnétiques. Ce sont des matériaux qui s'aimantent proportionnellement au champ dans lequel ils sont placés, mais en sens inverse de ce champ. Leur aimantation induite est faible et opposée au champ appliqué. Le matériau diamagnétique a une

¹ Propriété qui caractérise la faculté du matériau à s'aimanter sous l'effet d'une excitation magnétique émise par un champ.

susceptibilité qui ne dépend ni de la température ni du champ, cette susceptibilité est négative ($\chi < 0$) et très faible (10^{-6}). C'est le cas du graphite de haute pureté.

- Le paramagnétisme se produit lorsque les moments magnétiques des électrons sont alignés dans le sens de H, ce qui entraîne une augmentation de la force magnétique du matériau. Les matériaux paramagnétiques possèdent de faibles moments magnétiques permanents mais leur organisation magnétique est aléatoire. L'aimantation de ces matériaux dépend de la température, et cette aimantation devient faible si la température augmente. Elle devient linéaire en fonction du champ pour des températures importantes. Le paramagnétisme isotrope conduit à une susceptibilité positive ($\chi > 0$) et le moment total de l'ensemble est nul.

- Le ferromagnétisme se produit dans certains matériaux où les moments magnétiques des électrons s'alignent spontanément dans une direction donnée, même en l'absence d'un champ magnétique externe, ce qui entraîne la formation de domaines magnétiques et une forte attraction magnétique. Dans un matériau ferromagnétique, les spins sont en interaction d'échange positive. Ces matériaux possèdent des moments permanents. Leur aimantation est importante et est de même sens que le champ. Elle persiste plus ou moins lorsque le champ magnétisant est supprimé. La susceptibilité de ce type de matériaux est un scalaire positif qui croît avec la température.

D'autres sous types de magnétismes existent, l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme. L'antiferromagnétisme est un état où les moments sont alignés mais il y a une alternance régulière des orientations parallèles et antiparallèles résultant en une somme nulle de ces moments (Figure 12-B). Le ferrimagnétisme est un état décrit comme possédant des moments alignés, parallèles et antiparallèles mais de somme non nulle (Figure 12-C). Pour ces derniers exemples comme pour le ferromagnétisme, on dit que le matériau possède une aimantation spontanée car il n'est pas nécessaire d'appliquer un champ pour induire un moment magnétique.

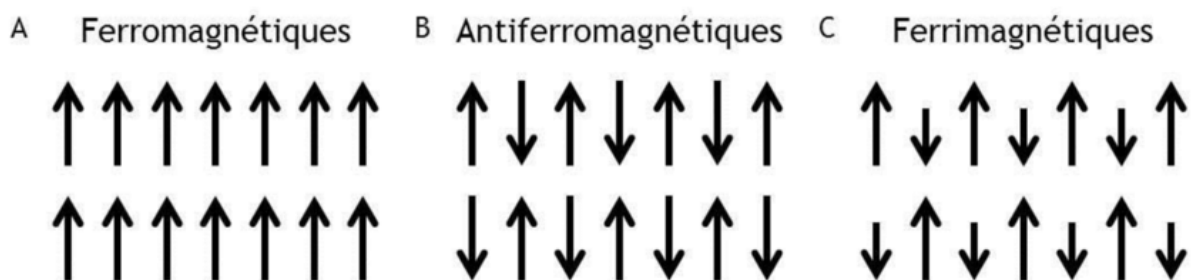


Figure 12: Schéma illustrant l'orientation des spins dans le cas (A) du ferromagnétisme, (B) de l'antiferromagnétisme et (C) du ferrimagnétisme.

Concernant le ferrimagnétisme, l'antiferromagnétisme et le ferromagnétisme, il faut discerner la température de Néel et la température de Curie (voir Figure 13). Ces températures sont des valeurs au-dessus desquelles un matériau perd ses propriétés magnétiques et devient paramagnétique. En d'autres termes, au-dessus de ces températures, l'agitation thermique est suffisante pour détruire l'ordre magnétique à

longue portée qui existait à des températures plus basses. Le matériau ne peut plus être aimanté de façon permanente, mais répondra encore faiblement à un champ magnétique externe. On parle de température de Curie pour les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques et de Néel pour les matériaux antiferromagnétiques et dans certains cas les matériaux ferrimagnétiques également.

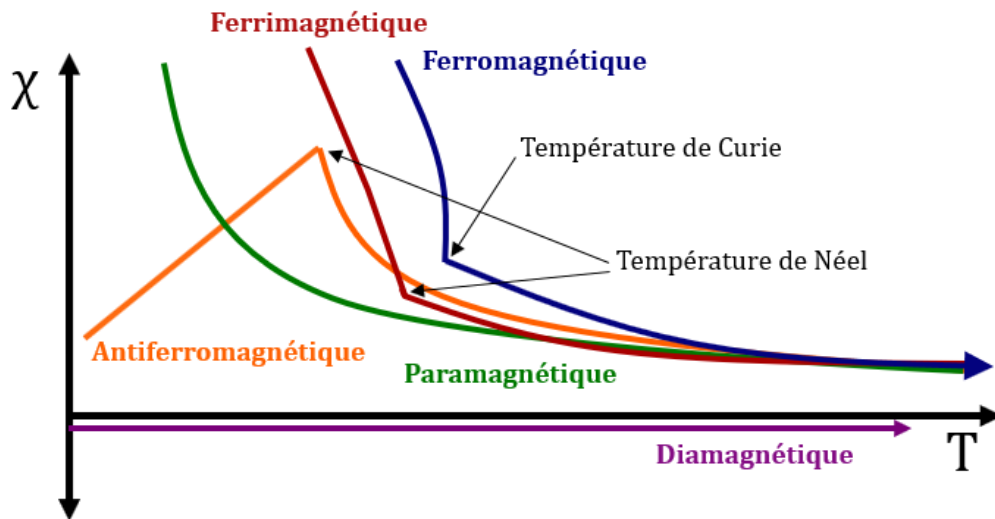


Figure 13: Corrélation entre le moment magnétique et la température.

IV.1.2 Techniques pour caractériser et déceler le magnétisme

Afin de déceler le magnétisme dans les matériaux carbonés, plusieurs techniques existent, notamment la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) et les dispositifs Supraconducteurs à Interface Quantique (SQUID).

La RPE, également connue sous le nom de Résonance de Spin Électronique (ESR), est une technique spectroscopique puissante utilisée pour étudier les matériaux contenant des électrons non appariés. Le fondement de la RPE repose sur le phénomène de résonance magnétique. Les électrons non appariés dans une molécule (ou un matériau) possèdent un moment magnétique à cause de leur spin, qui est une propriété quantique intrinsèque. Lorsqu'une molécule ou un matériau avec des électrons non appariés est placé dans un champ magnétique externe, ces spins s'alignent de manière parallèle ou antiparallèle par rapport au champ. Chaque orientation correspond à un niveau d'énergie différent. En appliquant une onde électromagnétique de la bonne fréquence, il est possible d'induire des transitions entre ces niveaux d'énergie de spin. La fréquence à laquelle ces transitions se produisent dépend de la force du champ magnétique et des propriétés magnétiques de l'électron, ce qui permet de tirer des informations sur l'environnement chimique de l'électron.

Cette méthode est particulièrement pertinente pour l'analyse des matériaux carbonés, où elle permet d'explorer les propriétés électroniques et la structure des défauts. Les matériaux carbonés, tels que certains graphites, le carbone amorphe, et les CNTs, présentent souvent des centres paramagnétiques qui sont cruciaux pour comprendre leur comportement électrique et magnétique.

Le SQUID, représente une technologie de pointe dans la mesure des propriétés magnétiques extrêmement faibles. Grâce à sa grande sensibilité, le SQUID joue un rôle crucial dans la recherche en matériaux, particulièrement pour les études sur les matériaux carbonés tels que les graphènes, les CNTs ou les fullerènes.

Dans le domaine des matériaux carbonés, le SQUID permet de détecter de minuscules changements magnétiques induits par des modifications structurelles, des défauts, ou même la présence d'impuretés. Cette sensibilité élevée est indispensable pour comprendre les interactions magnétiques subtiles qui influencent les propriétés physiques globales des matériaux. En outre, le SQUID peut être utilisé pour étudier les transitions magnétiques, telles que les transitions de phase magnétique, et pour caractériser les propriétés magnétiques en fonction de la température et du champ magnétique.

IV.1.3 Le magnétisme dans les matériaux carbonés

Le magnétisme dans les structures de carbone pur, qu'il soit paramagnétique ou ferromagnétique, a suscité un vif intérêt tant sur le plan expérimental que théorique [97]. Les recherches dans ce domaine sont motivées par la quête de nouveaux aimants légers non métalliques, dont le point de Curie dépasse légèrement 298 K, et par le désir de comprendre l'origine d'un magnétisme dans des systèmes traditionnellement considérés comme diamagnétiques. Habituellement, un signal diamagnétique est mesuré dans des structures à base de carbone relativement ordonnées, le graphite orienté étant le meilleur exemple avec une grande susceptibilité diamagnétique. Ce fort diamagnétisme découle des électrons "à déplacement rapide" ayant une petite masse effective. Dans un modèle de liaison forte, cette petite masse effective résulte en un grand recouvrement des liaisons π des atomes de carbone voisins dans une seule couche. En l'absence de défauts, tous les électrons délocalisés sont appariés, formant un réseau de liaisons π , comme mentionné précédemment, se traduisant par une valeur constante de la susceptibilité magnétique en fonction de la température à basse température (Figure 14) [98].

Cependant, la présence de défauts dans certaines régions peut induire la localisation d'un des électrons, créant un excès de spins dans cette région. Ces défauts possèdent des moments magnétiques locaux susceptibles de créer des bandes électroniques dégénérées, ce qui pourrait mener à l'émergence d'un ordre magnétique. La nature exacte de ces défauts est encore débattue : il pourrait s'agir de radicaux libres sigma, d'états de bord, ou encore de sites de type carbène. Les études théoriques utilisant la DFT sur le couplage des spins autour d'une lacune dans le graphène révèlent que l'état triplet est légèrement plus stable que l'état singulet [83,99]. Quant aux bords, la stabilité de l'état fondamental dépend de leur configuration : zigzag-triplet ou armchair-singulet. Seules les structures avec un état fondamental triplet contribuent à la susceptibilité magnétique du matériau [19]. De plus, des impuretés non magnétiques telles que l'hydrogène, l'azote ou l'oxygène peuvent aussi contribuer à l'apparition du magnétisme. Ce phénomène peut résulter d'une altération de l'environnement chimique des atomes de carbone.

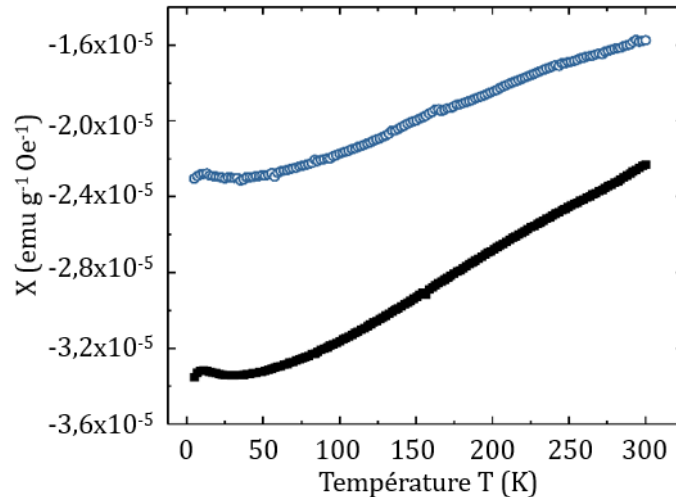


Figure 14: Susceptibilité magnétique de deux graphites ordonnés en fonction de la température [98].

L'explication du comportement magnétique parfois observé dans ces matériaux réside dans la présence de défauts au sein de leur réseau cristallin, comme des atomes de carbone sous-coordonnés (lacunes [100], atomes interstitiels [101], bords [102], liaisons pendantes [103], etc.) ou encore dans le dopage avec de l'oxygène. Ces phénomènes magnétiques ont été documenté pour une gamme variée de matériaux carbonés, notamment les fullerènes polymérisés [104], les CNTs [105], le graphite [106], les nanodiamants [107] et également dans les oxydes de graphène [108].

Cependant, toutes les études ne concordent pas sur le sujet. Des calculs théoriques indiquent que sur des CNTs à paroi simple, l'O₂ s'adsorbe avec une énergie de liaison d'environ 0,25 eV et que les molécules d'oxygène adsorbées restent dans l'état triplet, ce qui influencerait les propriétés magnétiques de ces nanotubes [109]. Mais d'un autre côté, une analyse par DFT de graphène dopé avec divers éléments montre que le graphène dopé à l'oxygène, malgré la rupture de liaisons sp², ne possède aucun moment magnétique induit par cet oxygène, contrairement au dopage par le bore ou l'azote [110]. Une autre étude indique que du ferromagnétisme est observé sur de l'oxyde de graphite [111], et du ferromagnétisme a aussi été démontré et étudié théoriquement sur des CNTs. A. Friedman et coll. l'ont prouvé sur des CNTs à paroi multiple en introduisant de l'hydrogène, formant ainsi des complexes hydrogènes et un magnétisme adatomique. Ce ferromagnétisme observé n'est détecté que dans les matériaux recuits à des températures supérieures à 873 K, et il a été observé que ce magnétisme augmente avec l'épaisseur des parois, ce qui suggère que l'hydrogène est incorporé tout au long de ces parois [105]. M. Wang et M. Li trouvent également que l'oxyde de graphène est ferromagnétique ; ce graphène étudié par DFT est constitué de paires époxy sur diverses positions en bordure zigzag. Cependant, d'un point de vue expérimental, Z. Li et coll. déterminent que l'oxyde de graphène est en réalité paramagnétique [112]. La différence réside dans le fait que le graphène étudié dans cette dernière étude provient de graphite naturel et possède donc beaucoup de défauts.

Il est intéressant de noter que la susceptibilité magnétique change fortement d'un matériau carboné à l'autre et d'une morphologie à l'autre. Ainsi, en réduisant la taille des plans de graphène et donc en augmentant la surface des bords, une étude démontre une augmentation du caractère paramagnétique du graphène [113]. De plus, si on passe du noir de carbone à des CNTs en passant par du graphite, le résultat ne sera pas le même non plus (Figure 15) [114]. Ainsi on observe un faible diamagnétisme du diamant dû à sa structure sp^3 , un faible paramagnétisme à très basse température pour le noir de carbone qui est un matériau amorphe, alors que le cas des CNTs est plus complexe du fait de leur géométrie cylindrique, de la presque absence de bords et de la délocalisation des électrons le long de l'axe du tube.

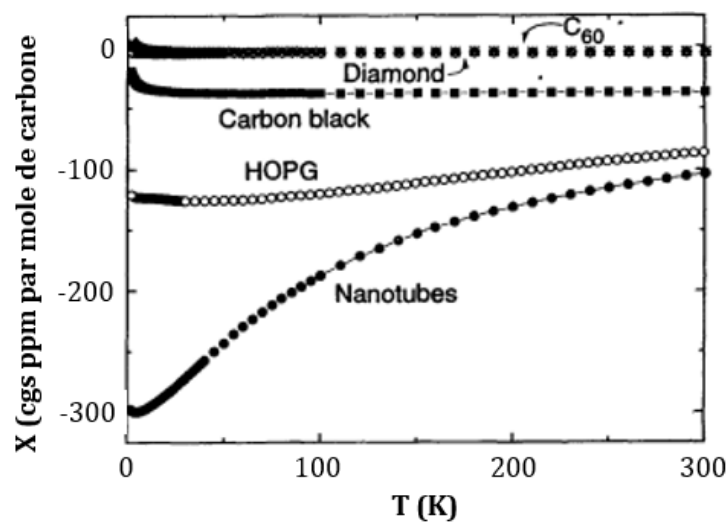


Figure 15: Susceptibilités magnétique en fonction de la température de différents allotropes de carbone [114].

Il est cependant crucial de noter que de nombreux CNTs sont préparés par CVD en utilisant des catalyseurs à base de fer, de nickel ou de cobalt, qui constituent des impuretés magnétiques. Bien que des traitements acides soient disponibles et utilisés pour éliminer la majeure partie de ces impuretés, il est malheureusement impossible de les éliminer entièrement par cette méthode, comme l'ont démontré plusieurs études [105]. Un recuit à très haute température permet cependant d'éliminer ces particules métalliques indésirables afin d'étudier les propriétés intrinsèques des matériaux. K. Lipert et coll. ont obtenu des CNTs exempts d'impuretés magnétiques après un recuit à 2773 K, où le signal obtenu du champ magnétique en fonction de la magnétisation est linéaire, démontrant ainsi la caractéristique diamagnétique de ces matériaux [115].

Avec toutes les études effectuées et les résultats obtenus, il est donc clair que des études purement théoriques ne sont pas suffisantes pour prédire le caractère magnétique des matériaux carbonés. De plus, selon la structure et la composition exacte des matériaux, il est très difficile de prédire leur comportement magnétique. Il y a donc un besoin d'études plus complètes et détaillées sur les propriétés magnétiques des matériaux carbonés.

IV.2 Réactivité chimique des matériaux carbonés

IV.2.1 Réactivité intrinsèque (sans métaux)

Lorsque l'on aborde le sujet de la catalyse, les métaux de transition viennent immédiatement à l'esprit en tant qu'espèces moléculaires ou particules métalliques [116–118]. Certains de ces métaux sont rares, coûteux et parfois toxiques, ce qui rend la recherche d'alternatives indispensable. Ces dernières années, des études ont montré qu'il était possible de catalyser des réactions en se passant de ces métaux de transition [119,120]. La carbocatalyse constitue un exemple significatif de cette tendance visant à trouver des alternatives aux métaux [121–123].

La carbocatalyse se réfère à des réactions chimiques dans lesquelles le catalyseur utilisé est principalement constitué de carbone. Les matériaux carbonés sont déjà bien connus en catalyse. Avec les progrès de la recherche, la synthèse de nanomatériaux carbonés s'est considérablement améliorée, offrant la possibilité de créer des matériaux de plus en plus sophistiqués avec de vastes surfaces spécifiques. Cela a notamment permis leur utilisation en tant que supports pour des métaux de transition, qui agissent comme centres actifs [124,125]. Dans ce type de catalyseurs, le matériau carboné sert à disperser le métal sur une grande surface spécifique et, dans certains cas optimaux, à adsorber les réactifs pour les faire réagir avec les centres actifs. Cependant, lorsqu'il est question de catalyseurs en carbocatalyse, l'objectif est d'incorporer des centres actifs dans la structure carbonée par le biais de différents traitements, s'affranchissant ainsi des métaux de transition.

Les premières recherches sur ce sujet remontent à 1855, lorsque J. Stenhouse observa que le charbon actif était capable d'oxyder un mélange de gaz organique provenant de biomasse en décomposition [126]. Par la suite, de nombreux chercheurs ont commencé à étudier le potentiel catalytique des charbons actifs [127,128]. Malgré des résultats prometteurs, la carbocatalyse n'a pas suscité autant d'attention à l'époque qu'elle le fait aujourd'hui. Un grand nombre de réactions différentes ont aujourd'hui été étudiées, englobant des processus tels que l'oxydation, la réduction et les couplages C-C [129].

En 2007, Zhang et coll. ont minutieusement étudié l'influence des paramètres géométriques de différents matériaux carbonés tels que des nanodiamants et des CNTs pour la déshydrogénation oxydante (ODH) de l'éthylbenzène. Ces nanocarbones conservent leur structure intacte même après de longs temps réactionnels et les sites actifs de surface sont stables. Le chemin réactionnel est le même pour les deux matériaux malgré leur différence structurale (carbones sp^2 et sp^3) montrant que le système d'électrons π n'est pas essentiel en catalyse [130]. Par la suite, il a été démontré que des CNTs modifiés avec des groupements fonctionnels oxygénés en surface étaient plus actifs pour l'ODH du n-butane. Les groupes carbonyles (C=O) de surface jouent un rôle clé dans l'activation des liaisons C-H du butane, facilitant la formation d'alcènes [131]. Cette même étude explique également que cet effet est accru avec l'ajout de phosphore. Cet ajout minimise la dégradation des hydrocarbures en CO_2 en inhibant la formation de sites électrophiles oxygénés. Le phosphore réagit avec les défauts présents dans les CNTs, réduisant le nombre de sites actifs susceptibles de produire des réactions secondaires. Il

favorise également la formation de groupes carbonyle, ces groupements fonctionnels sont plus efficaces pour activer les liaisons C-H [131].

Plus tard, Bielawski et coll. ont signalé que l'oxyde de graphène pouvait catalyser l'oxydation de nombreux alcools et alcènes, ainsi que l'hydratation de différents alcynes en leurs aldéhydes et cétones correspondants [132].

Bien que la carbocatalyse ait connu une croissance rapide ces dernières années, les études sur la réactivité des lacunes et des bords sont principalement limitées à des modèles théoriques, et le rôle des sites carbéniques demeure mal compris [84,129,133]. Une meilleure compréhension des sites actifs responsables de l'activité catalytique est donc nécessaire pour le développement de ce domaine ainsi que pour l'amélioration de ces catalyseurs.

De nombreux types de matériaux carbonés synthétique présentent des défauts structuraux. Cependant, la non-stœchiométrie des matériaux carbonés rend difficile la détermination des types de défauts qui dictent l'activité catalytique.

Pour les matériaux graphitiques, plusieurs sites actifs sont envisageables, comme illustré dans la Figure 16 et décrit dans la première partie.

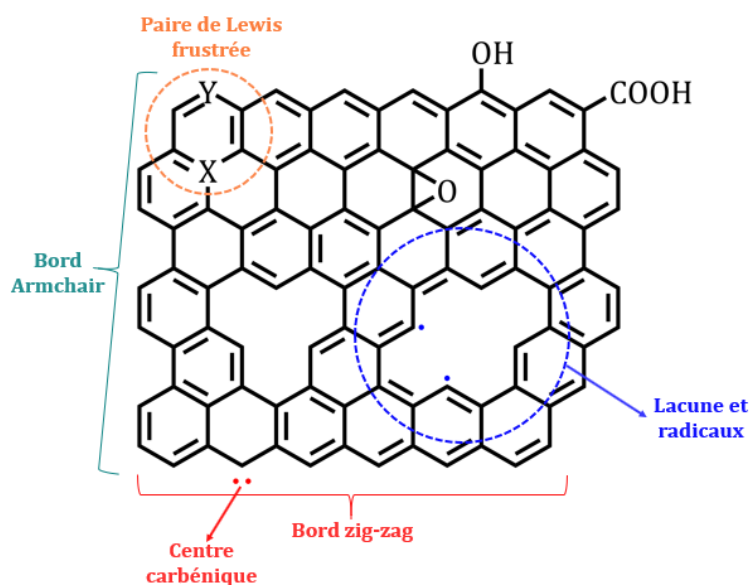


Figure 16: Sites actifs possibles à la surface des matériaux carbonés.

On peut discerner les lacunes, les bords (radicaux, carbènes) mais aussi les groupements fonctionnels oxygénés, sulfurés ou tout autre hétéroatomes [133,134]. Les défauts associés aux lacunes et aux bords améliorent la réactivité chimique et ne sont pas simplement des hypothèses théoriques [135,136]. Les bords en zigzag sont mis en évidence comme des sites actifs clés dans les réactions catalytiques lorsqu'ils sont associés à des groupements carbonyles, notamment dans les réactions de couplage déshydrogénant, l'électroréduction de l'oxygène (ORR) et les réactions radicalaires [137].

Ces bords sont particulièrement réactifs en raison de leur configuration électronique unique, qui favorise la formation de radicaux libres. Les bords zig-zag possèdent une aromaticité diminuée comparée aux bords armchair, résultant en la localisation d'électrons π [137]. Ces sites combinent la réactivité inhérente des bords en zigzag avec les propriétés électrophiles des groupes C=O, ce qui facilite les processus catalytiques, notamment les réactions radicalaires. Les groupes C=O sur les bords en zigzag améliorent l'activation des substrats et stabilisent les intermédiaires réactionnels (Figure 17) [133,134,138].

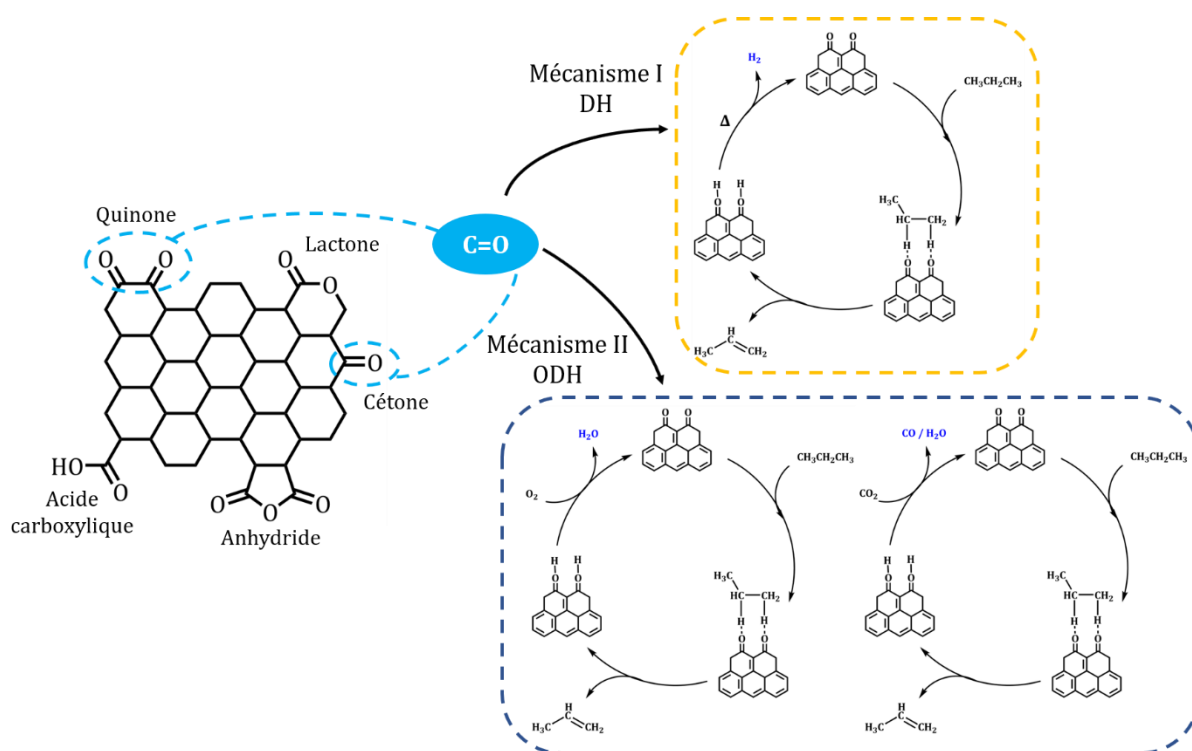


Figure 17 : Schémas des sites actifs et mécanismes des matériaux carbonés dans les réactions de déshydrogénation et déshydrogénation oxydante [134].

Les matériaux carbonés peuvent comporter de nombreux radicaux libres capables d'activer certaines molécules et de catalyser ainsi des réactions chimiques [137]. H. Nishihara et coll. ont démontré en utilisant des techniques tel que la TPD et la spectroscopie de susceptibilité magnétique en corrélation avec des études théoriques, que ces électrons sont localisés majoritairement en bordure zigzag. Ils ont également montré que l'activité catalytique est proportionnelle à la concentration de ces radicaux.

Les sites carbéniques sont aussi des candidats à la réactivité. Différents modèles suggèrent un même ordre de décroissance de la réactivité : SV > bord en zigzag > bord en armchair [139]. Alors que les carbènes organiques sont connus pour leur instabilité, la stabilité des triplets de bords en zigzag augmente avec la taille du feuillet de graphène, grâce à l'effet de résonance des électrons [21]. Ananikov et coll. ont étudié la transformation de l'acétylène en benzène à travers une réaction de cyclotrimérisation, en utilisant des flocons de graphène comme catalyseurs. Les sites actifs proposés sont des

carbènes en bordure zigzag, principalement dans un état triplet comme le suggèrent les oscillations de densité de spins observées [140].

Les carbènes sont parmi les sites les plus basiques et nucléophiles en chimie organique, et sont également connus pour interagir fortement avec des centres métalliques [38]. Les propriétés électroniques particulières des carbones modifiés peuvent stabiliser les carbènes par des hétéroatomes, en les incorporant dans la structure régulière du réseau. Les carbènes hétérocycliques (N-hétérocycliques carbènes, NHCs) sont utilisés depuis longtemps comme catalyseurs dans les processus enzymatiques [141], en particulier ceux dérivés de thiazolium, car ils facilitent la conversion du pyruvate en acétyl-coenzyme A, un processus biologique important [142].

Malgré le nombre d'études effectuées sur les défauts et la réactivité des matériaux carbonés en catalyse, des études plus poussées sont nécessaires afin de mieux comprendre les phénomènes autour de ces défauts et sites actifs et ainsi optimiser et améliorer l'efficacité ces matériaux [134].

IV.2.2 Réactivité extrinsèque (avec métaux, cas des SAC)

Dans la majorité des procédés catalytiques, la phase active est souvent constituée de métaux nobles, qui sont à la fois coûteux et souvent considérés comme des éléments critiques. Une approche logique pour limiter leur utilisation consiste à optimiser leur dispersion sur le support. Les SACs offrent la possibilité d'atteindre une dispersion maximale des métaux. Un SAC se compose exclusivement d'atomes métalliques isolés sur un support [143]. Des applications polyvalentes de ces catalyseurs ont déjà été reportés dans divers domaines, tels que la synthèse organique, la dépollution, la conversion de l'énergie et la biomédecine [144]. Dans le cas de ces catalyseurs, un environnement ad hoc qui prévient la migration des atomes individuels en surface contribue à leur stabilité. Par conséquent, une coordination multiple se produit généralement avec une liaison covalente forte entre l'atome métallique unique et le support, ce qui donne des catalyseurs très robustes [145,146], adaptés à une utilisation dans des procédés industriels [147]. L'absence d'effets d'ensemble dans les SACs et le transfert de charge vers ou depuis le support ont un impact significatif sur l'adsorption et induisent une réactivité différente par rapport aux particules ou aux clusters métalliques. Ainsi, les SACs peuvent présenter une réactivité et une sélectivité élevées pour certaines réactions, à condition que leurs propriétés électroniques soient ajustées de manière adéquate [148]. Il est donc obligatoire de sonder et de régler l'environnement de coordination dans les SACs pour obtenir des performances catalytiques élevées en termes d'activité, de sélectivité et de stabilité. Les détails sur la symétrie, l'état d'oxydation, la coordination locale et les propriétés structurelles et électroniques de l'atome métallique unique sont généralement obtenues en combinant différentes techniques analytiques, telles que la microscopie électronique à transmission à balayage en champ sombre annulaire à angle élevé corrigé par aberration (AC HAADF-STEM), la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS), la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) et la spectroscopie

infrarouge à transformée de Fourier par réflectance diffuse (DRIFTS), couplées à des études computationnelles [149].

La gamme des matériaux de support pour les SAC s'est étendue des (hydr)oxydes métalliques/nitrures/carbures/sulfures aux métaux et aux matériaux carbonés [150]. Parmi les différents types de supports utilisés pour les SACs, les supports carbonés ont reçu beaucoup d'attention car la structure du (nano)matériau carboné ainsi que sa chimie de surface, bien que parfois complexe, peuvent être réglées et exploitées pour la stabilisation et la réactivité de ces SAC [151], ce qui permet des applications en thermo, photocatalyse et électrocatalyse [152]. La compréhension précise des modes d'ancrage des SACs sur les matériaux carbonés et éventuellement leur ingénierie sont des aspects essentiels pour l'obtention de nouvelles propriétés catalytiques. En général, les matériaux carbonés utilisés en catalyse présentent une forte teneur en carbone avec une hybridation sp^2 (structure graphitique). Ces surfaces présentent différents types de défauts capables de stabiliser des atomes métalliques uniques. La chimie de surface des matériaux de carbone de type sp^2 est principalement dictée par : (i) les atomes de carbone basaux et de bord et (ii) les défauts ponctuels tels que les lacunes structurelles de carbone ou les cycles non aromatiques [153]. Ces imperfections et défauts sur les bords des couches de graphène sont les sites les plus actifs en raison des fortes densités d'électrons non appariés. Comme ces matériaux carbonés sont généralement produits à partir d'hydrocarbures, les liaisons pendantes sur les bords des couches de carbone sont principalement saturées par des atomes d'hydrogène. De nombreuses études de modélisation ont montré que les atomes métalliques isolés peuvent être stabilisés par des lacunes ou des bords [154,155], y compris des bords terminés par des hydrogènes où les atomes d'hydrogènes peuvent se désorber pour permettre aux atomes métalliques adsorbés de trouver des positions stables [156]. En outre, les OFGS sont les fonctionnalités les plus courantes présentes à la surface du carbone et l'oxydation de la surface du carbone est la forme la plus répandue de modifications de la surface du carbone [157–159]. Les atomes d'oxygène sont liés aux défauts et forment divers OFGS de surface (acides carboxyliques, anhydrides, lactones, phénols, carbonyles, éthers), ce qui nécessite la combinaison de plusieurs techniques d'analyse pour obtenir une évaluation qualitative et quantitative significative des différentes espèces de surface [160]. Ces OFGS ont été identifiés comme des sites potentiels pour la stabilisation d'espèces métalliques [154,161], y compris d'atomes métalliques isolés [162]. Par ailleurs, le dopage d'hétéroatomes de substitution dans divers matériaux de carbone a également attiré l'attention comme étant l'une des techniques possibles pour améliorer les propriétés électroniques et chimiques de ces matériaux carbonés [163]. Parmi eux, l'azote est particulièrement intéressant en raison de sa polyvalence chimique et du dopage induit produit par une seule substitution N/C [164]. Outre les matériaux carbonés dopés à l'azote [165,166], le nitrure de carbone graphitique [167] apparaît également comme un support unique pour la préparation de SAC en raison de la présence de macro-hétérocycles riches en azote dans le réseau, qui peuvent ancrer fermement des atomes métalliques [168]. Ces matériaux contenant de l'azote offrent un contrôle relativement

précis de la sphère de coordination des atomes isolés. Enfin, bien que la surface basale graphitique sans défaut ne soit pas capable de stabiliser des atomes de métal [154], l'intercalation d'atomes de métaux de transition uniques dans le graphite a été rapportée il y a de nombreuses années [169,170]. Dans ces structures, les atomes de métal forment des complexes de type π , où le support de carbone agit comme un ligand aromatique polydenté.

De manière surprenante, bien que : (a) les sites les plus courants pour la stabilisation d'atomes métalliques uniques sur des matériaux carbonés communs proviennent de défauts intrinsèques et contenant de l'oxygène, et (b) les catalyseurs commerciaux sur carbone contiennent des atomes métalliques isolés supportés, [171] actuellement les métaux avec une coordination de type porphyrine $M-N_4$ constituent l'essentiel des exemples de SACs sur des surfaces de carbone. Jusqu'à présent, peu de travaux ont été consacrés à la compréhension des états électroniques locaux et de l'environnement de coordination d'atomes métalliques uniques sur des matériaux carbonés contenant des défauts intrinsèques et des défauts contenant de l'oxygène [172–174]. Il convient de noter que dans certains de ces travaux, la présence éventuelle d'OFGs n'est pas prise en compte et que la coordination d'atomes isolés est limitée à un environnement $M-C_n$ (atomes isolés dans une monolacune [175,176] ou sur les bords [177]). De plus, certains travaux sont généralement réalisés avec des supports modèles contenant principalement un type de défauts de stabilisation. Ainsi, pour un catalyseur Co_{SA}/G (G = graphène exposé à l'ozone pour produire des groupes fonctionnels époxy uniformes), une structure $Co_{SA}-O_2C_4$ a été proposée sur la base de calculs DFT en combinaison avec de l'EXAFS, dans laquelle les atomes de Co sont liés à deux atomes d'oxygène interfaciaux et quatre atomes de carbone [172]. De même, Lu et ses collaborateurs n'ont pris en compte que la présence de groupes phénoliques (sur la base d'une analyse XPS) dans leurs études sur des SACs de palladium sur le graphène [176,178]. Amal et al. ont étudié l'environnement direct d'atomes uniques de platine ancrés sur les bords du graphène verticalement aligné riche en bords et décoré de quelques OFGs du même type [173]. Ils ont trouvé une structure de platine optimisée avec un nombre de coordination de 4 en ancrant le platine à deux atomes d'oxygène dans la couche supérieure de graphène et à deux atomes de carbone dans la couche inférieure. De toute évidence, ces études ne tiennent pas compte de la chimie de surface riche et complexe des matériaux carbonés contenant de l'oxygène et des défauts intrinsèques.

Que cela soit pour les matériaux carbonés seuls ou utilisés en tant que support, un besoin d'étude plus complet, tenant compte d'un maximum de paramètres est nécessaire afin de mieux discerner et comprendre leur comportement en catalyse.

Dans ce manuscrit de thèse, nous proposons un étude approfondie comparative de différents matériaux carbonés, sur le plan structural, électronique et catalytique, que cela soit leurs propriétés intrinsèques ou leur rôle dans la stabilisation d'atomes isolés métalliques.

V- Références bibliographiques

- [1] Bianco A, Chen Y, Frackowiak E, Holzinger M, Koratkar N, Meunier V, Mikhailovsky S, Strano M, Tascon J M D and Terrones M 2020 Carbon science perspective in 2020: Current research and future challenges *Carbon* **161** 373–91
- [2] Xu T, Yin K, Xie X, He L, Wang B and Sun L 2012 Size-Dependent Evolution of Graphene Nanopores Under Thermal Excitation *Small* **8** 3422–6
- [3] Bagri A, Mattevi C, Acik M, Chabal Y J, Chhowalla M and Shenoy V B 2010 Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide *Nat. Chem.* **2** 581–7
- [4] Wu Q, Yan X, Jia Y and Yao X 2021 Defective carbon-based materials: controllable synthesis and electrochemical applications *EnergyChem* **3** 100059
- [5] Xu T and Sun L 2018 5 - Structural defects in graphene *Defects in Advanced Electronic Materials and Novel Low Dimensional Structures* Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials ed J Stehr, I Buyanova and W Chen (Woodhead Publishing) pp 137–60
- [6] Zhao Z, Chen H, Zhang W, Yi S, Chen H, Su Z, Niu B, Zhang Y and Long D 2023 Defect engineering in carbon materials for electrochemical energy storage and catalytic conversion *Mater. Adv.* **4** 835–67
- [7] Yun Y S, Park K-Y, Lee B, Cho S Y, Park Y-U, Hong S J, Kim B H, Gwon H, Kim H, Lee S, Park Y W, Jin H-J and Kang K 2015 Sodium-Ion Storage in Pyroprotein-Based Carbon Nanoplates *Adv. Mater. Deerfield Beach Fla* **27** 6914–21
- [8] Hawelek L, Wrzalik W, Brodka A, Dore J C, Hannon A C, Iijima S, Yudasaka M, Ohba T, Kaneko K and Burian A 2011 A pulsed neutron diffraction study of the topological defects presence in carbon nanohorns *Chem. Phys. Lett.* **502** 87–91
- [9] Lee G-D, Wang C Z, Yoon E, Hwang N-M, Kim D-Y and Ho K M 2005 Diffusion, Coalescence, and Reconstruction of Vacancy Defects in Graphene Layers *Phys. Rev. Lett.* **95** 205501
- [10] Yi M and Shen Z 2015 A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene *J. Mater. Chem. A* **3** 11700–15
- [11] Zhu J, Huang Y, Mei W, Zhao C, Zhang C, Zhang J, Amiin I S and Mu S 2019 Effects of Intrinsic Pentagon Defects on Electrochemical Reactivity of Carbon Nanomaterials *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 3859–64
- [12] Ma J, Alfè D, Michaelides A and Wang E 2009 Stone-Wales defects in graphene and other planar sp^2 -bonded materials *Phys. Rev. B* **80** 033407
- [13] Li L, Reich S and Robertson J 2005 Defect energies of graphite: Density-functional calculations *Phys. Rev. B* **72** 184109
- [14] Chen L, Hu H, Ouyang Yu, Pan H Z, Sun Y Y and Liu F 2011 Atomic chemisorption on graphene with Stone–Thrower–Wales defects *Carbon* **49** 3356–61
- [15] Katsnelson M 2008 Chemical Functionalization of Graphene with Defects *Nano Lett.*
- [16] Lahiri J, Lin Y, Bozkurt P, Oleynik I I and Batzill M 2010 An extended defect in graphene as a metallic wire *Nat. Nanotechnol.* **5** 326–9
- [17] Bhatt M D, Kim H and Kim G 2022 Various defects in graphene: a review *RSC Adv.* **12** 21520–47
- [18] Tan J, Tian N, Li Z, Li J, Yao X, Vakili M, Lu Y and Zhang T 2021 Intrinsic defect engineering in graphitic carbon nitride for photocatalytic environmental purification: A review to fill existing knowledge gaps *Chem. Eng. J.* **421** 127729

- [19] Ishii T, Kashihara S, Hoshikawa Y, Ozaki J, Kannari N, Takai K, Enoki T and Kyotani T 2014 A quantitative analysis of carbon edge sites and an estimation of graphene sheet size in high-temperature treated, non-porous carbons *Carbon* **80** 135–45
- [20] Peralta-Inga Z, Murray J S, Edward Grice M, Boyd S, O'Connor C J and Politzer P 2001 Computational characterization of surfaces of model graphene systems *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **549** 147–58
- [21] Radovic L R and Bockrath B 2005 On the Chemical Nature of Graphene Edges: Origin of Stability and Potential for Magnetism in Carbon Materials *J. Am. Chem. Soc.* **127** 5917–27
- [22] Tanaka K, Yamashita S, Yamabe H and Yamabe T 1987 Electronic properties of one-dimensional graphite family *Synth. Met.* **17** 143–8
- [23] Stein S E and Brown R L 1987 π -Electron properties of large condensed polyaromatic hydrocarbons *J. Am. Chem. Soc.* **109** 3721–9
- [24] Kobayashi Y, Fukui K, Enoki T and Kusakabe K 2006 Edge state on hydrogen-terminated graphite edges investigated by scanning tunneling microscopy *Phys. Rev. B* **73** 125415
- [25] Aleshyna M, Kozankiewicz B, Hadad C M, Snoonian J R and Platz M S 2000 Spectroscopic Studies of 12-Oxo-5(12H)-naphthacenyliene and 7H-Benz[de]anthracen-7-ylidene in Shpolskii Matrixes at 5 K *J. Phys. Chem. A* **104** 3391–7
- [26] Banhart F 2009 Interactions between metals and carbon nanotubes: at the interface between old and new materials *Nanoscale* **1** 201–13
- [27] Banhart F, Kotakoski J and Krasheninnikov A V 2011 Structural Defects in Graphene *ACS Nano* **5** 26–41
- [28] Jana D, Sun C-L, Chen L-C and Chen K-H 2013 Effect of chemical doping of boron and nitrogen on the electronic, optical, and electrochemical properties of carbon nanotubes *Prog. Mater. Sci.* **58** 565–635
- [29] Skorupska M, Ilnicka A and Lukaszewicz J P 2022 Successful Manufacturing Protocols of N-Rich Carbon Electrodes Ensuring High ORR Activity: A Review *Processes* **10** 643
- [30] Ghosh S, Barg S, Jeong S M and Ostrikov K (Ken) 2020 Heteroatom-Doped and Oxygen-Functionalized Nanocarbons for High-Performance Supercapacitors *Adv. Energy Mater.* **10** 2001239
- [31] Wang Y, Tang Z, Shen S and Yang J 2022 The influence of heteroatom doping on the performance of carbon-based electrocatalysts for oxygen evolution reactions *New Carbon Mater.* **37** 321–36
- [32] Felner I, Wolf O and Millo O 2013 Superconductivity in Sulfur-Doped Amorphous Carbon Films *J. Supercond. Nov. Magn.* **26** 511–4
- [33] da Silva R R, Torres J H S and Kopelevich Y 2001 Indication of Superconductivity at 35 K in Graphite-Sulfur Composites *Phys. Rev. Lett.* **87** 147001
- [34] Gao K, Wang B, Tao L, Cunniff B V, Zhang Z, Wang S, Ruoff R S and Qu L 2019 Efficient Metal-Free Electrocatalysts from N-Doped Carbon Nanomaterials: Mono-Doping and Co-Doping *Adv. Mater.* **31** 1805121
- [35] Zhang W and Zheng W 2016 Single Atom Excels as the Smallest Functional Material *Adv. Funct. Mater.* **26** 2988–93
- [36] Liu L and Corma A 2018 Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles *Chem. Rev.* **118** 4981–5079
- [37] Wang H, Wang Q, Cheng Y, Li K, Yao Y, Zhang Q, Dong C, Wang P, Schwingenschlöggl U, Yang W and Zhang X X 2012 Doping Monolayer Graphene with Single Atom Substitutions *Nano Lett.* **12** 141–4

- [38] Li T C and Lu S-P 2008 Quantum conductance of graphene nanoribbons with edge defects *Phys. Rev. B* **77** 085408
- [39] Gorjizadeh N, Farajian A A and Kawazoe Y 2008 The effects of defects on the conductance of graphene nanoribbons *Nanotechnology* **20** 015201
- [40] Deretzis I, Fiori G, Iannaccone G and La Magna A 2010 Effects due to backscattering and pseudogap features in graphene nanoribbons with single vacancies *Phys. Rev. B* **81** 085427
- [41] Wehling T O, Yuan S, Lichtenstein A I, Geim A K and Katsnelson M I 2010 Resonant Scattering by Realistic Impurities in Graphene *Phys. Rev. Lett.* **105** 056802
- [42] Appelhans D J, Carr L D and Lusk M T 2010 Embedded ribbons of graphene allotropes: an extended defect perspective *New J. Phys.* **12** 125006
- [43] Peng X and Ahuja R 2008 Symmetry breaking induced bandgap in epitaxial graphene layers on SiC *Nano Lett.* **8** 4464–8
- [44] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S and Geim A K 2009 The electronic properties of graphene *Rev. Mod. Phys.* **81** 109–62
- [45] Cantele G, Lee Y-S, Ninno D and Marzari N 2009 Spin channels in functionalized graphene nanoribbons *Nano Lett.* **9** 3425–9
- [46] Duplock E J, Scheffler M and Lindan P J D 2004 Hallmark of Perfect Graphene *Phys. Rev. Lett.* **92** 225502
- [47] Cretu O, Krasheninnikov A V, Rodríguez-Manzo J A, Sun L, Nieminen R M and Banhart F 2010 Migration and Localization of Metal Atoms on Strained Graphene *Phys. Rev. Lett.* **105** 196102
- [48] Anon Effect of extended ball milling on graphite - Murdoch University
- [49] Li J L, Wang L J, Bai G Z and Jiang W 2006 Carbon tubes produced during high-energy ball milling process *Scr. Mater.* **54** 93–7
- [50] Francke M, Hermann H, Wenzel R, Seifert G and Wetzig K 2005 Modification of carbon nanostructures by high energy ball-milling under argon and hydrogen atmosphere *Carbon* **43** 1204–12
- [51] Ong T S and Yang H 2000 Effect of atmosphere on the mechanical milling of natural graphite *Carbon* **38** 2077–85
- [52] Ba G, Huo T, Deng Q, Li H and Hou W 2020 Mechanochemical Synthesis of Nitrogen-Deficient Mesopore-Rich Polymeric Carbon Nitride with Highly Enhanced Photocatalytic Performance *ACS Sustain. Chem. Eng.* **8** 18606–15
- [53] Dong Y, Zhang S, Du X, Hong S, Zhao S, Chen Y, Chen X and Song H 2019 Boosting the Electrical Double-Layer Capacitance of Graphene by Self-Doped Defects through Ball-Milling *Adv. Funct. Mater.* **29** 1901127
- [54] Dong Y, Lin X, Wang D, Yuan R, Zhang S, Chen X, Bulusheva L G, Okotrub A V and Song H 2020 Modulating the defects of graphene blocks by ball-milling for ultrahigh gravimetric and volumetric performance and fast sodium storage *Energy Storage Mater.* **30** 287–95
- [55] Rubio N, Fabbro C, Herrero M A, de la Hoz A, Meneghetti M, Fierro J L G, Prato M and Vázquez E 2011 Ball-Milling Modification of Single-Walled Carbon Nanotubes: Purification, Cutting, and Functionalization *Small* **7** 665–74
- [56] Chen Y, Fitz Gerald J, Chadderton L T and Chaffron L 1999 Nanoporous carbon produced by ball milling *Appl. Phys. Lett.* **74** 2782–4
- [57] Zhen-Yi F and Yu-Xian L 2003 Effective Route to Graphitic carbon Nitride from Ball-Milled Amorphous carbon in NH₃ Atmosphere Under Annealing *Chin. Phys. Lett.* **20** 1554

- [58] Chua C K, Sofer Z, Khezri B, Webster R D and Pumera M 2016 Ball-milled sulfur-doped graphene materials contain metallic impurities originating from ball-milling apparatus: their influence on the catalytic properties *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 17875–80
- [59] Bhalerao G M, Sinha A K, Srivastava A K, Sathe V and Amarendra G 2016 Externally limited defect generation in multiwalled carbon nanotubes upon thermal annealing, and possible mechanism *Nanotechnology* **27** 355706
- [60] Lowell C E 1967 Solid Solution of Boron in Graphite *J. Am. Ceram. Soc.* **50** 142–4
- [61] Lee Y-J and Hatori H 2002 Effects of heat treatment and B doping in cellulose-derived carbon *Chem. Phys. Lett.* **362** 326–30
- [62] Jia Y, Zhang L, Du A, Gao G, Chen J, Yan X, Brown C and Yao X 2016 Defect graphene as a trifunctional catalyst for electrochemical reactions *Aust. Inst. Innov. Mater. - Pap.* 9532–8
- [63] Guan L, Hu H, Li L, Pan Y, Zhu Y, Li Q, Guo H, Wang K, Huang Y, Zhang M, Yan Y, Li Z, Teng X, Yang J, Xiao J, Zhang Y, Wang X and Wu M 2020 Intrinsic Defect-Rich Hierarchically Porous Carbon Architectures Enabling Enhanced Capture and Catalytic Conversion of Polysulfides *ACS Nano* **14** 6222–31
- [64] Pavlenko V, Khosravi H S, Żółtowska S, Haruna A B, Zahid M, Mansurov Z, Supiyeva Z, Galal A, Ozoemena K I, Abbas Q and Jesionowski T 2022 A comprehensive review of template-assisted porous carbons: Modern preparation methods and advanced applications *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **149** 100682
- [65] Zhao D, Feng J, Huo Q, Melosh N, Fredrickson G H, Chmelka B F and Stucky G D 1998 Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores *Science* **279** 548–52
- [66] Zakhidov A A, Baughman R H, Iqbal Z, Cui C, Khayrullin I, Dantas S O, Marti J and Ralchenko V G 1998 Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths *Science* **282** 897–901
- [67] Xue Y, Liu J, Chen H, Wang R, Li D, Qu J and Dai L 2012 Nitrogen-Doped Graphene Foams as Metal-Free Counter Electrodes in High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** 12124–7
- [68] Deng Y, Liu C, Yu T, Liu F, Zhang F, Wan Y, Zhang L, Wang C, Tu B, Webley P A, Wang H and Zhao D 2007 Facile Synthesis of Hierarchically Porous Carbons from Dual Colloidal Crystal/Block Copolymer Template Approach *Chem. Mater.* **19** 3271–7
- [69] Guo R, Lv C, Xu W, Sun J, Zhu Y, Yang X, Li J, Sun J, Zhang L and Yang D 2020 Effect of Intrinsic Defects of Carbon Materials on the Sodium Storage Performance *Adv. Energy Mater.* **10** 1903652
- [70] Asasian-Kolur N, Sharifian S, Haddadi B, Jordan C and Harasek M 2024 Ordered porous carbon preparation by hard templating approach for hydrogen adsorption application *Biomass Convers. Biorefinery* **14** 18381–416
- [71] Swain N, Saravanakumar B, Kundu M, Schmidt-Mende L and Ramadoss A 2021 Recent trends in template assisted 3D porous materials for electrochemical supercapacitors *J. Mater. Chem. A* **9** 25286–324
- [72] Zeng Z, Yi L, He J, Hu Q, Liao Y, Wang Y, Luo W and Pan M 2020 Hierarchically porous carbon with pentagon defects as highly efficient catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions *J. Mater. Sci.* **55** 4780–91
- [73] Reddy M S B, Ponnamma D, Sadasivuni K K, Kumar B and Abdullah A M 2021 Carbon dioxide adsorption based on porous materials *RSC Adv.* **11** 12658–81
- [74] Krashennnikov A V and Banhart F 2007 Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams *Nat. Mater.* **6** 723–33

- [75] Rodríguez-Manzo J A and Banhart F 2009 Creation of Individual Vacancies in Carbon Nanotubes by Using an Electron Beam of 1 Å Diameter *Nano Lett.* **9** 2285–9
- [76] Rodríguez-Manzo J A, Cretu O and Banhart F 2010 Trapping of Metal Atoms in Vacancies of Carbon Nanotubes and Graphene *ACS Nano* **4** 3422–8
- [77] Bulusheva L G, Arkhipov V E, Popov K M, Sysoev V I, Makarova A A and Okotrub A V 2020 Electronic Structure of Nitrogen- and Phosphorus-Doped Graphenes Grown by Chemical Vapor Deposition Method *Materials* **13** 1173
- [78] Wang C and Xu C 2021 Effects of Surface Engineering of Copper Catalyst on the CVD Growth of Boron-Doped Graphene with a Solid Carbon and Boron Source *Coatings* **11** 523
- [79] Kondapalli V K R, He X, Khosravifar M, Khodabakhsh S, Collins B, Yarmolenko S, Paz y Puente A and Shanov V 2021 CVD Synthesis of 3D-Shaped 3D Graphene Using a 3D-Printed Nickel–PLGA Catalyst Precursor *ACS Omega* **6** 29009–21
- [80] Xu H, Ma L and Jin Z 2018 Nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterizations and energy applications *J. Energy Chem.* **27** 146–60
- [81] Anon Defect Engineering and Surface Functionalization of Nanocarbons for Metal-Free Catalysis
- [82] Liu S, Yin S, Zhang Z, Feng L, Liu Y and Zhang L 2023 Regulation of defects and nitrogen species on carbon nanotube by plasma-etching for peroxymonosulfate activation: Inducing non-radical/radical oxidation of organic contaminants *J. Hazard. Mater.* **441** 129905
- [83] Gerber I, Oubenali M, Bacsa R, Durand J, Gonçalves A, Pereira M F R, Jolibois F, Perrin L, Poteau R and Serp P 2011 Theoretical and Experimental Studies on the Carbon-Nanotube Surface Oxidation by Nitric Acid: Interplay between Functionalization and Vacancy Enlargement *Chem. – Eur. J.* **17** 11467–77
- [84] Pentsak E O, Gordeev E G and Ananikov V P 2020 Carbocatalysis: From Acetylene Trimerization to Modern Organic Synthesis. A Review *Dokl. Phys. Chem.* **493** 95–122
- [85] Kiciński W and Dyjak S 2020 Transition metal impurities in carbon-based materials: Pitfalls, artifacts and deleterious effects *Carbon* **168** 748–845
- [86] Menéndez J A, Phillips J, Xia B and Radovic L R 1996 On the Modification and Characterization of Chemical Surface Properties of Activated Carbon: In the Search of Carbons with Stable Basic Properties *Langmuir* **12** 4404–10
- [87] Chernyak S A, Ivanov A S, Strokova N E, Maslakov K I, Savilov S V and Lunin V V 2016 Mechanism of Thermal Defunctionalization of Oxidized Carbon Nanotubes *J. Phys. Chem. C* **120** 17465–74
- [88] Phillips J, Kelly D, Radovic L and Xie F 2000 Microcalorimetric study of the influence of surface chemistry on the adsorption of water by high surface area carbons *J. Phys. Chem. B* **104** 8170–6
- [89] Kolev S K, Aleksandrov H A, Atanasov V A, Popov V N and Milenov T I 2021 Surface chemistry of reduced graphene oxide: H-atom transfer reactions *Appl. Surf. Sci.* **567** 150815
- [90] Du N, Dal-Cin M M, Robertson G P and Guiver M D 2012 Decarboxylation-Induced Cross-Linking of Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs) for Membrane Gas Separation *Macromolecules* **45** 5134–9
- [91] Qiu W, Chen C-C, Xu L, Cui L, Paul D and Koros W 2011 Sub-T g Cross-Linking of a Polyimide Membrane for Enhanced CO₂ Plasticization Resistance for Natural Gas Separation *Macromolecules* **44**

- [92] Montoya Sánchez N and de Klerk A 2015 Oxidative Ring-Opening of Aromatics: Decomposition of Biphenyl Carboxylic Acids and Zinc Biphenyl Carboxylates *Energy Fuels* **29** 7910–22
- [93] Winter K and Barton D 1970 The thermal decomposition of benzoic acid *Can. J. Chem.* **48** 3797–801
- [94] Kim T Y, Baek J, Song C, Yun Y S, Park D S, Kim W, Han J W and Yi J 2015 Gas-phase dehydration of vicinal diols to epoxides: Dehydrative epoxidation over a Cs/SiO₂ catalyst *J. Catal.* **323**
- [95] De Ras K, Kusenbergh M, Thybaut J and Van Geem K 2022 Unraveling the carbene chemistry of oxymethylene ethers: Experimental investigation and kinetic modeling of the high-temperature pyrolysis of OME-2 *Proc. Combust. Inst.* **39**
- [96] Neĭman M B, Kovarskaya B M, Golubenkova L I, Strizhkova A S, Levantovskaya I I and Akutin M S 1962 The thermal degradation of some epoxy resins *J. Polym. Sci.* **56** 383–9
- [97] Esquinazi P and Höhne R 2005 Magnetism in carbon structures *J. Magn. Magn. Mater.* **290–291** 20–7
- [98] Semenenko B and Esquinazi P D 2018 Diamagnetism of Bulk Graphite Revised *Magnetochemistry* **4** 52
- [99] Ghigo G, Maranzana A, Tonachini G, Zicovich-Wilson C M and Causà M 2004 Modeling Soot and Its Functionalization under Atmospheric or Combustion Conditions by Density Functional Theory within Molecular (Polycyclic-Aromatic-Hydrocarbon-like) and Periodic Methodologies *J. Phys. Chem. B* **108** 3215–23
- [100] Andriotis A N, Menon M, Sheetz R M and Chernozatonskii L 2003 Magnetic Properties of $\{\text{C}\}_{60}$ Polymers *Phys. Rev. Lett.* **90** 026801
- [101] Yazyev O V 2008 Magnetism in Disordered Graphene and Irradiated Graphite *Phys. Rev. Lett.* **101** 037203
- [102] Lehtinen P O, Foster A S, Ayuela A, Krasheninnikov A, Nordlund K and Nieminen R M 2003 Magnetic Properties and Diffusion of Adatoms on a Graphene Sheet *Phys. Rev. Lett.* **91** 017202
- [103] Son Y-W, Cohen M L and Louie S G 2006 Half-metallic graphene nanoribbons *Nature* **444** 347–9
- [104] Kumar A, Avasthi D K, Pivin J C, Tripathi A and Singh F 2006 Ferromagnetism induced by heavy-ion irradiation in fullerene films *Phys. Rev. B* **74** 153409
- [105] Friedman A L, Chun H, Jung Y J, Heiman D, Glaser E R and Menon L 2010 Possible room-temperature ferromagnetism in hydrogenated carbon nanotubes *Phys. Rev. B* **81** 115461
- [106] Ramos M A, Barzola-Quiquia J, Esquinazi P, Muñoz-Martin A, Climent-Font A and García-Hernández M 2010 Magnetic properties of graphite irradiated with MeV ions *Phys. Rev. B* **81** 214404
- [107] Talapatra S, Ganesan P G, Kim T, Vajtai R, Huang M, Shima M, Ramanath G, Srivastava D, Deevi S C and Ajayan P M 2005 Irradiation-Induced Magnetism in Carbon Nanostructures *Phys. Rev. Lett.* **95** 097201
- [108] Wang Y, Huang Y, Song Y, Zhang X, Ma Y, Liang J and Chen Y 2009 Room-Temperature Ferromagnetism of Graphene *Nano Lett.* **9** 220–4
- [109] Jhi S-H, Louie S G and Cohen M L 2000 Electronic Properties of Oxidized Carbon Nanotubes *Phys. Rev. Lett.* **85** 1710–3
- [110] Santos R M dos, da Cunha W F, de Sousa Junior R T, Giazza W F and Ribeiro Junior L A 2020 Tuning magnetic properties of penta-graphene bilayers through doping with boron, nitrogen, and oxygen *Sci. Rep.* **10** 16748

- [111] Lee D and Seo J 2017 Magnetic frustration of graphite oxide *Sci. Rep.* **7** 44690
- [112] Zhang X, Li G, Li Q, Shaikh M S and Li Z 2021 The pure paramagnetism in graphene oxide *Results Phys.* **26** 104407
- [113] Panich A M, Shames A I, Tsindlekht M I, Osipov V Yu, Patel M, Savaram K and He H 2016 Structure and Magnetic Properties of Pristine and Fe-Doped Micro- and Nanographenes *J. Phys. Chem. C* **120** 3042–53
- [114] Ramirez A P, Haddon R C, Zhou O, Fleming R M, Zhang J, McClure S M and Smalley R E 1994 Magnetic Susceptibility of Molecular Carbon: Nanotubes and Fullerite *Science* **265** 84–6
- [115] Lipert K, Kretzschmar F, Ritschel M, Leonhardt A, Klingeler R and Büchner B 2009 Nonmagnetic carbon nanotubes *J. Appl. Phys.* **105** 063906
- [116] Chinchilla R and Nájera C 2007 The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry *Chem. Rev.* **107** 874–922
- [117] Stratakis M and Garcia H 2012 Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Beyond Aerobic Oxidative Processes *Chem. Rev.* **112** 4469–506
- [118] Jana R, Pathak T P and Sigman M S 2011 Advances in Transition Metal (Pd,Ni,Fe)-Catalyzed Cross-Coupling Reactions Using Alkyl-organometallics as Reaction Partners *Chem. Rev.* **111** 1417–92
- [119] Légaré M-A, Courtemanche M-A, Rochette É and Fontaine F-G 2015 Metal-free catalytic C-H bond activation and borylation of heteroarenes *Science* **349** 513–6
- [120] Dai L, Xue Y, Qu L, Choi H-J and Baek J-B 2015 Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction *Chem. Rev.* **115** 4823–92
- [121] Pyun J 2010 Graphene Oxide as Catalyst: Application of Carbon Materials beyond Nanotechnology *Angew. Chem. Int. Ed.* **1** 46–8
- [122] Su C and Loh K P 2013 Carbocatalysts: Graphene Oxide and Its Derivatives *Acc. Chem. Res.* **46** 2275–85
- [123] R. Dreyer D and W. Bielawski C 2011 Carbocatalysis: Heterogeneous carbons finding utility in synthetic chemistry *Chem. Sci.* **2** 1233–40
- [124] Schaetz A, Zeltner M and Stark W J 2012 Carbon Modifications and Surfaces for Catalytic Organic Transformations *ACS Catal.* **2** 1267–84
- [125] Navalon S, Dhakshinamoorthy A, Alvaro M and Garcia H 2011 Heterogeneous Fenton Catalysts Based on Activated Carbon and Related Materials *ChemSusChem* **4** 1712–30
- [126] Chambers T K, Mackworth H, Stanley, Temple R, Faber J H, Miller W, Stenhouse J, Reid H and Eckstein G F 1854 Journal of the Society of Arts, Vol. 2, no. 81 *J. Soc. Arts* **2** 491–506
- [127] Calvert F C Calvert, F. C. (1867). XXV.—Experiments on oxidation by means of charcoal *J. Chem. Soc.* 293–6
- [128] Rideal E K and Wright W M 1925 CLXXXIV.—Low temperature oxidation at charcoal surfaces. Part I. The behaviour of charcoal in the absence of promoters *J. Chem. Soc. Trans.* **127** 1347–57
- [129] Ahmad M S and Nishina Y 2020 Graphene-based carbocatalysts for carbon–carbon bond formation *Nanoscale* **12** 12210–27
- [130] Zhang J, Su D, Zhang A, Wang D, Schlögl R and Hébert C 2007 Nanocarbon as Robust Catalyst: Mechanistic Insight into Carbon-Mediated Catalysis *Angew. Chem. Int. Ed.* **V46** 7319–7323 2007
- [131] Zhang J, Liu X, Blume R, Zhang A, Schlögl R and Su D S 2008 Surface-Modified Carbon Nanotubes Catalyze Oxidative Dehydrogenation of n-Butane *Science* **322** 73–7

- [132] Dreyer D R, Jia H-P and Bielawski C W 2010 Graphene Oxide: A Convenient Carbocatalyst for Facilitating Oxidation and Hydration Reactions *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** 6813–6
- [133] Navalon S, Dhakshinamoorthy A, Alvaro M, Antonietti M and García H 2017 Active sites on graphene-based materials as metal-free catalysts *Chem. Soc. Rev.* **46** 4501–29
- [134] Xing S, Zhai S, Chen L, Yang H and Yuan Z-Y 2023 Insights into carbon-based materials for catalytic dehydrogenation of low-carbon alkanes and ethylbenzene *Front. Chem. Sci. Eng.* **17** 1623–48
- [135] S. AlSalem H, T. Al-Goul S, Ferrari A G-M, C. Brownson D A, Velarde L and K. Koehler S P 2020 Imaging the reactivity and width of graphene's boundary region *Chem. Commun.* **56** 9612–5
- [136] Denis P A and Iribarne F 2013 Comparative Study of Defect Reactivity in Graphene *J. Phys. Chem. C* **117** 19048–55
- [137] Wakabayashi K, Yoshii T and Nishihara H 2023 Quantitative study on catalysis of unpaired electrons in carbon edge sites *Carbon* **210** 118069
- [138] Guo W, Yu L, Tang L, Wan Y and Lin Y 2024 Recent Advances in Mechanistic Understanding of Metal-Free Carbon Thermocatalysis and Electrocatalysis with Model Molecules *Nano-Micro Lett.* **16** 125
- [139] Howard J D, Assary R S and Curtiss L A 2020 Insights into the Interaction of Redox Active Organic Molecules and Solvents with the Pristine and Defective Graphene Surfaces from Density Functional Theory *J. Phys. Chem. C* **124** 2799–805
- [140] Gordeev E G, Pentsak E O and Ananikov V P 2020 Carbocatalytic Acetylene Cyclotrimerization: A Key Role of Unpaired Electron Delocalization *J. Am. Chem. Soc.* **142** 3784–96
- [141] Jordan F 2003 Current mechanistic understanding of thiamin diphosphate-dependent enzymatic reactions *Nat. Prod. Rep.* **20** 184–201
- [142] Sprenger G A and Pohl M 1999 Synthetic potential of thiamin diphosphate-dependent enzymes *J. Mol. Catal. B Enzym.* **6** 145–59
- [143] Serp P and Minh D P 2022 *Supported Metal Single Atom Catalysis* (Wiley)
- [144] Zhang Q and Guan J 2022 Applications of single-atom catalysts *Nano Res.* **15** 38–70
- [145] Liu W, Chen Y, Qi H, Zhang L, Yan W, Liu X, Yang X, Miao S, Wang W, Liu C, Wang A, Li J and Zhang T 2018 A Durable Nickel Single-Atom Catalyst for Hydrogenation Reactions and Cellulose Valorization under Harsh Conditions *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 7071–5
- [146] Qi H, Yang J, Liu F, Zhang L, Yang J, Liu X, Li L, Su Y, Liu Y, Hao R, Wang A and Zhang T 2021 Highly selective and robust single-atom catalyst Ru¹/NC for reductive amination of aldehydes/ketones *Nat. Commun.* **12** 3295
- [147] Malta G, Kondrat S A, Freakley S J, Davies C J, Lu L, Dawson S, Thetford A, Gibson E K, Morgan D J, Jones W, Wells P P, Johnston P, Catlow C R A, Kiely C J and Hutchings G J 2017 Identification of single-site gold catalysis in acetylene hydrochlorination *Science* **355** 1399–403
- [148] Zhang Y, Yang J, Ge R, Zhang J, Cairney J M, Li Y, Zhu M, Li S and Li W 2022 The effect of coordination environment on the activity and selectivity of single-atom catalysts *Coord. Chem. Rev.* **461** 214493
- [149] Kottwitz M, Li Y, Wang H, Frenkel A I and Nuzzo R G 2021 Single Atom Catalysts: A Review of Characterization Methods *Chemistry-Methods* **1** 278–94
- [150] Qi K, Chhowalla M and Voiry D 2020 Single atom is not alone: Metal-support interactions in single-atom catalysis *Mater. Today* **40** 173–92

- [151] Rivera-Cárcamo C and Serp P 2018 Single Atom Catalysts on Carbon-Based Materials *ChemCatChem* **10** 5058–91
- [152] Gawande M B, Fornasiero P and Zbořil R 2020 Carbon-Based Single-Atom Catalysts for Advanced Applications *ACS Catal.* **10** 2231–59
- [153] Anon 2013 Comprehensive Inorganic Chemistry II
- [154] Gerber I C and Serp P 2020 A Theory/Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts *Chem. Rev.* **120** 1250–349
- [155] Zhuo H-Y, Zhang X, Liang J-X, Yu Q, Xiao H and Li J 2020 Theoretical Understandings of Graphene-based Metal Single-Atom Catalysts: Stability and Catalytic Performance *Chem. Rev.* **120** 12315–41
- [156] Sanz-Navarro C F, Åstrand P-O, Chen D, Rønning M, van Duin A C T, Jacob T and Goddard W A 2008 Molecular Dynamics Simulations of the Interactions between Platinum Clusters and Carbon Platelets *J. Phys. Chem. A* **112** 1392–402
- [157] Rehman A, Park M and Park S-J 2019 Current Progress on the Surface Chemical Modification of Carbonaceous Materials *Coatings* **9** 103
- [158] Anon Carbon Materials for Catalysis | Wiley *Wiley.com*
- [159] Zhou J, Yang P, Kots P A, Cohen M, Chen Y, Quinn C M, de Mello M D, Anibal Boscoboinik J, Shaw W J, Caratzoulas S, Zheng W and Vlachos D G 2023 Tuning the reactivity of carbon surfaces with oxygen-containing functional groups *Nat. Commun.* **14** 2293
- [160] Herold F, Gläsel J, Etzold B J M and Rønning M 2022 Can Temperature-Programmed Techniques Provide the Gold Standard for Carbon Surface Characterization? *Chem. Mater.* **34** 8490–516
- [161] Jiang H, Zhu L, Moon K and Wong C P 2007 The preparation of stable metal nanoparticles on carbon nanotubes whose surfaces were modified during production *Carbon* **45** 655–61
- [162] Mahmoodinia M, Åstrand P-O and Chen D 2017 Tuning the Electronic Properties of Single-Atom Pt Catalysts by Functionalization of the Carbon Support Material *J. Phys. Chem. C* **121** 20802–12
- [163] Zhang Y, Zhang J and Su D S 2014 Substitutional Doping of Carbon Nanotubes with Heteroatoms and Their Chemical Applications *ChemSusChem* **7** 1240–50
- [164] Inagaki M, Toyoda M, Soneda Y and Morishita T 2018 Nitrogen-doped carbon materials *Carbon* **132** 104–40
- [165] Shi Z, Yang W, Gu Y, Liao T and Sun Z 2020 Metal-Nitrogen-Doped Carbon Materials as Highly Efficient Catalysts: Progress and Rational Design *Adv. Sci.* **7** 2001069
- [166] Nishihara H, Hirota T, Matsuura K, Ohwada M, Hoshino N, Akutagawa T, Higuchi T, Jinnai H, Koseki Y, Kasai H, Matsuo Y, Maruyama J, Hayasaka Y, Konaka H, Yamada Y, Yamaguchi S, Kamiya K, Kamimura T, Nobukuni H and Tani F 2017 Synthesis of ordered carbonaceous frameworks from organic crystals *Nat. Commun.* **8**
- [167] Zhu J, Xiao P, Li H and Carabineiro S A C 2014 Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Properties, and Applications in Catalysis *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 16449–65
- [168] Chen Z, Vorobyeva E, Mitchell S, Fako E, López N, Collins S M, Leary R K, Midgley P A, Hauert R and Pérez-Ramírez J 2018 Single-atom heterogeneous catalysts based on distinct carbon nitride scaffolds *Natl. Sci. Rev.* **5** 642–52
- [169] Shuvayev A T, Helmer B Y, Lyubeznova T, Kraizman V L, Mirmilstein A S, Kvacheva L D, Novikov Y N and Volpin M E 1989 EXAFS study of graphite intercalation compounds with transition metals (Fe, Ni) *J. Phys.* **50** 1145–51
- [170] Shioyama H 1997 Reactions of Metal Chlorides in the Interlayer of Graphite *Tanso* **1997** 128–32

- [171] Petek U, Ruiz-Zepeda F, Bele M and Gaberšček M 2019 Nanoparticles and Single Atoms in Commercial Carbon-Supported Platinum-Group Metal Catalysts *Catalysts* **9** 134
- [172] H Y, X Z, N G, Z L, Y D, S X, R G, C C, Z C, W L, C Y, J L, S, J P, W C, C S, C Z and J L 2018 Atomic engineering of high-density isolated Co atoms on graphene with proximal-atom controlled reaction selectivity *Scopus*
- [173] Tsounis C, Subhash B, Kumar P V, Bedford N M, Zhao Y, Shenoy J, Ma Z, Zhang D, Toe C Y, Cheong S, Tilley R D, Lu X, Dai L, Han Z and Amal R 2022 Pt Single Atom Electrocatalysts at Graphene Edges for Efficient Alkaline Hydrogen Evolution *Adv. Funct. Mater.* **32** 2203067
- [174] Zhang B-W, Zheng T, Wang Y-X, Du Y, Chu S-Q, Xia Z, Amal R, Dou S-X and Dai L 2022 Highly efficient and selective electrocatalytic hydrogen peroxide production on Co-O-C active centers on graphene oxide *Commun. Chem.* **5** 1–7
- [175] Huang F, Deng Y, Chen Y, Cai X, Peng M, Jia Z, Ren P, Xiao D, Wen X, Wang N, Liu H and Ma D 2018 Atomically Dispersed Pd on Nanodiamond/Graphene Hybrid for Selective Hydrogenation of Acetylene *J. Am. Chem. Soc.* **140** 13142–6
- [176] Huang X, Yan H, Huang L, Zhang X, Lin Y, Li J, Xia Y, Ma Y, Sun Z, Wei S and Lu J 2019 Toward Understanding of the Support Effect on Pd1 Single-Atom-Catalyzed Hydrogenation Reactions *J. Phys. Chem. C* **123** 7922–30
- [177] Cheng H, Kvande I, Zhu Y-A, Hammer N, Rønning M, Walmsley J C, Li P, Qi Z, Zhou X-G and Chen D 2018 Decoding Atomic-Level Structures of the Interface between Pt Sub-nanocrystals and Nanostructured Carbon *J. Phys. Chem. C* **122** 7166–78
- [178] Yan H, Cheng H, Yi H, Lin Y, Yao T, Wang C, Li J, Wei S and Lu J 2015 Single-Atom Pd1/Graphene Catalyst Achieved by Atomic Layer Deposition: Remarkable Performance in Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene *J. Am. Chem. Soc.* **137** 10484–7

Chapitre 2 : Evaluation des surfaces prismatiques/basales de matériaux carbonés après graphitisation par adsorption de gaz, TPD et XPS²



² J. Phys. Chem. **2024**, acceptée pour publication.

I- Introduction

De nombreuses applications des carbones graphitiques, telles que celles impliquant la chimisorption de diverses espèces, la liaison avec des polymères, le transfert d'électrons ou la friction, impliquent des interactions interfaciales entre ces matériaux et leur environnement. Par conséquent, l'ingénierie de la surface ou de l'interface des matériaux carbonés est une pierre angulaire pour les applications pratiques et l'amélioration des performances [1,2]. Les carbones graphitiques possèdent essentiellement deux types de surfaces différentes : les surfaces basales et prismatiques (de bord) (S_{basale} et $S_{\text{prismatique}}$), responsables de l'anisotropie du carbone. La surface du plan basal exempte de contaminants se caractérise par sa planéité atomique et une densité de défauts relativement faible, et se compose d'atomes de carbone en monocouche arrangés en réseau hexagonal avec une hybridation sp^2 . Les faces prismatiques sont hétérogènes, chimiquement réactives, contiennent différents défauts et sont terminées par des atomes ou des groupes d'atomes passivants, tels que des groupes fonctionnels d'oxygène (OFGs). Comme les plans basaux contiennent également des défauts, tels que des lacunes de carbone, également passivés par des OFGs, nous pouvons envisager un troisième type de surface : la surface des défauts ($S_{\text{défauts}}$), et introduire la surface non-basale ($S_{\text{non-basale}} = S_{\text{prismatique}} + S_{\text{défauts}}$). Les surfaces prismatiques et basales montrent des comportements physiques [3,4] et (électro)chimiques [5–8] différents à bien des égards, ce qui rend le rapport de surface entre les deux orientations l'un des facteurs dominants dans la description des propriétés physico-chimiques du carbone.

Dans de nombreux cas, des traitements post-production peuvent être appliqués aux carbones graphitiques pour améliorer leurs performances [9,10]. Parmi eux, les traitements à haute température (HTT, au-dessus de 2273 K) sous atmosphère inerte sont couramment utilisés pour les transformer en graphite (graphitisation) ou en matériaux carbonés graphitisés (traitement thermique de graphitisation (HT)). La graphitisation par HT est nécessaire pour réparer les défauts intrinsèques et ponctuels (dislocations, frontières de grains et lacunes) et favoriser la croissance et l'ordre des grains de graphite. Il s'agit d'une méthode efficace pour la cristallisation de tous types de carbones graphitiques. En général, les carbones graphitiques sont principalement composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène (du soufre et de l'azote peuvent également être présents dans certains cas). Les OFGs et les groupes -CH aliphatiques peuvent être situés soit sur les plans basaux, décorant des lacunes, soit sur les faces prismatiques. Lors du recuit thermique, les OFGs se décomposent d'abord (libérant du CO_2 , de l'eau et du CO à des températures inférieures à 1373 K), suivis par les groupes -CH aliphatiques, qui libèrent du H_2 entre 1073 et 1873 K [11]. La disparition de ces groupes lors de la graphitisation HT modifie les surfaces des plans prismatiques et basaux des carbones graphitiques, selon différents phénomènes. Les défauts ponctuels, tels que les lacunes de carbone dans les plans basaux, ont tendance, lors du recuit thermique, à fusionner en des lacunes plus grandes et plus stables [12–14], ou à migrer vers les bords [15] et/ou entre les couches de carbone [16]. Il a été déduit de la dynamique moléculaire que les lacunes dans le graphène multicouche tendent à se concentrer en un seul trou dans une couche à

travers des migrations intra- et inter-couches [12]. Alternativement, les lacunes peuvent contribuer à la formation de liaisons inter-couches [17], ou être immédiatement réparées par un remplissage avec des atomes de carbone hautement mobiles présents à la surface [18]. La reconstruction des bords [19,20], l'évaporation locale des atomes de carbone des bords [21] et la formation de boucles (bords en nano-arches) [22–24] sont les principaux phénomènes qui altèrent la surface prismatique pendant le traitement HT. Des propriétés mécaniques et électroniques uniques ont été prédites pour ces boucles [25]. Pour les défauts intrinsèques tels que les dislocations prismatiques ou hélicoïdales, des températures très élevées (> 2273 K) sont nécessaires pour assurer leur mobilité et leur réactivité en raison de leur grande stabilité [26,27].

Différentes méthodes ont été proposées pour sonder l'étendue des surfaces basales et/ou prismatiques des carbones graphitiques. Comme les sites de bord sont généralement terminés par des OFGs et des groupes -CH aliphatiques qui se décomposent en dessous de 2073 K, l'utilisation de la désorption programmée en température à haute température (TPD-HT) devrait permettre une évaluation quantitative des bords par la mesure des gaz émis [28–30]. Cette méthode a également permis d'estimer la distribution spatiale des sites de bord en utilisant les cinétiques de désorption de H_2 [31]. Il est cependant important de noter que, contrairement à la spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS), cette technique ne sonde pas uniquement la surface du matériau carboné, et des divergences dans l'évaluation des OFGs entre ces deux techniques ont été rapportées [11]. En outre, la TPD-HT intègre également la quantité de gaz émis par les lacunes décorées sur le plan basal pour la détermination de la surface prismatique. Ces considérations devraient contribuer à une surestimation de la surface prismatique par cette technique. Malgré l'utilisation répandue de l'XPS pour caractériser les matériaux carbonés, les études visant spécifiquement à déterminer les structures de bord dans les carbones graphitiques sont rares, et se basent sur le décalage et l'élargissement des spectres C1s [32–35]. Il est également possible d'estimer l'étendue absolue et relative des surfaces prismatiques, non-basales et basales à partir des données d'adsorption de N_2 en employant une technique de déconvolution. Cette méthode repose sur un modèle pour décrire l'adsorption de N_2 sur des surfaces énergétiquement hétérogènes, représentées par une distribution continue des potentiels d'adsorption déterminée par la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) non locale [36–39]. Les plans basaux, avec une densité atomique locale plus élevée, ont un plus grand potentiel d'adsorption que la surface prismatique moins dense. Les dislocations et les défauts, tels que les OFGs polaires (groupes carboxyliques, hydroxyles ou lactones), résultent en une plus grande affinité pour l'azote adsorbé que les plans basaux, et expliquent les portions de potentiel d'adsorption plus élevées de la distribution. Cette méthode indirecte présente l'avantage de déterminer à la fois les surfaces basale et prismatique, mais peut s'avérer délicate si l'attribution du potentiel d'adsorption n'est pas précisément définie. Enfin, l'étendue relative de la surface prismatique des carbones graphitiques peut également être déterminée par voltampérométrie cyclique. La méthode est basée sur une relation quantitative entre le taux hétérogène de transfert d'électrons et la densité des défauts [40].

Dans ce chapitre, nous décrivons l'effet de la graphitisation à haute température (3073 K) sur les propriétés structurales, texturales, chimiques et magnétiques de quatre nanomatériaux en carbone graphitique présentant différents ratios de surfaces prismatiques/basales. Une attention particulière a été portée à l'évolution des surfaces prismatiques et basales, qui ont été analysées par adsorption de N₂, HT-TPD et XPS. Bien que ces trois techniques concordent pour les matériaux de départ, elles divergent dans le cas des matériaux ayant subi un recuit thermique. Ceci est notamment lié à la formation de boucles suite au traitement thermique, qui sont identifiées comme appartenant à la surface prismatique par XPS et modifient les potentiels d'adsorption de N₂. Les petites lacunes formées sur les boucles fermées et la fermeture imparfaite de certaines boucles peuvent contribuer à l'accumulation de défauts très réactifs au niveau des boucles. Le recuit thermique a également une influence prononcée sur les propriétés magnétiques de ces matériaux. De manière intéressante, nous montrons qu'une corrélation positive existe entre la densité de spin des carbones graphitiques recuits et leurs surfaces prismatiques et basales

II- Résultats et discussion

Quatre carbones graphitiques, comprenant un graphène à quelques couches (FLG, pour few layer graphene), des nanotubes de carbone (CNTs), des nanofibres de carbone (de type « arêtes de poisson », CNFs) et un matériau fibreux (FM) présentant une structure de surface très désordonnée, ont été utilisés et soumis à une graphitisation à 3073 K.

II.1 Matériaux de départ

Des micrographies TEM à haute et basse résolution des matériaux de départ sont montrées Figure 1. Le FLG commercial présente plusieurs couches de graphène, ce qui est cohérent avec sa surface spécifique relativement faible ($S_{\text{BET}} = 47 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, Table 1), ainsi qu'une contamination de surface. Les CNTs multi-parois ($S_{\text{BET}} = 180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ont un diamètre externe d'environ 15 nm et présentent des couches de graphène parallèles à l'axe du tube, ainsi que quelques arches internes (structure de type bambou). Certains débris d'oxydation résultant de l'étape de purification avec H₂SO₄ sont visibles sur leur surface. Les CNFs commerciales ($S_{\text{BET}} = 135 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) avec une structure creuse présentent une distribution bimodale de diamètres (grandes CNFs d'environ 150 nm et plus petites d'environ 30 nm), et leurs couches de graphène montrent un angle de 10-30 ° par rapport à l'axe de la fibre. La plupart des bords sont ouverts et peu de boucles fermées sont visibles. Le FM ($S_{\text{BET}} = 205 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) contient des fibres de différents diamètres (20-200 nm) avec une structure non creuse. Les couches de graphène des fibres les plus petites (Figure 1) montrent un angle de 90 ° par rapport à l'axe de la fibre avec de nombreux bords ouverts, tandis que les fibres les plus grandes présentent une surface désordonnée similaire à celle observée pour des fibres de carbone synthétisés en phase vapeur [41]. Les résultats de la caractérisation par Raman et DRX des matériaux de départ sont donnés dans le Tableau 1.

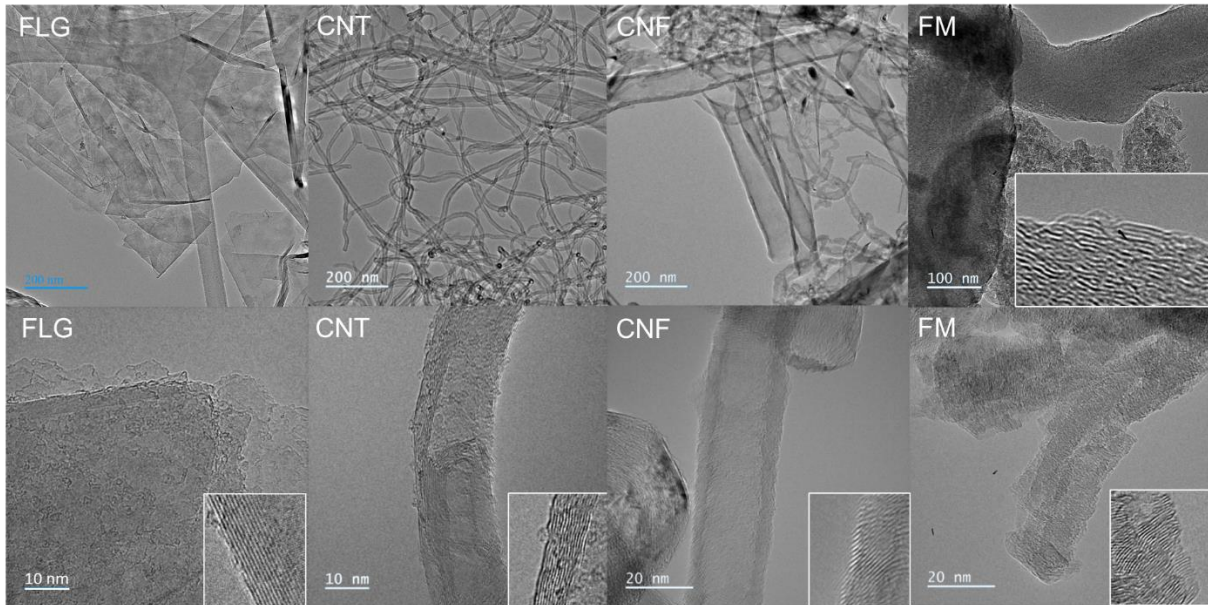


Figure 1 : Micrographes TEM des 4 matériaux graphitiques de départ (échelle = 200 et 100 nm en haut et 10 et 20 nm en bas).

Les spectres Raman sont présentés dans l'Annexe 1 et les principaux paramètres dans le Tableau 2 (incluant les FWHM des bandes D et G). Un paramètre Raman couramment calculé pour évaluer le désordre structurel dans les matériaux carbonés est le rapport entre les intensités intégrées de la bande D (I_D) à $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ (défauts de la structure graphitique) et de la bande G (I_G) à $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ (structure graphitique ordonnée). Une analyse plus approfondie fait référence aux travaux de Cançado et al. [42], permettant de distinguer les contributions des défauts ponctuels et linéaires à partir de $A_D/A_G \times E_L^4$ en fonction de la FWHM_G [42]. En utilisant l'abaque trouvé dans ces travaux, nous constatons que (voir Tableau 2) la contribution des défauts ponctuels (L_D représente la distance moyenne entre les défauts) ne contribue pas à la bande D pour le FLG ($L_D \rightarrow \infty$), L_D est égal à 5 nm pour FM et se situe autour de 12,5 nm pour CNF et CNT. Des tendances globales peuvent être obtenues dans notre cas, comme cela est généralement fait pour des comparaisons avec d'autres études à partir du rapport I_D/I_G , en supposant que les tailles caractéristiques déduites sont cohérentes à la fois avec l'approche de Cançado et al. [42] et la diffraction des rayons X. Ainsi, le FLG présente le rapport I_D/I_G le plus bas (moins de désordre structurel si la taille du cristal est supérieure à 2 nm), tandis que les CNTs et FM montrent les ratios les plus élevés, les CNFs présentant une valeur intermédiaire. La forme de la bande 2D (non montrée) est influencée par l'empilement [43] et les défauts, et fournit des tendances cohérentes avec les données de rayons X (voir tables 2 et 3).

Tableau 1 : Propriétés texturales, structurales et de surface des carbones graphitiques avant et après recuit à 3073 K.

Supports	Propriétés texturales		Raman	DRX			ATG	XPS	
	Aire de surface BET (m ² .g ⁻¹)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	I _D /I _G	d ₀₀₂ (Å)	L _{c002} (Å)	L _{a10/100} (Å)	T (K)	C (%)	O (%)
FLG	47	0,15	0,13	3,36	250	420	1110	97,8	2,2
FLG _{HT}	24	0,10	0,06	3,37	310	570	1210	99,2	0,8
CNT	180	0,68	1,30	3,43	35	60	1080	98,4	1,6
CNT _{HT}	119	0,61	0,20	3,45	55	85	1190	99,1	0,8
CNF	135	0,50	0,81	3,38	90	110	920	94,7	5,3
CNF _{HT}	88	0,29	0,49	3,37	150	170	1210	94,9	5,1
FM	205	0,39	1,22	3,42	45	50	870	92,7	7,3
FM _{HT}	55	0,24	0,81	3,40	126	180	1210	95,7	4,3

La distance interplanaire (d₀₀₂) et les dimensions des cristallites, L_c (hauteur des cristallites) et L_a (largeur des cristallites), ont été déterminées par DRX (Tableau 1). Les diffractogrammes sont montrés dans l'Annexe 2 et les principaux paramètres dans le Tableau 3.

Tableau 2 : Paramètres principaux associé aux spectres Raman ($\lambda=532$ nm) pour les 4 matériaux avant et après recuit.

Supports	FWHM _D (cm ⁻¹)	FWHM _G (cm ⁻¹)	I _D /I _G (532 nm)	L _a d'après FWHM _D (Å) [44]	L _a d'après I _D /I _G (Å) [45], corrigé avec l'énergie du laser E _L ⁴ [46]	A _D /A _G x E _L ⁴	Tendance pour l'empilement utilisant la forme 2D (FWHM _{2D} en cm ⁻¹) [43]
FLG	41,4	19,8	0,13	70	384	8	Tri-dim (42)
FLG_{HT}	59	21,8	0,06	49	833	5	Tri-dim (40)
CNT	58	66	1,30	50	38	34	Bi-dim (60)
CNT_{HT}	41	31	0,20	70	250	8	Bi-dim (28)
CNF	60	44	0,81	48	61	33	Bi-dom (42)
CNF_{HT}	57	30	0,49	51	102	27	Tri-dim (51)
FM	102	75	1,22	28	40	49	Bi-dim (60)
FM_{HT}	52	38	0,81	55	62	33	Bi-dim (52)

Valeurs extraites à partir des données Raman, E_L= 2,33eV.

Tableau 3 : Paramètres principaux associés aux diffractogrammes DRX des 4 matériaux graphitiques avant et après recuit à 3073 K.

Supports	d_{002} (Å)	L_c (Å)	$L_{a11/110}$ (Å) Insensible aux défauts	$L_{a10/100}$ (Å) Plus faible que $L_{a11/110}$ si défauts	Empilement primaire de 11/110 et 112	L_c' (Å) [47]
FLG	3,36	250	420	137	Bernal	19
FLG_{HT}	3,37	310	570	223	Bernal	25
CNT	3,43	35	60	46	Turbostratique	-
CNT_{HT}	3,45	55	85	90	Turbostratique	-
CNF	3,385	90	110	42	Paire	-
CNF_{HT}	3,37	150	170	126	Bernal	29
FM	3,42	45	50	41	Turbostratique	-
FM_{HT}	3,40	126	180	160	Paire	-

Tous les matériaux présentent une d_{002} proche de 0,340 nm, légèrement supérieure à celle du graphite (0,335 nm) ; la d_{002} la plus faible étant observée pour le FLG (0,336 nm) et les CNFs. Le FLG présente également les valeurs les plus élevées pour L_c et L_a , suivi par les CNFs. Pris ensemble, les valeurs de d_{002} , L_c et L_a indiquent l'ordre de cristallinité suivant : FLG > CNFs > FM \approx CNTs, ce qui est cohérent avec les données Raman (Figure 2).

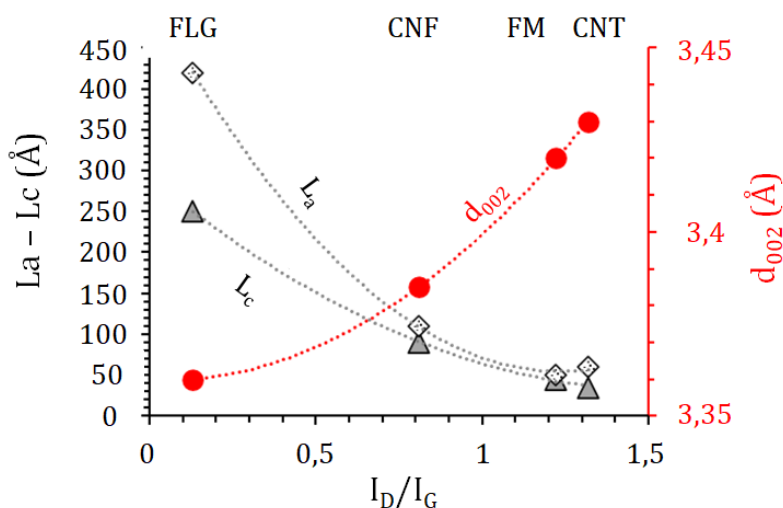


Figure 2 : Données Raman et DRX sondant l'ordre structural des 4 carbones graphitiques. (d_{002} (cercles rouges), L_a (losanges blancs), et L_c (triangles gris))

La réactivité de ces matériaux vis-à-vis de l'oxydation à l'air a également été examinée par ATG (Tableau 1). La température de décomposition des quatre matériaux suit l'ordre suivant : FLG > CNT > CNF > FM. Cet ordre est lié à l'étendue de la surface non basale de ces matériaux, qui est connue pour être la plus réactive [48].

Des analyses XPS ont été réalisées pour sonder la chimie de surface des matériaux de départ. Tout d'abord, la pureté des matériaux a été vérifiée par des balayages globaux (Annexe 3), qui ont démontré qu'aucun élément étranger n'est détecté à leur surface.

Les spectres C 1s (Figure 3) ont été ajustés en utilisant un total de 9 composantes : 4 pour les espèces de carbone graphitique/amorphe, 3 pour les espèces de carbone oxygéné et 2 pour les pics de perte de plasmon, comme assigné dans l'Annexe 4. L'importance des pics de perte de plasmon sera discutée dans la section consacrée aux matériaux traités thermiquement. Malgré la complexité due au chevauchement de diverses espèces de carbone dans les spectres C 1s, un ajustement cohérent est réalisable grâce à l'existence de protocoles d'ajustement bien établis dans la littérature [49–52]. Par conséquent, des contraintes ont été appliquées lors de l'ajustement des pics C 1s concernant leur position relative en énergie de liaison (BE) et leur largeur à mi-hauteur (FWHM), comme montré dans l'Annexe 4. Les différences de FWHM entre les différentes sources de photons ont été prises en compte dans l'ajustement. Dans tous les cas, les résultats donnent de faibles valeurs de déviation standard résiduelle, suggérant la cohérence de la méthodologie appliquée. Selon les résultats de l'ajustement, tous les matériaux contiennent diverses

espèces carbonées graphitique/amorphes et oxygénées, bien qu'il y ait des différences dans leurs quantités relatives.

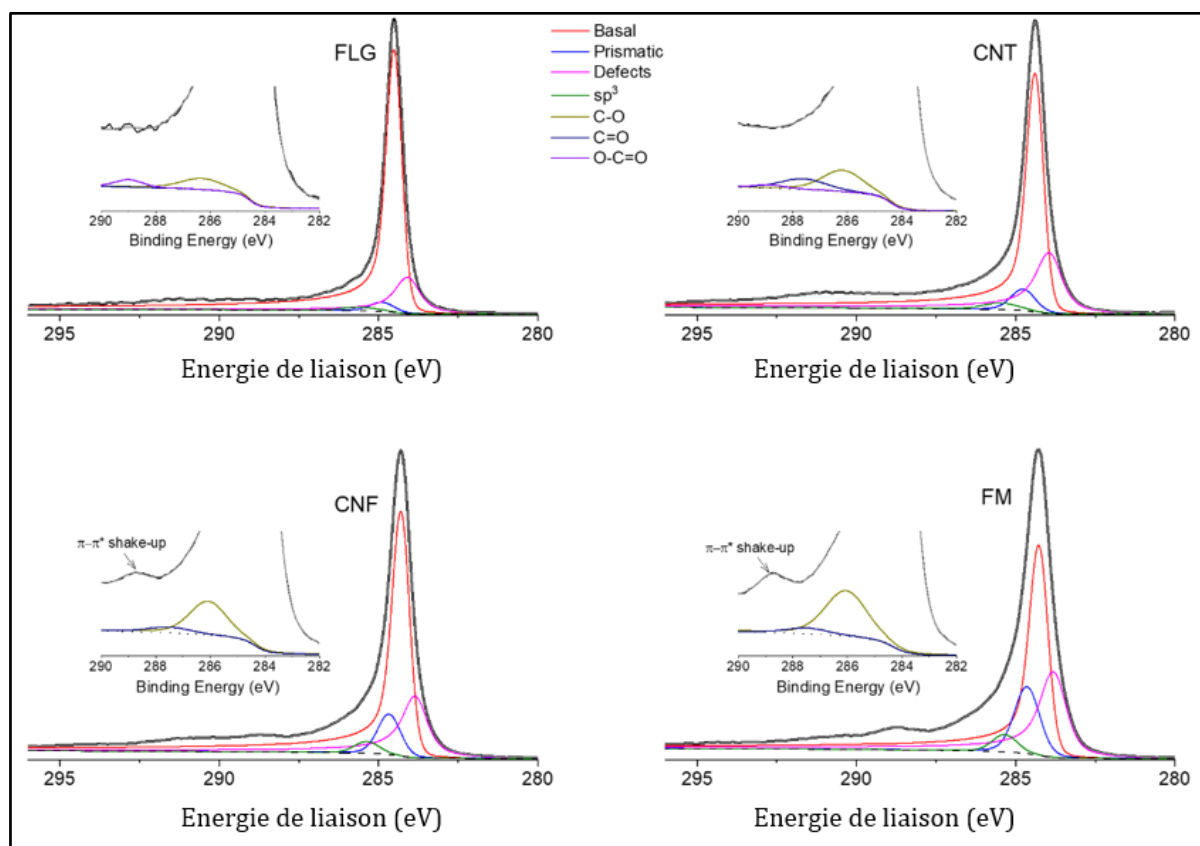


Figure 3 : Spectres C1s des échantillons de départ FLG, CNT, CNF et FM mesurés avec une source de rayons X non monochromatique Mg K α . Les spectres sont ajustés par 9 composantes individuelles (pour des informations détaillées sur l'ajustement, voir l'Annexe 4), mais pour plus de clarté, les pics oxygénés et les pics satellites ne sont pas montrés. L'encart se concentre sur la région du pic C1s avec les composantes de carbone oxygéné présentes.

Plus précisément, comme montré dans le Tableau 4, les échantillons FM et CNF présentent relativement plus de sites prismatiques [32] et de carbone oxygéné que les échantillons CNT et FLG, au détriment du carbone graphitique sp².

Tableau 4 : % atomiques de nombreuses espèces carbonées à partir des résultats d'ajustement du pics C1s (XPS).

Supports	Espèces carbonées (+/- 2%)			
	Basale (%)	Prismatique (%)	Défauts (%)	OFGs (%)
FLG	77	4	18	1
FLG_{HT}	88	9	0	3
CNT	59	7	31	3
CNT_{HT}	79	15	0	5
CNF	58	10	29	4
CNF_{HT}	68	24	0	9
FM	46	14	33	7
FM_{HT}	72	20	0	8

D'autre part, la population de sites défectueux semble similaire pour tous les échantillons. Ces atomes de carbone défectueux, qui montrent une BE inférieure à celle des atomes de carbone graphitique, pourraient être liés à la présence de défauts intrinsèques tels que des lacunes ou des défauts de type Stone-Wales [53–55], et/ou à un nombre croissant de pentagones dans le réseau de carbone [35,56].

Outre l'ajustement du pic C 1s, la teneur en oxygène de surface peut être estimée à partir des intensités des pics C 1s et O 1s. Comme le montre le Tableau 1, l'analyse quantitative confirme les résultats de l'ajustement du pic C 1s, montrant que les échantillons CNF et FM ont une teneur en oxygène plus élevée. La teneur en oxygène de surface suit l'ordre suivant : FM > CNFs > CNTs \approx FLG. Il a déjà été rapporté que les matériaux carbonés exposant principalement des plans basaux contiennent moins de groupes fonctionnels oxygénés que ceux avec une forte exposition des plans prismatiques [57]. L'ajustement des courbes des pics O 1s a permis d'identifier quatre principales composantes O 1s (nombre minimum de pics) (Figure 4 et Annexe 5). Les composantes associées au carbone correspondent aux groupes C=O (531,9 \pm 0,1 eV, incluant quinone, carbonyle, lactone et groupes carboxyliques), aux groupes C-OH et/ou C-O-C (533,3 \pm 0,1 eV, impliquant des groupes éther et hydroxyle liés aux carbones aromatiques/aliphatiques), et au C-OH des groupes carboxyliques ou à de l'eau adsorbée (534,7 \pm 0,1 eV) [57–60]. Nous avons attribué le pic à BE 530,5 eV aux atomes d'oxygène liés aux impuretés métalliques résiduelles présentes dans les échantillons. Aucune variation significative n'est observée dans le rapport des aires des pics C=O/C-O, qui a été calculé à 1,25 \pm 0,20 pour tous les échantillons.

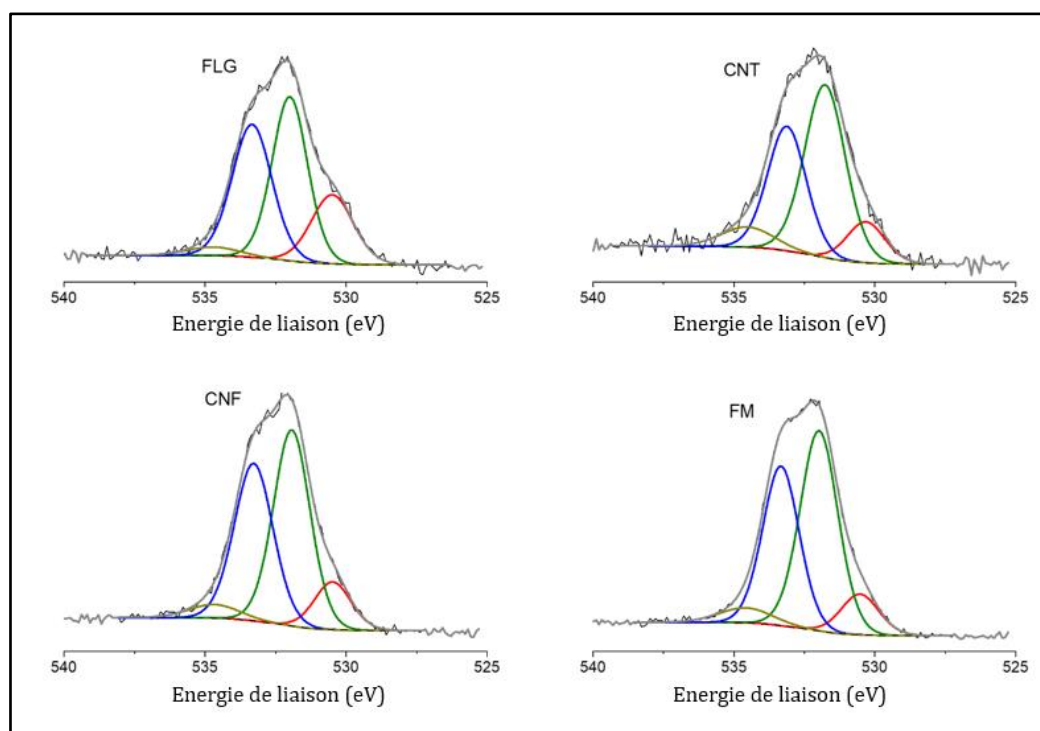


Figure 4 : XPS O1s haute résolution des 4 carbones graphitiques.

Les pics Auger C KLL sont très sensibles à la proportion relative des espèces de carbone sp^2 et sp^3 dans le matériau. Plus précisément, la différence d'énergie entre les points minimaux et maximaux de la première dérivée des spectres C KLL, communément appelée paramètre D, augmente de 14 pour les carbones hybridés sp^3 , comme le diamant, à 23 pour les carbones hybridés sp^2 de l'HOPG [52,61]. La Figure 5 montre deux exemples caractéristiques des pics C KLL pour les CNTs et le FM avant et après dérivation. Les paramètres D calculés pour tous les échantillons sont présentés dans la Figure 5c. À partir de ce graphique, on peut déduire que le paramètre D, et par conséquent la concentration relative des espèces de carbone sp^2 , suit l'ordre suivant : CNTs > FLG > CNF > FM.

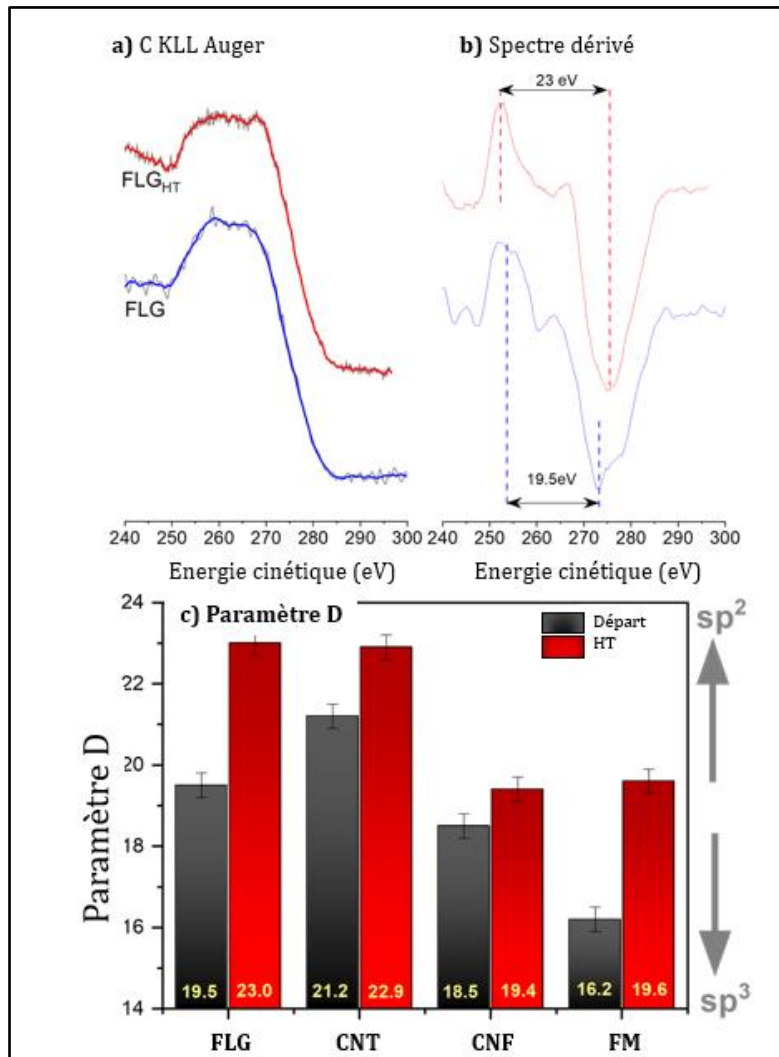


Figure 5 : (a) Spectres Auger C KLL des échantillons CNT et FM. Les traces grises représentent les données brutes, tandis que les courbes bleues et rouges sont les courbes lissées. (b) Les pics de dérivée correspondant aux spectres C KLL de (a) obtenus par la méthode quadratique de Savitzky-Golay (SG D(2) P(51)), qui inclut une opération de lissage. Les positions des pics de dérivée utilisés pour le calcul du paramètre D sont indiquées sur le graphique. (c) Les paramètres D des échantillons de carbone avant et après recuit ont été calculés à partir des pics de dérivée Auger.

Il convient de noter que l'échantillon FLG présente des quantités relativement faibles de carbone sp^2 par rapport aux CNT. Cela pourrait être lié à la présence de débris d'oxydation (un mélange complexe de fragments aromatique hautement oxygénés) sur cet échantillon

(voir Figure 1). En effet, les analyses C KLL et C 1s n'explorent pas la même profondeur d'échantillon. Cela est lié à l'énergie cinétique (KE) des photoélectrons : pour C KLL, la profondeur d'analyse est d'environ 3,5 nm (KE ~ 270 eV), tandis que pour C 1s, elle est d'environ 10 nm (KE ~ 1200 eV). Par conséquent, si une contamination de surface significative existe (le carbone est présent sur presque toutes les surfaces exposées à l'air ambiant [50]), cela affectera beaucoup plus le paramètre D que le spectre C 1s.

Des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dérivés des données d'adsorption de N₂, ont été utilisés pour déterminer les hétérogénéités de surface des matériaux de départ par distribution du potentiel d'adsorption [36,37,62]. Les distributions de potentiel d'adsorption représentatives des quatre échantillons, calculées à partir des données d'adsorption de N₂, sont présentées Figure 6. Nous avons quantifié l'étendue absolue et relative des surfaces non-basales (surfaces prismatiques et défectueuses accumulées) et des surfaces basales (Figure 7 pour les détails des attributions et Tableau 5).

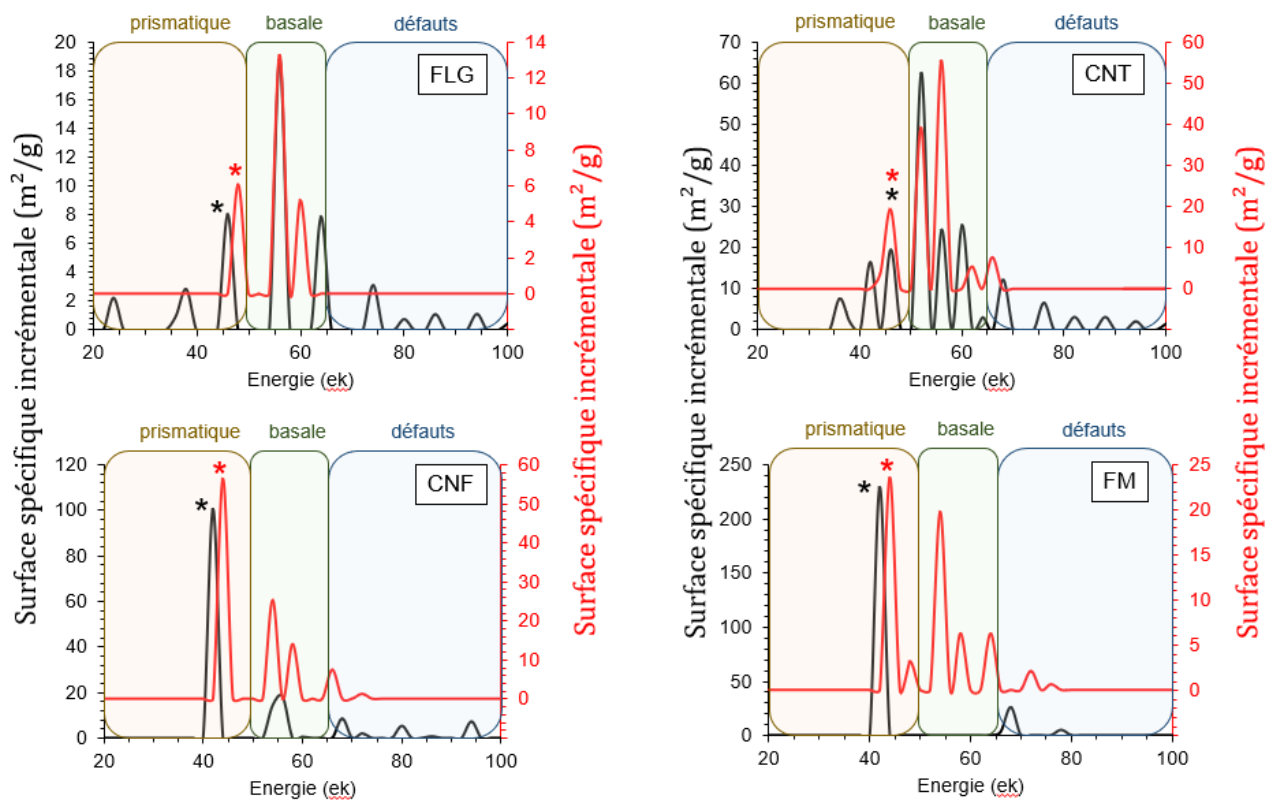


Figure 6 : Surface spécifique incrémentale vs les courbes de potentiels d'adsorption pour les 4 matériaux avant (en noir) et après (en rouge) recuit.

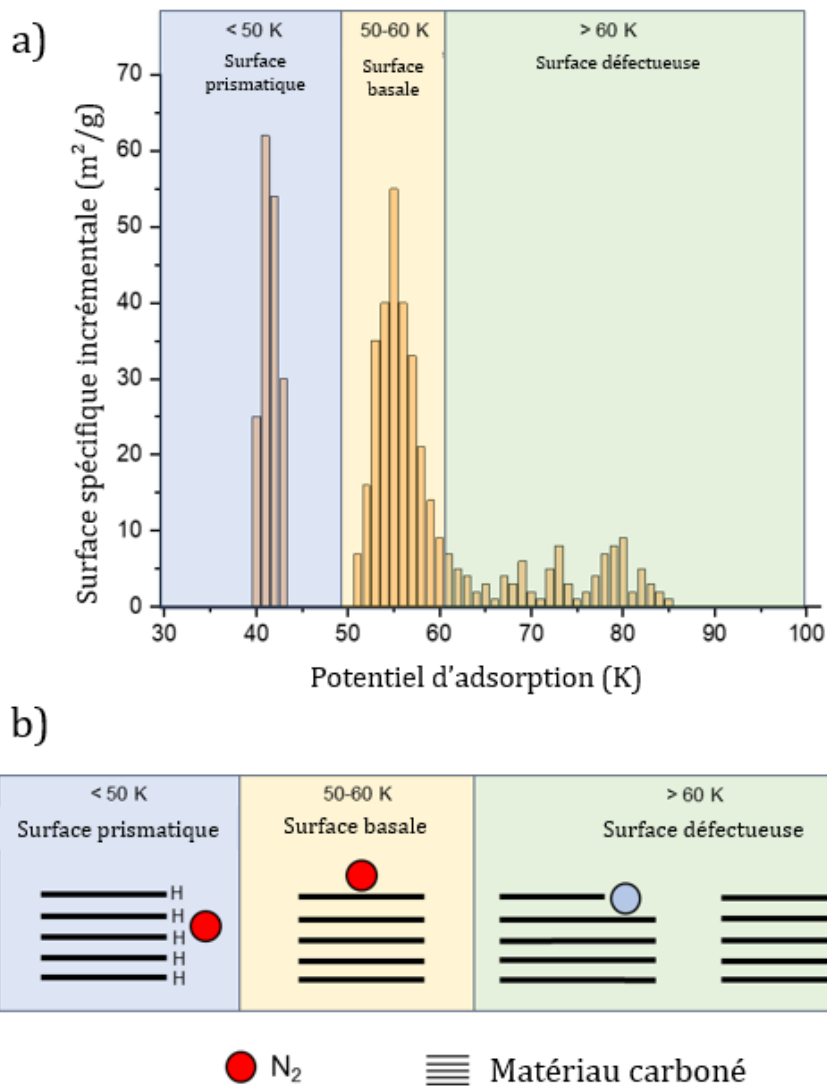


Figure 7 : Schéma des différents types de surfaces sur les carbones graphitiques, détectables par les calculs de la théorie de la fonctionnelle de densité dérivés des données d'adsorption de N_2 . (a) Aire de surface spécifique incrémentale en fonction du potentiel d'adsorption d'un carbone graphitique. Les potentiels d'adsorption pour les surfaces prismatiques (< 50 K), les surfaces des plan basaux (50 à 60 K) et les surfaces "défectueuses" (rugosité de surface) (> 60 K). (b) Illustration schématique de l'adsorption de N_2 sur différents types de surfaces de carbone graphitique. Adsorption de N_2 sur (de gauche à droite) : surfaces prismatiques terminées par H (< 50 K) ; surfaces des plan basaux (50 à 60 K) ; surfaces "défectueuses" telles que les lacunes, les défauts de type Stone-Wales ou les dislocations menant à la rugosité de surface. L'azote peut interagir simultanément avec les surfaces basale et prismatique, conduisant à une énergie de surface accrue (> 60 K), et les groupes fonctionnels polaires peuvent être situés sur les surfaces prismatiques ou "défectueuses". Adapté de [39].

La surface défectueuse consiste en des lacunes de carbone, des dislocations menant à une rugosité de surface ou des groupes fonctionnels oxygénés polaires. Les groupes fonctionnels oxygénés apolaires, tels que les quinones, participent à la surface prismatique [39]. Parmi tous les matériaux, FM ne montre aucune surface de plans basaux. L'étendue absolue de $S_{\text{non-basale}}$ (incluant $S_{\text{prismatique}}$ et $S_{\text{défauts}}$) suit l'ordre suivant : FM > CNFs > CNTs > FLG. Cet ordre est cohérent avec les valeurs déterminées par XPS pour les espèces de carbone accumulées résultant des surfaces prismatiques, défectueuses et des OFGs (Figure 8).

Tableau 5 : Valeurs absolues et relatives des différents types de surface dans les matériaux graphitiques avant et après recuit.

Supports	Surface DFT ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^{a)}				$S_{\text{non-basale}}^{\text{b)}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{prismatique}}^{\text{b)}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
	Total	Basale	Prismatique	Défectueuse		
FLG	47	19	14	14	51	21
FLG _{HT}	25	19	6	0	2,3	0,8
CNT	189	112	45	32	92	76
CNT _{HT}	130	100	23	8	2,1	1,1
CNF	158	33	101	24	171	101
CNF _{HT}	104	41	55	8	3,5	1,1
FM	264	0	230	34	329	281
FM _{HT}	62	26	27	9	2,1	0,7

	Surface DFT (%)			
	Total	Basale	Prismatique	Défectueuse
FLG	100	40	30	30
FLG _{HT}	100	75	25	0
CNT	100	59	24	18
CNT _{HT}	100	76	18	6
CNF	100	21	64	15
CNF _{HT}	100	40	53	7
FM	100	0	87	13
FM _{HT}	100	42	43	15

a) D'après les calculs DFT dérivés de l'adsorption de N_2 . b) D'après l'HT-TPD.

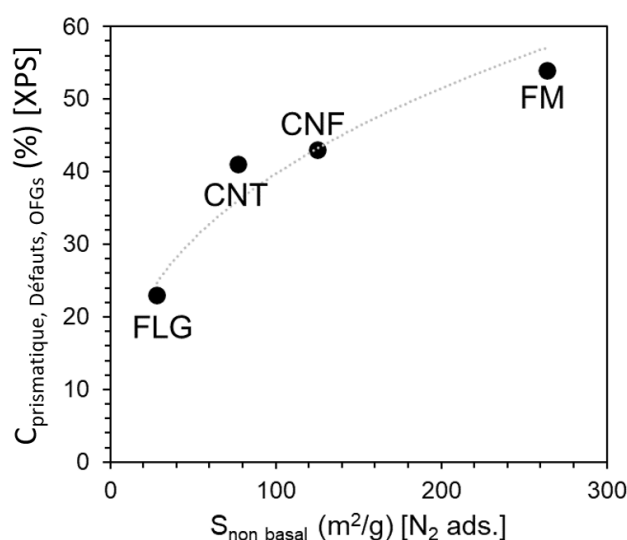
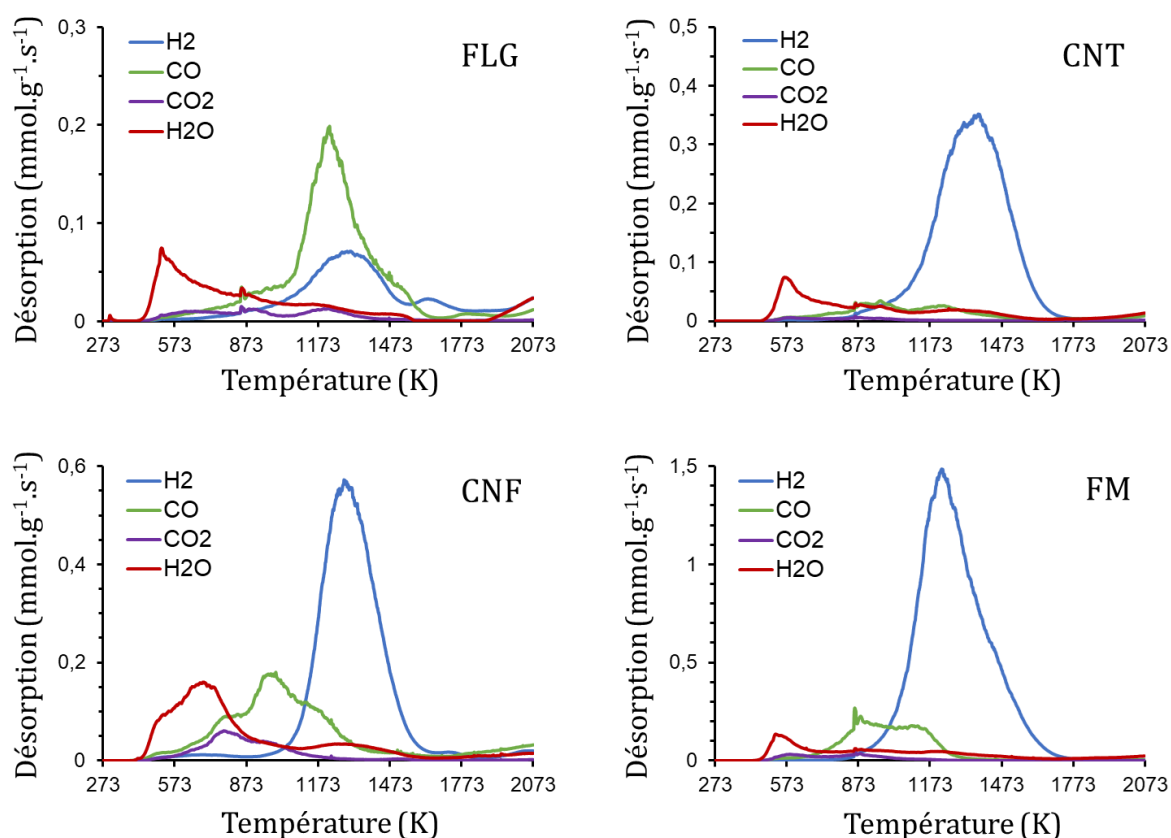


Figure 8 : Corrélation entre le pourcentage cumulé de types de carbone résultant des formes prismatiques, des défauts et des groupes fonctionnels oxygénés déterminés par les analyses XPS et la surface non basale des mêmes matériaux déterminée par des calculs DFT issus de l'adsorption de N_2 pour les quatre matériaux de carbone graphitisés de départ.

Nous nous sommes également appuyés sur la HT-TPD pour quantifier la surface prismatique, car cette méthode permet une évaluation quantitative des bords à partir de la mesure des gaz emis [11]. Les profils TPD et les quantifications obtenues pour les échantillons de départ sont présentés sur la Figure 9. Du CO, du CO₂, de l'H₂O et de l'H₂ ont été détectés du fait de la décomposition thermique des OFGs et des sites de bord terminés par des H. Des quantités beaucoup plus élevées de H₂ sont libérées par décomposition des groupes -CH aliphatiques des matériaux préparés par CVD sous H₂ (CNTs, CNFs et FM).



	H ₂ [$\mu\text{mol.g}^{-1}$]	CO [$\mu\text{mol.g}^{-1}$]	CO ₂ [$\mu\text{mol.g}^{-1}$]	H ₂ O [$\mu\text{mol.g}^{-1}$]	Gaz total [$\mu\text{mol.g}^{-1}$] H ₂ + H ₂ O + CO + CO ₂	H [wt%]	O [wt%]
FLG	216	371	50	171	808	0,077	1,0
CNT	762	112	22	175	1071	0,19	0,53
CNF	1008	505	131	422	2066	0,29	1,9
FM	2809	511	90	364	3774	0,63	1,7

Figure 9 : Evolution des gaz des quatre carbones graphitiques pendant la mesure HT-TPD jusqu'à 2073 K.

Les teneurs en oxygène (at. %) mesurées par TPD sont inférieures à celles mesurées par XPS (Figure 10). Nous avons vérifié indépendamment que cela n'était pas dû au carbone de contamination mesuré par XPS. En effet, après avoir recuit le matériau FM à 473 K sous UHV dans la chambre XPS, le pourcentage atomique d'oxygène ne diminue pas de manière significative. Cela doit donc être lié au fait que l'analyse TPD sonde l'échantillon massif, tandis que l'XPS se concentre sur sa surface.

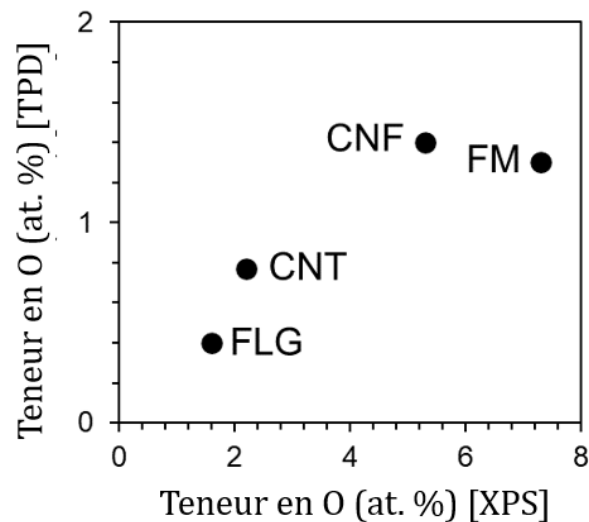


Figure 10 : Corrélation entre la teneur en O déterminé par XPS et HT-TPD pour les 4 matériaux

La présence d'OFGs dans les premiers nanomètres de la sous-surface de CNFs oxydées a été proposée par de Jong et coll. [63]. De plus, Koningsberger et coll. ont mis en évidence la présence de groupes d'oxygénés de type éther entre les couches graphiques de CNFs oxydées [63]. Des analyses XPS et TPD sur des CNTs oxydés ont confirmé qu'en plus des groupes de surface carboxyles, carbonyles et phénoliques, des groupes oxygénés de type éther étaient également présents entre les couches graphitiques [57]. Il est donc très probable qu'une partie de l'oxygène soit liée entre les couches de carbone, formant des liaisons éther entre les couches adjacentes ou des cycles éther couronne [64–66]. Il convient de noter que le FM est identifié par XPS comme le matériau avec la teneur en oxygène la plus élevée, tandis que c'est les CNFs dans le cas de la TPD.

Cela pourrait indiquer une distribution non homogène des OFGs à la surface externe des matériaux mais aussi dans le volume ou la porosité. En utilisant le nombre total de sites de bord (calculé en utilisant l'évolution totale des gaz), la surface des sites non basaux, $S_{\text{non-basale}}$, peut être calculée [7]. Nous avons également calculé la surface des sites prismatiques passivés par des H, $S_{\text{prismatique}}$, en utilisant uniquement l'évolution de H_2 . Les valeurs obtenues par HT-TPD et par les calculs DFT dérivés de l'adsorption de N_2 (Tableau 6), bien que différentes (des valeurs plus élevées sont généralement obtenues par HT-TPD), suivent exactement la même tendance (Figure 11a,b). Les surfaces plus élevées obtenues par HT-TPD suggèrent encore une fois que certains OFGs ne sont pas situés à la surface externe des matériaux.

Tableau 6 : Etendue absolue et relative des surfaces prismatiques (bords), basales et défectueuse des 4 matériaux avant et après recuit à 3073 K.

Supports	Surface d'après calculs DFT dérivé d'adsorption de N ₂		Surface d'après HT-TPD	
	S _{non-basale} (m ² .g ⁻¹)	S _{prismatique} (m ² .g ⁻¹)	S _{non-basale} (m ² .g ⁻¹)	S _{prismatique} (m ² .g ⁻¹)
FLG	28	14	51	21
FLG _{HT}	6	6	2.3	0.8
CNT	77	45	92	76
CNT _{HT}	31	23	2.1	1.1
CNF	125	101	171	101
CNF _{HT}	63	55	3.5	1.1
FM	264	230	329	281
FM _{HT}	36	27	2.1	0.7

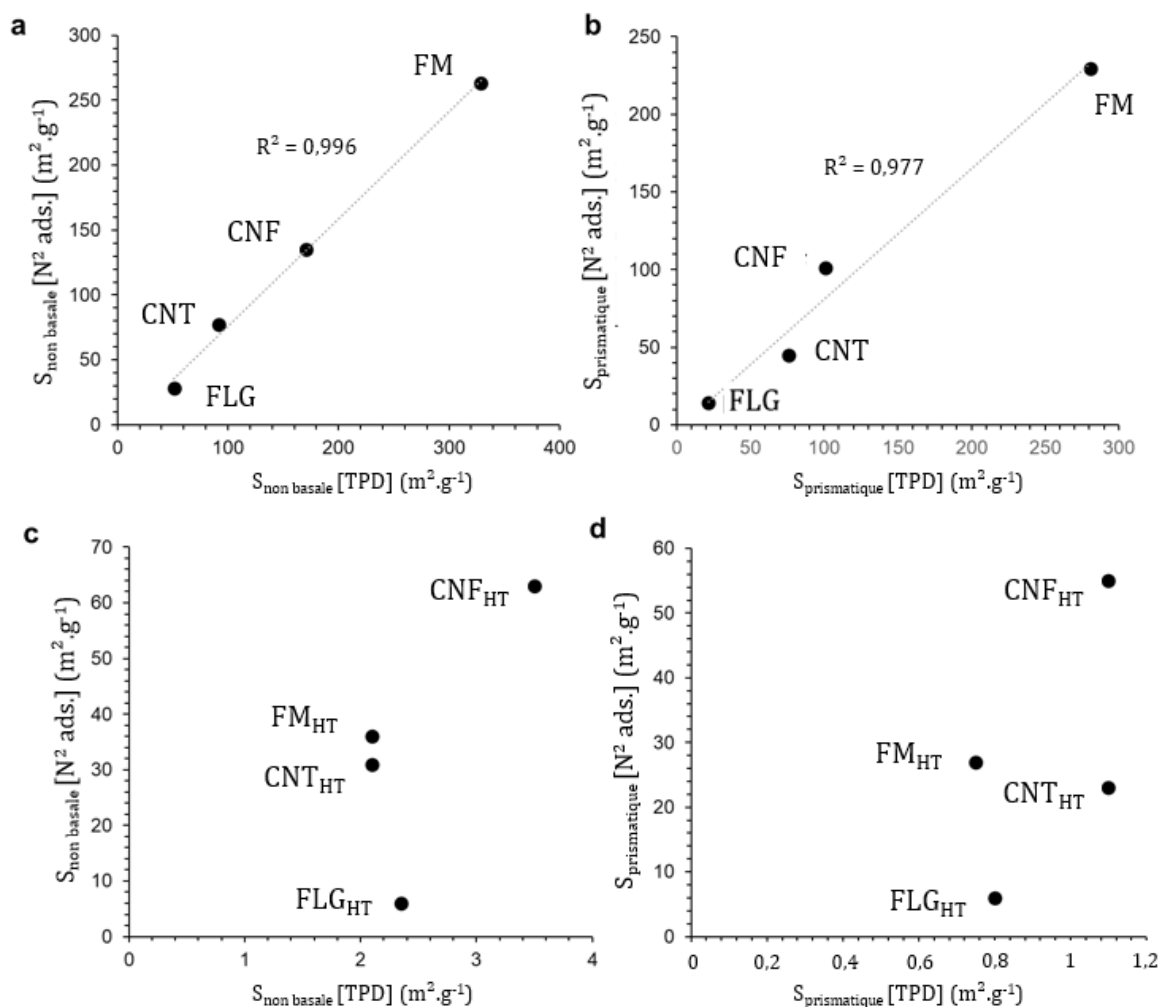


Figure 11 : Corrélation entre les valeurs de S_{non-basale} et S_{prismatique} obtenues à partir des expériences HT-TPD et celles obtenues à partir des calculs DFT dérivés des données d'adsorption de N₂ pour les carbones graphitiques : (a), (b) matériaux non traités thermiquement ; et (c), (d) matériaux traités thermiquement.

Enfin, les valeurs obtenues pour les surfaces non basales et prismatiques par les trois méthodes (valeurs absolues pour TPD et adsorption de N₂ et valeurs en pourcentage pour l'XPS) ont été normalisées entre 0 et 1 pour faciliter la comparaison. Les résultats obtenus sont rapportés Figure 12. Les trois méthodes sont en accord avec l'ordre suivant pour la surface non basale dans cette série de carbones graphitiques : FM > CNFs > CNTs > FLG (Figure 12a). Pour la surface prismatique (Figure 12b), les trois méthodes sont également en bon accord.

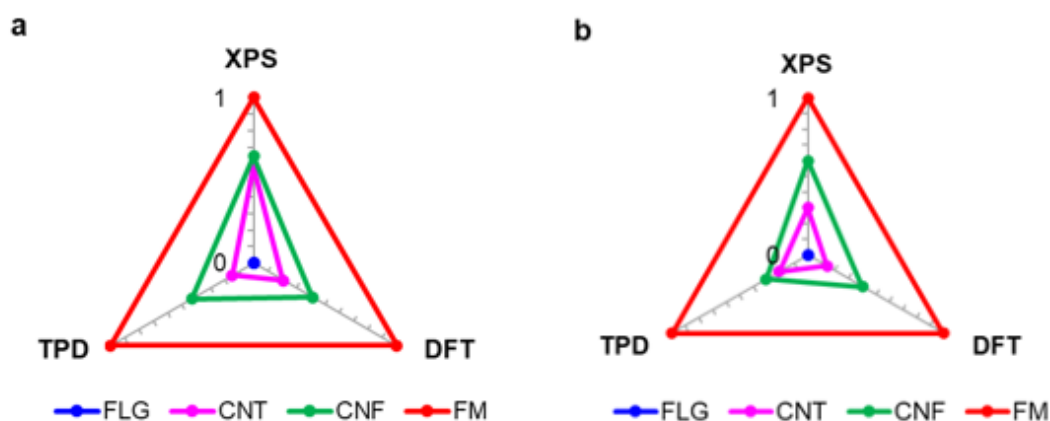


Figure 12 : Évolution de : (a) la surface non basale et (b) la surface prismatique (valeurs absolues pour TPD et adsorption d'azote et valeurs en pourcentage pour la XPS) dans les matériaux de départ sondés par XPS, calculs DFT dérivés de l'adsorption de N₂ et HT-TPD. Les valeurs ont été normalisées entre 0 et 1 pour faciliter la comparaison.

Toutes les caractérisations réalisées sur les quatre matériaux de départ révèlent plusieurs points susceptibles d'affecter leur graphitisation. Tout d'abord, les analyses DRX et Raman sont en accord avec l'ordre suivant pour la cristallinité et l'ordre structural : FLG > CNFs > FM ≈ CNTs. Deuxièmement, les surfaces spécifiques DFT et BET de ces matériaux diffèrent, le FLG présentant la surface spécifique la plus faible. Troisièmement, la surface prismatique, qui est la plus réactive, varie considérablement entre les matériaux dans l'ordre suivant : FLG < CNTs < CNFs < FM. Les données d'XPS, d'HT-TPD et d'adsorption de N₂ sont en accord avec cet ordre.

II.2 Matériaux recuit à 3073 K.

L'effet du recuit thermique sur les propriétés structurales, texturales et chimiques des quatre carbones graphitiques a été évalué. Une diminution significative de la surface spécifique a été mesurée pour tous les échantillons après le traitement thermique à haute température (HTT) (Tableau 1). Un tel comportement est courant lors du HTT des carbones graphitiques [67,68]. Cette diminution est beaucoup plus importante pour le FM (de 205 à 55 m² g⁻¹) que pour les autres matériaux. Cette baisse significative pourrait être liée à la vaporisation et la disparition pendant le HTT des plus petites fibres du FM [69]. Par conséquent, le diamètre moyen du FM graphitisé après HTT devrait être plus grand, réduisant ainsi la surface spécifique.

Des micrographies TEM à haute et basse résolution des échantillons traités thermiquement sont présentées Figure 13. Les bords du FLG sont plus réguliers après le HTT. La formation de boucles à l'extrémité des feuillets de graphène lors de la graphitisation à 3073 K a été rapportée [70–72]. Cela entraîne un pliage sous haute contrainte des feuillets de graphène, avec un enroulement des plans basaux et une fermeture de leurs bords. Il a été observé que la formation de boucles commence à une température de recuit d'environ 1773 K (c'est-à-dire la température à laquelle les groupes aliphatiques -CH se décomposent), et ce processus consomme la plupart des bords ouverts en augmentant la température de recuit à 2273 K [70]. La formation de boucles est le résultat d'un processus de réarrangement structurel énergétiquement stable.

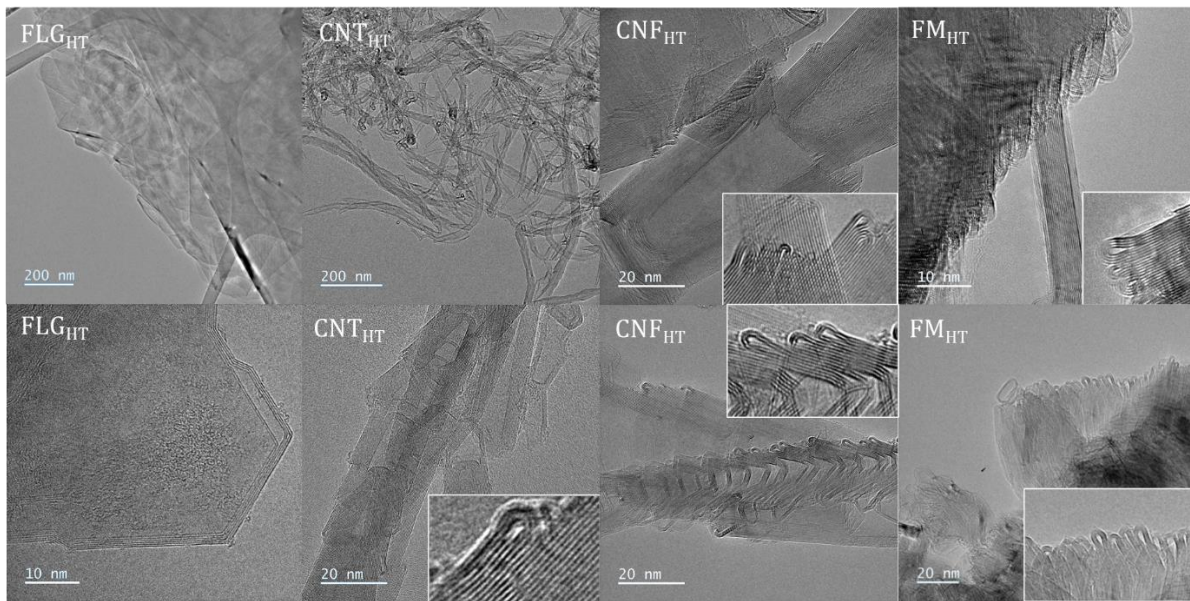


Figure 13 : Micrographes HRTEM des 4 matériaux traités thermiquement (3073 K) (échelle = 200nm pour CNT_{HT} , FLG_{HT} en haut, 20nm pour CNF_{HT} et pour CNT_{HT} et FM_{HT} en bas. Et échelle = 10nm pour FLG_{HT} en bas et FM_{HT} en haut)

Lors de la graphitisation sous une atmosphère d'Ar, la déshydrogénation des plans prismatiques a lieu et, par conséquent, la formation de boucles par des réactions de fermeture se produit en rejoignant les bords ouverts adjacents afin de stabiliser la structure. On s'attend à ce qu'un degré d'inclusion de pentagones et d'heptagones caractérise ces boucles [10,73]. La formation de boucles devrait affecter la surface prismatique du matériau. Les micrographies TEM des CNTs recuits à 3073 K révèlent une polygonisation, comme déjà rapporté [74–76], ainsi que la formation ponctuelle de boucles (encart Figure 13). Il y a moins de débris d'oxydation après le HTT, ce qui suggère leur sublimation ou leur incorporation dans la structure des tubes [77]. Étant donné que les CNFs et le FM sont les deux matériaux présentant les valeurs absolues et relatives de $S_{prismatique}$ les plus élevées, le HTT crée de nombreuses boucles sur ces matériaux, comme déjà rapporté pour des matériaux similaires [69]. Pour les CNF_{HT} , une proportion significative de ces boucles associe deux couches de graphène, tandis que les boucles présentes sur l'échantillon FM_{HT} associent plusieurs couches de graphène. D'après les

nombreuses images TEM de ces deux échantillons, il semble qu'autant le FM que les CNFs développent une certaine surface basale après le recuit thermique (Figure 14).

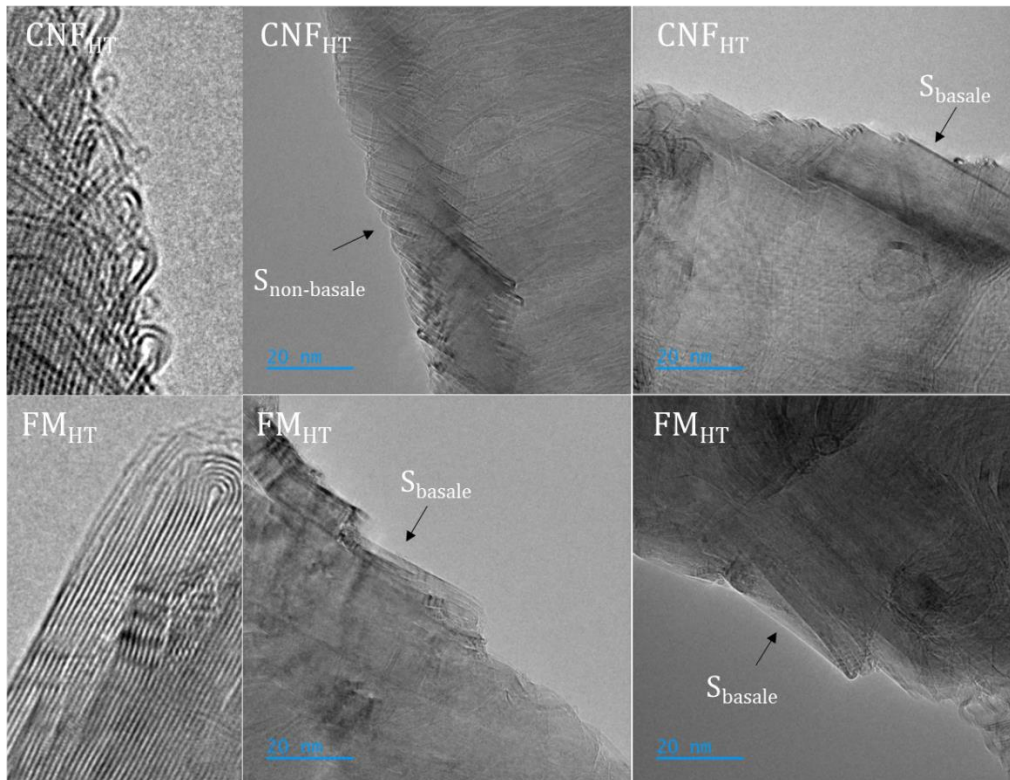


Figure 14 : Micrographes TEM des CNF et FM recuits (échelle = 20nm).

Les spectres Raman des échantillons traités thermiquement sont présentés Figure 2 et les principaux paramètres dans le Tableau 2. Les diffractogrammes DRX sont présentés Figure 3 et les principaux paramètres dans le Tableau 3. Les valeurs moyennes de l'espacement interplanaire et des tailles de cristallites des matériaux traités thermiquement sont indiquées dans le Tableau 1. Le HTT réduit l'intensité de la bande D, diminuant ainsi le rapport I_D/I_G pour tous les matériaux. Le FLG_{HT} montre le rapport le plus faible, tandis que le FM_{HT} présente le rapport le plus élevé. Pour le FLG_{HT}, le rapport I_D/I_G est de 0,06, ce qui est conforme aux données de la littérature [78]. Pour les CNTs, le rapport I_D/I_G diminue de 1,30 pour le matériau de départ à 0,20 pour le CNT_{HT}, ce qui est également en accord avec la littérature [76]. Pour les CNFs, le rapport I_D/I_G diminue de 0,81 pour le matériau de départ à 0,49 pour le CNF_{HT}. Cela est similaire aux valeurs rapportées pour des CNFs à structure arêtes de poissons [79], présentant une structure similaire à celle des CNFs étudiées. Dans ce cas, une bande D relativement intense a été observée dans les spectres Raman de premier ordre des CNFs traités thermiquement, jusqu'à 3273 K. Par conséquent, une diminution modeste du rapport I_D/I_G de 0,97 pour le matériau de départ à 0,44 pour les CNFs chauffés à 3073 K a été rapportée, conformément à nos résultats. La perturbation structurale aux bords des plans de graphène due à la formation de (multi)boucles a été proposée comme un facteur déterminant pour le faible comportement de graphitisation des CNFs de type arêtes de poissons [80]. Pour le FM, le rapport I_D/I_G diminue de 1,22 pour FM à 0,81 pour FM_{HT}. Une diminution plus importante

du rapport I_D/I_G a été mesurée après le HTT (2773 K) de CNFs en plaquettes, passant de 1,39 à 0,24 [81]. Ce dernier résultat suggère que le matériau FM montre un comportement vis-à-vis du HTT plus proche des CNFs arêtes de poissons que des CNFs en plaquettes.

Prises ensemble, ces données suggèrent la tendance suivante pour l'ordre structural des matériaux traités thermiquement : $FLG_{HT} > CNT_{HT} \approx CNF_{HT} > FM_{HT}$. Le recuit réduit la largeur à mi-hauteur (FWHM, qui est inversement proportionnelle à L_a dans un modèle de confinement simple [44]) et augmente le L_a (largeur des cristallites) et le L_c (hauteur d'empilement des cristallites). Une analyse classique des données DRX a été utilisée, avec différentes relations entre L_a et FWHM. Pour les plans d'empilement turbostratique, on ne peut pas parler de d_{xyz} car il n'y a pas de cohérence sur la troisième direction. Ainsi on différencie les plans 10 (empilement turbostratique) contre 100 (empilement Bernal) et 11 contre 110 [47]. La plage angulaire correspondant à 11 et 110 n'est pas sensible aux défauts d'empilement, tandis que la plage angulaire 10 et 100/102 est fortement affectée [47]. L'espacement des plans est de 0,335 nm pour le graphite Bernal et supérieur à 0,344 nm pour le carbone turbostratique. Une valeur intermédiaire signifie que certaines paires ou petites entités Bernal commencent à se former. Le FLG est composé de grandes couches de graphène empilées en Bernal. Le recuit ne change pas significativement les cristallites. On peut remarquer que le pic 112 est plus net, correspondant à un changement de 6 à 8 couches dans la longueur moyenne de l'entité d'empilement cohérente L_c' à l'intérieur du cristallite [47]. Pour le FLG_{HT} , la d_{002} (correspondant à un degré de graphitisation d'environ 90 %) est déjà proche de celui du graphite, et correspond aux valeurs rapportées pour les matériaux graphitiques traités thermiquement [82]. En raison de leur forme en poupée russe, les CNTs ont un empilement turbostratique visible au travers des formes des plans 10, 11, et de la valeur de l'espacement des plans [83]. La valeur de L_c représente 10 couches avant HTT et 16 couches après recuit. Cela est cohérent avec un réarrangement des couches et une diminution du nombre de défauts. Le FM a des L_a et L_c similaires, proches de 5 nm. Avant le HTT, le FM est turbostratique, la valeur de l'espacement des plans est réduite par le recuit et l'empilement commence à former des paires AB. Le recuit multiplie par 3 à 4 la taille de cristallite déduite par DRX. Cela est confirmé par la réduction de la FWHM Raman d'un facteur de 2. Les CNFs sont moins défectueuses que le FM, et ont des L_a et L_c d'environ 10 nm. Le recuit conduit à un résultat final en taille proche du FM, à 15 nm (DRX et Raman) mais avec des différences notables : la FWHM de la bande G des CNFs est plus faible ainsi que la valeur de l'espacement des plans. L'empilement avec des paires AB présent avant le recuit commence à former un empilement Bernal, comme en témoigne la présence du pic 112 (valeur L_c' correspondant à 8 couches [47]). D'après le rapport I_D/I_G [45] calibré avec des longueurs d'onde bleues et vertes, les tailles déduites sont cohérentes avec la DRX (pic 11 et 110). Pour aller plus loin dans l'interprétation Raman, en tenant compte de l'abaque issu des travaux de Caňado et al. [42], nous avons déterminé L_D , la distance moyenne entre les défauts ponctuels, pour tous les échantillons recuits. Le recuit de l'échantillon FM change L_D de 5 nm à 10 nm. Les échantillons CNF avant et après recuit ont tous deux un $L_D = 12,5$ nm. Le FLG reste sans défauts ponctuels, tandis que pour les

CNT, le recuit élimine les défauts ponctuels et L_D tend vers l'infini. La $FWHM_{2D}$, lorsque l'empilement n'est pas modifié, est réduite par le recuit (dernière colonne du Tableau 2). Même si la forme de la bande 2D est modifiée par les défauts, elle donne des tendances cohérentes avec les données de rayons X, mais de manière moins précise. Si l'on considère la taille des cristallites avant et après le recuit thermique, il apparaît que c'est le matériau de départ présentant la plus grande $S_{prismatique}$ (FM) qui subit les changements les plus significatifs. Comme des études précédentes ont montré que la graphitisation dépend des propriétés intrinsèques du précurseur de carbone [41,84], nous avons vérifié s'il existe une corrélation entre ces deux caractéristiques. Les corrélations présentées Figure 15 montrent que plus la $S_{prismatique}$ du matériau de départ est élevée, plus l'augmentation de la taille des cristallites est importante, ainsi que l'augmentation de la résistance à l'oxydation à l'air. La graphitisation est connue comme impliquant fondamentalement deux types de changements texturaux soudains opérant à différentes plages de températures [41,84]. Aux alentours de 1773-2073 K, le premier type de transformations inclut la mobilité/réarrangement des défauts ponctuels et la formation de boucles en raison de la décomposition des groupes -CH aliphatiques. À des températures supérieures à 2573 K, la réorganisation des dislocations et des joints de grains permet le processus de lissage. La présence d'une grande $S_{prismatique}$, qui est maintenue tant que les boucles ne sont pas formées, devrait principalement impacter la première étape de transformation, pour laquelle les bords peuvent être considérés comme des portes de sortie pour les lacunes.

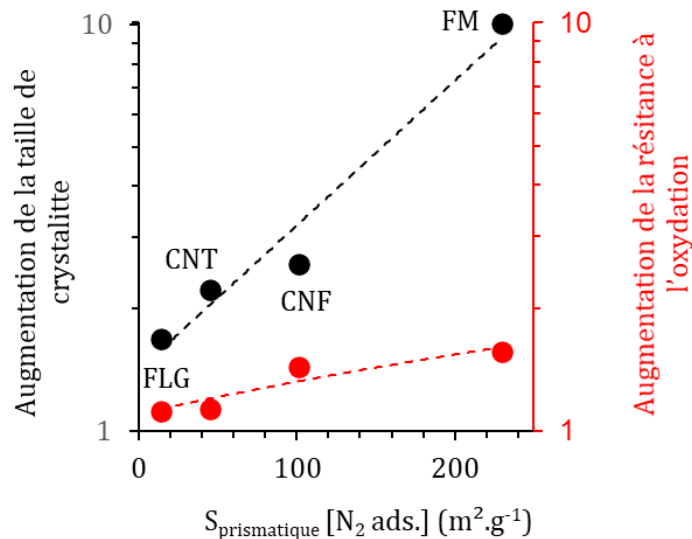


Figure 15 : Evolution et augmentation de la taille des cristallites et de la résistance à l'oxydation à l'air après HTT avec la surface prismatique des précurseurs de départ (dérivée des données d'adsorption de N_2). L'augmentation de la taille des cristallites est calculée en divisant les valeurs de $L_a \times L_c$ mesurées par DRX pour les matériaux traités thermiquement par les mêmes valeurs pour les matériaux de départ. L'augmentation de la résistance à l'oxydation à l'air est calculée en divisant la température de décomposition (obtenue par ATG) avant et après le HTT.

L'analyse XPS des échantillons traités thermiquement révèle des modifications des caractéristiques de surface. Les pics C 1s ont été ajustés en utilisant la même procédure que celle décrite pour les matériaux de départ. Les pics C 1s présentés Figure 16 indiquent

une disparition presque complète du pic autour de 283,9 eV, associé aux espèces de carbone défectueuses. Une augmentation du pourcentage d'espèces de carbone basal est observée pour les échantillons traités thermiquement (Tableau 4). En revanche, le pic correspondant au carbone prismatique non seulement se maintient, mais montre également une augmentation par rapport au matériau initial (Tableau 4). Une explication de ce phénomène pourrait être que, pour les échantillons traités thermiquement, il y ait une contribution de la surface de carbone fortement courbée résultant de la formation de boucles au pic correspondant au carbone prismatique. La BE des atomes de carbone incorporés dans une surface fortement courbée, comme dans le C₆₀ ou les boucles de carbone, devrait être similaire à celle du carbone prismatique, située entre celle du carbone sp² (petite BE) et du carbone sp³ (grande BE). En effet, les atomes de carbone incorporés dans une surface de carbone fortement courbée ne sont ni sp² ni sp³, l'hybridation dans le C₆₀ étant de 2,28 [85]. Des données sur des échantillons de référence ou des calculs DFT devraient être utilisées pour conforter cette hypothèse.

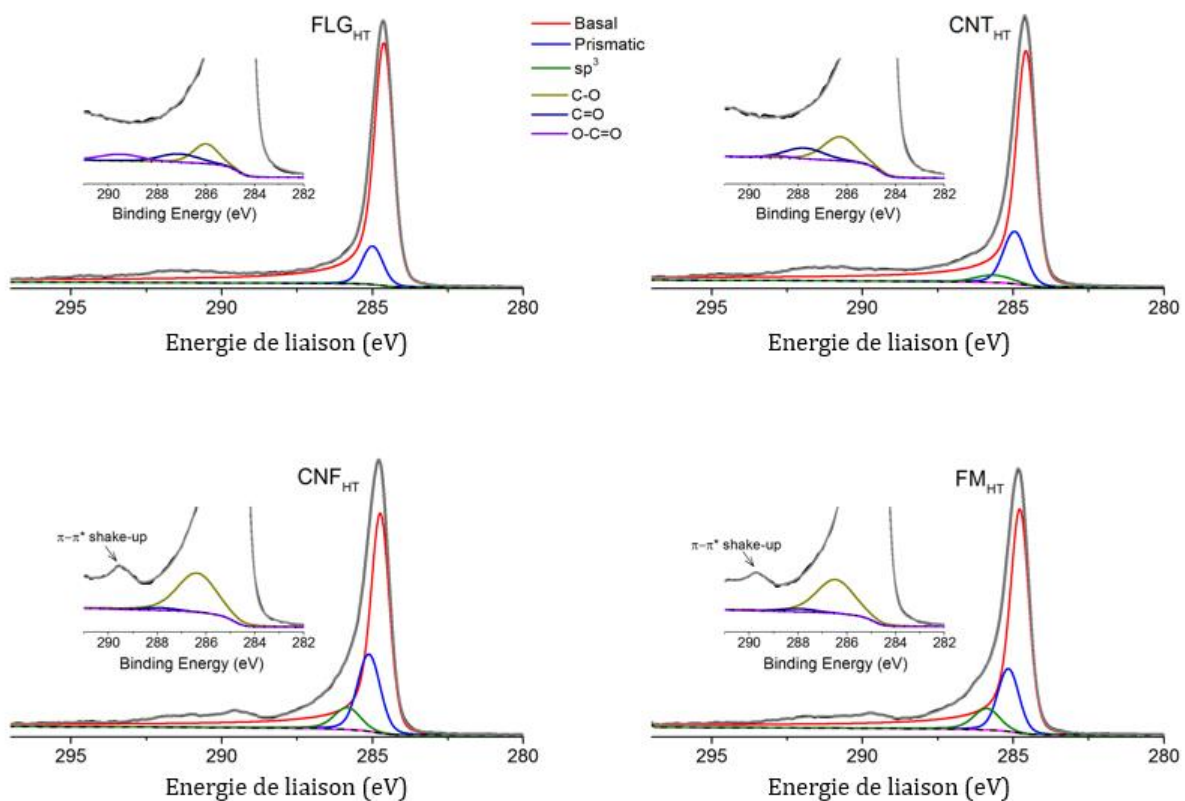


Figure 16 : Spectres C 1s des échantillons FLG_{HT}, CNT_{HT}, CNF_{HT} et FM_{HT}, mesurés avec une source de rayons X monochromatique Al K_α, sont ajustés par 9 composants individuels (pour des informations détaillées sur l'ajustement, voir le Tableau 4). Cependant, pour plus de clarté, les pics oxygénés et les pics satellites "shake-up" ne sont montrés que dans l'encadré, qui se concentre sur la région du pic C1s contenant les composants de carbone oxygénés.

Une autre modification des caractéristiques de surface après le recuit est l'apparition d'un nouveau pic satellite *shake-up* dans les spectres C 1s des CNFs et FM. Ces pics satellites, provenant du carbone sp² (et non sp³) dans les carbones graphitiques, sont dus à des transitions de type π (HOMO) → π* (LUMO) [86]. La présence d'un système de liaison π

dans la plupart des matériaux graphitiques comme pour le graphite ou le HOPG conduit à un large satellite $\pi-\pi^*$ à une BE de 288-294 eV, centrée autour de 291 eV [87,88]. Ce pic est généré par un continuum d'excitations qui se produit lorsque les photoélectrons du carbone quittent l'échantillon, entraînant de petites pertes d'énergie. Ce pic satellite à 291 eV est clairement visible pour les échantillons FLG_{HT} et CNT_{HT} (Figure 17). Pour les échantillons CNF_{HT} et FM_{HT}, un pic satellite supplémentaire centré autour de 290 eV, également présent avant le traitement thermique (Figure 6), est observé. Ce nouveau satellite pourrait être associé à la présence de boucles. En effet, il est caractéristique des surfaces de carbone fortement courbées, comme celles du fullerène C₆₀, et n'est pas présent sur le HOPG [87]. Il a été trouvé qu'il provient de l'excitation entre la HOMO et la LUMO de la molécule de C₆₀ neutre à l'état fondamental [89]. Il semble donc que pour les matériaux chauffés à des températures élevées, qui développent des quantités significatives de boucles, l'XPS ne soit pas une méthode appropriée pour sonder la surface prismatique. Cela est dû au fait que les atomes de carbone sur les surfaces courbées répondent de la même manière que ceux sur les surfaces prismatiques.

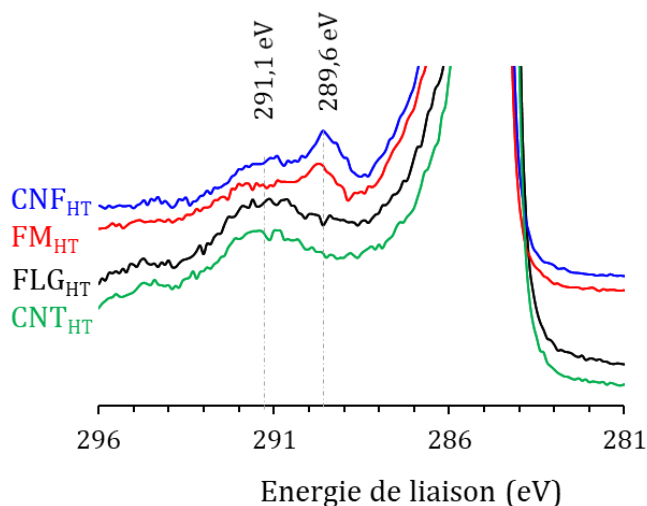


Figure 17 : Spectres XPS C 1s à haute résolution des quatre carbones graphitiques traités thermiquement, mettant en évidence les pics "shake-up". Les spectres sont décalés sur l'axe des y pour une meilleure visualisation.

Les spectres O 1s ont été ajustés avec trois composants (Figure 18 et Annexe 6). Le pic présent à basse énergie de liaison (530,5 eV), attribué aux impuretés métalliques résiduelles présentes dans les échantillons de départ, n'est plus présent sur les échantillons traités thermiquement, ce qui indique leur élimination. Les trois pics correspondent aux groupes C=O (530-531 eV, quinone, carbonyle, lactone), groupes C-OH (531,7-532,5 eV, groupes hydroxyles liés aux aromatiques/aliphatiques) et groupes C-O-C (533,2-534,1 eV, groupes éther). Les groupes hydroxyle et éther sont principalement présents sur les échantillons traités thermiquement. La quantité d'OFGs diminue après le recuit pour tous les échantillons (Tableau 1).

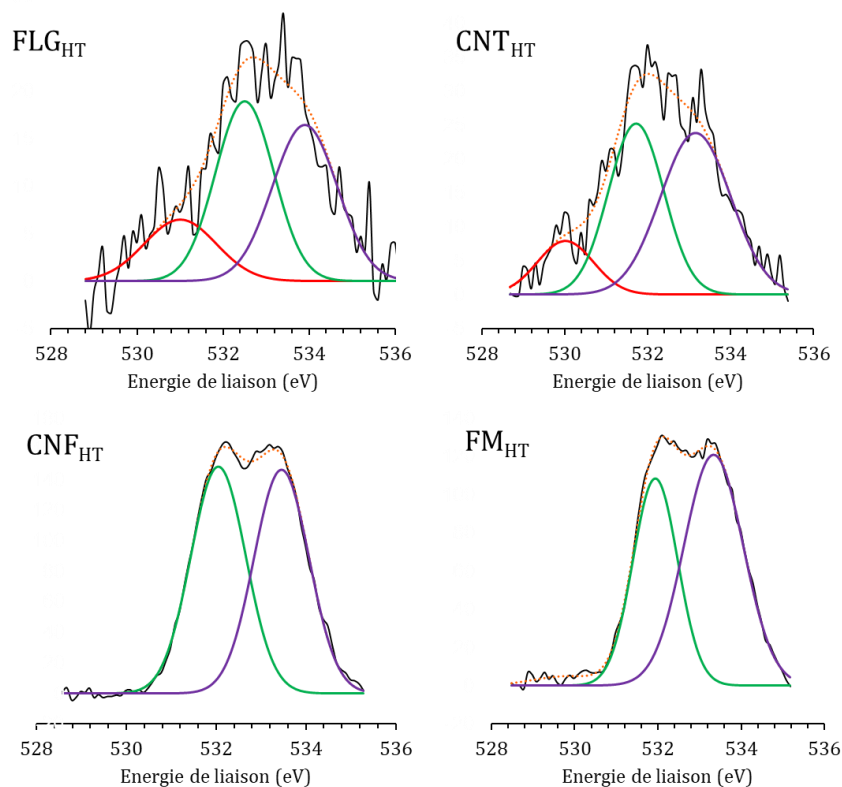


Figure 18 : Spectres XPS O1s haute résolution des 4 matériaux recuits.

Le contenu en oxygène de surface suit l'ordre : $\text{CNT}_{\text{HT}} \sim \text{FLG}_{\text{HT}} < \text{CNF}_{\text{HT}} \sim \text{FM}_{\text{HT}}$. Il est à noter que la quantité d'oxygène calculée à partir des intensités O 1s et C 1s (c'est-à-dire, les aires des pics, Tableau 1) est souvent inférieure à celle trouvée par déconvolution des pics C 1s (Tableau 4). Cette différence peut être attribuée à l'hypothèse faite dans les calculs quantitatifs, qui suppose une distribution homogène de l'oxygène dans la matrice de carbone. Les échantillons FLG_{HT} et CNT_{HT} montrent une quantité extrêmement faible d'espèces oxygénées (environ 1 %), probablement formée lors de l'exposition des échantillons à l'air entre le HTT et les mesures XPS. En revanche, les échantillons FM_{HT} et CNF_{HT} contiennent entre 2 et 5 fois plus d'oxygène que les FLG_{HT} et CNT_{HT} .

Une tendance générale observée après le recuit thermique des carbones graphitiques est une diminution monotone du contenu en oxygène avec la température en raison de la décomposition progressive des OFGs. Cela a été observé pour de nombreux matériaux contenant peu de $S_{\text{prismatique}}$, tels que les matériaux à base de graphène [78,90] ou les CNTs [91,92]. Cependant, même dans ces cas, de l'oxygène résiduel est détecté (notamment des espèces C=O et C-O) pour des échantillons chauffés entre 2273 et 3273 K, températures auxquelles tous les OFGs ont été décomposés. Cela suggère que le HTT sous inerte induit la formation de sites très réactifs, qui subissent une oxydation spontanée lorsqu'ils sont exposés à l'air dans des conditions ambiantes. Ces sites, qui peuvent réagir spontanément avec O_2 [93–96] (formant des groupes éther et carbonyle) ou H_2O [97,98] (formant des groupes C-H et C-OH) pourraient être soit des lacunes stabilisées [99,100], soit des sites de bord [101–103] qui ne se reconstruisent pas par formation de boucles. Les surfaces de

carbone courbées, telles que dans les fullerènes C_{60} ou les CNTs de petit diamètre, qui pourraient imiter les boucles de carbone, peuvent également réagir avec O_2 . La réaction peut se produire à température ambiante avec des barrières d'activation faibles (7-15 kcal.mol⁻¹) lorsqu'une courbure élevée est atteinte, comme dans des CNTs de 0,4 nm [104–106]. C'est la dimension des boucles de carbone dans les rubans de graphène [107]. Il est également à noter que la haute réactivité envers l'oxygène et l'eau des matériaux graphitiques broyés/moulus/exfoliés sous atmosphère inerte est un phénomène bien documenté [108–110]. Ces traitements doivent générer des sites réactifs de bord. L'oxydation spontanée de nanodiamants traités thermiquement présentant une quantité significative de carbone sp^2 a également été rapportée [111], qui peut découler de la réactivité du carbone sp^2 généré lors du recuit. Si les sites réactifs sont présents en très faible quantité après HTT, comme pour les feuilles de graphène, le contenu en oxygène des matériaux traités thermiquement (3073 K) est très faible [72].

Pour FLG_{HT} et CNT_{HT} , la diminution significative du contenu en oxygène de surface après HTT suggère que peu de sites réactifs sont créés lors du recuit thermique de ces matériaux présentant principalement des plans basaux. Pour CNF_{HT} et FM_{HT} , le contenu en oxygène de surface ne diminue pas significativement après HTT. Des comportements similaires ont déjà été rapportés pour des matériaux présentant une $S_{prismatique}$ élevée [112,113]. Ainsi, pour des CNFs en plaquettes, une teneur de surface en oxygène déterminé par XPS de 9,5 at.% a été rapporté, diminuant seulement à 8,6 at.% après HTT à 3073 K [112]. Il est donc raisonnable de proposer que des quantités significatives de sites réactifs capables d'activer O_2 et H_2O se forment lors du recuit thermique des CNFs et du FM. Cette hypothèse peut être combinée avec les paramètres D présentés Figure 5c. Il est évident que le paramètre D des échantillons FLG_{HT} et CNT_{HT} présente un caractère sp^2 plus marqué que les échantillons FM_{HT} et CNF_{HT} , pour lesquels de nombreuses boucles se forment. Selon l'ajustement du pic C 1s présenté plus haut, les espèces oxygénées excédentaires sur ces échantillons sont principalement des espèces hydroxyle et éther (époxy), comme le montre clairement l'augmentation de la BE du pic C 1s autour de 286,3 eV. Cela est cohérent avec l'analyse du pic O 1s.

Une autre observation intéressante issue de l'analyse par ajustement du pic C 1s est que le nombre de sites prismatiques est presque linéairement corrélé avec la population des espèces de carbone oxygénées (Figure 19). En supposant que les espèces oxygénées sur les échantillons HT ont été formées après le HTT en raison de l'exposition à l'air, ceci suggère que la réactivité des matériaux carbonés envers la formation d'espèces oxygénées est liée aux sites prismatiques.

Les distributions de potentiel d'adsorption représentatives des quatre échantillons traités thermiquement, calculées à partir des données d'adsorption de N_2 , sont présentées Figure 6. La quantification de l'extension absolue et relative des surfaces non-basale et basale est présentée dans le Tableau 4.

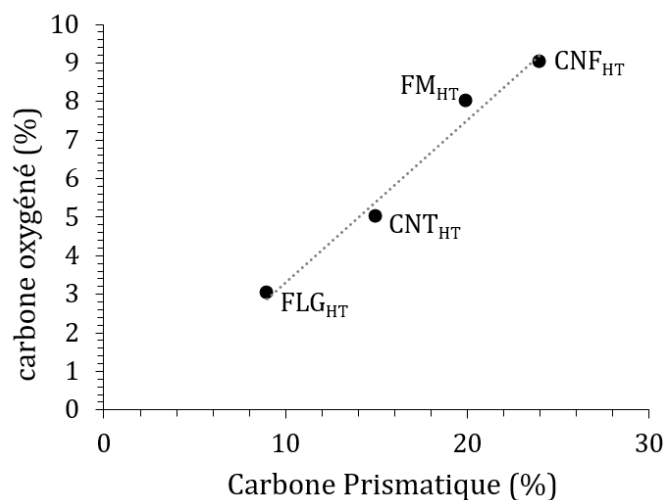


Figure 19 : Corrélation entre le pourcentage d'espèces carbonés de bords (prismatique) et le pourcentage de carbone oxygénés, valeurs déterminées par XPS d'après la déconvolution du pic C1s.

La proportion de surface des plans basaux augmente de manière significative après le HTT pour les quatre matériaux. Elle est relativement élevée pour le FLG_{HT} et les CNT_{HT} (~ 75 %) et significativement plus faible pour les CNF_{HT} et le FM_{HT} (~ 40 %). Cet ordre est cohérent avec le pourcentage relatif de surface prismatique dans les matériaux bruts, c'est-à-dire que les échantillons avec un pourcentage relatif de surface prismatique plus faible (FLG et CNTs) montrent une plus grande extension relative de la surface des plans basaux après le HTT. L'extension relative de la surface non-basale suit l'ordre : FM_{HT} ~ CNF_{HT} > CNT_{HT} ~ FLG_{HT}. Comme pour les matériaux de départ (Figure 10), cet ordre est cohérent avec les valeurs déterminées par XPS en cumulant les espèces de carbone résultant des surfaces prismatiques, des défauts et des OFGs (Figure 20).

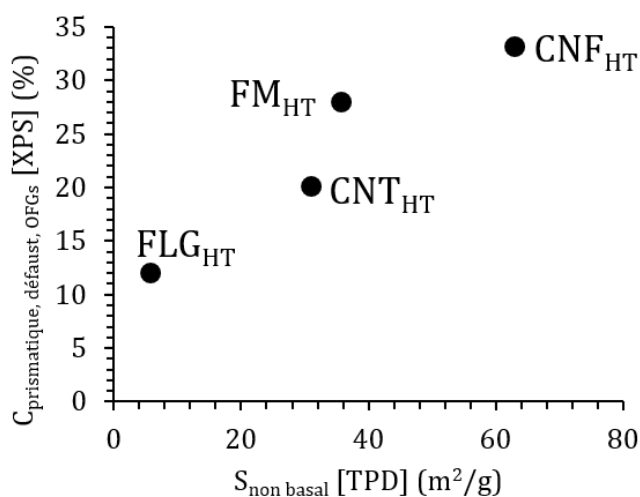


Figure 20 : Corrélation entre le pourcentage accumulé des espèces de carbone résultant des surfaces prismatiques, des défauts et des OFGs déterminé par les analyses XPS et la surface non-basale des mêmes matériaux déterminée par les calculs DFT dérivés de l'adsorption de N₂ pour les quatre matériaux traités thermiquement.

Les observations en HRTEM ont montré qu'au cours du HTT, les bords du carbone ont tendance à se reconstruire et à former des boucles. Il est donc surprenant qu'un

pourcentage significatif de surfaces prismatiques soit encore détecté par adsorption de N_2 pour les CNF_{HT} et le FM_{HT} . Des calculs DFT ont été réalisés pour clarifier ce point. Étant donné que ces modes d'adsorption sont purement de type physisorption, l'inclusion des forces de van der Waals dans l'estimation de l'énergie totale du système est absolument nécessaire. Les représentations des modèles atomiques sont données Figure 21.

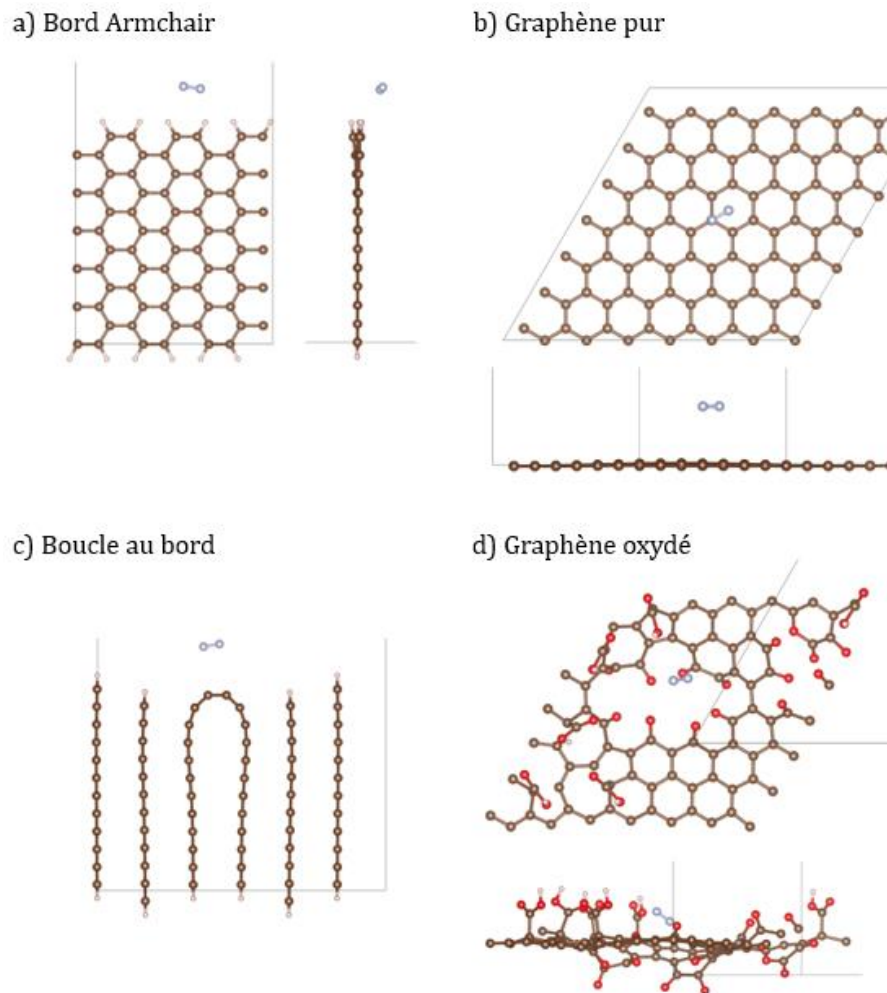


Figure 21 : Géométries optimisées pour l'adsorption de N_2 sur des modèles de matériaux carbonés. Configurations : a) prismatique, b) basale et c-d) défectueuse.

En consultant le Tableau 7, qui présente les énergies d'adsorption d'une seule molécule de N_2 définies comme : $E_{ads} = E_{N_2@supp} - E_{N_2} - E_{supp}$, pour divers types de modèles imitant des surfaces prismatiques, basales et défectueuses, on constate que les différences entre les différentes situations sont faibles. Ces configurations correspondent toujours à une interaction très faible entre la molécule de N_2 et le support, comme le montrent les distances atomiques. Il convient de noter que les interactions latérales, qui réduisent généralement l'énergie d'adsorption, ont été exclues de notre approche.

Tableau 7 : Énergies d'adsorption en $kcal.mol^{-1}$ d'une molécule de N_2 et distances entre l'atome de N et l'atome le plus proche du support pour divers modèles de surfaces basales/défectueuses/prismatiques et boucles obtenues par des calculs basés sur les premiers principes.

Supports	E_{ads} (kcal.mol ⁻¹)	N-X (Å)
Bords: zigzag, armchair	-1,7 ; 1,9	N-H: 3,11 ; 2,89
SV graphene	-2,3 ^{a)}	N-C: 3,45
Pristine graphene	-2,0 ^{b)} ; -2,9 ^{a)}	N-C: 3,64 ^{b)} ; 3,57 ^{a)}
Bord-boucle	-2,6	N-C: 3,39 ; 3,60
Ox-graphene (COOH)	-3,0	N-H: 2,76; N-O: 3,31
Ox-graphene (2 CO+COOH)	-5,0	N-H: 3,15; N-O: 2,98 ; 3,15 ; 3,28; N-C: 3,32

^{a)} Mode d'adsorption horizontal, ^{b)} mode d'adsorption vertical.

Globalement, une seule molécule de N₂ interagit faiblement avec les bords du carbone passivés par des atomes d'hydrogène (surface prismatique terminée par H). L'énergie d'adsorption devient légèrement plus grande pour la surface basale. Lorsque des OFGs sont présents, des contributions supplémentaires stabilisent encore plus le mode d'adsorption de N₂. Bien que ces données soient préliminaires, et ne prennent pas en compte le taux de recouvrement de la surface et les éventuels changements dans le mode d'adsorption de N₂, elles sont assez cohérentes avec les potentiels d'adsorption présentés Figure 6. En considérant la surface des boucles, elle devrait conduire à une situation stabilisant davantage le mode d'adsorption de N₂ par rapport à la surface prismatique. Par conséquent, les résultats expérimentaux ne peuvent pas être rationalisés par ces calculs préliminaires, sauf si nous considérons qu'une proportion significative des bords dans les CNF_{HT} et le FM_{HT} n'ont pas formé de boucles stables et ont réagi lors de l'exposition à l'air pour être passivés, formant des groupes C-H, C-OH, éther et carbonyle. Il est donc possible d'envisager que de petites lacunes mobiles sont piégées durant le processus de formation des boucles, s'accumulant sur ces boucles. Les terminaisons moins polaires (C-H, éther et semiquinone) pourraient contribuer à la surface prismatique [39].

Le rapport basal sur prismatique + défectueux déterminé par XPS (à partir des pourcentages des espèces carbonées, Tableau 4) a été comparé au rapport basal sur prismatique dérivé des données d'adsorption de N₂ (à partir des pourcentages de surface, Tableau 6). La Figure 22 montre l'évolution de ce rapport pour les différents matériaux. Le rapport déterminé par XPS est logiquement plus élevé car l'XPS ne sonde pas uniquement la subsurface, mais également les couches sous-jacentes. Les deux méthodes sont en accord pour indiquer que, pour les matériaux de départ et les matériaux traités à hautes températures, le FLG et les CNT présentent un rapport plus élevé que les CNFs et le FM. Les deux méthodes s'accordent également à dire que l'effet du traitement thermique est d'augmenter encore ce rapport. Cependant, les deux méthodes ne sont pas en accord concernant l'effet du traitement thermique sur le rapport basal/prismatique des matériaux présentant un faible rapport basal/prismatique (CNF et FM). Selon les données d'adsorption de N₂, le rapport basal/prismatique des CNF et FM après traitement thermique augmente, comme pour les FLG et les CNT, tandis que les données XPS montrent une diminution. Ce résultat pourrait être lié au fait que l'XPS est plus sensible que l'adsorption de N₂ pour détecter la formation de boucles pendant le recuit. L'évolution

lors du traitement thermique du paramètre D et du rapport basal/prismatique, tous deux déterminés par la XPS, est similaire.

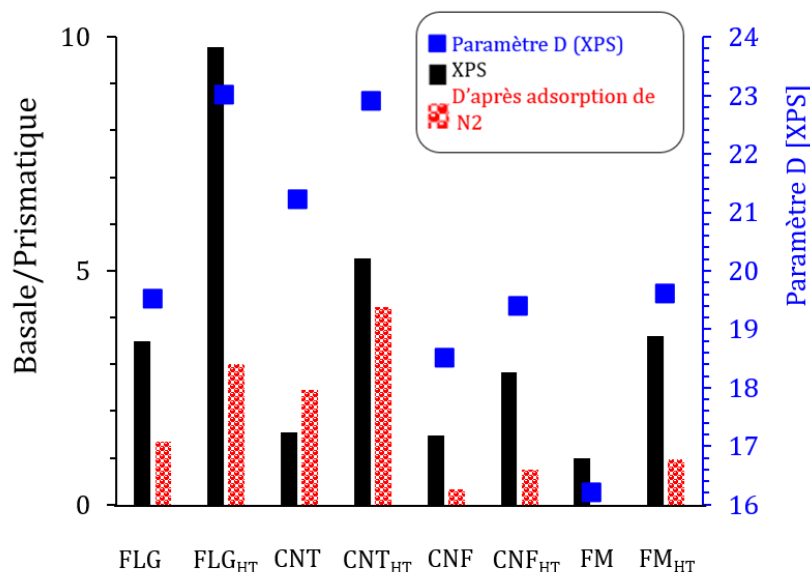
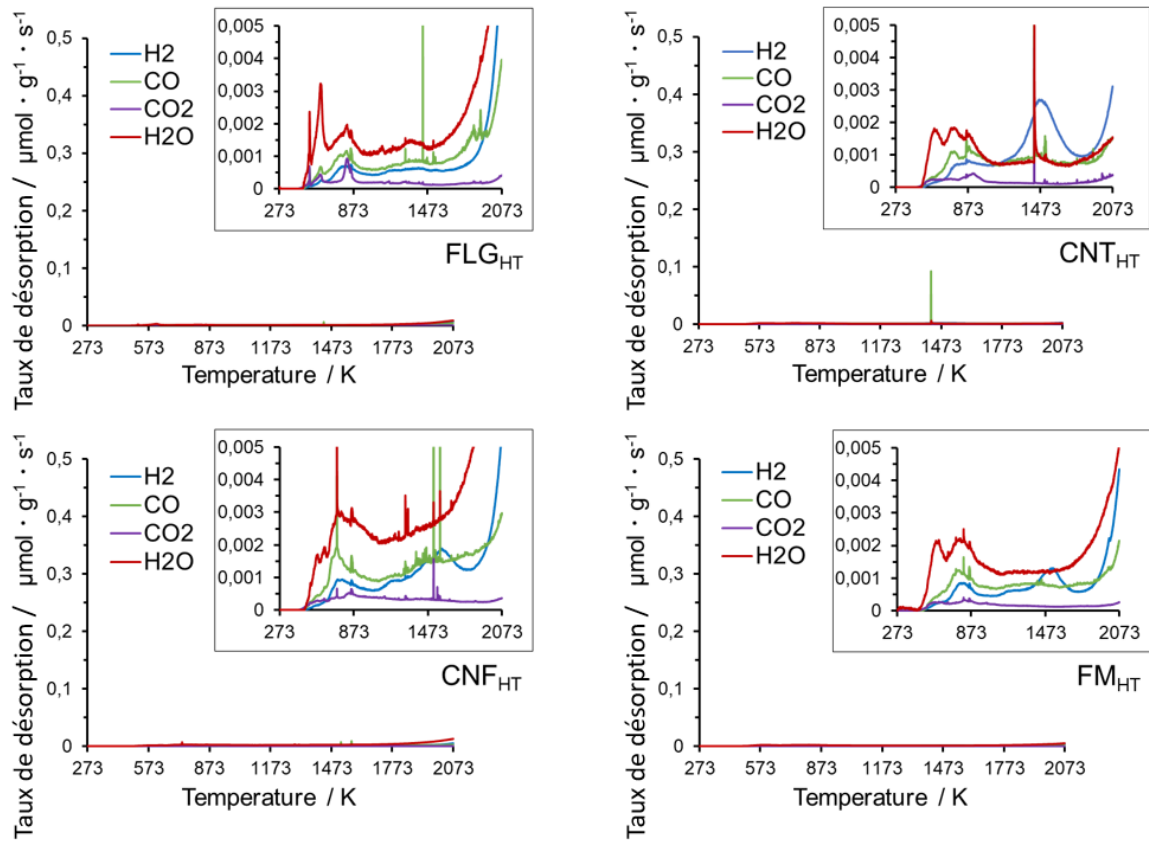


Figure 22 : Évolution du rapport basal sur (prismatique + défectueux) déterminé par XPS, du rapport basal sur prismatique déterminé à partir des données d'adsorption de N₂, et du paramètre D (déterminé par XPS) pour les matériaux graphitiques étudiés.

Les profils HT-TPD et les quantifications obtenues pour tous les échantillons traités thermiquement sont présentés Figure 23. Du CO, du CO₂, de l'H₂O et du H₂ ont été détectés en quantités beaucoup plus faibles par rapport aux matériaux de départ. Les teneurs en oxygène mesurées par TPD sont significativement inférieures à celles mesurées par XPS (Figure 24). Cette différence est beaucoup plus marquée pour les matériaux traités thermiquement que pour les matériaux de départ (Figure 25). Cela suggère que l'oxydation spontanée à l'air des matériaux traités thermiquement devrait se limiter à leur extrême surface externe. Les surfaces $S_{\text{non-basale}}$ et $S_{\text{prismatique}}$ calculées pour les matériaux traités thermiquement sont données dans le Tableau 6. Le fait que la quantité de gaz dégagés soit très faible pour les matériaux traités thermiquement entraîne des surfaces très faibles par rapport à celles dérivées de l'adsorption de N₂. Par conséquent, les valeurs obtenues à partir de la HT-TPD et des calculs DFT dérivés de l'adsorption de N₂ ne peuvent pas être directement comparées dans le cas des matériaux traités thermiquement, les deux méthodes donnant des résultats très différents (Figure 11c,d). Étant donné que la surface non basale devrait être la plus réactive, nous avons cherché à savoir si elle pouvait être corrélée à la température de décomposition des carbones graphitiques déterminée par ATG. Une bonne corrélation entre ces deux paramètres a été établie pour tous les matériaux (Figure 26a).



Support	H ₂ [μmol.g ⁻¹]	CO [μmol.g ⁻¹]	CO ₂ [μmol.g ⁻¹]	H ₂ O [μmol.g ⁻¹]	Evolution totale	H [wt%]	O [wt%]
					[μmol.g ⁻¹]		
					H ₂ +H ₂ O+CO+CO ₂		
FLG _{HT}	8,1	9,2	2,1	20	39	0,005	0,053
CNT _{HT}	11	8,3	1,8	9,9	31	0,004	0,035
CNF _{HT}	11	13	3,2	32	59	0,009	0,082
FM _{HT}	7,7	7,8	1,7	16	34	0,005	0,044

Figure 23 : Evolution de l'émission des gaz pour les 4 matériaux carbonés pendant les mesures HT-TPD jusqu'à 2073 K.

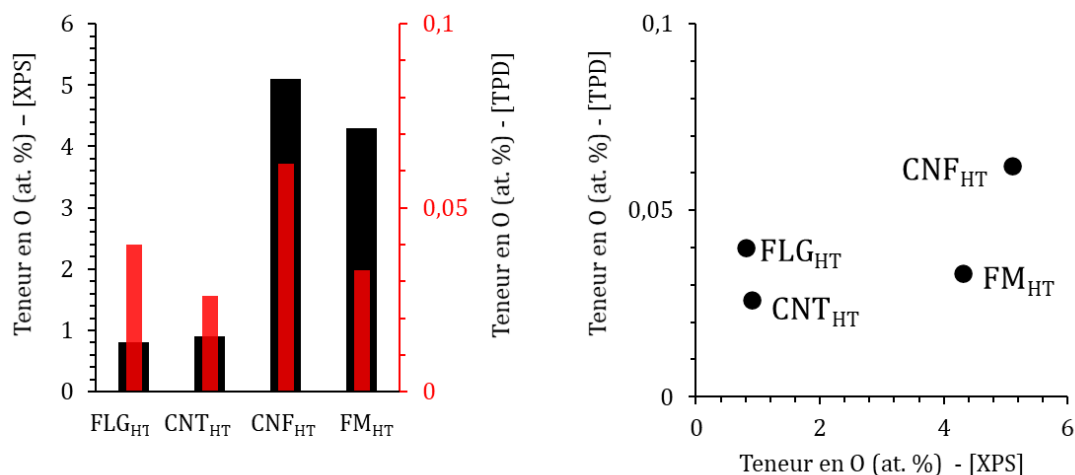


Figure 24 : Evolution de la teneur en oxygène d'après la XPS et TPD pour les 4 matériaux recuits.

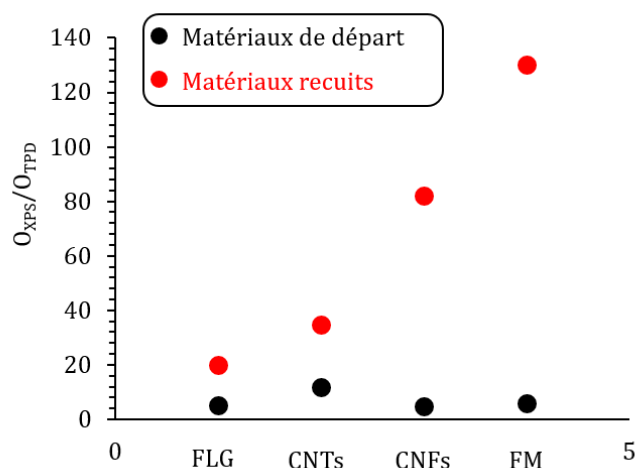


Figure 25 : Evolution du ratio O_{XPS}/O_{TPD} pour les 4 matériaux avant et après recuit.

Afin d'analyser si la réactivité vis-à-vis de l'oxydation à l'air était liée à la surface prismatique (bords passivés par des H) ou aux OFGs, nous avons indépendamment corrélé la température de décomposition aux $S_{\text{prismatique}}$ et S_{OFGs} ($= S_{\text{non-basale}} - S_{\text{prismatique}}$). D'après les résultats obtenus (Figure 26b), la corrélation avec S_{OFGs} est légèrement meilleure, ce qui pourrait être logique si l'on considère que la réactivité des atomes de carbone sur les OFGs devrait être plus élevée que celle des groupes C-H. De plus, comme les OFGs se décomposent avant les groupes C-H, leur décomposition peut créer des sites de défauts réactifs avec l'air. Nous nous sommes appuyés sur l'évaluation de la teneur en oxygène déterminée par XPS pour conforter cette hypothèse (Figure 26c). La température de décomposition diminue de manière monotone avec l'augmentation de la teneur en oxygène pour tous les échantillons, sauf pour les CNF_{HT} et le FM_{HT}, qui contiennent une quantité significative d'OFGs formés lors de l'exposition à l'air et qui se décomposent à plus haute température. Ce résultat intéressant suggère que les OFGs formés lors de l'exposition à l'air sur CNF_{HT} et FM_{HT} sont très stables et peu réactifs à l'air. Enfin, étant donné que la surface basale devrait être la moins réactive, nous avons cherché à savoir si

elle pouvait être corrélée à la température de décomposition (Figure 26d). La température de décomposition augmente de manière monotone avec la quantité relative de surface basale (déterminée par adsorption de N_2) pour tous les échantillons, sauf encore une fois pour les CNF_{HT} et le FM_{HT} , qui contiennent une faible quantité relative de surface basale mais se décomposent à haute température.

Pour conclure, l'étude de l'évolution de la surface prismatique des matériaux carbonés traités thermiquement par adsorption de gaz, TPD et XPS s'avère être une tâche particulièrement ardue. En effet, la formation de boucles aux bords des matériaux introduit un nouveau type de surface carbonée hautement courbée et potentiellement réactive, qui ne peut pas être distinguée de la surface prismatique par XPS. La formation de ces boucles et leur possible réactivité à l'air influencent également les potentiels d'adsorption de N_2 , ce qui impacte les valeurs des surfaces prismatiques et basales déterminées par adsorption de N_2 .

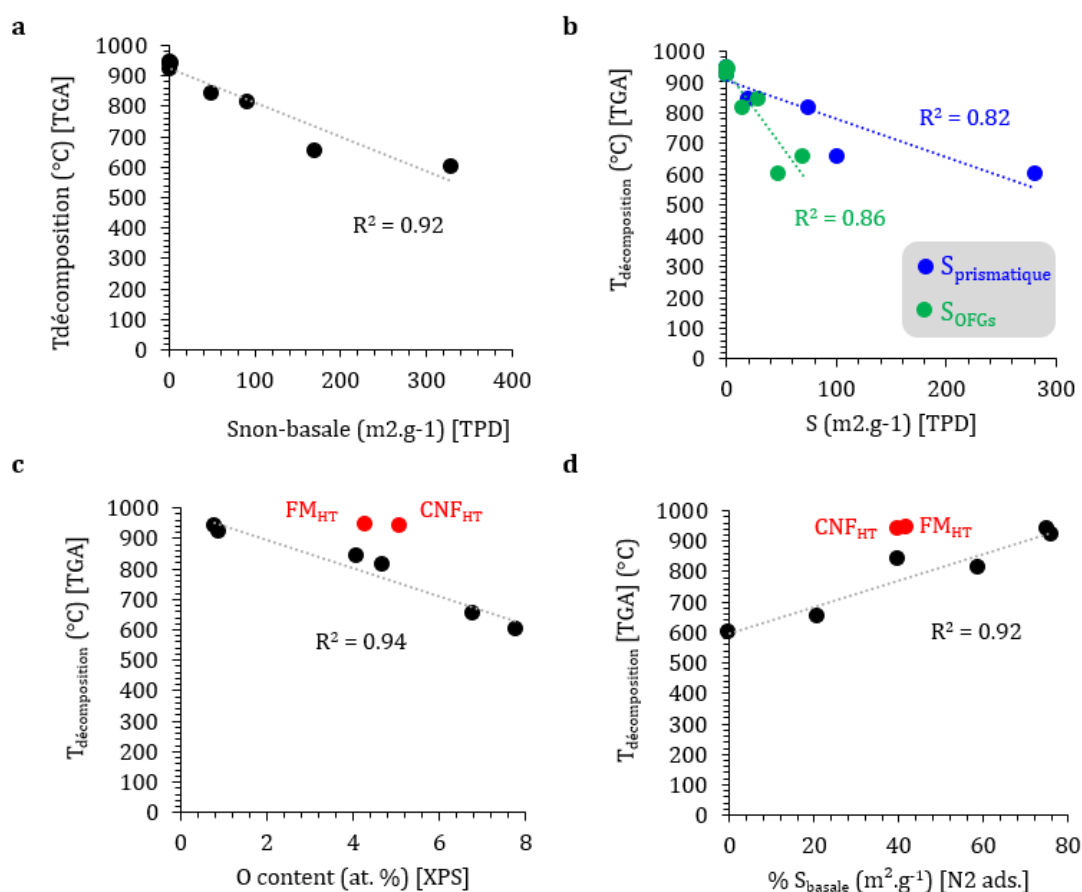


Figure 26 : Corrélation entre la température de décomposition des carbones graphitiques et : a) la surface non basale déterminée par HT-TPD ; b) la surface prismatique et la surface des OFGs déterminées par HT-TPD ; c) la teneur en oxygène déterminée par XPS ; et d) la surface basale déterminée par adsorption de N_2 .

Par conséquent, les valeurs obtenues par les trois méthodes pour les surfaces non basales et prismatiques, une fois normalisées entre 0 et 1, ne sont pas en bon accord (Figure 27). Les analyses par XPS et adsorption de N_2 , qui devraient toutes deux inclure dans les surfaces non basales la surface courbée résultant de la formation de boucles, sont en accord avec l'ordre suivant pour les surfaces non basales et prismatiques : $CNF_{HT} > FM_{HT}$

> $CNT_{HT} > FLG_{HT}$. Des valeurs significativement différentes sont obtenues par HT-TPD. La seule tendance pour laquelle les trois méthodes s'accordent est que le matériau CNF_{HT} présente la proportion la plus élevée de surface prismatique/de boucles. Il est également intéressant de noter que l'étendue de la surface prismatique a une influence nette sur le traitement thermique. En effet, l'étendue de la surface prismatique des matériaux de départ est corrélée à l'augmentation de la taille des cristallites et de la température de décomposition après HTT (Figure 18). Enfin, les résultats XPS ont montré que des quantités significatives de groupes éther et hydroxyle se forment après exposition à l'air des matériaux présentant de grandes surfaces prismatiques et, par conséquent, des quantités importantes de boucles. Les groupes éther devraient résulter de la réaction avec l'oxygène, tandis que les groupes hydroxyle (et les groupes C-H associés) devraient provenir de la réaction avec l'eau.

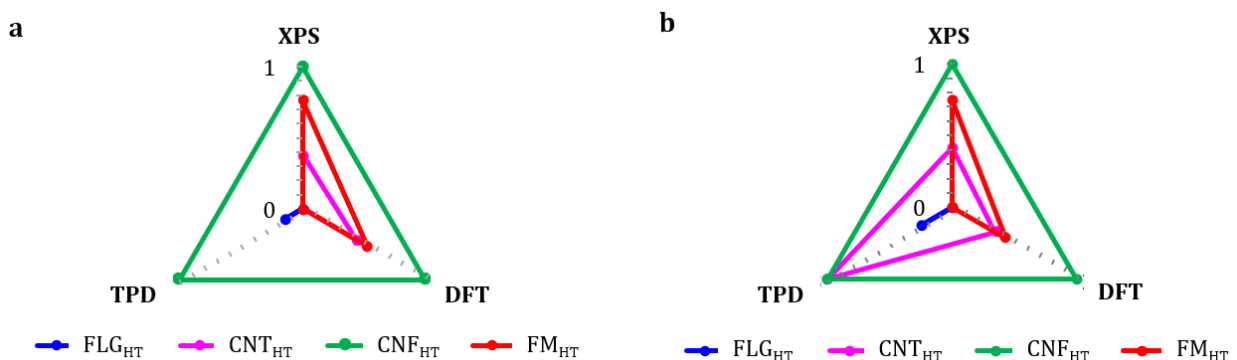


Figure 27 : Évolution de : (a) la surface non basale et (b) la surface prismatique (valeurs absolues pour TPD et adsorption de l'azote et valeurs en pourcentage pour XPS) dans les matériaux traités thermiquement sondés par XPS, calculs DFT dérivés de l'adsorption de N_2 et HT-TPD. Les valeurs ont été normalisées entre 0 et 1 pour faciliter la comparaison.

II.3 Propriétés magnétiques

Les surfaces prismatiques et les plans basaux des carbones graphitiques présentent des comportements physico-chimiques différents. Certaines propriétés, telles que la réactivité chimique ou les propriétés magnétiques des carbones graphitiques, sont généralement attribuées à leur désordre structural et à la présence d'électrons non appariés. Le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) et le dispositif de magnétométrie à interféromètre quantique supraconducteur (SQUID) sont les deux techniques les plus couramment utilisées pour l'évaluation des propriétés magnétiques des matériaux carbonés, qui ne sont pas encore totalement comprises [114]. De plus, la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) constitue une méthode idéale pour obtenir des informations sur les propriétés de spin de ces matériaux [115], y compris les électrons de conduction, les spins non appariés et les liaisons pendantes. Les propriétés électroniques et magnétiques des quatre carbones graphitiques traités thermiquement ont été étudiées par VSM et RPE, et des mesures de susceptibilité magnétique ont été utilisées pour déterminer le nombre de spins d'électrons non appariés (N_{spin}) dans ces échantillons.

En général, un signal diamagnétique est mesuré dans des matériaux carbonés non contaminés et relativement ordonnés (cf Chapitre 1). Le meilleur exemple est le graphite orienté, qui présente une grande susceptibilité diamagnétique [116]. Récemment, le paramagnétisme induit par des défauts a également été démontré de manière convaincante dans des matériaux à base de graphène [117]. Théoriquement, des défauts ponctuels, tels que des lacunes dans les plans basaux [118], les bords en zigzag de la surface prismatique [119,120] ou résultant de coques graphitiques incomplètement fermées [121], ou encore le dopage chimique avec des atomes étrangers tels que l'oxygène [122–124], peuvent induire des moments magnétiques localisés dans les carbones graphitiques. L'évolution des propriétés magnétiques des quatre matériaux a été déterminée par la mesure de leurs moments magnétiques en fonction du champ magnétique appliqué à 300 K. Les données obtenues sont présentées Figure 28 pour les matériaux traités thermiquement, et comparées à celles des échantillons de départ correspondants. Concernant les matériaux de départ, bien que le comportement général soit dominé par la réponse diamagnétique attendue des matériaux graphitiques, caractérisée par une pente négative pour FLG, CNTs et FM [125–127], des boucles d'hystérésis apparaissent clairement à faible champ magnétique. Celles-ci sont la signature d'un comportement ferromagnétique attribué à la présence d'impuretés ferromagnétiques (résidus de catalyseurs) dans les matériaux initiaux [128]. Le moment magnétique associé est plus prononcé pour les CNTs et moins pour FM, avec une évolution générale en termes de concentration d'impuretés ferromagnétiques : CNTs > CNFs \approx FLG > FM. Après le traitement thermique à haute température (HTT), les boucles d'hystérésis ne sont plus visibles pour tous les types de matériaux graphitiques, et seule la réponse diamagnétique est présente à température ambiante.

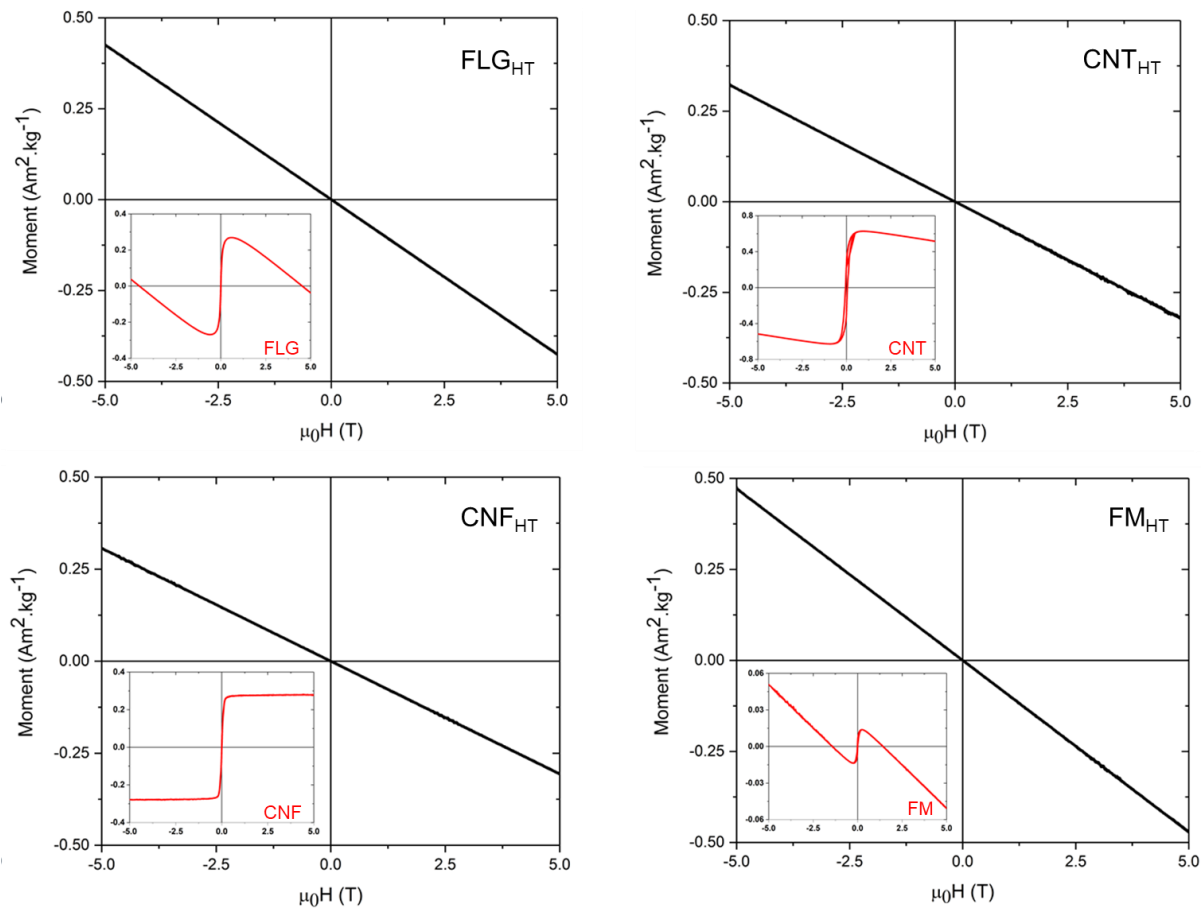


Figure 28 : Boucles d'hystérésis magnétiques mesurées à 300 K pour les quatre carbones graphitiques traités thermiquement (3073 K). Inset : boucles d'hystérésis mesurées sur les matières premières correspondantes.

Ce résultat est cohérent avec l'élimination des résidus de catalyseurs par recuit à haute température [129]. Nous avons indépendamment vérifié, par spectrométrie de masse à temps de vol des ions secondaires (ToF-SIMS), l'élimination quasi-totale des impuretés métalliques (Fe, Co) présentes dans les CNTs après le HTT (Figure 29).

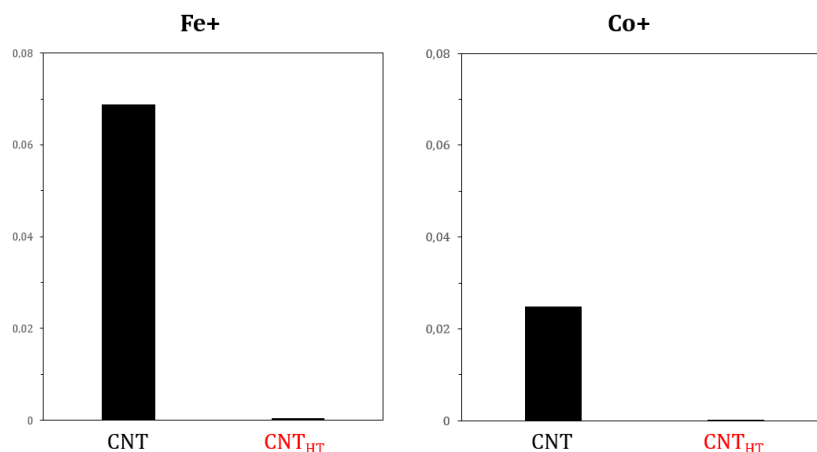


Figure 29 : Analyses TOF-SIMS (mode positif) pour les échantillons CNT et CNT_{HT}

Les susceptibilités magnétiques diamagnétiques mesurées à température ambiante pour les échantillons traités thermiquement sont de -81, -107, -77 et -118 × 10⁻⁹m³.kg⁻¹ pour

FLG_{HT}, CNT_{HT}, CNF_{HT} et FM_{HT}, respectivement, en accord avec les valeurs rapportées pour des matériaux graphitiques présentant une grande anisotropie de la susceptibilité [130]. Ainsi, le graphite turbostratique empilé de manière aléatoire a une susceptibilité magnétique diamagnétique de $-140 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, proche de la moyenne du graphite ($2/3\chi_{\perp} + 1/3\chi_{\parallel}$) [127]. Les mesures à basse température (5 K) présentées dans la Figure 30 montrent la même tendance concernant l'effet du HTT.

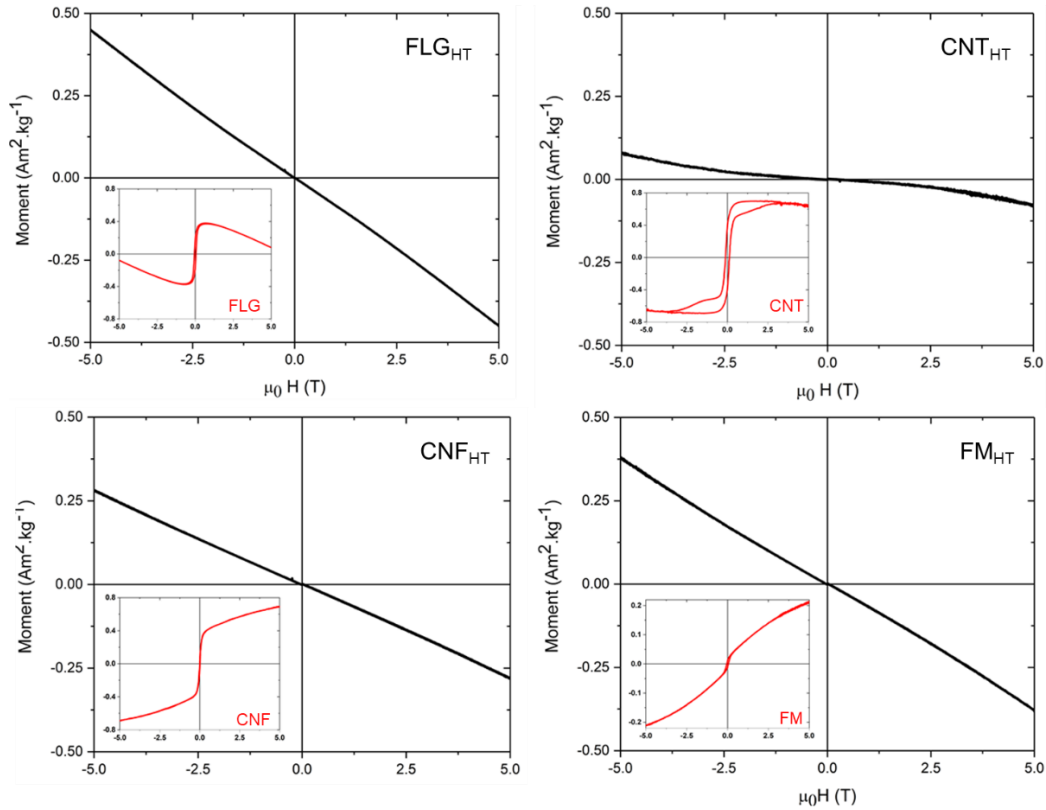


Figure 30 : Boucles d'hystérésis magnétiques mesurées à 5 K pour les quatre carbones graphitiques traités thermiquement (3073 K). Inset : boucles d'hystérésis mesurées à 5K sur les matériaux de départ correspondants.

Les matériaux traités thermiquement présentent un comportement diamagnétique fort à température ambiante et un paramagnétisme croissant à basse température. L'origine du paramagnétisme pourrait être expliquée de la même manière que pour le graphite broyé. Il pourrait s'agir de paramagnétisme de Curie causé par les bords et les lacunes.

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées pour déterminer le nombre de spin (N_{spin}) de chaque matériau de carbone après recuit. Lorsqu'il y a des électrons non appariés dans un matériau, la susceptibilité magnétique dérivée des spins des électrons non appariés est inversement proportionnelle à la température, conformément à la loi de Curie-Weiss (paramagnétisme de Curie). Comme le montre la Figure 31, CNT_{HT}, CNF_{HT} et FM_{HT} montrent un fort diamagnétisme à haute température et une contribution paramagnétique de type Curie à basse température. Ce n'est pas le cas pour FLG_{HT}.

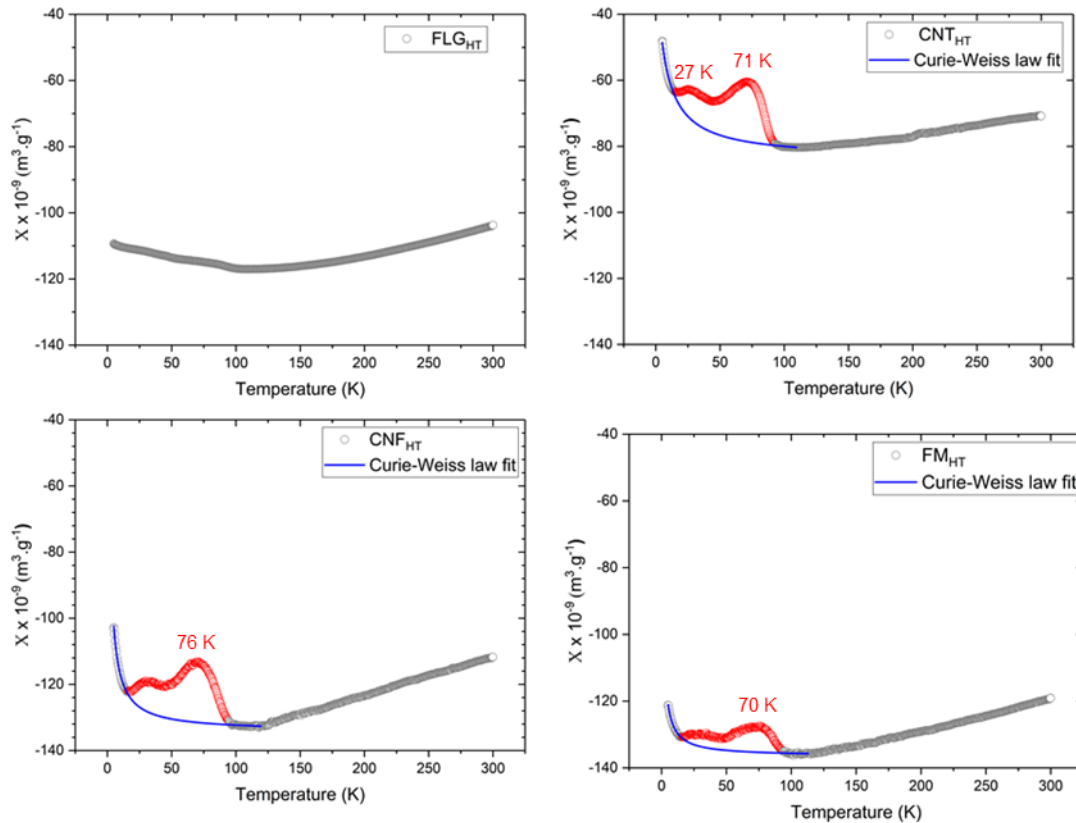


Figure 31 : Susceptibilité magnétique entre 5 K et 300 K après refroidissement en champ, enregistrée à 1T pour les matériaux de carbone traités thermiquement, et ajustée par la loi de Curie-Weiss à basses températures (5 K-120 K, ligne bleue). Le paramagnétisme de Curie n'a pas été observé pour le FLG_{HT}.

Cette réponse paramagnétique à basse température est prédite par la loi de Curie-Weiss, permettant d'extraire les valeurs de N_{spin} , données dans le Tableau 8. Il est à noter qu'un ou plusieurs pics sont observés dans la susceptibilité pour les différents échantillons autour de 27 K et en particulier à 70 K, restant relativement constants en position. La présence de tels pics a déjà été signalée pour les carbones graphitiques ; ils ont été attribués à l'effet de l'O₂ [131] ou à des impuretés métalliques [132].

Tableau 8 : Propriétés estimées à partir des mesures de susceptibilité magnétique et de RPE (résonance paramagnétique électronique) pour les quatre matériaux de carbone traités thermiquement.

Supports	χ_0 ($\times 10^5 \text{ J.T}^2.\text{g}^{-1}$)	$N_{\text{spin}} (\times 10^{19} \text{ g}^{-1})$	
		VSM (loi de Curie-Weiss)	RPE
FLG _{HT}	-	-	1,81
CNT _{HT}	-7,04	4,98	1,93
CNF _{HT}	-10,7	2,54	1,51
FM _{HT}	-8,63	1,38	1,02

Les expériences de RPE en mode continu réalisées sur du carbone graphitique monocristallin ont révélé une anisotropie par rapport à l'orientation de l'axe c ($g_{\parallel} \approx 2,05$

et $g_{\perp} \approx 2,0026$, champ micro-onde parallèle ou perpendiculaire au plan du graphite) [133]. Les spectres généralement obtenus montrent la présence de composantes étroites et larges (largeurs de raie complexes) liées à la présence d'électrons localisés et de conduction et à leur interaction. L'analyse de la forme des raies des spectres de RPE constitue un outil diagnostique utile pour l'identification des porteurs de spin dans les matériaux graphitiques, en particulier en ce qui concerne les électrons de conduction, qui donnent lieu à des spectres décrits par la théorie de Dyson [134]. Barton et coll. ont considéré que l'interaction des électrons dans les carbones graphitiques peut être classée en trois types de situations [135]. La première, observée pour les monocristaux de graphite, concerne les électrons mobiles dans des particules conductrices de dimensions supérieures à la profondeur de pénétration des micro-ondes (profondeur de peau, $\delta > 3 \mu\text{m}$ [136,137]), présentant une forme de raie de profil dysonien et ayant normalement une faible intensité (ce signal est la signature d'une haute conductivité). Ces électrons délocalisés présentent une relaxation spin-réseau rapide par interaction avec les électrons π adjacents, donnant lieu à une largeur de raie relativement large. Ce comportement peut être perturbé même en présence de conductivité, lorsque la profondeur de peau devient plus grande que la taille des particules. Ainsi, dans l'anhracite, la conductivité diminue en refroidissant, augmentant ainsi la profondeur de peau au-delà de la taille des particules, comme le démontre la forme de la raie passant d'un profil dysonien à un profil Lorentzien en refroidissant. D'autre part, le contact électrique entre petits grains peut avoir l'effet opposé, c'est-à-dire augmenter la taille effective des particules, comme le démontre le développement de raies de profil dysonien dans un anthraxolite, supérieures après compression mécanique de la poudre. Cet effet peut être annulé par dilution dans des poudres isolantes telles que le MgO [138]. À l'inverse, la taille du matériau graphitique peut être ajustée chimiquement par rapport à la profondeur de peau. Ainsi, pour des nanosphères de carbone d'environ 37 nm, les électrons de conduction ont montré des raies de profil Lorentzien très étroites en raison d'un rétrécissement par mouvement et d'un paramagnétisme de Curie-Weiss [139], caractéristique des particules métalliques présentant des électrons non-appariés. De même, l'interruption du système π donne lieu à des électrons localisés (sur des états de bord passivés par des H [140,141], ou résultant de l'introduction de groupes fonctionnels oxygénés [142]), qui sont énergétiquement localisés au niveau de Fermi. Ces électrons localisés interagissent avec les électrons de conduction mobiles, qui sont délocalisés sur l'ensemble du système π . Par conséquent, la deuxième situation concerne des électrons localisés ou non dans des régions étroites, avec une forte interaction électron-électron, présentant une largeur de raie étroite de profil Lorentzien. La troisième situation concerne des électrons localisés non interactifs, comme dans les radicaux, avec de faibles interactions hyperfines (électron-noyau). Ces espèces de type moléculaire présentent un profil de raie Gaussien avec une largeur de raie très étroite.

Les spectres de RPE à température ambiante et les simulations des quatre matériaux traités thermiquement sont présentés Figure 32.

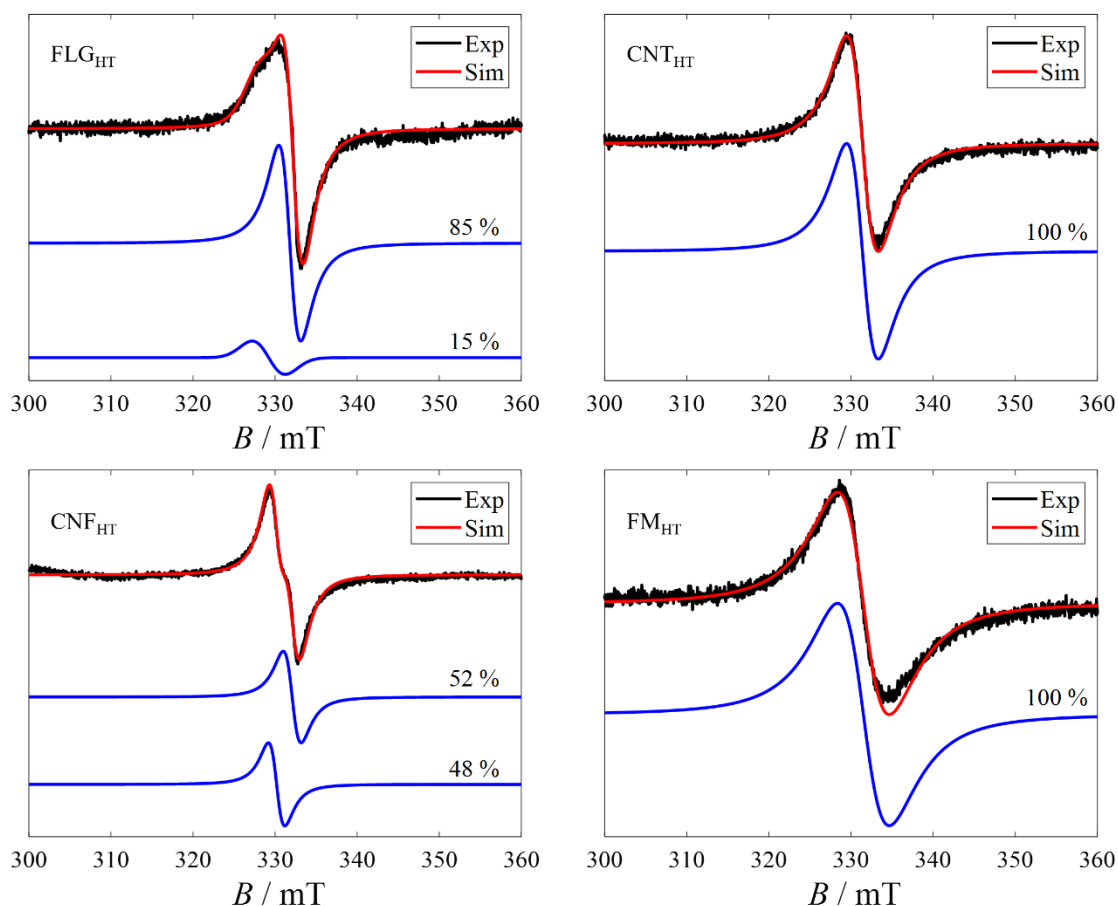


Figure 32 : Spectres de RPE expérimentaux (en noir) et simulés (en rouge) des quatre carbones graphitiques traités thermiquement. Les spectres ont été enregistrés avec les paramètres donnés dans la section expérimentale, et les paramètres de simulation sont indiqués dans le Tableau 9. La décomposition de la simulation en bleu montre les composants utilisés pour la simulation. Les simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel Easyspin [143].

Aucun des échantillons ne présente de raies de profil dysonien, excluant ainsi la possibilité de particules conductrices sans défauts de taille supérieure à la profondeur de peau. Les valeurs de L_a mesurées par DRX ont en effet montré que les cristallites sont très petites par rapport à la profondeur de peau. Tous les matériaux présentent une largeur de raie relativement large (2-6 mT_{pp}). Cela devrait être principalement lié à la présence de nombreux électrons π délocalisés à leur surface, qui élargissent la largeur des raies des signaux de RPE, ainsi qu'à la faible mobilité des électrons dans la bande de conduction, qui, autrement, induirait un rétrécissement par mouvement. Pour tous les matériaux, nous avons enregistré une forte diminution des valeurs de Q^3 de la cavité lors de l'insertion des échantillons, confirmant ainsi leur conductivité électrique. Tous les matériaux donnent un signal autour de $g = 2$, typique des radicaux de carbone. Les

³ Les cavités sont caractérisées par leur facteur Q ou de qualité, qui indique l'efficacité avec laquelle la cavité stocke l'énergie micro-onde.

simulations nous ont permis d'extraire les différentes contributions (les paramètres de simulation sont donnés dans le Tableau 9).

Tableau 9 : Paramètres de simulation pour les spectres de RPE des quatre carbones graphitiques traités thermiquement. Les simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel Easyspin [144]. Les paramètres ΔH_{PP-L} et ΔH_{PP-G} correspondent respectivement aux largeurs de raie pic-à-pic de Lorentz et de Gauss.

Matériaux	g_{iso}	ΔH_{PP-L} (mT _{pp})	ΔH_{PP-G} (mT _{pp})	% des espèces
FLG _{HT}	2,0053(4)	2,67(4)	0	85(2)
	2,021(1)	0	4,03(19)	15(2)
CNT _{HT}	2,0072(1)	3,84(5)	0	100
CNF _{HT}	2,0034(1)	2,18(6)	0	52(1)
	2,0149(1)	2,09(3)	0	48(1)
FM _{HT}	2,0072(1)	6,30(6)	0	100

Le FLG_{HT} présente un signal composé de deux composantes : l'une avec une forme de raie lorentzienne centrée à $g = 2,0053$ ($\Delta H_{PP} = 2,7$ mT), et l'autre avec une forme de raie gaussienne centrée à $g = 2,021$ ($\Delta H_{PP} = 4,03$ mT). La présence d'un pic lorentzien ($\Delta H_{PP} = 8,0$ mT, caractéristique des échantillons conducteurs avec des électrons mobiles) à $g = 2,005$ (proche de la valeur g de l'électron libre de 2,0023) dans des matériaux similaires à base de graphène a été attribuée par Dresselhaus et coll. aux spins localisés des états de bord [71]. Dans leur étude, la dépendance en température de la largeur de raie RPE indique que les spins des états de bord sont fortement couplés avec les porteurs π de conduction. Pour des échantillons de poudres d'anthracite, le signal unique enregistré et la dépendance linéaire de sa largeur de raie en fonction de la température suggèrent la présence d'une relaxation de type Korringa, associée à de fortes interactions d'échange moyennant tous les signaux possibles en un seul signal lorentzien à $g_{280K} = 2,003$ [145]. Dans cette dernière étude, trois types d'électrons ont été identifiés : des électrons de conduction montrant un paramagnétisme de Pauli, des électrons localisés sur des défauts structuraux, et des électrons délocalisés mais isolés (une partie des électrons de conduction étant piégés dans certaines régions isolées) qui, en raison du manque d'interactions avec les autres, montrent un paramagnétisme de type Curie. La présence d'OFGs, comme dans l'oxyde de graphène, se traduit également par des formes de raie lorentziennes à $g_{280K} = 2,0028$ mais avec une largeur de raie très étroite ($\Delta H_{PP} = 0,25$ mT, indiquant des états localisés avec de longs temps de relaxation de spin), attribuée à des spins localisés associés à des défauts tels que les OFGs ou des atomes pouvant agir comme piège local pour les électrons non appariés [146,147]. Compte tenu du fait que le FLG_{HT}, comme les trois autres matériaux traités thermiquement, contient des OFGs et une surface prismatique, nous avons attribué cette contribution lorentzienne à des électrons localisés, soit provenant des bords, soit des zones décorées par de l'oxygène, interagissant avec des électrons π délocalisés. La présence d'une contribution gaussienne au signal a été attribuée soit à la présence d'atomes de carbone sp^3 et/ou de défauts comme des lacunes [135,148,149]. Cependant, des formes de raies gaussiennes ont également été observées pour des électrons mobiles dans de très petites particules de nanographite obtenues par broyage [137]. Dans cette dernière étude, les auteurs ont pu séparer les

contributions RPE dues aux électrons mobiles ayant des trajets de l'ordre du micromètre (bandes larges de type dysonien) de celles des électrons dans des particules plus petites (bande large gaussienne à $g_{280K} = 2,02$) et des électrons non liants sur les bords (bande étroite lorentzienne à $g_{280K} = 2,003$, une valeur typique pour les radicaux hydrocarbures π [136]). Compte tenu de la faible concentration de défauts dans FLG_{HT} et de la valeur du tenseur g , nous avons attribué la contribution gaussienne aux électrons π délocalisés dans les cristallites de FLG_{HT} ($L_c = 31$ nm, $L_a = 57$ nm). Fait intéressant, les trois autres matériaux, qui ont une taille de cristallite plus petite, montrent des spectres avec uniquement des formes de raies lorentziennes. Les spectres de CNT_{HT} et FM_{HT} ont pu être ajustés avec une seule espèce à $g = 2,0072$ et des largeurs de raie différentes. Par contre le spectre de CNF_{HT} a nécessité une simulation avec deux composantes à $g = 2,0034$ et $g = 2,0149$, avec des largeurs de raie similaires. Le facteur g obtenu de 2,003, proche de celui de l'électron libre, suggère la présence d'électrons de conduction (spins radicaux de nature π). La présence de deux raies lorentziennes est probablement due à l'interaction de spin de deux types d'électrons localisés et d'électrons mobiles, mais l'attribution de ces raies reste difficile.

Dans le cas des CNT_{HT}, l'échantillon a aussi été étudié en fonction de la température. Les spectres sont présentés Figure 33. L'échantillon a été introduit dans le spectromètre lorsque 4 K ont été atteints dans le cryostat et que le champ magnétique était activé. Ensuite, la température a été augmentée pas à pas et les spectres RPE ont été enregistrés à différentes températures. On peut voir que lorsque la température augmente, les signaux disparaissent au-dessus de 40 K et un autre apparaît au-dessus de 100 K. En général, l'intensité des électrons localisés augmente avec la diminution de la température suivant la distribution de Boltzmann, tandis que la population d'électrons de conduction augmente avec la température, car davantage d'électrons peuvent occuper la bande de conduction [150]. En conséquence, la première composante dans la gamme 300-40 K environ est attribuée aux électrons de conduction, car l'intensité diminue avec l'abaissement de la température. En dessous de 40 K, l'intensité augmente comme pour les contributions paramagnétiques. Par conséquent, dans cette dernière gamme de température, le signal doit être attribué à d'autres structures (bords et/ou états moléculaires), avec des caractéristiques paramagnétiques.

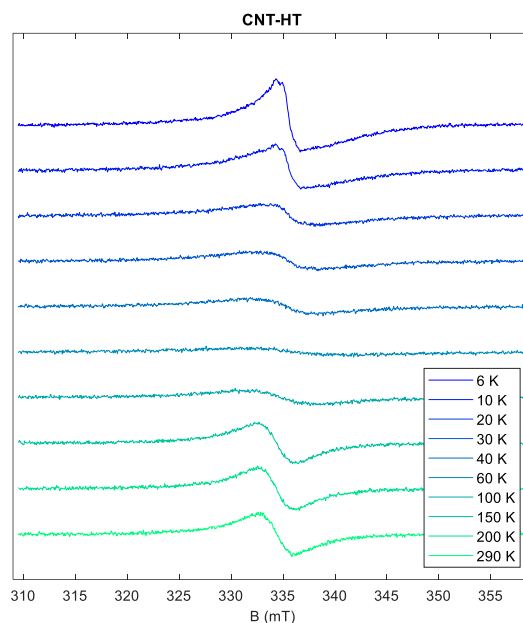


Figure 33 : Spectres RPE de CNT_{HT} en fonction de la température.

Il ressort de cette analyse des formes de raies des quatre matériaux traités thermiquement que, comme dans le cas de l'oxyde de graphène réduit [151], la principale contribution au signal RPE provient des états de défauts π localisés, fortement couplés aux spins itinérants au sein du système de carbone sp^2 .

Le N_{spin} peut également être déterminé à partir des mesures de RPE en comparaison avec le spectre d'un échantillon standard présentant une concentration de spins connue, mesurée dans des conditions identiques (voir la partie IV – Partie expérimentale et méthodes). Les valeurs obtenues par VSM à basse température sont plus élevées que celles déduites des mesures de RPE à température ambiante (Tableau 8). Ce phénomène a déjà été rapporté dans la littérature [7,152] et a été attribué à l'effet plus fort de l'oxygène sur les spins des bords du carbone graphitique à température ambiante, provoquant un élargissement et, ainsi, la non-observation de certains spins des bords. Bien que les valeurs absolues de N_{spin} obtenues par VSM et RPE ne soient pas les mêmes, la tendance observée pour l'augmentation du N_{spin} , $CNT_{HT} > FLG_{HT} > CNF_{HT} > FM_{HT}$, est la même, confirmant la fiabilité des deux méthodes. Nous avons essayé de corrélérer N_{spin} aux propriétés structurales des matériaux traités thermiquement. Pour les carbones graphitiques produits à des températures modérées et présentant de grandes surfaces prismatiques ($10-500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), aucune corrélation n'a été observée entre N_{spin} et S_{BET} ou S_{basale} , mais une corrélation positive a été trouvée entre N_{spin} et S_{bords} (déterminée par HT-TPD) [7]. Dans notre cas, aucune corrélation n'a pu être établie entre N_{spin} et ces différentes surfaces (Figure 34).

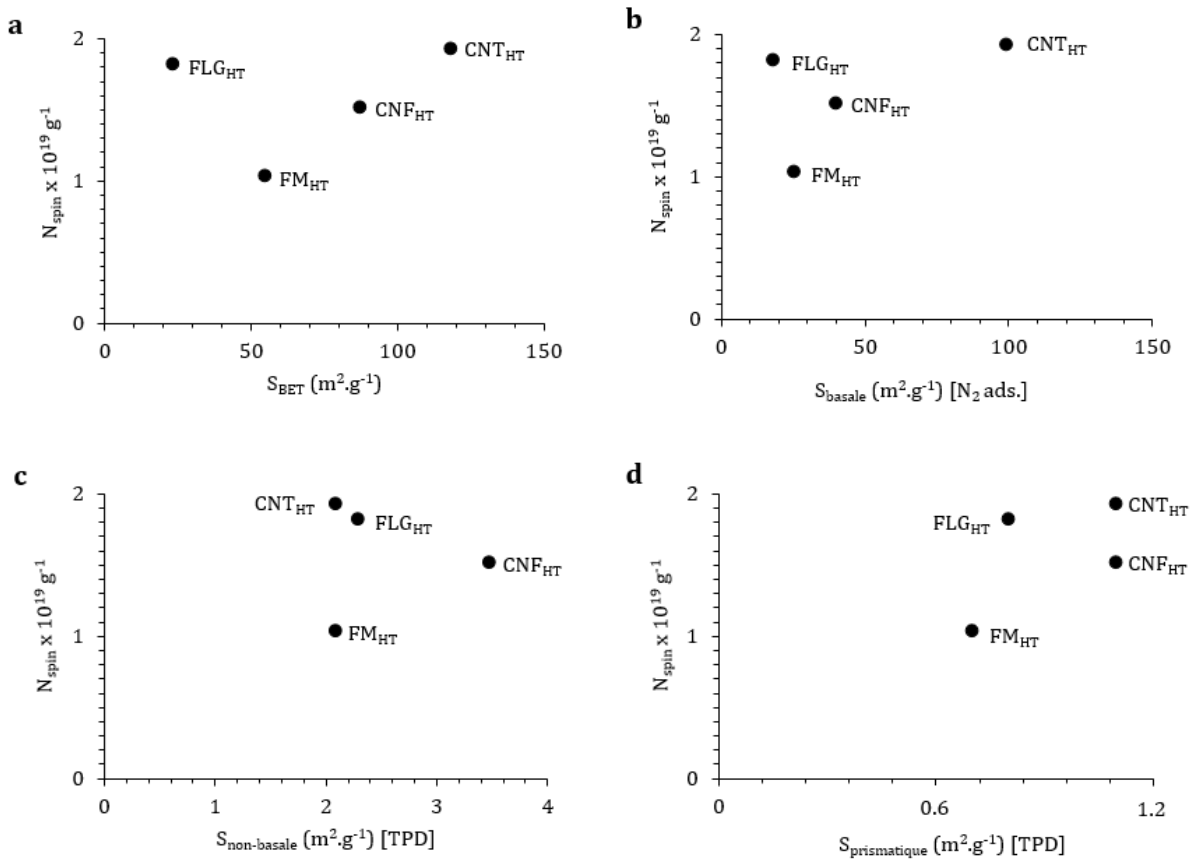


Figure 34 : N_{spin} en fonction de ; **a)** S_{BET} ; **b)** S_{basale} ; **c)** $S_{non-basale}$; **d)** $S_{prismatique}$.

Il est généralement admis que le nombre de spins localisés non appariés diminue avec la température de traitement thermique (HTT) [29]. Nous supposons que les propriétés électroniques des matériaux traités thermiquement, y compris leurs propriétés magnétiques et conductrices, dépendent également de la taille des domaines sans défaut dans les feuillets de graphène (L_a), et donc de la surface basale. De plus, le rôle important de l'interaction magnétique entre les spins a été discuté dans la littérature, et nous proposons que la compétition et la coopération entre le désordre structural et l'interaction entre les spins des bords et les électrons de conduction doivent être prises en compte pour décrire la densité de spins dans ces systèmes. Par conséquent, tant la $S_{prismatique}$ (défaut π localisé) que la S_{basale} (spins itinérants) doivent être prises en compte pour rationaliser le N_{spin} dans des matériaux présentant une faible $S_{prismatique}$, comme ceux que nous avons étudiés ($< 1,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ selon la HT-TPD). La meilleure corrélation (Figure 35) a été établie en intégrant le % de surface basale (déterminée à partir des données d'adsorption de N₂, Tableau 6) et la $S_{prismatique}$ déterminée par HT-TPD (Tableau 6).

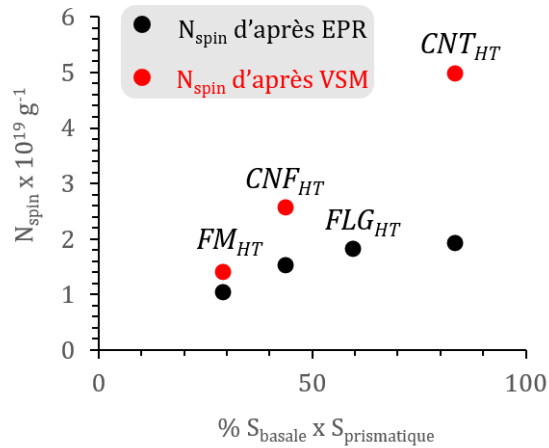


Figure 35 : N_{spin} d'après la RPE et VSM corrélé aux % des S_{basale} (d'après l'adsorption de N_2) $\times S_{prismatique}$ (d'après la TPD).

III- Conclusion

L'effet du recuit thermique (3073 K) sur les propriétés structurales, texturales, chimiques et magnétiques de quatre carbones graphitiques présentant différentes surfaces prismatiques et basales a été étudié. L'évolution des surfaces prismatiques a été examinée par adsorption de N_2 , HT-TPD et XPS. Bien que les trois méthodes soient raisonnablement concordantes pour la quantification de la surface prismatique des matériaux de départ, ce n'est pas le cas pour les échantillons traités thermiquement. Cela s'explique par le fait que la formation de boucles introduit un nouveau type d'atomes de carbone sur des surfaces courbes, qui ne peuvent pas être distingués des atomes de carbone prismatiques par XPS, et qui impactent les potentiels d'adsorption de N_2 . De plus, les caractérisations réalisées permettent de proposer un chemin phénoménologique opérant pendant le traitement thermique. L'élimination des OFGs et des groupes -CH aliphatiques ($T < 2073 \text{ K}$) doit créer de nombreux sites actifs (lacunes ou états de bord), qui tendent à se réarranger pour gagner en stabilité. Pour les lacunes, ce réarrangement consiste en la migration des lacunes les plus petites vers les bords ainsi qu'en la croissance de ces lacunes dans les plans basaux jusqu'à leur stabilisation. Aux bords, le réarrangement se fait par formation de boucles. Ces phénomènes peuvent se produire à des vitesses différentes. L'arrivée de petites lacunes sur des boucles fermées et la fermeture non parfaite de certaines boucles peuvent contribuer à l'accumulation de défauts très réactifs au niveau de ces boucles. Ces sites, qui doivent persister sous argon à $T = 3073 \text{ K}$, réagissent spontanément avec l'oxygène et l'eau lorsqu'ils sont exposés à l'air à température ambiante, donnant des OFGs de type éther et hydroxyde, ainsi que des terminaisons -CH. En fait, la surface prismatique peut être considérée comme une porte de sortie pour un certain nombre de défauts, ce qui explique son influence sur la taille des cristallites après traitement thermique. Enfin, la densité de spins dans les échantillons traités thermiquement a été évaluée par VSM et RPE par des mesures de susceptibilité magnétique. Les résultats que nous avons obtenus nous permettent de proposer que tant les surfaces prismatiques que les surfaces basales doivent être prises en compte pour

rationaliser le N_{spin} dans de tels matériaux présentant une faible surface prismatique. En effet, ces surfaces contiennent des spins localisés et itinérants fortement interactifs, qui sont responsables du signal RPE. Par conséquent, une implication importante de ce travail concerne l'établissement de relations structure/propriétés pour des matériaux carbonés (graphitisés), pour lesquels des observations et des points de vue contradictoires ont souvent été rapportés dans la littérature [153,154]. Nos résultats soulignent que les chercheurs doivent s'appuyer sur plusieurs techniques de caractérisation pour caractériser de manière sûre les surfaces prismatiques/basales, ce qui peut avoir des répercussions sur de nombreuses applications. En effet, la présence de boucles réactives/non réactives par opposition aux bords, ainsi que les confusions lors de la caractérisation ou la présence d'oxygène stocké dans la sous-surface, difficilement détectable sans l'utilisation de HT-TPD, doivent être soigneusement déterminées, car cela peut affecter l'ordre magnétique, le transport de charge, l'émission de lumière ou la réactivité (électro)chimique des matériaux à base de carbone [4,155,156]. Bien que la compréhension croissante des propriétés intrinsèques de ces matériaux, telles que le magnétisme ou la réactivité (électro)chimique, ait été réalisée, les relations structure/propriétés n'ont pas encore été complètement élucidées. Ces découvertes fournissent des lignes directrices pour l'ingénierie rationnelle de matériaux carbonés présentant des propriétés physico-chimiques contrôlées.

IV- Partie expérimentale et méthodes

IV.1 Synthèse des matériaux graphitiques

Les nanotubes de carbone ont été produits par CVD catalytique dans un réacteur à lit fluidisé en utilisant de l'éthylène comme source de carbone. Un catalyseur AlFeCoO_4 a d'abord été pré-réduit sous dihydrogène pendant 30 minutes à 923 K. Une expérience typique est réalisée avec de l'éthylène ($600 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) pendant 30 minutes à 948 K. Les CNTs produits ont été purifiés (dissolution du catalyseur) par une solution aqueuse d' H_2SO_4 (50 vol%, réactif analytique AnalaR NORMAPUR à 95%) sous reflux pendant 3 heures. Le matériau fibreux (FM) a été préparé en utilisant la même procédure, mais cette fois avec un catalyseur CuNiCoO_4 . Les nanofibres de carbone et le graphène multi-feuillet sont deux produits commerciaux. Les CNFs ont été achetées auprès de GANF (Grupo Antolin Nano Fibras), et le FLG a été acheté auprès d'Avanzare (avanPLAT-7). Ces deux matériaux ont été utilisés sans purification supplémentaire.

IV.2 Recuit thermique

Les échantillons ont été traités thermiquement à l'Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR, Espagne) dans un four électrique en graphite (Xerion) à 3073 K, pendant 1 heure sous un flux d'argon ($2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$). Les rampes de chauffage étaient de $50 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ de la température ambiante jusqu'à 973 K ; de $100 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ dans la plage de 973 à 1273 K ; de $25 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ dans la plage de 1273 à 2273 K ; et de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ dans la plage de 2273 à 3073 K. Après le traitement, les échantillons ont été maintenus dans le four sous un flux d'argon ($1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) jusqu'à température ambiante.

IV.3 Instrumentations

Les spectres Raman ont été obtenus à l'aide d'un appareil micro-Raman (spectromètre Una LabRam HR800 Jobin Yvon). Une source d'excitation laser de 532 nm a été utilisée avec une puissance maximale de 7 mW.

Les diagrammes de diffraction des rayons X poudre ont été obtenus à température ambiante avec un diffractomètre MiniFlex600, utilisant une radiation Cu K α ($\lambda = 1,54187$ Å). Les mesures ont été enregistrées de $2\theta = 10-90^\circ$ à une vitesse de balayage de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

Les analyses ATG ont été effectuées sur un appareil METTLER TOLEDO TGA 2. Les matériaux ont été chauffés à 383 K pendant 20 minutes ($10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$), puis à 1273 K pendant 15 minutes ($10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) sous air ($5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

Les analyses TEM ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique JEOL JEM 1400 fonctionnant à 120 kV. Les analyses haute résolution ont été effectuées avec un microscope JEOL JEM 2100f équipé d'un canon à émission de champ (FEG) fonctionnant à 200 kV avec une résolution ponctuelle de 2,3 Å, ainsi qu'un JEOL JEM-ARM200F Cold FEG fonctionnant à 200 kV avec une résolution ponctuelle de $> 1,9$ Å.

Les analyses HT-TPD ont été effectuées à l'Advanced Institute for Materials Research/Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (Tohoku University, Japon). Elles ont été effectuées jusqu'à 2073 K avec une rampe de chauffage de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ en utilisant un système TPD avancé [27,34,118–120]. Le CO, le CO $_2$, H $_2$ O et H $_2$ sont libérés pendant le chauffage par la décomposition thermique des OFGs et des sites de bord terminés par des H.

Les spectres de photoémission X ont été obtenus à l'Institut de Chimie de Strasbourg sur trois appareils différents, utilisant des sources de rayons X à double, monochromatique et synchrotron (Tableau 10). Cela a été fait pour garantir la reproductibilité des mesures et la cohérence de la procédure de réglage des pics appliquée. Le premier spectromètre est équipé d'un analyseur d'électrons hémisphérique RESOLVE 120 MCD5 et d'une source de rayons X à anode double Mg K α $h\nu = 1486,6$ eV [157]. Le deuxième [158] se compose d'un analyseur d'électrons hémisphérique VSW Class WA et d'une source de rayons X monochromatique Al K α (1486,6 eV). Enfin, des expériences ont également été réalisées à la station NAP-XPS de l'Université de la Sorbonne attachée à la ligne de lumière TEMPO du synchrotron SOLEIL [159]. Pour tous les instruments, l'angle de sortie des électrons par rapport à la surface était de 90° . Des balayages de spectres et des spectres haute résolution ont été collectés pour tous les matériaux carbonés avant et après les traitements thermiques à haute température. Les spectres ont été ajustés après soustraction de l'arrière-plan de Shirley, en utilisant le logiciel CasaXPS v2.3.25 [160]. L'énergie de liaison des photoélectrons (BE) est référée au niveau de Fermi de l'analyseur et rapportée telle quelle sans correction. Les spectres C1s ont été ajustés à l'aide de fonctions de Doniach-Sunjic, tandis que des profils gaussiens-lorentziens symétriques ont été utilisés pour les pics O1s. La quantité d'oxygène de surface a été déterminée à partir des zones relatives des pics C1s et O1s, en considérant la dépendance des sections

efficaces de photoémission à l'énergie de rayonnement X [144]. Les matériaux de départ (parfois également appelés frais ou intacts) ont été mesurés tels quels. Dans le cas des matériaux traités thermiquement, les échantillons ont été sortis du four après le traitement thermique et exposés à l'air avant d'être introduits dans l'appareil de spectroscopie de photoélectron X.

Tableau 10 : Vue d'ensemble de l'instrumentation expérimentale, des conditions de mesure et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic C 1s obtenue dans chaque cas.

Type d'analyseur	Rayon moyen des hémisphères de l'analyseur (mm)	Source X-ray	Energie de passage (eV)	FWHM (C 1s de FM oxydé)
RESOLVE 120 MCD5	120	Dual Mg K α	20	1,11
VSW Class 150WA	150	Mono Al K α	22	0,88
PHOIBOS 150 NAP	150	Synchrotron (hv = 465 and 710 eV)	20	0,50 and 0,62

Les mesures d'adsorption d'azote ont été réalisées à 77 K à l'aide d'un analyseur de surface 3Flex (Micromeritics GmbH). Avant l'analyse, les échantillons ont été dégazés à 423 K à l'aide d'un système de dégazage de échantillons Micromeritics VacPrep 061 jusqu'à ce qu'une pression statique de moins de 0,01 Torr (0,0133 mbar) soit atteinte. La surface spécifique de Brunauer-Emmett-Teller (BET) a été calculée à partir des isothermes en utilisant l'équation de BET. La plage de pression relative (P/P₀) considérée était de 0,05 à 0,30. La distribution de la taille des pores a été calculée en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les volumes totaux des pores ont été déterminés à partir d'un point d'adsorption unique à P/P₀ = 0,98. Les distributions des potentiels d'adsorption ont été calculées à partir des isothermes d'adsorption en utilisant le logiciel de l'instrument standard (3Flex Version 4.04). Le calcul des surfaces DFT, des surfaces basales et « non-basales » ainsi que des ratios respectifs a été réalisé comme décrit dans la littérature [36]. Ces analyses ont été effectuées au MEET Battery Research Center de l'Université de Münster (Allemagne).

Les mesures magnétiques ont été réalisées à l'aide d'un système de mesure des propriétés physiques (PPMS) de Quantum Design en configuration de magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) au Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-objets (Toulouse). Les échantillons ont été préparés en compactant quelques mg de poudre des matériaux dans une capsule allongée non magnétique sous atmosphère ambiante. Les cycles de magnétisation à 5 T ont été enregistrés à 300 K et 5 K après un refroidissement en champ de 5 T. La susceptibilité magnétique a été enregistrée en appliquant 1 T entre 5 K et 300 K après refroidissement sous champ. Les données ont été ajustées selon la loi de Curie-Weiss : $\chi = \chi_0 + C / (T - \theta)$, où χ_0 , C, T, et θ sont un terme indépendant de la température, la constante de Curie, la température et la température de Curie-Weiss, respectivement [7]. N_{spin} a été déterminé en utilisant la valeur déduite pour C, selon l'équation suivante :

$C = ((N_{\text{spin}} \times g^2 \times \mu_B^2 \times S(S + 1)) / (3k_B))$, où g , μ_B , S , et k_B sont le facteur g , le magnéton de Bohr, le nombre quantique de spin total supposé être $\frac{1}{2}$ (spins libres), et la constante de Boltzmann respectivement.

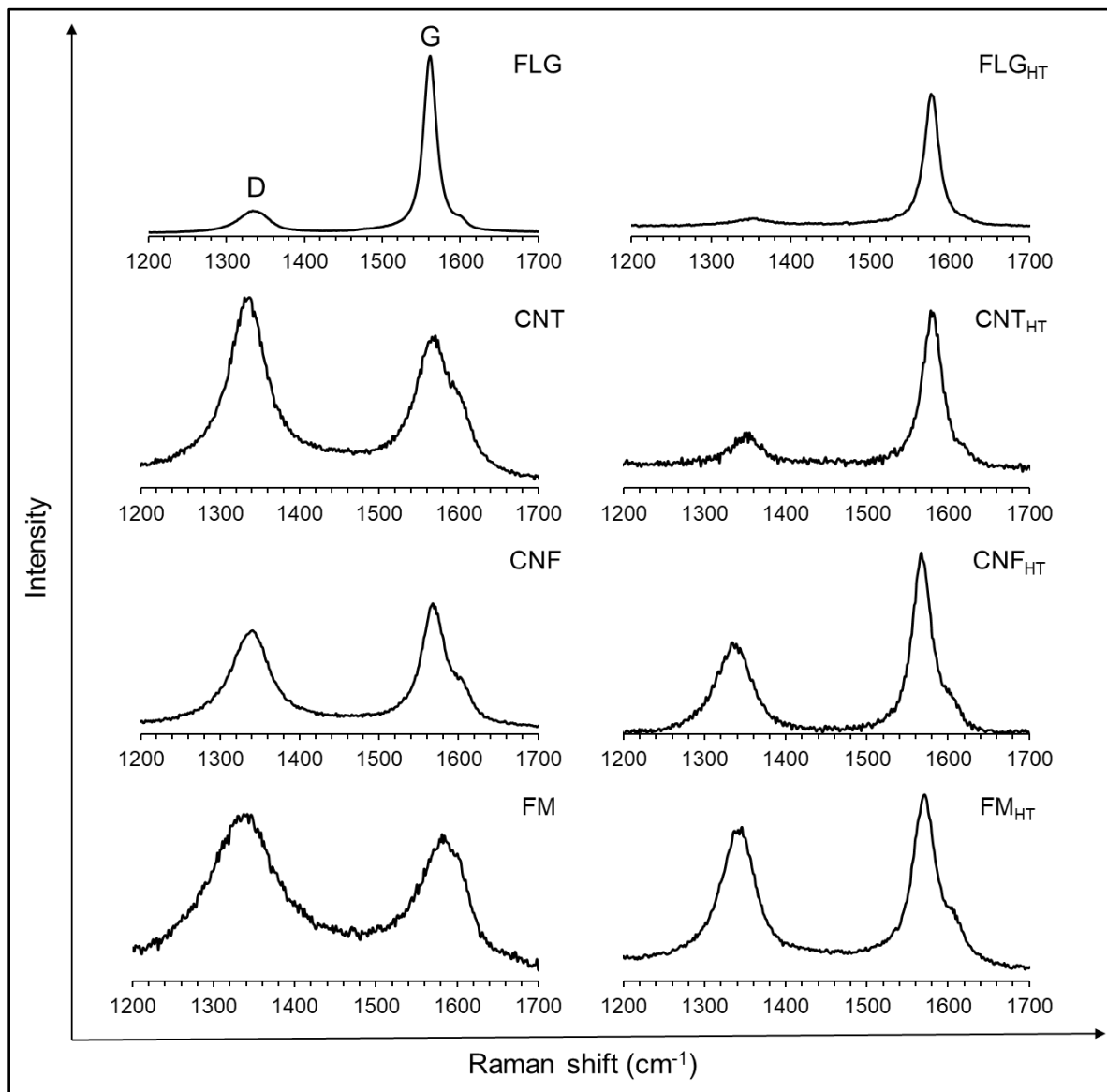
Les spectres RPE ont été enregistrés à l'Institut de Chimie de Strasbourg sur un spectromètre EMX plus (Bruker Biospin GmbH) équipé d'un résonateur à haute sensibilité (4119-HSW, Bruker). Une petite quantité (quelques mg) de chaque échantillon a été introduite dans des tubes RPE (CFQ OD 4 mm, Wilmad-LabGlass) et scellée sous atmosphère d'hélium. La puissance des micro-ondes était de 1,2 mW et l'amplitude de modulation était de 0,3 mT. La quantification des spins a été effectuée en comparant l'intégrale double des spectres RPE à l'intégrale double d'un standard constitué d'un mélange de DPPH dans du KCl. Les ajustements des spectres ont été réalisés en utilisant Easyspin v. 6.0.0-dev.54 [143].

IV.4 Détails de calculs

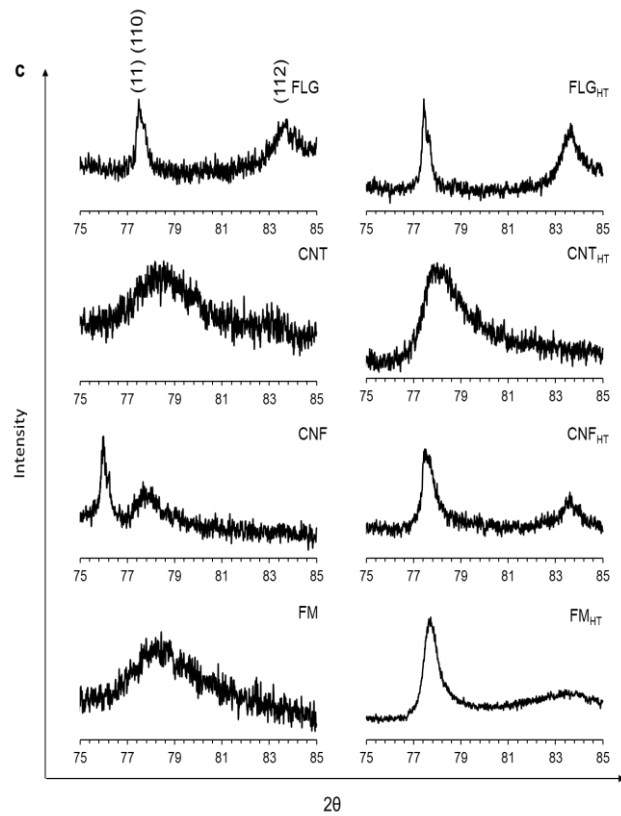
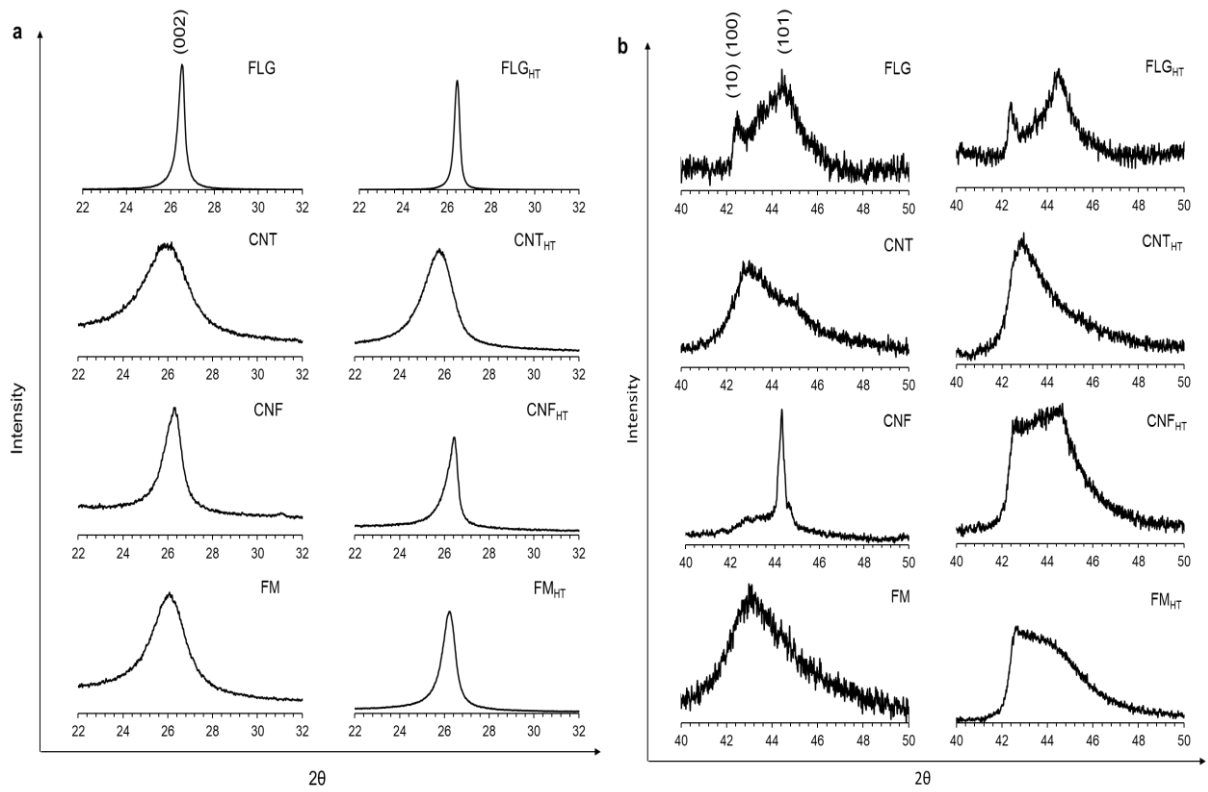
Des calculs de premiers principes ont été réalisés au Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-objets (Toulouse) à l'aide du logiciel VASP [161,162], qui utilise l'approche PAW dans le formalisme des ondes planes [163,164]. La fonctionnelle d'échange-correlation de Perdew-Burke-Ernzerhof [165] dans l'approximation de gradient généralisé polarisée par le spin a été choisie, et les interactions de van der Waals ont été prises en compte par la méthode D3 de Grimme avec une fonction de non-amortissement [166]. Une énergie de coupure de 500 eV a été fixée. La relaxation itérative des positions atomiques a été poursuivi jusqu'à ce que le changement d'énergie totale entre les étapes successives soit inférieur à 10^{-5} eV et que les forces Hellmann-Feynman agissant dans toutes les directions sur les atomes soient inférieures à $0,02 \text{ eV.Å}^{-1}$ dans toutes les optimisations de structure. Les occupations partielles ont été estimées avec un lissage gaussien (σ) de 0,05 eV durant toutes les étapes.

Pour étudier l'adsorption de N_2 sur des supports carbonés, plusieurs modèles ont été utilisés : (i) une monocouche de graphène en utilisant une supercellule (7x7), (ii) une supercellule (7x7) de monocouche de graphène contenant une seule lacune, (iii) un modèle de couche graphénique précédemment développé décoré par différents OFGs [167], qui inclut également une zone nue ainsi que de grands défauts, (iv) des nanorubans autonomes terminés par des bords zigzag ou armchair, et (v) un modèle contenant des bords reconstruits formant une boucle comme observé expérimentalement. Les représentations des modèles atomiques sont données Figure 21. Selon le système, des grilles de points k centrées sur Γ de $3 \times 3 \times 1$, $3 \times 1 \times 1$ ou uniquement Γ -générées à l'aide de la méthode de Monkhorst-Pack ont été employées comme un bon compromis entre précision et coût computationnel. Les interactions parasites entre la lame modélisée et ses images périodiques perpendiculaires ont été éliminées en ajoutant une région de vide d'au moins 18 Å .

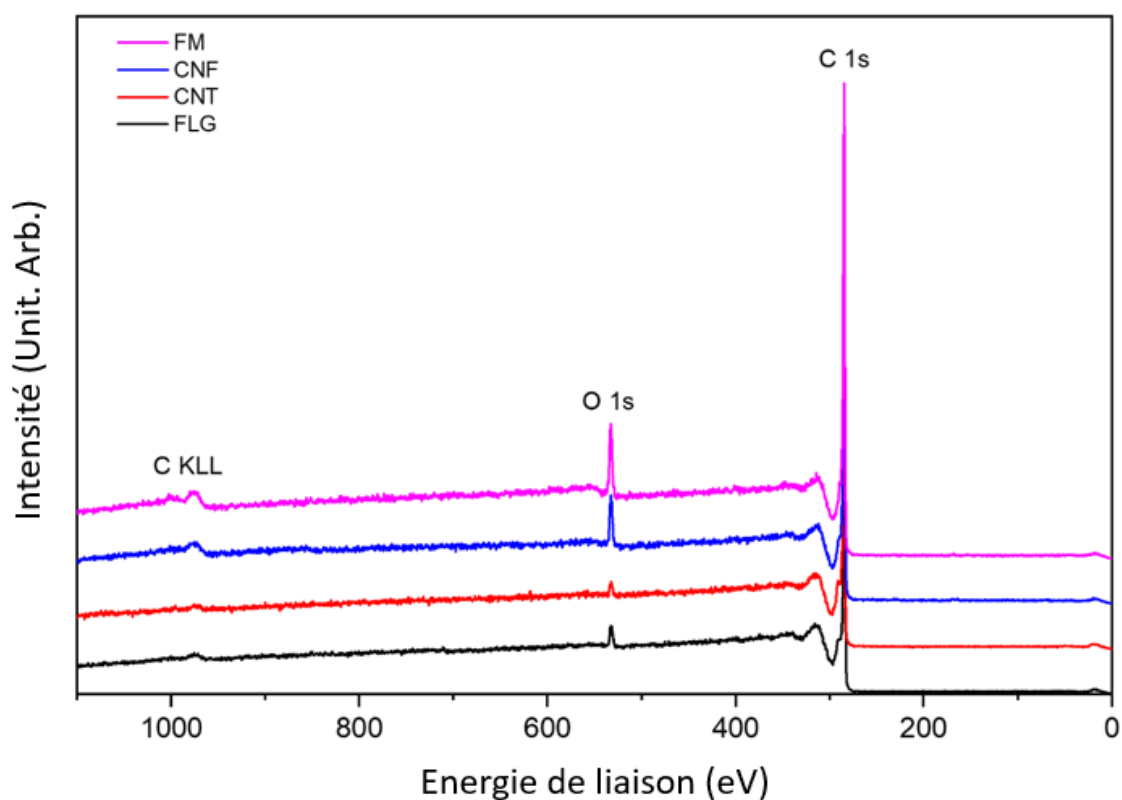
V- Annexes



Annexe 1 : Spectres Raman ($\lambda=532$ nm) des 4 matériaux carbonés avant et après recuit.



Annexe 2: Diffractogrammes DRX des 4 matériaux avant et après recuit: a) $2\theta=22-32^\circ$; b) $2\theta=40-50^\circ$; et c) $2\theta=75-85^\circ$.



Annexe 3: Balayages globaux XPS des 4 matériaux.

Annexe 4: Résumé des composantes utilisées pour l'ajustement du pic C1s.

Attributions	BE	FWHM (Mg K α) (+/- 0,1 eV)	Forme du pic
C défectueux	283,9 +/- 0,1 eV	1,0	DS (0,01 ;100)
C graphitiques	284,4 +/- 0,1 eV	0,9	DS (0,11 ;300)
C prismatiques	284,8 +/- 0,1 eV	1,1	DS (0,01 ;900)
Sp ³	285,5 +/- 0,1 eV	1,3	DS (0,01 ;900)
C-O	286,2 +/- 0,2 eV	1,7	DS (0,02 ;500)
C=O	287,9 +/- 0,4 eV	1,7	DS (0,02 ;500)
O-C=O	288,4 +/- 0,3 eV	1,7	DS (0,02 ;500)
π - π^* shake-up	291,8 +/- 0,2 eV	3,4	DS (0,02 ;500)
π - π^* shake-up	294,4 +/- 0,1 eV	2,1	DS (0,02 ;500)

Annexe 5 : Données XPS pour le pic O1s des 4 matériaux graphitiques.

Supports	C/O	O 1s											
		BE (eV)±0.1				FWHM (eV)				At. %			
		M-O	C=O	C-OH/C-O-C	COO*H/H ₂ O		C=O	C-OH/C-O-C	COO*H/H ₂ O	M-O	C=O	C-OH/C-O-C	COO*H/H ₂ O
FLG	14.3	530.5	531.9	533.3	534.7	1.6	1.6	1.6	2.2	20.0	40.4	36.5	3.1
CNT	25.5									10.7	48.8	33.2	7.3
CNF	7.2									11.1	45.7	38.8	4.3
FM	5.3									9.8	47.6	38.0	4.6

Annexe 6 : Données XPS dérivées su pic O1s pour les 4 matériaux après recuit.

Supports	C/O	O 1s								
		BE (eV)			FWHM (eV)			At. %		
		C=O	C-OH	C-O-C	C=O	C-OH	C-O-C	C=O	C-OH	C-O-C
FLG _{HT}	124	531	532.5	534.1	1.43	1.03	1.40	18.6	37.1	44.2
CNT _{HT}	110	530	531.7	533.2	1.40	1.08	1.40	9.5	58.3	32.2
CNF _{HT}	19	-	532.1	533.5	-	1.09	1.46	-	37.4	62.6
FM _{HT}	22	-	532.0	533.4	-	1.02	1.59	-	33.3	66.7

VI- Références bibliographiques

- [1] Bianco A, Chen Y, Frackowiak E, Holzinger M, Koratkar N, Meunier V, Mikhailovsky S, Strano M, Tascon J M D and Terrones M 2020 Carbon science perspective in 2020: Current research and future challenges *Carbon* **161** 373–91
- [2] Meunier V, Ania C, Bianco A, Chen Y, Choi G B, Kim Y A, Koratkar N, Liu C, Tascon J M D and Terrones M 2022 Carbon science perspective in 2022: Current research and future challenges *Carbon* **195** 272–91
- [3] Pan D, Zhang J, Li Z and Wu M 2010 Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots *Advanced materials* **22** 734–8
- [4] Acik M and Chabal Y J 2011 Nature of Graphene Edges: A Review *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** 070101
- [5] Radovic L R and Bockrath B 2005 On the Chemical Nature of Graphene Edges: Origin of Stability and Potential for Magnetism in Carbon Materials *J. Am. Chem. Soc.* **127** 5917–27
- [6] Yamada Y, Gohda S, Abe K, Togo T, Shimano N, Sasaki T, Tanaka H, Ono H, Ohba T, Kubo S, Ohkubo T and Sato S 2017 Carbon materials with controlled edge structures *Carbon* **122** 694–701
- [7] Wakabayashi K, Yoshii T and Nishihara H 2023 Quantitative study on catalysis of unpaired electrons in carbon edge sites *Carbon* **210** 118069
- [8] Velický M, Toth P S, Woods C R, Novoselov K S and Dryfe R A W 2019 Electrochemistry of the Basal Plane versus Edge Plane of Graphite Revisited *J. Phys. Chem. C* **123** 11677–85
- [9] Aarva A, Deringer V L, Sainio S, Laurila T and Caro M A 2019 Understanding X-ray Spectroscopy of Carbonaceous Materials by Combining Experiments, Density Functional Theory, and Machine Learning. Part I: Fingerprint Spectra *Chem. Mater.* **31** 9243–55
- [10] Xia T, Yoshii T, Nomura K, Wakabayashi K, Pan Z-Z, Ishii T, Tanaka H, Mashio T, Miyawaki J, Otomo T, Ikeda K, Sato Y, Terauchi M, Kyotani T and Nishihara H 2023 Chemistry of zipping reactions in mesoporous carbon consisting of minimally stacked graphene layers *Chemical Science* **14** 8448–57
- [11] Kyotani T, Ozaki J and Ishii T 2022 What can we learn by analyzing the edge sites of carbon materials? *Carbon Reports* **1** 188–205
- [12] Liu L, Gao J, Zhang X, Yan T and Ding F 2014 Vacancy inter-layer migration in multi-layered graphene *Nanoscale* **6** 5729–34
- [13] Lee G-D, Wang C Z, Yoon E, Hwang N-M, Kim D-Y and Ho K M 2005 Diffusion, Coalescence, and Reconstruction of Vacancy Defects in Graphene Layers *Phys. Rev. Lett.* **95** 205501
- [14] Zhou Y, Jolley K, Phillips R, Smith R and Wu H 2019 Modelling defect evolution in irradiated graphite *Carbon* **154** 192–202
- [15] Santana A, Popov A M and Bichoutskaia E 2013 Stability and dynamics of vacancy in graphene flakes: Edge effects *Chemical Physics Letters* **557** 80–7
- [16] Trevethan T, Latham C D, Heggie M I, Rayson M J and Briddon P R 2014 Interlayer vacancy diffusion and coalescence in graphite *Phys. Rev. B* **90** 174108
- [17] Telling R H, Ewels C P, El-Barbary A A and Heggie M I 2003 Wigner defects bridge the graphite gap *Nature materials* **2** 333–7
- [18] Vicarelli L, Heerema S J, Dekker C and Zandbergen H W 2015 Controlling Defects in Graphene for Optimizing the Electrical Properties of Graphene Nanodevices *ACS Nano* **9** 3428–35

- [19] He K, Robertson A W, Fan Y, Allen C S, Lin Y-C, Suenaga K, Kirkland A I and Warner J H 2015 Temperature Dependence of the Reconstruction of Zigzag Edges in Graphene *ACS Nano* **9** 4786–95
- [20] Polynskaya Y G, Lebedeva I V, Knizhnik A A and Popov A M 2022 Reconstruction of Zigzag Graphene Edges: Energetics, Kinetics, and Residual Defects *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 10326–30
- [21] Zhao L, Luo G, Cheng Y, Li X, Zhou S, Luo C, Wang J, Liao H-G, Golberg D and Wang M-S 2020 Shaping and Edge Engineering of Few-Layered Freestanding Graphene Sheets in a Transmission Electron Microscope *Nano Lett.* **20** 2279–87
- [22] Jia X, Campos-Delgado J, Gracia-Espino E E, Hofmann M, Muramatsu H, Kim Y A, Hayashi T, Endo M, Kong J, Terrones M and Dresselhaus M S 2009 Loop formation in graphitic nanoribbon edges using furnace heating or Joule heating *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **27** 1996–2002
- [23] Lim S, Yoon S-H, Mochida I and Chi J 2004 Surface Modification of Carbon Nanofiber with High Degree of Graphitization *J. Phys. Chem. B* **108** 1533–6
- [24] Endo M, Kim Y A, Hayashi T, Yanagisawa T, Muramatsu H, Ezaka M, Terrones H, Terrones M and Dresselhaus M S 2003 Microstructural changes induced in “stacked cup” carbon nanofibers by heat treatment *Carbon* **41** 1941–7
- [25] Rotkin S V and Gogotsi Y 2002 Analysis of non-planar graphitic structures: from arched edge planes of graphite crystals to nanotubes *Materials Research Innovations* **5** 191–200
- [26] McHugh J G, Mouratidis P, Impellizzeri A, Jolley K, Erbahar D and Ewels C P 2022 Prismatic edge dislocations in graphite *Carbon* **188** 401–19
- [27] Martin J W, Fogg J L, Francas G R, Putman K J, Turner E P, Suarez-Martinez I and Marks N A 2023 Graphite rapidly forms via annihilation of screw dislocations *Carbon* **215** 118386
- [28] Choi G B, Hong S, Wee J-H, Kim D-W, Seo T H, Nomura K, Nishihara H and Kim Y A 2020 Quantifying Carbon Edge Sites on Depressing Hydrogen Evolution Reaction Activity *Nano Lett.* **20** 5885–92
- [29] Ishii T, Kashihara S, Hoshikawa Y, Ozaki J, Kannari N, Takai K, Enoki T and Kyotani T 2014 A quantitative analysis of carbon edge sites and an estimation of graphene sheet size in high-temperature treated, non-porous carbons *Carbon* **80** 135–45
- [30] Pirabul K, Pan Z-Z, Tang R, Sunahiro S, Liu H, Kanamaru K, Yoshii T and Nishihara H 2023 Structural Engineering of Nanocarbons Comprising Graphene Frameworks via High-Temperature Annealing *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **96** 510–8
- [31] Ishii T and Ozaki J 2022 Estimation of the spatial distribution of carbon edge sites in a carbon structure using H₂ desorption kinetics in temperature programmed desorption *Carbon* **196** 1054–62
- [32] Estrade-Szwarckopf H 2004 XPS photoemission in carbonaceous materials: A “defect” peak beside the graphitic asymmetric peak *Carbon* **42** 1713–21
- [33] Mori K, Kim J, Kubo S and Yamada Y 2022 Effects of molecular shapes, molecular weight, and types of edges on peak positions of C1s X-ray photoelectron spectra of graphene-related materials and model compounds *J Mater Sci* **57** 15789–808
- [34] Kim J, Lee N, Min Y H, Noh S, Kim N-K, Jung S, Joo M and Yamada Y 2018 Distinguishing Zigzag and Armchair Edges on Graphene Nanoribbons by X-ray Photoelectron and Raman Spectroscopies *ACS Omega* **3** 17789–96

- [35] Kim J, Lee N, Choi D, Kim D Y, Kawai R and Yamada Y 2021 Pentagons and Heptagons on Edges of Graphene Nanoflakes Analyzed by X-ray Photoelectron and Raman Spectroscopy *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 9955–62
- [36] Olivier J P and Winter M 2001 Determination of the absolute and relative extents of basal plane surface area and “non-basal plane surface” area of graphites and their impact on anode performance in lithium ion batteries *Journal of Power Sources* **97–98** 151–5
- [37] Placke T, Siozios V, Schmitz R, Lux S F, Bieker P, Colle C, Meyer H-W, Passerini S and Winter M 2012 Influence of graphite surface modifications on the ratio of basal plane to “non-basal plane” surface area and on the anode performance in lithium ion batteries *Journal of Power Sources* **200** 83–91
- [38] Gallego N C, Arregui-Mena J D and Contescu C I 2021 Probing basal planes and edge sites in polygranular nuclear graphite by gas adsorption: Estimation of active surface area *Carbon* **179** 633–45
- [39] Placke T, Siozios V, Rothermel S, Meister P, Colle C and Winter M 2015 Assessment of Surface Heterogeneity: a Route to Correlate and Quantify the 1st Cycle Irreversible Capacity Caused by SEI Formation to the Various Surfaces of Graphite Anodes for Lithium Ion Cells *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **229** 1451–69
- [40] Hallam P M and Banks C E 2011 A facile approach for quantifying the density of defects (edge plane sites) of carbon nanomaterials and related structures *Physical Chemistry Chemical Physics* **13** 1210–3
- [41] Oberlin A 1984 Carbonization and graphitization *Carbon* **22** 521–41
- [42] Cançado L G, Silva M G da, Ferreira E H M, Hof F, Kampioti K, Huang K, Pénicaud A, Achete C A, Capaz R B and Jorio A 2017 Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials *2D Mater.* **4** 025039
- [43] Cançado L G, Takai K, Enoki T, Endo M, Kim Y A, Mizusaki H, Speziali N L, Jorio A and Pimenta M A 2008 Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy *Carbon* **46** 272–5
- [44] Puech P, Plewa J-M, Mallet-Ladeira P and Monthieux M 2016 Spatial confinement model applied to phonons in disordered graphene-based carbons *Carbon* **105** 275–81
- [45] Tuinstra F and Koenig J L 1970 Raman Spectrum of Graphite *The Journal of Chemical Physics* **53** 1126–30
- [46] Cançado L G, Jorio A and Pimenta M A 2007 Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size *Phys. Rev. B* **76** 064304
- [47] Puech P, Jeanningros M, Neumeyer D and Monthieux M 2023 Addressing the effect of stacking faults in X-ray diffractograms of graphite through atom-scale simulations *Carbon Trends* **13** 100311
- [48] Nishihara H, Simura T, Kobayashi S, Nomura K, Berenguer R, Ito M, Uchimura M, Iden H, Arihara K, Ohma A, Hayasaka Y and Kyotani T 2016 Oxidation-Resistant and Elastic Mesoporous Carbon with Single-Layer Graphene Walls *Advanced Functional Materials* **26** 6418–27
- [49] Blume R, Rosenthal D, Tessonnier J-P, Li H, Knop-Gericke A and Schlögl R 2015 Characterizing Graphitic Carbon with X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Step-by-Step Approach *ChemCatChem* **7** 2871–81
- [50] Gengenbach T R, Major G H, Linford M R and Easton C D 2021 Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Interpreting the carbon 1s spectrum *Journal of Vacuum Science & Technology A* **39** 013204

- [51] Kovtun A, Jones D, Dell'Elce S, Treossi E, Liscio A and Palermo V 2019 Accurate chemical analysis of oxygenated graphene-based materials using X-ray photoelectron spectroscopy *Carbon* **143** 268–75
- [52] Morgan D J 2021 Comments on the XPS Analysis of Carbon Materials *C* **7** 51
- [53] Susi T, Kaukonen M, Havu P, Ljungberg M P, Ayala P and Kauppinen E I 2014 Core level binding energies of functionalized and defective graphene *Beilstein J. Nanotechnol.* **5** 121–32
- [54] Davì R, Carraro G, Stojkowska M, Smerieri M, Savio L, Gallet J-J, Bournel F, Rocca M and Vattuone L 2022 Intercalation and reactions of CO under single layer graphene/Ni(111): the role of vacancies *Physical Chemistry Chemical Physics* **24** 28486–94
- [55] Barinov A, Malcioğlu O B, Fabris S, Sun T, Gregoratti L, Dalmiglio M and Kiskinova M 2009 Initial Stages of Oxidation on Graphitic Surfaces: Photoemission Study and Density Functional Theory Calculations *J. Phys. Chem. C* **113** 9009–13
- [56] Diana N, Yamada Y, Gohda S, Ono H, Kubo S and Sato S 2021 Carbon materials with high pentagon density *J Mater Sci* **56** 2912–43
- [57] Kundu S, Wang Y, Xia W and Muhler M 2008 Thermal Stability and Reducibility of Oxygen-Containing Functional Groups on Multiwalled Carbon Nanotube Surfaces: A Quantitative High-Resolution XPS and TPD/TPR Study *J. Phys. Chem. C* **112** 16869–78
- [58] Yue Z R, Jiang W, Wang L, Gardner S D and Pittman C U 1999 Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers *Carbon* **37** 1785–96
- [59] Smith M, Scudiero L, Espinal J, McEwen J-S and Garcia-Perez M 2016 Improving the deconvolution and interpretation of XPS spectra from chars by *ab initio* calculations *Carbon* **110** 155–71
- [60] Zhou J-H, Sui Z-J, Zhu J, Li P, Chen D, Dai Y-C and Yuan W-K 2007 Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR *Carbon* **45** 785–96
- [61] Fairley N, Compagnini G, Scardaci V, Baltrus J, Roberts A, Barlow A, Cumpson P and Baltrusaitis J 2023 Surface analysis insight note: Differentiation methods applicable to noisy data for determination of sp²- versus sp³-hybridization of carbon allotropes and AES signal strengths *Surface and Interface Analysis* **55** 165–75
- [62] Li Z, Peng H, Liu R, Mo Y, Cao B, Lai W, Li X, Pan L and Chen Y 2020 Quantitative assessment of basal-, edge- and defect-surfaces of carbonaceous materials and their influence on electric double-layer capacitance *Journal of Power Sources* **457** 228022
- [63] Toebes M L, van Heeswijk J M P, Bitter J H, Jos van Dillen A and de Jong K P 2004 The influence of oxidation on the texture and the number of oxygen-containing surface groups of carbon nanofibers *Carbon* **42** 307–15
- [64] Ros T G, van Dillen A J, Geus J W and Koningsberger D C 2002 Surface Oxidation of Carbon Nanofibres *Chemistry – A European Journal* **8** 1151–62
- [65] He H, Klinowski J, Forster M and Lerf A 1998 A new structural model for graphite oxide *Chemical Physics Letters* **287** 53–6
- [66] Guo J, Lee J, Contescu C I, Gallego N C, Pantelides S T, Pennycook S J, Moyer B A and Chisholm M F 2014 Crown ethers in graphene *Nat Commun* **5** 5389
- [67] Wrogemann J M, Fromm O, Deckwirth F, Beltrop K, Heckmann A, Winter M and Placke T 2022 Impact of Degree of Graphitization, Surface Properties and Particle Size Distribution on Electrochemical Performance of Carbon Anodes for Potassium-Ion Batteries *Batteries & Supercaps* **5** e202200045
- [68] Ramos A, Cameán I and García A B 2013 Graphitization thermal treatment of carbon nanofibers *Carbon* **59** 2–32

- [69] Tamayo-Ariztondo J, Córdoba J M, Odén M, Molina-Aldareguia J M and Elizalde M R 2010 Effect of heat treatment of carbon nanofibres on electroless copper deposition *Composites Science and Technology* **70** 2269–75
- [70] 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 and Terrones M 2009 Thermal stability studies of CVD-grown graphene nanoribbons: Defect annealing and loop formation *Chemical Physics Letters* **469** 177–82
- [71] Joly V L J, Kiguchi M, Hao S-J, Takai K, Enoki T, Sumii R, Amemiya K, Muramatsu H, Hayashi T, Kim Y A, Endo M, Campos-Delgado J, López-Urías F, Botello-Méndez A, Terrones H, Terrones M and Dresselhaus M S 2010 Observation of magnetic edge state in graphene nanoribbons *Phys. Rev. B* **81** 245428
- [72] Long D, Li W, Qiao W, Miyawaki J, Yoon S-H, Mochida I and Ling L 2011 Graphitization behaviour of chemically derived graphene sheets *Nanoscale* **3** 3652–6
- [73] Terrones M, Hsu W K, Hare J P, Kroto H W, Terrones H, Walton D R M, Klinowski J and Mackay A L 1997 Graphitic structures: from planar to spheres, toroids and helices *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **354** 2025–54
- [74] Yoon M, Howe J, Tibbetts G, Eres G and Zhang Z 2007 Polygonization and anomalous graphene interlayer spacing of multi-walled carbon nanofibers *Phys. Rev. B* **75** 165402
- [75] Wu F Y and Cheng H M 2005 Structure and thermal expansion of multi-walled carbon nanotubes before and after high temperature treatment *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 4302
- [76] Behler K, Osswald S, Ye H, Dimovski S and Gogotsi Y 2006 Effect of Thermal Treatment on the Structure of Multi-walled Carbon Nanotubes *J Nanopart Res* **8** 615–25
- [77] Mao Q, van Duin A C T and Luo K H 2017 Formation of incipient soot particles from polycyclic aromatic hydrocarbons: A ReaxFF molecular dynamics study *Carbon* **121** 380–8
- [78] Zhang Q, Wei Q, Huang K, Liu Z, Ma W, Zhang Z, Zhang Y, Cheng H-M and Ren W 2023 Defects boost graphitization for highly conductive graphene films *National Science Review* **10** nwad147
- [79] Weisenberger M, Martin-Gullon I, Vera-Agullo J, Varela-Rizo H, Merino C, Andrews R, Qian D and Rantell T 2009 The effect of graphitization temperature on the structure of helical-ribbon carbon nanofibers *Carbon* **47** 2211–8
- [80] Sato Y, Yamada N, Kitano S, Kowalski D, Aoki Y and Habazaki H 2022 High-corrosion-resistance mechanism of graphitized platelet-type carbon nanofibers in the OER in a concentrated alkaline electrolyte *J. Mater. Chem. A* **10** 8208–17
- [81] Fujisawa K, Hasegawa T, Shimamoto D, Muramatsu H, Jung Y C, Hayashi T, Kim Y A and Endo M 2010 Boron Atoms as Loop Accelerator and Surface Stabilizer in Platelet-Type Carbon Nanofibers *ChemPhysChem* **11** 2345–8
- [82] Huan X, Tang Y-G, Xu J-J, Lan C-Y and Wang S-Q 2019 Structural characterization of graphenic material prepared from anthracites of different characteristics: A comparative analysis *Fuel Processing Technology* **183** 8–18
- [83] Warren B E 1941 X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices *Phys. Rev.* **59** 693–8
- [84] Ouzilleau P, Gheribi A E, Chartrand P, Soucy G and Monthieux M 2019 Why some carbons may or may not graphitize? The point of view of thermodynamics *Carbon* **149** 419–35
- [85] Haddon R C, Palmer R E, Kroto H W, Sermon P A, Kroto H W, Mackay A L, Turner G and Walton D R M 1997 The fullerenes: powerful carbon-based electron acceptors

Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences **343** 53–62

[86] Major G H, Fairley N, Sherwood P M A, Linford M R, Terry J, Fernandez V and Artyushkova K 2020 Practical guide for curve fitting in x-ray photoelectron spectroscopy *Journal of Vacuum Science & Technology A* **38** 061203

[87] Leiro J A, Heinonen M H, Laiho T and Batirev I G 2003 Core-level XPS spectra of fullerene, highly oriented pyrolytic graphite, and glassy carbon *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **128** 205–13

[88] Theodosiou A, Spencer B F, Counsell J and Jones A N 2020 An XPS/UPS study of the surface/near-surface bonding in nuclear grade graphites: A comparison of monatomic and cluster depth-profiling techniques *Applied Surface Science* **508** 144764

[89] Gao B, Wu Z and Luo Y 2008 A density functional theory study of shake-up satellites in photoemission of carbon fullerenes and nanotubes *The Journal of Chemical Physics* **128** 234704

[90] Kong Q-Q, Jia H, Xie L-J, Tao Z-C, Yang X, Liu D, Sun G-H, Guo Q-G, Lu C-X and Chen C-M 2021 Ultra-high temperature graphitization of three-dimensional large-sized graphene aerogel for the encapsulation of phase change materials *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **145** 106391

[91] Fiorito S, Monthieux M, Psaila R, Pierimarchi P, Zonfrillo M, D'Emilia E, Grimaldi S, Lisi A, Béguin F, Almairac R, Noé L and Serafino A 2009 Evidence for electro-chemical interactions between multi-walled carbon nanotubes and human macrophages *Carbon* **47** 2789–804

[92] Fenoglio I, Greco G, Tomatis M, Muller J, Raymundo-Piñero E, Béguin F, Fonseca A, Nagy J B, Lison D and Fubini B 2008 Structural Defects Play a Major Role in the Acute Lung Toxicity of Multiwall Carbon Nanotubes: Physicochemical Aspects *Chem. Res. Toxicol.* **21** 1690–7

[93] Xu Y-J and Li J-Q 2004 The interaction of molecular oxygen with active sites of graphite: a theoretical study *Chemical Physics Letters* **400** 406–12

[94] Allouche A and Ferro Y 2006 Dissociative adsorption of small molecules at vacancies on the graphite (0 0 0 1) surface *Carbon* **44** 3320–7

[95] Fang Z, Li L, Dixon D A, Fushimi R R and Dufek E J 2021 Nature of Oxygen Adsorption on Defective Carbonaceous Materials *J. Phys. Chem. C* **125** 20686–96

[96] Carlsson J M, Hanke F, Linic S and Scheffler M 2009 Two-Step Mechanism for Low-Temperature Oxidation of Vacancies in Graphene *Phys. Rev. Lett.* **102** 166104

[97] Xu S C, Irle S, Musaev D G and Lin M C 2007 Quantum Chemical Study of the Dissociative Adsorption of OH and H₂O on Pristine and Defective Graphite (0001) Surfaces: Reaction Mechanisms and Kinetics *J. Phys. Chem. C* **111** 1355–65

[98] Kostov M K, Santiso E E, George A M, Gubbins K E and Nardelli M B 2005 Dissociation of Water on Defective Carbon Substrates *Phys. Rev. Lett.* **95** 136105

[99] Mehmood F, Pachter R, Lu W and Boeckl J J 2013 Adsorption and Diffusion of Oxygen on Single-Layer Graphene with Topological Defects *J. Phys. Chem. C* **117** 10366–74

[100] Oubal M, Picaud S, Rayez M-T and Rayez J-C 2012 Structure and reactivity of carbon multivacancies in graphene *Computational and Theoretical Chemistry* **990** 159–66

[101] Silva-Tapia A B, García-Carmona X and Radovic L R 2012 Similarities and differences in O₂ chemisorption on graphene nanoribbon vs. carbon nanotube *Carbon* **50** 1152–62

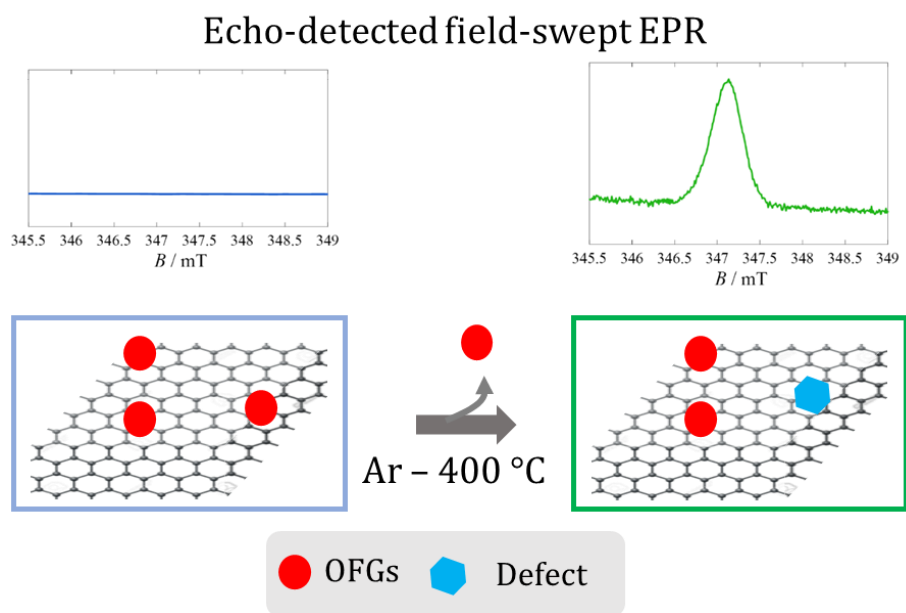
- [102] Oyarzún-Aravena A M, Gottschalk-Ojeda C, Moya-Barría I and Vallejos-Burgos F 2022 Edge type effect in the gasification mechanism of graphene clusters with H₂O and/or CO₂: armchair vs. zigzag *Carbon* **193** 412–27
- [103] Sendt K and Haynes B S 2005 Density functional study of the chemisorption of O₂ on the zig-zag surface of graphite *Combustion and Flame* **143** 629–43
- [104] Liu H 2007 Interaction of oxygen with 4 Å carbon nanotubes *Front. Phys. China* **2** 171–7
- [105] Liu H J, Zhai J P, Chan C T and Tang Z K 2007 Adsorption of O₂ on a (4, 2) carbon nanotube *Nanotechnology* **18** 065704
- [106] Liu H J and Chan C T 2006 Adsorption pathways of singlet O₂ on 4 Å carbon nanotubes *Phys. Rev. B* **73** 113405
- [107] Lechner C, Baranek P and Vach H 2018 Adsorption of atomic hydrogen on defect sites of graphite: Influence of surface reconstruction and irradiation damage *Carbon* **127** 437–48
- [108] Kausteklis J, Cevc P, Arčon D, Nasi L, Pontiroli D, Mazzani M and Riccò M 2011 Electron paramagnetic resonance study of nanostructured graphite *Phys. Rev. B* **84** 125406
- [109] Han G-F, Xiao B-B, Kim S-J, Li F, Ahmad I, Jeon I-Y and Baek J-B 2019 Tuning edge-oxygenated groups on graphitic carbon materials against corrosion *Nano Energy* **66** 104112
- [110] Han G-F, Li F, Zou W, Karamad M, Jeon J-P, Kim S-W, Kim S-J, Bu Y, Fu Z, Lu Y, Siahrostami S and Baek J-B 2020 Building and identifying highly active oxygenated groups in carbon materials for oxygen reduction to H₂O₂ *Nat Commun* **11** 2209
- [111] Anon Nanomaterials | Free Full-Text | New Insights into the Reactivity of Detonation Nanodiamonds during the First Stages of Graphitization
- [112] Han Y-J, Lee C, Seo Y D, Nakabayashi K, Miyawaki J, Santamaría R, Menéndez R, Jang J and Yoon S-H 2016 Enhancement of the rate performance of plasma-treated platelet carbon nanofiber anodes in lithium-ion batteries *RSC Adv.* **6** 4810–7
- [113] Contreras R C, Guicheret B, Machado B F, Rivera-Cárcamo C, Curiel Alvarez M A, Valdez Salas B, Rutttert M, Placke T, Favre Réguillon A, Vanoye L, de Bellefon C, Philippe R and Serp P 2019 Effect of mesoporous carbon support nature and pretreatments on palladium loading, dispersion and apparent catalytic activity in hydrogenation of myrcene *Journal of Catalysis* **372** 226–44
- [114] Makarova T L 2004 Magnetic properties of carbon structures *Semiconductors* **38** 615–38
- [115] Savchenko D and Kassiba A H 2018 *Electron Paramagnetic Resonance in Modern Carbon-Based Nanomaterials* (Bentham Science Publishers)
- [116] Esquinazi P and Höhne R 2005 Magnetism in carbon structures *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **290–291** 20–7
- [117] Nair R R, Sepioni M, Tsai I-L, Lehtinen O, Keinonen J, Krashennnikov A V, Thomson T, Geim A K and Grigorieva I V 2012 Spin-half paramagnetism in graphene induced by point defects *Nature Phys* **8** 199–202
- [118] Vuong A, Trevethan T, Latham C D, Ewels C P, Erbahar D, Briddon P R, Rayson M J and Heggie M I 2017 Interlayer vacancy defects in AA-stacked bilayer graphene: density functional theory predictions *J. Phys.: Condens. Matter* **29** 155304
- [119] Slota M, Keerthi A, Myers W K, Tretyakov E, Baumgarten M, Ardavan A, Sadeghi H, Lambert C J, Narita A, Müllen K and Bogani L 2018 Magnetic edge states and coherent manipulation of graphene nanoribbons *Nature* **557** 691–5

- [120] Mishra S, Beyer D, Eimre K, Kezilebieke S, Berger R, Gröning O, Pignedoli C A, Müllen K, Liljeroth P, Ruffieux P, Feng X and Fasel R 2020 Topological frustration induces unconventional magnetism in a nanographene *Nat. Nanotechnol.* **15** 22–8
- [121] Bulusheva L G, Okotrub A V, Kuznetsov V L and Vyalikh D V 2007 Soft X-ray spectroscopy and quantum chemistry characterization of defects in onion-like carbon produced by nanodiamond annealing *Diamond and Related Materials* **16** 1222–6
- [122] Tang N, Tang T, Pan H, Sun Y, Chen J and Du Y 2020 Chapter 6 - Magnetic properties of graphene *Spintronic 2D Materials* Materials Today ed W Liu and Y Xu (Elsevier) pp 137–61
- [123] Tang T, Tang N, Zheng Y, Wan X, Liu Y, Liu F, Xu Q and Du Y 2015 Robust magnetic moments on the basal plane of the graphene sheet effectively induced by OH groups *Sci Rep* **5** 8448
- [124] Li Z, Li S, Xu Y and Tang N 2023 Recent advances in magnetism of graphene from 0D to 2D *Chem. Commun.* **59** 6286–300
- [125] Semenenko B and Esquinazi P D 2018 Diamagnetism of Bulk Graphite Revised *Magnetochemistry* **4** 52
- [126] Makarova T L, Zakharchuk I, Geydt P, Lahderanta E, Komlev A A, Zyrianova A A, Lyubchik A, Kanygin M A, Sedelnikova O V, Kurennya A G, Bulusheva L G and Okotrub A V 2016 Assessing carbon nanotube arrangement in polystyrene matrix by magnetic susceptibility measurements *Carbon* **96** 1077–83
- [127] Stamenov P and Coey J M D 2005 Magnetic susceptibility of carbon—experiment and theory *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **290–291** 279–85
- [128] Vejpravova J, Pacakova B and Kalbac M 2016 Magnetic impurities in single-walled carbon nanotubes and graphene: a review *Analyst* **141** 2639–56
- [129] Andrews R, Jacques D, Qian D and Dickey E C 2001 Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures *Carbon* **39** 1681–7
- [130] Ramirez A P, Haddon R C, Zhou O, Fleming R M, Zhang J, McClure S M and Smalley R E 1994 Magnetic Susceptibility of Molecular Carbon: Nanotubes and Fullerite *Science* **265** 84–6
- [131] Barzola-Quiquia J, Esquinazi P, Lindel M, Spemann D, Muallem M and Nessim G D 2015 Magnetic order and superconductivity observed in bundles of double-wall carbon nanotubes *Carbon* **88** 16–25
- [132] Felner I 2014 Superconductivity and unusual magnetic behavior in amorphous carbon *Mater. Res. Express* **1** 016001
- [133] Wagoner G 1960 Spin Resonance of Charge Carriers in Graphite *Phys. Rev.* **118** 647–53
- [134] Dyson F J 1955 Electron Spin Resonance Absorption in Metals. II. Theory of Electron Diffusion and the Skin Effect *Phys. Rev.* **98** 349–59
- [135] Tampieri F, Silvestrini S, Riccò R, Maggini M and Barbon A 2014 A comparative electron paramagnetic resonance study of expanded graphites and graphene *J. Mater. Chem. C* **2** 8105–12
- [136] Tommasini M, Castiglioni C, Zerbi G, Barbon A and Brustolon M 2011 A joint Raman and EPR spectroscopic study on ball-milled nanographites *Chemical Physics Letters* **516** 220–4
- [137] Barbon A and Brustolon M 2012 An EPR Study on Nanographites *Appl Magn Reson* **42** 197–210

- [138] Tadyszak K, Strzelczyk R, Coy E, Maćkowiak M and Augustyniak-Jabłokow M A 2016 Size effects in the conduction electron spin resonance of anthracite and higher anthraxolite *Magnetic Resonance in Chemistry* **54** 239–45
- [139] Náfrádi B, Choucair M, Dinse K-P and Forró L 2016 Room temperature manipulation of long lifetime spins in metallic-like carbon nanospheres *Nat Commun* **7** 12232
- [140] Kobayashi Y, Fukui K, Enoki T and Kusakabe K 2006 Edge state on hydrogen-terminated graphite edges investigated by scanning tunneling microscopy *Phys. Rev. B* **73** 125415
- [141] Lin L, Huang L, Wu C, Gao Y, Miao N, Wu C, Marshall A T, Zhao Y, Wang J, Chen J, Dou S, Wallace G G and Huang W 2023 Lattice Distortion and H-passivation in Pure Carbon Electrocatalysts for Efficient and Stable Two-electron Oxygen Reduction to H₂O₂ *Angewandte Chemie International Edition* **62** e202315182
- [142] Komeily-Nia Z, Chen J-Y, Nasri-Nasrabadi B, Lei W-W, Yuan B, Zhang J, Qu L-T, Gupta A and Li J-L 2020 The key structural features governing the free radicals and catalytic activity of graphite/graphene oxide *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 3112–21
- [143] Stoll S and Schweiger A 2006 EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR *Journal of Magnetic Resonance* **178** 42–55
- [144] Smekal W, Werner W S M and Powell C J 2005 Simulation of electron spectra for surface analysis (SESSA): a novel software tool for quantitative Auger-electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy *Surface and Interface Analysis* **37** 1059–67
- [145] Tadyszak K, Augustyniak-Jabłokow M A, Więckowski A B, Najder-Kozdrowska L, Strzelczyk R and Andrzejewski B 2015 Origin of electron paramagnetic resonance signal in anthracite *Carbon* **94** 53–9
- [146] Wang B, Fielding A J and Dryfe R A W 2019 Electron Paramagnetic Resonance Investigation of the Structure of Graphene Oxide: pH-Dependence of the Spectroscopic Response *ACS Appl. Nano Mater.* **2** 19–27
- [147] Wang B, Fielding A J and Dryfe R A W 2019 Electron Paramagnetic Resonance as a Structural Tool to Study Graphene Oxide: Potential Dependence of the EPR Response *J. Phys. Chem. C* **123** 22556–63
- [148] Fragkogiannis C, Belles L, Gournis D P, Deligiannakis Y and Georgakilas V 2023 Spin-Injection in Graphene: An EPR and Raman Study *Chemistry – A European Journal* **29** e202301720
- [149] Fujita N, Matsumoto D, Sakurai Y, Kawahara K, Ago H, Takenobu T and Marumoto K 2016 Direct observation of electrically induced Pauli paramagnetism in single-layer graphene using ESR spectroscopy *Sci Rep* **6** 34966
- [150] Svirinovsky-Arbeli A, Carmieli R and Leskes M 2022 Multiple Dynamic Nuclear Polarization Mechanisms in Carbonaceous Materials: From Exogenous to Endogenous ¹³C Dynamic Nuclear Polarization-Nuclear Magnetic Resonance up to Room Temperature *J. Phys. Chem. C* **126** 12563–74
- [151] Diamantopoulou A, Glenis S, Zolnierkiwicz G, Guskos N and Likodimos V 2017 Magnetism in pristine and chemically reduced graphene oxide *Journal of Applied Physics* **121** 043906
- [152] Panich A M, Shames A I, Tsindlekht M I, Osipov V Yu, Patel M, Savaram K and He H 2016 Structure and Magnetic Properties of Pristine and Fe-Doped Micro- and Nanographenes *J. Phys. Chem. C* **120** 3042–53

- [153] Komeily-Nia Z, Qu L-T and Li J-L 2021 Progress in the Understanding and Applications of the Intrinsic Reactivity of Graphene-Based Materials *Small Science* **1** 2000026
- [154] Sonia F J, Aslam M and Mukhopadhyay A 2020 Understanding the processing-structure-performance relationship of graphene and its variants as anode material for Li-ion batteries: A critical review *Carbon* **156** 130–65
- [155] Eftekhari A and Garcia H 2017 The necessity of structural irregularities for the chemical applications of graphene *Materials Today Chemistry* **4** 1–16
- [156] Zhang X, Xin J and Ding F 2013 The edges of graphene *Nanoscale* **5** 2556–69
- [157] Ait Ali B, Bouhmouche A, Wendling L, Hu C, Bouillet C, Schmerber G, Saeedi A M, Zafeiratos S, Papaefthimiou V, Moubah R and Colis S 2023 Impact of film thickness on the structural, linear and non-linear optical properties of ferroelectric Bi₂FeCrO₆ perovskite thin films *Vacuum* **216** 112411
- [158] Chen D, Zhang J, Barreau M, Turczyniak-Surdacka S, Joubert O, La Salle A L G and Zafeiratos S 2023 Ni-doped CeO₂ nanoparticles to promote and restore the performance of Ni/YSZ cathodes for CO₂ electroreduction *Applied Surface Science* **611** 155767
- [159] Paloukis F, Papazisi K M, Balomenou S P, Tsiplakides D, Bournel F, Gallet J-J and Zafeiratos S 2017 In situ X-ray photoelectron spectroscopy study of complex oxides under gas and vacuum environments *Applied Surface Science* **423** 1176–81
- [160] Fairley N, Fernandez V, Richard-Plouet M, Guillot-Deudon C, Walton J, Smith E, Flahaut D, Greiner M, Biesinger M, Tougaard S, Morgan D and Baltrusaitis J 2021 Systematic and collaborative approach to problem solving using X-ray photoelectron spectroscopy *Applied Surface Science Advances* **5** 100112
- [161] Kresse G and Furthmüller J 1996 Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set *Phys. Rev. B* **54** 11169–86
- [162] Kresse G and Furthmüller J 1996 Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set *Computational Materials Science* **6** 15–50
- [163] Blöchl P E 1994 Projector augmented-wave method *Phys. Rev. B* **50** 17953–79
- [164] Kresse G and Joubert D 1999 From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method *Phys. Rev. B* **59** 1758–75
- [165] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 Generalized Gradient Approximation Made Simple *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865–8
- [166] Grimme S, Antony J, Ehrlich S and Krieg H 2010 A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu *The Journal of Chemical Physics* **132** 154104
- [167] Navarro-Ruiz J, Rivera-Cárcamo C, Machado B, Serp P, Del Rosal I and Gerber I C 2021 Computational Design of Pd Nanoclusters and Pd Single-Atom Catalysts Supported on O-Functionalized Graphene *ACS Appl. Nano Mater.* **4** 12235–49

Chapitre 3 : Génération d'espèces carbonées électroniquement insaturées sur des matériaux carbonés démontrant différents ratios de plans prismatiques / basaux⁴



⁴ Manuscript en preparation.

I- Introduction

« Le carbone est souvent décrit comme l'un des matériaux les plus anciens et pourtant les plus récents à être utilisés en technologie » [1]. Bien que datant de 1967, l'affirmation de E. Fitzer reste pertinente aujourd'hui, soulignant la richesse de la chimie et de la physique du carbone. Alors que les propriétés intrinsèques des matériaux à base de carbone sp^2 , comme la conduction électronique ou les propriétés mécaniques, sont recherchées pour certaines applications, pour d'autres, la présence d'irrégularités structurales (défauts) dans le réseau de carbone est nécessaire. En effet, des propriétés telles que l'ordre magnétique, le transport de charge, l'émission de lumière ou la réactivité chimique, qui peuvent être interdépendantes, dépendent de l'état de charge et de l'excitation électronique des sites localisés, lesquels sont liés à la présence de lacunes de carbone p_z ou de bords dans le réseau des matériaux carbonés défectueux (DCM). Ainsi, les propriétés magnétiques [2] et de réactivité chimique [3] des matériaux carbonés ont été démontrées comme étant étroitement corrélées à la présence de ces défauts, même si leur nature exacte reste sujette à débats.

Trois types d'états électroniques localisés et de spins ont été identifiés (Figure 1a).

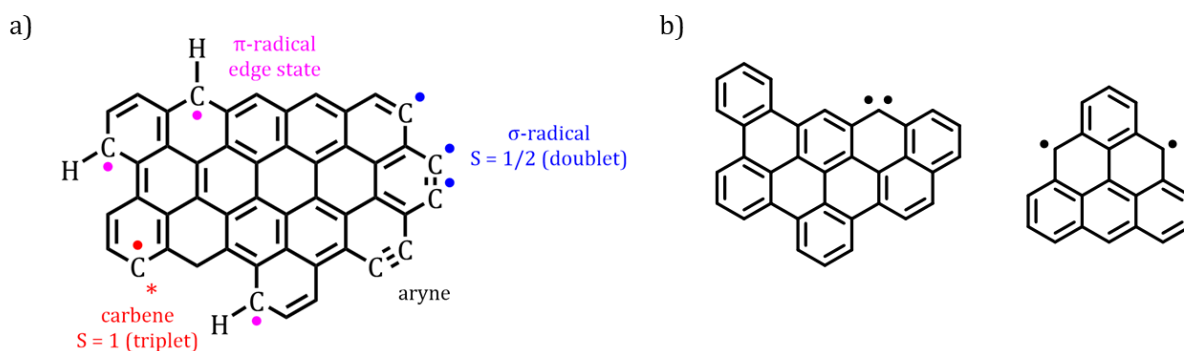


Figure 1 : a) Types proposés d'états électroniques localisés et de spins dans de grandes lacunes ou sur les plans prismatiques des matériaux carbonés. b) Représentation d'un système non-Kékulé.

Tout d'abord, les états de bord, qui apparaissent comme un état d'électron π non-liant provenant des orbitales $C 2p_z$ aux sites de bord de type zigzag terminés par de l'hydrogène [4]. Les propriétés électroniques de ces états localisés de bord sont significativement affectées par le niveau d'hydrogénation du bord [5]. La structure chimique locale autour du bord en zigzag est décrite par la résonance de trois formules dégénérées avec des caractères radicalaires chimiquement réactifs. Ces états localisés avec des niveaux d'énergie correspondant à E_F rappellent le caractère radicalaire des structures Clar de type non-Kekulé dans les hydrocarbures aromatiques polycycliques alternants (Figure 1b) [6,7]. Sur des précurseurs de suie, la localisation des électrons π sur des cycles aromatiques non hexagonaux a été trouvée permettant un état fondamental de diradical triplet [8]. Ensuite, des radicaux libres σ aux liaisons pendantes de carbone dans des espaces fermés qui assurent leur survie à l'exposition à l'air. Enfin, des sites de type carbène et arynes sur des bords non hydrogénés ou sur de grandes lacunes [9]. Comme les études sur le sujet s'étendent de la physique à la physico-chimie jusqu'à la chimie

organique, il est difficile d'avoir une vision unifiée sur le sujet. Il nous semble que la vision moléculaire du problème, introduite par L. Radovic dans un article de référence, est très pertinente et constitue un bon point d'entrée [10]. Sur les bords de type chaise non hydrogénés, des sites de type aryne devraient exister, l'état fondamental singulet étant le plus commun. De telles espèces ont été mises en évidence expérimentalement [11]. Sur les bords de type zigzag non hydrogénés, ces espèces sont de type carbène et les espèces les plus stables sont dans l'état triplet. Des études DFT sur le couplage de spin autour d'une monolacune de carbone (SV) dans le graphène ont montré que l'état triplet est légèrement plus stable ($4,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) que l'état singulet [12]. Quant aux bords, la stabilité de l'état fondamental dépend de leur type : zigzag-triplet ou chaise-singulet [10]. Seules les structures ayant un état fondamental triplet contribuent à la susceptibilité magnétique [13] et à la réactivité chimique [14] du matériau. Ces espèces devraient avoir une durée de vie courte en raison de leur grande réactivité chimique avec l'oxygène, l'eau ou H_2 [15,16]. Cependant, la stabilité des lacunes de carbone augmente avec leur taille, car la formation de pentagones élimine les espèces carbène, et celle des sites de bord en zigzag-triplet avec la taille de la feuille de graphène, en raison de la stabilisation par résonance. De plus, des calculs DFT ont suggéré que l'introduction de groupes fonctionnels oxygénés de surface (OFGs) à proximité de grandes lacunes joue un rôle important dans la stabilisation des spins non appariés [17]. Il a également été proposé que des centres paramagnétiques isolés peuvent exister sous forme d'atomes de carbone non fonctionnalisés dans les plans basaux présents dans des régions hautement fonctionnalisées riches en OFGs [18]. Enfin, dans l'oxyde de graphite, la majorité des centres paramagnétiques ont été proposés comme étant des radicaux centrés sur l'oxygène, dont la structure consiste en des groupes hydroxyle ou carboxyle à proximité de radicaux centrés sur l'oxygène de types phénol et semiquinone [19]. Par conséquent, dans les grandes lacunes ou sur les plans prismatiques réels des DCM, il doit y avoir des atomes d'hydrogène (états de bord), des groupes fonctionnels oxygénés (OFGs) et éventuellement des espèces carbène triplet stabilisées si elles survivent à l'exposition à l'air.

La plupart des travaux liés à l'ingénierie des matériaux carbonés défectueux (DCM) reposent sur l'utilisation de méthodes physiques difficilement adaptables à grande échelle et inaccessibles aux chimistes synthétiques, telles que l'irradiation par électrons ou ions développées dans le Chapitre 1 [20]. En alternative, la mécanochimie (procédés de broyage/mouture) est une méthode couramment utilisée pour fracturer des cristaux ou introduire des défauts dans les matériaux carbonés [21]. Cependant, la contamination provenant des récipients de broyage et des billes est l'un des principaux problèmes de cette approche, pouvant entraîner des erreurs dans l'interprétation des résultats de réactivité ou de magnétisme en raison de la présence d'impuretés, qui peuvent être métalliques et magnétiques [22]. Une méthode plus attrayante consiste en la décomposition assistée thermiquement ou par micro-ondes des groupes fonctionnels de surface à base d'oxygène ou d'azote, ce qui peut générer une quantité significative de défauts topologiques et de lacunes dans le réseau carboné. Il a ainsi été proposé que le

recuit sous atmosphère inerte élimine l'oxygène sous forme de CO_2 à des températures relativement basses ($< 873 \text{ K}$) et de CO principalement à des températures plus élevées ($773\text{-}1373 \text{ K}$), laissant des atomes de carbone non saturés [23–27]. La surface activée, contenant des sites carbonés à forte réactivité chimique et à courte durée de vie, est capable d'activer l' H_2 , de réadsorber de l'oxygène ou d'adsorber fortement de l'eau à température ambiante [23,26–28]. Certaines réactions proposées pour la transformation et l'évolution des OFGs lors du traitement thermique sous atmosphère inerte sont présentées Figure 2 (ici, les groupes carboxyliques et phénoliques). Des simulations par dynamique moléculaire *ab-initio* ont montré que la réaction entre un groupe $-\text{COOH}$ et un groupe $-\text{OH}$ voisin (Figure 2a) est thermodynamiquement favorable [29].

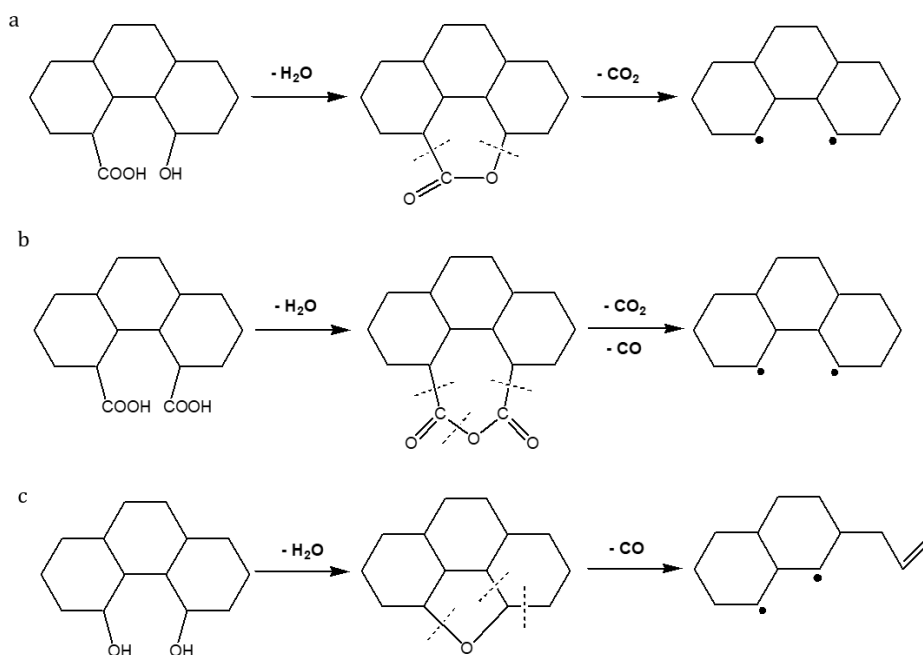


Figure 2 : Voie proposée pour la transformation et l'évolution des OFGs lors du traitement thermique sous atmosphère inerte, pouvant mener à des états électroniques localisés stabilisés. Adapté de la référence [24].

En ce qui concerne la décomposition des groupes carboxyliques, il convient de mentionner que, dans le domaine de la chimie des polymères, des réactions de réticulation induites par décarboxylation ont été proposées [30,31], impliquant deux groupes carboxyliques vicinaux comme illustré dans le Figure 2b. Au cours de ce processus de décarboxylation, une réticulation induite par des radicaux se produit *via* un intermédiaire anhydride. Tout d'abord, deux groupes $-\text{COOH}$ dans des motifs adjacents forment l'anhydride lors du chauffage sous flux de gaz inerte. Ensuite, l'anhydride est décarboxylé par libération de CO_2 et de CO , créant ainsi deux radicaux phényle libres qui se combinent pour former des liaisons donnant lieu à une réticulation de type biphenyle [30]. La chimie des radicaux libres a également été évoquée pour rationaliser la décomposition des acides carboxyliques biphenyliques [32]. Il est également à noter que du CO_2 mais aussi du CO ont été détectés lors de la décomposition thermique de l'acide benzoïque. Dans ce cas, des radicaux phényle sont présents, conduisant à la formation de biphenyles [33]. En ce qui concerne la décomposition des groupes phénoliques (Figure

2c), la déshydratation cyclique de diols vicinaux en éther ou en époxy (époxydation déshydratante) est une réaction bien connue d'intérêt industriel qui peut être catalysée [34]. De plus, il a été montré que la dégradation thermique des éthers oxyméthylènes [35] ou de certaines résines époxy [36] entraîne la formation respectivement d'espèces carbène et radicalaires. De telles méthodes thermochimiques en phase gazeuse ont déjà été utilisées pour la fonctionnalisation organique de divers matériaux carbonés [37–40] et pour la stabilisation d'atomes métalliques uniques supportés [41,42]. Par conséquent, l'ingénierie et l'étude des DCM sont d'une grande importance scientifique et technologique dans divers domaines tels que le stockage d'informations [43], l'information quantique [44], la nanoélectronique [45], la photonique [46], la chimie interstellaire [47] et troposphérique [48], ainsi que la catalyse [49,50].

Dans ce chapitre, l'effet d'un traitement thermique sous atmosphère inerte à 673 K, une température à laquelle les groupes carboxyliques se décomposent, sur les propriétés structurales, texturales, chimiques et magnétiques de quatre matériaux carbonés graphitiques oxydés est décrit. Une attention particulière a été accordée à l'évolution de la chimie de surface/réactivité et des propriétés magnétiques, qui ont été sondées par désorption programmée en température à haute température (TPD), spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS), magnétométrie à échantillon vibrant (VSM), résonance paramagnétique électronique (EPR) et par des tests d'activité catalytique.

II- Résultats et discussion

Quatre matériaux carbonés, comprenant du graphène à quelques couches (FLG), des nanotubes de carbone (CNTs), des nanofibres de carbone (CNFs, de type "fishbone") et un matériau fibreux (FM) présentant une structure de surface désordonnée, ont été utilisés. Ces matériaux ont d'abord été soumis à un traitement de graphitisation à haute température à 3073 K afin d'éliminer les métaux résiduels et de réduire la quantité de défauts structuraux. La caractérisation complète des échantillons graphitisés, y compris leur ratio surface basale/prismatique, a déjà été discutée dans le Chapitre 2, et ne sera rappelée que si nécessaire. Pour rappel, les FLG et CNTs graphitisés possèdent un pourcentage plus élevé de surface basale (environ 75 %) par rapport aux CNFs et FM (environ 40 %). Par la suite, les matériaux graphitisés ont été oxydés dans de l'acide nitrique ultrapur bouillant (impuretés métalliques au niveau du ppt) pour introduire des OFGs, puis défonctionnalisés à 673 K sous argon afin d'introduire des espèces de carbone électroniquement insaturées.

II.1 Matériaux carbonés oxydés

Étant donné que des traces d'impuretés métalliques peuvent nuire à la précision de plusieurs analyses telles que la HT-TPD, le VSM et l'EPR, leur présence sur les échantillons oxydés a été vérifiée par des analyses ToF-SIMS. La Figure 3a montre l'évolution de la teneur en fer et en cobalt (résidus du catalyseur) dans le cas des CNTs pour les échantillons initial (CNT_P), graphitisé (CNT_G) et graphitisé et oxydé (CNT_O). D'après ces analyses, il peut être conclu que les matériaux étudiés sont exempts d'impuretés

métalliques provenant du catalyseur AlFeCoO_4 . La principale impureté introduite lors du traitement à l' HNO_3 est le sodium (Figure 3b). Les analyses ToF-SIMS ont également été utilisées pour évaluer le rapport C/O en surface pour les quatre matériaux oxydés, en prenant en compte les principaux fragments contenant des fonctionnalités CH et CO. Comme on peut le voir dans la Figure 3c, le rapport C/O suit l'ordre $\text{FLG}_0 > \text{CNT}_0 > \text{CNF}_0 > \text{FM}_0$, ce qui indique l'introduction d'une plus grande quantité d'OFGs pour les matériaux carbonés présentant un niveau élevé de surface prismatique (la surface prismatique dans ces matériaux suit l'ordre $\text{FLG}_P < \text{CNT}_P < \text{CNF}_P < \text{FM}_P$ [Chapitre 1]).

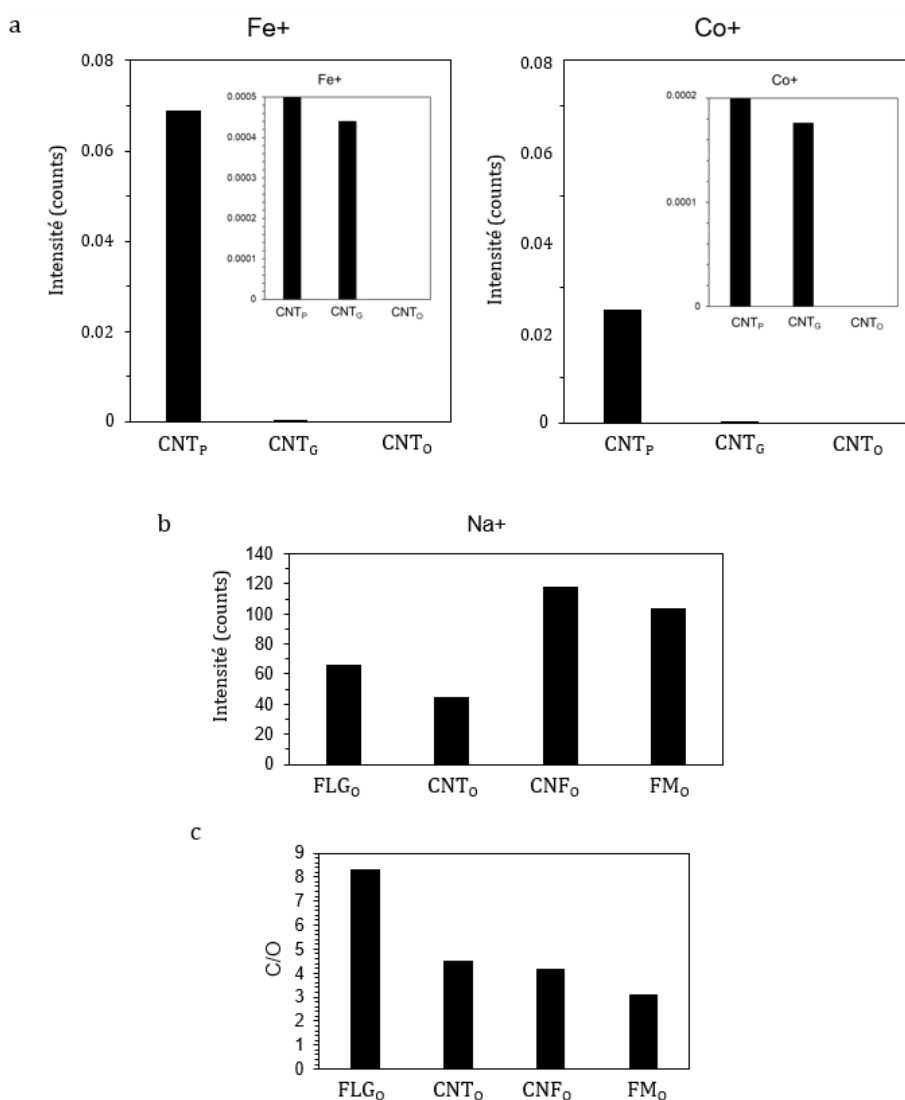


Figure 3 : Analyses ToF-SIMS. (a) Contenu en fer et en cobalt dans CNT_P , CNT_G et CNT_O . (b) Contenu en sodium dans les quatre échantillons oxydés. (c) Rapport C/O dans les quatre échantillons oxydés.

Les micrographies TEM haute et basse résolution des quatre matériaux oxydés sont présentées Figure 4. Le FLG_0 présente plusieurs couches de graphène, cohérentes avec sa faible surface spécifique ($S_{\text{BET}} = 28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, Tableau 1), ainsi que de nombreux défauts de surface résultant de l'oxydation. Ces débris d'oxydation, fréquemment observés dans l'oxyde de graphène [51] et composés de domaines aromatiques sp^2 avec des OFGs situés principalement sur les bords, sont visibles Figure 5.

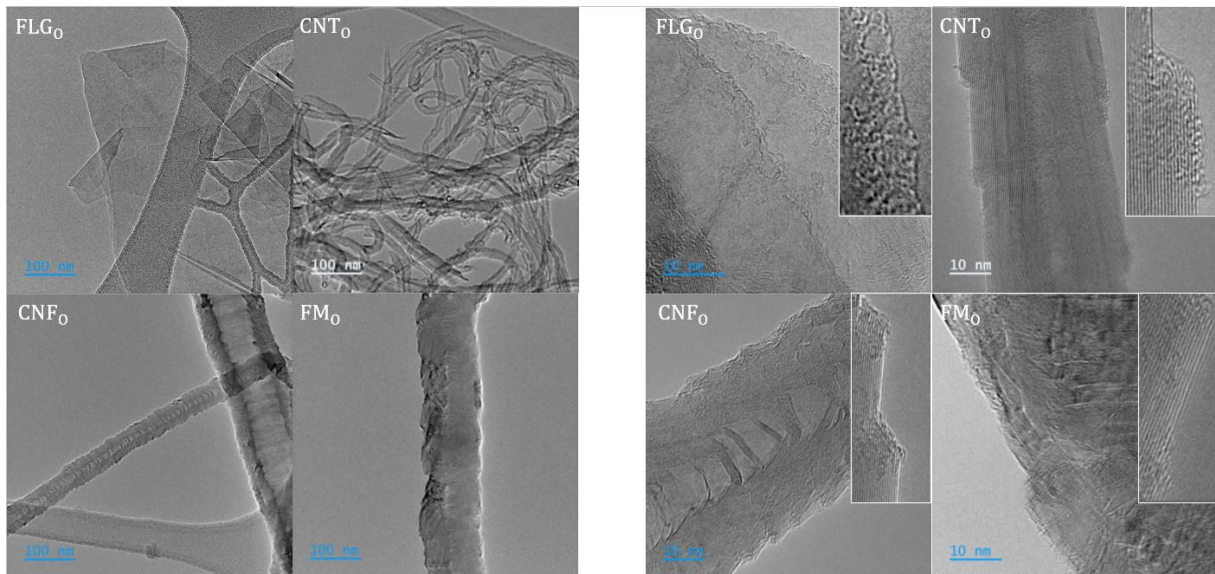


Figure 4 : Micrographies HRTEM des quatre matériaux carbonés oxydés. Échelle = 10 nm à droite, 100nm à gauche.

Ces débris, dont la taille peut atteindre plusieurs nm^2 [52], adhèrent aux surfaces des flocons de graphène *via* des interactions non covalentes et sont présents même dans des échantillons purifiés par des méthodes classiques. Les CNT_0 ($S_{\text{BET}} = 144 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ont un diamètre externe d'environ 15 nm et présentes des couches de graphène parallèles à l'axe du tube, ainsi que quelques arches internes (structure en bambou). Peu de débris d'oxydation résultant du traitement à l' HNO_3 sont visibles sur leur surface. Les CNF_0 ($S_{\text{BET}} = 103 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), avec une structure en bambou, présentent une distribution bimodale des diamètres (grandes CNFs de $\sim 150 \text{ nm}$ et plus petites de $\sim 30 \text{ nm}$, Figure 4), et les couches de graphène montrent un angle de $10\text{-}30^\circ$ par rapport à l'axe de la fibre.

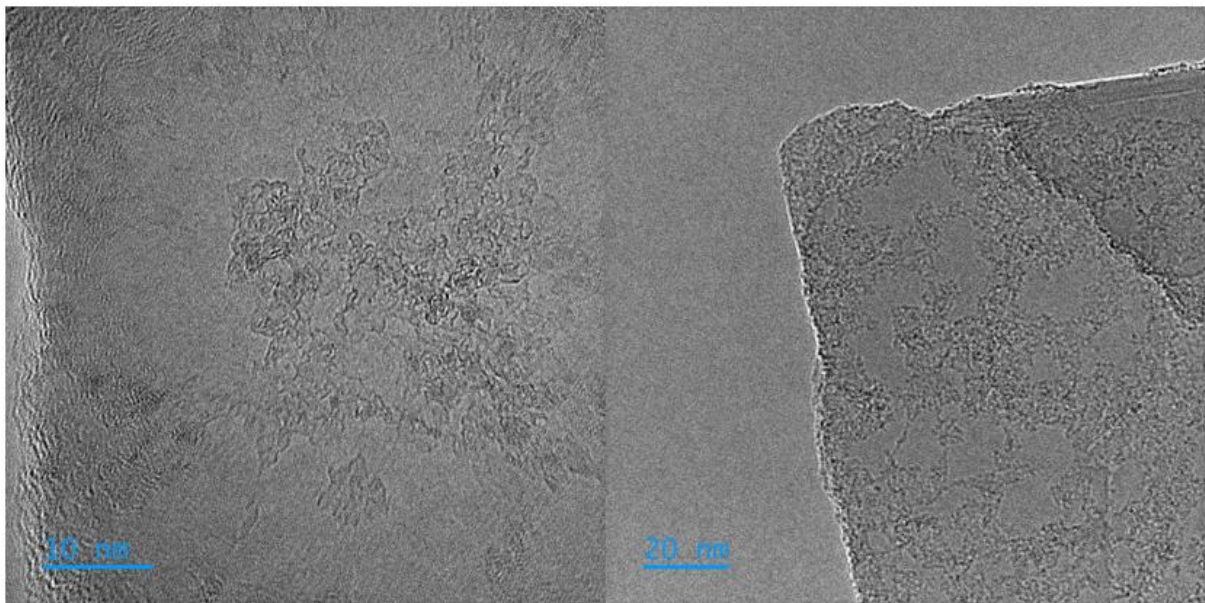


Figure 5 : Micrographies HRTEM de l'échantillon FLG_0 montrant la présence de débris d'oxydation. Échelle = 20 nm (à droite) et 10 nm (à gauche).

Le FM_0 ($S_{BET} = 64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) contient des fibres de divers diamètres (20-200 nm) avec une structure non creuse. La plupart des bords des CNF_0 et FM_0 sont ouverts et peu de boucles fermées sont visibles (Fig. 6). Des débris d'oxydation sont également observables sur ces deux échantillons, bien qu'en plus faible quantité par rapport aux CNT_0 et particulièrement au FLG_0 .

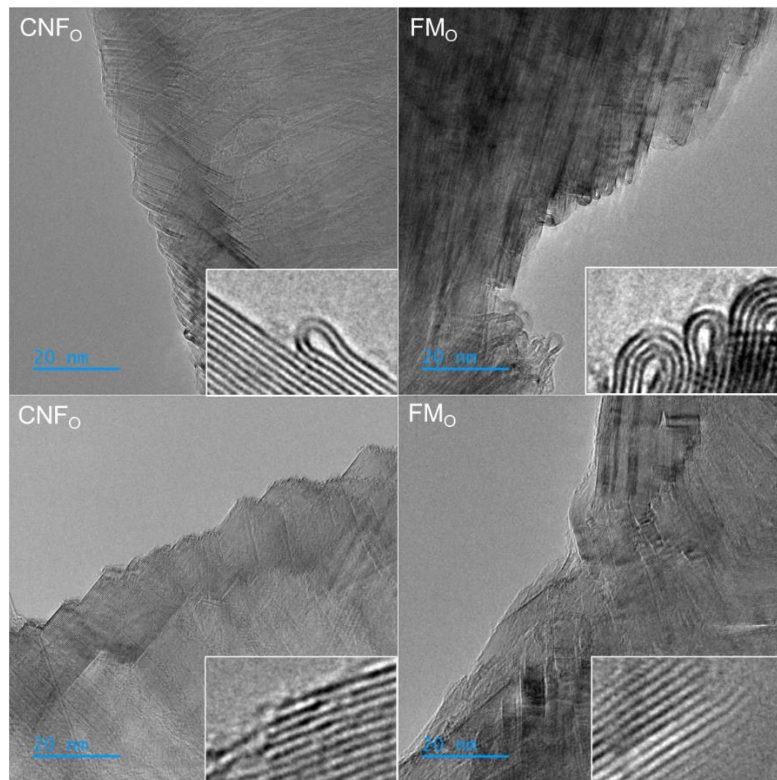


Figure 6 : Micrographies HRTEM des matériaux carbonés CNF_0 et FM_0 . Échelle = 20 nm.

Les résultats des caractérisations Raman et DRX sont donnés dans le Tableau 1. Les spectres Raman sont présentés dans l'Annexe 1 et les principaux paramètres dans l'Annexe 2. Un paramètre Raman couramment calculé pour sonder le désordre structurel dans les matériaux carbonés est le rapport entre les intensités intégrées de la bande D (I_D) à $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ (défauts de la structure graphitique) et de la bande G (I_G) à $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ (structure graphitique ordonnée). Le FLG_0 présente le rapport I_D/I_G le plus faible (faible désordre structurel), tandis que le FM_0 présente le rapport le plus élevé, les CNF_0 et CNT_0 ayant des valeurs intermédiaires. Comparé aux échantillons traités thermiquement à 3073 K, la spectroscopie Raman révèle que l'intensité de la bande D est fortement affectée pour l'échantillon FM_0 , tandis que pour les autres, la variation du rapport des intensités est en moyenne une augmentation de 0,05. Pour l'échantillon FM_0 , le rapport d'intensité augmente de 0,5 tandis que la largeur à mi-hauteur de la bande G ($FWHM_G$) reste presque la même (Figure 7). Selon Cançado et coll. [53], cette augmentation de I_D/I_G est due à des défauts ponctuels à la surface avec une distance moyenne de $L_D = 12 \text{ nm}$ entre eux.

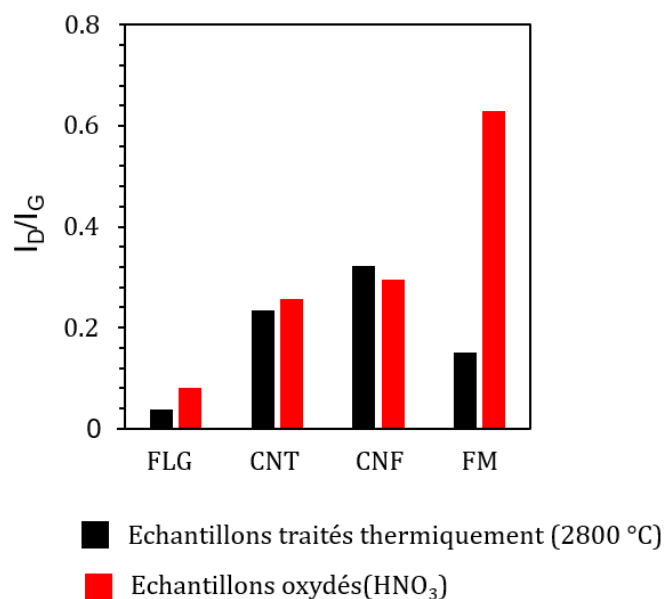


Figure 7 : Ratio I_D/I_G pour les échantillons traités thermiquement et oxydés à partir des spectres Raman ($\lambda = 532 \text{ nm}$).

La distance interfeuille (d_{002}) ainsi que les valeurs de la taille des cristallites, le L_c (hauteur de l'empilement des cristallites) et la L_a (largeur des cristallites), ont été déterminés par DRX (Tableau 1). Les diffractogrammes sont présentés dans l'Annexe 3 et les principaux paramètres dans l'Annexe 4. Tous les matériaux présentent un d_{002} proche de 0,340 nm, légèrement plus élevé que celui du graphite parfait (0,335 nm), la plus faible d_{002} étant mesurée pour le FLG₀. Le FLG₀ montre également les valeurs les plus élevées pour L_c et L_a . La comparaison des diagrammes de DRX des échantillons oxydés avec ceux traités thermiquement ne montre pas de changements significatifs. Une analyse classique des rayons X a été utilisée pour examiner l'effet des défauts d'empilement dans les diffractogrammes [54]. Le FLG₀ est composé de grandes couches de graphène empilées de manière Bernal, tout comme les CNF₀. En raison de leur structure spécifique, les CNT₀ ont un empilement turbostratique. Un empilement avec des paires AB est présent pour le FM₀. En moyenne, la taille des cristallites L_c et L_a est légèrement réduite après oxydation. Prise ensemble, les valeurs de d_{002} , L_c et L_a indiquent une plus grande cristallinité pour le FLG₀, ce qui est cohérent avec les données Raman.

La réactivité de ces matériaux vis-à-vis de l'oxydation dans l'air a été étudiée par TGA (Tableau 1). La température de décomposition des quatre matériaux suit l'ordre FLG₀ > CNT₀ > CNF₀ > FM₀. Cet ordre est lié à l'étendue de la surface non basale de ces matériaux, qui est connue pour être la plus réactive (voir plus bas).

Tableau 1 : Propriétés texturales, structurales et de surface des quatre matériaux carbonés oxydés.

Supports	Propriétés texturales		HT-TPD		Raman	DRX			ATG	XPS	
	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	S _{non-basale} (m ² g ⁻¹)	S _{prismatique} (m ² g ⁻¹)	I _D /I _G	d ₀₀₂ (Å)	L _{c002} (Å)	L _{a10/100} (Å)	T (K)	C (%)	O (%)
FLG_o	28	0,112	23,2	12,5	0,08	3,37	233	122	974	95,9	4,1
CNT_o	144	0,515	80,5	25,2	0,26	3,45	53	88	824	95,3	4,7
CNF_o	103	0,321	112,6	57,9	0,29	3,38	115	142	789	93,2	6,8
FM_o	64	0,216	76,2	35,5	0,63	3,39	111	144	853	92,2	7,8

Des analyses XPS ont été réalisées pour sonder la chimie de surface des matériaux carbonés oxydés. Initialement, la pureté des matériaux a été vérifiée par les balayages globaux (Annexe 5), qui ont montré qu'aucun élément étranger n'a été détecté à la surface, à l'exception de l'échantillon FLG₀, qui contient des traces d'impuretés SiO_x (< 1 at. %). Les spectres C 1s (Figure 8) ont été ajustés en utilisant un total de 9 composantes : 4 pour les espèces de carbone graphitique/amorphe, 3 pour les espèces de carbone oxygéné et 2 pour les pics de perte plasmonique, comme indiqué dans le Tableau 2. Malgré le chevauchement de différentes espèces de carbone dans les spectres C 1s, un ajustement cohérent est possible grâce aux protocoles d'ajustement de courbes bien établis dans la littérature [55–57].

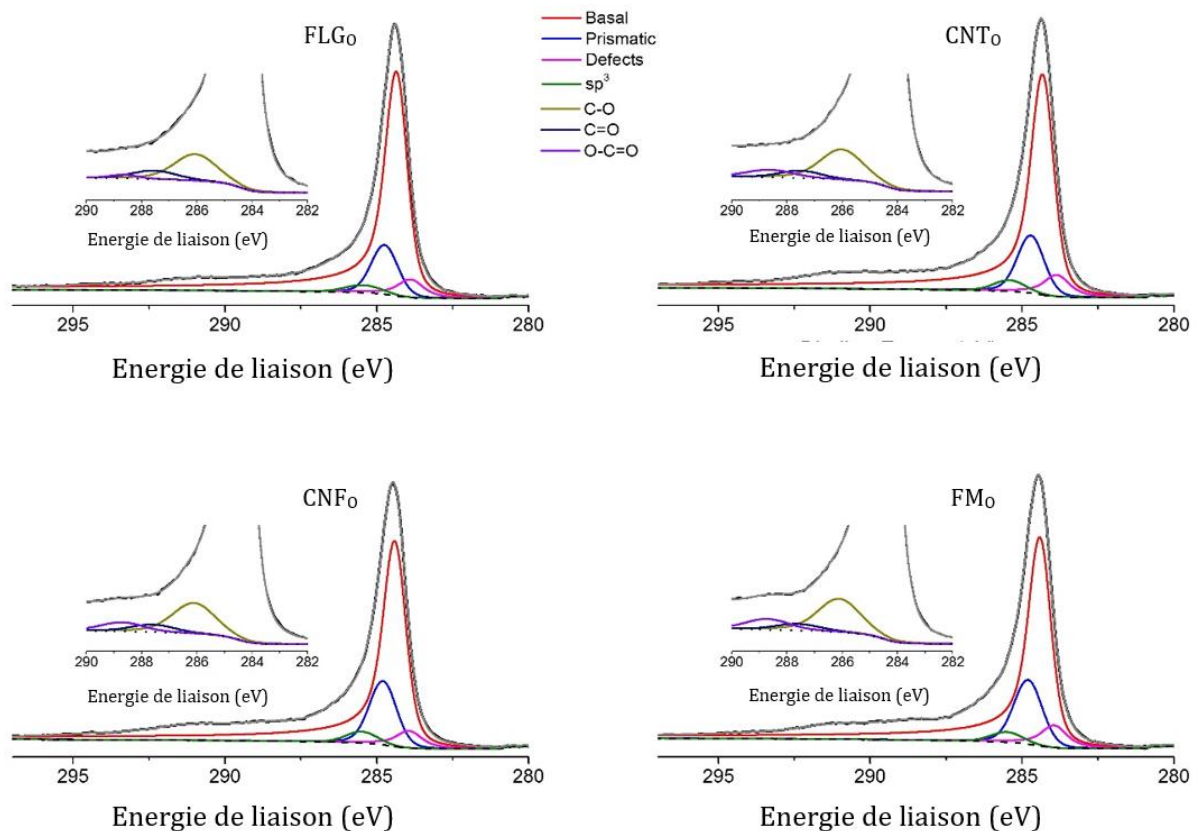


Figure 8 : Spectres C1s des échantillons FLG₀, CNT₀, CNF₀ et FMO mesurés avec une source de rayons X non monochromatique Mg K_α. Les spectres sont ajustés avec 9 composantes individuelles (pour plus de détails sur l'ajustement, voir le Tableau 2), mais pour plus de clarté, les pics oxygénés et les satellites ne sont pas montrés. L'encadré met l'accent sur la région du pic C 1s avec les composantes carbonés oxygénés présents.

D'après les résultats de l'ajustement, tous les matériaux présentent un mélange de diverses espèces de carbone graphitique/amorphe et de carbone oxygéné, avec des proportions variables. Plus précisément, comme indiqué dans le Tableau 3, les échantillons FM₀ et CNF₀ montrent une présence relativement plus élevée de sites prismatiques (bords de couches [58]) et de sites de carbone oxygéné par rapport aux échantillons CNT₀ et FLG₀, au détriment du carbone graphitique sp². En revanche, la distribution des sites de défauts semble cohérente entre tous les échantillons.

Tableau 2 : Aperçu des composants utilisés pour l'ajustement du pic C 1s.

Affectation	BE	FWHM (Mg K α) ($\pm 0,1\text{eV}$)	Forme du pic
C défectueux	283,9 $\pm 0,1\text{eV}$	1,0	DS(0,01,100)
C graphitique	284,4 $\pm 0,1\text{eV}$	0,9	DS(0,11,300)
C prismatique	284,8 $\pm 0,1\text{eV}$	1,1	DS(0,01,900)
sp³	285,5 $\pm 0,1\text{eV}$	1,3	DS(0,01,900)
C-O	286,2 $\pm 0,2\text{eV}$	1,7	DS(0,02,500)
C=O	287,9 $\pm 0,4\text{eV}$	1,7	DS(0,02,500)
O-C=O	288,4 $\pm 0,3\text{eV}$	1,7	DS(0,02,500)
π-π^* shake-up	291,8 $\pm 0,2\text{eV}$	3,4	DS(0,02,500)
π-π^* shake-up	294,4 $\pm 0,1\text{eV}$	2,1	DS(0,02,500)

Ces atomes de carbone défectueux, caractérisés par des valeurs de d'énergie de liaison (BE) plus faibles que les atomes de carbone graphitique, pourraient provenir de défauts intrinsèques tels que des lacunes ou des défauts de type Stone-Wales [59–61], et/ou d'un nombre croissant de pentagones au sein du réseau de carbone [62,63].

Tableau 3 : Contenu atomique des différentes espèces carbonées résultant de l'ajustement des spectres C 1s.

Supports	Espèces carbonées ($\pm 2\%$)			
	Basale (%)	Prismatique (%)	Défauts (%)	OFGs (%)
FLG ₀	75	12	5	8
CNT ₀	71	14	5	10
CNF ₀	69	16	4	11
FM ₀	68	15	5	12

Outre l'ajustement des pics C 1s, la teneur en oxygène de surface peut être estimée à partir des intensités des pics C 1s et O 1s. Comme montré dans le Tableau 1, l'analyse quantitative confirme les résultats de l'ajustement des pics C 1s, indiquant que les échantillons CNF₀ et FM₀ ont une teneur en oxygène plus élevée. La teneur en oxygène de surface suit l'ordre FLG₀ < CNT₀ < CNF₀ < FM₀, conformément aux analyses ToF-SIMS. Il est important de noter que la quantité d'oxygène calculée à partir des intensités des pics O 1s et C 1s (c'est-à-dire les surfaces de pic, Tableau 1) est systématiquement plus faible que celle obtenue par déconvolution du pic C 1s (Tableau 2). Cette différence peut être attribuée à l'hypothèse faite lors des calculs quantitatifs, qui suppose une distribution homogène de l'oxygène dans la matrice carbonée. Cependant, comme cela sera démontré plus tard, l'oxygène est principalement situé à la surface, ce qui fait que l'utilisation des intensités des pics O 1s et C 1s pour les calculs quantitatifs conduit à une sous-estimation de la teneur en oxygène.

L'ajustement des pics O 1s a permis d'identifier trois composantes principales (nombre minimal de pics) associées au carbone ainsi que la composante O 1s due à SiO_x dans le FLG₀ (Figure 9 et Tableau 4). Les composantes associées au carbone correspondent aux groupes C=O (531,4±0,1 eV, incluant quinone, carbonyle, lactone et C=O des groupes carboxyliques), aux groupes C-OH et/ou C-O-C (533,1±0,1 eV, impliquant les groupes éther et hydroxyle liés à des aromatiques/aliphatiques), et aux groupes C-OH des groupes carboxyliques ou à l'eau adsorbée (535,0±0,1 eV) [64–68]. Aucune variation significative n'a été observée dans le rapport de la surface des pics C=O/C-O.

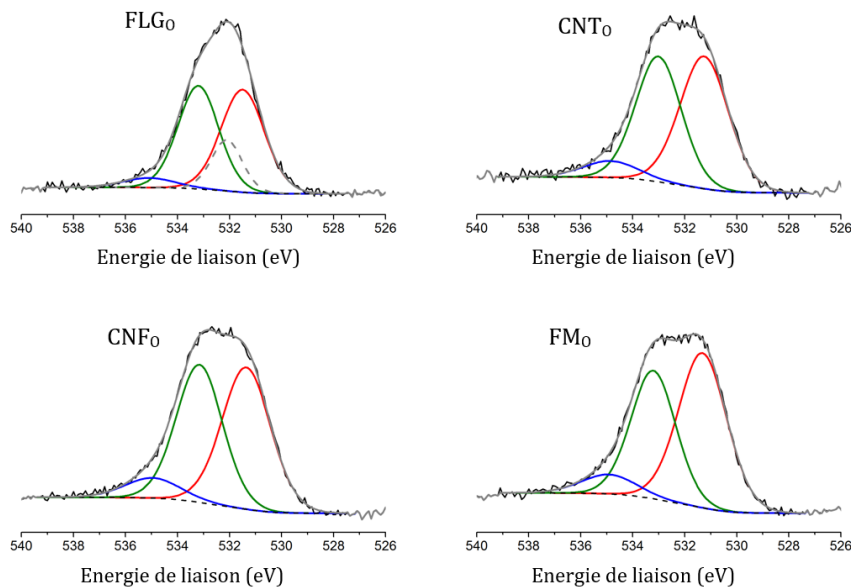


Figure 9 : Spectres XPS O 1s à haute résolution des quatre carbones graphitiques.

La distribution en profondeur des différentes espèces de carbone pour les échantillons CNT₀ et FM₀ a été analysée à travers l'analyse des spectres C 1s acquis en utilisant 4 énergies de photons différentes. L'utilisation de sources de photons de laboratoire et synchrotron, avec des photons incidents variant entre 465 et 1486,6 eV, permet une analyse en profondeur non destructive, depuis la surface la plus externe jusqu'aux couches sous-jacentes. En estimant la profondeur d'analyse à 3 fois le libre parcours moyen inélastique, les mesures mentionnées correspondent à des profondeurs d'analyse comprises entre 2,6 et 9,2 nm, respectivement [69]. Les spectres C 1s dépendant de la profondeur d'analyse pour l'échantillon FM₀ (Fig. 10a) révèlent une augmentation du signal attribué aux défauts, aux espèces prismatiques et oxygénées par rapport au carbone sp² des plans basaux, à mesure que la profondeur d'analyse diminue. Cela est clairement démontré sur la Fig. 10b, qui illustre la concentration atomique des espèces de carbone en fonction de la profondeur d'analyse. Des distributions en profondeur similaires ont été observées pour l'échantillon CNT₀ (Fig. 10c). Globalement, les mesures XPS dépendant de la profondeur d'analyse fournissent des preuves solides que les défauts, les espèces prismatiques et les OFGs sont principalement situés à la surface, au-dessus du carbone graphitique, quelle que soit la structure carbonée de l'échantillon.

Tableau 4 : Données XPS pour le pic O 1s des quatre matériaux carbonés oxydés.

Support	C/O	O 1s											
		BE (eV)				FWHM (eV)				At. %			
		C=O	SiO _x	C-OH/C-O-C	COO*H/H ₂ O	C=O	SiO _x	C-OH/C-O-C	COO*H/H ₂ O	C=O	SiO _x	C-OH/C-O-C	COO*H/H ₂ O
FLG₀	23,4	531,5	532,1	533,2	535,1	2,0	1,5	1,9	2,4	41,5	14,7	39,2	4,7
CNT₀	20,3	531,3	n/a	533,0	534,9	2,2	n/a	2,1	2,5	49,2	n/a	43,8	7,0
CNF₀	13,7	531,3	n/a	533,2	534,9	2,2	n/a	2,0	2,5	52,3	n/a	40,2	7,5
FM₀	11,8	531,4	n/a	533,2	535,0	2,2	n/a	2,1	2,5	48,0	n/a	44,3	7,8

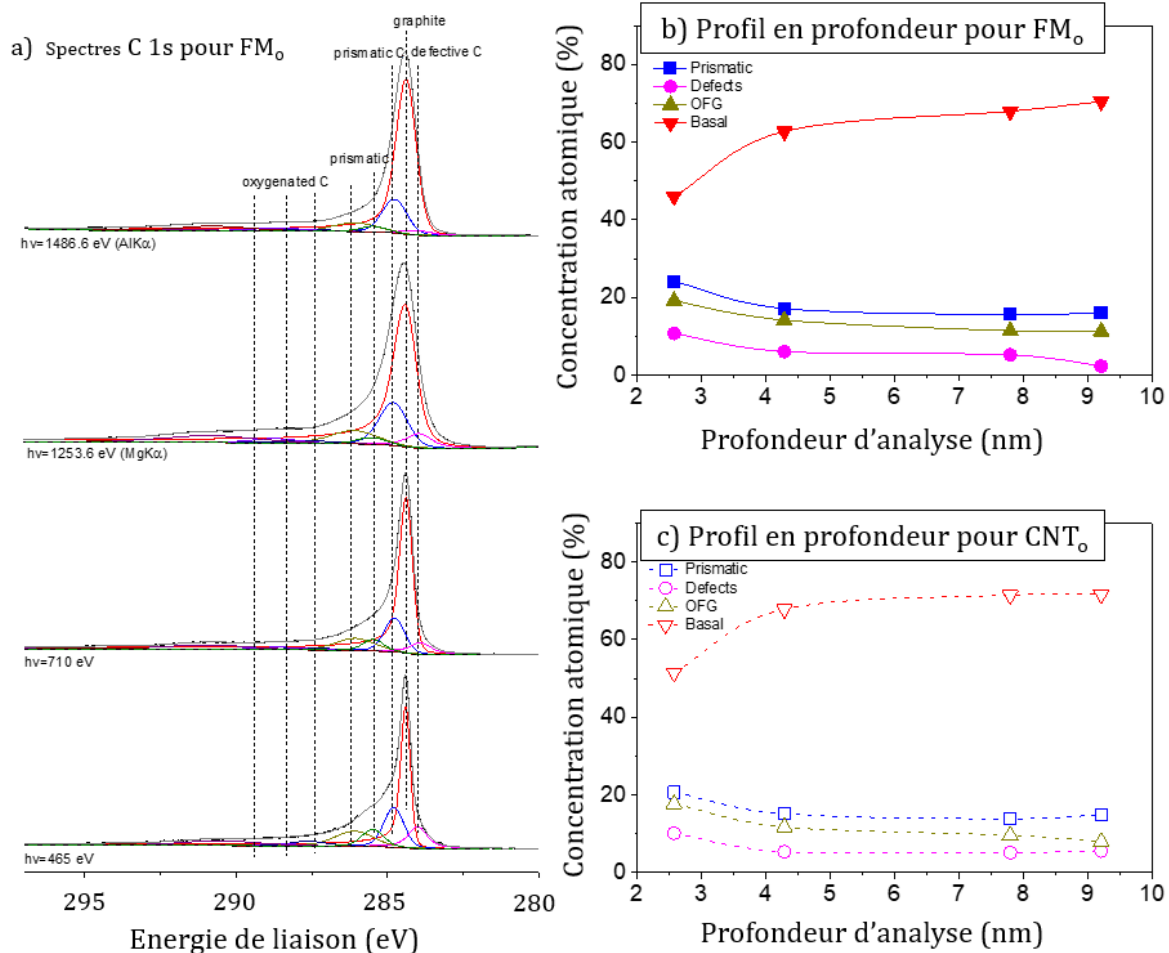


Figure 10 : (a) Spectres XPS C 1s de l'échantillon FM₀ enregistrés avec quatre énergies de photon différentes ($h\nu$), utilisant à la fois des sources de photons de laboratoire et basées sur un synchrotron. Les spectres sont ajustés avec 9 pics individuels comme spécifié dans le Tableau 2. La concentration atomique en % des différentes espèces carbonées selon l'ajustement du pic C 1s, en fonction de la profondeur d'information d'analyse pour les échantillons (b) FM₀ et (c) CNT₀.

Les pics Auger C KLL sont très sensibles à la proportion relative de carbone sp^2 et sp^3 - hybridé dans le matériau. Plus précisément, la différence d'énergie entre les points minimum et maximum de la première dérivée des spectres C KLL, communément appelée le paramètre D, augmente de 14 pour les carbones hybridés sp^3 (par exemple, diamant) à 23 pour les carbones hybridés sp^2 (par exemple, HOPG) [68]. Sur la Figure 11, deux exemples caractéristiques des pics C KLL pour CNT₀ et FM₀ sont montrés avant et après dérivatisation. Les paramètres D calculés pour tous les échantillons sont présentés Figure 11c. À partir de ce graphique, il peut être déduit que le paramètre D, et par conséquent la concentration relative des espèces de carbone sp^2 , est similaire dans les échantillons FLG₀ et FM₀, mais relativement plus faible par rapport aux échantillons CNF₀ et CNT₀. La forte teneur en espèces de carbone sp^3 mesurée pour le FLG₀ pourrait être liée à la présence de nombreux débris d'oxydation sur ce matériau.

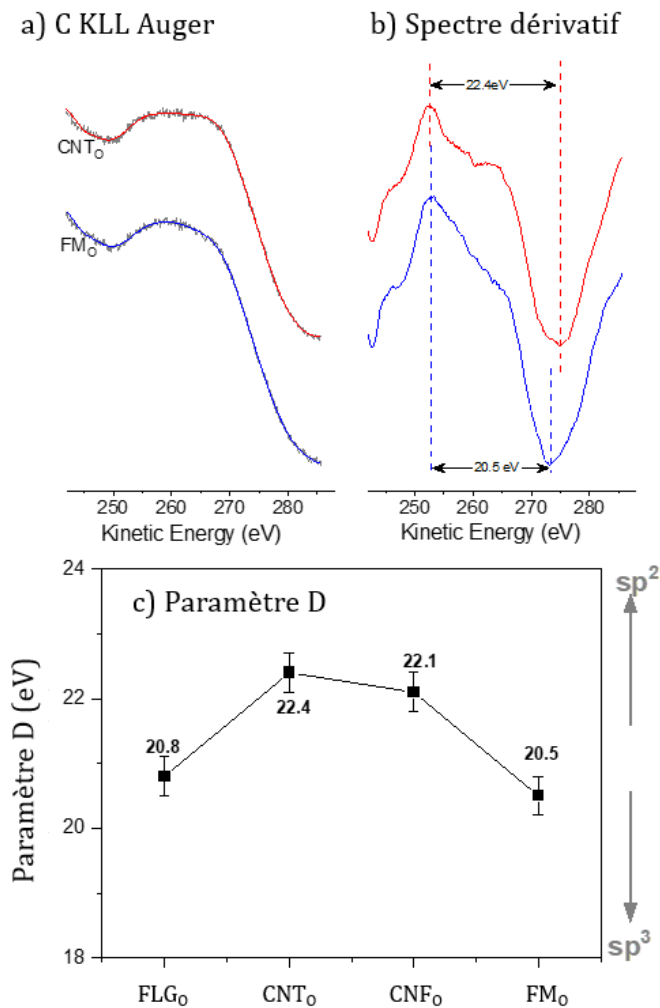


Figure 11 : (a) Les spectres Auger C KLL des échantillons CNT₀ et FM₀. Les traces grises représentent les données brutes, tandis que les lignes bleues et rouges sont les courbes lissées. (b) Pics dérivés correspondant aux spectres C KLL de (a) obtenus par la méthode quadratique de Savitzky-Golay (SG D(2) P(51)), qui inclut une opération de lissage. Les positions des pics dérivés utilisés pour le calcul du paramètre D sont indiquées sur le graphique. (c) Les paramètres D des échantillons de carbone oxydés calculés à partir des pics Auger dérivés.

La technique HT-TPD a également été utilisée pour sonder la chimie de surface et quantifier la surface non basale et les bords, car cette méthode permet une évaluation quantitative des bords par la mesure des gaz émis [70]. Avant la TPD, les échantillons ont été dégazés à 393 K sous vide poussé. Les profils TPD et les quantifications obtenues pour tous les échantillons sont montrés Figure 12 et dans le Tableau 5, respectivement. CO, CO₂, H₂O et H₂ ont été détectés en raison de la décomposition thermique des OFGs et des sites de bords terminés par des H. Compte tenu de la très faible quantité de gaz émis détectée pour les échantillons traités thermiquement (émission totale de gaz < 60 μmol g⁻¹ [Chapitre 2]), nous pouvons supposer que tous les OFGs et les groupes aliphatiques -CH ont été créés lors de l'oxydation à l'HNO₃ et/ou via des réactions secondaires pendant l'expérience de HT-TPD [71]. Les teneurs en oxygène (at. %) mesurées par TPD sont inférieures à celles mesurées par XPS.

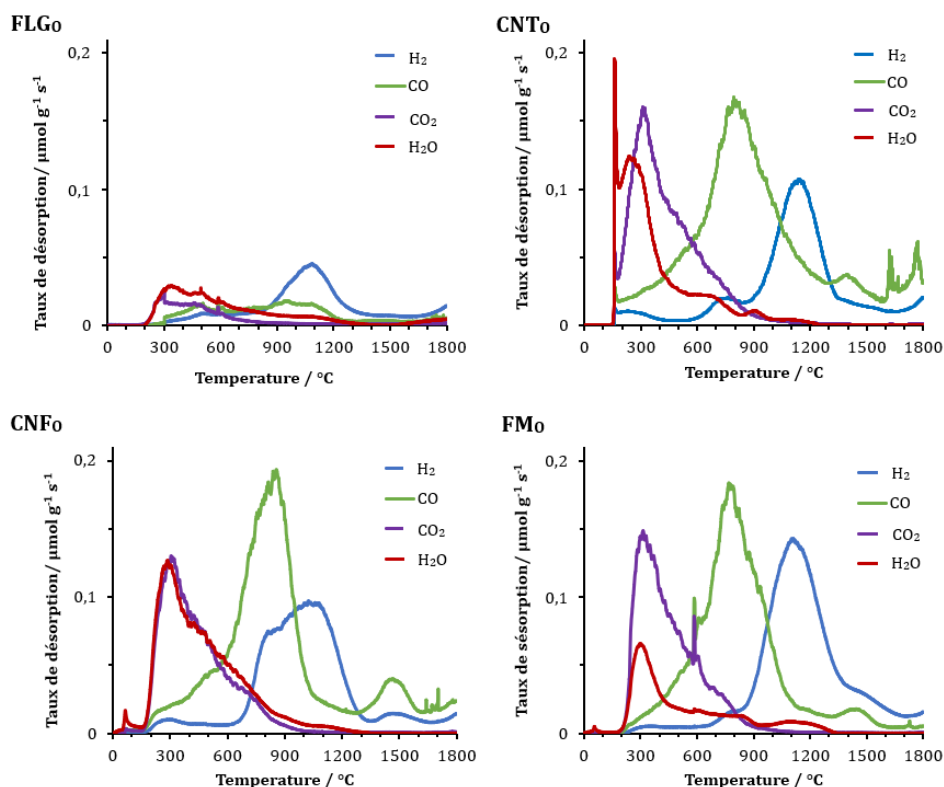


Figure 12 : Courbes d'évolution des gaz des quatre matériaux carbonés oxydés lors de la mesure HT-TPD jusqu'à 2073 K.

Cela doit donc être lié au fait que l'analyse TPD sonde l'échantillon en globalité, tandis que l'XPS se focalise sur la surface. Différentes études ont montré que des groupes oxygénés de type éther étaient présents entre les couches graphitiques des CNFs oxydés [72] ou des CNTs [64]. Il est donc très probable qu'une partie de l'oxygène soit liée entre les couches de carbone, formant des liaisons éther entre les couches adjacentes. L'échantillon FLGo est identifié comme le matériau avec la teneur en oxygène la plus faible selon les analyses ToF-SIMS, XPS et TPD, tandis que pour les autres matériaux, l'ordre obtenu par TPD est différent de celui obtenu par ToF-SIMS et XPS (Fig. 13).

Tableau 5 : Emission des gaz pendant la HT-TPD pour les quatre matériaux carbonés oxydés.

Support	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	Emission totale [μmol.g ⁻¹] H ₂ + H ₂ O + CO + CO ₂	Teneur en H [wt%]	Teneur en O [wt%]	Teneur en O [at%]
	[μmol.g ⁻¹]							
FLGo	125	83	41	90	338	0,043	0,41	0,31
CNTo	256	574	306	218	1354	0,095	2,2	1,7
CNFo	300	498	252	274	1323	0,11	2,0	1,5
FMo	355	437	262	116	1170	0,094	1,7	1,3

Cela pourrait être une indication de la distribution non homogène des OFGs à la surface externe des matériaux mais aussi dans le volume ou la porosité.

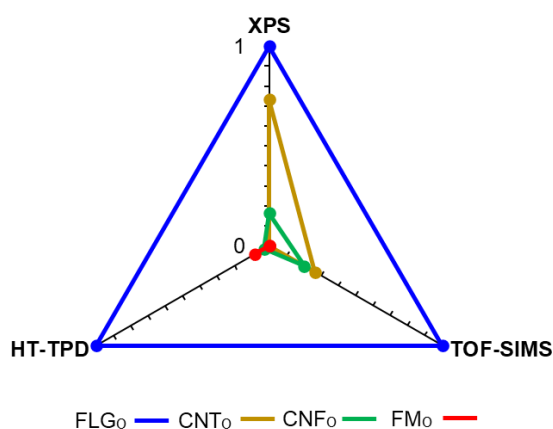


Figure 13 : Évolution du rapport C/O dans les quatre matériaux carbonés oxydés, déterminée par TOFS-SIMS, XPS et HT-TPD. Les valeurs ont été normalisées entre 0 et 1 pour faciliter la comparaison.

Les spectres HT-TPD des quatre matériaux carbonés oxydés montrent différents maxima d'évolution de CO_2 à ~ 573 , 723 et ~ 873 K, correspondant à la désorption d'acides carboxyliques, d'anhydrides carboxyliques et de lactones, respectivement. L'évolution du CO_2 à des températures plus élevées pourrait être liée à l'équilibre de Boudouard [71]. En plus du CO_2 , une quantité significative d'eau est détectée entre 423 et 873 K, ce qui peut être corrélé à des réactions de condensation thermiquement induites telles que celles décrites Figure 2 [73]. Celles-ci peuvent participer à la formation de radicaux ou de carbènes. Étant donné que le processus d'oxydation a été effectué dans de l' HNO_3 bouillant, il est peu probable que des anhydrides carboxyliques aient pu se former dans ces conditions. Par conséquent, nous proposons que leur détection par TPD résulte de leur formation par une réaction de condensation.

Il est important de mentionner que les profils de désorption d'eau de CNT_0 et FM_0 diffèrent de ceux de FLG_0 et CNF_0 (Fig. 14). Pour les premiers, la majorité de la désorption d'eau s'arrête à $T < 773$ K, tandis que pour les seconds, une proportion significative d'eau continue à désorber jusqu'à 1173 K. En tenant compte des réactions de condensation présentées Figure 2, il est probable que la réaction aboutissant au dégagement d'eau à haute température soit celle impliquant les groupes phénoliques les plus stables.

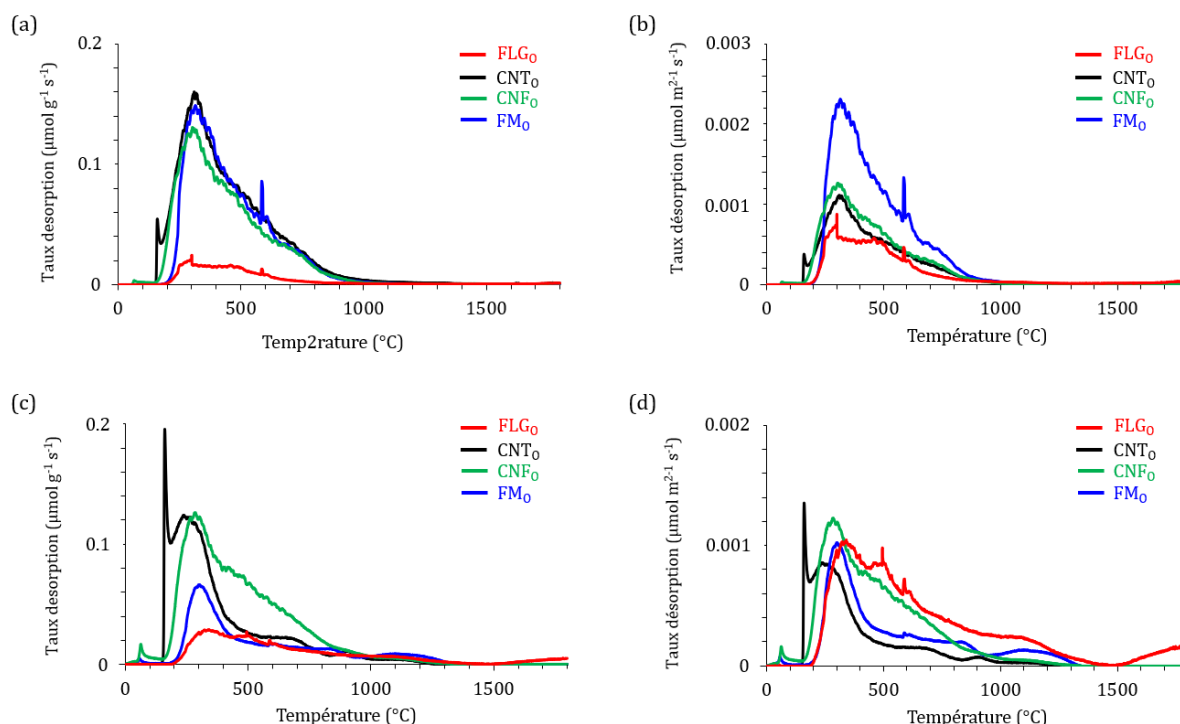


Figure 14 : Schémas d'émission des gaz des quatre matériaux carbonés oxydés lors de la mesure HT-TPD jusqu'à 2073 K. (a) CO_2 en $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$. (b) CO_2 en $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. (c) H_2O en $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$. (d) H_2O en $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Il est donc possible que les échantillons FLG_0 et CNF_0 contiennent plus de diols vicinaux. Nous avons également comparé le rapport $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ pour les quatre matériaux et avons trouvé que ce rapport est plus faible pour FLG_0 et CNF_0 (0,5-1) que pour CNT_0 et FM_0 (1,4-2,3). Là encore, cette différence pourrait être liée à la distribution spatiale des groupes fonctionnels oxygénés (OFGs) sur les matériaux. Les matériaux présentant un faible rapport devraient avoir une surface basale significative, qui préfère avoir des OFGs regroupés de manière très ordonnée [74]. L'évolution du CO est détectée dans une plage de températures allant de ~ 573 K à ~ 1473 K, avec un maximum situé autour de ~ 1073 K. Ce signal large correspond à la superposition de l'évolution du CO associée à la décomposition des groupes fonctionnels phénoliques, carbonylés (cétones, aldéhydes, quinones) et éthers (chromènes) présents à la surface [75]. L'émission de CO au-dessus de 1773 K pourrait être due à la carboréduction des impuretés oxydées, telles que Na_2O [76,77], qui était la principale impureté détectée par ToF-SIMS. Cette évolution du CO à haute température est particulièrement notable pour l'échantillon CNF_0 , qui montre une teneur plus élevée en sodium (Fig. 3b). En utilisant le nombre total de sites de bord (calculé à partir de l'émission totale des gaz), la surface des sites non basaux, $S_{\text{non-basale}}$, peut être calculée [78]. Nous avons également calculé la surface des sites prismatiques terminés par H, $S_{\text{prismatique}}$, en utilisant uniquement l'émission de H_2 (sites en bordure terminés par H). Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 1. Les analyses XPS et TPD sont raisonnablement en accord pour l'évolution des surfaces prismatiques et non basales/carbones pour les différents échantillons (Fig. 15).

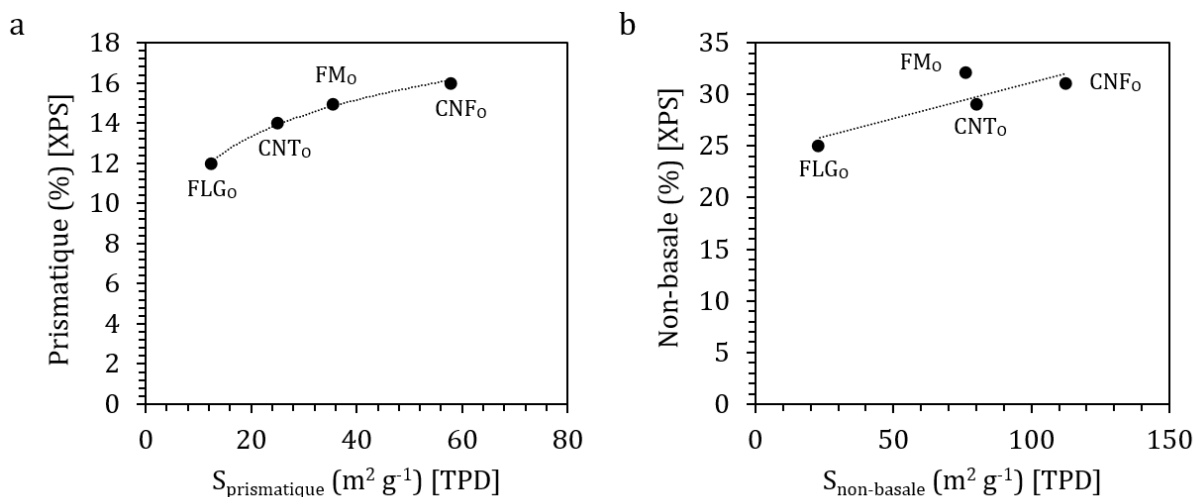


Figure 15 : Évolution des surfaces prismatiques et non-basal/carbonées à partir de HT-TPD et XPS pour les quatre matériaux carbonés oxydés.

Le FLG₀ présente la plus faible surface prismatique et les CNF₀ la plus grande. Enfin, si nous considérons la quantité d'eau libérée à des températures ≤ 673 K comme un descripteur des réactions de condensation pouvant aboutir à la formation de carbènes ou de radicaux, l'ordre suivant a été obtenu : CNT₀ ($148 \mu\text{mol.g}^{-1}$) > CNF₀ ($130 \mu\text{mol.g}^{-1}$) > FM₀ ($52 \mu\text{mol.g}^{-1}$) > FLG₀ ($24 \mu\text{mol.g}^{-1}$).

Toutes les analyses réalisées sur les matériaux oxydés révèlent plusieurs points d'intérêt pour l'étude de leur défonctionnalisation thermique visant à produire des défauts de type carbène ou radicalaire. L'oxydation permet d'éliminer les résidus métalliques des catalyseurs de synthèse et introduit des débris d'oxydation à la surface des échantillons présentant une proportion significative de plans basaux (FLG₀ et CNT₀). Les groupes oxygénés de surface capables de produire des réactions de condensation menant à la formation d'espèces de type carbène ou radicalaire ont été détectés par XPS et HT-TPD. Ces groupes sont principalement présents à la surface des matériaux, mais semblent être distribués de manière non homogène. Les matériaux FLG₀ et CNF₀, qui présentent un rapport CO₂/H₂O assez faible en HT-TPD, doivent présenter des zones où ces OFGs sont regroupés. Enfin, si nous considérons la quantité d'eau formée par les réactions de condensation à $T \leq 673$ K, l'ordre suivant a été obtenu : CNT₀ > CNF₀ > FM₀ > FLG₀.

II.2 Défonctionnalisation thermique des matériaux carbonés oxydés

La défonctionnalisation thermique des matériaux a été suivie par des analyses *in situ* Raman couplées à de la spectrométrie de masse et par des analyses XPS *in situ*. Pour les analyses Raman *in situ*, les échantillons ont été traités thermiquement sous argon de la température ambiante jusqu'à 873 K. Les analyses en phase gazeuse par spectrométrie de masse ont confirmé l'évolution du CO₂ et de l'eau pour tous les échantillons dans la plage de température étudiée (473/673/873 K, Fig. 16).

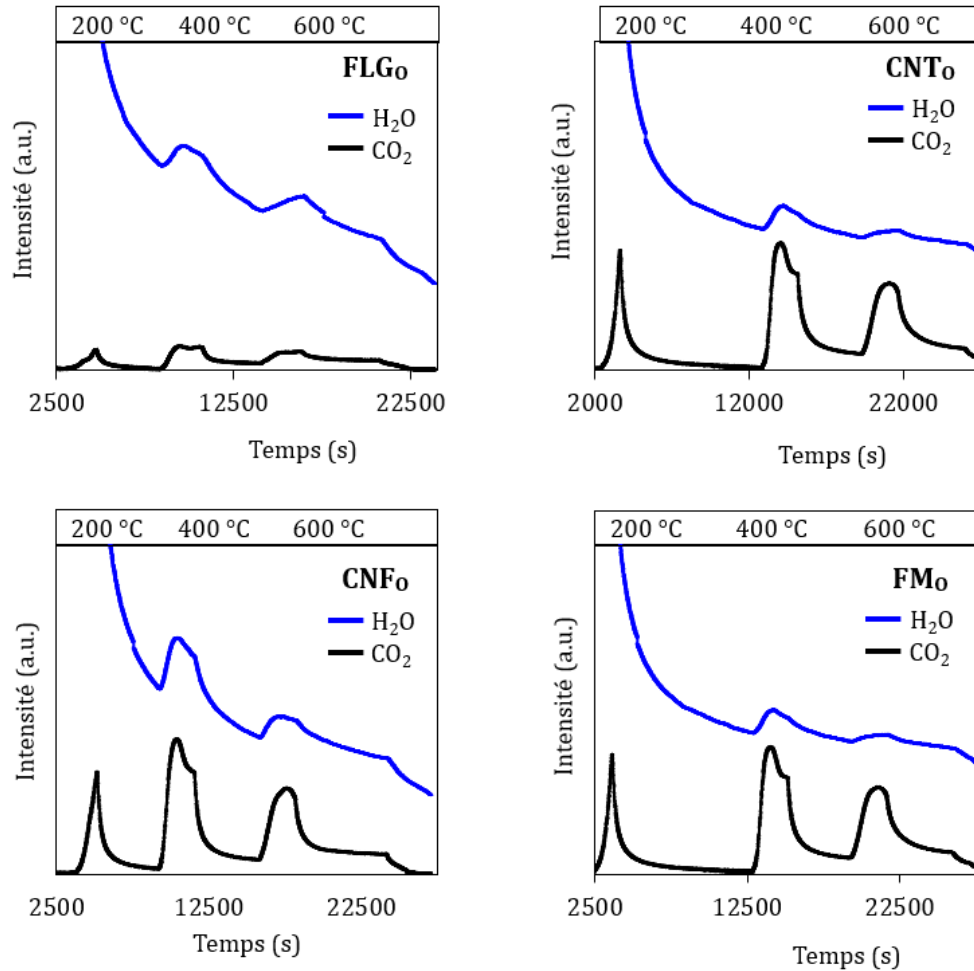


Figure 16 : Emission de CO_2 et de H_2O détectés par MS lors des analyses Raman in situ des quatre matériaux carbonés oxydés.

Le rapport $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ suit la même tendance que pour les expériences HT-TPD (rapport plus élevé pour CNT_0 et FM_0). Aucune émission significative de CO n'a été détectée dans cette plage de température. Les spectres des échantillons étudiés (Annexe 6) consistent en plusieurs bandes Raman telles que les bandes D, G, D', G' (aussi appelées 2D) et les bandes D+D', qui sont typiques des systèmes graphitiques défectueux. De petits déplacements en fréquence induits par la température ont été observés dans la plage de 293-873 K (Annexe 7). Aucune variation significative du rapport I_D/I_G n'a été observée pour FLG_0 et CNT_0 sur la plage de température étudiée (Figure 17), indiquant qu'il n'y a pas de différences mesurables dans le désordre du réseau. Dans le cas de CNF_0 et FM_0 , leurs rapports I_D/I_G tendent à converger avec l'augmentation de la température, avec une légère augmentation pour CNF_0 et une diminution pour FM_0 .

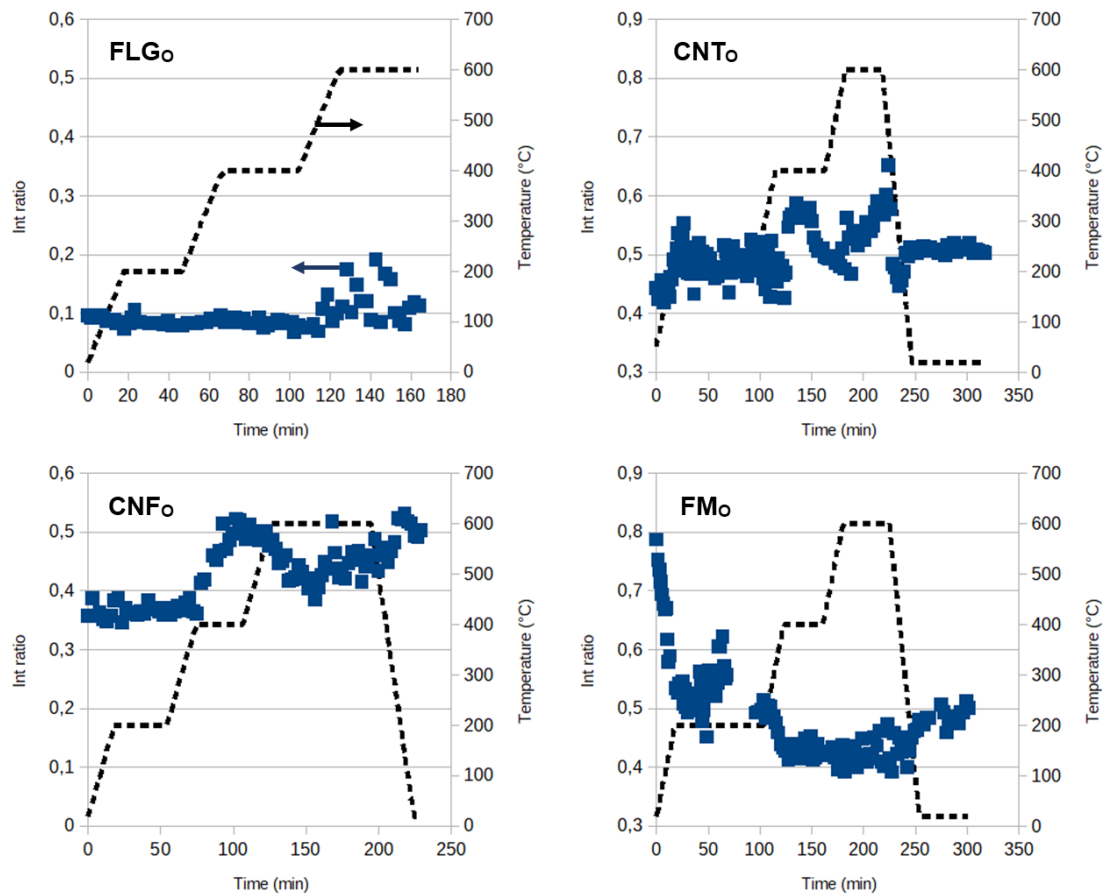


Figure 17 : Évolution du ratio I_D/I_G des quatre matériaux carbonés oxydés en fonction de la température.

Une analyse détaillée des intensités des pics Raman dans le graphène défectueux a montré que le rapport d'intensité des pics D et D' peut fournir des informations sur la nature des défauts [79]. Ce rapport $I_D/I_{D'}$ est maximal (~ 13) pour les défauts de type sp^3 , il diminue pour les défauts lacunaires (~ 7), et atteint un minimum pour les joints de grains le graphite ($\sim 3,5$). Dans la présente étude, les rapports $I_D/I_{D'}$ des échantillons CNT_0 , CNF_0 et FM_0 sont d'environ 4-5. Sur cette base, une valeur intermédiaire du rapport $I_D/I_{D'}$ peut raisonnablement être attribuée à un mélange de défauts lacunaires et de joints de grains. Pour FLG_0 , le rapport $I_D/I_{D'}$ est plus faible (~ 3), en accord avec le faible désordre structural de ce matériau. L'évolution du rapport $I_D/I_{D'}$ en fonction de la température est illustrée Figure 18. Nous n'avons pas observé de tendance générale dans l'évolution de ce rapport avec la température. Une légère diminution du rapport $I_D/I_{D'}$ est observée dans le cas de FLG_0 et FM_0 , tandis qu'une légère augmentation est notée pour CNT_0 et CNF_0 . Il est donc difficile de conclure sur l'introduction de défauts réactifs par traitement thermique à partir de ces analyses Raman.

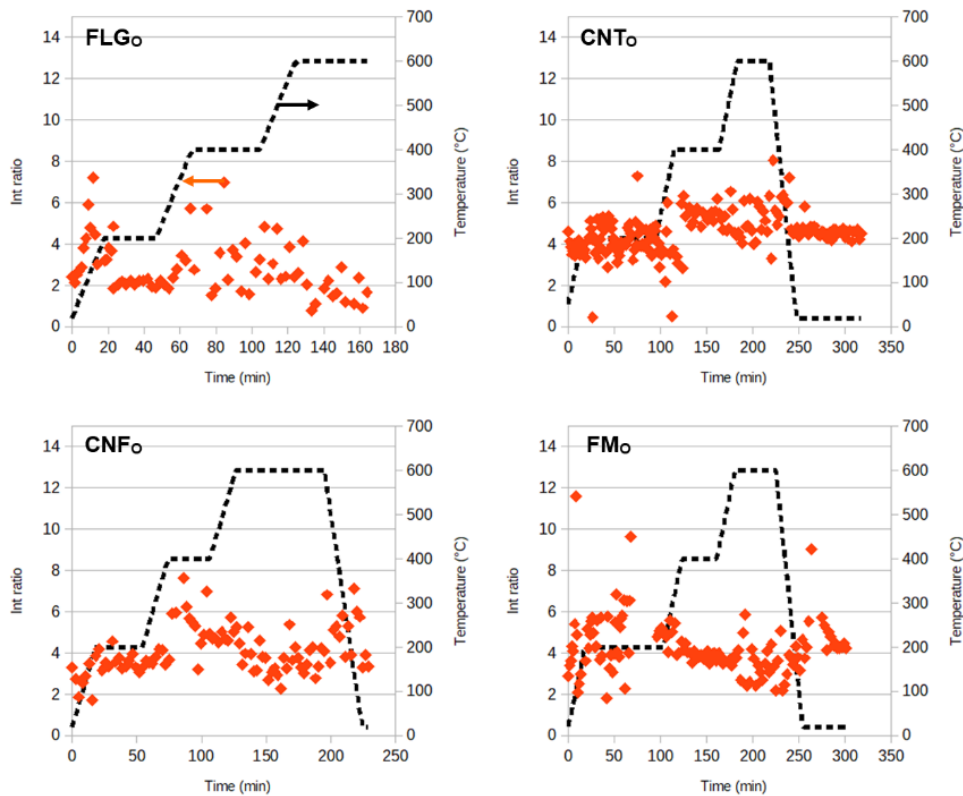


Figure 18 : Évolution du ratio ID/ID' des quatre matériaux carbonés oxydés en fonction de la température.

La spectroscopie XPS basée sur synchrotron a été utilisée pour sonder *in situ* l'état de surface des échantillons CNT_0 et FM_0 pendant un recuit jusqu'à 673 K sous des conditions de vide poussé. Les énergies des photons d'excitation ont été sélectionnées pour enregistrer les photoélectrons avec des profondeurs d'analyse de 2,3 et 4 nm, rendant les expériences basées sur synchrotron significativement plus sensibles à la surface comparées aux spectres de laboratoire présentés Figure 9 (profondeur d'analyse d'environ 7,8 nm). La Figure 19 présente l'évolution de la concentration atomique en oxygène, calculée à partir du rapport de surface des spectres O 1s sur C 1s, en fonction de la température de recuit sous vide. La concentration en oxygène plus élevée observée Figure 19 par rapport au Tableau 1 est attribuée à la plus grande sensibilité de surface des mesures dans le premier cas, indiquant que les espèces d'oxygène sont préférentiellement localisées à la surface du carbone. Ceci est confirmé par les mesures dépendantes de la profondeur montrées Figure 20, qui n'ont révélé aucune différence évidente dans la forme des pics à des profondeurs d'analyse plus importantes, à part une légère diminution du pic à 535 eV attribuée à l'eau adsorbée et aux groupes carboxyliques. L'échantillon FM_0 contient initialement une quantité plus importante d'oxygène par rapport à CNT_0 , en accord avec les résultats présentés dans le Tableau 1. La quantité d'oxygène de surface diminue progressivement avec l'augmentation de la température de recuit pour les deux échantillons, avec une diminution plus prononcée observée pour FM_0 .

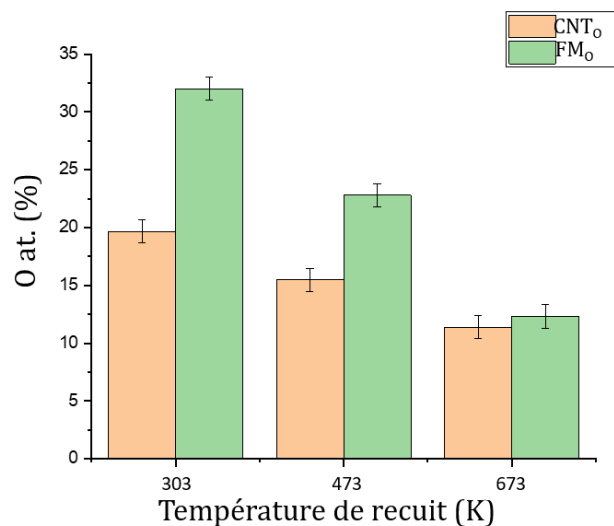


Figure 19 : La concentration atomique en oxygène calculée à partir des pics O 1s et C 1s, mesurée avec des énergies de photon de 710 et 465 eV respectivement, ce qui correspond à une profondeur d'analyse de 2,3 nm.

Après recuit à 673 K, les deux échantillons contiennent une quantité très similaire d'espèces oxygénées adsorbées. Les spectres O 1s des deux échantillons à différentes températures de recuit sont présentés Figure 21.

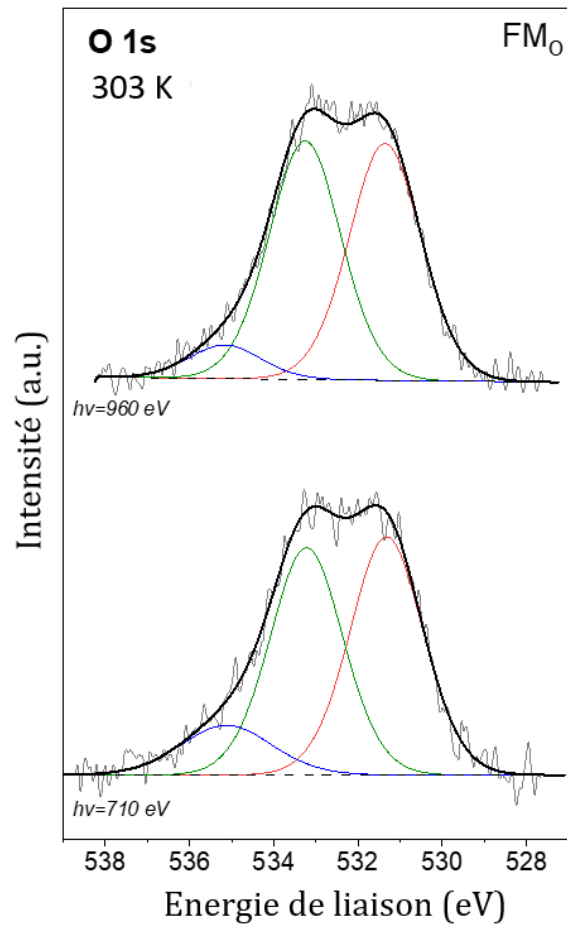


Figure 20 : Le pic O 1s de l'échantillon FM0 à 303 K mesuré avec deux énergies de photon correspondant à des profondeurs d'analyse de 2,3 et 4 nm.

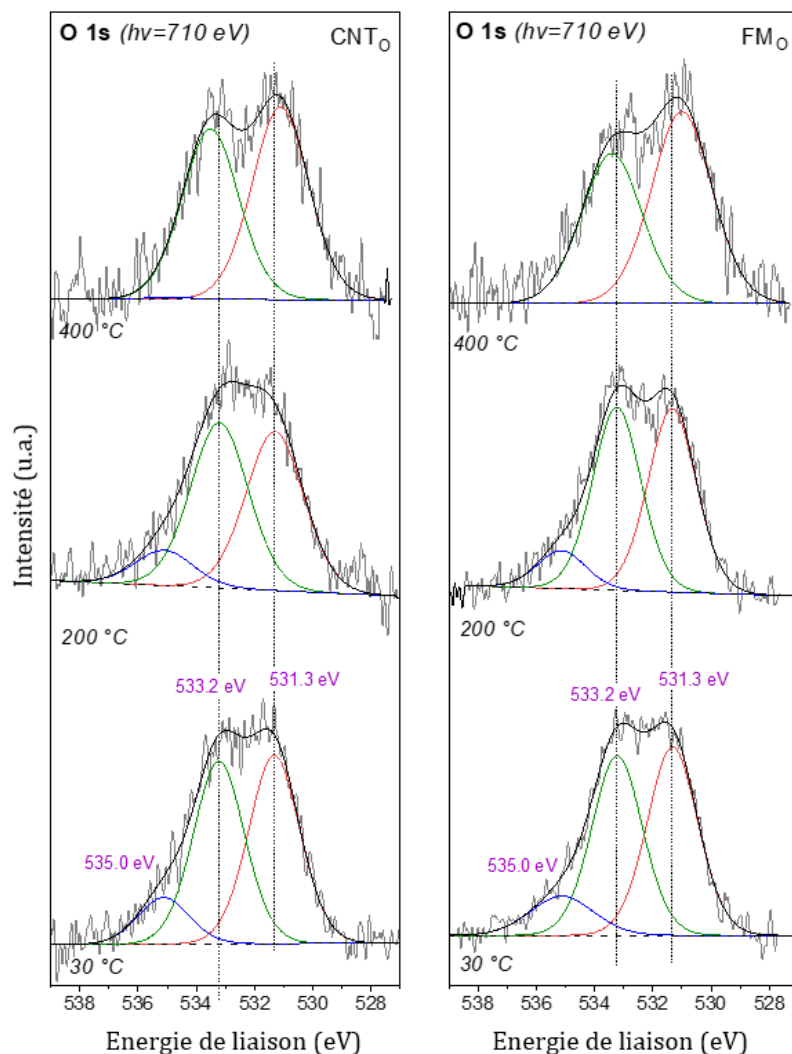


Figure 21 : Les spectres de photoélectrons O 1s des échantillons CNT₀ et FM₀ en fonction de la température de recuit sous vide, mesurés avec une énergie de photon de 710 eV.

Les résultats de l'analyse de l'ajustement des pics indiquent trois espèces oxygénées, cohérentes avec les résultats des échantillons analysés *ex situ* présentés Figure 9. Comme montré, le recuit sous vide n'affecte pas de manière significative les fractions relatives des espèces oxygénées à 531,3 et 533,2 eV, attribuées respectivement aux groupes C=O et C-OH et/ou C-O-C. Pour les deux échantillons, une légère diminution de la contribution des groupes C-OH et/ou C-O-C par rapport aux groupes C=O est observée. En revanche, le pic autour de 535 eV diminue avec la température, disparaissant complètement à 673 K, ce qui est cohérent avec la désorption de l'eau et la décomposition des groupes carboxyliques lors du recuit à cette température. La légère diminution de la contribution des groupes C-OH et/ou C-O-C pourrait s'expliquer par les voies réactionnelles illustrées Figure 2, qui impliquent des réactions entre des groupes C-OH et COOH vicinaux, ainsi que la décomposition des groupes C-O-C.

Nous nous intéressons maintenant au pic C 1s, dont l'analyse montre l'évolution des espèces carbonées avec la température de recuit. Comme montré Figure 22, qui présente les résultats de l'analyse de l'ajustement des pics, la concentration des espèces de carbone

basales et défectueuses augmente avec la température de recuit, au détriment des espèces oxygénées et prismatiques.

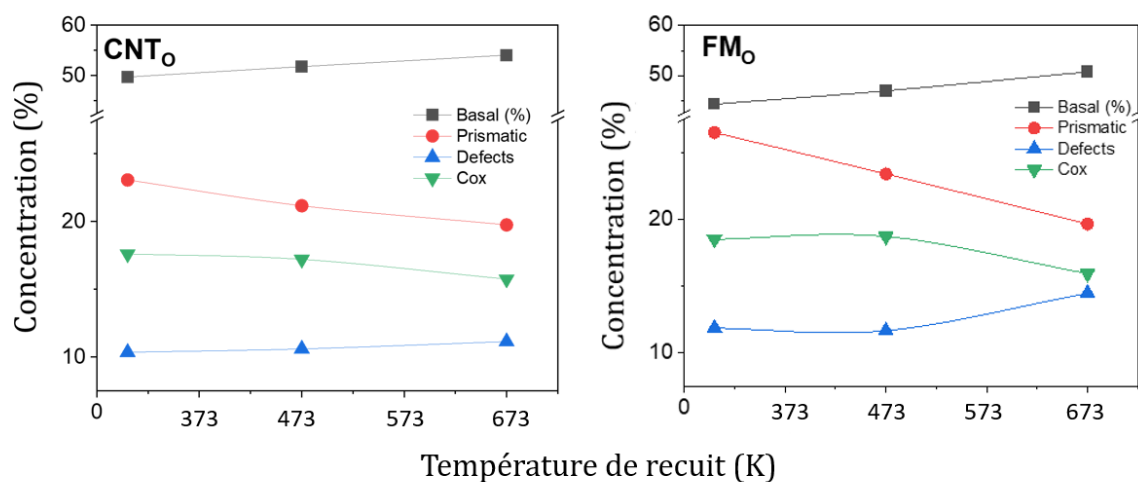


Figure 22 : L'évolution des différentes espèces carbonées dérivées de l'ajustement des spectres C 1s enregistrés avec une énergie de photon de 465 eV.

Une diminution des groupes fonctionnels oxygénés (principalement des groupes carboxyliques) accompagnée d'une augmentation des sites défectueux est attendue lors des réactions de condensation (Figure 2). Cependant, il est important de noter que les changements dans la fraction des espèces carbonées ne correspondent pas nécessairement à leur transformation mutuelle, étant donné que la température de recuit dans l'expérience *in situ* est relativement basse. Ces changements peuvent aussi résulter d'un signal accru d'une espèce carbonée, en raison de la haute sensibilité de surface de l'XPS basée sur synchrotron. Cette amélioration du signal se produit suite à la désorption des espèces oxygénées qui étaient auparavant sur ces sites. Ainsi, les résultats de la Figure 22 suggèrent que les espèces oxygénées adsorbées (eau et groupes carboxyliques) sur les sites basaux désorbent préférentiellement lors du recuit, par rapport à l'oxygène adsorbé sur les sites prismatiques du carbone.

II.3 Propriétés magnétiques

Comme mentionné dans l'introduction, certaines propriétés, telles que la réactivité chimique ou les propriétés magnétiques des carbones graphitiques, sont généralement attribuées à leur désordre structural et à la présence d'électrons non appariés. Les structures à base de carbone non contaminées et relativement ordonnées, comme le HOPG, montrent une grande susceptibilité diamagnétique [80]. Pour les matériaux carbonés défectueux, le paramagnétisme a été démontré, avec des contributions provenant des défauts ponctuels, des bords ou du dopage chimique [81,82]. La VSM (Vibrating Sample Magnetometry) et la spectroscopie EPR (résonance paramagnétique électronique) sont deux techniques couramment utilisées pour évaluer les propriétés magnétiques des matériaux carbonés et fournir des informations sur les propriétés de spin, qui sont loin d'être complètement comprises et restent encore controversées. Les propriétés électroniques et magnétiques des quatre matériaux carbonés oxydés ont été

étudiées par VSM et EPR avant et après l'étape de défonctionnalisation thermique. Les mesures de susceptibilité magnétique ont été utilisées pour déterminer le nombre de spins d'électrons non appariés (N_{spin}) dans ces échantillons. La Figure 23 montre la susceptibilité magnétique entre 5 K et 300 K après refroidissement sous champ magnétique, pour les matériaux oxydés avant et après la défonctionnalisation thermique à 673 K. Les carbones oxydés ayant subi une défonctionnalisation thermique sont nommés C_{O+TD} . Lorsque des électrons non appariés existent dans des matériaux carbonés, la susceptibilité magnétique dérivée des spins d'électrons non appariés est inversement proportionnelle à la température, selon la loi de Curie-Weiss (paramagnétisme de Curie). Tous les matériaux montrent un fort diamagnétisme sur toute la plage de température à haute température, avec une contribution paramagnétique de type Curie à basse température (sauf pour le FLG). Il est à noter que pour les échantillons CNT_0 , CNF_0 et FM_0 , un pic est observé dans la susceptibilité autour de 70 K, relativement constant en position.

La présence d'un tel pic a déjà été rapportée pour les carbones graphitiques et a été attribuée à l'effet de l'oxygène [83], ou à des impuretés métalliques [84]. Ce pic, qui n'était pas due à l'oxygène solidifié, a également été observée dans des carbones amorphes dopés au soufre [85,86]. Pour les échantillons thermiquement défonctionnalisés, mesurés sans exposition à l'air, ce pic disparaît pour les CNF_0 et le FM_0 et est considérablement réduit pour les CNT_0 , ce qui pourrait être dû à l'effet de la procédure de chauffe qui élimine les impuretés. Il est à noter que si l'échantillon thermiquement défonctionnalisé est exposé à l'air après une première mesure, ce pic réapparaît lors de la deuxième mesure. Les susceptibilités diamagnétiques massiques à température ambiante obtenues sont de -122 , -52 , -51 et $-55 \times 10^{-9} \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$ pour le FLG_0 , les CNT_0 , les CNF_0 et le FM_0 , respectivement, en accord avec les valeurs rapportées pour les matériaux graphitiques présentant une grande anisotropie dans la susceptibilité. Après défonctionnalisation thermique, tous les matériaux montrent une réponse diamagnétique, et leurs valeurs de χ sont de -121 , -55 , -59 et $-61 \times 10^{-9} \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$ pour le FLG_{O+TD} , les CNT_{O+TD} , les CNF_{O+TD} et le FM_{O+TD} , respectivement.

La réponse paramagnétique à basse température est prédite par la loi de Curie-Weiss, permettant d'extraire les valeurs de N_{spin} avant et après la défonctionnalisation thermique (Tableau 6 et Figure 23 pour les ajustements). La défonctionnalisation thermique entraîne une diminution notable de N_{spin} . Cette diminution est plus marquée dans le cas des CNTs (~ 70 % de diminution) que pour les CNFs et le FM_0 (~ 45 % de diminution). L'évolution des propriétés magnétiques a été déterminée par la mesure des moments magnétiques en fonction du champ magnétique appliqué à 300 et 5 K.

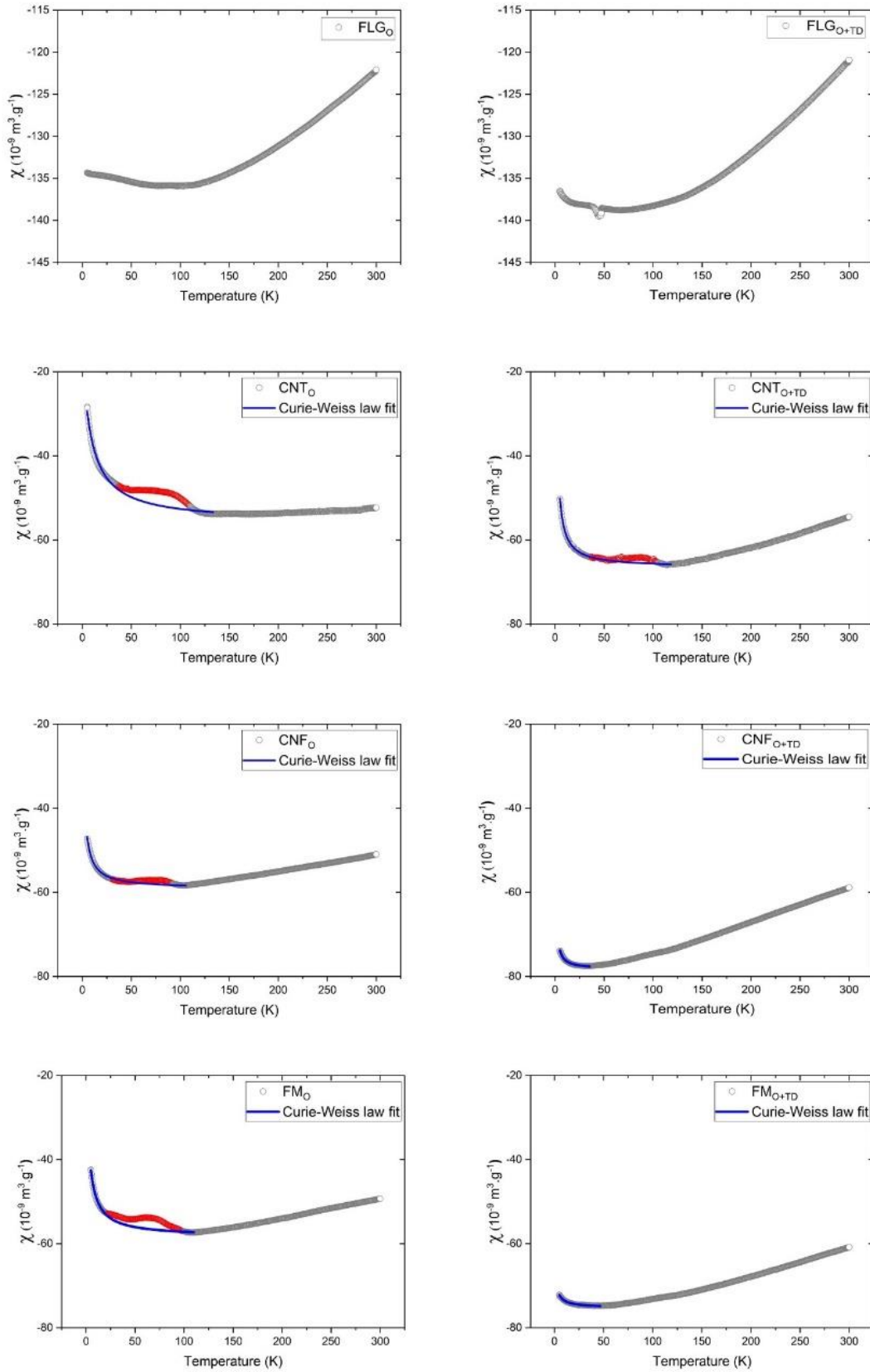


Figure 23 : Susceptibilité magnétique entre 5 K et 300 K après refroidissement en champ, enregistrée à 5 T pour les matériaux carbonés oxydés et thermiquement défonctionnalisés, et ajustée par la loi de Curie-Weiss à basses températures (5 K-120 K, ligne bleue).

Les données résultantes sont présentées sur les Annexe 7 et 8, pour les matériaux oxydés et thermiquement défonctionnalisés, respectivement. Le comportement général est dominé par la réponse diamagnétique attendue des matériaux carbonés ordonnés, caractérisée par une pente négative, sans aucune trace de ferromagnétisme.

Tableau 6 : Propriétés estimées à partir des mesures de susceptibilité magnétique et de RPE pour les quatre matériaux carbonés oxydés avant et après défonctionnalisation thermique.

Echantillon	$N_{\text{spin}} (\times 10^{19} \text{ g}^{-1})$	
	VSM (loi de Curie-Weiss)	RPE
FLG ₀	-	2,3
FLG _{0+TD}	-	1,2
CNT ₀	5,6	4,2
CNT _{0+TD}	1,8	3,5
CNF ₀	1,1	2,1
CNF _{0+TD}	0,6	2,2
FM ₀	1,0	2,4
FM _{0+TD}	0,6	2,2

Les expériences de RPE en onde continue (*cw*-RPE) réalisées sur des matériaux carbonés fournissent généralement des spectres avec des largeurs de raie complexes, présentant à la fois des composantes étroites et larges, liées à la présence d'électrons localisés et de conduction, ainsi qu'à leur interaction [87]. Les électrons de conduction mobiles dans les particules de carbone graphitique présentant des dimensions supérieures à la profondeur de pénétration des micro-ondes (profondeur de peau, $\delta > 3 \mu\text{m}$) conduisent à une forme de raie dysonienne avec une grande largeur de raie. Lorsque la profondeur de peau devient supérieure à la taille des particules, ce comportement peut être perturbé, la forme de raie dysonienne cédant la place à une forme lorentzienne. Si les électrons de conduction sont confinés dans de très petites particules avec des contacts faibles entre elles, une composante gaussienne apparaît. Les électrons localisés, résultant de l'interruption du système π , qui peuvent interagir avec les électrons de conduction mobiles, présentent une forme lorentzienne avec une largeur de raie étroite. Enfin, les électrons localisés non interactifs, comme dans les radicaux, avec de petites interactions hyperfines, présentent une forme gaussienne avec une largeur de raie très étroite.

Les spectres *cw*-RPE à température ambiante et les simulations des quatre matériaux carbonés oxydés avant et après la défonctionnalisation thermique sont présentés sur la Figure 24. De fortes diminutions des valeurs Q de la cavité lors de l'insertion des échantillons ont été enregistrées pour tous les matériaux, confirmant leur conductivité électrique. Nous notons que les petites valeurs de L_a déterminées par les études de diffraction des rayons X pour tous les matériaux sont en accord avec l'absence totale de formes de raies dysoniennes, ce qui indique des tailles de particules inférieures à la profondeur de peau.

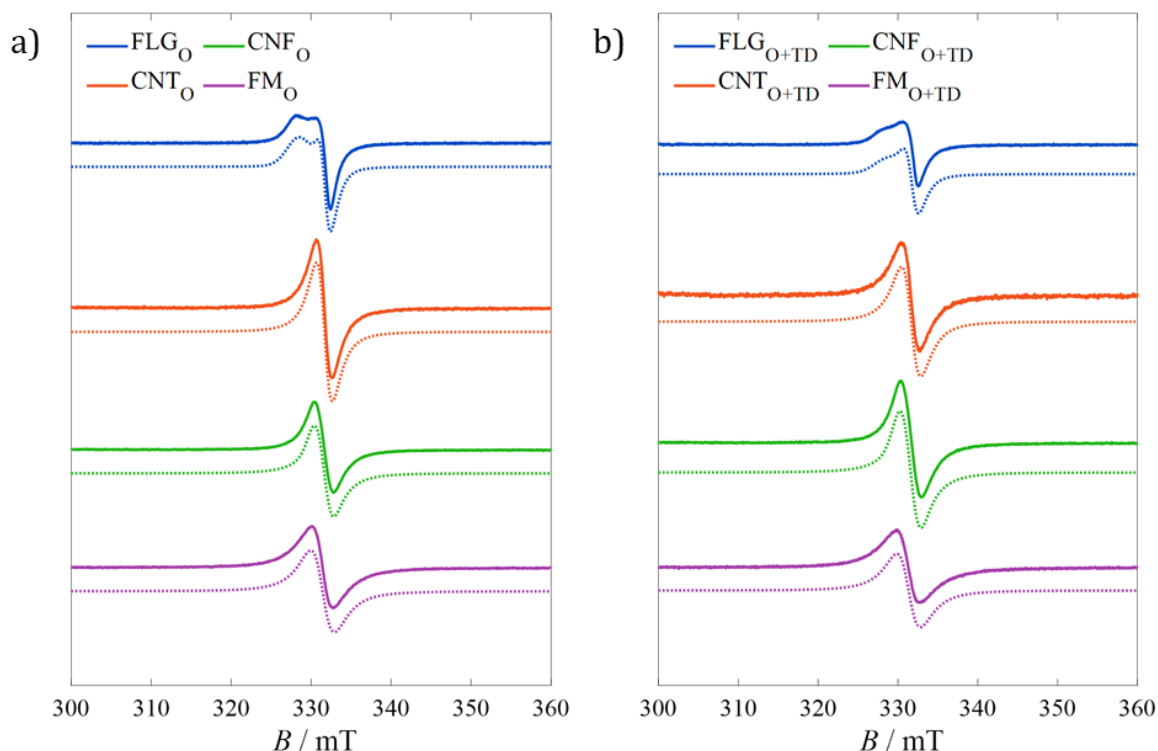


Figure 24 : Spectres de cw-RPE expérimentaux (en plein) et simulés (en pointillés) des quatre matériaux carbonés oxydés avant (A) et après (B) défonctionnalisation thermique à 573 K. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante dans des tubes scellés sous atmosphère d'hélium, avec des paramètres fournis dans la section expérimentale et les paramètres de simulation donnés dans le Tableau 7. La fréquence des micro-ondes était d'environ 9,312 GHz pour les échantillons FLG, 9,314 GHz pour les échantillons CNT et 9,311 GHz pour les échantillons CNF et FM. Les spectres sont normalisés par le nombre de scans.

Tous les matériaux présentent des largeurs de raie relativement grandes (1-4 mTpp). Cela devrait principalement être lié à la présence de nombreux électrons π délocalisés à leur surface, qui élargissent les signaux RPE, ainsi qu'à la faible mobilité des électrons dans la bande de conduction qui, autrement, induirait un rétrécissement.

Tableau 7 : Paramètres de simulation pour les spectres de RPE des quatre carbones graphitiques. Les simulations ont été réalisées à l'aide d'Easyspin [88]. σ_{Gpp} et σ_{Lpp} sont les largeurs de ligne gaussienne et lorentzienne de pic à pic, respectivement. Les astérisques indiquent les échantillons ayant donné des spectres en EPR pulsée.

Sample	g_{iso}	σ_{Gpp} (mT)	σ_{Lpp} (mT)	% of species
FLG ₀	2,0056(5)	0	1,53(6)	58(2)
	2,0165(5)	3,43(8)	0	42(2)
FLG _{0+TD}	2,0051(6)	0	1,77(3)	74(10)
	2,0165(5)	3,37(11)	0	26(10)
CNT ₀	2,0065(15)	0	1,99(1)	100
CNT _{0+TD} *	2,0066(15)	0	2,41(2)	100
CNF ₀	2,0047(5)	0	2,69(3)	92(1)
	2,0076(5)	2,01(2)	0	8(1)
CNF _{0+TD} *	2,0047(5)	0	2,69(3)	90(1)
	2,0078(5)	2,24(2)	0	10(1)
FM ₀	2,0072(5)	0	2,96(2)	100
FM _{0+TD} *	2,0075(5)	0	3,30(2)	100

Tous les matériaux montrent un signal autour de $g = 2$, typique des radicaux carbonés. Les simulations nous ont permis d'extraire les différentes contributions (les paramètres pertinents sont donnés dans le Tableau 7). Le FLG₀ présente un signal avec deux composantes : une avec une forme de raie lorentzienne centrée à $g = 2,0056$ ($\sigma_{pp} = 1,5$ mT), et une autre avec une forme de raie gaussienne centrée à $g = 2,016$ ($\sigma_{pp} = 3,4$ mT). La déconvolution des spectres est montrée Figure 25.

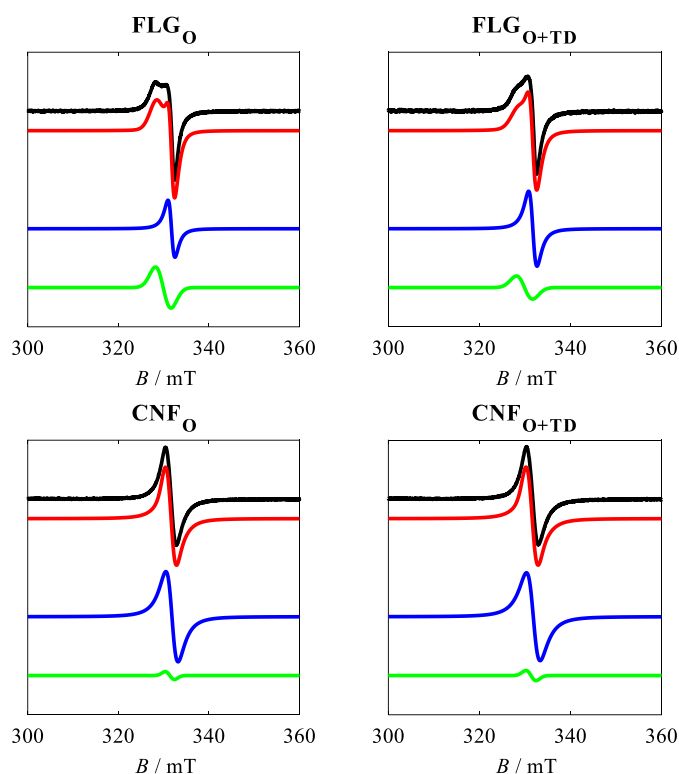


Figure 25 : Déconvolution spectrale de la simulation des spectres de RPE du FLG (en haut) et des CNFs (en bas) des matériaux carbonés oxydés avant (à gauche) et après (à droite) défonctionnalisation thermique à 573 K. Les spectres expérimentaux sont montrés en noir, les simulations en rouge. Les composantes individuelles sont représentées en bleu et en vert, correspondant aux espèces avec une largeur de raie lorentzienne et gaussienne, respectivement.

Nous avons attribué la composante lorentzienne aux électrons localisés, soit provenant des bords, soit des zones décorées par de l'oxygène, interagissant avec les électrons π délocalisés, et la composante gaussienne aux électrons π délocalisés dans les cristallites de FLG₀ ($L_c = 23$ nm, $L_a = 12$ nm) (voir Chapitre 2). Fait intéressant, CNF₀ présente également un signal avec deux composantes : une composante principale centrée à $g = 2,0046$ avec une forme de raie lorentzienne, et une composante mineure, représentant seulement 10 %, centrée autour de $g = 2,0076$ avec une forme de raie gaussienne. Les deux autres matériaux montrent des spectres uniquement avec des formes de raie lorentzienne. Tous les spectres peuvent être ajustés avec une seule espèce autour de $g = 2,007$ et des largeurs de raie différentes attribuées aux électrons π délocalisés (conducteurs) intrinsèques dans les feuillets de graphite. Il apparaît, d'après cette analyse des formes de raie des quatre matériaux, que, comme dans le cas de l'oxyde de graphène réduit [89], la contribution principale au signal RPE provient des états de défauts π

localisés fortement couplés aux spins itinérants dans le réseau sp^2 . Globalement, la défonctionnalisation thermique n'a pas d'effet prononcé sur les formes de raie et les facteurs g .

Le N_{spin} peut également être déterminé à partir de la mesure RPE par comparaison au spectre d'un échantillon standard avec une concentration de spin connue, mesuré dans des conditions identiques (voir Matériaux et Méthodes). Bien que les valeurs absolues de N_{spin} obtenues par VSM à basse température et par RPE à température ambiante ne soient pas les mêmes, la tendance observée pour l'augmentation de N_{spin} , $CNT_0 > CNF_0 \approx FM_0$, est la même, ce qui confirme la fiabilité des deux méthodes. La défonctionnalisation thermique entraîne une diminution notable de N_{spin} pour le FLG ($\sim 50\%$ de diminution) et les CNT ($\sim 37\%$ de diminution), tandis que le N_{spin} des CNFs et FM n'est pas significativement impacté. Ce résultat pourrait être cohérent avec la proposition selon laquelle les défauts et les OFGs sont associés à l'apparition et à la stabilisation des spins non appariés [17]. Cependant, en prenant en compte les 8 échantillons, aucune corrélation claire n'a été obtenue entre le N_{spin} et la teneur en oxygène déterminée par HT-TPD, ni avec la teneur en hydrogène, ni avec le gaz total émis, ni avec la surface des bords, comme proposé dans [78] (Figure 26). Néanmoins, les résultats obtenus suggèrent que deux groupes de matériaux présentent un comportement différent. Pour les supports FLG et CNT, la corrélation entre ces paramètres et N_{spin} est raisonnable. Pour les CNFs et FM, ces paramètres ne peuvent pas être corrélés avec N_{spin} .

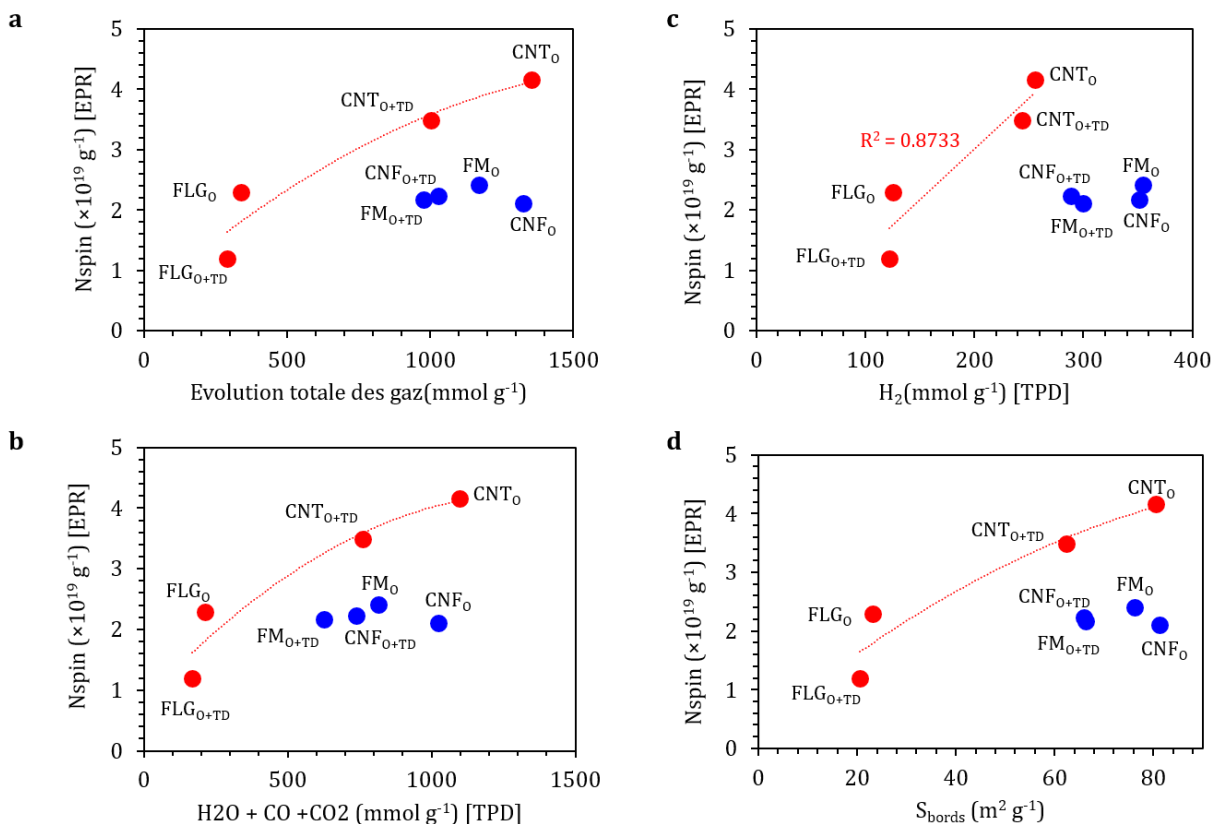


Figure 26 : Corrélation entre le N_{spin} et : a) l'émission totale des gaz déterminée par HT-TPD ; b) la quantité de $H_2O + CO + CO_2$ déterminée par HT-TPD ; c) la quantité de H_2 déterminée par HT-TPD ; et d) la S_{bords} .

Bien qu'une bonne corrélation entre S_{bords} et N_{spin} ait été rapportée pour des matériaux carbonés présentant une forte concentration d'OFGs, nous avons montré dans le Chapitre 2 que les $S_{\text{prismatique}}$ et S_{basale} devaient toutes deux être prise en compte pour rationaliser le N_{spin} dans les matériaux présentant un faible $S_{\text{prismatique}}$.

Nous nous sommes également appuyés sur des méthodes de RPE pulsée (p -EPR) qui permettent de séparer les signaux de différentes espèces, en fonction de leur relaxation de spin (Figure 27). Ainsi, les espèces avec un temps de relaxation court, comme les électrons conducteurs, sont indétectables par p -EPR, tandis que les états de bord et moléculaires peuvent être détectés [90]. Nous observons que les largeurs de raie des espèces détectées par p -RPE (Tableau 8) sont environ un ordre de grandeur plus petites que celles détectées par cw -RPE. De telles espèces étroites devraient normalement être détectées par cw -EPR en supposant des quantités comparables. Leur non-observation en cw -EPR nous amène à suggérer qu'elles sont des espèces mineures, dont les signaux cw -EPR sont masqués par ceux des espèces majoritaires aux raies plus larges. Ainsi, les deux types de spectres donnent des informations complémentaires : les contributions dominantes observées par cw -EPR ne peuvent pas être observées par p -EPR et, par p -EPR, nous pouvons détecter et identifier des composants de faible intensité qui n'auraient pas pu être résolus dans le spectre cw -EPR.

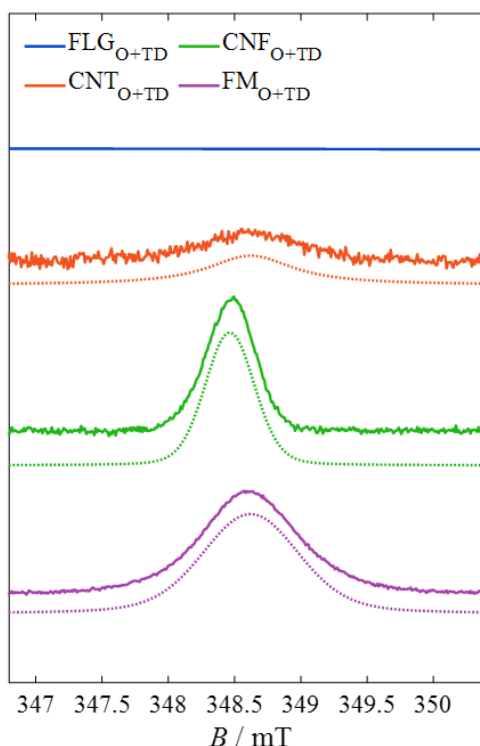


Figure 27 : Spectre p -RPE (en plein) et simulation (en pointillés) des quatre matériaux chauffés à 3073 K et oxydés après défonctionnalisation à 573 K pendant 2 heures. Les spectres ont été enregistrés à 20 K avec des paramètres donnés dans la section expérimentale. Les spectres sont normalisés par le nombre de scans et le nombre de shots par point. La fréquence des micro-ondes était d'environ 9,737 GHz pour FLGO+TD et CNTO+TD, et d'environ 9,734 GHz pour CNFO+TD et FMO+TD. Les paramètres de simulation sont donnés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Paramètres de simulation pour les spectres de *p*-RPE enregistrés à 20 K des quatre matériaux en graphène chauffés à 3073 K et oxydés après défonctionnalisation pendant 2 heures à 573 K. Les simulations ont été réalisées à l'aide d'Easyspin [88]. Les paramètres σ_{Gpp} et σ_{Lpp} sont les largeurs de ligne gaussienne et lorentzienne de pic à pic, respectivement.

	g_{iso}	σ_{Gpp} (mT)	σ_{Lpp} (mT)
CNT_o	1,995(6)	0	0,44(7)
CNF_o	1,996(6)	0,34(1)	0,04(1)
FM_o	1,995(6)	0,62(1)	0,13(1)

Il a été montré que les centres paramagnétiques observés en *p*-RPE constituent une petite fraction de ceux observés dans le spectre *cw*-EPR. Des études préliminaires de relaxation nous ont permis de déterminer les temps T_1 et T_M pour les matériaux défonctionnalisés (Annexes 10 et 11, et Tableau 9). Les expériences de décroissance de l'amplitude de l'écho (Annexe 10) ont montré une décroissance exponentielle étirée sans contribution ESEEM (Electron Spin Echo Enveloppe Modulation), tandis que les expériences de récupération de saturation (Annexe 11) ont également montré une relaxation spin-réseau exponentielle étirée.

Tableau 9 : Temps de relaxation mesurés par décroissance d'écho et récupération par saturation à 20 K sur les quatre matériaux en graphène chauffés à 3073 K et oxydés après défonctionnalisation pendant 2 heures à 573 K. Les paramètres expérimentaux et d'ajustement sont donnés dans la section expérimentale.

	T_M (μ s)	β	T_1 (μ s)	β
CNT_{o+TD}	890 (250)	0,54 (5)	480 (120)	0,32 (3)
CNF_{o+TD}	2200 (120)	0,70 (2)	7 (3)	0,43 (1)
FM_{o+TD}	490 (43)	0,53 (2)	290 (50)	0,33 (1)

De plus, nous notons que les signaux apparaissant dans les spectres de *p*-EPR proviennent uniquement des échantillons qui ont été défonctionnalisés par traitement thermique à 573 K pendant 2 heures. Ces échantillons ne montrent pas de signal en *p*-EPR avant la défonctionnalisation, ce qui signifie que ces espèces mineures ont bien été produites lors du traitement de défonctionnalisation thermique.

Pris ensemble, les résultats de VSM et de RPE suggèrent donc que les deux matériaux dont le N_{spin} diminue le plus après la défonctionnalisation thermique sont le FLG et les CNTs. Ces deux matériaux sont ceux qui présentent la plus faible surface prismatique et la plus faible concentration d'OFGs (Tableau 1). En fait, une très bonne corrélation a été déterminée entre la diminution de N_{spin} lors de la défonctionnalisation déterminée par RPE et la surface prismatique ainsi que la teneur en oxygène dans les échantillons (Figure 28).

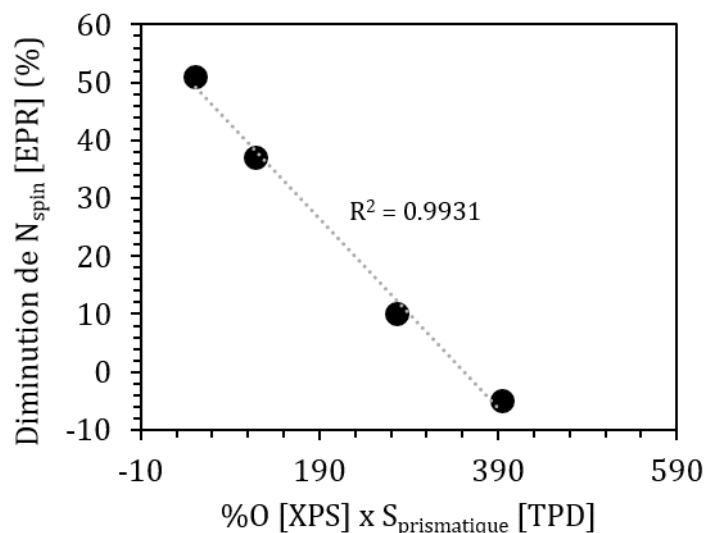


Figure 28 : Corrélation entre la diminution de N_{spin} lors de la défonctionnalisation, déterminée par RPE, et la surface prismatique ainsi que la teneur en oxygène dans les échantillons oxydés.

La tendance observée pour la diminution de N_{spin} dans les échantillons défonctionnalisés est $CNT_{O+TD} > FLG_{O+TD} \approx CNF_{O+TD} \approx FM_{O+TD}$. Enfin, les expériences de décroissance de l'amplitude de l'écho par balayage de champ en p -RPE montrent l'apparition d'un signal uniquement après la défonctionnalisation thermique, en particulier pour les échantillons présentant une forte proportion de surface prismatique. Sur une telle surface, on s'attend à ce que la proximité des OFGs favorise les réactions de condensation décrites dans le Schéma 2, ce qui devrait entraîner la génération d'espèces carbonées électroniquement insaturées.

II.4 Propriétés catalytiques

L'activité catalytique des quatre matériaux carbonés oxydés avant et après défonctionnalisation thermique a été évaluée pour la déshydrogénation catalytique sans accepteur de l'indoline en indole (Fig. 29) [91]. Cette réaction est catalysée par des catalyseurs sans métal, y compris avec des carbocatalyseurs [78,92,93]. Cependant, le mécanisme de la déshydrogénation oxydante sur les carbocatalyseurs reste obscur. Certaines études mécanistiques sur des carbones dopés à l'azote ont montré que la déshydrogénation oxydante des N-hétérocycles était un processus réactionnel radicalaire ; et des espèces réductrices de l'oxygène, comme le superoxyde ($\bullet O_2^-$) et le radical hydroxyle ($\bullet OH$), ont été mises en évidence [93]. D'autres auteurs ont proposé que, contrairement aux catalyseurs métalliques, la réaction sur les carbones dopés à l'azote ou co-dopés azote/phosphore se déroule par une voie non radicalaire [94,95]. Sur les matériaux carbonés oxydés, les groupes quinones ont été proposés comme sites actifs, sur lesquels l'étape limitante peut se produire soit par un transfert bimoléculaire direct de l'hydrure, soit par une voie d'hémiaminal [96]. En fait, selon le matériau carboné, différents sites actifs ont été proposés, sur lesquels la réaction s'achève, tels que des sites N groupés [92], des OFGs ou des électrons non appariés dans les sites de bord du carbone [78,93]. Tous ces sites étant capables d'activer l' O_2 .

Les performances des quatre matériaux carbonés oxydés avant et après défonctionnalisation thermique ont été évaluées à 373 K dans le xylène pendant 5 heures.

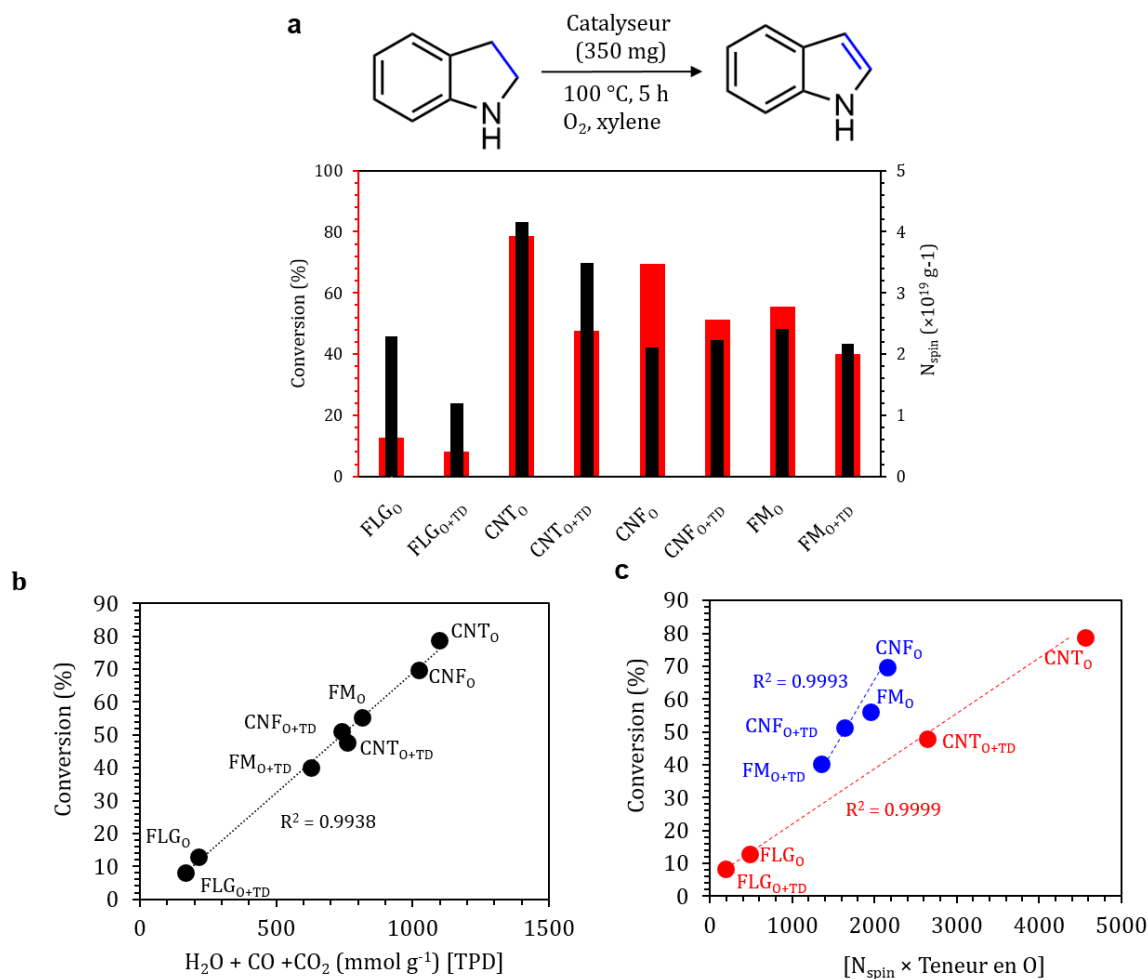


Figure 29 : a) La relation entre le N_{spin} et la conversion de l'indoline. b) Corrélation entre la teneur en oxygène déterminée par HT-TPD et la conversion de l'indoline. Pour les quatre matériaux carbonés oxydés après défonctionnalisation thermique, seule la teneur en oxygène libérée à $T > 673$ K a été prise en compte (Annexe 12). c) Corrélation entre un paramètre intégrant la teneur en oxygène déterminée par HT-TPD, N_{spin} et la conversion de l'indoline.

La réaction en l'absence de catalyseur conduit à une très faible conversion de 7,5 %. Quel que soit le type de matériau carboné, la conversion diminue après la défonctionnalisation thermique. Ce résultat n'est pas cohérent avec une étude menée par Helaja et coll. où il a été montré que la décarboxylation thermique des carbones oxydés améliore l'activité du catalyseur [96]. La diminution de la conversion suit l'ordre suivant : CNTs (39,5 %) ~ FLG (36 %) > FM (27,5 %) ~ CNFs (26 %). L'effet de la défonctionnalisation thermique sur la conversion est plus prononcé sur les CNT et le FLG, comme cela a été le cas pour le N_{spin} . Cela pourrait suggérer une corrélation directe entre le N_{spin} et conversion de l'indoline. Cependant, aucune corrélation claire et directe ne peut être établie en tenant compte les 8 échantillons étudiés (Fig. 30a). Un examen plus attentif des résultats obtenus révèle encore deux groupes de matériaux montrant un comportement différent. Premièrement, les échantillons FLG et CNT, pour lesquels la corrélation entre conversion et N_{spin} est

raisonnable (Fig. 30b). Ensuite, les CNFs et le FM, pour lesquels la conversion ne peut pas être corrélée au N_{spin} . Étant donné que les OFGs (groupes époxy, hydroxyle, cétone et carboxyle) ont aussi été identifiés comme des espèces actives pour l'activation de l' O_2 et/ou l'abstraction de l'hydrogène [96–98], nous avons également considéré une possible corrélation entre la conversion et la teneur en oxygène déterminée par HT-TPD. La similarité des figures Fig. 30b et Fig. 26b suggère qu'une telle corrélation pourrait être bonne. En effet, une bonne corrélation a été observée entre la conversion de l'indoline et la teneur en oxygène (Fig. 29b).

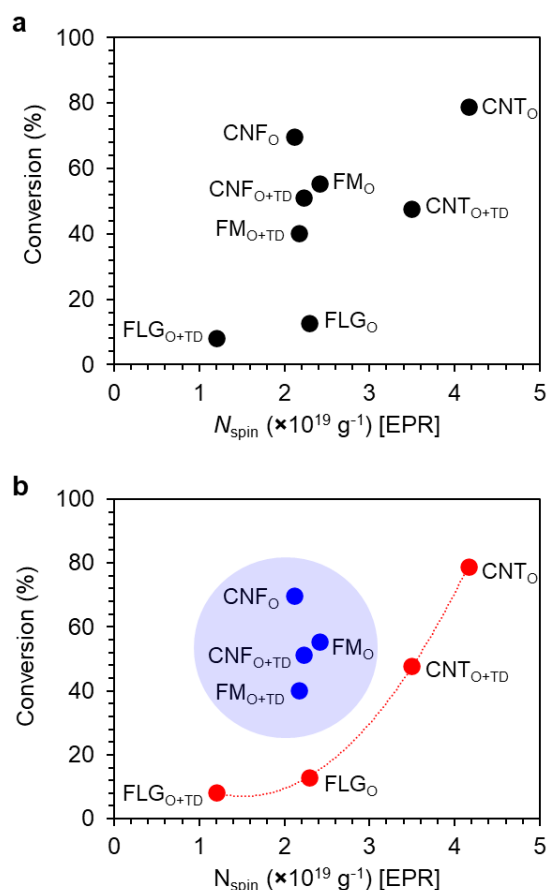


Figure 30 : Corrélation entre N_{spin} et conversion. b) Corrélation entre N_{spin} et conversion par groupe de matériaux.

Étant donné que la nature des gaz contenant de l'oxygène émis pendant la TPD (CO_2 , H_2O et CO) est liée au type d'OFGs présents à la surface, nous avons également tenté de corréler la conversion au type de gaz émis (Figure 31). Bien que des corrélations raisonnables aient été obtenues avec la quantité de CO ou de CO_2 émis, la meilleure corrélation a définitivement été obtenue en tenant compte de la quantité totale de gaz émise ($CO_2 + CO + H_2O$). Cette dernière corrélation est difficilement compatible avec le fait qu'un seul type de site actif opère pour la réaction.

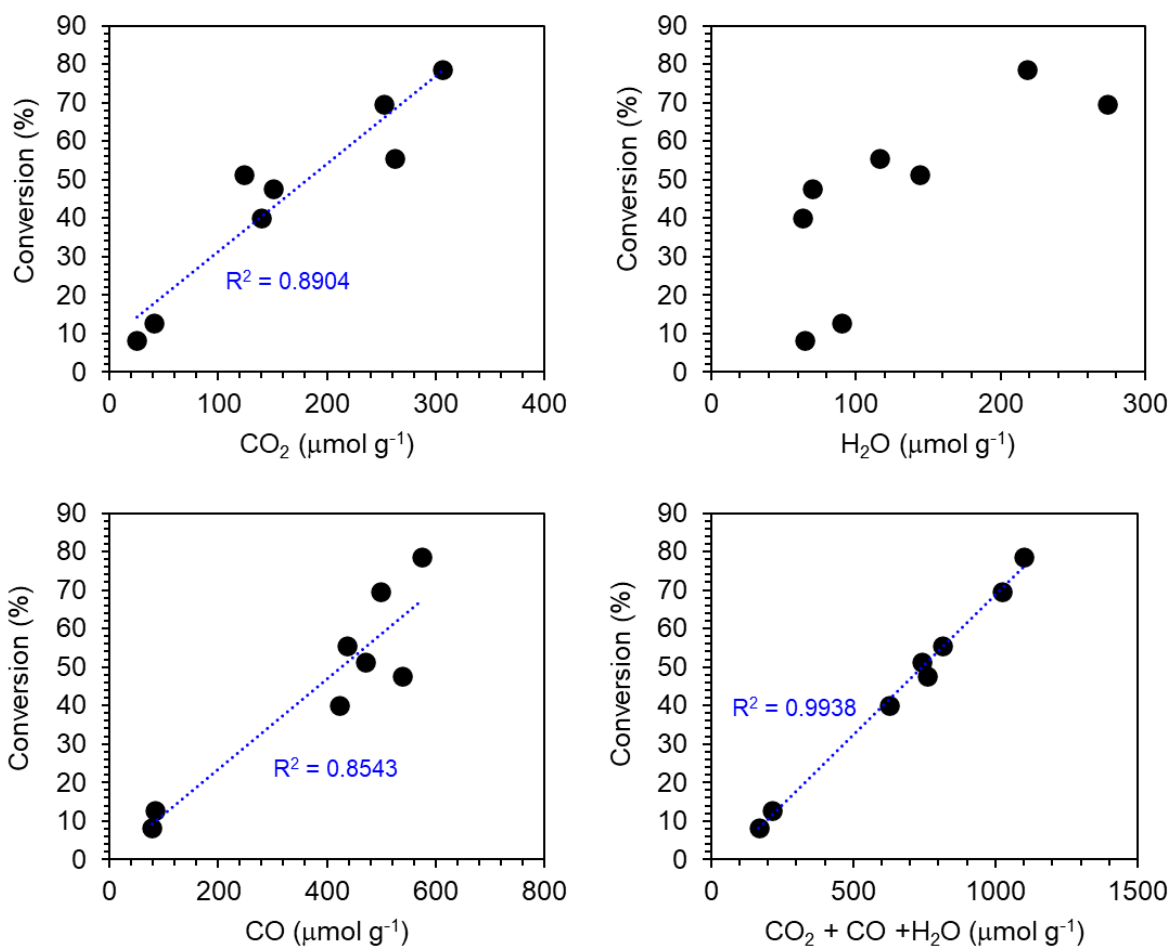


Figure 31 : Corrélation entre la conversion de l'indoline et les différents gaz émis lors de la HT-TPD.

Comme des sites actifs neutres (par exemple, des groupes carbonyles cétoniques [99]) ou des radicaux ont été proposés pour la déshydrogénation oxydante sur les matériaux carbonés, nous avons réalisé une expérience d'inhibition radicalaire avec le plus actif catalyseur, CNT₀. Lorsque le piègeur de radicaux 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol (BHT) a été ajouté, la conversion de l'indoline diminue systématiquement de dix points à chaque échantillonnage, ce qui correspond à une diminution de 12 à 30 % (Fig. 32).

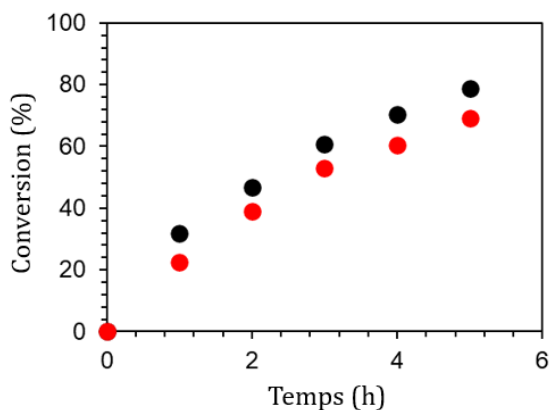


Figure 32 : Conversion de l'indoline sur le catalyseur CNT₀ en l'absence (points noirs) ou en présence (points rouges) de 2 équivalents de BHT.

Des tests de reproductibilité ont été réalisés de manière indépendante pour vérifier que cette diminution de conversion ne relevait pas de la variabilité des expériences. La variation limitée de la conversion en présence de 2 équivalents de BHT et la bonne corrélation obtenue entre la conversion et la teneur en oxygène déterminée par HT-TPD (Fig. 29b) indiquent que la principale voie réactionnelle ne doit pas impliquer des espèces radicalaires libres (centrées sur le carbone ou l'oxygène), mais des OFGs. Puisque des radicaux peuvent néanmoins être impliqués dans la réaction, même dans une faible mesure, et qu'aucune corrélation claire n'a été établie entre la conversion et N_{spin} , mais entre la conversion et la teneur en oxygène, nous avons également envisagé une possible corrélation entre la conversion et un paramètre intégrant N_{spin} et la teneur en oxygène. Aucune corrélation claire et directe ne peut être établie en tenant compte des 8 échantillons (Fig. 10c). Cependant, si nous considérons indépendamment les deux groupes de matériaux précédemment discutés (FLG et CNTs d'un côté et CNFs et FM de l'autre), nous avons trouvé une très bonne corrélation entre la conversion de l'indoline et le [N_{spin} x teneur en oxygène].

Si nous comparons les matériaux présentant une valeur de [N_{spin} x teneur en oxygène] approximativement égale (CNF_0 et $\text{CNT}_{0+\text{TD}}$), nous constatons que le matériau le plus actif (CNF_0) est celui qui a la plus forte teneur en oxygène et non en N_{spin} . Si nous comparons deux matériaux présentant une conversion similaire ($\text{CNF}_{0+\text{TD}}$ et $\text{CNT}_{0+\text{TD}}$), nous voyons que malgré le fait que le N_{spin} diffère significativement entre ces deux échantillons (plus élevé pour $\text{CNT}_{0+\text{TD}}$), la teneur en oxygène est similaire pour les deux matériaux. Si nous comparons deux matériaux ayant un N_{spin} similaire (CNF_0 et $\text{FM}_{0+\text{TD}}$ ou FM_0 et $\text{CNF}_{0+\text{TD}}$), nous constatons que la conversion la plus élevée est obtenue avec le matériau présentant la plus forte teneur en oxygène. Nous nous orientons donc vers un mécanisme non radicalaire qui prévaut pour la déshydrogénation de l'indoline sur ces carbocatalyseurs.

Le fait que les échantillons CNFs et FM présentent une meilleure conversion que le FLG et les CNTs pour un domaine donné de [N_{spin} x teneur en oxygène] devrait être lié à leur structure. Ces matériaux sont ceux présentant la plus forte proportion de surface prismatique. Nous proposons donc que la surface prismatique favorise la formation d'un réseau plus dense d'OFGs par rapport à la surface basale [74]. Comme le suggèrent les expériences de décroissance de l'amplitude de l'écho en *p*-RPE, ce réseau plus dense devrait être plus favorable à la formation, à partir des OFGs voisins, d'états électroniques localisés qui pourraient être impliqués dans la réaction. Ce réseau plus dense devrait également favoriser l'existence d'espèces spécifiques contenant deux fonctionnalités (quinone, lactone, anhydride) [100] qui pourraient être impliquées dans la réaction.

III- Conclusion

Nous avons étudié l'effet de la défonctionnalisation thermique (573-673 K sous atmosphère inerte) sur les propriétés structurales, chimiques et magnétiques de quatre carbones graphitisés et oxydés présentant différentes surfaces prismatiques et basales (FLG_0 , CNT_0 , CNF_0 et FM_0). Ce traitement a été effectué dans le but de produire des états électroniques localisés stabilisés à partir de réactions de condensation, qui ont été

proposées pour influencer les propriétés magnétiques et la réactivité chimique des matériaux carbonés.

Nos résultats montrent que le traitement oxydant permet d'éliminer les résidus métalliques (analyses ToF-SIMS), qui peuvent affecter à la fois les propriétés magnétiques et chimiques. Les analyses XPS et ToF-SIMS s'accordent sur l'ordre suivant pour la teneur en oxygène de surface : $FLG_0 < CNT_0 < CNF_0 < FM_0$. Les matériaux graphitisés avec un pourcentage plus élevé de surface prismatique montrent une teneur en oxygène plus élevée lorsqu'ils sont oxydés. Des groupes fonctionnels de surface contenant de l'oxygène capables de produire des réactions de condensation ont été détectés par XPS et HT-TPD. Ces groupes (carboxyliques et phénoliques), situés principalement au niveau de la surface, semblent être distribués de manière non homogène. Le recuit sous atmosphère inerte induit une diminution des groupes carboxyliques de surface avec une augmentation concomitante des sites de défaut (analyses XPS *in situ*). Ce comportement est attendu dans le cadre des réactions de condensation. Les analyses VSM et EPR montrent que la densité de spin diminue globalement après défonctionnalisation thermique. Cependant, les analyses p-EPR mettent en évidence que de nouveaux centres paramagnétiques sont créés lors de la défonctionnalisation, en particulier pour les échantillons présentant une forte proportion de surface prismatique. Ce résultat valide notre approche. Cependant, la contribution des espèces de carbone électroniquement non saturées à la réactivité chimique pour la déshydrogénation de l'indoline est seulement modérée, les OFGs de surface étant les principales espèces actives.

IV- Partie expérimentale

IV.1 Oxydation des matériaux carbonés

Les matériaux ont été oxydés par un traitement à l'acide nitrique (HNO_3 69% Suprapur, Sigma Aldrich) sous reflux à 413 K pendant 3 heures. Le mélange a ensuite été filtré et lavé à l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH stable. Les produits finaux ont été séchés à 353 K pendant une nuit.

IV.2 Caractérisation des matériaux

Les spectres Raman ont été obtenus sur un dispositif micro-Raman (spectromètre Una LabRam HR800 Jobin Yvon). Un laser d'une longueur d'onde de 532 nm a été utilisé comme source d'excitation avec une puissance maximale de 7 mW. Pour les mesures Raman *in situ* sous chauffage, les solides ont été placés dans une cellule Linkam CCR-1000 qui a été chauffée dans un flux de 20 mL min^{-1} d'argon pendant 3 étapes consécutives à 473, 673 et 873 K (chauffe : 283 K min^{-1} , environ 40 minutes à chaque température). Les spectres Raman ont été acquis avec un spectromètre Horiba Labram HR Evolution équipé d'un laser à 532 nm, d'un réseau de $600 \text{ lignes mm}^{-1}$ et d'un objectif SLWD 50x. Ces dernières mesures ont été effectuées au Laboratoire Catalyse et Spectrochimie de l'Université de Caen Normandie.

Les diagrammes de diffraction aux rayons X des poudres ont été obtenus à température ambiante avec un diffractomètre MiniFlex600, utilisant le rayonnement Cu K α ($\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$). Les mesures ont été enregistrées de $2\theta = 10-90^\circ$ à une vitesse de balayage de 2° min^{-1} .

Des analyses TEM ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique JEOL JEM 1400 fonctionnant à 120 kV. Les analyses à haute résolution ont été menées à l'aide d'un microscope JEOL JEM 2100f équipé d'une source à émission de champ (FEG) fonctionnant à 200 kV avec une résolution ponctuelle de $2,3 \text{ \AA}$ et d'un JEOL JEM-ARM200F Cold FEG fonctionnant à 200 kV avec une résolution ponctuelle de $> 1,9 \text{ \AA}$.

L'analyse HT-TPD a été effectuée jusqu'à 2073 K à un taux de chauffage de 10 K min^{-1} en utilisant un système TPD avancé [49,50]. Le CO, le CO $_2$, la H $_2$ O et le H $_2$ sont libérés pendant le chauffage par la décomposition thermique des OFGs et des sites de bordure terminés par H. Ces analyses ont été effectuées à l'Advanced Institute for Materials Research/Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (Tohoku University, Japon).

Les spectres de photoémission X ont été mesurés dans trois appareils différents, utilisant des sources de rayons X à rayonnement double, monochromatique et synchrotron. Cela a été fait pour garantir la reproductibilité des mesures et la cohérence de la procédure d'ajustement des pics appliquée. Le premier spectromètre est équipé d'un analyseur d'électrons hémisphérique RESOLVE 120 MCD5 et d'une source de rayons X à anode double achromatique Mg K α $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ [101]. Le second est constitué d'un analyseur d'électrons hémisphérique VSW Class WA et d'une source de rayons X monochromatique Al K α ($1486,6 \text{ eV}$) [102]. Enfin, des expériences ont également été réalisées à la station de fin NAP-XPS de l'Université de la Sorbonne, attachée à la ligne de faisceau TEMPO de la facility de rayonnement synchrotron SOLEIL [103]. Pour tous les instruments, l'angle de prise d'électrons par rapport à la surface était de 90° . Ci-dessous, un tableau comparant les conditions de mesure utilisées dans chaque appareil. Des scans d'enquête et des spectres à haute résolution ont été collectés pour tous les matériaux carbonés avant et après les traitements thermiques. Les spectres ont été ajustés après soustraction de l'arrière-plan de Shirley, en utilisant le logiciel CasaXPS v2.3.25 [104]. L'énergie de liaison des photoélectrons (BE) est référée au niveau de Fermi de l'analyseur et rapportée telle que mesurée, sans aucune correction. Une soustraction d'arrière-plan de Shirley a été réalisée. Les spectres C 1s ont été ajustés par des fonctions de Doniach-Sunjic, tandis que des profils symétriques de Gauss-Laurentienne ont été utilisés pour les pics O 1s. La quantité d'oxygène de surface a été déterminée à partir des aires relatives des pics C 1s et O 1s, en tenant compte de la dépendance des sections efficaces de photoémission à l'énergie du rayonnement X [69]. Les matériaux de départ ont été mesurés tels que reçus. Dans le cas des matériaux traités thermiquement, les échantillons ont été retirés du four après le traitement thermique et exposés à l'air avant d'être introduits dans l'appareil de spectroscopie de photoélectron X (XPS).

Les mesures d'adsorption de l'azote ont été effectuées à 77 K à l'aide d'un analyseur de caractérisation de surface 3Flex (Micromeritics GmbH). Avant l'analyse, les échantillons ont été dégazés à 423 K à l'aide d'un système de dégazage d'échantillons Micromeritics VacPrep 061 jusqu'à ce qu'une pression statique inférieure à 0,01 Torr (0,0133 mbar) soit atteinte.

Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide d'un système de mesure de propriétés physiques de Quantum Design (PPMS) dans la configuration du magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). Les échantillons ont été préparés en compactant quelques mg de la poudre des matériaux désignés dans une capsule allongée non magnétique en atmosphère ambiante. Des cycles de magnétisation de 5 T ont été enregistrés à 300 K et 5 K après un refroidissement à champ de 5 T. La susceptibilité magnétique a été enregistrée en appliquant 5 T entre 5 K et 300 K après le refroidissement à champ. Les données ont été ajustées selon la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \chi_0 + C/(T - \theta)$$

où χ_0 , C , T et θ sont respectivement des termes indépendant de la température, la constante de Curie, la température et la température de Curie-Weiss [105]. N_{spin} a ensuite été déterminé en utilisant la valeur déduite pour C , selon l'équation suivante :

$$C = \frac{N_{spin} \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot S(S+1)}{3k_B}$$

où g , μ_B , S et k_B sont respectivement le facteur g , le moment magnétique de Bohr, le nombre quantique de spin total supposé être $\frac{1}{2}$ (spins libres), et la constante de Boltzmann.

Les spectres EPR ont été enregistrés sur un spectromètre EMX plus (Bruker Biospin GmbH) équipé d'un résonateur à haute sensibilité (4119-HSW, Bruker). Une petite quantité (quelques mg) d'échantillon a été introduite dans des tubes EPR (CFQ OD 4 mm, Wilmad-LabGlass) scellés sous une atmosphère d'hélium. La puissance micro-ondes était de 1,2 mW et l'amplitude de modulation était de 0,3 mT. La quantification des spins a été réalisée en comparant l'intégrale double des spectres EPR à l'intégrale double d'un étalon fait maison, constitué d'un mélange de DPPH dans KCl.

Les spectres EPR pulsés ont été enregistrés sur un spectromètre Elexsys E580 (Bruker Biospin GmbH) équipé d'un résonateur 4118-MD5X et d'un cryostat à flux continu CF935 contrôlé par un Mercury ITC (Oxford Instrument). Les impulsions ont été amplifiées à l'aide d'un amplificateur à tube à onde progressive de 1 kW. Le temps de répétition des tirs était réglé à au moins 5 fois T_1 et le nombre de tirs par point était ajusté en fonction du rapport signal sur bruit. La durée des impulsions était de 16 ns et 32 ns pour les impulsions $\pi/2$ et π respectivement. La séquence Hahn echo ($\pi/2 - \tau - \pi - \tau - \text{écho}$) a été utilisée pour enregistrer le balayage de champ détecté par écho (EDFS) et T_2 . Pour les mesures de T_2 , le délai τ a commencé à 290 ns et a été incrémenté par pas de 8 ou 12 ns. La séquence de récupération par saturation de la clôture ($(\pi - t -)_n \pi/2 - \tau - \pi - \tau - \text{écho}$) a été utilisée pour mesurer T_1 avec n égal à 28, t égal à 100 ns et τ égal à 290 ns. Les expériences de nutation ont été enregistrées en appliquant une impulsion de nutation p_{nut}

de durée incrémentée, suivie d'une séquence d'écho Hahn appliquée après un long temps de décohérence $t_{dec} > 5 * T_M (t_{nut} - t_{dec} - \pi/2 - \tau - \pi - \tau - \text{echo})$. La longueur des impulsions $\pi/2$ et π a été adaptée pour obtenir l'intensité maximale de l'écho à chaque puissance. Les courbes T_{MT} et T_1 ont été ajustées à l'aide d'une routine Matlab (MathWorks) faite maison. Les courbes T_{MT} ont été ajustées en utilisant une mono-exponentielle étirée de la forme suivante :

$$M_z(t) = M_0 e^{-(t/T_2)^\beta} \quad (1)$$

Où M_0 est l'amplitude et β est le facteur d'étirement.

Les courbes T_1 ont été ajustées avec une fonction mono-exponentielle étirée de la forme :

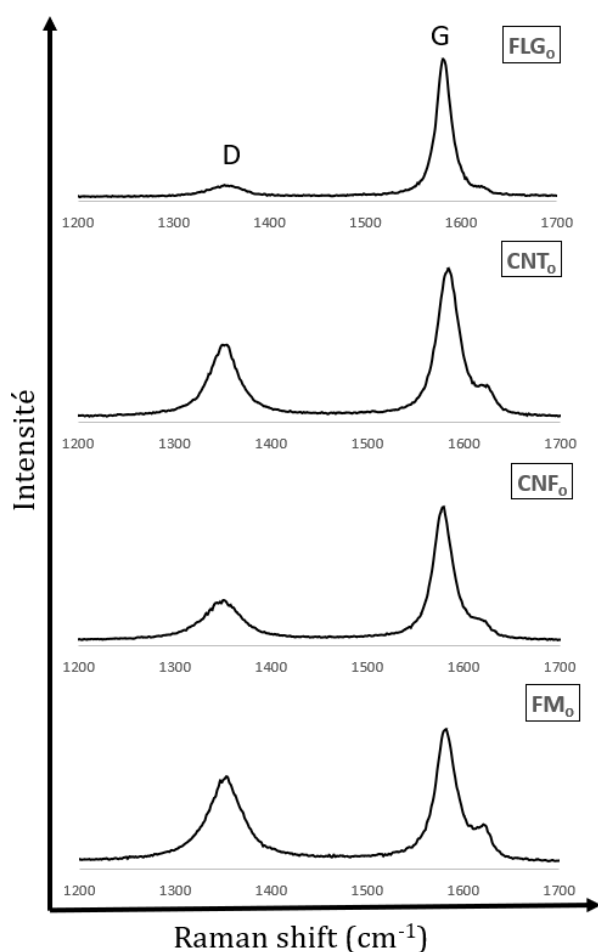
$$M_z(t) = M_0 (1 - e^{-(t/T_1)^\beta}) \quad (2)$$

Où M_0 est l'amplitude et β est le facteur d'étirement.

IV.3 Catalyses

L'oxydation de l'indoline a été réalisée dans un ballon en verre de 50 mL avec un agitateur magnétique. Lors d'une expérience typique, le matériau activé (350 mg) a été ajouté dans le ballon sous atmosphère d'argon, puis un mélange contenant 20 mL de solution d'indoline (VWR APOSOR6520, 0.3 mmol) dans du xylène (mélange d'isomères Sigma Aldrich) et du biphenyle (Merck, 0.3 mmol, standard interne) a été ajouté. De l'O₂ a été bullé pendant 10 minutes à un débit de 20 mL min⁻¹, puis le mélange a été mis sous reflux à 373 K dans un bain d'huile avec un flux d'O₂ réglé à 5 mL min⁻¹. Le flux d'argon a été arrêté lorsque le bullage d'oxygène a commencé. L'agitation a été fixée à 700 rpm. La réaction a été suivie pendant 5 heures, avec un échantillon prélevé chaque heure. Les échantillons du mélange réactionnel ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse (GC Clarus 580, Perkin Elmer équipée d'une colonne élite-5 de perkin Elmer, 30m x 0,25 mm x 0,25 mm).

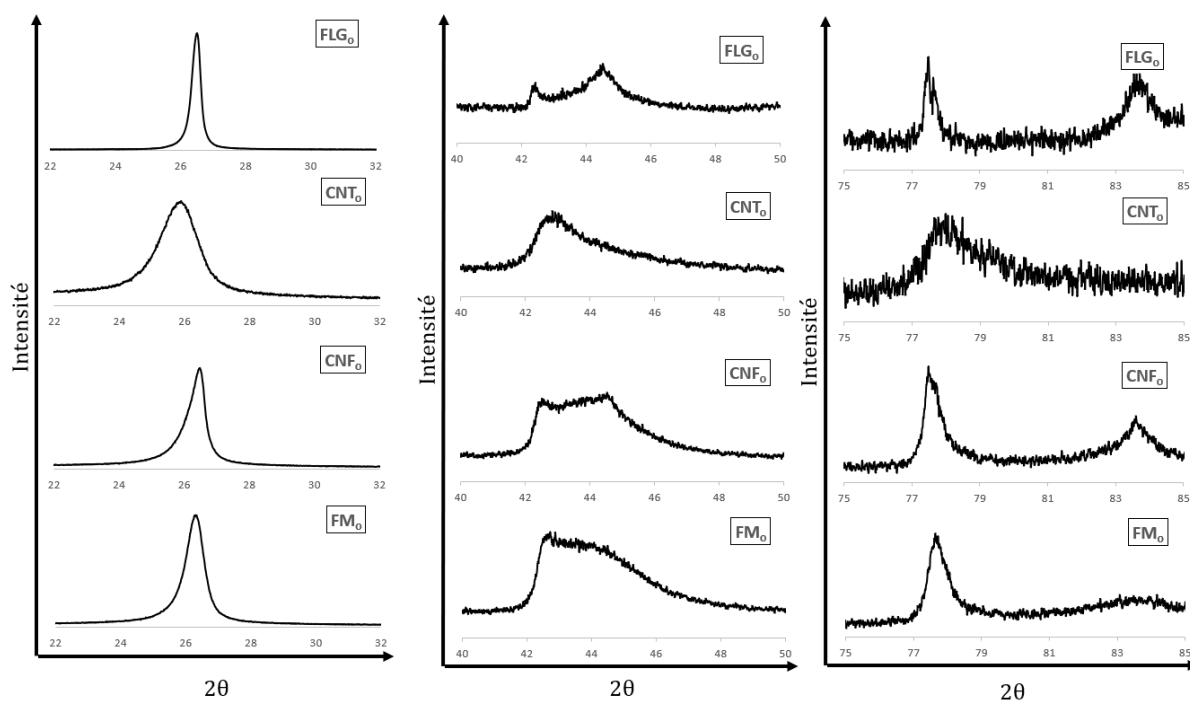
V- Annexes



Annexe 1 : Spectres Raman ($\lambda = 532 \text{ nm}$) des quatre matériaux carbonés oxydés.

Annexe 2 : Principaux paramètres associés aux spectres Raman ($\lambda = 532 \text{ nm}$) des quatre matériaux carbonés oxydés.

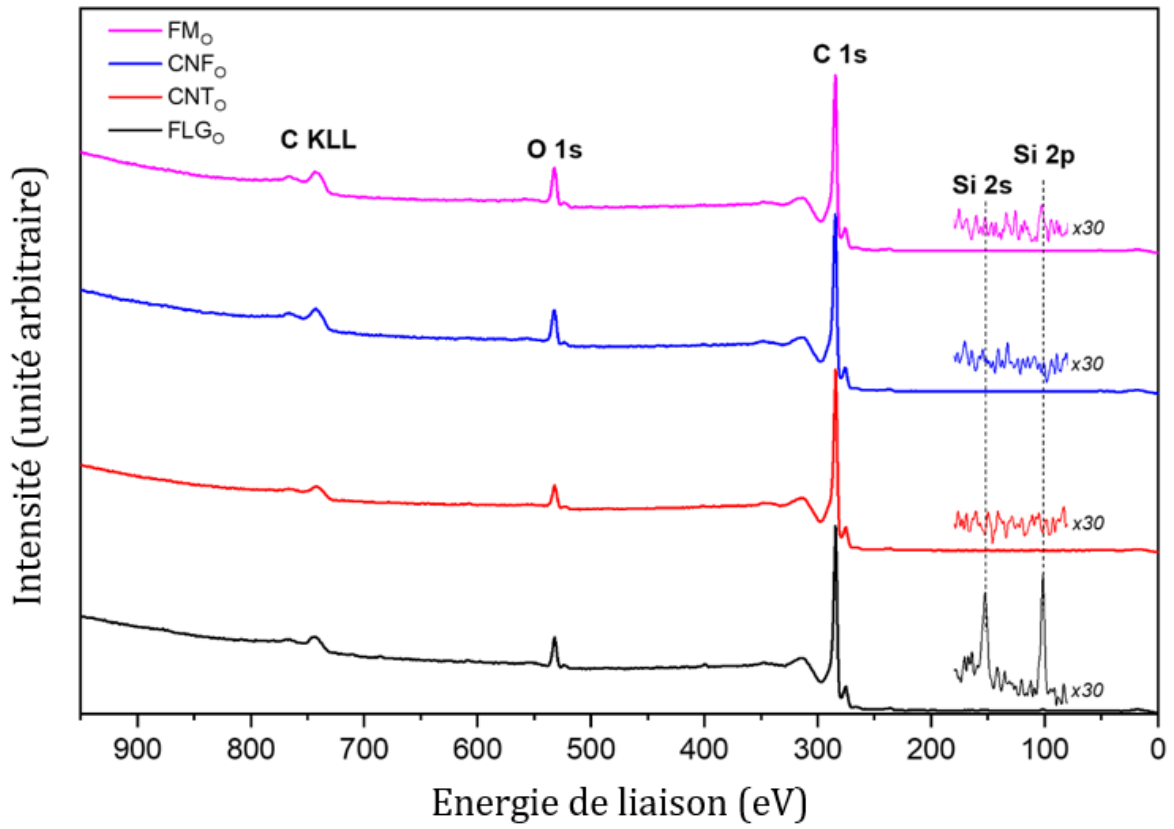
Supports	FWHM_D (cm^{-1})	FWHM_G (cm^{-1})	I_D/I_G (532 nm)	L_a d'après FWHM_D (Å) [106]	L_a d'après I_D/I_G (Å) [107], corrigé par l'énergie du laser E_L^4 [108]	$A_D/A_G \times E_L^4$	Tendance d'empilement utilisant la forme 2D (FWHM_{2D} en cm^{-1}) [109]
FLG₀	37	18	0.08	15.7	62.5	4.9	66
CNT₀	36	28	0.26	16.1	19.6	9.7	49
CNF₀	54	25	0.29	10.7	17.0	18.8	60
FM₀	46	26	0.63	12.6	8.0	32.8	62



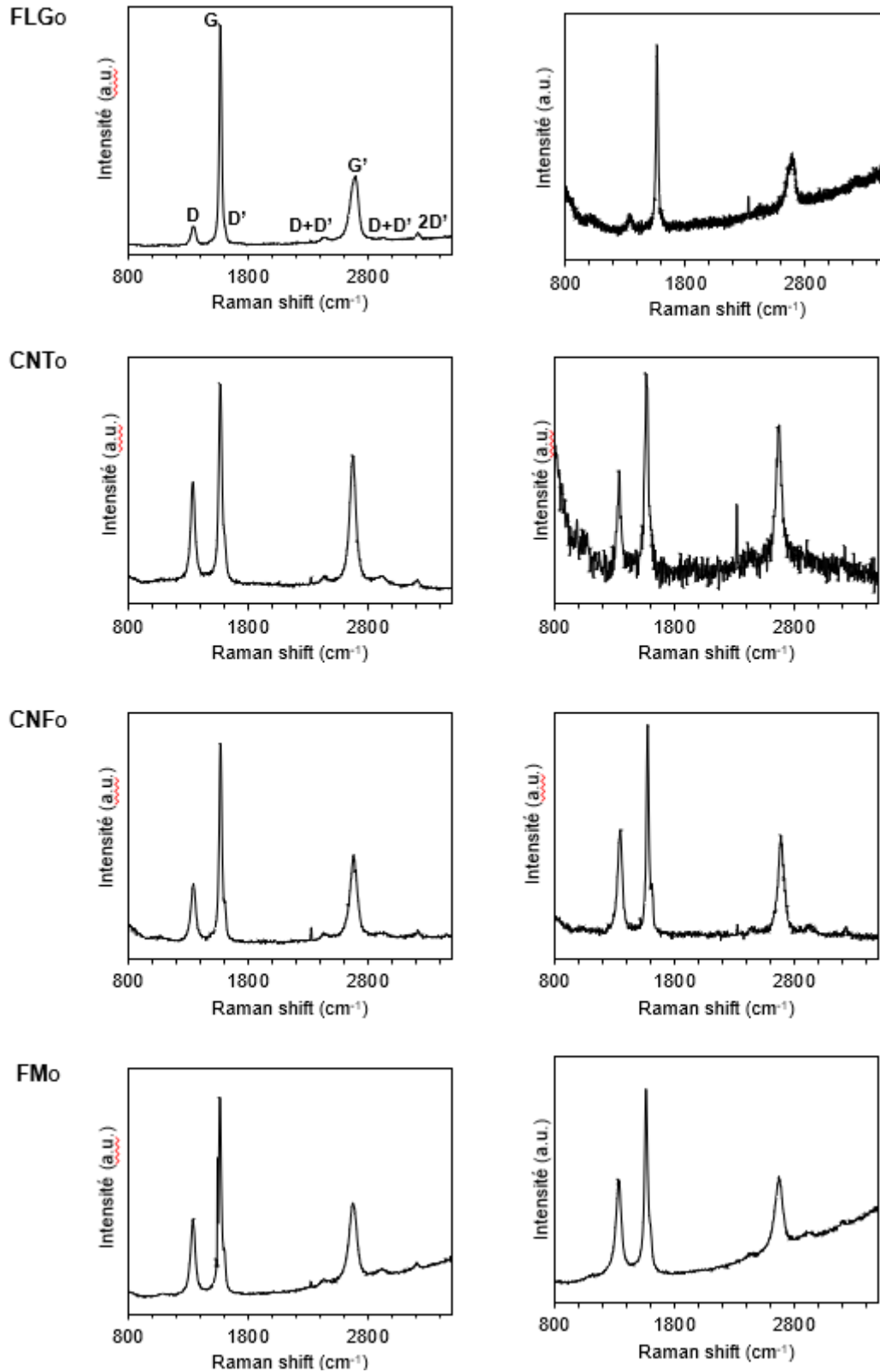
Annexe 3 : Diffrographes de diffraction X (DRX) des quatre matériaux carbonés oxydés : a) $2\theta = 22-32^\circ$; b) $2\theta = 40-50^\circ$; et c) $2\theta = 75-85^\circ$.

Annexe 4 : Principaux paramètres associés aux diffractogrammes DRX des quatre matériaux carbonés oxydés.

Support	d_{002} (Å)	L_c (Å)	$L_{a11/110}$ (Å) Insensible aux défauts	$L_{a10/100}$ (Å) inférieur à $L_{a11/110}$ si défauts	Empilement primaire d'après 11/110 & 112	L_c' (Å) [54]
FLG ₀	3,37	233	255	122	Bernal	15
CNT ₀	3,45	53	113	88	Turbostratique	-
CNF ₀	3,38	115	168	142	Bernal	15
FM ₀	3,39	111	204	144	Paire	-

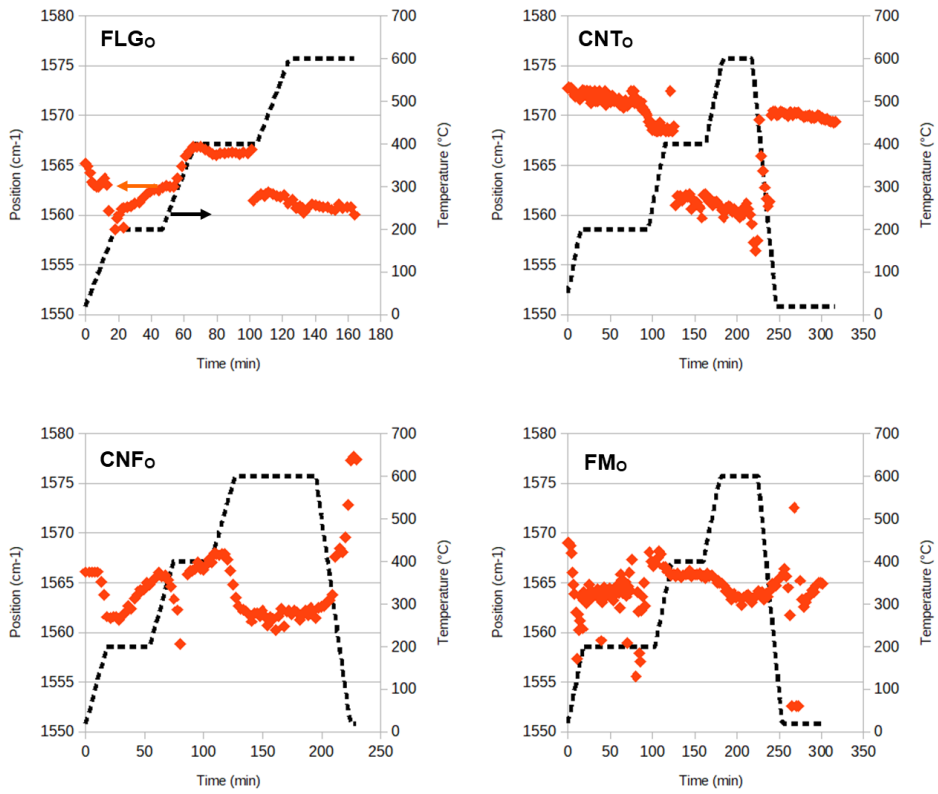


Annexe 5 : Analyses globale des quatre matériaux carbonés oxydés.

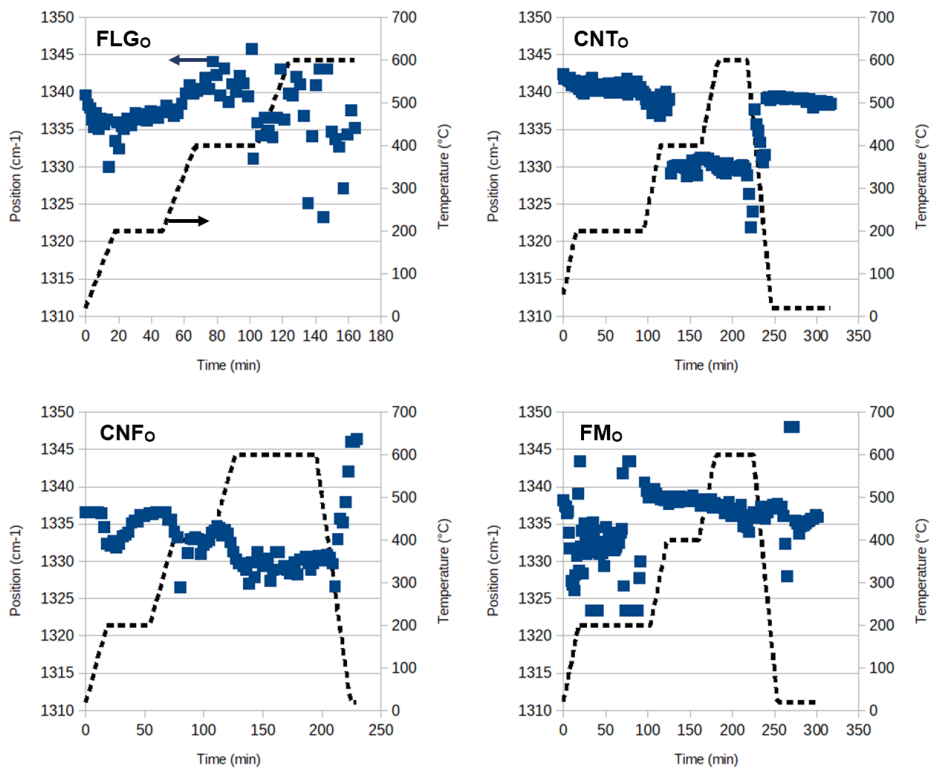


Annexe 6 : Spectres Raman des quatre matériaux carbonés oxydés sous Ar avant (à gauche) et après (à droite) les analyses in situ.

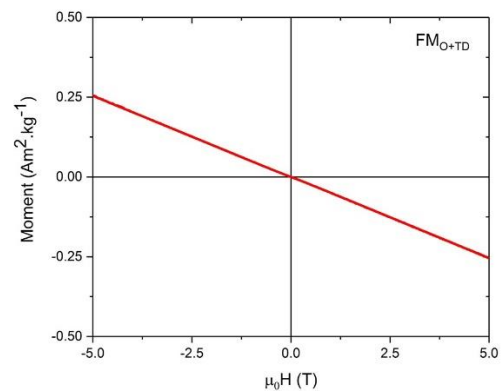
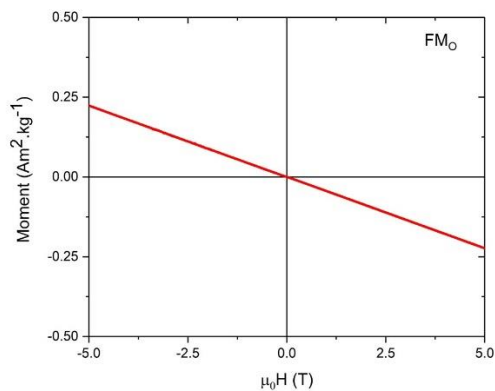
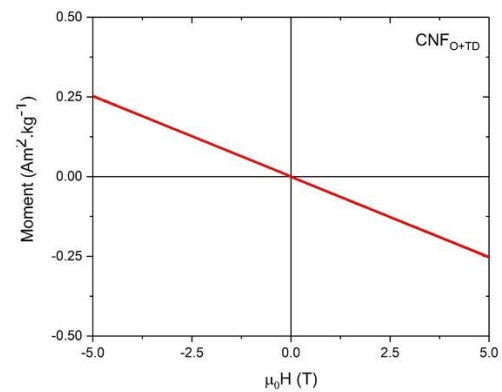
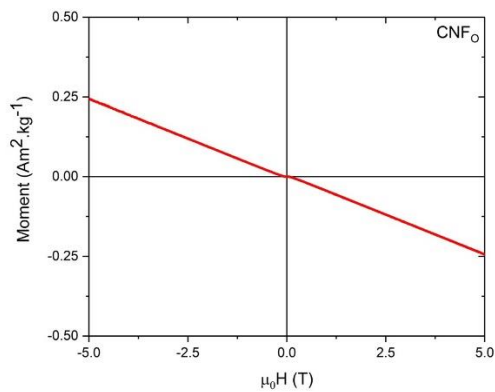
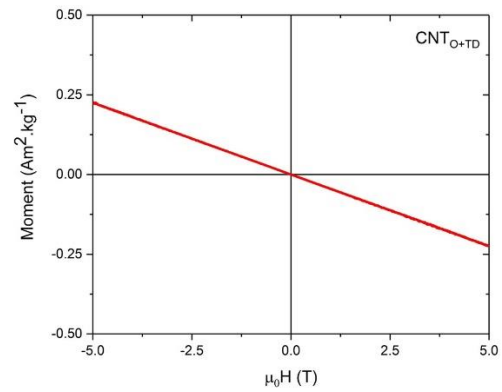
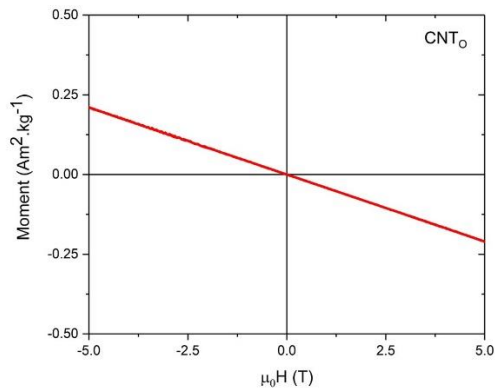
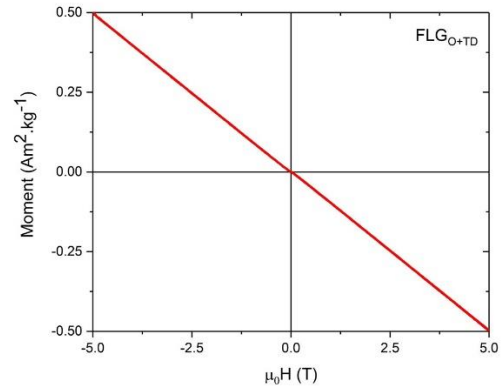
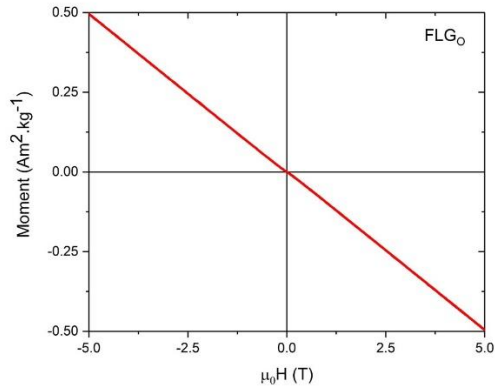
G band



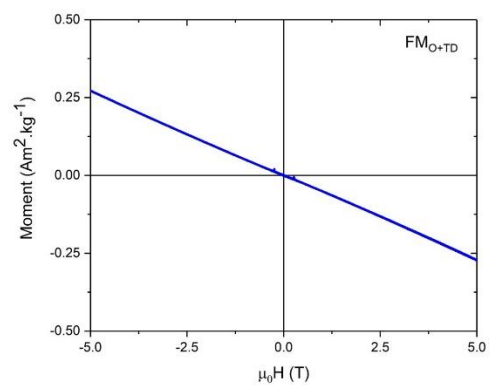
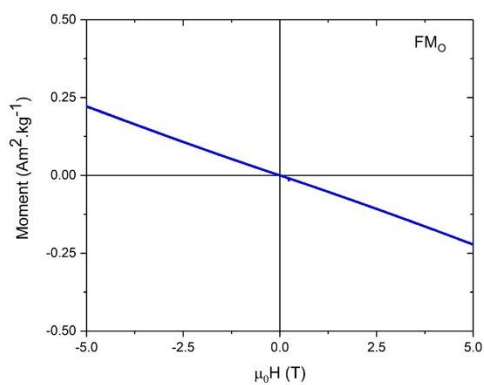
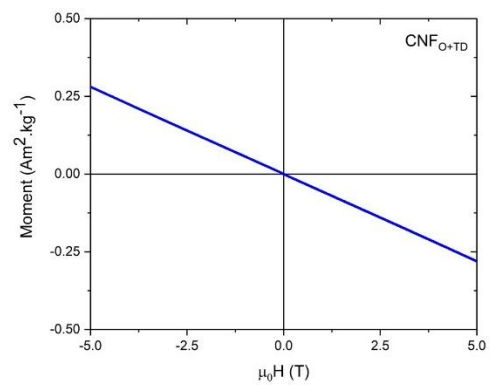
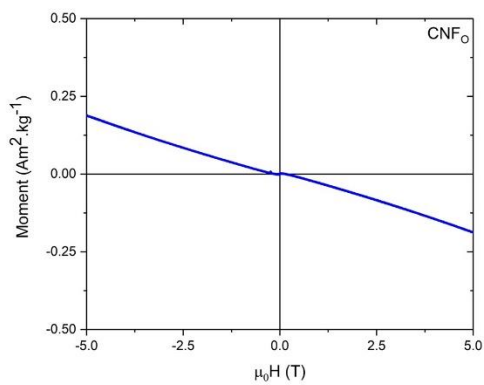
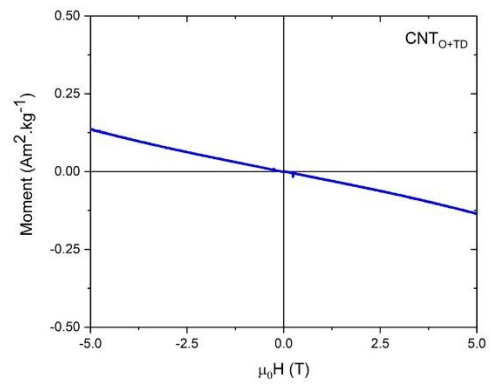
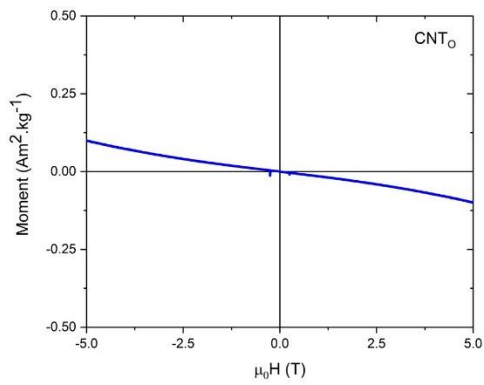
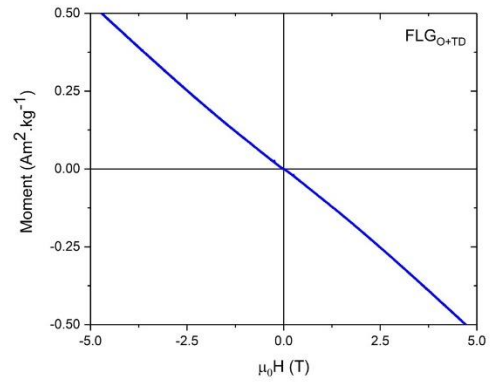
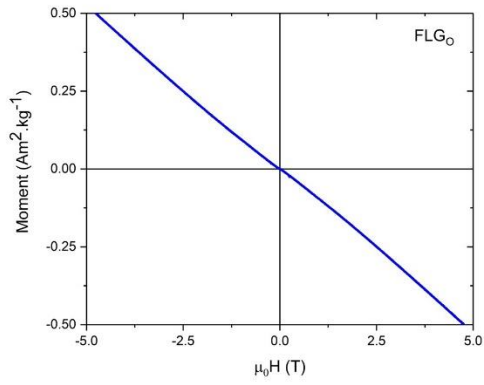
D band



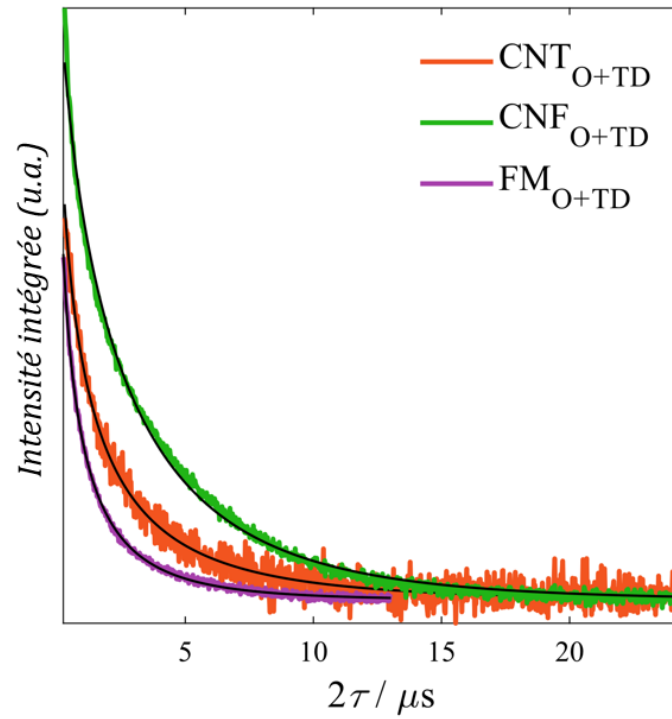
Annexe 7 : Évolution de la fréquence des bandes G et D des quatre matériaux carbonés oxydés en fonction de la température.



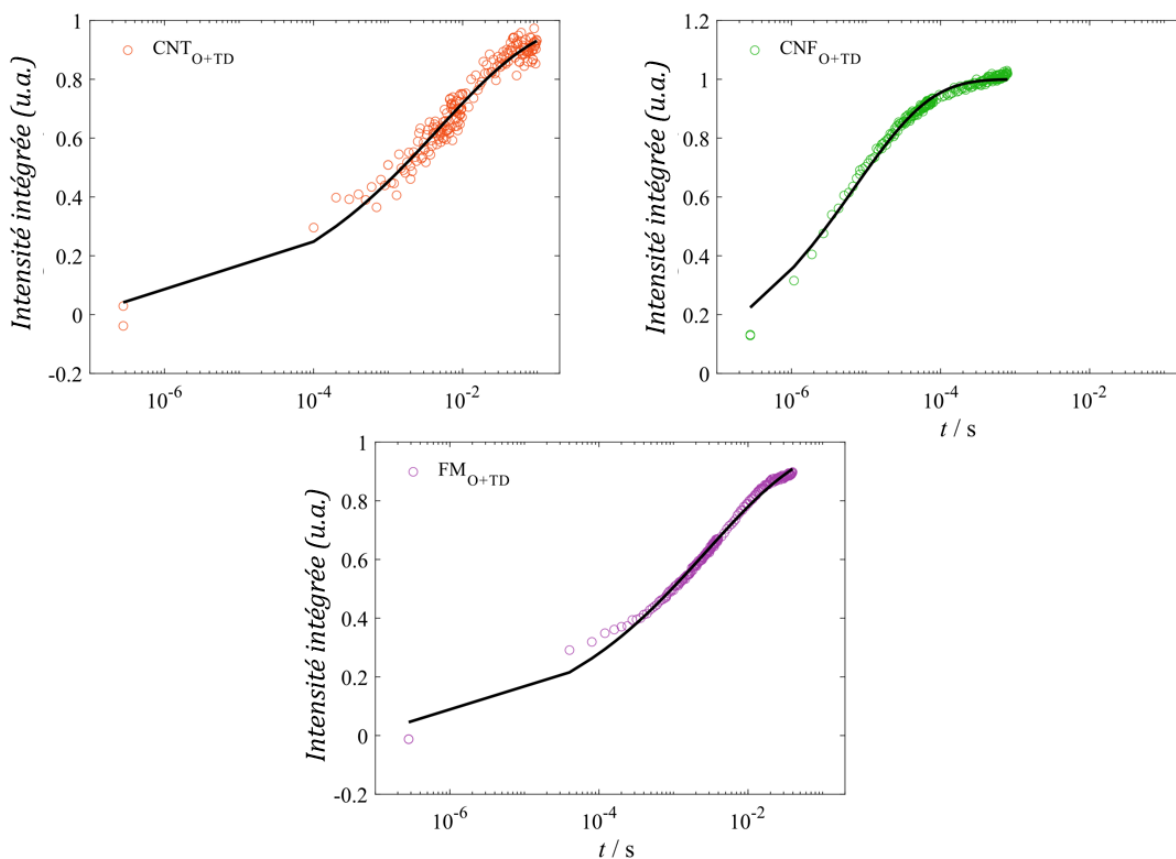
Annexe 8 : Boucles d'hystérésis magnétiques mesurées à 300 K pour les quatre carbones graphitiques oxydés avant et après défonctionnalisation thermique à 673 K.



Annexe 9 : Boucles d'hystérésis magnétiques mesurées à 5 K après refroidissement en champ (5 T) pour les quatre carbones graphitiques oxydés avant et après défonctionnalisation thermique à 673 K.



Annexe 10 : Traces de décroissance d'écho obtenues par p-RPE à 20 K sur les matériaux chauffés à 3073 K et oxydés : CNT (orange), CNF (vert) et FM (violet) après défonctionnalisation à 573 K pendant 2 heures, et ajustées (ligne noire) à une loi monoexponentielle étirée.



Annexe 11 : Traces de récupération par saturation obtenues par p-RPE enregistrées à 20 K sur les matériaux en graphène chauffés à 3073 K et oxydés : CNT (orange), CNF (vert) et FM (violet) après défonctionnalisation à 573 K pendant 2 heures, et ajustées (ligne noire) à une loi monoexponentielle étirée.

Matériaux	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	Total gas evolution
	[μmol.g ⁻¹]				[μmol.g ⁻¹]
					H ₂ + H ₂ O + CO + CO ₂
FLG _{O+TD}	122	78	25	65	290
CNT _{O+TD}	247	559	197	57	1060
CNF _{O+TD}	289	471	125	131	1020
FM _{O+TD}	351	423	141	64	979

Annexe 12 : Evolution des gaz lors de la HT-TPD pour les échantillons défonctionnalisés : seule la quantité de gaz émise à $T > 673$ K a été prise en compte.

VI- Références bibliographiques

- [1] Fitzer E 1967 Book Review: Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 1 and 2. Edited by P. L. Walker jr. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** 1092–3
- [2] Tuček J, Błoński P, Ugolotti J, Swain A K, Enoki T and Zbořil R 2018 Emerging chemical strategies for imprinting magnetism in graphene and related 2D materials for spintronic and biomedical applications *Chem. Soc. Rev.* **47** 3899–990
- [3] Navalon S, Dhakshinamoorthy A, Alvaro M and Garcia H 2014 Carbocatalysis by Graphene-Based Materials *Chem. Rev.* **114** 6179–212
- [4] Miyamoto Y, Nakada K and Fujita M 1999 First-principles study of edge states of H-terminated graphitic ribbons *Phys. Rev. B* **59** 9858–61
- [5] Komeily-Nia Z, Qu L-T and Li J-L 2021 Progress in the Understanding and Applications of the Intrinsic Reactivity of Graphene-Based Materials *Small Sci.* **1** 2000026
- [6] Yeh C-N and Chai J-D 2016 Role of Kekulé and Non-Kekulé Structures in the Radical Character of Alternant Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A TAO-DFT Study *Sci. Rep.* **6** 30562
- [7] Wu D, Gao X, Zhou Z and Chen Z 2013 Understanding Aromaticity of Graphene and Graphene Nanoribbons by the Clar Sextet Rule *Graphene Chemistry* ed D Jiang and Z Chen (Wiley) pp 29–49
- [8] Martin J W, Pascazio L, Menon A, Akroyd J, Kaiser K, Schulz F, Commodo M, D’Anna A, Gross L and Kraft M 2021 π -Diradical Aromatic Soot Precursors in Flames *J. Am. Chem. Soc.* **143** 12212–9
- [9] Kyotani T, Ozaki J and Ishii T 2022 What can we learn by analyzing the edge sites of carbon materials? *Carbon Rep.* **1** 188–205
- [10] Radovic L R and Bockrath B 2005 On the Chemical Nature of Graphene Edges: Origin of Stability and Potential for Magnetism in Carbon Materials *J. Am. Chem. Soc.* **127** 5917–27
- [11] He K, Lee G-D, Robertson A W, Yoon E and Warner J H 2014 Hydrogen-free graphene edges *Nat. Commun.* **5** 3040
- [12] Gerber I, Oubenali M, Bacsa R, Durand J, Gonçalves A, Pereira M F R, Jolibois F, Perrin L, Poteau R and Serp P 2011 Theoretical and Experimental Studies on the Carbon-Nanotube Surface Oxidation by Nitric Acid: Interplay between Functionalization and Vacancy Enlargement *Chem. – Eur. J.* **17** 11467–77
- [13] Ishii T, Kashihara S, Hoshikawa Y, Ozaki J, Kannari N, Takai K, Enoki T and Kyotani T 2014 A quantitative analysis of carbon edge sites and an estimation of graphene sheet size in high-temperature treated, non-porous carbons *Carbon* **80** 135–45
- [14] Pentsak E O, Gordeev E G and Ananikov V P 2020 Carbocatalysis: From Acetylene Trimerization to Modern Organic Synthesis. A Review *Dokl. Phys. Chem.* **493** 95–122
- [15] Berdonces-Layunta A, Lawrence J, Edalatmanesh S, Castro-Esteban J, Wang T, Mohammed M S G, Colazzo L, Peña D, Jelínek P and de Oteyza D G 2021 Chemical Stability of (3,1)-Chiral Graphene Nanoribbons *ACS Nano* **15** 5610–7
- [16] Lawrence J, Berdonces-Layunta A, Edalatmanesh S, Castro-Esteban J, Wang T, Jimenez-Martin A, de la Torre B, Castrillo-Bodero R, Angulo-Portugal P and Mohammed M S 2022 Circumventing the stability problems of graphene nanoribbon zigzag edges *Nat. Chem.* **14** 1451–8
- [17] Jung S, Park J, Shin D, Jeong H Y, Lee D, Jeon I, Cho H, Park N, Yoo J and Baek J 2019 Paramagnetic Carbon Nanosheets with Random Hole Defects and Oxygenated Functional Groups *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 11670–5

- [18] Augustyniak-Jabłokow M A, Tadyszak K, Strzelczyk R, Fedaruk R and Carmieli R 2019 Slow spin relaxation of paramagnetic centers in graphene oxide *Carbon* **152** 98–105
- [19] Vorobiev A K, Astvatsaturov D A, Fionov A V and Chumakova N A 2020 Paramagnetic centers in graphite oxide according to EPR spectra and DFT calculations *Chem. Phys. Lett.* **754** 137722
- [20] Krashennnikov A V and Banhart F 2007 Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams *Nat. Mater.* **6** 723–33
- [21] Savage R H 1952 Process of making chemically active graphitic carbon powder
- [22] Kiciński W and Dyjak S 2020 Transition metal impurities in carbon-based materials: Pitfalls, artifacts and deleterious effects *Carbon* **168** 748–845
- [23] Gabe A, Baba T, Hirahara T, Mikami T, Oda N, Miyata Y, Kawata K and Otake Y 2023 Quantifying Carbon Active Sites Chemisorbing Hydrogen on Oxygen Containing Activated Carbons during Heat Treatment in Hydrogen Atmosphere *Langmuir* **39** 14284–96
- [24] Chernyak S A, Ivanov A S, Strokova N E, Maslakov K I, Savilov S V and Lunin V V 2016 Mechanism of Thermal Defunctionalization of Oxidized Carbon Nanotubes *J. Phys. Chem. C* **120** 17465–74
- [25] Chen C-M, Zhang Q, Yang M-G, Huang C-H, Yang Y-G and Wang M-Z 2012 Structural evolution during annealing of thermally reduced graphene nanosheets for application in supercapacitors *Carbon* **10** 3572–84
- [26] Menéndez J A, Phillips J, Xia B and Radovic L R 1996 On the Modification and Characterization of Chemical Surface Properties of Activated Carbon: In the Search of Carbons with Stable Basic Properties *Langmuir* **12** 4404–10
- [27] Baba T, Gabe A, Hirahara T, Mikami T, Oda N, Kawata K and Otake Y 2024 Unraveling Thermal Stability of Carbon Active Sites Chemisorbing Hydrogen on Oxygen-Containing Activated Carbons *J. Phys. Chem. C* **128** 9981–92
- [28] Phillips J, Kelly D, Radovic L and Xie F 2000 Microcalorimetric study of the influence of surface chemistry on the adsorption of water by high surface area carbons *J. Phys. Chem. B* **104** 8170–6
- [29] Kolev S K, Aleksandrov H A, Atanasov V A, Popov V N and Milenov T I 2021 Surface chemistry of reduced graphene oxide: H-atom transfer reactions *Appl. Surf. Sci.* **567** 150815
- [30] Qiu W, Chen C-C, Xu L, Cui L, Paul D R and Koros W J 2011 Sub-Tg Cross-Linking of a Polyimide Membrane for Enhanced CO₂ Plasticization Resistance for Natural Gas Separation *Macromolecules* **44** 6046–56
- [31] Du N, Dal-Cin M M, Robertson G P and Guiver M D 2012 Decarboxylation-Induced Cross-Linking of Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs) for Membrane Gas Separation *Macromolecules* **45** 5134–9
- [32] Montoya Sánchez N and de Klerk A 2015 Oxidative Ring-Opening of Aromatics: Decomposition of Biphenyl Carboxylic Acids and Zinc Biphenyl Carboxylates *Energy Fuels* **29** 7910–22
- [33] Winter K and Barton D 1970 The thermal decomposition of benzoic acid *Can. J. Chem.* **48** 3797–801
- [34] Kim T Y, Baek J, Song C, Yun Y S, Park D S, Kim W, Han J W and Yi J 2015 Gas-phase dehydration of vicinal diols to epoxides: Dehydrative epoxidation over a Cs/SiO₂ catalyst *J. Catal.* **323**
- [35] De Ras K, Kusenbergh M, Thybaut J and Van Geem K 2022 Unraveling the carbene chemistry of oxymethylene ethers: Experimental investigation and kinetic modeling of the high-temperature pyrolysis of OME-2 *Proc. Combust. Inst.* **39**

- [36] Neĭman M B, Kovarskaya B M, Golubenkova L I, Strizhkova A S, Levantovskaya I I and Akutin M S 1962 The thermal degradation of some epoxy resins *J. Polym. Sci.* **56** 383–9
- [37] Menzel R, Tran M Q, Menner A, Kay C W, Bismarck A and Shaffer M S 2010 A versatile, solvent-free methodology for the functionalisation of carbon nanotubes *Chem. Sci.* **1** 603–8
- [38] Hu S, Chen S, Menzel R, Goode A D, Ryan M P, Porter A E and Shaffer M S 2014 Aqueous dispersions of oligomer-grafted carbon nanomaterials with controlled surface charge and minimal framework damage *Faraday Discuss.* **173** 273–85
- [39] Hu S, Laker Z P, Leese H S, Rubio N, De Marco M, Au H, Skilbeck M S, Wilson N R and Shaffer M S 2017 Thermochemical functionalisation of graphenes with minimal framework damage *Chem. Sci.* **8** 6149–54
- [40] Lin D, Futaba D N, Kobashi K, Zhang M, Muroga S, Chen G, Tsuji T and Hata K 2023 A Microwave-Assisted, Solvent-Free Approach for the Versatile Functionalization of Carbon Nanotubes *ACS Nano* **17** 3976–83
- [41] Rivera-Cárcamo C, Scarfiello C, García A B, Tison Y, Martinez H, Baaziz W, Ersen O, Le Berre C and Serp P 2021 Stabilization of Metal Single Atoms on Carbon and TiO₂ Supports for CO₂ Hydrogenation: The Importance of Regulating Charge Transfer *Adv. Mater. Interfaces* **8** 2001777
- [42] Yang Q, Liu H, Yuan P, Jia Y, Zhuang L, Zhang H, Yan X, Liu G, Zhao Y, Liu J, Wei S, Song L, Wu Q, Ge B, Zhang L, Wang K, Wang X, Chang C-R and Yao X 2022 Single Carbon Vacancy Traps Atomic Platinum for Hydrogen Evolution Catalysis *J. Am. Chem. Soc.* **144** 2171–8
- [43] Yang X, Xia H, Qin X, Li W, Dai Y, Liu X, Zhao M, Xia Y, Yan S and Wang B 2009 Correlation between the vacancy defects and ferromagnetism in graphite *Carbon* **47** 1399–406
- [44] Weber J R, Koehl W F, Varley J B, Janotti A, Buckley B B, Van De Walle C G and Awschalom D D 2010 Quantum computing with defects *Proc. Natl. Acad. Sci.* **107** 8513–8
- [45] Carr L D and Lusk M T 2010 Graphene gets designer defects *Nat. Nanotechnol.* **5** 316–7
- [46] Zullino A, Benedek G, Paleari A and Lorenzi R 2017 Red emission doublets in diamond from vacancies interacting with interstitial carbon aggregates in tunneling configurations *Carbon* **120** 294–303
- [47] Duley W W 2006 Polycyclic aromatic hydrocarbons, carbon nanoparticles and the diffuse interstellar bands *Faraday Discuss.* **133** 415–25
- [48] Ghigo G, Maranzana A, Tonachini G, Zicovich-Wilson C M and Causà M 2004 Modeling Soot and Its Functionalization under Atmospheric or Combustion Conditions by Density Functional Theory within Molecular (Polycyclic-Aromatic-Hydrocarbon-like) and Periodic Methodologies *J. Phys. Chem. B* **108** 3215–23
- [49] Gerber I C and Serp P 2020 A Theory/Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts *Chem. Rev.* **120** 1250–349
- [50] Rivera-Cárcamo C and Serp P 2018 Single Atom Catalysts on Carbon-Based Materials *ChemCatChem* **10** 5058–91
- [51] de Lima A H, Scarpa I, Azevedo N C L, Lelis G C, Strauss M, Martinez D S T and de Oliveira R F 2023 Oxidative debris in graphene oxide: a decade of research *J. Mater. Chem. C* **11** 12429–52
- [52] Chen X and Chen B 2016 Direct Observation, Molecular Structure, and Location of Oxidation Debris on Graphene Oxide Nanosheets *Environ. Sci. Technol.* **50** 8568–77

- [53] Cançado L G, Da Silva M G, Ferreira E H M, Hof F, Kampioti K, Huang K, Pénicaud A, Achete C A, Capaz R B and Jorio A 2017 Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials *2D Mater.* **4** 025039
- [54] Puech P, Jeanningros M, Neumeyer D and Monthieux M 2023 Addressing the effect of stacking faults in X-ray diffractograms of graphite through atom-scale simulations *Carbon Trends* **13** 100311
- [55] Gengenbach T R, Major G H, Linford M R and Easton C D 2020 Practical guides for X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Interpreting the carbon 1s spectrum *J. Vac. Sci. Technol. A* **38** 061203
- [56] Kovtun A, Jones D, Dell'Elce S, Treossi E, Liscio A and Palermo V 2019 Accurate chemical analysis of oxygenated graphene-based materials using X-ray photoelectron spectroscopy *Carbon* **143** 268–75
- [57] Morgan D J 2021 Comments on the XPS analysis of carbon materials *C* **7** 51
- [58] Estrade-Szwarckopf H 2004 XPS photoemission in carbonaceous materials: A “defect” peak beside the graphitic asymmetric peak *Carbon* **42** 1713–21
- [59] Barinov A, Malcioglu O B, Fabris S, Sun T, Gregoratti L, Dalmiglio M and Kiskinova M 2009 Initial Stages of Oxidation on Graphitic Surfaces: Photoemission Study and Density Functional Theory Calculations *J. Phys. Chem. C* **113** 9009–13
- [60] Susi T, Kaukonen M, Havu P, Ljungberg M P, Ayala P and Kauppinen E I 2014 Core level binding energies of functionalized and defective graphene *Beilstein J. Nanotechnol.* **5** 121–32
- [61] Davì R, Carraro G, Stojkowska M, Smerieri M, Savio L, Gallet J-J, Bournel F, Rocca M and Vattuone L 2022 Intercalation and reactions of CO under single layer graphene/Ni(111): the role of vacancies *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 28486–94
- [62] Diana N, Yamada Y, Gohda S, Ono H, Kubo S and Sato S 2021 Carbon materials with high pentagon density *J. Mater. Sci.* **56** 2912–43
- [63] Kim J, Lee N, Choi D, Kim D Y, Kawai R and Yamada Y 2021 Pentagons and Heptagons on Edges of Graphene Nanoflakes Analyzed by X-ray Photoelectron and Raman Spectroscopy *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 9955–62
- [64] Kundu S, Wang Y, Xia W and Muhler M 2008 Thermal Stability and Reducibility of Oxygen-Containing Functional Groups on Multiwalled Carbon Nanotube Surfaces: A Quantitative High-Resolution XPS and TPD/TPR Study *J. Phys. Chem. C* **112** 16869–78
- [65] Yue Z R, Jiang W, Wang L, Gardner S D and Pittman C U 1999 Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers *Carbon* **37** 1785–96
- [66] Smith M, Scudiero L, Espinal J, McEwen J-S and Garcia-Perez M 2016 Improving the deconvolution and interpretation of XPS spectra from chars by *ab initio* calculations *Carbon* **110** 155–71
- [67] Zhou J-H, Sui Z-J, Zhu J, Li P, Chen D, Dai Y-C and Yuan W-K 2007 Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR *Carbon* **45** 785–96
- [68] Fairley N, Compagnini G, Scardaci V, Baltrus J, Roberts A, Barlow A, Cumpson P and Baltrusaitis J 2023 Surface analysis insight note: Differentiation methods applicable to noisy data for determination of sp²- versus sp³-hybridization of carbon allotropes and AES signal strengths *Surf. Interface Anal.* **55** 165–75
- [69] Smekal W, Werner W S M and Powell C J 2005 Simulation of electron spectra for surface analysis (SESSA): a novel software tool for quantitative Auger-electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy *Surf. Interface Anal.* **37** 1059–67

- [70] Xia T, Yoshii T, Nomura K, Wakabayashi K, Pan Z-Z, Ishii T, Tanaka H, Mashio T, Miyawaki J and Otomo T 2023 Chemistry of zipping reactions in mesoporous carbon consisting of minimally stacked graphene layers *Chem. Sci.* **14** 8448–57
- [71] Herold F, Gläsel J, Etzold B J M and Rønning M 2022 Can Temperature-Programmed Techniques Provide the Gold Standard for Carbon Surface Characterization? *Chem. Mater.* **34** 8490–516
- [72] Ros T G, Van Dillen A J, Geus J W and Koningsberger D C 2002 Surface Oxidation of Carbon Nanofibres *Chem. – Eur. J.* **8** 1151–62
- [73] Rocha R P, Pereira M F R and Figueiredo J L 2023 Characterisation of the surface chemistry of carbon materials by temperature-programmed desorption: An assessment *Catal. Today* **418** 114136
- [74] Intan N N and Pfaendtner J 2022 Composition of Oxygen Functional Groups on Graphite Surfaces *J. Phys. Chem. C* **126** 10653–67
- [75] Figueiredo J L, Pereira M F R, Freitas M M A and Órfão J J M 2007 Characterization of Active Sites on Carbon Catalysts *Ind. Eng. Chem. Res.* **46** 4110–5
- [76] Saber J M, Kester K B, Falconer J L and Brown L F 1988 A mechanism for sodium oxide catalyzed CO₂ gasification of carbon *J. Catal.* **109** 329–46
- [77] Balomenos E, Pnias D and Paspaliaris I 2012 Exergy analysis of metal oxide carbothermic reduction under vacuum–sustainability prospects *Int. J. Thermodyn.* **15** 141–8
- [78] Wakabayashi K, Yoshii T and Nishihara H 2023 Quantitative study on catalysis of unpaired electrons in carbon edge sites *Carbon* **210** 118069
- [79] Eckmann A, Felten A, Mishchenko A, Britnell L, Krupke R, Novoselov K S and Casiraghi C 2012 Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy *Nano Lett.* **12** 3925–30
- [80] Semenenko B and Esquinazi P D 2018 Diamagnetism of Bulk Graphite Revised *Magnetochemistry* **4** 52
- [81] Nair R R, Sepioni M, Tsai I-L, Lehtinen O, Keinonen J, Krasheninnikov A V, Thomson T, Geim A K and Grigorieva I V 2012 Spin-half paramagnetism in graphene induced by point defects *Nat. Phys.* **8** 199–202
- [82] Deyo S and Hershfield S 2021 Magnetism in graphene flakes with edge disorder *Phys. Rev. B* **104** 014404
- [83] Barzola-Quiquia J, Esquinazi P, Lindel M, Spemann D, Muallem M and Nessim G D 2015 Magnetic order and superconductivity observed in bundles of double-wall carbon nanotubes *Carbon* **88** 16–25
- [84] Felner I 2014 Superconductivity and unusual magnetic behavior in amorphous carbon *Mater. Res. Express* **1** 016001
- [85] Felner I 2017 Superconductivity and Unusual Magnetic Features in Amorphous Carbon and in Other Unrelated Materials *J. Supercond. Nov. Magn.* **30** 55–61
- [86] Felner I and Prilutskiy E 2012 Unusual Magnetic Properties and Superconductivity in Sulfur-Doped Amorphous Carbon Powder *J. Supercond. Nov. Magn.* **25** 2547–55
- [87] Barbon A 2018 EPR spectroscopy in the study of 2D graphene-based nanomaterials and nanographites
- [88] Stoll S and Schweiger A 2006 EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR *J. Magn. Reson.* **178** 42–55
- [89] Diamantopoulou A, Glenis S, Zolnierkiwicz G, Guskos N and Likodimos V 2017 Magnetism in pristine and chemically reduced graphene oxide *J. Appl. Phys.* **121**

- [90] Brustolon M and Barbon A 2003 Pulsed EPR of Paramagnetic Centers in Solid Phases *EPR of Free Radicals in Solids* Progress in Theoretical Chemistry and Physics vol 10, ed A Lund and M Shiotani (Boston, MA: Springer US) pp 39–93
- [91] Zhang Y, Wang J, Zhou F and Liu J 2021 An effective strategy for hydrogen supply: catalytic acceptorless dehydrogenation of N-heterocycles *Catal. Sci. Technol.* **11** 3990–4007
- [92] Hu H, Nie Y, Tao Y, Huang W, Qi L and Nie R 2022 Metal-free carbocatalyst for room temperature acceptorless dehydrogenation of N-heterocycles *Sci. Adv.* **8** eabl9478
- [93] Li X, Yuan Z, Liu Y, Yang H, Nie J, Wang G and Liu B 2022 Nitrogen-Doped Carbon as a Highly Active Metal-Free Catalyst for the Selective Oxidative Dehydrogenation of N-Heterocycles *ChemSusChem* **15** e202200753
- [94] Shang S, Li Y, Lv Y and Dai W 2022 Metal- and Additive-Free Aerobic Dehydrogenation of N-Heterocycles and Hydrocarbons by N-Doped Carbon *Asian J. Org. Chem.* **11** e202200126
- [95] Sun K, Shan H, Ma R, Wang P, Neumann H, Lu G-P and Beller M 2022 Catalytic oxidative dehydrogenation of N-heterocycles with nitrogen/phosphorus co-doped porous carbon materials *Chem. Sci.* **13** 6865–72
- [96] Enders L, Casadio D S, Aikonen S, Lenarda A, Wirtanen T, Hu T, Hietala S, Ribeiro L S, Pereira M F R and Helaja J 2021 Air oxidized activated carbon catalyst for aerobic oxidative aromatizations of N-heterocycles *Catal. Sci. Technol.* **11** 5962–72
- [97] He H, Li Z, Li K, Lei G, Guan X, Zhang G, Zhang F, Fan X, Peng W and Li Y 2019 Bifunctional Graphene-Based Metal-Free Catalysts for Oxidative Coupling of Amines *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 31844–50
- [98] Mollar-Cuni A, Ventura-Espinosa D, Martín S, García H and Mata J A 2021 Reduced Graphene Oxides as Carbocatalysts in Acceptorless Dehydrogenation of N-Heterocycles *ACS Catal.* **11** 14688–93
- [99] Lian Z, Si C, Jan F, Yang M and Li B 2020 Resolving the Mechanism Complexity of Oxidative Dehydrogenation of Hydrocarbons on Nanocarbon by Microkinetic Modeling *ACS Catal.* **10** 14006–14
- [100] Sedenho G C, De Porcellinis D, Jing Y, Kerr E, Mejia-Mendoza L M, Vazquez-Mayagoitia Á, Aspuru-Guzik A, Gordon R G, Crespilho F N and Aziz M J 2020 Effect of Molecular Structure of Quinones and Carbon Electrode Surfaces on the Interfacial Electron Transfer Process *ACS Appl. Energy Mater.* **3** 1933–43
- [101] Ali B A, Bouhmouche A, Wendling L, Hu C, Bouillet C, Schmerber G, Saeedi A M, Zafeiratos S, Papaefthimiou V and Moubah R 2023 Impact of film thickness on the structural, linear and non-linear optical properties of ferroelectric Bi₂FeCrO₆ perovskite thin films *Vacuum* **216** 112411
- [102] Chen D, Zhang J, Barreau M, Turczyniak-Surdacka S, Joubert O, La Salle A L G and Zafeiratos S 2023 Ni-doped CeO₂ nanoparticles to promote and restore the performance of Ni/YSZ cathodes for CO₂ electroreduction *Appl. Surf. Sci.* **611** 155767
- [103] Paloukis F, Papazisi K M, Balomenou S P, Tsiplakides D, Bournel F, Gallet J-J and Zafeiratos S 2017 In situ X-ray photoelectron spectroscopy study of complex oxides under gas and vacuum environments *Appl. Surf. Sci.* **423** 1176–81
- [104] Fairley N, Fernandez V, Richard-Plouet M, Guillot-Deudon C, Walton J, Smith E, Flahaut D, Greiner M, Biesinger M and Tougaard S 2021 Systematic and collaborative approach to problem solving using X-ray photoelectron spectroscopy *Appl. Surf. Sci. Adv.* **5** 100112
- [105] Mosse I S, Sodisetti V R, Coleman C, Ncube S, de Sousa A S, Erasmus R M, Flahaut E, Blon T, Lassagne B and Šamořil T 2021 Tuning magnetic properties of a carbon

nanotube-lanthanide hybrid molecular complex through controlled functionalization *Molecules* **26** 563

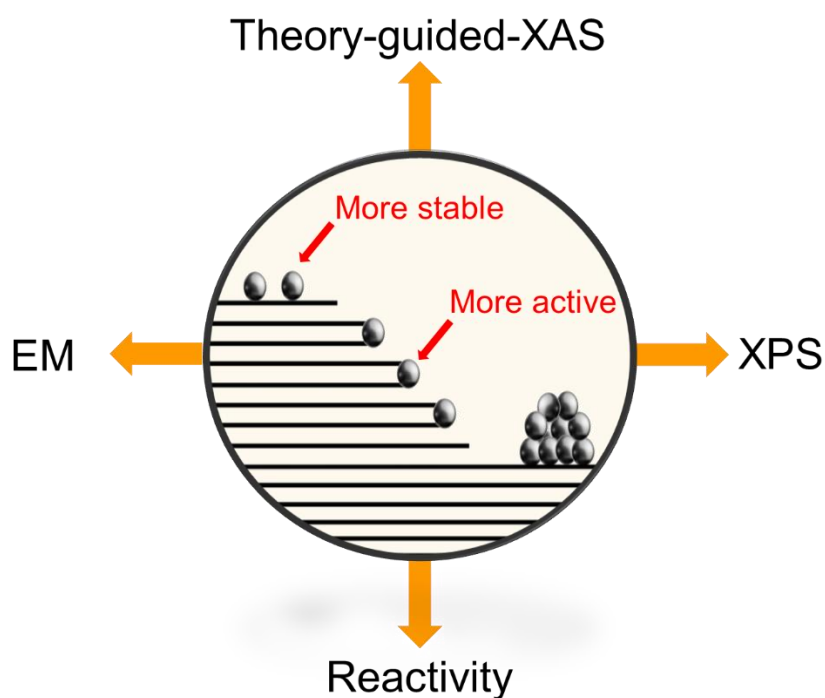
[106] Puech P, Plewa J-M, Mallet-Ladeira P and Monthieux M 2016 Spatial confinement model applied to phonons in disordered graphene-based carbons *Carbon* **105** 275–81

[107] Tuinstra F and Koenig J L 1970 Raman spectrum of graphite *J. Chem. Phys.* **53** 1126–30

[108] Cançado L G, Jorio A and Pimenta M A 2007 Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size *Phys. Rev. B* **76** 064304

[109] Cançado L G, Takai K, Enoki T, Endo M, Kim Y A, Mizusaki H, Speziali N L, Jorio A and Pimenta M A 2008 Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy *Carbon* **46** 272–5

Chapitre 4 : Sondage des plans basaux et prismatiques de matériaux graphitiques pour la stabilisation d'atomes métalliques isolés et de clusters subnanométriques⁵



⁵ Chem. Eur. J. **2024**, 30, e202400669.

I- Introduction

La catalyse est une science interdisciplinaire clé dans laquelle les catalyseurs métalliques supportés dominent la technologie de production des produits chimiques, des carburants et des polymères, et sont essentiels à la protection de l'environnement. Comme la phase active est souvent composée de métaux nobles, coûteux et généralement considérés comme des éléments critiques, un pas logique consiste à optimiser leur dispersion sur le support. Les catalyseurs métalliques supportés à atomes isolés (SACs, pour Single Atom Catalysts) permettent d'obtenir une dispersion maximale du métal. Un SAC ne contient que des atomes métalliques isolés, fixés sur un support [1]. De nombreuses applications de ce type de catalyseurs ont déjà été rapportées pour la synthèse organique, la dépollution, la conversion d'énergie et la biomédecine [2]. Pour ces catalyseurs, un environnement qui empêche la migration des atomes isolés en surface permet de les stabiliser. Ainsi, une coordination multiple se produit généralement, avec une forte liaison covalente de l'atome métallique isolé au support, ce qui conduit à des catalyseurs très robustes [3–5] et utilisables dans des procédés industriels [6]. L'absence d'effets d'ensemble dans les SACs et le transfert de charge vers ou depuis le support affectent considérablement l'adsorption et induisent une réactivité différente par rapport aux particules/clusters métalliques. Par conséquent, les SACs peuvent offrir une réactivité et une sélectivité élevées pour certaines réactions, à condition que leurs propriétés électroniques soient correctement ajustées [7]. Il est donc indispensable de sonder et d'ajuster l'environnement de coordination dans les SACs afin d'atteindre des performances catalytiques élevées en termes d'activité, de sélectivité et de stabilité. Des informations sur la symétrie, l'état d'oxydation, la coordination locale et les propriétés structurales et électroniques de l'atome métallique isolé sont généralement obtenues en combinant différentes techniques analytiques, telles que la microscopie électronique à balayage à champ sombre annulaire corrigée de l'aberration (AC HAADF-STEM), la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS), la spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse (DRIFTS), couplées à des études computationnelles [8].

La gamme de matériaux supports pour les SACs s'est étendue des (hydr)oxydes, nitrures, carbures ou sulfures métalliques aux métaux et matériaux carbonés [9]. Parmi les différents types de SACs supportés, ceux supportés par du carbone ont suscité beaucoup d'attention car la structure du (nano) matériau carboné ainsi que sa chimie de surface, bien que parfois complexe, peuvent être ajustées et exploitées pour la stabilisation et la réactivité des SACs, [10] permettant des applications en catalyse thermique, photo- et électrocatalyse [11]. Une compréhension précise des modes d'ancrage des atomes isolés de métal sur les matériaux carbonés et potentiellement leur ingénierie sont des enjeux clés pour obtenir de nouvelles propriétés catalytiques. En général, les matériaux carbonés utilisés en catalyse présentent une teneur élevée en carbone avec une hybridation sp^2 (structure graphitique). Différents types de défauts sont présents sur ces surfaces et sont capables de stabiliser des atomes métalliques isolés. La chimie de surface des matériaux carbonés de type sp^2 est principalement dictée par : (i) des atomes de carbone basaux et

en bordure et (ii) des défauts ponctuels tels que des lacunes structurelles de carbone ou des cycles non aromatiques [12,13]. Ces imperfections et défauts le long des bords des couches de graphène sont les sites les plus actifs en raison de la haute densité d'électrons non appariés. Comme ces matériaux carbonés sont généralement produits à partir d'hydrocarbures, les liaisons pendantes aux bords des couches de carbone sont principalement saturées par des atomes d'hydrogène. De nombreuses études de modélisation ont montré que des atomes métalliques isolés peuvent être stabilisés par des lacunes ou des bords, [14,15] y compris des bords terminés par de l'hydrogène où les atomes d'hydrogène peuvent se désorber pour permettre aux atomes métalliques adsorbés de trouver des positions stables (débordement d'hydrogène inverse) [16]. Si les hybridations sp et sp^2 des atomes de carbone coexistent, comme dans la graphdiyne, la stabilisation des atomes métalliques est également possible [17]. En outre, les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène (OFGs) sont les fonctionnalités les plus courantes présentes à la surface du carbone, et l'oxydation de la surface du carbone est la forme la plus populaire de modification de surface [18–20]. Les atomes d'oxygène sont liés aux défauts et forment divers OFGs de surface (acides carboxyliques, anhydrides, lactones, phénols, carbonyles, éthers), nécessitant la combinaison de plusieurs techniques d'analyse pour obtenir une évaluation qualitative et quantitative significative des différentes espèces de surface [21]. Ces OFGs ont été identifiés comme des sites potentiels pour la stabilisation d'espèces métalliques, [14,22,23] y compris les atomes métalliques isolés [24,25]. Par ailleurs, le dopage substitutif d'hétéroatomes dans divers matériaux carbonés a également attiré l'attention comme l'une des techniques possibles pour améliorer les propriétés électroniques et chimiques du carbone [26]. Parmi eux, l'azote est particulièrement intéressant en raison de sa polyvalence chimique et du dopage induit par une substitution N/C [27]. Outre les matériaux carbonés dopés à l'azote, [28,29] le nitrure de carbone graphitique [30] émerge également comme un support unique pour la préparation de SACs en raison de la présence de macro-hétérocycles riches en azote dans le réseau, capables d'ancrer fermement les atomes métalliques [31]. Ces matériaux contenant de l'azote offrent un contrôle relativement bon de la sphère de coordination des atomes isolés. Enfin, bien que la surface basale graphitique sans défauts ne soit pas capable de stabiliser des atomes métalliques isolés, [14] l'intercalation d'atomes métalliques isolés dans le graphite a été rapportée il y a de nombreuses années [32,33]. Dans ces dernières structures, les atomes métalliques forment des complexes de type π , où le support carboné agit comme un ligand aromatique polydente.

De manière surprenante, bien que : (i) les sites les plus courants pour stabiliser des atomes métalliques isolés sur les matériaux carbonés usuels proviennent des défauts intrinsèques et contenant de l'oxygène, et (ii) les catalyseurs commerciaux supportés sur carbone contiennent des atomes métalliques isolés supportés, [34] actuellement, les métaux coordonnés à l'azote avec une coordination prédominante de type porphyrine $M-N_4$ constituent la plupart des exemples de SACs sur des surfaces carbonées. Jusqu'à présent, peu de travaux ont été consacrés à la compréhension des états électroniques locaux et de l'environnement de coordination des atomes métalliques isolés sur les

matériaux carbonés contenant des défauts intrinsèques et contenant de l'oxygène [35–46]. Il convient de noter que, dans certains de ces travaux, la possible présence de OFGs n'est pas prise en compte et que la coordination des atomes isolés est limitée à un environnement M–C_n (atomes isolés dans une monolacune [39–41,43,46] ou sur les bords [45]). Cependant, l'existence de ces lacunes isolés dans des conditions ambiantes est discutable puisque la dissociation de l'O₂ sur ces défauts ponctuels se fait sans barrière énergétique [47]. De plus, certains travaux sont généralement réalisés avec des supports modèles contenant principalement un type de défauts de stabilisation. Ainsi, pour un catalyseur Co_{SA}/G (G = graphène exposé à l'ozone pour produire des groupes fonctionnels époxy uniformes), une structure hexacoordonnée (Co_{SA}-O₂C₄) a été proposée sur la base de calculs DFT en combinaison avec des expériences EXAFS, dans lesquelles des atomes individuels de Co sont liés à deux atomes d'oxygène interfaciaux et à quatre atomes de carbone [35]. De même, Lu et coll. ont uniquement considéré la présence de groupes phénoliques (sur la base d'analyses XPS) dans leurs études sur des SACs de Pd déposé sur graphène [38,44]. Amal et coll. ont étudié l'environnement direct de Pt_{SA} ancrés aux bords d'un graphène aligné verticalement, riche en bords et décoré de quelques OFGs du même type [36]. Ils ont trouvé une structure optimisée du Pt avec un nombre de coordination de 4 en ancrant le Pt à deux atomes d'oxygène dans la couche supérieure du graphène et à deux atomes de C dans la couche inférieure. De toute évidence, ces études ne prennent pas en compte la chimie de surface riche et complexe des matériaux carbonés contenant des défauts intrinsèques et des défauts contenant de l'oxygène.

Dans ce chapitre, les états électroniques locaux et l'environnement de coordination d'atomes de rhodium isolés stabilisés par des matériaux carbonés présentant différentes proportions de plans basaux et prismatiques ont été étudiés. Les SACs résultants n'ont pas de ligands supplémentaires liés au centre métallique et sont réellement liés au support par des interactions covalentes. Quatre supports de carbone ont été utilisés, notamment des nanotubes de carbone (CNTs), du graphène multi-feuillets (FLG), des nanofibres de carbone (CNFs, type arête de poisson) et un matériau fibreux (FM) présentant une structure de surface très désordonnée. Ces matériaux ont été soumis à une oxydation de surface pour introduire divers OFGs. Des techniques multimodales comme l'XPS, la AC STEM-HAADF, et la XAS assistée par DFT, ont été combinées pour comprendre la nature des sites actifs au niveau atomique. L'objectif est également d'étudier l'influence de la coordination locale sur la réactivité de ces matériaux, qui ont été évalués pour des réactions d'hydrogénation et d'hydroformylation.

II- Résultats et discussion

II.1 Caractérisation des supports carbonés

II.1.1 Matériaux bruts

Quatre matériaux carbonés purifiés différents ont été utilisés comme supports pour les atomes isolés de rhodium : des CNTs (CNT_P), du FLG (FLG_P), des CNFs (CNF_P) et du FM (FM_P). Comme le rapport entre les surfaces basales et prismatiques est censé être un

élément important pour déterminer la réactivité de surface de ces matériaux [45,48,49], des calculs DFT dérivés de l'adsorption de N₂ ont été effectués pour déterminer l'hétérogénéité de surface. Cette méthode se base sur les différences de potentiels d'adsorption de N₂ selon sur quels types de surface il s'adsorbe [50–52]. Les valeurs absolues et relatives des différents types de surface ont été quantifié (Table 1). Les différents types de surface défectueuses consistent en des défauts de surface et/ou des groupements fonctionnels oxygénés (OFGS) [6]. Parmi ces 4 matériaux, FM_p ne montre aucune surface basale et les valeurs relatives des surfaces concernant les plans basaux suivent cet ordre : CNT_p > FLG_p > CNF_p > FM_p.

Tableau 1 : Valeurs absolues et relatives des différentes surfaces des 4 supports non oxydés.

Support	Aire des surfaces (DFT) (m ² .g ⁻¹)				Aire des surfaces (DFT) (%)			
	Total	Prismatique	Basale	Défectueuse	Total	Prismatique	Basale	Défectueuse
FLG _p	47	14	19	14	100	30	40	30
CNT _p	199	45	112	32	100	24	59	17
CNF _p	158	101	33	24	100	64	21	15
FM _p	264	230	0	34	100	87	0	13

Puisque la précision d'une telle méthode peut être limitée, [53] une autre méthode récemment développée a été utilisée, la désorption thermo-programmée à haute température (HT-TPD up to 2073 K), qui permet une évaluation quantitative des bords avec une grande précision en mesurant les gaz émis [54,55]. Ces deux méthodes (DFT dérivés d'adsorption de N₂ et HT-TPD) ont été comparé. Les profils TPD sont présentés en Annexe 1. Différents gaz ont été détectés du fait de la décomposition thermique des groupements fonctionnels oxygénés et des bords saturés en hydrogène : CO, CO₂, H₂O et H₂. En utilisant le nombre de bords obtenus par la désorption d'hydrogène, la surface de ces bords a été calculée (Annexe 2). Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont différentes, ce qui n'est pas surprenant car la HT-TPD peut détecter des sites cachés non disponibles pour l'adsorption de N₂, de plus les valeurs suivent la même tendance (Figure 1).

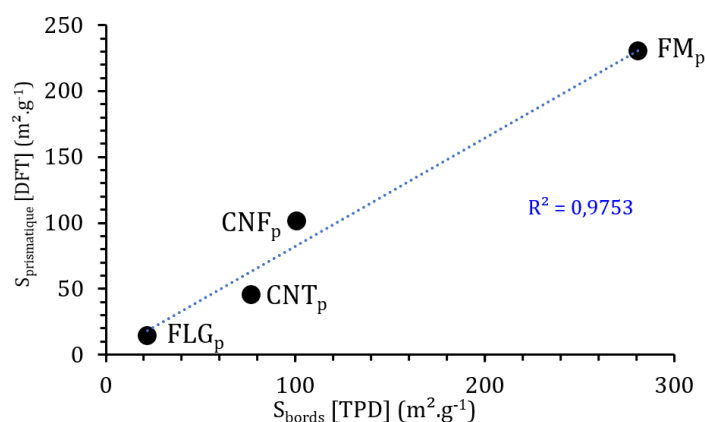


Figure 1 : Corrélation entre les valeurs de surface de bords obtenus par HT-TPD et la surface prismatique obtenue par DFT dérivé d'adsorption de N₂.

II.1.2 Matériaux oxydés

Les 4 matériaux ont été oxydés à l'acide nitrique afin d'augmenter la concentration de groupements oxygénés, qui peuvent servir de sites d'ancrage pour des atomes métalliques [10]. Des micrographies TEM à basse et haute résolution des différents échantillons sont montrés (Figure 2). Le FLG₀ est constitué de 4 à 10 couches de graphène, ce qui est consistant avec sa faible surface spécifique ($S_{\text{BET}} = 41 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $S_{\text{DFT}} = 47 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Les CNT₀ ($S_{\text{BET}} = 199 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $S_{\text{DFT}} = 206 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ont un diamètre externe d'environ 15 nm, et présentent des couches de graphène parallèles à l'axe du tube. L'oxydation à l'acide nitrique a créé des défauts de surface [56]. Les CNF₀ ($S_{\text{BET}} = 148 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $S_{\text{DFT}} = 176 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) présentent une distribution bimodale des diamètres (grandes CNFs de $\sim 150 \text{ nm}$ et plus petites de $\sim 30 \text{ nm}$) et les couches de graphène présentent un angle d'approximativement 30° par rapport à l'axe de la fibre, la plupart des bords sont ouverts et seulement quelques boucles fermées sont visibles. Le FM₀ ($S_{\text{BET}} = 192 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $S_{\text{DFT}} = 274 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est composé de fibres pleines de différents diamètres (50-200 nm) démontrant une haute surface désordonnée avec beaucoup de bords ouverts.

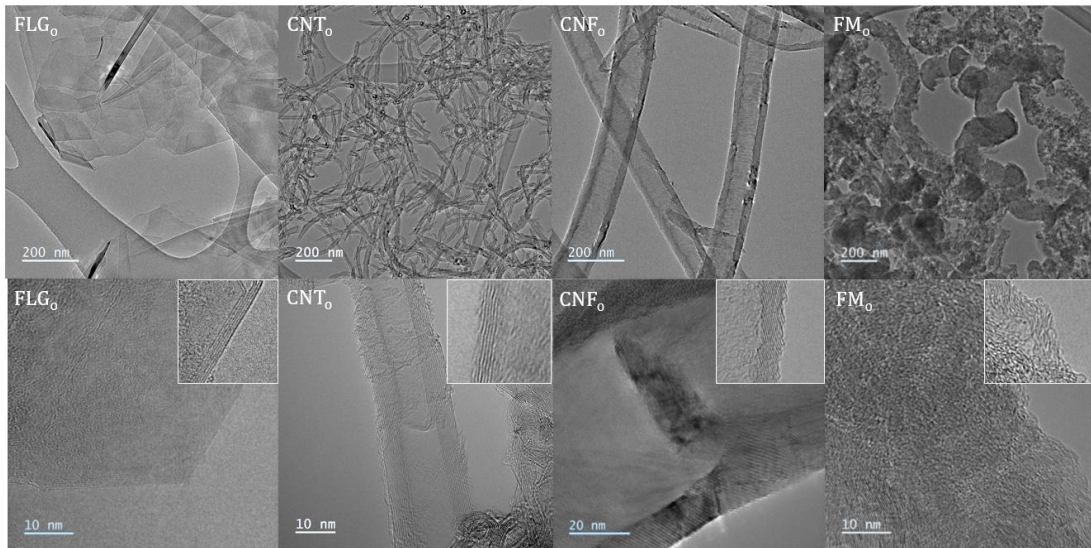


Figure 2 : Imagerie TEM des 4 supports oxydés (échelle = 200nm au dessus, 10 et 20nm en dessous).

Ces matériaux ont également été caractérisés par spectroscopie Raman et par DRX, et les résultats sont donnés sur la Table 2. Un paramètre communément calculé pour caractériser le désordre dans les matériaux carbonés est le rapport entre les intensités de deux bandes Raman, la bande D (I_D) à $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ (reflétant les défauts structurels) et la bande G (I_G) à $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ (reflétant l'ordre structurel). Le FLG₀ possède le plus bas rapport I_D/I_G ce qui est cohérent avec un faible désordre structurel, alors que les CNT₀ et FM₀ montrent les rapports les plus hauts, et les CNF₀ une valeur intermédiaire. Ces résultats suggèrent que les distorsions structurelles, D, due aux défauts peuvent être classés comme suit ; $D(\text{FLG}_0) < D(\text{CNF}_0) < D(\text{CNT}_0) < D(\text{FM}_0)$. Il est également important de noter que les défauts induits par l'oxydation et donc l'introduction d'OFGs n'a pas d'impact significatif sur les spectres Raman.

Tableau 2 : Propriétés texturales, structurales et surfacique des 4 supports oxydés.

Supports	Propriétés texturales		Raman	DRX			ATG	XPS	
	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Vol. por. ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	I_D/I_G	d_{002} (nm)	$L_c(002)$ (nm)	$L_a(110)$ (nm)	(K)	C (%)	O (%)
FLG ₀	41	0,26	0,1	0,336	20,8	39,3	1168	95,8	4,2
CNT ₀	199	0,89	1,2	0,343	4,1	1,1	1139	93,6	6,4
CNF ₀	148	0,28	0,6	0,338	7,8	7,0	881	87,3	12,7
FM ₀	192	0,21	1,3	0,344	4,2	2,9	1091	84,1	15,9

La distance inter-feuillets (d_{002}) ainsi que la taille des cristallites ; L_c (empilement des plans graphitiques cohérents) et L_a (largeur de l'empilement) ont été déterminés par DRX (Table 2). Tous les matériaux possèdent une distance interfeuillelet d'environ 0.34 nm, qui est à légèrement plus élevée que la distance dans le graphite (0.335 nm). Cette distance apparait plus petite pour FLG₀ et les CNF₀. De plus, le FLG₀ possède les plus grandes cristallites, que ce soit en termes de L_a ou de L_c suivi par les CNF₀. Tous ces paramètres nous donnent le classement suivant sur la cristallinité de ces matériaux : FLG₀ > CNF₀ > CNT₀ \approx FM₀, ce qui est cohérent avec les valeurs obtenues en Raman (Figure 3).

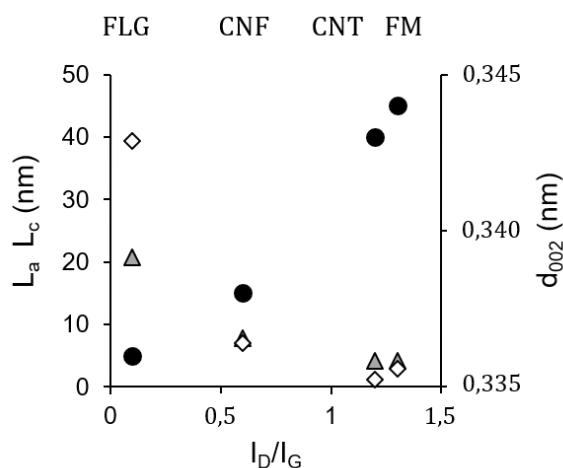


Figure 3 : Données Raman et DRX démontrant l'ordre structural des quatre supports carbonés oxydés (d_{002} , cercles noirs ; L_a , losanges blancs ; L_c , triangles gris).

La réactivité des différents matériaux envers l'oxydation à l'air a été sondée par analyse thermogravimétrique (ATG, Table 2). Les températures de décomposition en fonction de la température suivent l'ordre : FLG₀ > CNT₀ > FM₀ > CNF₀, montrant que les matériaux les plus réactifs sont ceux présentant le plus de bords. Comme le traitement à l'acide nitrique augmente significativement la concentration des OFGs, des analyses par XPS ont été faites afin de sonder la chimie de surface de ces supports carbonés. La teneur en oxygène de surface déterminée par XPS suit cet ordre : FLG₀ < CNT₀ < CNF₀ < FM₀ (Table 2). La teneur en oxygène et la cristallinité ne semblent pas être corrélées, mais celle-ci devrait l'être avec la surface prismatique (*vide infra*). Les spectres XPS ont été ajustés avec une fonction analytique comportant trois composantes (Figure 4 et Table 3).

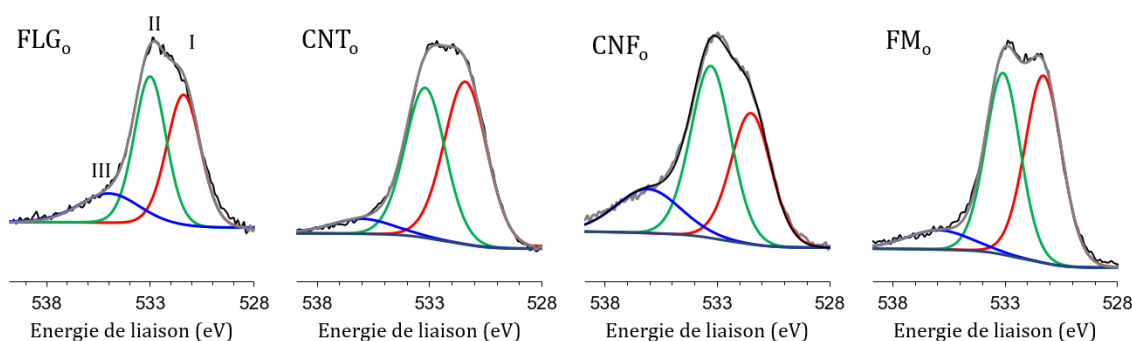


Figure 4 : Spectres XPS O1s haute résolution des 4 supports oxydés

Les trois composantes ont été assignés à différents groupes oxygénés ; groupes C=O (composante I, 531.3-531.5 eV, fonctions carbonyles, lactones, acides carboxyliques), groupes C-OH et/ou C-O-C (composante II, 533.1-533.3 eV, éthers et groupes hydroxyles liés à des aromatiques/aliphatiques), et l'eau/oxygène chimisorbés ou les groupes carboxyliques (composante III, 535.0-536.1 eV) [57]. Les rapports C=O/C-O varient de 0.8 à 1.2 selon l'échantillon.

Tableau 3 : Données XPS du pic O1s pour les 4 supports oxydés.

Supports	C/O	O 1s								
		BE (eV)			FWHM (eV)			At. %		
		C=O	C-O	H ₂ O	C=O	C-O	H ₂ O	C=O	C-O	H ₂ O
FLG₀	22,8	531,4	533,3	535,0	1,9	1,8	3,4	41	43	16
CNT₀	14,6	531,4	533,2	536,0	2,2	2,1	3,2	50	43	7
CNF₀	6,9	531,5	533,3	536,1	2,1	2,1	3,4	35	46	19
FM₀	5,3	531,3	533,1	536,0	1,9	1,8	3,4	48	44	9

Une étude de Sherwood indique que la région concernant la bande de valence est plus sensible aux changements à la surface qu'au cœur [58]. La séparation de la caractéristique principale du pic O 2s de celle du pic C 2s dans la bande de valence peut être utilisée pour déterminer la nature de ces groupes de surface [59]. Il a été déterminé que les groupes contenant des fonction C-OH produisent la plus basse séparation entre les pics O 2s et C 2s, alors que les groupes CO, -C-O-C- et COOH montrent des séparations plus importantes [60]. Les spectres de valence des 4 échantillons sont présentés à la Figure 5. Ces spectres montrent un pic intense à 18 eV lié au C 2s. Il y a également un pic à ~25eV, correspondant à l'orbitale O 2s. La séparation O 2s-C 2s pour le FM₀ est plus élevée (~11 eV) que pour les autres échantillons (~7 eV). Les séparations et l'analyse de la région O1s (avec des rapports similaires C=O/C-O pour FM₀ et CNF₀) indiquent que le FM₀ contient plus de OFGs -C-O-C- que CNF₀.

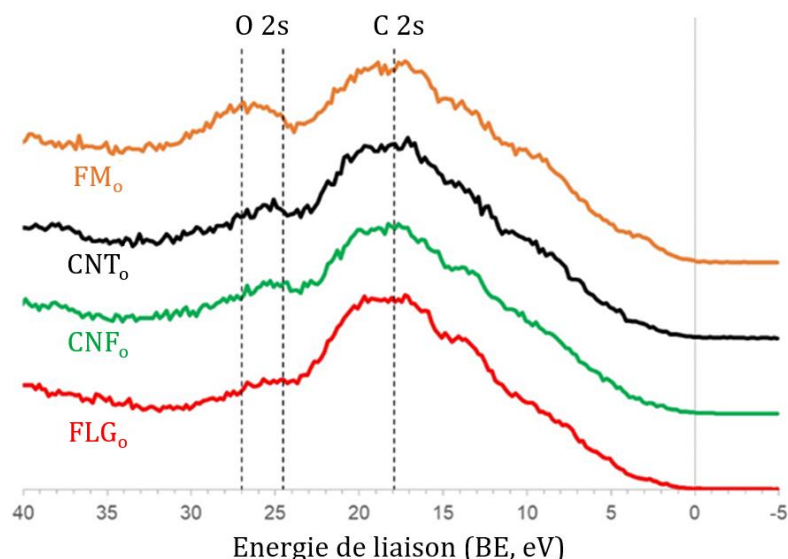


Figure 5 : Spectre des bandes de valence XPS des 4 supports oxydés.

Des calculs DFT dérivés d'adsorption de N₂ ont été utilisés pour déterminer l'hétérogénéité de surface, cette méthode se base sur les différences de potentiels d'adsorption de l'azote selon sur quels types de surface il s'adsorbe. Une distribution représentative est représentée Annexe 3. L'étendue absolue et relative des surfaces des plans non basaux et des plans basaux a été quantifiée (Tableau 4).

Tableau 4 : Valeurs absolue et relative des surfaces prismatiques (arêtes), basales et de défauts des quatre supports oxydés.

Support	Aire des surfaces (DFT) (m ² .g ⁻¹)				Aire des surfaces (DFT) (%)			
	Total	Prism.	Basale	Défect.	Total	Prism.	Basale	Défect.
FLG ₀	46,6	15,5	22,5	8,6	100	33,3	48,3	18,4
CNT ₀	206,2	83,3	75,4	50,5	100	40,4	35,1	24,5
CNF ₀	175,6	129,8	26,1	19,9	100	73,8	14,8	11,4
FM ₀	274,2	274,2	0	0	100	100	0	0

Parmi tous les supports, le FM₀ ne montre aucune surface basale. L'ordre donné précédemment concernant les aires non basales (FM₀ > CNF₀ > CNT₀ > FLG₀) est cohérent avec les teneurs en oxygène de surface déterminées par XPS (Figure 6) et confirme une réactivité chimique plus élevée pour les surfaces prismatiques. Les CNT₀ et FLG₀ montrent un degré plus élevé de défauts de surface que les deux autres matériaux, ce qui pourrait être la conséquence d'une génération de lacunes plus élevée sur la surface des CNT₀ et FLG₀ pendant le traitement oxydant [56].

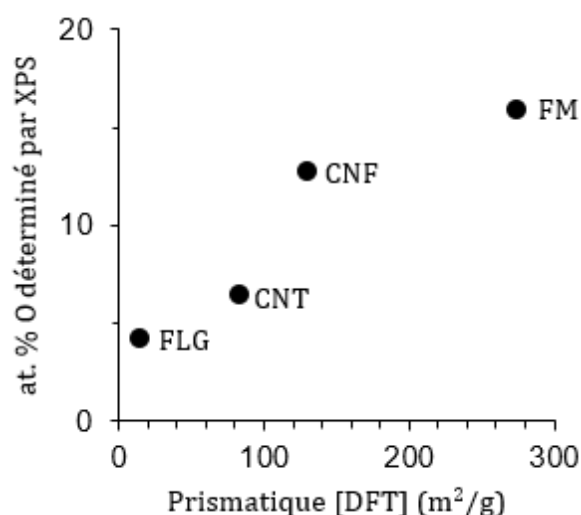


Figure 6 : Corrélation entre la concentration en oxygène de surface des 4 supports déterminé par XPS et leur surface prismatique déterminé par DFT dérivé d'adsorption de N₂.

Les caractérisations des supports oxydés révèlent plusieurs points importants pour la stabilisation d'atomes métalliques isolés. Premièrement, les surfaces de ces matériaux calculées par DFT sont différentes, le FLG₀ présentant la surface la plus basse. Deuxièmement, la surface prismatique, qui est la plus réactive, varie également selon les supports. Enfin, le nombre d'OFGs varie de la même manière que la surface prismatique des supports. Ces caractéristiques des supports sont reportées dans le Tableau 1.

II.2 Synthèse et caractérisation des catalyseurs supportés à base de rhodium

II.2.1 Synthèse des catalyseurs au rhodium

Afin de comprendre la nature des sites actifs au niveau atomique, des techniques telles que l'ICP, l'AC STEM-HAADF, la TPD, l'XPS et le XAS assisté par DFT ont été utilisées. Quatre catalyseurs supportés à base de rhodium avec une charge nominale de 1% massique ont été préparés sur les supports oxydés. Pour produire des catalyseurs au rhodium présentant uniquement des atomes isolés (Rh_{SA}), un procédé thermo-chimique a été utilisé pour générer des lacunes sur les supports carbonés en supprimant de manière sélective les groupements carboxyliques [61]. Ces supports défectueux sont ensuite utilisés pour déposer 1% de rhodium à partir du complexe rhodium(III) tris(allyl) (Rh(allyl)₃ (allyl = η³-C₃H₅)) par imprégnation dans du pentane sous atmosphère inerte. Les catalyseurs finaux sont obtenus après une réduction à basse température sous dihydrogène (Figure 7).

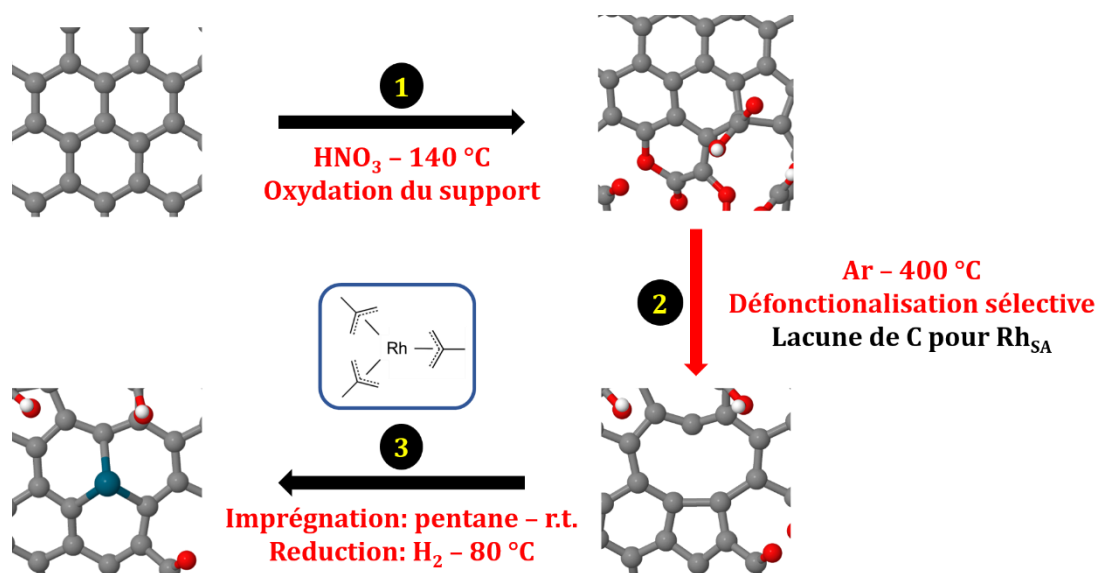


Figure 7 : Schéma représentatif de la procédure pour stabiliser les atomes isolés de rhodium sur les supports carbonés

II.2.2 Caractérisations des catalyseurs de rhodium supportés

La charge réelle des catalyseurs, qui est différente selon le support, a été déterminée par ICP-OES (Table 5). De bonnes corrélations ont été déterminées entre la charge réelle en Rh et les valeurs de surface prismatiques déterminés par calculs DFT utilisant l'adsorption de N₂ ou les pourcentages d'oxygène de surface déterminés par XPS (Figure 8).

Tableau 5 : Résultats ICP, XPS et STEM pour les 4 catalyseurs au rhodium.

Echantillon	Rh (%) ^[a]	Rh _{surf.} (at %) ^[b]	Taille Rh _{NP} (nm)	Rh _{SA} /Rh _{NP}	Rh _{SA} /Rh _{total}	
					STEM	XPS
Rh/FLG	0,13	0,8	0,7 +/- 0,2	9	0,31	0,62
Rh/CNT	0,6	0,4	0,5 +/- 0,2	23	0,75	1
Rh/CNF	0,8	0,3	non détectées	-	~1	1
Rh/FM	1	0,3	non détectées	-	~1	1

[a] à partir des analyses ICP. [b] à partir des analyses XPS.

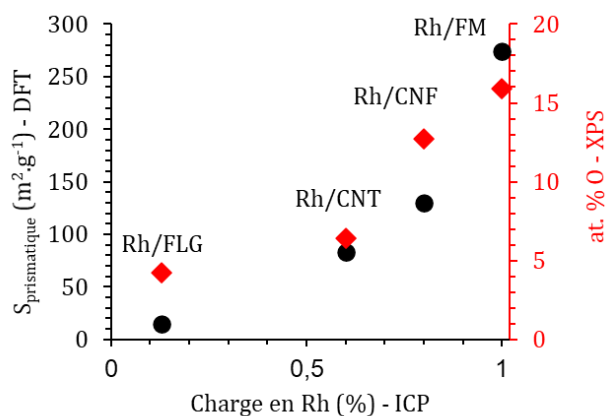


Figure 8 : Corrélations entre la charge en rhodium obtenue par ICP et les valeurs de surface prismatiques obtenue par DFT dérivé d'adsorption de N₂ et de la concentration d'oxygène obtenue par XPS.

Des micrographes de microscopie à basse et haute résolution sont présentés Figure 9. Des Rh_{SA} sont vus sur tous les échantillons. Cependant, on peut également déceler la présence de nanoparticules (NPs) de Rh (Rh_{NP}) sur l'échantillon Rh/FLG et dans une moindre mesure sur Rh/CNT (Figure 10). La distribution des tailles des particules sur ces deux échantillons est montrée sur la Figure 11.

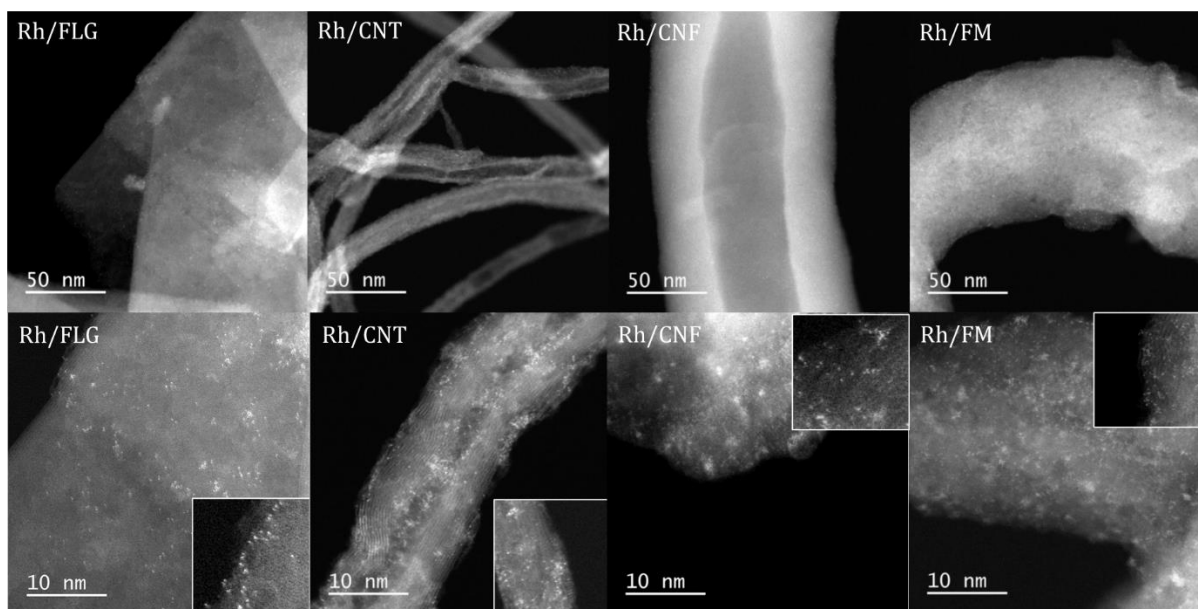


Figure 9 : Micrographes AC HAADF-STEM des 4 catalyseurs de rhodium supportés (échelle = 50 nm en haut, 10 nm en bas)

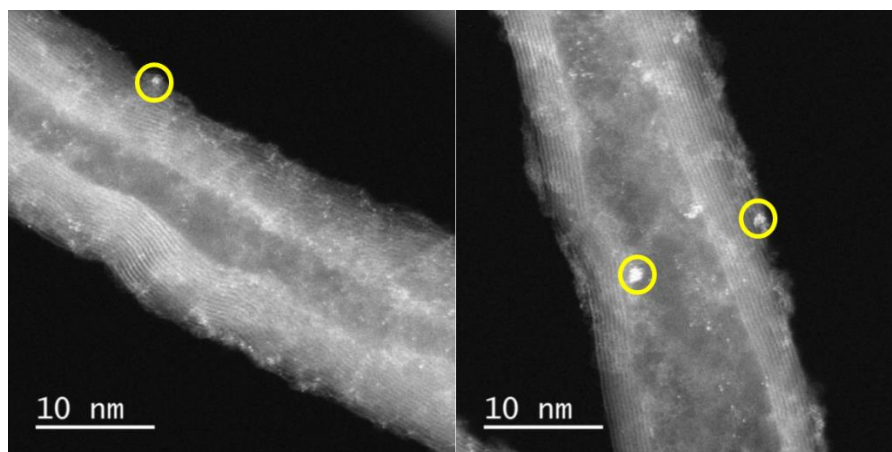


Figure 10 : Micrographes AC HAADF-STEM du catalyseur Rh/CNT, les cercles jaunes mettent en évidence des nanoparticules de rhodium (échelle = 10nm)

La taille moyenne diminue de 0,7 nm pour Rh/FLG à 0,5 nm pour Rh/CNT (Table 5). La diminution de taille est attribuée à des valeurs supérieures de surface prismatique et d'OFGs pour les CNTs, ce qui contribuerait à une dispersion plus élevée du métal sur le support. Le rapport en nombres de Rh_{SA}/Rh_{NP} a été mesuré et calculé d'après l'imagerie STEM-HAADF d'au moins 1000 éléments, ce rapport est de 9 et 23 pour Rh/FLG et

Rh/CNT respectivement. Cela correspond à un pourcentage atomique d'atomes isolés (Rh_{SA}) de Rh comparé au Rh total ($Rh_{SA} + Rh_{NP}$) de 31% pour Rh/FLG et 75% pour Rh/CNT (déterminés par STEM-HAADF, Table 5) [62]. En ce qui concerne les deux autres échantillons, bien que la présence de petites particules ne puisse être exclue (particulièrement pour Rh/CNF, Figure 12), les analyses STEM ne permettent pas de les identifier sans ambiguïté parce que ces deux échantillons sont plus épais et que la densité d'atomes isolés de Rh y est élevée.

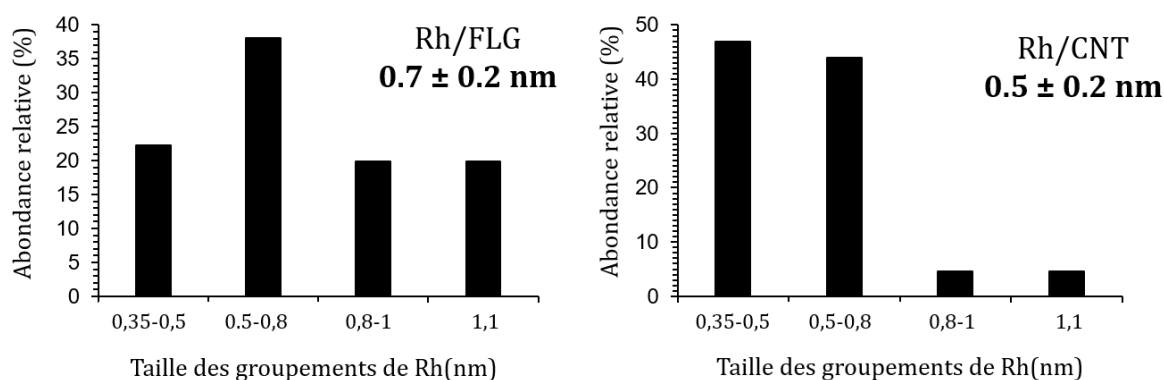


Figure 11 : Distribution de taille des particules pour les catalyseurs Rh/FLG et Rh/CNT.

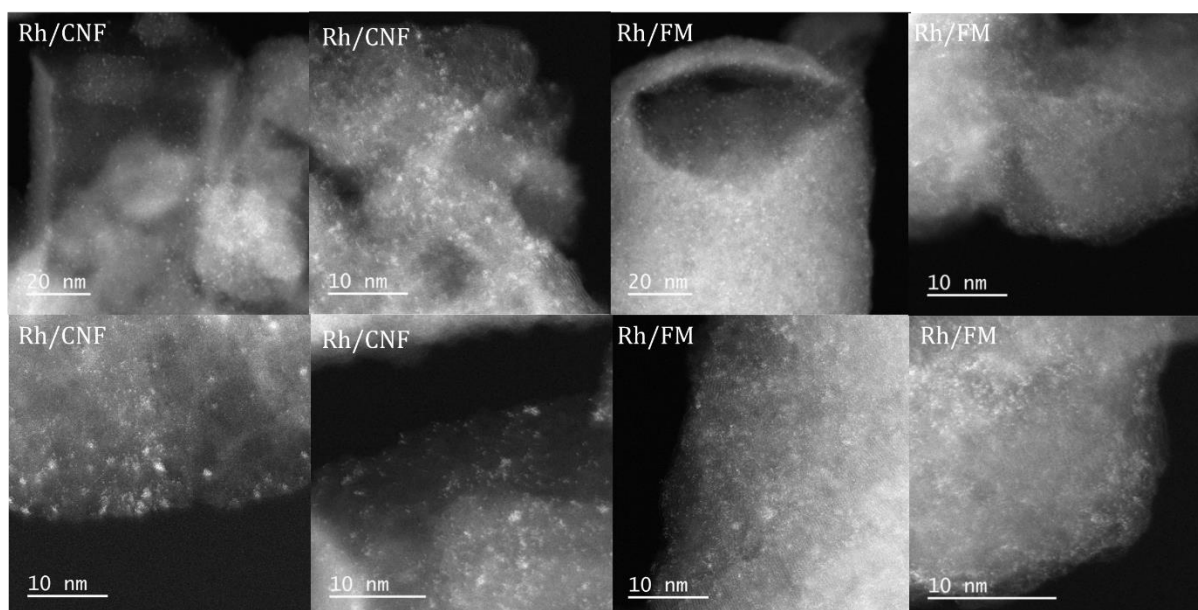


Figure 12 : Micrographes AC HAADF-STEM des catalyseurs Rh/CNF et Rh/FM (échelle = 10nm)

Des analyses XPS ont été réalisées sur les quatre échantillons avec introduction des échantillons depuis une boîte à gants sous argon, permettant d'exclure toute oxydation par l'air. La Figure 13 montre la déconvolution des spectres O 1s pour les quatre catalyseurs (voir Table 6 pour les valeurs de déconvolution). Pour tous les catalyseurs, le pic O 1s est composé de 2 contributions à approximativement 531.5 eV et 533.0 eV, qui sont respectivement assignées aux liaisons C=O et C-O.

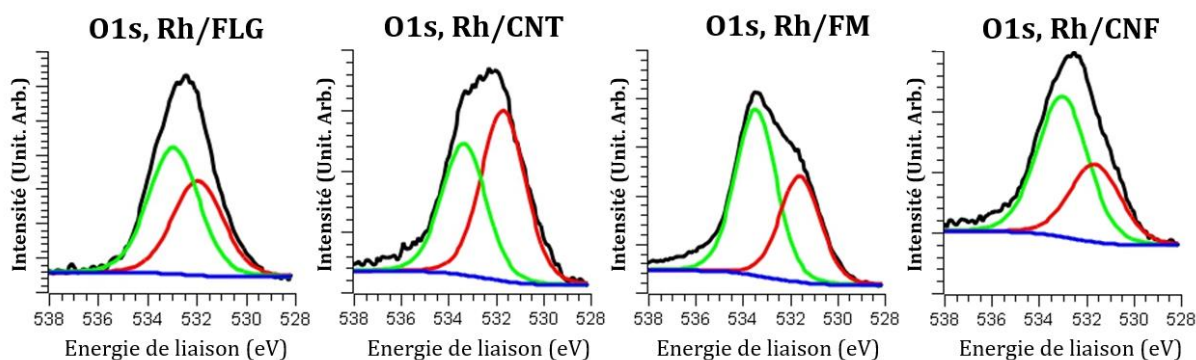


Figure 13 : Spectres XPS O1s haute résolution des 4 catalyseurs au rhodium.

Aucun signe de liaisons Rh-O n'est observée (~530 eV), ce qui reste cohérent avec la faible quantité de Rh déposée. De plus, aucune eau adsorbée ou groupes carboxylique ne sont observé du fait du traitement thermochimique utilisé lors de la préparation des catalyseurs. Les rapports C/O sont plus élevés que sur les supports seuls. Le rapport C=O/C-O est plus élevé pour Rh/CNT (1.3) que pour les autres échantillons (0,5-0,75).

Tableau 6 : Données XPS pour le pic O1s des 4 catalyseurs

Echantillon	C/O	O 1s						
		BE (eV)		FWHM (eV)		At. %		C=O/C-O
		C=O	C-O	C=O	C-O	C=O	C-O	
Rh/FLG	27,2	531,9	532,9	2,4	2,4	43	57	0,75
Rh/CNT	28,1	531,7	533,3	2,2	2,2	44	56	0,78
Rh/CNF	17,3	531,7	533,0	2,5	2,5	36	64	0,67
Rh/FM	12,2	531,6	533,4	2,1	2,1	39	61	0,64

Les spectres de bande de valence des 4 catalyseurs sont présenté Figure 14a. Comme pour les supports seuls, la séparation des bandes O_{2s} et C_{2s} pour Rh/FM est significativement plus élevée (10,2 eV) que pour les 3 autres échantillons (7,6 eV).

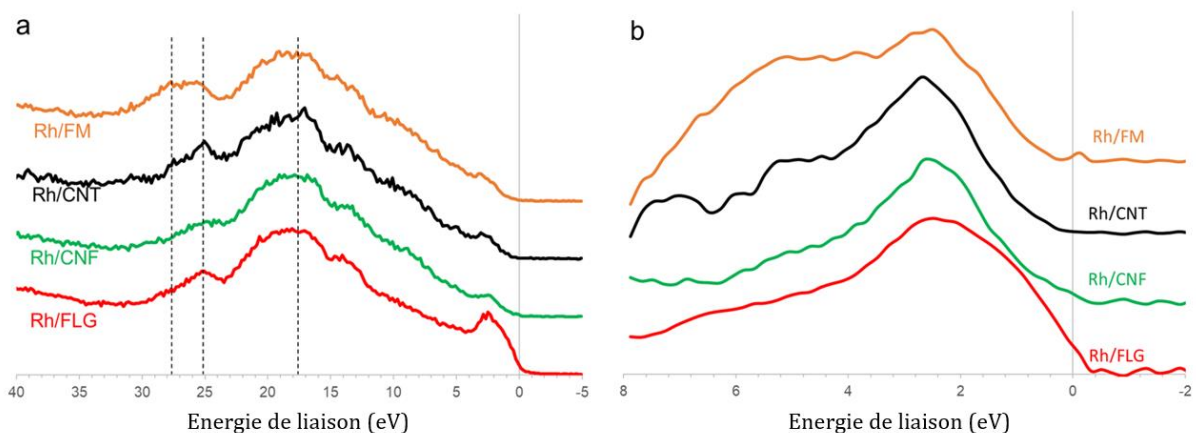


Figure 14 : Spectre de bande de valence pour les 4 catalyseurs ; a) avant; et b) après la soustraction de la contribution du support carbonés.

La Figure 15 montre la déconvolution des spectres Rh 3d à haute résolution pour les 4 échantillons (les résultats de déconvolution sont donnés Table 7). Le spectre de Rh/FLG contient 2 pics larges correspondant aux états $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ du couplage spin-orbite (déconvolué en utilisant 2 doublets). Les pics à 307,4eV et 312,1eV et la différence en énergie de liaison de 4,7eV correspond au Rh métallique dans des Rh_{NP} sur le FLG, ($Rh\ 3d_{5/2} = 302,7\text{eV}$ pour des Rh_{NP} de 1,3-3,9 nm) [63,64]. Le léger décalage vers les hautes énergies de liaison sur Rh/FLG peut être associé au transfert de charge des clusters de Rh vers le support, comme déjà observé pour des clusters de Rh déposés sur des CNTs [65], et comme modélisé pour des clusters de Rh déposés sur du graphène oxydé [66]. Les pics à 309,2eV et 315,5eV sont assignés à des espèces de Rh oxydés. Ces pics doivent correspondre aux Rh_{SA} qui démontrent une forte interaction avec le support (interactions électroniques entre l'orbitale la plus éloigné du Rh et celle des C/O du support), avec des transferts d'électrons du métal au support.

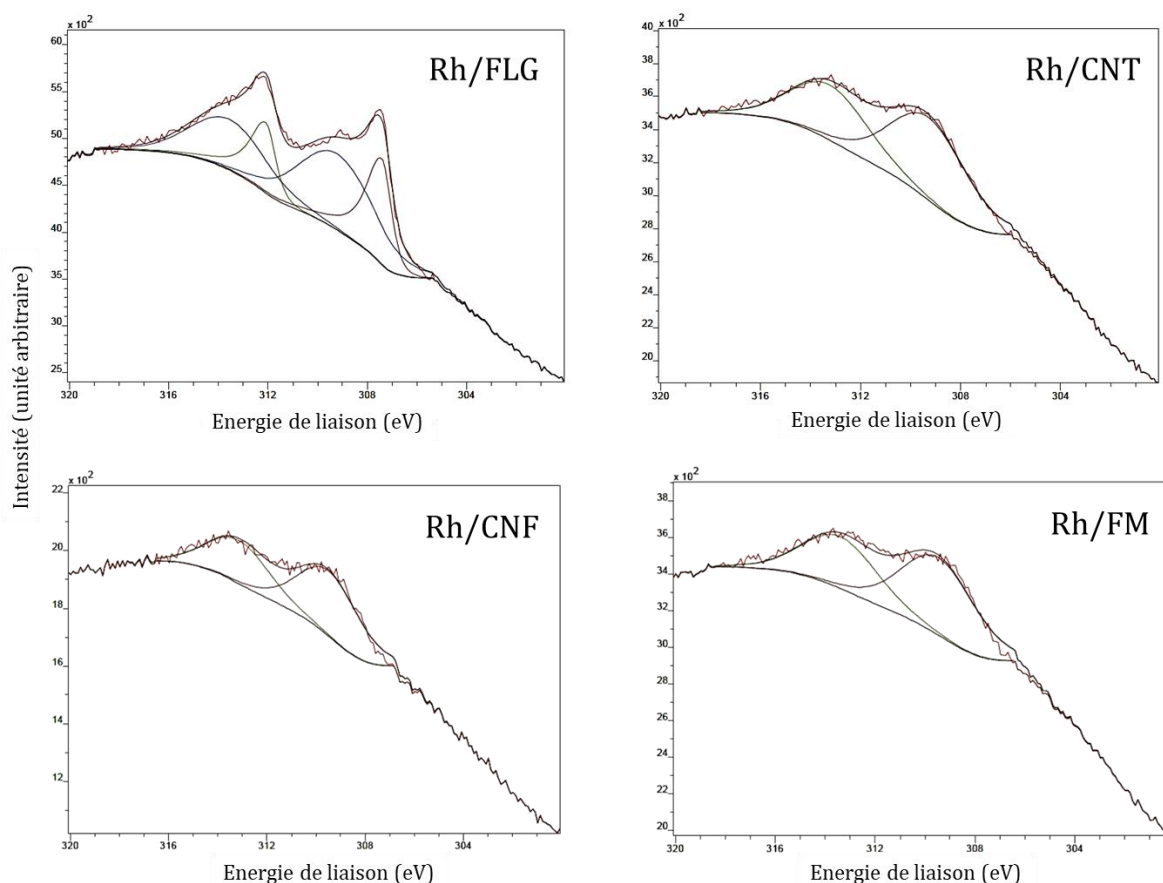


Figure 15 : Spectres XPS Rh 3d haute résolution des 4 catalyseurs au rhodium.

Il est notable que l'état d'oxydation du Rh pour Rh/FLG (BE = 309,2eV) est proche de celle de Rh_2O_3 (+3), pour lequel le pic $3d_{5/2}$ est situé autour de 308,4-309,5eV [67-70]. Le taux atomique de Rh_{SA} détecté par cette analyse XPS est de 62,5%, ce qui est une valeur supérieure à celle trouvée par STEM-HAADF (Table 5). Pour les 3 autres échantillons, les analyses XPS sur le Rh ne révèlent aucune trace de Rh métallique, mais seulement des espèces oxydées avec des énergies de liaisons proches de celles observées pour Rh/FLG.

Puisque le STEM n'a pas ou peu détecté de clusters de Rh sur ces échantillons, cela donne une preuve supplémentaire que les pics obtenus à 309,2-309,5 sont dûs aux atomes isolés.

Tableau 7 : Résultat de déconvolution des spectres XPS Rh3d.

Cata.	Rh 3d				O 1s	C 1s	
	BE (eV)	FWHM (eV)	At. %	At. %	At. %		
Rh/FLG	307,4-312,1	309,2-313,5	0,9-0,9	3,6-3,6	0,8 (0,3 + 0,5)	3,5	95,1
Rh/CNT	-	309,3-313,2	-	3,6-3,6	0,4	3,4	95,5
Rh/CNF	-	309,5-313,2	-	3,0-3,0	0,3	5,5	94,9
Rh/FM	-	309,5-313,4	-	3,5-3,5	0,3	7,5	91,8

L'énergie du pic 3d_{5/2} est légèrement supérieure dans les cas des échantillons Rh/FM et Rh/CNF, ces matériaux étant ceux présentant les plus hautes surfaces prismatiques. Il est donc possible de proposer que l'interaction des Rh_{SA} avec les surfaces prismatiques des FM et CNFs diffère de l'interaction avec les surfaces basales défectueuses des CNTs et FLG. L'interaction plus forte de particules nanométriques et d'atomes isolés de platine sur des CNFs comparé à celle sur des CNTs a déjà été rapportée [45,71]. Il est notable que la concentration en Rh à la surface déterminé par XPS sur les 4 catalyseurs suit une tendance inverse comparé à celle donnée par ICP (Table 5, Figure 16).

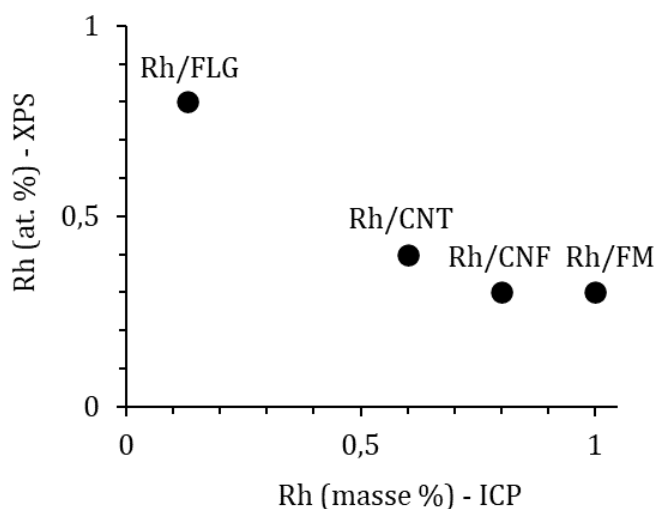


Figure 16 : Corrélation entre la charge en rhodium déterminé par ICP et la concentration de rhodium en surface donné par XPS

Cela peut être relié à la localisation des Rh_{SA}, qui seraient majoritairement stabilisés sur les surfaces défectueuses/basales du FLG et sur les surfaces prismatiques du FM. De plus, il est remarqué qu'une haute concentration en surface prismatique favorise des chargements en Rh importants (Figure 17a), et que des surface basale/défectueuse élevées favorisent une grande concentration de Rh en surface (Figure 17b).

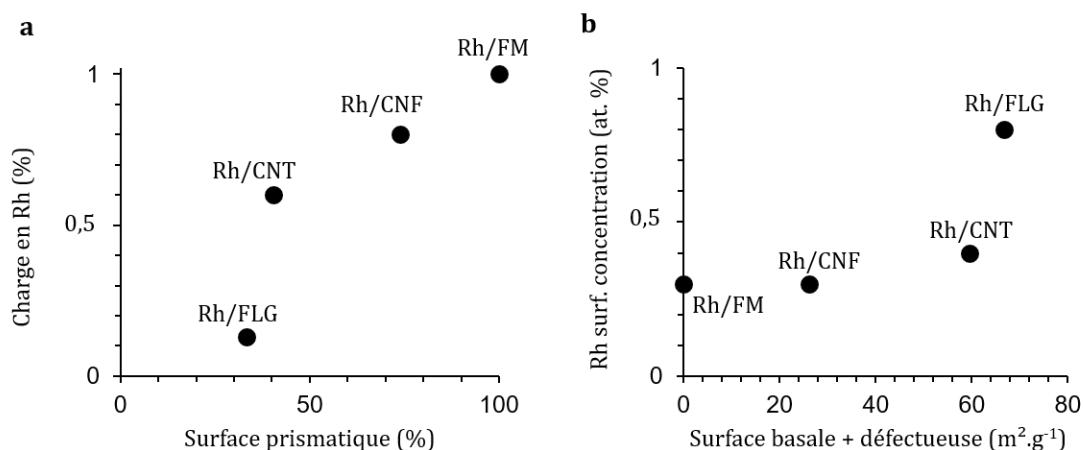


Figure 17 : (a) Corrélation entre la charge en Rh déterminé par ICP et la surface prismatique des 4 catalyseurs déterminée par DFT dérivé d'adsorption de N_2 . (b) Corrélation entre la concentration en Rh de surface déterminée par XPS et la surface basale +défectueuse déterminée par DFT dérivé d'adsorption de N_2 pour les 4 catalyseurs.

La faible concentration en Rh de surface mesurée par XPS pour les CNFs et le FM pourrait être liée à l'existence de Rh_{SA} positionnés à une distance très éloignée des plans de bord et interagissant uniquement avec les atomes de carbone des plans basaux dans une structure de type sandwich (Rh_{SA} intercalés) [45,72,73], comme dans les catalyseurs de type Graphimet [32,74]. Il a été prédit que l'intercalation de Rh_{SA} entre les couches de graphène était thermodynamiquement favorable en raison du petit rayon ionique effectif de Shannon du Rh [75]. Différents mécanismes d'intercalation ont été proposés pour les atomes métalliques, impliquant des lacunes de carbone [76] ou des arêtes [77]. Nous avons effectué des calculs DFT pour confirmer cette hypothèse, mais les résultats obtenus (Figure 18) ne soutiennent pas une telle configuration et ne sont pas en accord avec les données XAS expérimentales (*vide infra*).

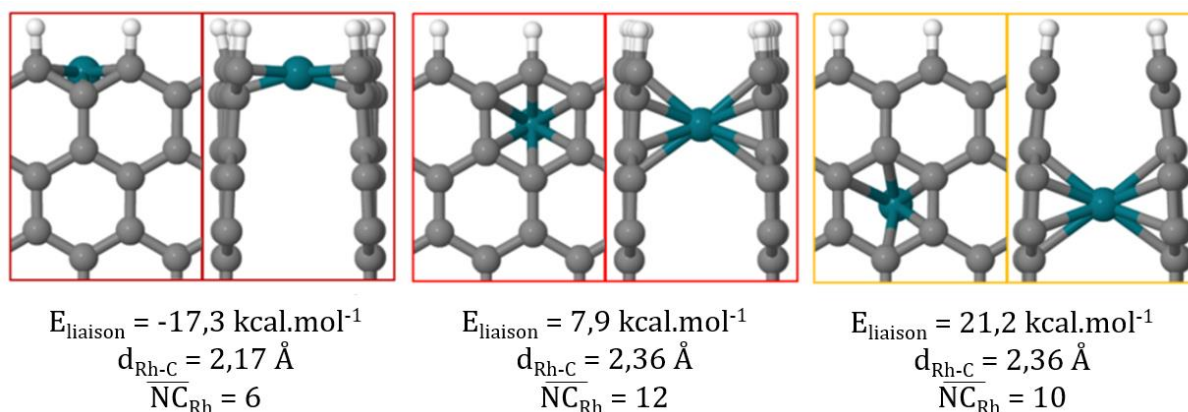


Figure 18 : Vue du dessus (à gauche) et de côté (à droite) des catalyseurs au rhodium modélisés basé sur les surfaces prismatiques (type FM).

Une autre explication de l'agglomération du Rh en surface du FLG est que, pour ce support, le confinement du métal dans les pores n'est pas possible, alors que le confinement dans

des CNFs ou des CNTs a été rapporté [78,79] La Figure 14b présente l'évolution de la bande de valence du Rh, attribuée à la présence d'états t_{2g} remplis du Rh 4d [80], pour les quatre échantillons (après soustraction de la contribution du support). Le déplacement du centroïde de la bande de valence Rh 4d vers une BE élevée, observé pour les échantillons Rh/CNF et Rh/FM par rapport aux échantillons Rh/CNT et Rh/FLG peut être attribué à un pourcentage atomique plus élevé de Rh_{SA} dans ces échantillons ou à la présence de petits clusters de Rh en forte interaction avec le support [81,82]. Dans la série de catalyseurs, le centre de la bande d du Rh a été trouvé à $3,4 \pm 0,2$ eV pour Rh/FLG, $3,3 \pm 0,2$ eV pour Rh/CNT, $3,6 \pm 0,2$ eV pour Rh/CNF et $3,6 \pm 0,2$ eV pour Rh/FM. Ces valeurs peuvent être corrélées à la quantité d'OFGs sur le support (Figure 19). La corrélation entre la position du centre de la bande d et la teneur en oxygène du support peut être expliquée par les changements dans les propriétés électroniques du support. La diminution de la fonction de travail (Φ) des supports carbonés avec la diminution des OFGs a été discutée dans la littérature [83,84]. Pour la présente étude, la diminution des OFGs dans le FLG et les CNT abaisserait progressivement le Φ de la couche graphénique, augmentant ainsi la différence entre le Φ du Rh et celui du support.

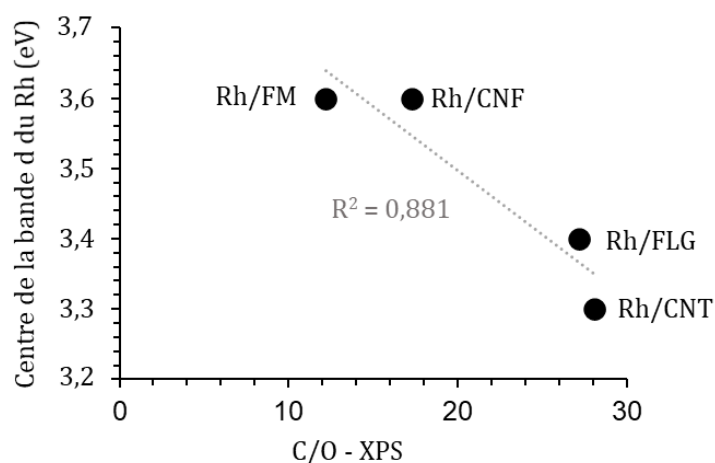


Figure 19 : Corrélation entre le centre de la bande d du Rh et le rapport atomique de C/O déterminé par XPS.

Il a été proposé que les profils TPD-MS des catalyseurs métalliques supportés sur carbone peuvent fournir des informations précieuses sur l'influence des OFGs sur le greffage métallique [22]. Ainsi, il a été montré dans le cas de catalyseurs au Ru et au Pd, que le dépôt de métal induit la formation de nouveaux groupes oxygénés libérant du CO_2 , dont la décomposition entraîne la présence de pics étroits et intenses (signe d'une décomposition catalytique) [22,85]. Les spectres TPD des quatre échantillons exposés à l'air sont présentés Figure 20. Aucune signature d'une décomposition de ligands acétate à la surface du Rh catalysée par ce dernier n'est observée. La quantité de CO émise par les catalyseurs ($Rh/FM > Rh/CNF \sim Rh/CNT > Rh/FLG$) est significativement plus importante que celles de CO_2 et de H_2 .

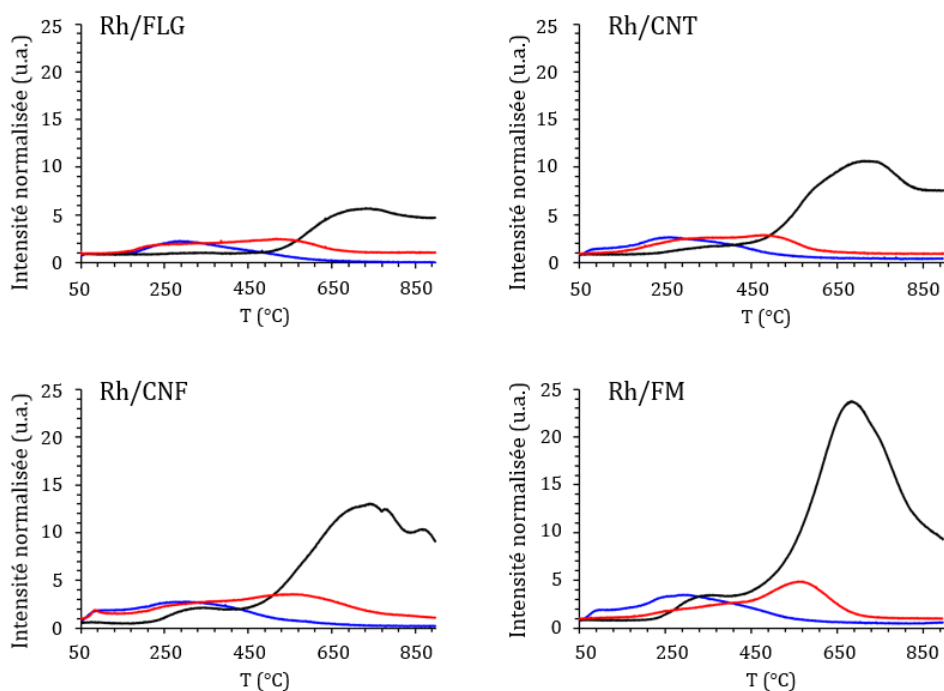


Figure 20 : Spectres TDP-MS des 4 échantillons. En noir le profil CO, rouge celui du CO₂ et bleu l'eau.

Nous avons vérifié dans le cas du catalyseur Rh/FM que cette quantité de CO émise est significativement supérieure à celle du support seul (Figure 21). Ce phénomène peut s'expliquer si l'on suppose qu'une reconstruction de la surface s'opère lors de l'exposition du catalyseur à l'air, qui devrait impliquer les espèces de rhodium, les atomes de carbone de surface et l'oxygène atmosphérique [22].

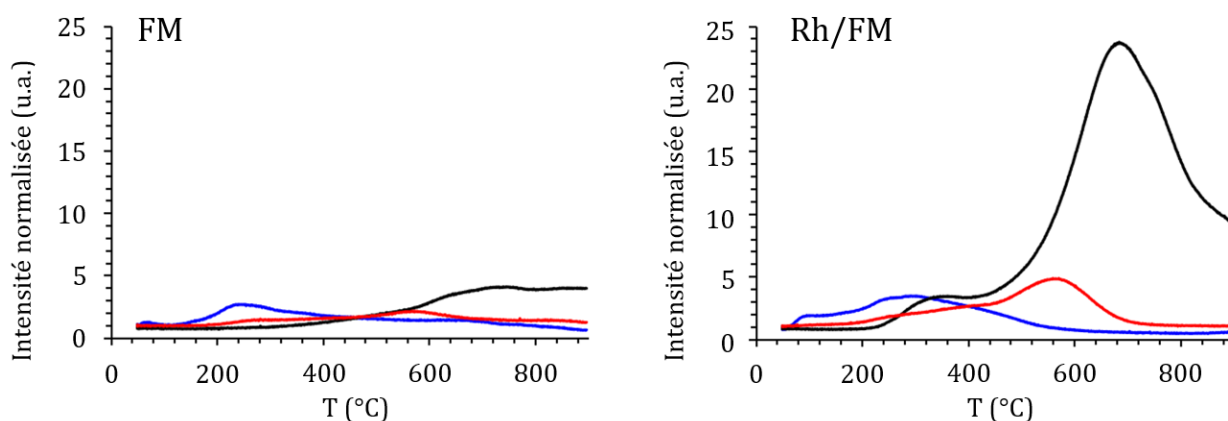


Figure 21 : Spectres TPD-MS du support FM et du catalyseur Rh/FM. en noir le profil CO, en rouge celui du CO₂ et en bleu l'eau.

II.2.3 Etude XAS des 4 catalyseurs de rhodium supportés

Pour valider la dispersion atomique des atomes de rhodium dans les catalyseurs et sonder la coordination des Rh_{SA}, une analyse par XAS a été réalisée à l'aide de modèles structuraux établis par DFT [86]. Il convient de noter que les faibles chargements métalliques des SACs et la forte influence du support rendent l'analyse des données XAS plus difficile que dans le cas de matériaux massifs [8,86–89]. La Figure 22 montre les

spectres normalisés de la structure d'absorption des rayons X près du bord (XANES) obtenus au bord K du Rh pour les quatre échantillons. Les spectres XANES d'une feuille métallique de Rh et de l'oxyde de rhodium Rh_2O_3 sont également présentés dans la gamme d'énergie comprise entre 23220 et 23260 eV. Les spectres XANES des quatre échantillons sont différents de ceux de la feuille de Rh et de l'oxyde de rhodium, où les atomes de Rh ne sont pas oxydés et ont un état d'oxydation formel de +3, respectivement. Une étude des données expérimentales montre que les spectres XANES de l'échantillon Rh/FLG et du Rh métal sont très similaires, ce qui indique que les atomes de Rh dans Rh/FLG sont dans un état métallique. Les atomes de Rh des trois autres catalyseurs semblent partiellement oxydés, mais pas autant que les atomes de Rh $3+$ du Rh_2O_3 .

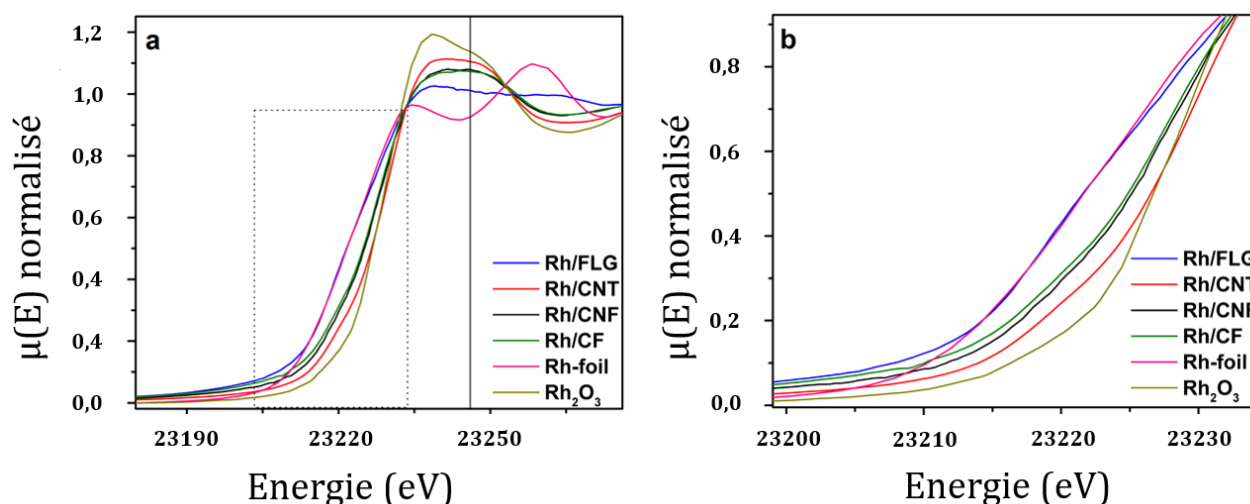


Figure 22 : (a) Spectres XANES du rhodium pour les 4 catalyseurs supporté de rhodium. (b) Région du spectre XANES choisi pour une meilleure compréhension des pré-front. Tous les échantillons démontre un pré-front différent du rhodium métallique et de son oxyde.

L'environnement de coordination local des atomes de Rh a également été étudié par un ajustement non linéaire par moindres carrés des spectres EXAFS pondérés par k^2 dans l'espace réel [90]. Les spectres sont présentés Figure 23 et Figure 24. Une description détaillée des expériences EXAFS et du traitement des données peut être trouvée dans les références [87,91,92]. Sur la base des images STEM-HAADF des quatre échantillons (Figure 9), on peut s'attendre à ce que les atomes de Rh sur FM et CNFs soient coordonnés par des atomes du support carbone seul (aucun cluster de Rh n'est visible dans les images respectives) alors que les atomes de Rh sur les CNTs et le FLG devraient avoir des voisins carbone et Rh (des cluster de Rh sont visibles dans les images respectives). La Figure 24 montre que, sur les quatre échantillons, les spectres EXAFS des atomes de Rh dans le FLG et les CNTs présentent deux pics qui, sur la base d'une comparaison avec les spectres EXAFS du Rh métal et du Rh_2O_3 (Figure 23), peuvent être attribués sans ambiguïté aux corrélations Rh-C (ou Rh-O) et Rh-Rh de proche voisinage. Ces résultats sont cohérents avec les images STEM-HAADF. Notamment, le pic Rh-Rh dans les données EXAFS pour le Rh/FLG semble plus intense que le pic Rh-C/O, ce qui indique la présence de clusters de Rh. Le pic Rh-Rh dans les données EXAFS pour Rh/CNT semble moins intense que le pic

Rh-C/O, ce qui indique que les clusters de Rh sont ici plus petits en taille/nombre par rapport à ceux de l'échantillon Rh/FLG. D'autre part, les spectres EXAFS pour Rh/CNF et Rh/FM ne présentent pas de pic Rh-Rh, ce qui indique que ces deux échantillons contiennent uniquement des Rh_{SA}.

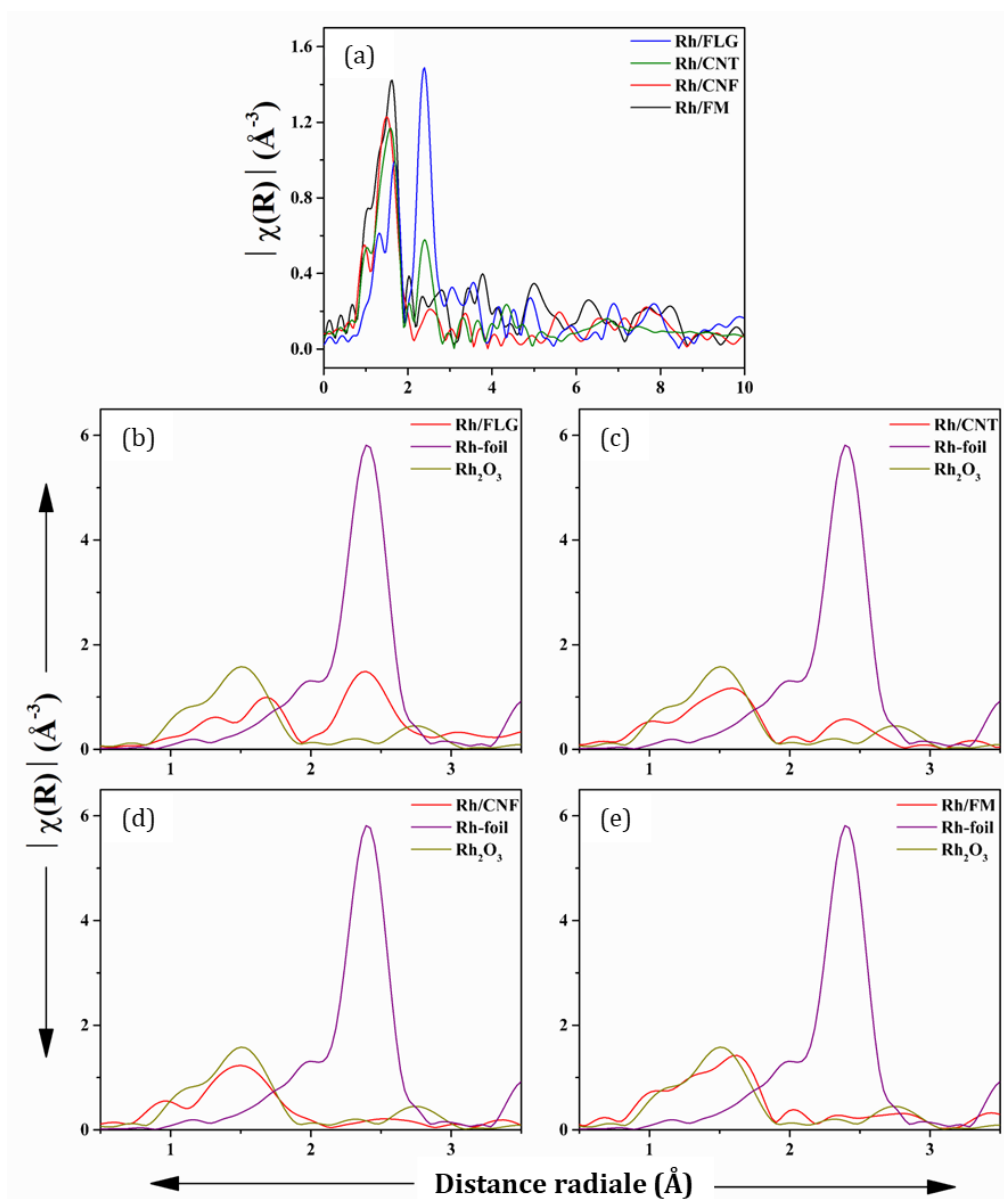


Figure 23 : (a) Transformées de Fourier des données expérimentales du seuil K du Rh pour le Rh déposé sur différents supports, et tracés comparatifs des spectres EXAFS expérimentaux normalisés de : (b) Rh/FLG, (c) Rh/CNT, (d) Rh/CNF, et (e) Rh/FLG avec les données expérimentales du rhodium métallique et Rh₂O₃, qui sont considérés comme des matériaux de référence.

Les modèles générés par DFT (voir ci-dessous) ont fourni des valeurs initiales pour les distances de liaison Rh-C et Rh-Rh et les nombres de coordination dans l'ajustement des spectres EXAFS expérimentaux. Les ajustements sont présentés Figures 24a-d. Les distances de liaison et les nombres de coordination obtenus sont résumés dans le Tableau 8.

Pour rationaliser la structure de coordination du support et des différentes espèces de Rh, des simulations DFT ont été réalisées. Pour la conception du support présentant une plus grande proportion de plans basaux, comme dans les CNTs et le FLG, un graphène rhomboédrique à trois couches (TLG) avec l'ordre d'empilement ABC a été considéré. Les défauts Stone-Wales (SW) [93], les lacunes simples et multiples (SV et MV) [94] et/ou les atomes d'oxygène substitutifs ont également été introduits en tant que défauts prédits expérimentalement (Figure 25).

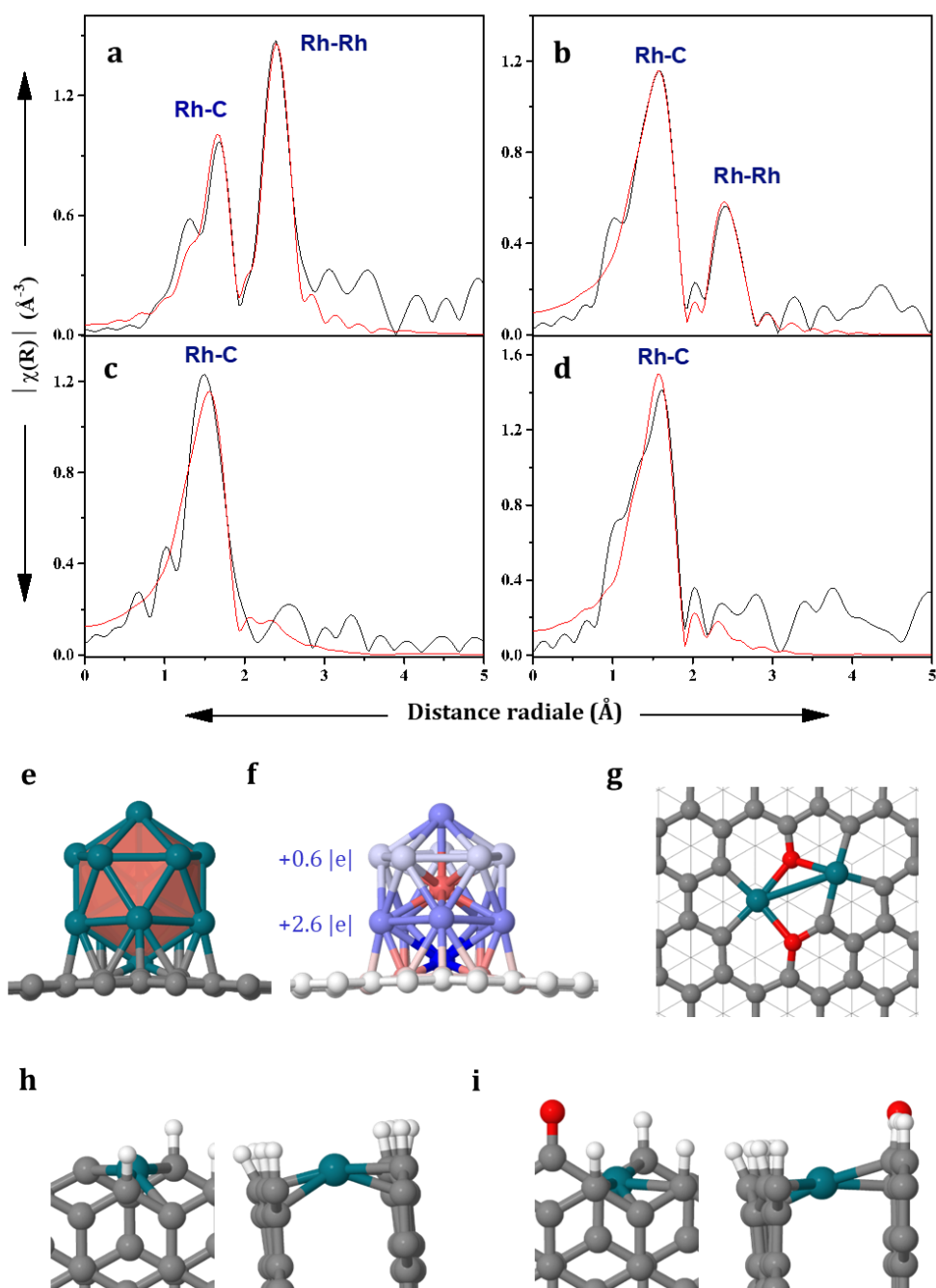


Figure 24 : Traitement EXAFS et modèles DFT réalistes pour (a, e,f) Rh/FLG, (b,g) Rh/CNT, (c, h) Rh/CNF, et (d, i) Rh/FM. Les résultats EXAFS expérimentaux et traités sont montrés en noir et rouge respectivement.

Tableau 8 : Paramètres structuraux (distances, R en Angström et coordination moyenne CN) d'après le traitement EXAFS.

Echantillon	1 ^{ere} enveloppe (Rh-C)			2 ^{eme} enveloppe (Rh-Rh)		
	R_{exp}	R_{calc}	\overline{CN}	R_{exp}	R_{calc}	\overline{CN}
Rh/FLG	1,984	2,091	1,62(0.61)	2,689	2,687	2,52(0,74)
Rh/CNT	1,905	2,072	4,19(0.35)	2,715	2,715	0,69(0,15)
Rh/CNF	2,023	2,083	5,33(1.50)	-	-	-
Rh/FM	2,062	2,069	4,74(0.85)	-	-	-

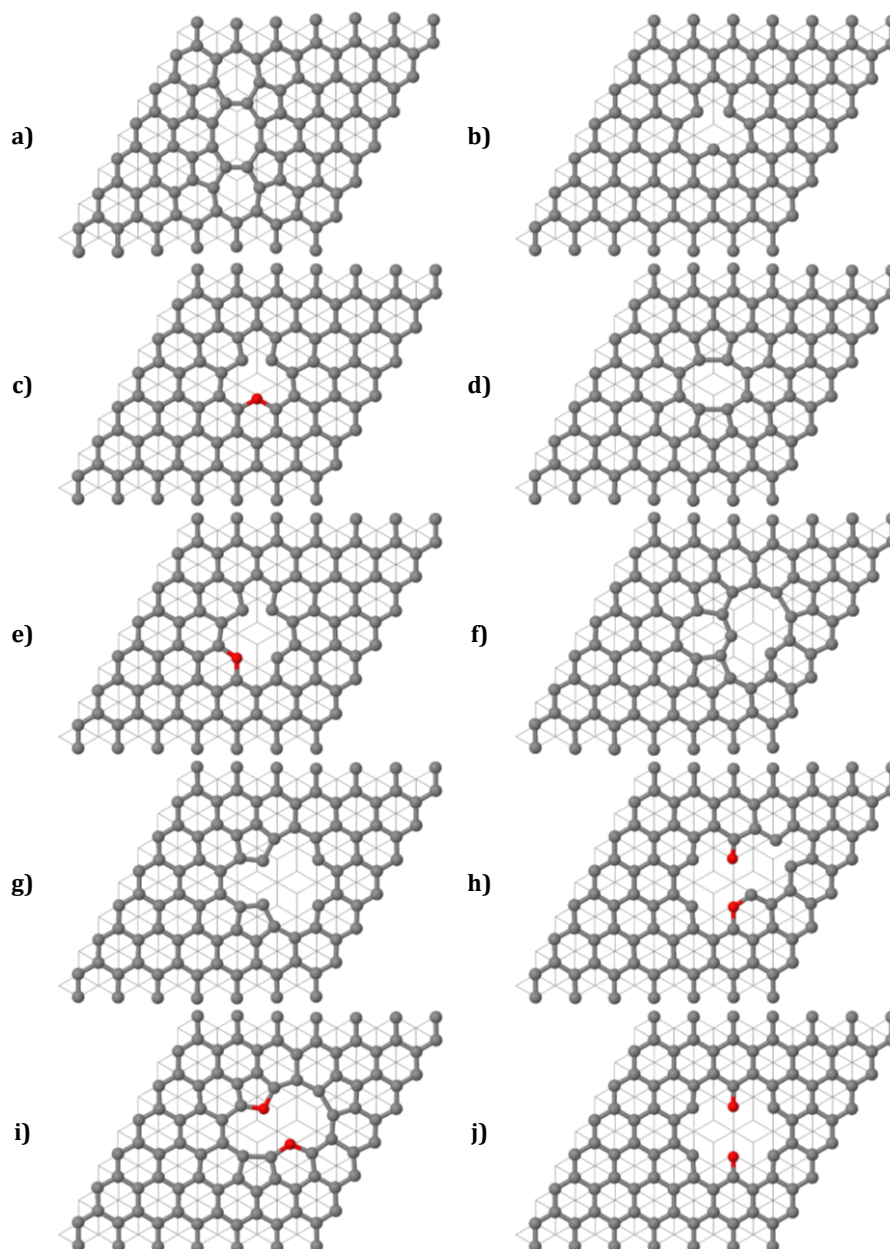


Figure 25 : Vues de dessus du modèle de support utilisé (TLG) pour les surfaces des CNTs et du FLG : (a) défaut ponctuel sans lacunes ($0V-C_4$) ; (b) mono-lacune simple ($1V-C_3$) ; (c) mono-lacune décoré par un oxygène ($1V-C_2O_1$) ; (d) di-lacune simple ($2V-C_4$) ; (e) di-lacune décorée par un oxygène ($2V-C_3O_1$) ; (f-g) quadruple lacune simple ($4V_a-C_6$ et $4V_b-C_6$) ; et (h-i) quadruple lacune décorée par de l'oxygène ($4V_{a1}-C_4O_2$, $4V_{a2}-C_4O_2$, $4V_b-C_4O_2$, $4V-C_2O_4$, et $4V-O_6$). Couleurs : O (rouge) ; C (gris).

Des calculs DFT antérieurs ont montré que les lacunes, qui peuvent être présentes dans les catalyseurs puisqu'ils ont été préparés sans exposition à l'air, ainsi que les sites insaturés constituent des centres d'ancrage préférentiels sur les surfaces carbonées, présentant une force de liaison plus élevée avec les précurseurs métalliques [95]. Une fois que les différents TLG ont été modifiés dans le cadre d'une stratégie d'ingénierie des défauts de surface [96], ils peuvent être utilisés comme supports pour le dépôt de métaux. Les résultats expérimentaux ont révélé des similitudes et des différences concernant les informations structurelles moyennes des espèces présentes sur Rh/FLG et Rh/CNT. Les deux surfaces présentent deux couches, la première correspondant à Rh-C/O et la seconde à Rh-Rh. Aucune différence significative n'est observée pour chacune des longueurs de liaison entre les deux surfaces. En particulier, la distance intermétallique est très proche de la distance Rh-Rh dans le métal massif (2,69 Å). Cependant, la coordination atomique locale diffère sensiblement, ce qui conduit à la stabilisation de différentes espèces de Rh. Étant donné le faible nombre de coordination (CN) du Rh-Rh (0,69), l'échantillon Rh/CNT semble incorporer des atomes isolés et/ou des dimères en contact étroit avec le plan de carbone (CN Rh-C/O moyenne de 4,20). Pour l'échantillon Rh/FLG, étant donné le CN Rh-Rh plus élevé (2,52), il semble incorporer des clusters de Rh, où seuls quelques atomes de surface sont proches du plan de carbone, ce qui donne un CN Rh-C/O relativement faible d'environ 1,62. Pour le Rh/FLG, l'inclusion de clusters de Rh_n isolés a été réalisée en considérant des valeurs de n comprises entre 3 et 13. De tels modèles (en fonction de leur taille) sont représentatifs des catalyseurs au Rh hautement dispersés.

Les caractéristiques énergétiques et structurelles sont résumées en Annexe 4, tandis que les structures correspondantes pour les modèles de catalyseurs au rhodium sont représentées en Annexe 5 (triangle Rh_3 , carré et tétraèdre Rh_4 , pentagone, pyramide carrée, bipyramide triangulaire Rh_5 , prisme triangulaire Rh_6 , cuboctaèdre et icosaèdre Rh_{13}). L'ancrage des clusters a lieu de préférence sur une di-lacune simple, car le CN Rh-C d'environ 1,62 empêcherait l'interaction métal-support par une monolacune (1V-C3, tri-coordination) et l'élimination de plus de deux atomes peut donner lieu à des configurations défectueuses plus grandes et plus complexes [94]. Ainsi, les meilleurs modèles pour l'échantillon Rh/FLG en termes d'énergie et de cohérence avec les résultats EXAFS sont constitués de clusters avec quatre, cinq et treize atomes de Rh, principalement coordonnés sur le TLG par l'intermédiaire d'un sommet ou de l'une des deux facettes cristallines exposées, {100} et {111}. Après avoir sélectionné les modèles cohérents avec les données expérimentales et thermodynamiquement stables, l'ajustement et la classification correspondants sont effectués en termes de distances de liaison et de valeurs de qualité d'ajustement. Parmi les modèles de calcul qui correspondent le mieux aux données expérimentales, la bipyramide triangulaire Rh_5 soutenue par un sommet (modèle FLG-26) et une facette {111} (modèles FLG-30 et FLG-31), et l'icosaédrique Rh_{13} soutenu par un sommet (modèle FLG-48) se distinguent. Bien qu'ils présentent une légère distorsion, les clusters finaux correspondent aux structures géométriques autonomes rapportées pour la même taille de cluster [68,97], ce qui suggère que le fait d'être supporté n'a pas entraîné d'altération structurelle significative. En termes de stabilité, ils

présentent des énergies de liaison par atome de rhodium comprises entre 4 et 17 kcal.mol⁻¹, nettement inférieures à celles calculées pour les modèles Rh/CNT (*vide infra*). Le meilleur modèle en termes d'énergie et de cohérence avec les données EXAFS expérimentales est le cluster à 13 atomes avec des distances de 2,09 Å pour Rh-C et de 2,69 Å pour Rh-Rh. Ce modèle est présenté Figure 24e et Tableau 8, tandis que les autres modèles Rh/FLG sont présentés en Annexe 6 et 7. Les courbes d'ajustement EXAFS obtenues avec les modèles DFT optimisés pour Rh/FLG sont présentées en Annexe 8.

Pour l'échantillon Rh/CNT, l'ancrage d'atomes isolés et de dimères a été modélisé. Les caractéristiques énergétiques et structurelles et les structures correspondantes pour les modèles de catalyseurs au rhodium sont résumées en Annexe 9 et 10, respectivement. Certains des systèmes considérés comprennent également la présence d'espèces de Rh hydrogénées car H₂ a été utilisé comme agent réducteur au cours du processus de synthèse. En supposant que la spéciation métallique se limite aux Rh_{SA} et aux Rh₂, la valeur de 0,69 pour le CN Rh-Rh exige la coexistence des deux espèces. Pour les modèles Rh_{SA} qui se rapprochent le plus des résultats expérimentaux, les sites d'ancrage correspondent à des lacunes décorées d'un O unique et à n'importe laquelle des dilacunes. Les énergies de liaison vont de 6 à 104 kcal.mol⁻¹, avec des distances Rh-C moyennes d'environ 2,03 Å couvrant des CN moyens de 3,0 et 4,5. Mais si l'on tient compte du fait qu'un Rh_{SA}, quelle que soit la taille ou la décoration de la lacune qu'il occupe, entraîne l'absence de l'enveloppe de coordination Rh-Rh (interaction métal-métal), les résultats expérimentaux montreraient une proportion plus élevée d'espèces dimères que d'espèces monomères. Ainsi, en omettant les modèles à CN Rh-C très faibles (de l'ordre de 2,0) ou thermodynamiquement instables (d'après leurs énergies de liaison par atome de métal), les modèles Rh₂ qui sont cohérents avec les résultats expérimentaux présentent des lacunes doubles ou quadruples, simples ou décorées par de l'oxygène. Par conséquent, les différents modèles optimisés par DFT ont été utilisés pour ajuster les données expérimentales et les bons modèles ont été triés sur la base des liaisons moyennes et de leurs distances, ainsi que des valeurs de qualité d'ajustement. Les modèles de calcul qui s'adaptent bien aux données expérimentales sont ceux dans lesquels le dimère est situé dans une dilacune partiellement décorée en O (2V-C₃O₁, modèle CNT-14) et dans des lacunes quadruples simples et partiellement décorées en O (4V-C₆, modèles CNT-15 et CNT-16, et 4V-C₄O₂, modèle CNT-17). Ils présentent une grande stabilité en terme d'énergie. Parmi eux, le modèle CNT-17 (Rh₂ déposé dans la 4V décorée d'O), avec des énergies de liaison supérieures à 69 kcal.mol⁻¹ par atome de Rh, reproduit remarquablement la présence de deux pics dans les données EXAFS. Ce modèle s'avère mieux adapté, avec des distances (2,07 Å pour Rh-C et 2,72 Å pour Rh-Rh) qui s'approchent de celles déterminées expérimentalement. Ce modèle est représenté Figure 24g et Tableau 8, tandis que les autres modèles Rh/CNT sont représentés en Annexes 10 et 11. Les courbes d'ajustement EXAFS obtenues avec les modèles DFT optimisés pour Rh/CNT sont présentées en Annexe 12.

Un nanoruban de graphène en zigzag bicouche (BZGNR) a été utilisé comme modèle pour concevoir les supports carbonés présentant une proportion plus élevée de plans

prismatiques (CNFs et FM). Ces nanostructures présentent des propriétés isolées, telles que des états électroniques localisés et des spins, avec des propriétés magnétiques [98]. Les modèles symétriques et asymétriques à terminaisons -H ont été évalués pour fournir une vue d'ensemble des limites d'empilement AB/AC dans le nanoruban de graphène bicouche (Figure 26a-d). Structurellement, les paires de rubans présentent une courbure très faible mais notable, avec des distances moyennes de ruban à ruban comprises entre 3,50 et 3,56 Å, nettement plus longues que les 3,35 Å caractéristiques du graphite. À différents bords, les bicouches présentent des propriétés magnétiques dans l'état antiferromagnétique, comme pour les couches simples [99]. En outre, comme pour les matériaux carbonés contenant principalement des plans basaux, les analyses XPS confirment la présence de nombreux OFGs pour un tel support. Comme il s'agit d'un modèle de bord de carbone, les fonctionnalités abondantes détectées expérimentalement sont situées strictement dans la terminaison en zigzag [20]. Parmi ces terminaisons, on trouve des groupes éther, carbonyle isolé, hydroxyle/phénolique, lactone, carboxylique, anhydrides et des sites actifs de type carbène (Figure 26e-q). Tous les supports sont modélisés pour avoir un nombre pair d'électrons, de sorte qu'un atome d'oxygène (en tant que groupe fonctionnel carbonyle sur le bord opposé) est ajouté aux systèmes incorporant des sites actifs de type carbène, des éthers et des carbonyles isolés [100]. Pour les autres nanorubans de graphène, aucun hétéroatome supplémentaire n'est nécessaire. Il est important de noter que la distribution de la densité de spin de ces sites actifs montre une polarisation significative du spin électronique (densité de spin ~ 1 spin électronique).

En ce qui concerne les informations structurales moyennes des espèces présentes dans les échantillons Rh/CNF et Rh/FM, la principale différence par rapport à Rh/FLG et Rh/CNT est la présence exclusive de la première enveloppe Rh-C, les longueurs de liaison moyennes correspondantes étant d'environ 2,08 et 2,07 Å pour Rh/CNF et Rh/FM, respectivement. En outre, la coordination Rh-C sur les CNFs et le FM est comparable, ce qui doit conduire à des espèces métalliques similaires. Compte tenu de l'absence de distances Rh-Rh (dans les limites de la sensibilité expérimentale), ces matériaux semblent intégrer principalement des Rh_{SA} proches des bords du plan de carbone, avec des nombres de coordination Rh-C/O moyens compris entre 4,7 (Rh/FM) et 5,3 (Rh/CNF). Contrairement aux CNTs et au FLG, pour lesquels la création de défauts de surface joue un rôle crucial pour la stabilisation des Rh_{SA} , la présence d'atomes de carbone insaturés sur les bords des matériaux prismatiques sert de sites d'ancrage pour l'adsorption des métaux. La caractérisation EXAFS des échantillons Rh/CNF et Rh/FM ayant révélé un environnement de coordination similaire pour les Rh_{SA} , les mêmes modèles ont été développés pour ces deux échantillons. Les caractéristiques énergétiques et structurales et les structures correspondantes pour les modèles de catalyseurs au rhodium sont résumées en Annexe 13 et 14, respectivement. En général, les modèles se révèlent thermodynamiquement stables, avec des énergies de liaison proches de 39 kcal.mol⁻¹.

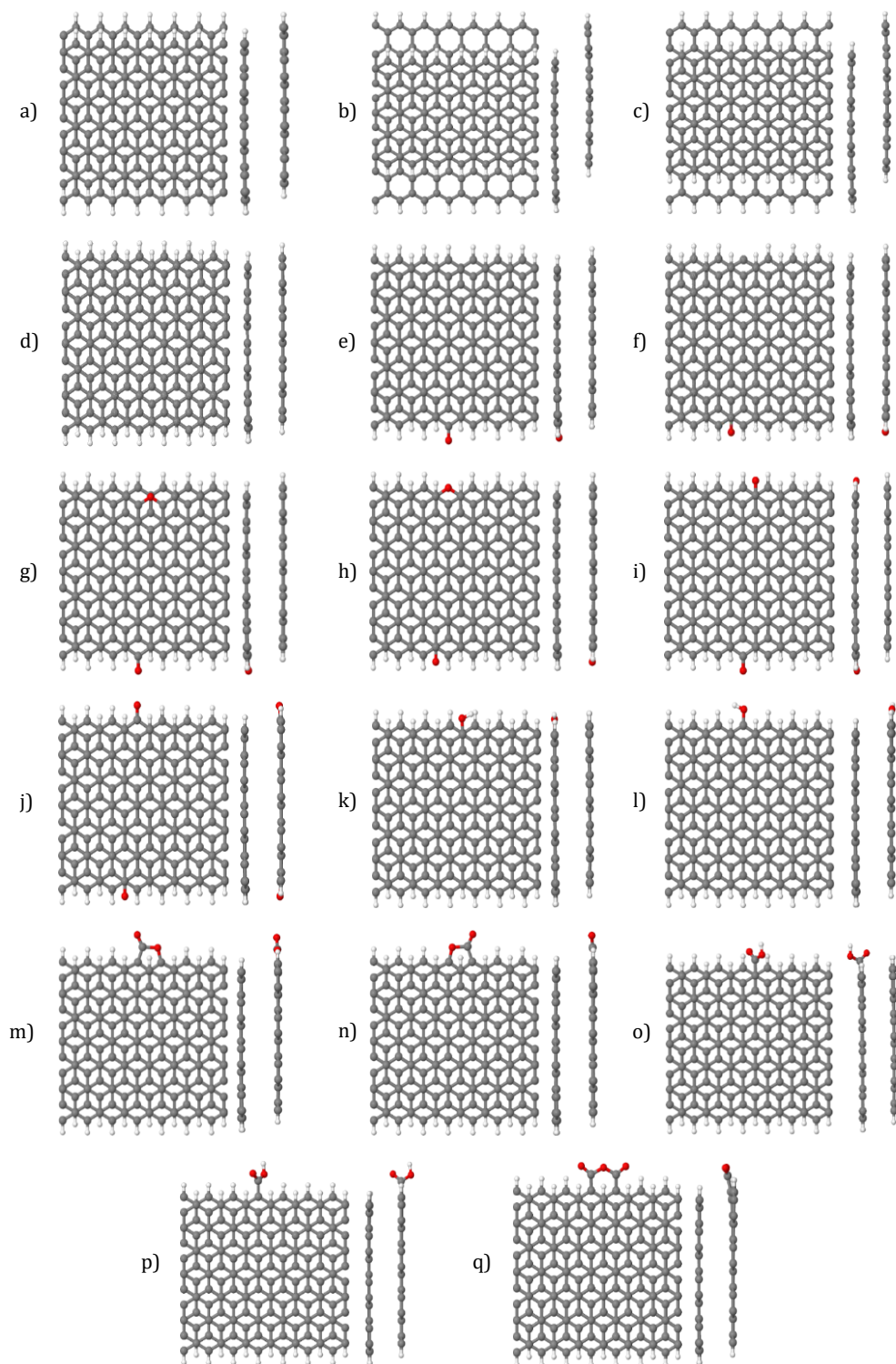


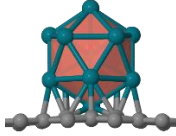
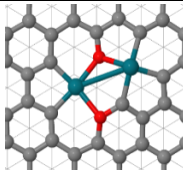
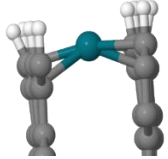
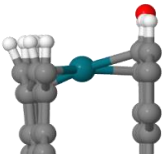
Figure 26 : Vues frontales et latérales des supports modèles de nanorubans de graphène en bicouches zigzag (limite d'empilement AB/AC) utilisés comme surfaces de carbone prismatique CNF et FM : (a-b) empilement AB symétrique et asymétrique terminé par l'hydrogène ; (c-d) empilement AC symétrique et asymétrique terminé par l'hydrogène ; (e-f) empilement AC asymétrique terminé par le carbène ; (g-h) empilement AC asymétrique terminé par l'éther ; (i-j) empilement AC asymétrique terminé par un carbonyle ; (k-l) empilement AC asymétrique terminé par un hydroxyle ; (m-n) empilement AC asymétrique terminé par une lactone ; (o-p) empilement AC asymétrique terminé par un carboxyle ; et (q) empilement AC asymétrique terminé par un anhydride. Schéma des couleurs atomiques : O (rouge) ; C (gris philippin) ; H (blanc).

Parmi les BZGNR à terminaison H, l'empilement AC asymétrique (modèle CNF-5/FM-5) offre des paramètres structuraux Rh-C raisonnablement proches de ceux trouvés expérimentalement, bien que légèrement surestimés (longueur de liaison moyenne d'environ 2,27 Å et CN moyen de 6,00). Cependant, la modification de cet empilement avec des fonctionnalités contenant de l'oxygène conduit à des modèles plus compétitifs, avec des valeurs de longueur de liaison tombant à 2,10 Å et un CN moyen de 5,00. Ces diminutions significatives permettent un meilleur ajustement EXAFS. Par conséquent, les données expérimentales ont été ajustées avec ces modèles et classées en fonction des valeurs habituelles de qualité de l'ajustement. Parmi les modèles de calcul pour le Rh/CNF qui sont cohérents avec les données expérimentales, nous pouvons trouver les supports avec un site actif de type carbène (modèle CNF-7), un atome d'oxygène d'éther (modèle CNF-9), ou un motif carbonyle isolé (modèle CNF-11). Pour le Rh/FM, les meilleurs modèles correspondent aux supports avec un carbonyle isolé (modèle FM-11), un carboxyle (modèle FM-17) ou un motif hydroxyle (modèle FM-13). En considérant l'énergétique et les distances de liaison ainsi que la qualité de l'ajustement, les modèles ont été classés et triés. Du point de vue de la coordination, le seul Rh_{SA} parfaitement logé à proximité du défaut ponctuel se trouve dans le site actif de type carbène, car le bord en zigzag continue à fournir un site insaturé (état électronique localisé). Les Rh_{SA} sont repoussés des OFGs en raison de la saturation des carbones actifs (état non magnétique du bord local), préférant interagir comme dans les bords à terminaison H complète. Par conséquent, le modèle présentant la plus grande stabilité est celui orné du site actif de type carbène, suivi de ceux ornés de carboxyle, d'éther, de carbonyle et d'hydroxyle, avec des énergies de liaison de 23,7, 13,8, 5,1, 3,2 et 2,1 kcal.mol⁻¹, respectivement. Enfin, si l'on considère exclusivement le meilleur modèle pour Rh/CNF et Rh/FM (respectivement site actif de type carbène et motif carbonyle isolé), du point de vue de la structure, ils reproduisent relativement bien les données EXAFS, ce qui se traduit par des distances et des nombres de coordination moyens raisonnables (2,18 Å et 5,00, respectivement). Les meilleurs modèles sont présentés dans la Figure 24h et la Figure 24i, respectivement, et dans le Tableau 8, tandis que les autres modèles Rh/CNF et Rh/FM sont représentés en l'Annexe 15. La présence d'un carbonyle près du Rh dans le modèle Rh/FM peut être corrélée au fait que les analyses XPS ont montré que ce catalyseur contenait plus d'oxygène que le Rh/CNF. Les courbes d'ajustement EXAFS obtenues avec les modèles DFT optimisés pour Rh/CNF et Rh/FM sont présentées en Annexe 16.

Enfin, des calculs ont également été effectués pour évaluer les charges atomiques effectives pour les quatre meilleurs modèles présentés Figure 24. Les résultats sont présentés dans le Tableau 9. Les valeurs obtenues, [Rh₁₃]^{3,2+} pour Rh/FLG, [Rh₂]^{1,6+} pour Rh/CNT, et [Rh₁]^{0,7+} pour Rh/CNF et Rh/FM, sont en accord avec les caractéristiques des pré-seuils des profils XANES des quatre échantillons. Ces résultats confirment également les analyses XPS, qui ont montré que les espèces de Rh ont tendance à être cationiques sur tous les supports carbonés. Il convient de noter que dans le cas du Rh/FLG, la perte de densité électronique du cluster Rh₁₃ vers le support a entraîné des charges positives dans les couches supérieures et inférieures du Rh₁₃, soit +0,6 et +2,6 |e|, respectivement

(Figure 24f). Une distribution de charge différente a été prédite pour le Rh₁₃ sur l'oxyde de graphène, un support présentant une concentration élevée d'OFGs [66]. Dans ce cas, le support induit une redistribution électronique du Rh₁₃, la charge nette étant positive dans la région inférieure (+1,6 |e|) mais négative dans la région supérieure (-0,3 |e|). Cela devrait influencer la réactivité chimique.

Tableau 9 : Calculs des charges atomiques effectives pour les meilleurs modèles. À titre de référence, la configuration électronique de l'état fondamental du rhodium neutre gazeux est [Kr] (4d)⁸ (5s)¹.

Modèles				
Configuration électronique par atome métallique	[Kr](4d) ^{8,2} (5s) ^{0,6}	[Kr](4d) ^{7,8} (5s) ^{0,4}	[Kr](4d) ^{8,1} (5s) ^{0,2}	[Kr](4d) ^{8,2} (5s) ^{0,1}
Charge atomique	[Rh ₁₃] ^{3,2+}	[Rh ₂] ^{1,6+}	[Rh ₁] ^{0,7+}	[Rh ₁] ^{0,7+}
Charge atomique par atome de Rh	0,25	0,8	0,7	0,7

II.3 Evaluation des performances catalytiques

Les résultats de la caractérisation des quatre catalyseurs montrent qu'ils présentent des différences notables en termes de support et de phase active. Les supports présentent principalement des surfaces différentes, ornées de différents types et quantités d'OFGs. Les espèces de rhodium ont une nucléarité différente (clusters et/ou atomes isolés), sont présentes sur des surfaces basales ou prismatiques et présentent diverses coordinations. En particulier, les analyses réalisées par XAS et XPS montrent la difficulté de détecter de petites quantités de clusters, qui ont été visualisés par des analyses STEM dans des échantillons présentant essentiellement des Rh_{SA}, comme pour le catalyseur Rh/CNF (Figure 12). Des études récentes ont déjà mis en évidence cette difficulté [101,102].

D'autres études ont montré que la catalyse elle-même pouvait constituer un puissant outil de caractérisation pour l'étude de ce type de systèmes. En effet, les espèces métalliques de différentes nucléarités [103,104] ou les atomes métalliques isolés avec différents environnements de coordination [105] présentent une réactivité différente. Pour les réactions d'hydrogénation sur les catalyseurs à base de métaux nobles, l'importante barrière énergétique qui empêche l'activation de H₂ par dissociation hétérolytique rend les atomes isolés nettement moins actifs que les espèces à nucléarité plus élevée, pour lesquelles une dissociation homolytique facile de H₂ peut se produire [106]. Récemment, il a été démontré que cet inconvénient des atomes isolés en catalyse d'hydrogénation pouvait être surmonté en les associant avec des NPs ou des clusters sur le même support carboné [107]. L'hydrogène moléculaire est facilement activé sur les NPs/clusters

métalliques, et le spillover d'hydrogène fournit des espèces M_{SA-H} , qui sont plus actives que les M_{NP} /clusters pour l'hydrogénation des alcènes/alcynes [108,109].

Comme les réactions impliquant de l'hydrogène moléculaire constituent les principales applications industrielles des catalyseurs à base de métaux précieux supportés sur carbone [110], la réactivité des quatre catalyseurs a été étudiée pour différentes réactions modèles, notamment : l'hydrogénation du phénylacétylène (PhA) et du nitrobenzène (NB), et l'hydroformylation du 1-octène (1-O) et du styrène (ST). Chacune de ces réactions, pour lesquelles le rhodium s'est révélé actif, peut fournir des informations importantes et complémentaires sur les performances catalytiques (activité, sélectivité et stabilité), qui dépendent elles-mêmes de la structure du catalyseur. En effet, les performances du catalyseur peuvent être influencées par chacune des caractéristiques examinées ci-dessous : nucléarité [111], coordination [112] et chimie de surface du support [113]. Chacune de ces réactions catalytiques a été répétée au moins deux fois pour garantir la reproductibilité des résultats obtenus.

II.3.1 Hydrogénation du phénylacétylène

L'hydrogénation sélective du PhA en ST est une réaction importante permettant d'augmenter la pureté du monomère de styrène. Cette réaction pose des problèmes de conversion et de sélectivité. Bien que l'hydrogénation des alcynes soit généralement réalisée dans des conditions relativement douces sur des catalyseurs à base de Pd, des NPs de rhodium et des atomes isolés ont été signalés comme étant actifs pour cette réaction [114,115]. Dans le cas du Pd, il a été démontré que les clusters ou les NPs sont beaucoup plus actifs que les atomes isolés [116], et que les Pd_{SA} peuvent être plus sélectif que les Pd_{NP} /clusters [109]. La catalyse coopérative entre les NPs/clusters de Pd et les atomes isolés a également été décrite [109]

La réaction a été effectuée à 373 K et 5 bars de H_2 dans le méthanol avec un rapport molaire PhA/Rh de 2000, et les résultats obtenus sont présentés Figure 27. Il convient de mentionner que contrairement aux catalyseurs au Pd, qui permettent d'effectuer la réaction à température ambiante, l'utilisation du rhodium nécessite une température plus élevée, car la réaction ne se produit pas à température ambiante. Cela pourrait être lié à la plus faible capacité du Rh à activer H_2 . En effet, bien que la chimisorption dissociative de H_2 soit presque sans barrière sur Pd/C, [117] ce n'est pas le cas sur Rh/C [118]. La chimisorption de H_2 sur les différents catalyseurs modèles de la Figure 24 a été étudiée par DFT. Les énergies d'adsorption estimées sont de $-2,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le Rh/CNF, $-9,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le Rh/FM, $-16 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le Rh/CNT et $-17,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le Rh/FLG. Sur le cluster Rh_{13} , la liaison H-H est activée, ce qui donne une longueur de liaison de $1,01 \text{ \AA}$. L'activité des catalyseurs (mol_{PhA} converties par mol de Rh total et par h) a été mesurée après une réaction de 2 heures, et la sélectivité du catalyseur vis-à-vis du ST a été mesurée à isoconversion de 65%. Le catalyseur contenant la plus grande proportion de rhodium métallique (Rh/FLG) est le plus actif, présentant une $S_{ST-65\%} = 74\%$. Dans ce catalyseur, la catalyse coopérative entre les clusters de Rh et les Rh_{SA} pourrait être opérationnelle.

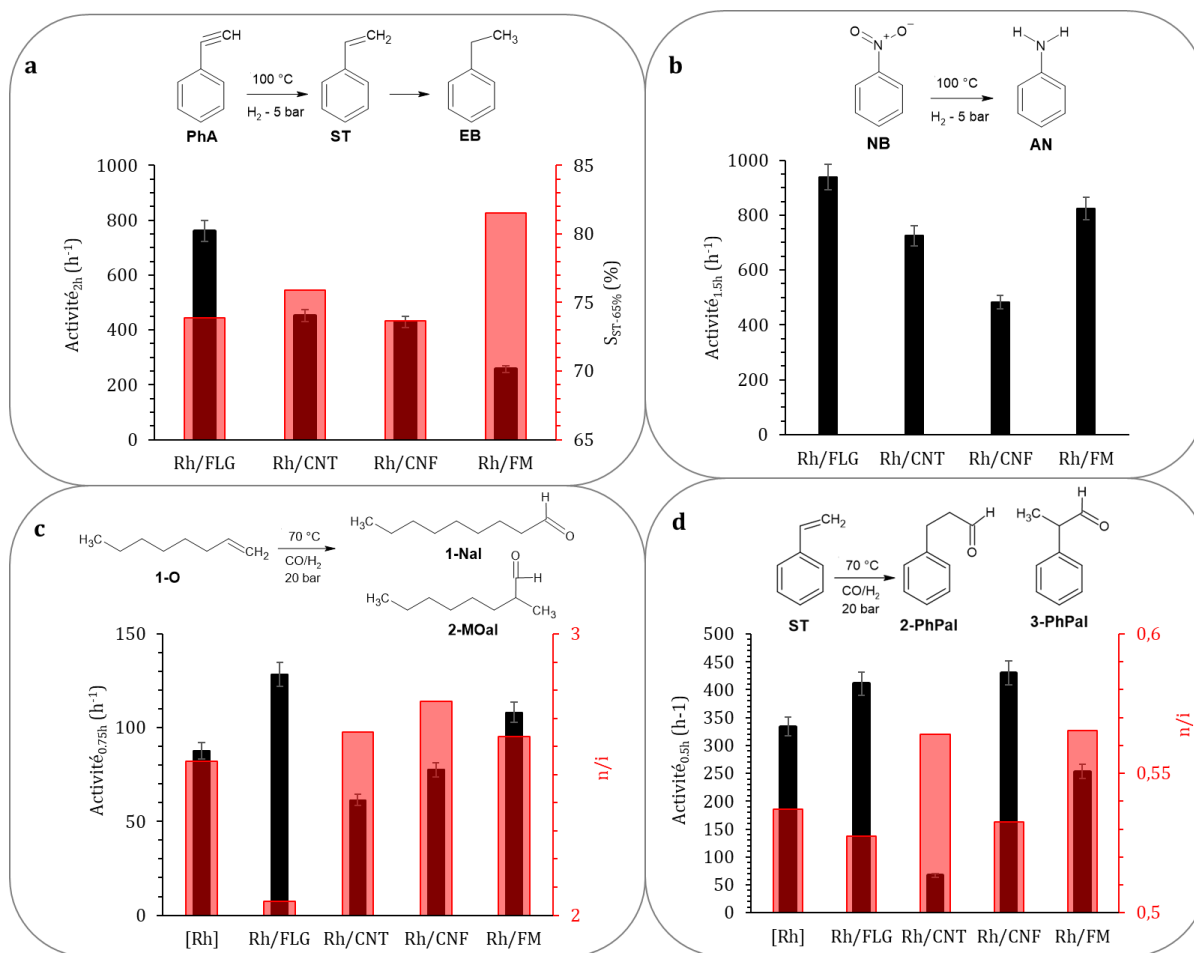


Figure 27 : Résultats catalytiques obtenue avec les 4 catalyseurs au rhodium pour : l'hydrogénation du (a) phénylacétylène et du (b) nitrobenzène ; et l'hydroformylation du (c) 1-octène et du (d) styrène.

Le catalyseur Rh/FM, qui devrait présenter la plus grande proportion de Rh_{SA} (analyses STEM, XPS et XAS) est le moins actif mais le plus sélectif ($S_{ST-65\%} = 82\%$). Les analyses STEM-HAADF effectuées sur ce catalyseur après le test catalytique confirment la stabilité des Rh_{SA} dans ces conditions (Figure 28).

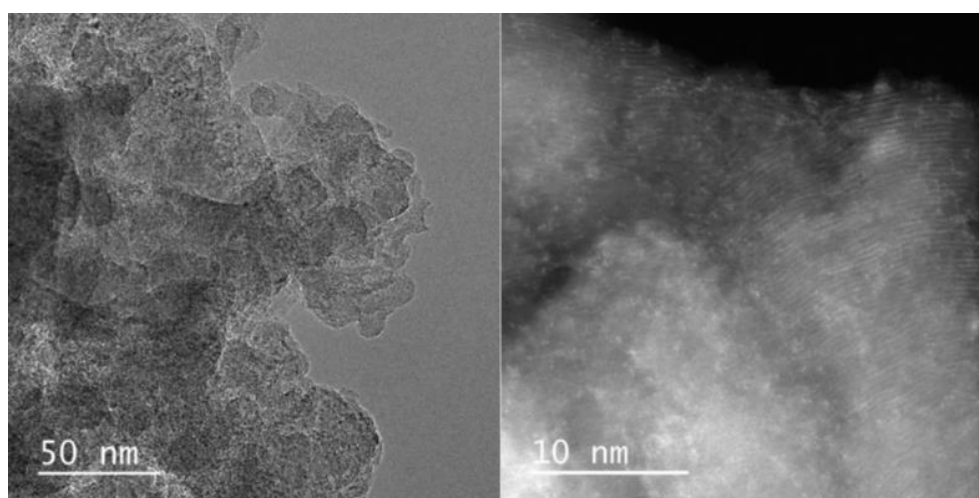


Figure 28 : Micrographes AC STEM-HAADF du catalyseur Rh/FM après hydrogénation du phénylacétylène (échelle = 50 nm à gauche, et 10 nm à droite).

Le fait que les catalyseurs Rh/CNT et Rh/CNF se comportent de manière similaire en termes d'activité (avec une activité intermédiaire entre le Rh/FLG et le Rh/FM) suggère fortement que l'échantillon Rh/CNF doit contenir, comme le Rh/CNT, des quantités minimales de clusters de Rh qui n'ont pas été détectées par XPS et XAS, mais visualisées par STEM (Figure 12). Pour évaluer l'impact de l'emplacement des Rh_{SA} (plan basal ou prismatique) sur la performance du catalyseur, des catalyseurs Rh/CNT et Rh/FM présentant une charge nominale de Rh de 0,2 % en masse (confirmée par des analyses ICP) ont été préparés indépendamment. Ces catalyseurs contiennent exclusivement des Rh_{SA} (Figure 29). Les Figures 30a et 31 montrent la performance de ces deux catalyseurs.

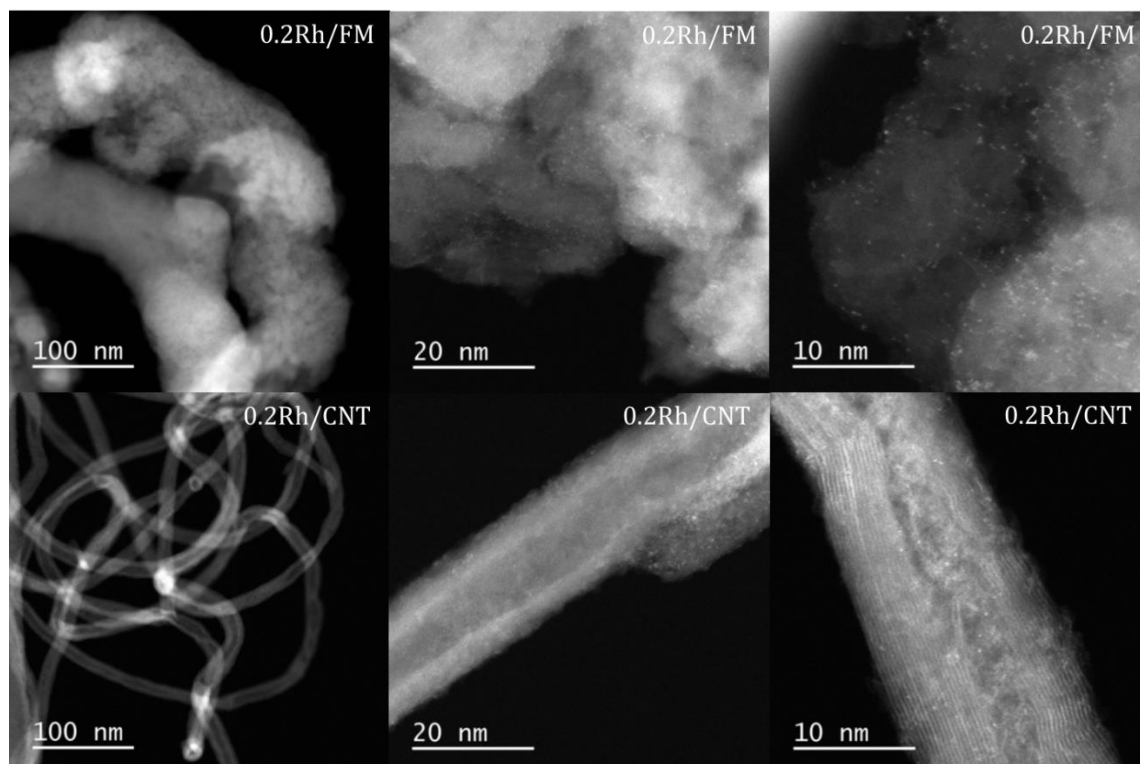


Figure 29 : Micrographes AC STEM-HAADF des catalyseurs 0.2Rh/CNT et 0.2Rh/FM (échelle = 100 nm à gauche, 20 nm au milieu et 10 nm à droite).

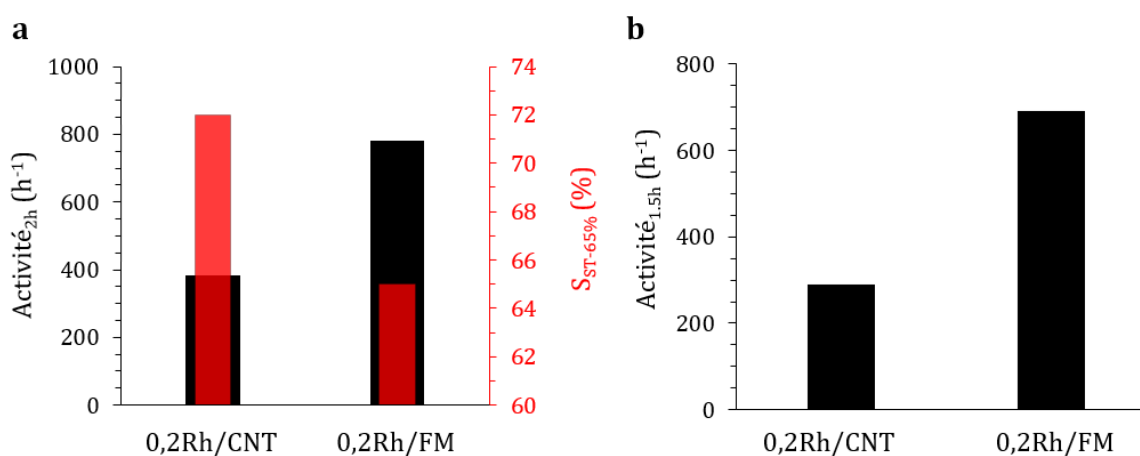


Figure 30 : Résultats catalytiques obtenus avec les catalyseurs 0,2Rh/CNT et 0,2Rh/FM pour les hydrogénations du (a) phénylacétylène et (b) nitrobenzène.

Le catalyseur 0.2Rh/FM, pour lequel les Rh_{SA} sont situés sur la surface prismatique, est plus actif mais moins sélectif que le catalyseur 0.2Rh/CNT, pour lequel les Rh_{SA} sont déposés sur la surface basale.

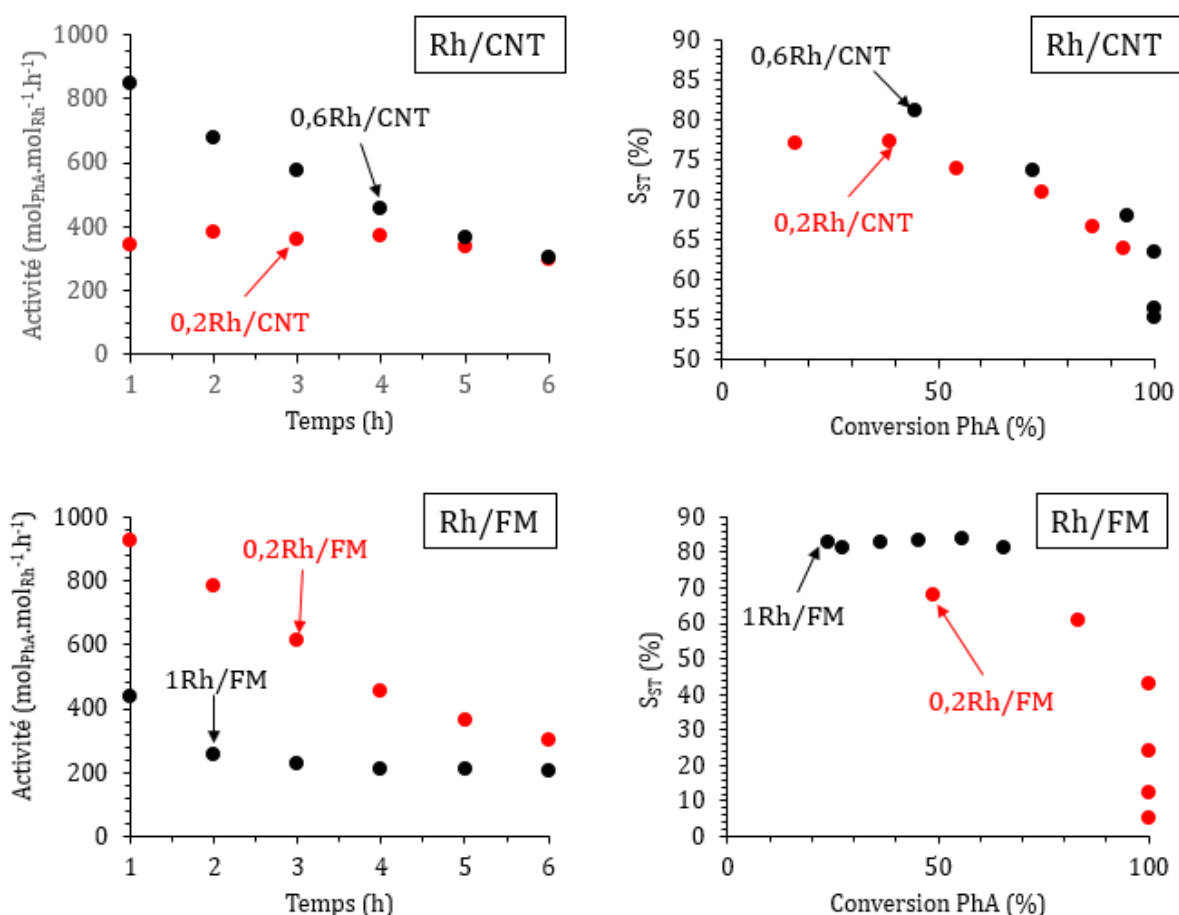


Figure 312 : Performances catalytiques des catalyseurs Rh/CNT et Rh/FM à différentes charges en Rh pour l'hydrogénation du phénylacétylène.

En outre, il est surprenant que le catalyseur 0,2Rh/FM soit plus actif et moins sélectif que le catalyseur 1Rh/FM (Figure 31). Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'influence de la densité de Rh_{SA} sur la performance catalytique. Des études récentes sur des SACs à haute densité d'atomes isolés, qui peuvent être considérés comme représentatifs du catalyseur 1Rh/FM, ont montré que la densité en atomes isolés affecte la structure électronique et la performance catalytique, y compris pour l'hydrogénation sélective [119]. Cependant, il n'existe pas d'orientation théorique unifiée pour rationaliser l'interaction site-site dans les SACs à haute densité, et des efforts sont encore nécessaires pour étudier de telles interactions afin de comprendre les relations structure-performance.

Le catalyseur 1Rh/FM étant le plus performant en termes de sélectivité, nous avons examiné sa stabilité au cours de six essais consécutifs. Les résultats de ces essais (Figure 32a) montrent la grande stabilité de ce catalyseur lors de l'hydrogénation du phénylacétylène. Enfin, nous avons également comparé les performances du catalyseur

Rh/FM avec celles d'un catalyseur commercial 5%Rh/C. La Figure 32b montre les résultats obtenus pour un essai de six heures avec ces deux catalyseurs. Le catalyseur Rh/FM est plus actif et plus sélectif que le catalyseur Rh/C.

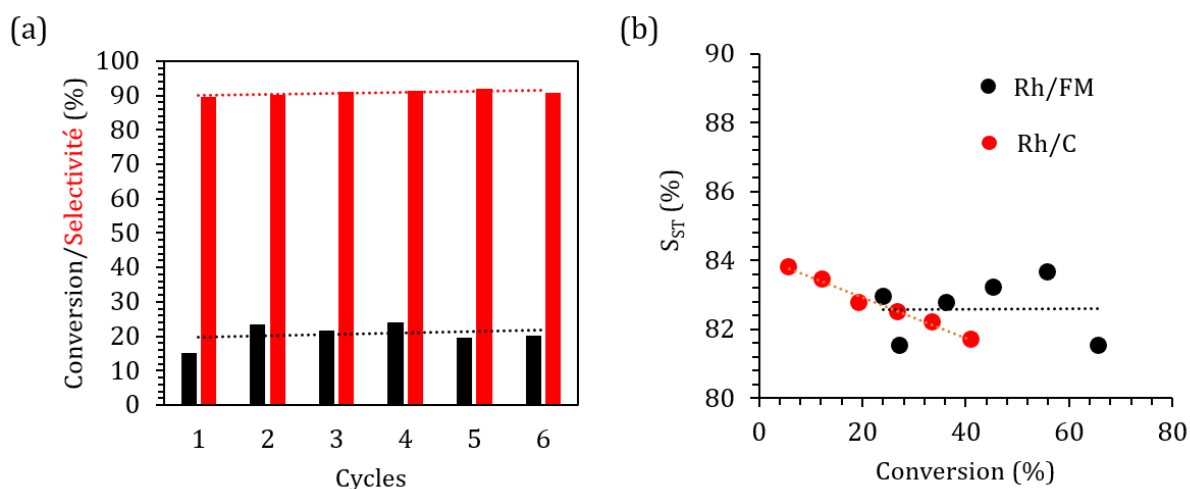


Figure 32 : (a) Performances catalytiques du catalyseur Rh/FM pour l'hydrogénation du phénylacétylène au cours de six cycles consécutifs. (b) Comparaison des performances du catalyseur Rh/FM avec un catalyseur commercial 5%Rh/C (Johnson Matthey) sur une période de six heures.

II.3.2 Hydrogénation du nitrobenzène

L'hydrogénation du NB est une réaction industrielle importante qui conduit à la production d'aniline pour l'industrie plastique. L'utilisation de ce substrat est justifiée par le fait que, contrairement au PhA, le NB contient un groupe polaire qui, en se coordonnant, pourrait favoriser l'activation de H_2 sur les Rh_{SA} . En effet, des calculs DFT ont montré que la coadsorption du NB et de H_2 pouvait réduire les barrières énergétiques pour la dissociation de H_2 sur les Rh_{SA} [120]. Des catalyseurs à base de Rh hautement dispersés se sont révélés efficaces et sélectifs vis-à-vis des groupes amino pour l'hydrogénation du nitroarènes [121,122], et une catalyse coopérative entre Rh_{SA} et Rh_{NP} a été rapportée [122].

L'hydrogénation du NB a été réalisée à 373 K et 5 bars de H_2 dans du méthanol avec un rapport molaire NB/Rh de 2500, et les résultats obtenus sont présentés Figure 27b. L'activité du catalyseur (mol de NB converties par mol de Rh total et par h) a été mesurée après 1,5 heure de réaction. Comme dans le cas de l'hydrogénation du PhA, le catalyseur le plus actif est le Rh/FLG, suivi du Rh/CNT et du Rh/CNF. Cet ordre de réactivité, Rh/FLG > Rh/CNT > Rh/CNF, doit refléter la concentration de Rh métallique dans ces échantillons, qui peut effectuer la réaction directement ou en synergie avec les Rh_{SA} . Le comportement du Rh/FM est sensiblement différent dans les hydrogénations du PhA et du NB. Bien que ce catalyseur (à 1 % en masse de Rh) soit le moins actif de la série dans l'hydrogénation du PhA, il fonctionne presque aussi bien que le catalyseur Rh/FLG pour l'hydrogénation du NB. Comme il a été démontré que certains matériaux carbonés peuvent catalyser cette réaction sans ajout de métal [123–127], la réactivité du support FM a été étudiée. Après une réaction de 1,5 heure avec le support FM comme catalyseur, aucune conversion du NB n'a été mesurée, ce qui exclut l'implication directe du support dans l'hydrogénation

du NB. La chimie de surface du support peut également avoir un impact sur l'activité catalytique du métal. En effet, il a été proposé que la présence de grandes quantités d'OFGs sur des supports de type charbon actif influençait positivement l'adsorption du NB, ce qui conduisait à une amélioration du taux d'hydrogénation [128]. Bien que ces résultats puissent également provenir de la porosité différente des supports de charbon actif [129], nous avons étudié l'adsorption du NB sur les quatre supports. La Figure 33 montre que le support FM, qui présente la surface DFT et la quantité d'OFGs les plus élevées, adsorbe deux fois plus de NB que les autres supports. Cela pourrait contribuer à l'activité élevée du catalyseur Rh/FM.

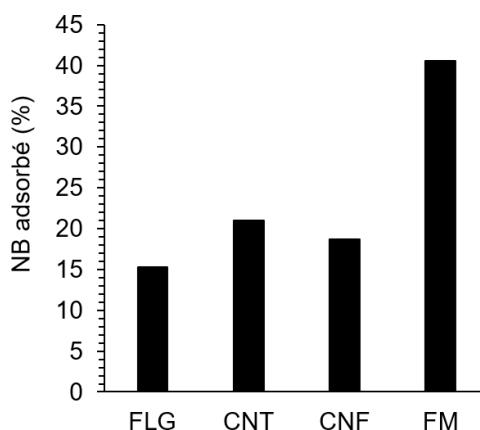


Figure 33 : Résultats provenant de l'adsorption du NB sur les 4 supports oxydés, supports qui ont été traités à 673 K comme dans la synthèse des catalyseurs supportés. Adsorption du NB (0,001 M) dans 5 mL de méthanol pendant 1 h à température ambiante avec 150 mg de matériau carboné.

Comme les calculs DFT ont prédit que la coadsorption du NB et du H₂ pouvait faciliter l'activation du H₂ sur des Rh_{SA}, nous avons également examiné ce point par DFT pour les quatre catalyseurs modèles. Il est intéressant de noter que pour tous les modèles, l'adsorption du NB est plus forte que celle de H₂. Les énergies d'adsorption correspondantes sont de -13,4 kcal.mol⁻¹ pour Rh/FM, -19,6 kcal.mol⁻¹ pour Rh/CNT, alors qu'elles sont de -32,9 kcal.mol⁻¹ pour Rh/CNF et de -39,9 kcal.mol⁻¹ pour Rh/FLG. Nos tentatives pour coordonner les deux réactifs sur le site actif proposé, montrent que : (a) pour la configuration Rh/CNF, H₂ est systématiquement repoussé (la distance Rh-H₂ est d'environ 3,2 Å), (b) la coadsorption est favorable pour le système Rh/CNT, (c) cette coadsorption est également possible pour Rh/FM et Rh/FLG, ce dernier étant le plus favorable en raison du grand nombre de sites disponibles sur le cluster Rh₁₃ (voir Figure 34 pour les structures optimisées). Dans ce cas spécifique, l'adsorption du NB sur le site supérieur du cluster aide même à dissocier H₂, la distance H-H résultante étant de 1,83 Å. Ces résultats peuvent aider à rationaliser les propriétés catalytiques des différents systèmes. La plus faible activité du catalyseur Rh/CNF peut être liée à l'impossibilité de co-adsorber H₂ et le NB directement, en raison d'un effet stérique, ce qui signifie que le site actif doit d'abord être hydrogéné. Pour les trois autres systèmes, l'activité est améliorée par la présence à proximité du site actif d'autres espèces, telles que des atomes métalliques (comme dans les systèmes Rh/CNT ou Rh/FLG) ou des atomes d'oxygène

(comme dans le système Rh/FM), qui maintiennent les molécules de H₂ disponibles pour une activation ultérieure.

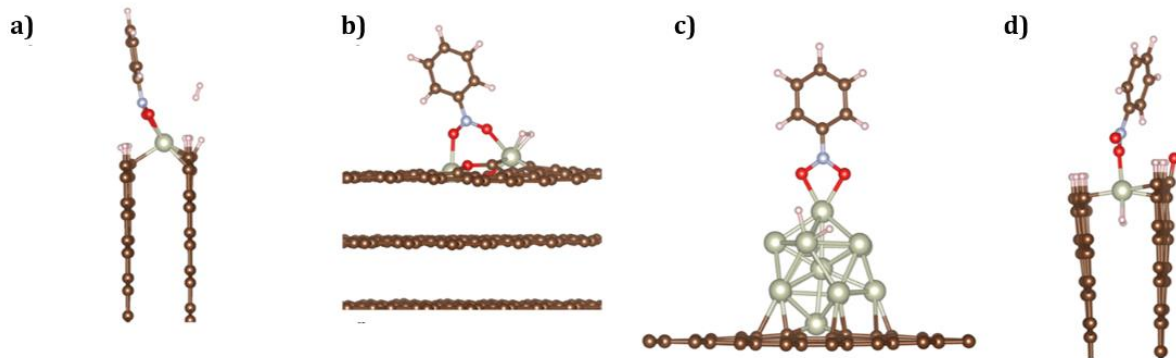


Figure 34 : Vues des structures optimisées des différents catalyseurs modèles avec coadsorption du NB et H₂ : (a) Rh/CNF, (b) Rh/CNT, c) Rh/FLG et (d) Rh/FM.

Comme le frittage des métaux a été signalé pour des catalyseurs Rh/C pendant l'hydrogénation du NB [130], nous avons examiné par AC STEM-HAADF les catalyseurs Rh/CNT et Rh/FM après catalyse. La Figure 35 montre qu'un frittage important se produit pour les deux catalyseurs. La présence de nanoparticules de Rh sur le support FM pourrait également contribuer à la haute activité de ce catalyseur grâce à la catalyse coopérative entre les Rh_{SA} et les Rh_{NP}.

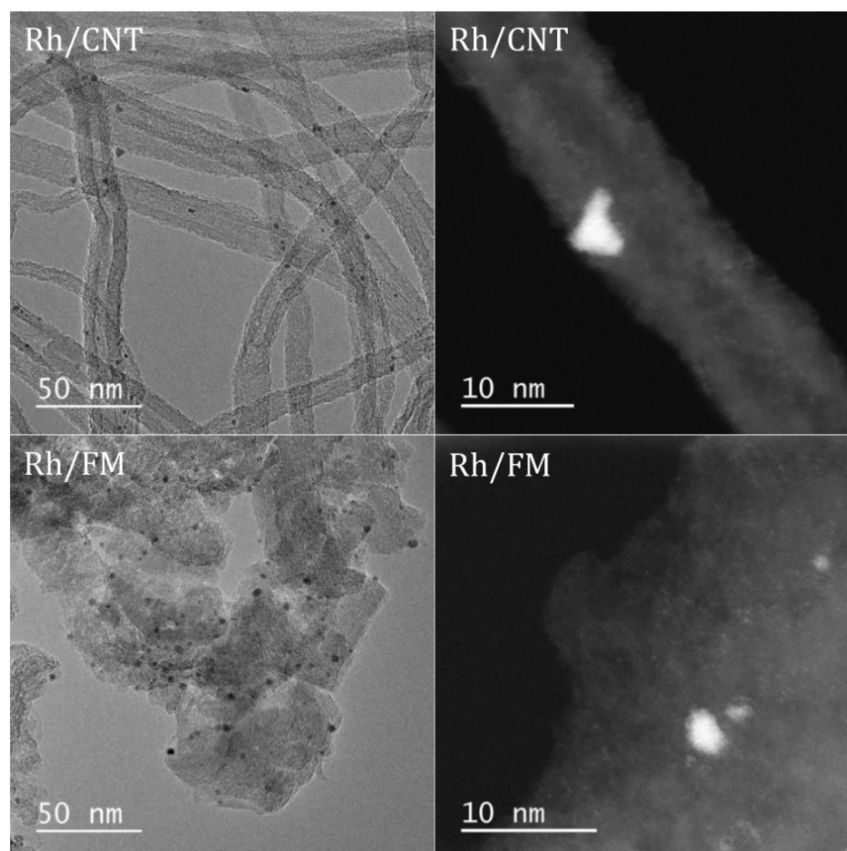


Figure 35 : Micrographes AC STEM-HAADF des catalyseurs Rh/CNT et Rh/FM après hydrogénation du NB (échelle = 50 nm à gauche et 10 nm à droite).

Pour cette réaction également, l'impact de l'emplacement des Rh_{SA} (plans basaux ou prismatiques) sur la performance du catalyseur a été évalué avec les catalyseurs 0,2%Rh/CNT et 0,2%Rh/FM (Figure 30b). Comme pour l'hydrogénation du PhA, l'activité mesurée pour le catalyseur 0,2%Rh/FM est plus de deux fois supérieure à celle mesurée pour le 0,2%Rh/CNT, ce qui confirme l'activité plus élevée des Rh_{SA} déposés sur la surface prismatique. Cependant, étant donné que dans ce cas du frittage peut avoir lieu, nous ne pouvons pas exclure une catalyse coopérative entre les Rh_{SA} et Rh_{clusters} qui serait plus efficace sur le catalyseur 0.2%Rh FM. En effet, ce support, qui contient une plus grande quantité d'OFGs, devrait permettre une meilleure diffusion des espèces hydrogène résultant du spillover [85].

II.3.3 Hydroformylation

L'hydroformylation est un procédé de production d'aldéhydes à partir d'alcènes et de gaz de synthèse, qui est conduit industriellement sur des catalyseurs homogènes au Rh ou au Co [131]. Des efforts importants ont été consacrés au développement de catalyseurs au Rh supportés contenant des nanoparticules, des clusters ou même des atomes isolés pour cette réaction [132,133]. Comme pour les réactions d'hydrogénation, la coopérativité entre Rh_{SA} et Rh_{NP} a été rapportée pour cette réaction [134]. Les problèmes récurrents liés à l'utilisation de ces systèmes sont les suivants : (a) la libération de rhodium en solution (lixiviation) dans les conditions de l'hydroformylation [135–138], et (b) des problèmes de sélectivité pour les substrats aliphatiques en raison du taux élevé d'isomérisation/d'hydrogénation de ces alcènes [113,139]. L'étude de cette réaction devrait permettre d'obtenir des informations sur l'influence de l'environnement du Rh sur la stabilité du catalyseur contre la lixiviation, ainsi que sur la sélectivité obtenue. La sélectivité se réfère aux réactions secondaires telles que l'isomérisation (chimosélectivité), mais la plus importante est la régiosélectivité, puisque des aldéhydes linéaires (n) et ramifiés (iso) peuvent être produits à partir d'oléfines terminales. L'hydroformylation du 1-O a été réalisée à 343 K et 20 bars (CO/H₂ = 1) dans le toluène avec un rapport molaire 1-O/Rh de 1000. Les performances des quatre catalyseurs supportés ont été comparées à celles d'un catalyseur homogène, le complexe de rhodium(I) [Rh(CO)₂(acac)], abrégé en [Rh]. L'activité du catalyseur (mol de 1-O converties par mol de Rh total et par heure) a été mesurée à 0,75 heure de réaction et les résultats obtenus sont présentés Figures 27c et 36a. L'isomérisation de la double liaison du 1-O s'est produite en grande partie pendant la réaction, quel que soit le système catalytique utilisé (Figure 36b). Les aldéhydes, 1-nonanal (1-Nal) et 2-méthyl-octanal (2-MOal), ont été obtenus, mais avec de grandes quantités (> 90%) de produits d'isomérisation (aucune hydrogénation en octane n'a été observée). Cette isomérisation significative peut être liée aux conditions utilisées (pression et température relativement basses), qui sont connues pour favoriser l'isomérisation par rapport à l'hydroformylation [140,141]. Une lixiviation significative du Rh pour les catalyseurs supportés a été mesurée par des analyses ICP réalisées sur les solutions post-test après filtration du catalyseur (Figure 36a).

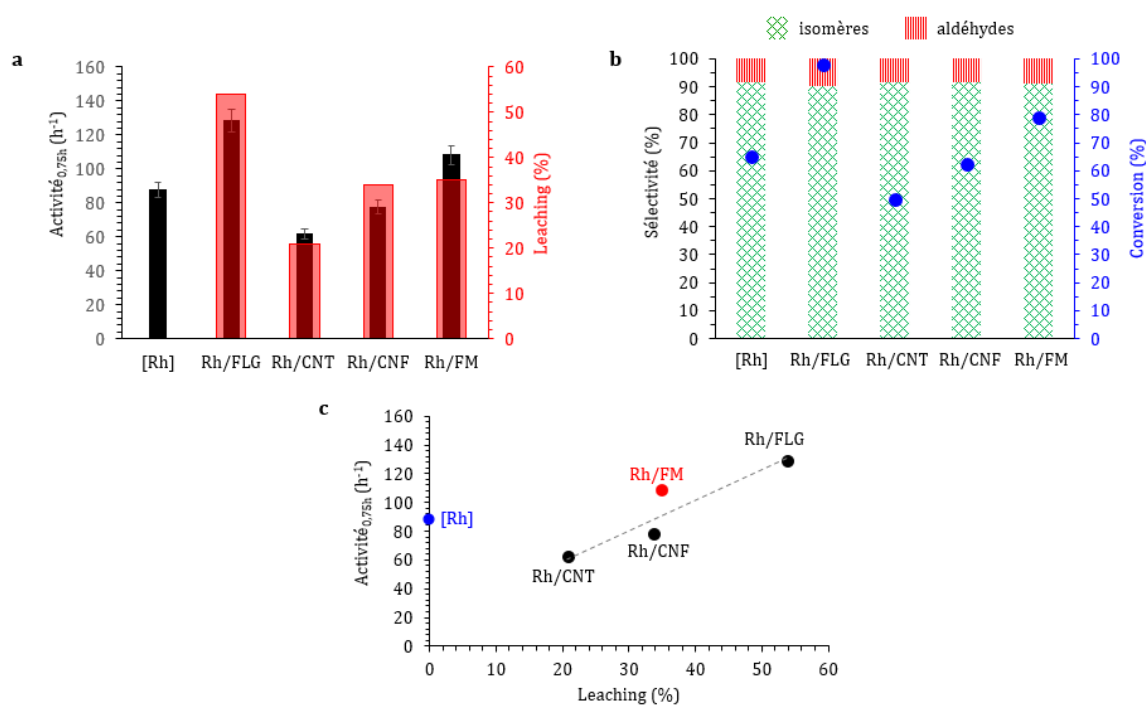


Figure 36 : Performance catalytique des catalyseurs pour l'hydroformylation du 1-octène.

Comme attendu, la lixiviation la plus importante a été mesurée pour le catalyseur Rh/FLG, c'est-à-dire le catalyseur montrant la plus grande proportion de Rh métallique. En effet, pour que les Rh_{SA} soient stables, leur énergie de liaison au support doit être supérieure à l'énergie de cohésion du métal massif [142]. Le catalyseur Rh/CNT, qui présente une proportion plus élevée de Rh métallique que Rh/CNF et Rh/FM, montre la valeur de lixiviation la plus basse de la série, indiquant que dans ces conditions, la coordination des Rh_{SA} sur la surface basale/défectueuse (Rh/CNT) est plus stabilisante que sur la surface prismatique (Rh/CNF et Rh/FM). Cela concorde avec les mesures XAS, qui montrent une longueur de liaison Rh-C plus courte dans l'échantillon Rh/CNT (1,90 Å, CN = 4,2) que dans Rh/CNF (2,02 Å, CN = 5,3) et Rh/FM (2,06 Å, CN = 4,7). Les valeurs de lixiviation mesurées suggèrent qu'une partie de l'activité de ces catalyseurs supportés est liée à des espèces moléculaires en solution. Cependant, les activités mesurées restent suffisamment élevées pour pouvoir affirmer que les Rh_{SA} doivent contribuer de manière significative à l'activité (Figure 36c). Il convient de noter que bien que les catalyseurs Rh/CNF et Rh/FM aient des valeurs de lixiviation similaires (~ 35%), leurs activités sont significativement différentes, le catalyseur Rh/FM étant même plus actif que le complexe moléculaire [Rh]. Étant donné que les catalyseurs Rh/CNF et Rh/FM présentent une concentration de surface de Rh similaire (XPS) et un environnement similaire pour les Rh_{SA} (XAS), cette différence de réactivité suggère que, comme en catalyse homogène, des changements subtils dans la sphère de coordination des Rh_{SA} (Figure 24g-h) peuvent avoir un impact significatif sur la performance catalytique.

La performance de la série de catalyseurs en relation avec l'hydroformylation (production d'aldéhydes) est rapportée Figure 27c. L'activité d'hydroformylation suit la même tendance que l'activité globale (Figure 37). Le rapport n/i (aldéhydes linéaires sur

ramifiés) varie entre 2,5 et 2,8 pour tous les catalyseurs, sauf pour Rh/FLG, qui présente un rapport légèrement inférieur à 2. Bien que des raisons liées à l'encombrement stérique (à courte ou longue portée) aient été proposées pour expliquer les différences de régiosélectivité [143], des effets électroniques ont également été avancés [144]. Des différences de rapport n/i lors de l'hydroformylation de l'hexène sur des catalyseurs Rh/C préparés sur différents supports carbonés ont déjà été rapportées [145]. En particulier, des chutes significatives du rapport n/i ont été observées lorsque la conversion des alcènes approchait 100 %. La diminution notable du rapport n/i a été attribuée à l'hydroformylation des alcènes internes. Dans notre cas, la conversion obtenue avec le catalyseur Rh/FLG est de 98 % en 30 minutes, alors qu'elle oscille entre 50 et 80 % pour les autres catalyseurs. Le rapport n/i plus faible obtenu avec le catalyseur Rh/FLG a donc été attribué à l'hydroformylation des octènes internes sur ce catalyseur, qui est le plus actif.

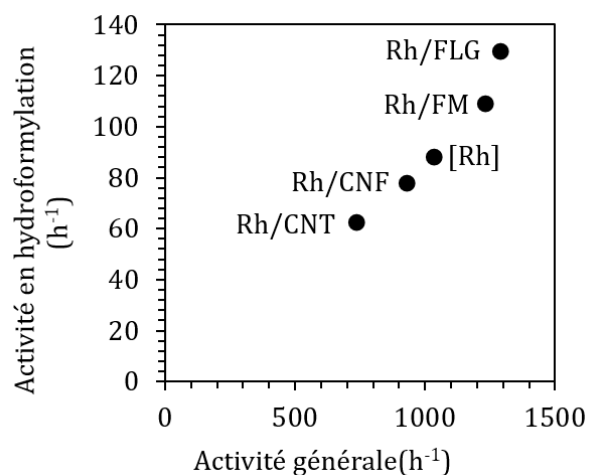


Figure 37 : Performance catalytique des catalyseurs au rhodium dans l'hydroformylation du 1-octène : activité générale versus activité d'hydroformylation.

La même série de catalyseurs a été testée pour l'hydroformylation du ST. Dans ce cas, aucun problème de chimiosélectivité n'est attendu, ce qui explique pourquoi la performance des SACs en hydroformylation est généralement évaluée sur ce substrat. L'hydroformylation du ST a été réalisée à 373 K et 20 bars ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1$) dans le toluène avec un rapport molaire ST/Rh de 1000, et la performance de la série de catalyseurs est rapportée Figure 27d. L'activité du catalyseur (mol de ST converties par mol de Rh total et par heure) a été mesurée après une réaction de 1,5 heure. Une lixiviation significative du Rh a également été mesurée, entre 50 et 60 % pour Rh/FLG, Rh/CNF et Rh/FM, et seulement 24 % pour le Rh/CNT, confirmant la plus grande stabilité des Rh_{SA} dans ce catalyseur. Nous avons observé par AC STEM-HAADF le catalyseur Rh/FM après un test d'hydroformylation pour sonder la nucléarité des espèces de Rh. La Figure 38 montre que le Rh restant est principalement présent sous forme d'atomes isolés sur le catalyseur utilisé, et aucune agrégation significative n'a été observée, indiquant la nature robuste de certains Rh_{SA} . Comme pour l'hydroformylation du O-1, le catalyseur Rh/FLG est plus actif que le catalyseur moléculaire et Rh/CNT présente la plus faible activité. Maintenir

l'équilibre entre la stabilité (Rh/CNT) et l'activité (Rh/FLG) est donc un défi, comme cela a été rapporté pour ses catalyseurs à base de Rh_{SA} supportés sur oxyde [139,146]. De manière surprenante, l'ordre de réactivité de Rh/CNF et Rh/FM est inverse par rapport à l'hydroformylation de O-1, Rh/CNF étant le catalyseur le plus actif. Le rapport n/i ne change pas beaucoup entre les différents catalyseurs. Cependant, la lixiviation des espèces métalliques en solution, entraînant des contributions potentielles de voies catalysées de manière homogène et les pertes nettes en métal, restent une préoccupation majeure. Cette étude sur la réactivité catalytique confirme l'importance qu'une telle caractérisation peut avoir. Elle constitue un complément essentiel aux études spectroscopiques et microscopiques. En particulier, l'étude de la réactivité permet d'affiner la caractérisation en termes de spéciation, un paramètre souvent négligé dans les études visant à comparer la réactivité des SACs à celle des clusters ou des nanoparticules. En effet, il y a encore un manque au niveau des techniques analytiques capables de fournir rapidement des informations quantitatives sur les fractions atomiques d'atomes métalliques isolés coexistant avec des clusters métalliques [146].

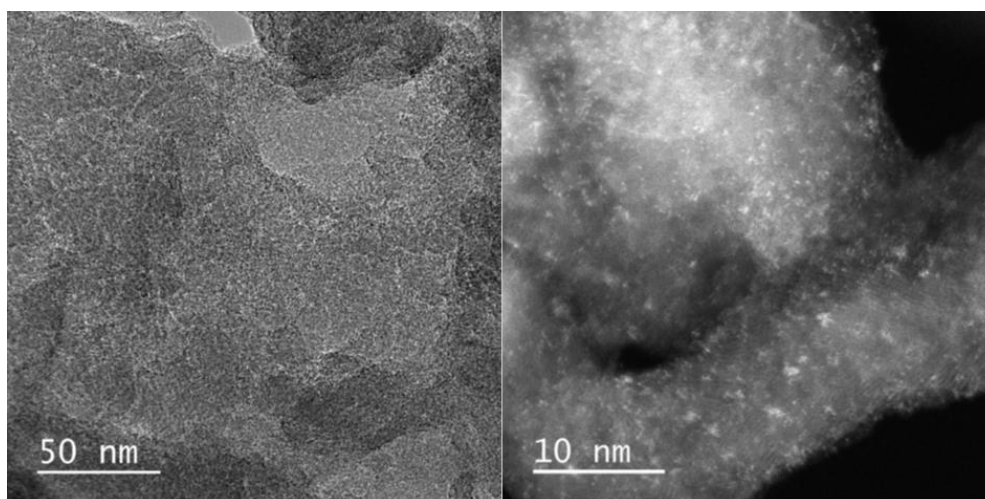


Figure 38 : Micrographes AC STEM-HAADF du catalyseur Rh/FM après hydroformylation du styrène (échelle = 50 nm à gauche et 10 nm à droite).

III- Conclusion

Une série de catalyseurs supportés contenant des atomes isolés de Rh a été préparée sur des matériaux carbonés présentant différentes surfaces basales/prismatiques. La caractérisation structurale couplée à de la modélisation suggère une proportion plus élevée d'atomes de Rh isolés sur les matériaux carbonés présentant une surface prismatique. Contrairement aux matériaux présentant des surfaces basales, pour lesquels la création de défauts de surface joue un rôle clé dans la stabilisation des atomes isolés, la présence d'atomes de carbone non saturés aux bords des surfaces prismatiques sert de sites d'ancrage efficaces pour l'adsorption des métaux. Globalement, nos résultats confirment la difficulté de détecter de petites quantités de petits clusters métalliques dans des échantillons contenant principalement des atomes isolés de métal supportés, même en combinant plusieurs techniques d'analyse de pointe [99]. L'étude de la réactivité

chimique de tels systèmes s'avère être un outil précieux pour une caractérisation détaillée en raison des différences significatives de réactivité et de stabilité, qui peuvent être liées à la spéciation des espèces présentes et à leur environnement chimique. L'étude de l'environnement chimique des atomes isolés de métal par XAS guidée par la DFT dans le cas de supports pouvant présenter différents sites d'ancrage est également délicate, car cette approche dépend principalement des modèles et ne prend pas en compte la présence de mélanges (clusters + atomes isolés). De nouveaux outils basés sur l'apprentissage automatique devraient être développés pour une analyse plus détaillée de tels systèmes [87,147,148]. Une telle approche devrait permettre le développement de catalyseurs efficaces intégrant une utilisation ultra-rationnelle de métaux comme le Rh, souvent coûteux et rares.

IV- Partie expérimentale et méthodes

IV.1 Synthèse des matériaux carbonés

Les CNTs ont été produits par CVD catalytique dans un réacteur à lit fluidisé en utilisant de l'éthylène comme source de carbone. Un catalyseur AlFeCoO_4 a d'abord été pré-réduit sous hydrogène pendant 30 minutes à 923 K. Une expérience typique a été réalisée avec de l'éthylène ($600 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) pendant 30 minutes à 948 K. Les CNTs produits ont été purifiés (dissolution du catalyseur) par une solution aqueuse d' H_2SO_4 (50 vol%, réactif analytique AnalaR NORMAPUR à 95%) sous reflux pendant 3 heures. Le FM a été préparé en utilisant la même procédure, mais cette fois avec un catalyseur CuNiCoO_4 . Les CNFs et le FLG sont deux produits commerciaux. Les CNFs ont été achetées auprès du Grupo Antolin Nano Fibras (GANF) et le FLG a été acheté auprès d'Avanzare (avanPLAT-7). Ils ont été utilisés sans purification supplémentaire. Les matériaux ont été oxydés par un traitement à l'acide nitrique (HNO_3 , VWR, 65% AnalaR NORMAPUR) sous reflux à 413 K pendant 3 heures. Le mélange a ensuite été filtré et lavé à l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH neutre. Les produits finaux ont été séchés à 353 K pendant une nuit.

IV.2 Synthèse des catalyseurs

Une méthode d'imprégnation à sec a été utilisée pour préparer les catalyseurs au rhodium supportés sur carbone. Les matériaux carbonés ont d'abord été activés dans un four tubulaire horizontal sous atmosphère d'argon ($210 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) à 673 K. Ensuite, la quantité souhaitée de triallyl-rhodium(III) ($[\text{Rh}(\text{allyl})_3]$) a été ajoutée à du pentane (30 mL, VWR, 99%, HiPerSolv CHROMANORM pour HPLC) contenant 1 g de matériau carboné activé pour introduire 1% en masse de phase métallique. La solution a ensuite été agitée pendant 1 heure, lavée 3 fois avec du pentane, puis séchée sous vide pendant la nuit ; l'ensemble du processus a été réalisé sous atmosphère inerte d'argon. Enfin, les catalyseurs ont été réduits à 353 K sous un flux d'hydrogène ($60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) et d'argon ($245 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) pendant 1 heure.

IV.3 Caractérisation des matériaux

La teneur en métal dans les matériaux catalytiques a été mesurée par spectroscopie d'émission optique avec plasma à couplage inductif (ICP-OES), sur un instrument Thermo Scientific ICAP 6300. Les analyses TEM ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique JEOL JEM 1400 fonctionnant à 120 kV. Les analyses à haute résolution ont été réalisées en utilisant un microscope JEOL JEM 2100f équipé d'un canon à émission de champ (FEG) fonctionnant à 200 kV, avec une résolution ponctuelle de 2,3 Å, et un JEOL JEM-ARM200F Cold FEG fonctionnant à 200 kV avec une résolution ponctuelle supérieure à 1,9 Å. La distribution de taille des particules a été déterminée par mesure manuelle de micrographies agrandies provenant de différentes zones de la grille TEM sur au moins 300 particules.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été obtenus à température ambiante avec un diffractomètre MiniFlex600, utilisant un rayonnement Cu K α ($\lambda = 1,54187$ Å).

Les spectres Raman ont été obtenus sur un dispositif micro-Raman (spectromètre Unalabram HR800 Jobin Yvon). Un laser de longueur d'onde de 532 nm a été utilisé comme source d'excitation avec une puissance maximale de 7 mW.

Les mesures d'adsorption d'azote ont été effectuées à 77 K en utilisant un analyseur de caractérisation de surface 3Flex (Micromeritics GmbH). Avant l'analyse, les échantillons ont été dégazés à 423 K à l'aide d'un système de dégazage d'échantillons Micromeritics VacPrep 061 jusqu'à ce qu'une pression statique inférieure à 0,01 Torr (0,0133 mbar) soit atteinte. Les distributions de potentiel d'adsorption ont été calculées à partir des isothermes d'adsorption en utilisant le logiciel standard de l'instrument (3Flex Version 4.04). Le calcul des surfaces DFT, des plan basaux et « non-plan basaux », ainsi que les ratios respectifs, a été effectué comme décrit dans la littérature [149].

Les analyses HT-TPD ont été effectuées à l'Advanced Institute for Materials Research/Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (Tohoku University, Japon) [54]. Pour calculer le nombre de sites de bord, nous avons pris en compte les quantités d'hydrogène. Il est à noter que le nombre de sites de bord terminés par des H (N_{H-terminé}) a été calculé en doublant la quantité de H₂ mesurée, puisque qu'une molécule de H₂ est produite à partir de deux sites de bord terminés par des H. En utilisant le nombre de sites de bord, la surface des sites de bord (S_{bord}) peut être calculée [54], en utilisant la surface attribuée à chaque atome de carbone : $S_{\text{bord}} = N_{\text{bord}} \times A_{\text{bord}} \times N_A$; où $A_{\text{bord}} = 0,083 \text{ nm}^2$ est la surface moyenne calculée pour chaque atome de carbone, et $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Les spectres XPS ont été enregistrés sur un spectromètre Thermo Electron K α , utilisant une source de rayons X Al K α (1487,7 eV) et une neutralisation de charge par double faisceau (e⁻ et Ar⁺). Pour ces spectres, nous avons utilisé une énergie de passage de 20 eV, un pas d'énergie de 0,1 eV et un temps de pose de 250 ms. Le logiciel CasaXPS® a été utilisé pour le traitement des données.

Les spectres d'absorption des rayons X du rhodium ont été obtenus sur la ligne de faisceau 8-ID(SS) de NSLS-II au Brookhaven National Laboratory (USA). Un monochromateur à double cristal Si(111) a été utilisé. Le rhodium déposé sur différents supports carbonés a été mesuré en mode fluorescence. Les spectres XAFS bruts ont été analysés à l'aide des interfaces Athena et Artemis du package logiciel Demeter [150]. L'oscillation EXAFS pondérée en k^2 dans la plage de 3 à 14 Å a été traitée par la transformée de Fourier, et une analyse de courbe de correspondance a été effectuée dans la plage de 0 à 5 Å en espace R. Le facteur de réduction d'amplitude a été estimé en ajustant le spectre d'une feuille de Rh avec les paramètres calculés avec FEFF-6 [151]. L'analyse de courbe de correspondance a été effectuée en tenant compte des structures cristallines des modèles développés à partir de la DFT.

IV.4 Détails des calculs DFT

Les calculs périodiques DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) ont été réalisés au Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-objets (Toulouse) en utilisant l'approche *ab initio* par ondes planes et pseudopotentiels, telle qu'implémentée dans le Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP 5.4) [152,153]. La fonctionnelle d'échange-corrélation de Perdew-Burke-Ernzerhof au sein de l'approximation du gradient généralisé polarisé en spin a été choisie [154], et les interactions de van der Waals ont été prises en compte via la méthode D3 de Grimme et coll., avec une fonction d'amortissement nulle [155]. Les électrons les plus internes ont été remplacés par une approche d'onde augmentée par projecteur (PAW) [156,157], tandis que les états mono-électroniques de valence ont été développés dans une base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 500 eV. Les occupations partielles ont été estimées avec un élargissement gaussien (σ) de 0,05 eV pendant toutes les relaxations, et les énergies ont été extrapolées à $\sigma = 0,00$ eV.

Les modèles de supports carbonés présentant des surfaces basales (CNT et FLG) et prismatique (FM et CNF) consistent respectivement en un graphène rhomboédrique à trois couches avec un ordre d'empilement ABC, et un nanoruban de graphène zigzag à deux couches avec une configuration z_1 terminée par de l'hydrogène (liaisons pendantes saturées avec un seul atome d'hydrogène par atome de carbone). Les deux systèmes, contenant 98 atomes de carbone par couche dans une supercellule $p(7 \times 7)$, ont été modélisés suffisamment grands pour inclure une large représentation des fonctionnalités d'oxygène de surface observées expérimentalement et décrire correctement les états magnétiques des bords dans le plan prismatique.

Des grilles de points k centrées sur Γ , de $3 \times 3 \times 1$ et $3 \times 1 \times 1$, générées en utilisant la méthode de Monkhorst-Pack, ont été utilisées comme un bon compromis entre précision et coût computationnel pour les modèles de basaux et prismatiques, respectivement [158]. Les interactions parasites entre la dalle modélisée et ses images périodiques perpendiculaires ont été éliminées en ajoutant une région de vide d'au moins 15 Å et en appliquant une correction de dipôle à l'énergie totale le long de la direction z [159]. La relaxation itérative des positions atomiques a été poursuivie jusqu'à ce que le changement d'énergie totale

entre les étapes successives soit inférieur à 10^{-5} eV et que les forces résiduelles dans toutes les directions agissant sur les atomes soient inférieures à $0,02 \text{ eV \AA}^{-1}$.

IV.5 Catalyses

Les réactions d'hydrogénation et d'hydroformylation ont été effectuées dans un autoclave en acier inoxydable à haute pression et haute température de marque Top Industrie, équipée d'un dispositif antivortex et d'un système de contrôle de température et de pression.

IV.5.1 Hydrogénation du phénylacétylène

Dans une expérience typique, un mélange contenant le catalyseur au rhodium, 40 mL d'une solution de phénylacétylène (Aldrich, 98%, rapport PhA/Rh = 2000, 2 mmol de PhA) dans du méthanol (VWR, méthanol HiPerSolv Chromanorm pour HPLC, qualité isocratique) et du décane (75 mg, standard interne) a été transféré dans l'autoclave. L'autoclave a été purgé par trois cycles de vide/ H_2 , chauffé à 373 K et pressurisé à 5 bars d' H_2 . La vitesse d'agitation a été fixée à 700 tr.min^{-1} pour éviter les limitations de transfert de masse. La réaction a été suivie pendant 6 heures avec un échantillonnage toutes les heures. Les échantillons du mélange réactionnel ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse (GC, Autosystem XL, Perkin Elmer équipée d'une colonne élite-5 amines de perkin Elmer, $30\text{m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \text{ mm}$)

IV.5.2 Hydrogénation du nitrobenzène

Dans une expérience typique, un mélange contenant le catalyseur au rhodium, 40 mL d'une solution de nitrobenzène (Millipore, rapport PhA/Rh = 2500, 2,5 mmol de NB) dans du méthanol (VWR, méthanol HiPerSolv Chromanorm pour HPLC, qualité isocratique) et du décane (75 mg, standard interne) a été transféré dans l'autoclave. L'autoclave a été purgé par trois cycles de vide/ H_2 , chauffé à 373 K et pressurisé à 5 bars d' H_2 . La vitesse d'agitation a été fixée à 700 tr.min^{-1} pour éviter les limitations de transfert de masse. La réaction a été suivie pendant 2 heures avec un échantillonnage toutes les 30 minutes. Les échantillons du mélange réactionnel ont été analysés par GC (Clarus 580, perkin Elmer équipée d'une colonne élite-5 de perkin Elmer, $30\text{m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \text{ mm}$)

IV.5.3 Hydroformylation du 1-octène

Dans une expérience typique, un mélange contenant le catalyseur au rhodium, 20 mL d'une solution de 1-octène (Acros Organics) dans du toluène (VWR, toluène HiPerSolv Chromanorm pour HPLC, rapport 1-O/Rh = 1000, 1 mmol de 1-O) et du décane (75 mg, standard interne) a été transféré dans l'autoclave. L'autoclave a été purgé par trois cycles de vide/ $\text{CO}+\text{H}_2$, chauffé à 343 K et pressurisé à 20 bars de $\text{CO}+\text{H}_2$ (1/1). La vitesse d'agitation a été fixée à 1000 tr.min^{-1} pour éviter les limitations de transfert de masse. Le mélange réactionnel a été analysé après 45 minutes par GC (Clarus 580, perkin Elmer équipée d'une colonne élite-5 de perkin Elmer, $30\text{m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \text{ mm}$).

IV.5.4 Hydroformylation du styrène

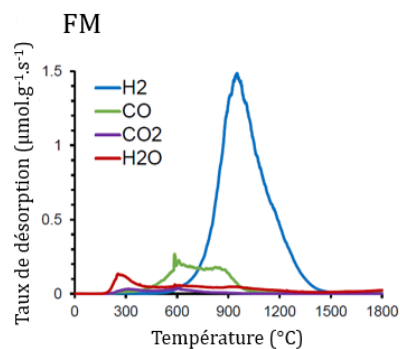
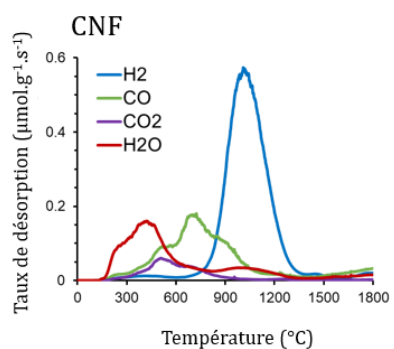
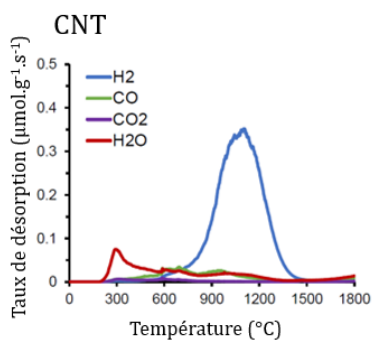
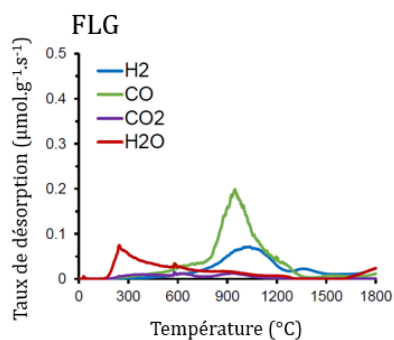
Dans une expérience typique, un mélange contenant le catalyseur au rhodium, 30 mL d'une solution de styrène (Aldrich, rapport ST/Rh = 1000, 1,5 mmol de ST) dans du toluène (VWR, toluène HiPerSolv Chromanorm pour HPLC) et du décane (75 mg, standard interne) a été transféré dans l'autoclave. L'autoclave a été purgé par trois cycles de vide/CO+H₂, chauffé à 343 K et pressurisé à 20 bars de CO+H₂ (1/1). La vitesse d'agitation a été fixée à 1000 tr.min⁻¹ pour éviter les limitations de transfert de masse. La réaction a été suivie pendant 3 heures avec un échantillonnage toutes les 30 minutes. Les échantillons du mélange réactionnel ont été analysés par GC (Clarus 580, perkin Elmer équipée d'une colonne élite-5 de perkin Elmer, 30m x 0,25 mm x 0,25 mm).

IV.5.5 Adsorption du nitrobenzène

Les tests d'adsorption ont été réalisés dans des flacons en verre. Dans une expérience typique, une solution de 0,005 M de nitrobenzène a été préparée avec du décane comme étalon dans du méthanol. La concentration initiale de cette solution a été mesurée par GC. Une partie de cette solution (5 mL) a été ajoutée dans un flacon contenant un catalyseur (150 mg). Le flacon a été scellé pour éviter toute évaporation du solvant et agité à 500 rpm pendant une heure. La solution a ensuite été filtrée et analysée de nouveau par GC pour déterminer la quantité de nitrobenzène adsorbée sur les catalyseurs.

V- Annexes

Annexe 1 : Emission des gaz pour les 4 supports non oxydés pendant l'analyse TPD jusqu'à 2073 K.

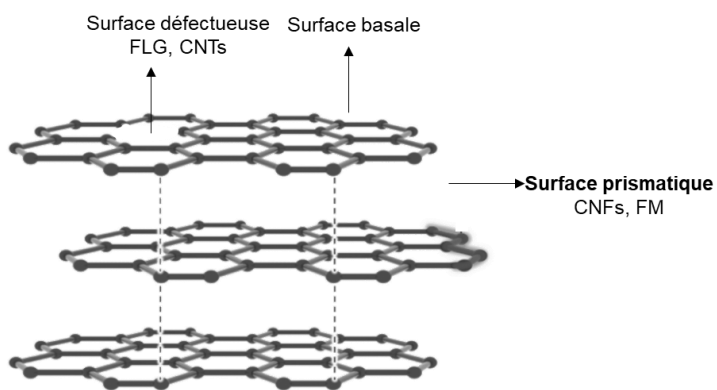
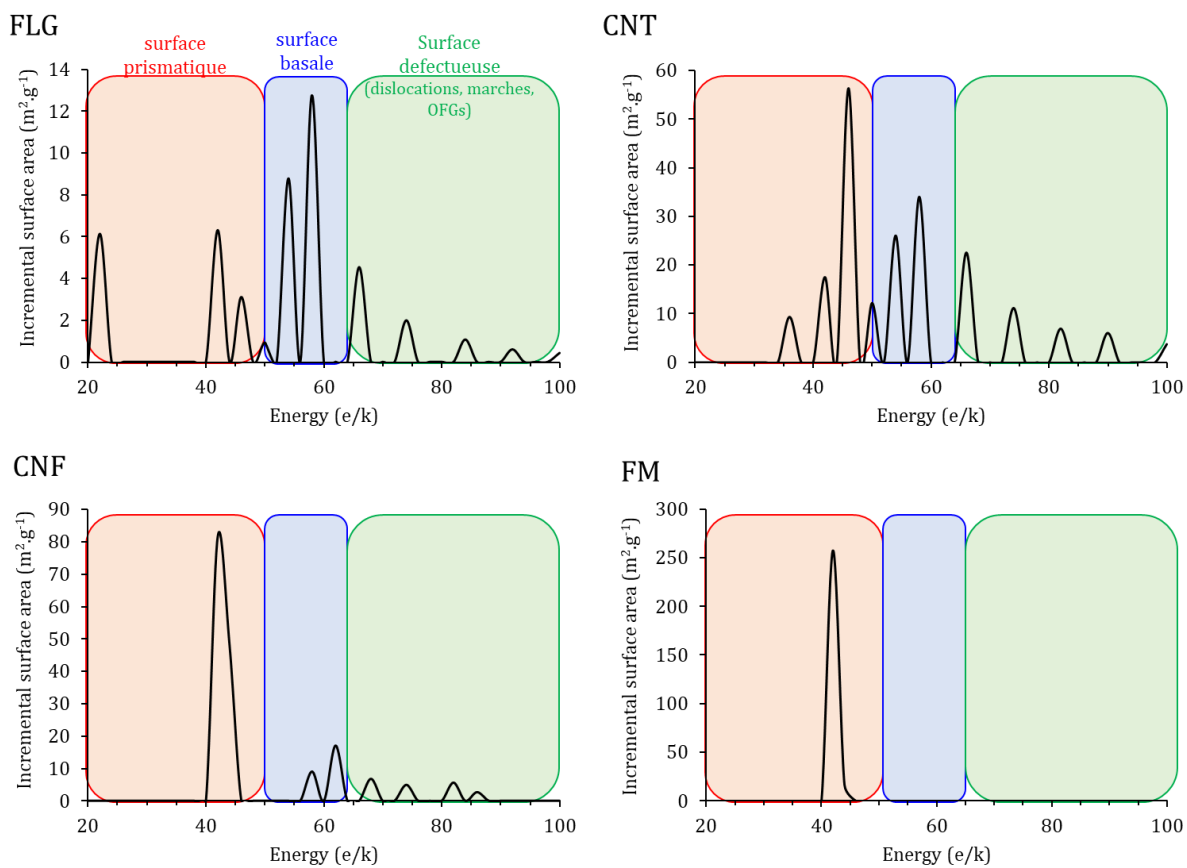


Support	H ₂ [µmol.g ⁻¹]	CO [µmol.g ⁻¹]	CO ₂ [µmol.g ⁻¹]	H ₂ O [µmol.g ⁻¹]	Evolution globale [µmol.g ⁻¹] H ₂ +H ₂ O+CO+CO ₂	Teneur en H (wt %)	Teneur en O (wt %)
FLG	216	371	50	171	808	0,077	1,0
CNT	762	112	22	175	1071	0,19	0,53
CNF	1008	505	131	422	2066	0,29	1,9
FM	2809	511	90	364	3774	0,63	1,7

Annexe 2 : Valeurs absolues des S_{bord} (obtenues à partir des expériences de HT-TPD) et de $S_{prismatique+defauts}$ (obtenues à partir des calculs DFT dérivés des données d'adsorption d'azote) pour les quatre supports carbonés (non oxydés).

Supports	HT-TPD	
	évolution H ₂ (x2) (mol·g ⁻¹)	S_{bords}^{a)} (m²·g⁻¹)
FLG _p	4,32·10 ⁻⁴	22
CNT _p	1,52·10 ⁻³	77
CNF _p	2,02·10 ⁻³	101
FM _p	5,62·10 ⁻³	281
a) Voir partie expérimentale pour les calculs		
	Surface par DFT	
	Basale (m ² ·g ⁻¹)	S_{prismatique} (m²·g⁻¹)
FLG _p	19	14
CNT _p	112	45
CNF _p	33	101
FM _p	0	230

Annexe 3 : Surface incrémentale en fonction des potentiels d'adsorption pour les 4 supports oxydés, et schéma représentatif des différents types de surface sur les matériaux carbonés.

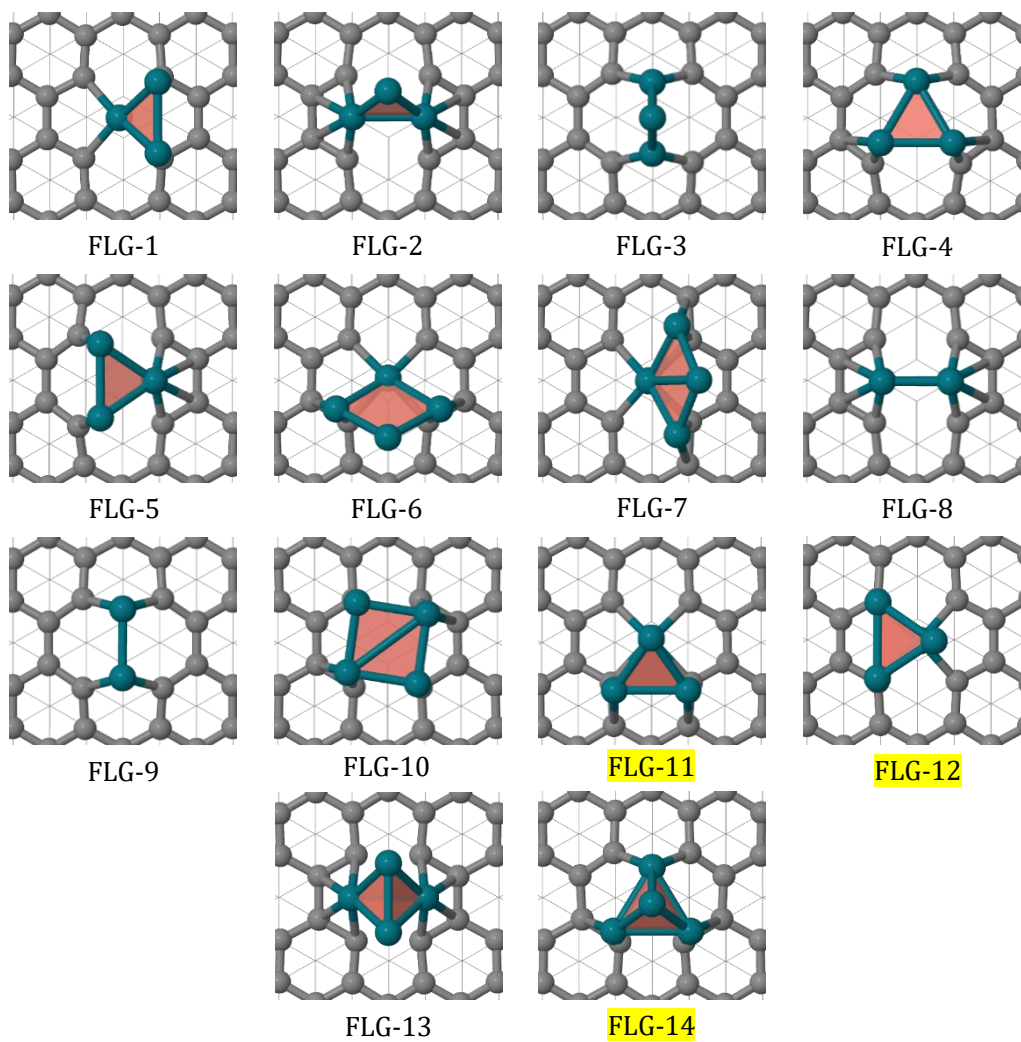


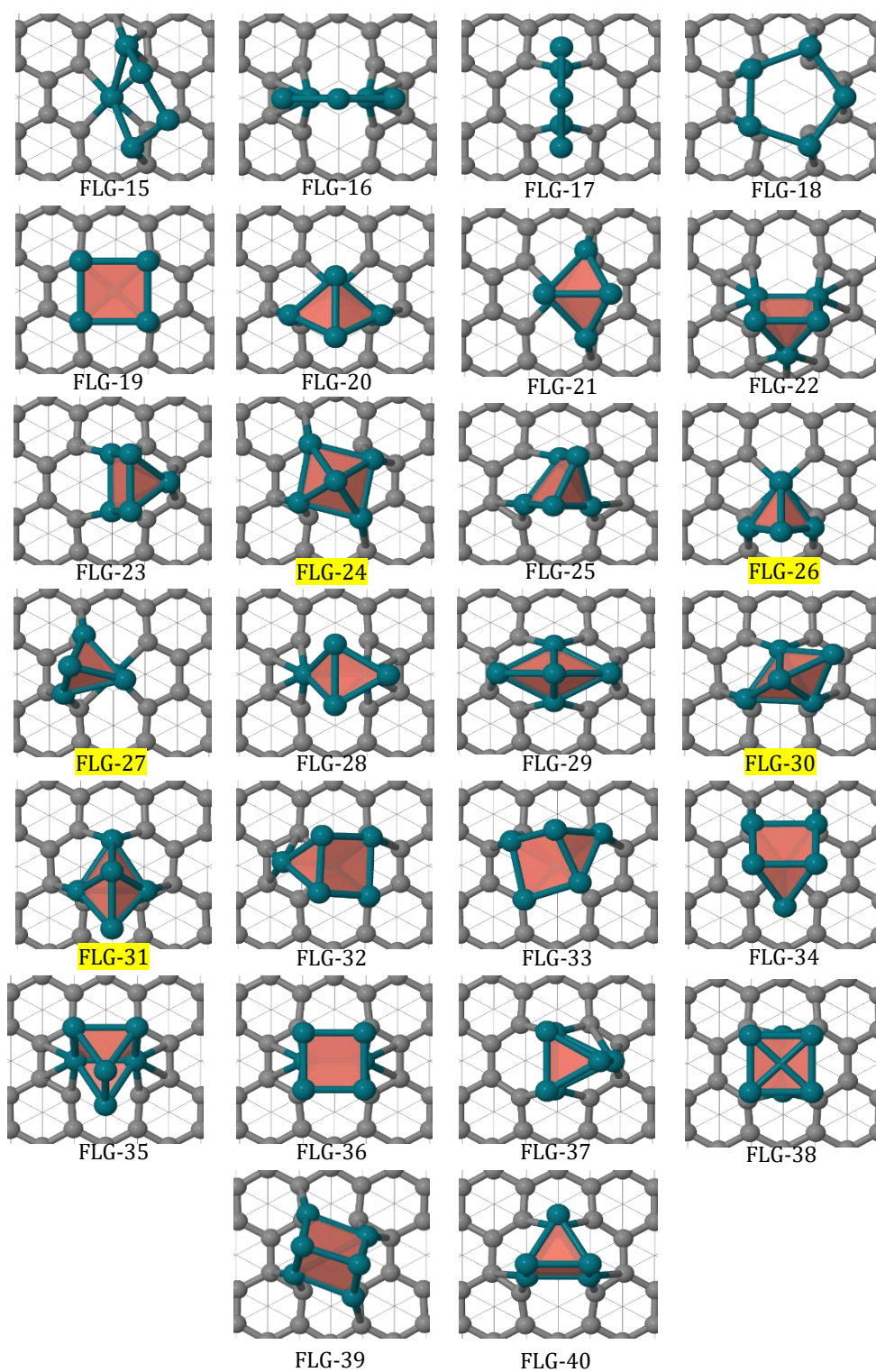
Annexe 4 : Structure, coordination (dans une di-lacune), et énergies de liaison par atome métallique (E_b en kcal.mol⁻¹) des particules de Rh, longueur de liaison moyenne (\bar{R} in Å), et nombre moyen de coordination (\bar{CN}) pour les modèles basés sur les surfaces de FLG (basales). Les modèles qui ont été adaptés aux données expérimentales sont surlignés en jaune pâle.

Particule			1 st enveloppe (Rh-C)		2 nd enveloppe (Rh-Rh)		Modèle
Structure	Coordination	E_b	\bar{R}	\bar{CN}	\bar{R}	\bar{CN}	
Rh ₃ Triangle	Sommet	-23,2	2,031	2,00	2,484	2,00	FLG-1
	Bord	3,7	2,151	4,00	2,436	2,00	FLG-2
		-14,6	1,908	2,00	2,454	2,00	FLG-3
	{111} Facettes	-9,6	2,109	2,00	2,484	2,00	FLG-4
		-5,6	2,035	2,00	2,466	2,00	FLG-5
Rh ₄ Carré	Sommet	-16,1	2,110	2,67	2,445	2,00	FLG-6
		-18,8	2,107	2,67	2,454	2,00	FLG-7
	Bord	0,9	2,169	4,00	2,379	2,00	FLG-8
		-13,9	1,915	2,00	2,375	2,00	FLG-9
	{100} Facette	-0,1	2,101	1,50	2,392	2,00	FLG-10
Rh ₄ Tétraèdre	Sommet	-20,3	2,136	2,67	2,519	3,00	FLG-11
		-19,0	2,031	2,00	2,525	3,00	FLG-12
	Bord	1,0	2,160	4,00	2,513	3,00	FLG-13
	{111} Facette	-6,5	2,091	2,00	2,506	3,00	FLG-14
Rh ₅ Pentagone	Sommet	-11,8	2,119	3,00	2,435	2,00	FLG-15
	Bord	3,2	2,176	4,00	2,334	2,00	FLG-16
		-7,2	1,913	2,00	2,343	2,00	FLG-17
	Facet	4,4	2,153	2,00	2,438	2,00	FLG-18
Rh ₅ Pyramide carrée	Sommet	-16,6	2,066	1,60	2,525	3,20	FLG-19
		-16,8	2,116	2,67	2,529	3,20	FLG-20
		-17,9	2,112	2,67	2,539	3,20	FLG-21
	Bord	-2,7	2,230	3,67	2,519	3,20	FLG-22
		-12,1	2,070	2,00	2,500	3,20	FLG-23
	{100} Facette	-2,5	2,179	2,00	2,522	3,20	FLG-24
{111} Facette	-6,3	2,105	2,00	2,528	3,20	FLG-25	
Rh ₅ bipyramide triangulaire	Sommet	-16,6	2,122	2,67	2,550	3,60	FLG-26
		-16,7	2,137	2,67	2,551	3,60	FLG-27
	Bord	-0,6	2,145	4,00	2,547	3,60	FLG-28
		-8,5	2,088	2,00	2,556	3,60	FLG-29
	{111} Facettes	-4,5	2,095	2,00	2,555	3,60	FLG-30
		-5,9	2,079	2,00	2,537	3,60	FLG-31
Rh ₆ Prisme triangulaire	Sommet	-16,3	2,187	2,50	2,473	3,00	FLG-32
		-16,9	2,129	2,25	2,534	3,33	FLG-33
		-15,9	2,131	2,67	2,485	3,00	FLG-34
	Bord	-1,8	2,183	4,00	2,445	3,00	FLG-35
		-3,0	2,185	4,00	2,449	3,00	FLG-36
		-11,4	2,113	2,33	2,464	3,00	FLG-37
		-11,1	1,929	2,00	2,467	3,00	FLG-38

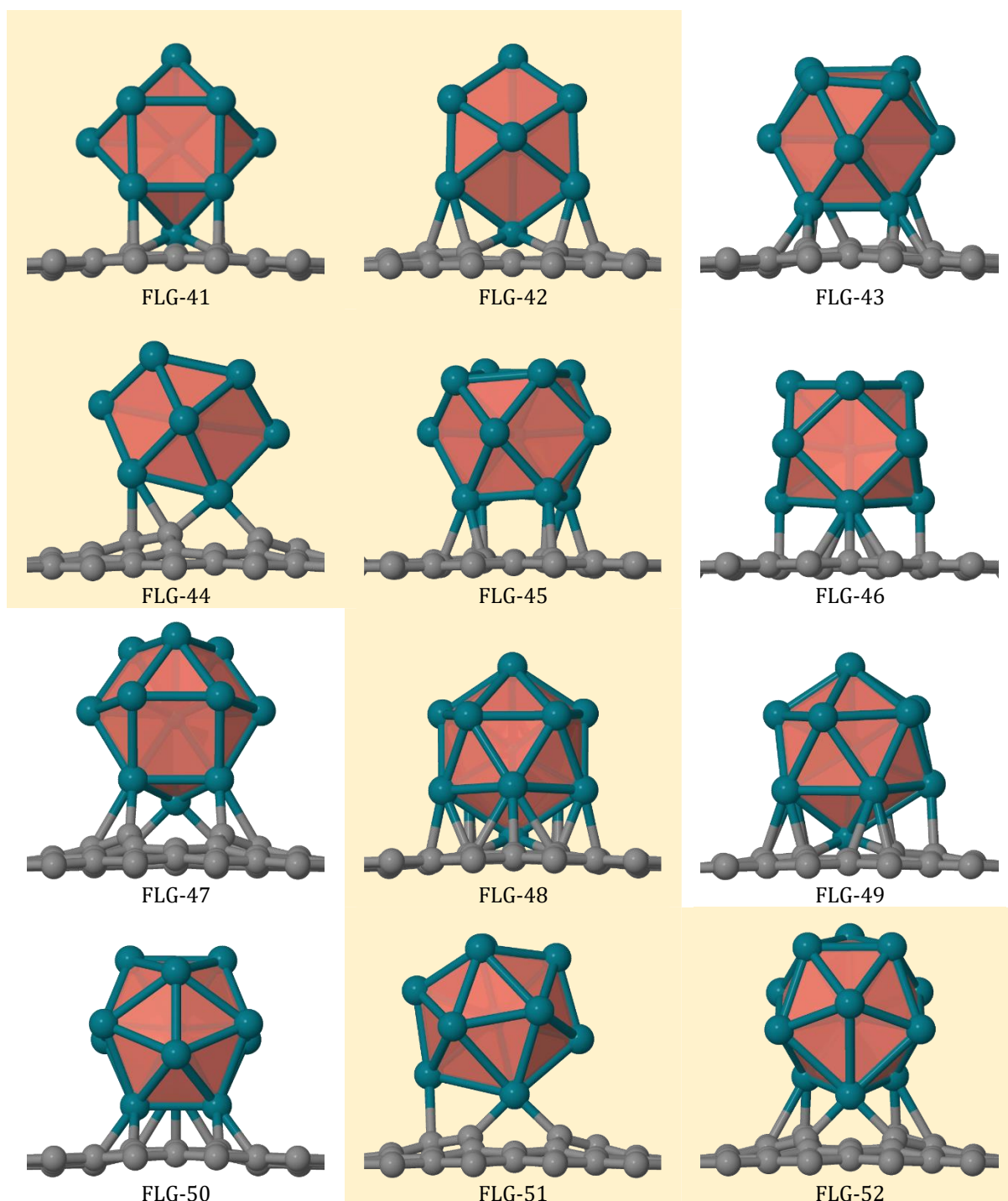
	{100} Facette	-2,9	2,179	2,00	2,480	3,00	FLG-39
	{111} Facette	-7,0	2,142	2,00	2,436	3,00	FLG-40
Rh ₁₃ Cuboctaèdre	Sommet	-16,5	2,128	2,40	2,548	5,54	FLG-41
		-16,1	2,176	2,00	2,533	5,54	FLG-42
	Bord	-8,1	2,170	3,00	2,490	4,92	FLG-43
		-12,1	2,059	2,00	2,511	5,23	FLG-44
	{100} Facettes	-8,1	2,174	2,00	2,517	5,38	FLG-45
		-9,6	2,237	3,50	2,534	4,92	FLG-46
{111} Facette	-9,6	2,082	2,00	2,514	5,54	FLG-47	
Rh ₁₃ Icosaèdre	Sommet	-17,2	2,182	2,50	2,555	6,31	FLG-48
		-17,1	2,223	2,67	2,561	6,31	FLG-49
	Bord	-9,3	2,191	3,67	2,541	5,85	FLG-50
		-12,1	2,025	2,00	2,533	5,54	FLG-51
	{111} Facette	-9,6	2,103	2,00	2,537	6,00	FLG-52

Annexe 5 : Vues du dessus des modèles de catalyseurs Rh_3 , Rh_4 , Rh_5 et Rh_6 basés sur les surfaces de carbone FLG (basal) (voir annexe 4). Schéma des couleurs atomiques : Rh (algue métallique) ; C (gris philippin). Les modèles qui ont été ajustés aux données expérimentales sont surlignés en jaune.





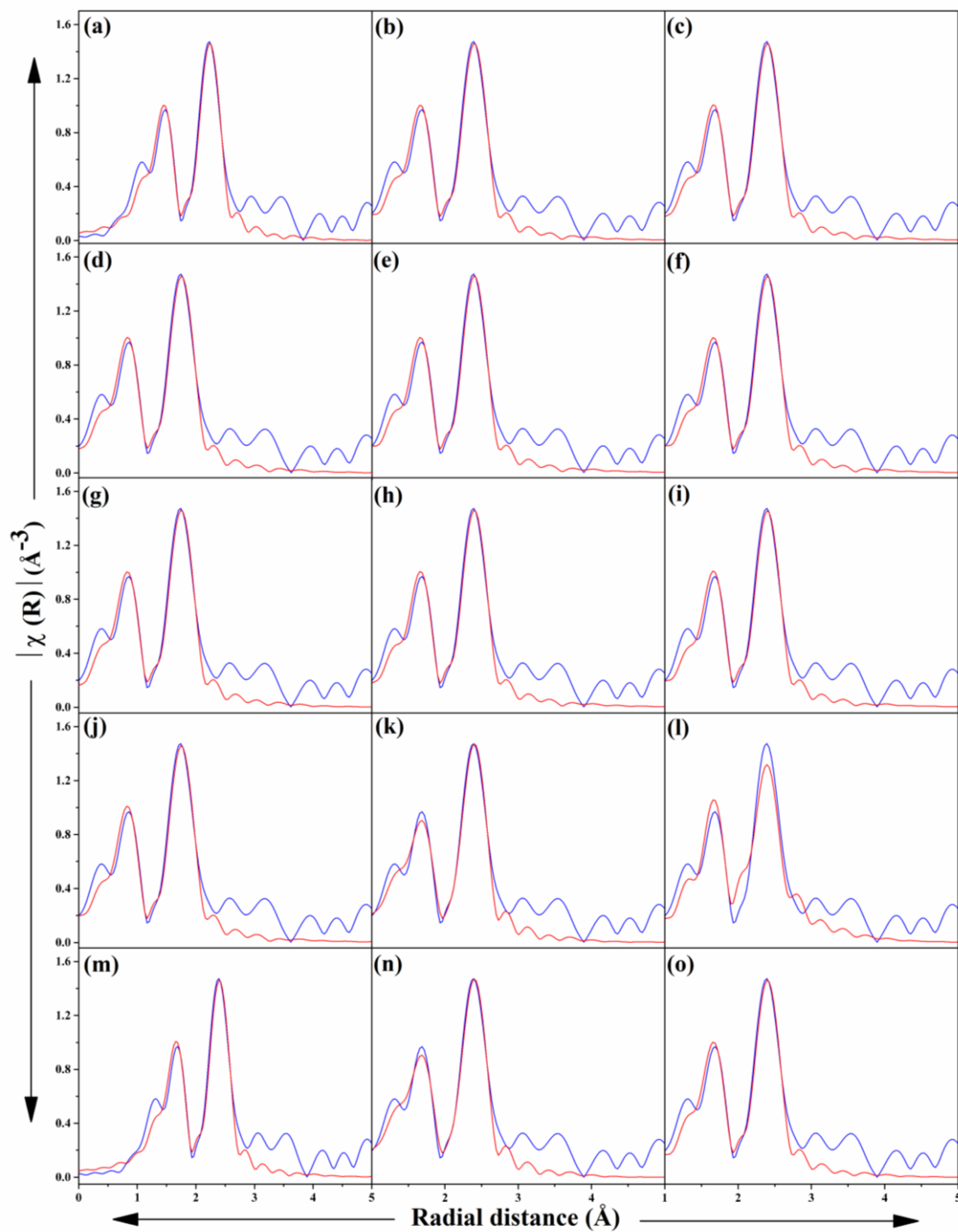
Annexe 6 : Vues de dessus des modèles de catalyseurs Rh_{13} basés sur les surfaces de carbone FLG (basal) (voir annexe 4). Schéma des couleurs atomiques : Rh (algue métallique) ; C (gris philippin). Les modèles qui ont été ajustés aux données expérimentales sont surlignés en jaune.



Annexe 7 : Paramètres structuraux (distances, R en Å, nombres de coordination moyens, \overline{CN}), et valeurs de qualité d'ajustement, χ^2) des résultats d'ajustement EXAFS pour le Rh sur FLG avec les modèles DFT optimisés à l'espace R . Le meilleur modèle est mis en évidence en jaune et en gras.

Modèles	1 st enveloppe (Rh-C)		2 nd enveloppe (Rh-Rh)		χ^2
	R	\overline{CN}	R	\overline{CN}	
FLG-11	2,0911	1,62(0,61)	2,6874	2,52(0,74)	35,41
FLG-12	2,0906	1,61(0,60)	2,6879	2,52(0,78)	39,64
FLG-14	2,0913	1,62(0,58)	2,6875	2,49(0,72)	38,21
FLG-24	2,0910	1,65(0,59)	2,6883	2,49(0,72)	35,60
FLG-26	2,0902	1,60(0,59)	2,6877	2,51(0,74)	34,97
FLG-27	2,0899	1,62(0,61)	2,6881	2,54(0,75)	35,43
FLG-30	2,0909	1,72(0,62)	2,6882	2,47(0,72)	34,71
FLG-31	2,0909	1,61(0,58)	2,6876	2,47(0,71)	33,95
FLG-41	2,0899	1,63(0,68)	2,6883	2,50(0,74)	36,19
FLG-42	2,0901	1,59(0,59)	2,6877	2,51(0,73)	35,38
FLG-44	2,2697	4,54(2,35)	2,6823	2,58(0,77)	40,20
FLG-45	2,2697	4,54(2,39)	2,6823	2,58(0,62)	40,30
FLG-48	2,0915	1,62(0,61)	2,6872	2,52(0,74)	32,36
FLG-51	2,2693	4,55(2,37)	2,6822	2,59(0,78)	40,69
FLG-52	2,0909	1,66(0,62)	2,6873	2,48(0,73)	36,01

Annexe 8 : Courbes d'ajustement EXAFS pour le Rh déposé sur le FLG avec les modèles DFT optimisés : (a) FLG-11, (b) FLG-12, (c) FLG-14, (d) FLG-24, (e) FLG-26, (f) FLG-27, (g) FLG-30, (h) FLG-31, (i) FLG-41, (j) FLG-42, (k) FLG-44, (l) FLG-45, (m) FLG-48, (n) FLG-51, et (o) FLG-52 dans l'espace R. Les résultats expérimentaux et ajustés des EXAFS sont présentés en bleu et rouge, respectivement.



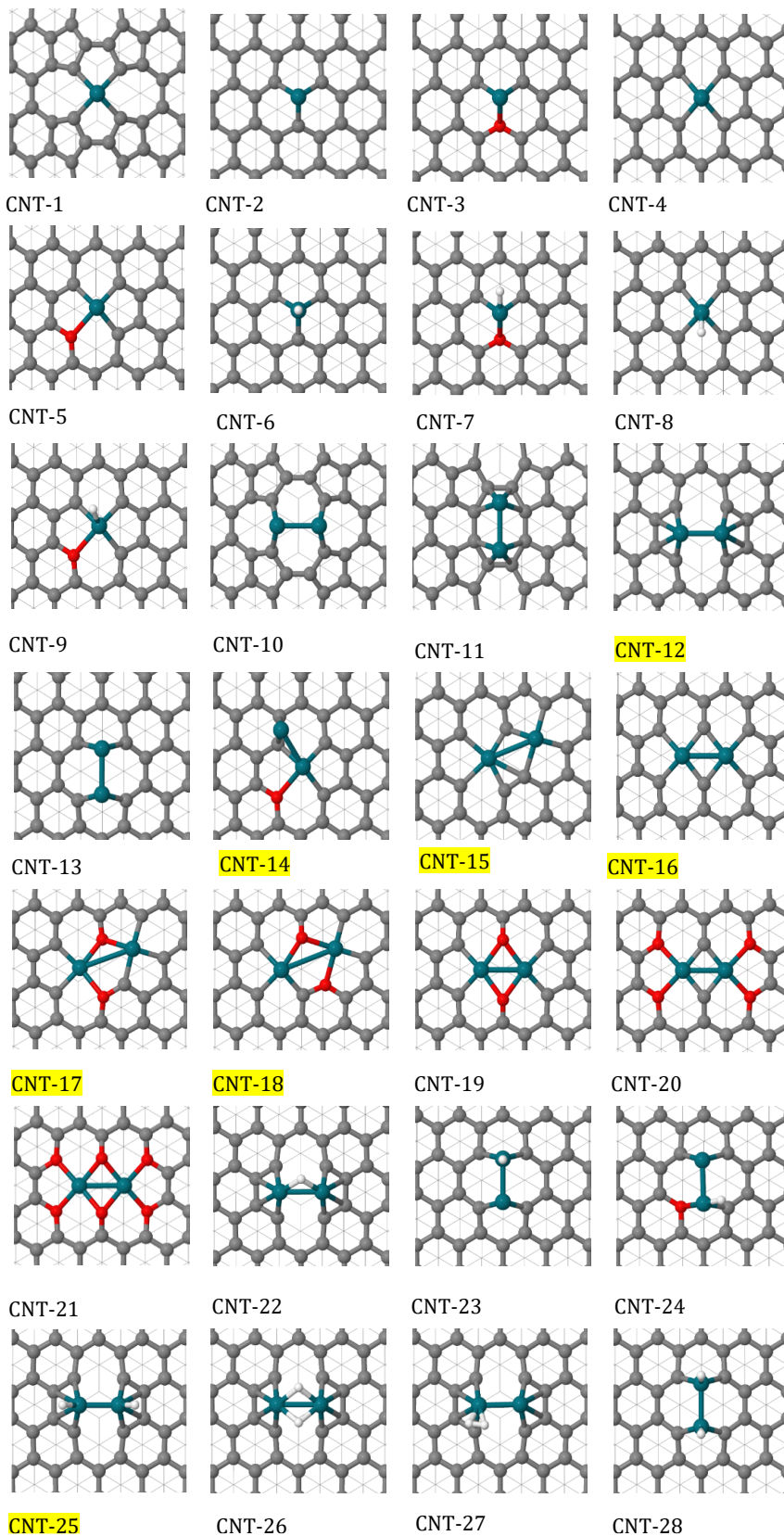
Annexe 9 : Structure, coordination (type de lacune et nombre d'atomes de carbone et d'oxygène qu'elle contient) et énergie de liaison par atome métallique (E_b en kcal-mol⁻¹) des atomes simples et des dimères de Rh, longueurs moyennes des liaisons (R en Å) et nombres moyens de coordination (CN) pour les modèles de catalyseurs au rhodium basés sur des surfaces de carbone (basales) de CNT. Les modèles concurrents qui ont été ajustés avec les données expérimentales sont surlignés en jaune pâle.

Particules			1 st enveloppe (Rh-C)		2 nd enveloppe (Rh-Rh)		Modèles
Structure	Coordination	E_b	\bar{R}	\overline{CN}	\bar{R}	\overline{CN}	
Rh _{SA}	0V-C ₄	19,9	1,989	4,00	0,000	0,00	CNT-1
	1V-C ₃	-103,8	1,890	3,00	0,000	0,00	CNT-2
	1V-C ₂ O ₁	-8,7	2,036	3,00	0,000	0,00	CNT-3
	2V-C ₄	-73,0	2,022	4,00	0,000	0,00	CNT-4
	2V-C ₃ O ₁	-41,1	2,023	4,00	0,000	0,00	CNT-5
Rh _{SA} -H	1V-C ₃	-111,2	1,885	3,00	0,000	0,00	CNT-6
	1V-C ₂ O ₁	-20,3	2,009	3,00	0,000	0,00	CNT-7
	2V-C ₄	-79,0	2,043	4,00	0,000	0,00	CNT-8
	2V-C ₃ O ₁	-46,6	2,018	4,00	0,000	0,00	CNT-9
Rh ₂	0V-C ₄	-0,4	1,889	2,00	2,383	1,00	CNT-10
		16,0	2,176	4,00	2,495	1,00	CNT-11
	2V-C ₄	-6,6	2,155	4,00	2,342	1,00	CNT-12
		-32,7	1,901	2,00	2,398	1,00	CNT-13
	2V-C ₃ O ₁	-36,3	2,056	3,00	2,621	1,00	CNT-14
	4V-C ₆	-69,1	2,042	4,50	2,938	1,00	CNT-15
		-104,4	1,977	4,00	2,482	1,00	CNT-16
	4V-C ₄ O ₂	-99,1	2,005	4,00	3,286	1,00	CNT-17
		-77,5	2,010	4,00	3,304	1,00	CNT-18
		-103,9	2,012	4,00	2,481	1,00	CNT-19
	4V-C ₂ O ₄	-80,3	1,960	4,00	2,420	1,00	CNT-20
4V-O ₆	26,5	2,015	4,00	2,558	1,00	CNT-21	
Rh ₂ -H	2V-C ₄	-8,8	2,136	4,00	2,416	1,00	CNT-22
		-34,8	1,903	2,00	2,367	1,00	CNT-23
	2V-C ₃ O ₁	-36,5	1,997	2,00	2,388	1,00	CNT-24
Rh ₂ -2H	2V-C ₄	-6,3	2,185	4,00	2,255	1,00	CNT-25
		-7,6	2,126	4,00	2,475	1,00	CNT-26
		-14,8	2,160	4,00	2,375	1,00	CNT-27
		-35,3	1,908	2,00	2,342	1,00	CNT-28
	2V-C ₃ O ₁	-38,9	2,027	2,00	2,393	1,00	CNT-29

^a L'énergie de liaison par atome de métal (E_b) est définie dans l'Eq. (1), où les $E_{Rh_N/C}$, E_C , and μ_{Rh} représentent l'énergie totale de l'espèce Rh_N supportée sur le support de carbone modèle et le support de carbone modèle propre, respectivement, et le potentiel chimique du rhodium calculé à partir du cluster Rh₁₃

$$E_b = \frac{1}{N} (E_{Rh_N/C} - E_C - \mu_{Rh})$$

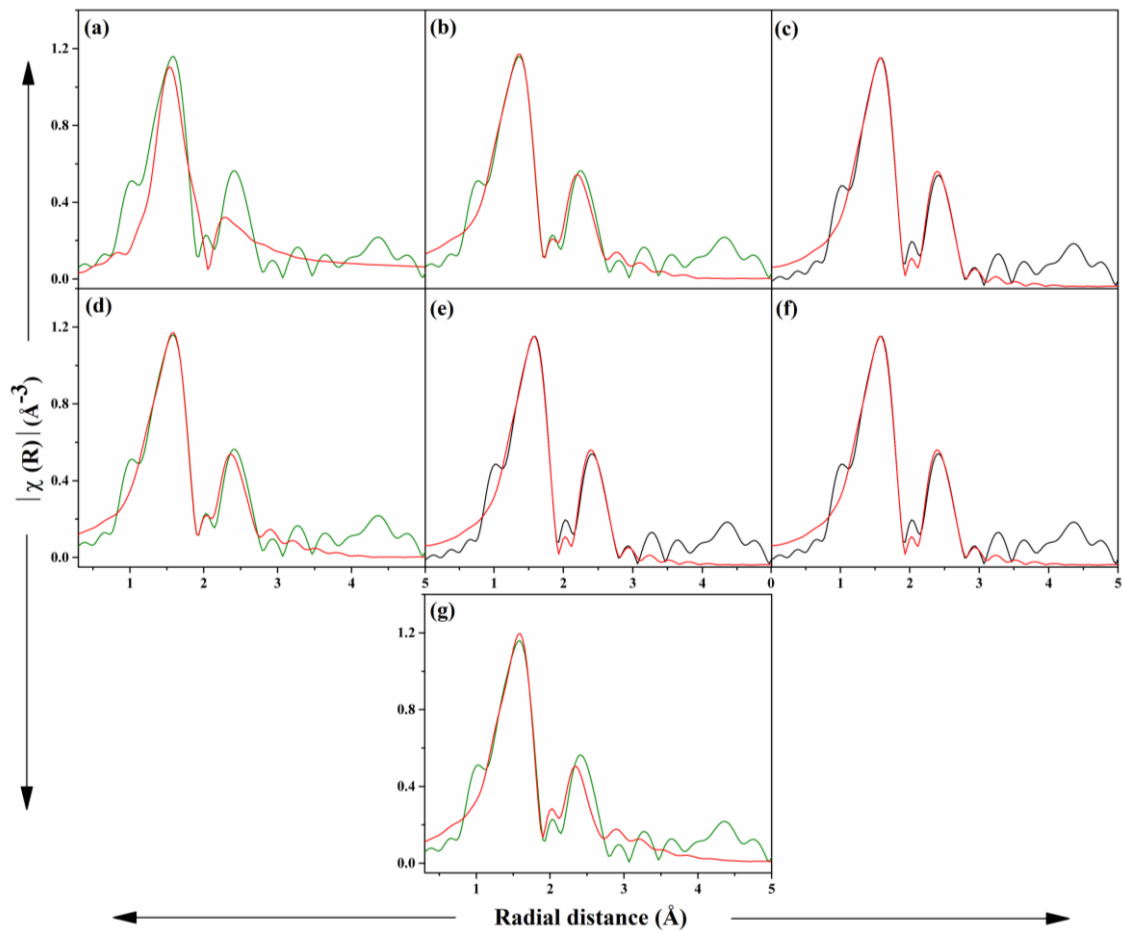
Annexe 10 : Vues de dessus des modèles de catalyseurs Rh basés sur des surfaces de carbone CNT (basal) (voir annexe 9). Schéma des couleurs atomiques : Rh (aluge métallique) ; O (rouge) ; C (gris philippin) ; H (blanc). Les modèles concurrents qui ont été ajustés aux données expérimentales sont surlignés en jaune.



Annexe 11 : Paramètres structuraux (distances, R en Å, nombres de coordination moyens, \overline{CN}), et valeurs de qualité de l'ajustement, χ^2) des résultats de l'ajustement EXAFS pour le Rh déposé sur CNT avec les modèles DFT optimisés dans l'espace R. Le meilleur modèle est mis en évidence en jaune et en gras.

Modèle	1 st enveloppe (Rh-C)		2 nd enveloppe (Rh-Rh)		χ^2
	R	\overline{CN}	R	\overline{CN}	
CNT-12	1,8117	1,02(0,61)	2,3959	3,38(0,68)	731,12
CNT-14	2,0752	4,30(0,42)	2,6088	0,05(0,15)	32,28
CNT-15	2,0721	4,20(0,33)	2,7156	0,69(0,15)	30,59
CNT-16	2,0746	4,06(0,41)	2,6073	0,07(0,16)	34,51
CNT-17	2,0729	4,19(0,35)	2,7152	0,69(0,16)	23,07
CNT-18	2,0765	4,27(1,36)	3,4839	8,33(9,63)	363,97
CNT-25	2,0754	4,36(0,64)	2,5037	0,46(0,21)	74,31

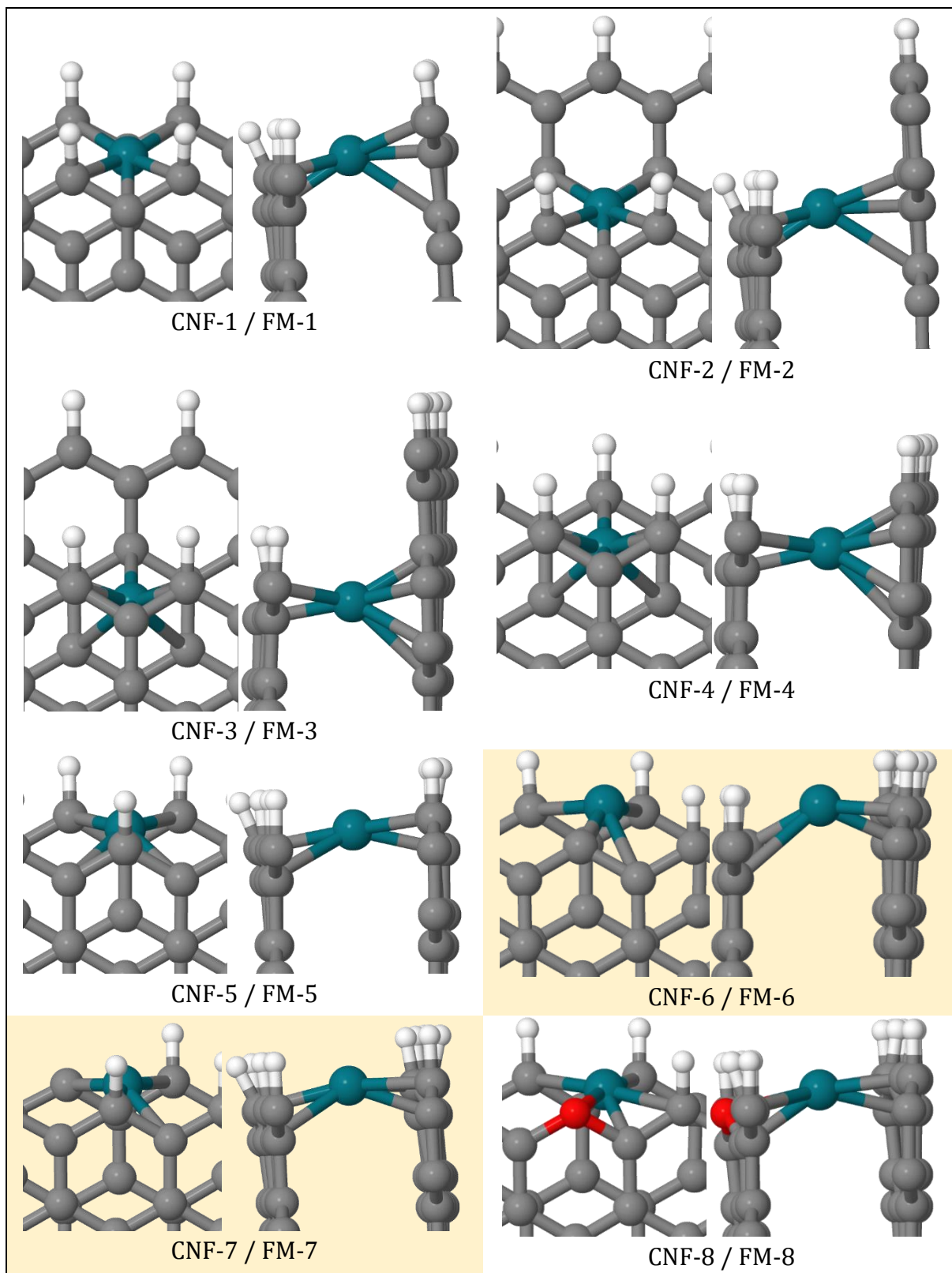
Annexe 12 : Courbes d'ajustement EXAFS pour le Rh déposé sur CNT avec les modèles DFT optimisés : (a) CNT-12, (b) CNT-14, (c) CNT-15, (d) CNT-16, (e) CNT-17, (f) CNT-18, et (g) CNT-25 dans l'espace R. Les résultats expérimentaux et ajustés des EXAFS sont présentés en olive et rouge, respectivement.

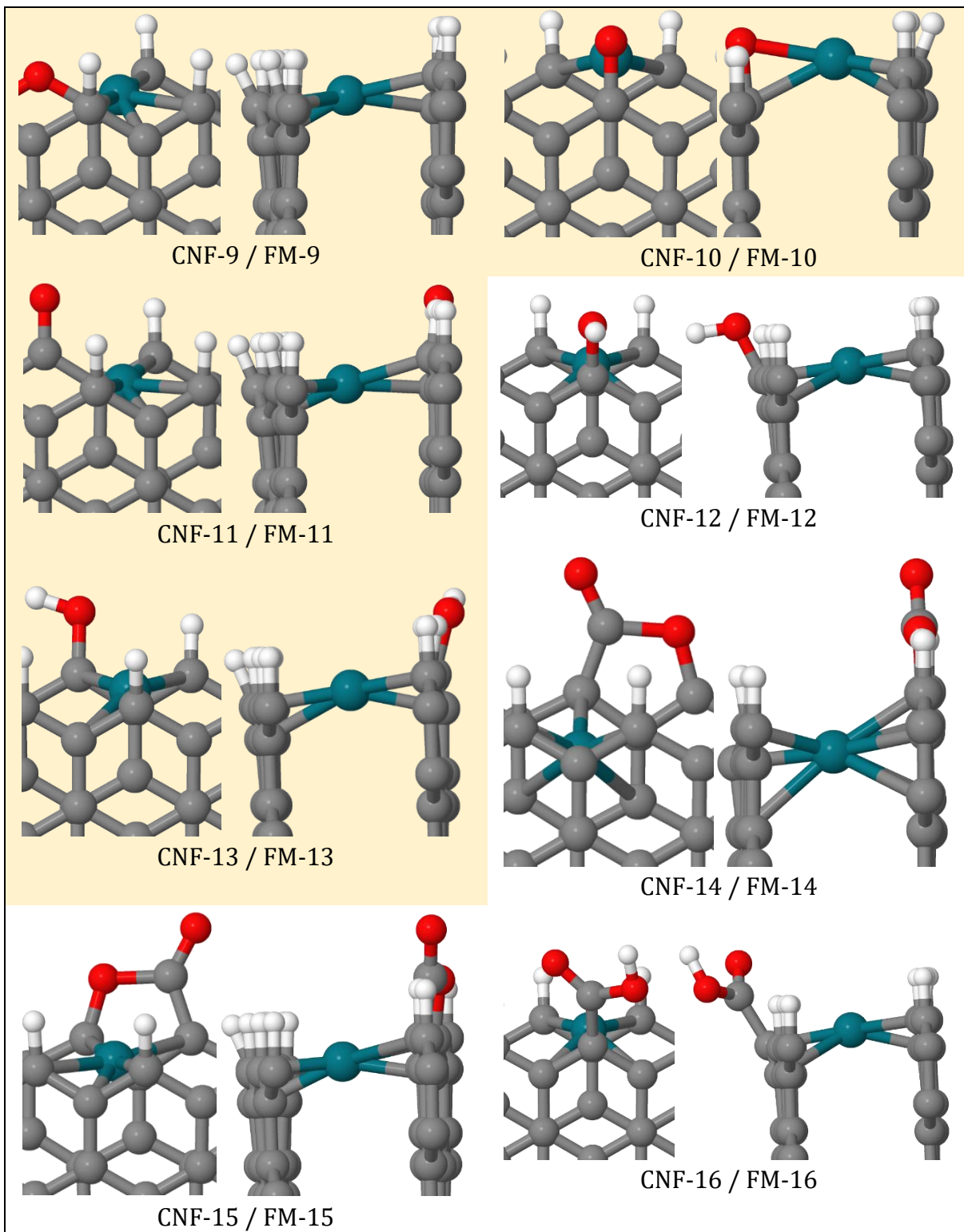


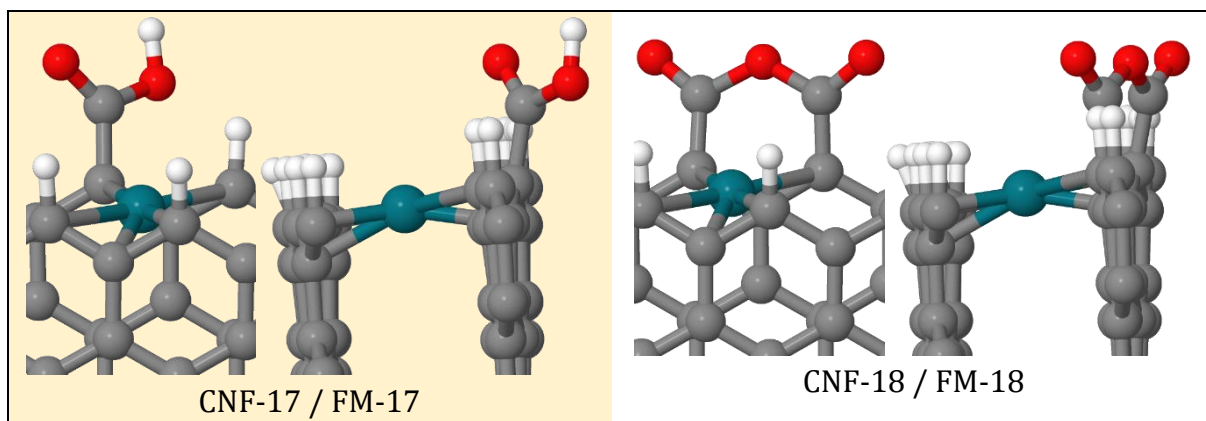
Annexe 13 : Limite d'empilement et terminaison dans un nanoruban de graphène bicouche zigzag, énergies de liaison Rh_{SA} (E_b en $kcal.mol^{-1}$), longueurs de liaison moyennes (R en \AA) et nombres de coordination moyens (CN) pour les modèles de catalyseurs au rhodium basés sur des surfaces de carbone CNF/FM (prismatiques). Les modèles qui ont été ajustés avec les données expérimentales sont surlignés en jaune pâle.

Limite d'empilement	Terminaison	E_b	1 st enveloppe (Rh-C)		Modèle CNF	Modèle FM
			\bar{R}	\bar{CN}		
AB	Hydrogène	-25,6	2,217	7,00	CNF-1	FM-1
		-5,0	2,280	7,00	CNF-2	FM-2
AC	Hydrogène	-7,2	2,293	9,00	CNF-3	FM-3
		-11,1	2,301	9,00	CNF-4	FM-4
		-7,0	2,267	6,00	CNF-5	FM-5
		-38,7	2,193	5,00	CNF-6	FM-6
	Carbène	-23,7	2,178	5,00	CNF-7	FM-7
		2,2	2,205	6,00	CNF-8	FM-8
	Ether	-5,1	2,167	5,00	CNF-9	FM-9
		-16,6	2,102	5,00	CNF-10	FM-10
	Carbonyle	-3,2	2,176	5,00	CNF-11	FM-11
		0,1	2,238	6,00	CNF-12	FM-12
	Hydroxyle	-2,1	2,199	5,00	CNF-13	FM-13
		-6,9	2,222	6,00	CNF-14	FM-14
	Lactone	-17,1	2,290	8,00	CNF-15	FM-15
		-8,1	2,247	6,00	CNF-16	FM-16
	Carboxyle	-13,8	2,198	6,00	CNF-17	FM-17
		-13,6	2,206	6,00	CNF-18	FM-18

Annexe 14 : Vues frontales et latérales des modèles de catalyseurs Rh basés sur des surfaces de carbone CNF/FM (prismatiques) (voir tableau S11). Schéma des couleurs atomiques : Rh (aluge métallique) ; O (rouge) ; C (gris philippin) ; H (blanc).







Annexe 15 : Paramètres structuraux (distances, R en Å, nombres de coordination moyens, CN), et valeurs de qualité de l'ajustement, χ^2) des résultats de l'ajustement EXAFS pour le Rh déposé sur CNF avec les modèles DFT optimisés à l'espace R . Le meilleur modèle est mis en évidence en jaune et en gras.

Modèle	1 st enveloppe (Rh-C)		χ^2
	R	\overline{CN}	
CNF-6	2,0817	5,21(1,48)	85,59
CNF-7	2,0835	5,33(1,50)	80,12
CNF-9	2,0819	5,45(1,52)	82,96
CNF-10	2,0830	5,58(1,58)	84,22
CNF-11	2,0821	5,44(1,52)	82,97
CNF-13	2,0834	5,56(1,64)	84,75
CNF-17	2,0835	5,51(1,56)	85,20

Annexe 16 : Paramètres structuraux (distances, R en Å, nombres de coordination moyens, CN), et valeurs de qualité de l'ajustement, χ^2) des résultats de l'ajustement EXAFS pour le Rh déposé sur FM avec les modèles DFT optimisés à l'espace R . Le meilleur modèle est mis en évidence en gras.

Modèle	1 st enveloppe (Rh-C)		χ^2
	R	\overline{CN}	
FM-6	2,0678	4,68(0,83)	31,02
FM-7	2,0686	4,75(0,84)	31,07
FM-9	2,0679	4,92(0,89)	32,15
FM-10	2,0297	2,87(0,74)	63,74
FM-11	2,0698	4,74(0,85)	29,92
FM-13	2,0686	4,95(0,88)	30,19
FM-17	2,0688	4,90(0,86)	30,07

VI- Références bibliographiques

- [1] Serp P and Minh D P 2022 *Supported Metal Single Atom Catalysis* (Wiley)
- [2] Zhang Q and Guan J 2022 Applications of single-atom catalysts *Nano Res.* **15** 38–70
- [3] Liu W, Chen Y, Qi H, Zhang L, Yan W, Liu X, Yang X, Miao S, Wang W, Liu C, Wang A, Li J and Zhang T 2018 A Durable Nickel Single-Atom Catalyst for Hydrogenation Reactions and Cellulose Valorization under Harsh Conditions *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 7071–5
- [4] Qi H, Yang J, Liu F, Zhang L, Yang J, Liu X, Li L, Su Y, Liu Y, Hao R, Wang A and Zhang T 2021 Highly selective and robust single-atom catalyst Ru1/NC for reductive amination of aldehydes/ketones *Nat. Commun.* **12** 3295
- [5] Liu K, Zhao X, Ren G, Yang T, Ren Y, Lee A F, Su Y, Pan X, Zhang J, Chen Z, Yang J, Liu X, Zhou T, Xi W, Luo J, Zeng C, Matsumoto H, Liu W, Jiang Q, Wilson K, Wang A, Qiao B, Li W and Zhang T 2020 Strong metal-support interaction promoted scalable production of thermally stable single-atom catalysts *Nat. Commun.* **11** 1263
- [6] Malta G, Kondrat S A, Freakley S J, Davies C J, Lu L, Dawson S, Thetford A, Gibson E K, Morgan D J, Jones W, Wells P P, Johnston P, Catlow C R A, Kiely C J and Hutchings G J 2017 Identification of single-site gold catalysis in acetylene hydrochlorination *Science* **355** 1399–403
- [7] Zhang Y, Yang J, Ge R, Zhang J, Cairney J M, Li Y, Zhu M, Li S and Li W 2022 The effect of coordination environment on the activity and selectivity of single-atom catalysts *Coord. Chem. Rev.* **461** 214493
- [8] Kottwitz M, Li Y, Wang H, Frenkel A I and Nuzzo R G 2021 Single Atom Catalysts: A Review of Characterization Methods *Chemistry–Methods* **1** 278–94
- [9] Qi K, Chhowalla M and Voiry D 2020 Single atom is not alone: Metal-support interactions in single-atom catalysis *Mater. Today* **40** 173–92
- [10] Rivera-Cárcamo C and Serp P 2018 Single Atom Catalysts on Carbon-Based Materials *ChemCatChem* **10** 5058–91
- [11] Gawande M B, Fornasiero P and Zbořil R 2020 Carbon-Based Single-Atom Catalysts for Advanced Applications *ACS Catal.* **10** 2231–59
- [12] Anon 2013 *Comprehensive Inorganic Chemistry II*
- [13] Ding Y and Qiao Z 2022 Carbon Surface Chemistry: New Insight into the Old Story *Adv. Mater.* **34** 2206025
- [14] Gerber I C and Serp P 2020 A Theory/Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts *Chem. Rev.* **120** 1250–349
- [15] Zhuo H-Y, Zhang X, Liang J-X, Yu Q, Xiao H and Li J 2020 Theoretical Understandings of Graphene-based Metal Single-Atom Catalysts: Stability and Catalytic Performance *Chem. Rev.* **120** 12315–41
- [16] Sanz-Navarro C F, Åstrand P-O, Chen D, Rønning M, van Duin A C T, Jacob T and Goddard W A 2008 Molecular Dynamics Simulations of the Interactions between Platinum Clusters and Carbon Platelets *J. Phys. Chem. A* **112** 1392–402
- [17] Fu X, Zhao X, Lu T, Yuan M and Wang M 2023 Graphdiyne-Based Single-Atom Catalysts with Different Coordination Environments *Angew. Chem. Int. Ed.* **62** e202219242
- [18] Serp P and Figueiredo J L 2008 *Carbon materials for catalysis* (John Wiley & Sons)
- [19] Rehman A, Park M and Park S-J 2019 Current Progress on the Surface Chemical Modification of Carbonaceous Materials *Coatings* **9** 103
- [20] Zhou J, Yang P, Kots P A, Cohen M, Chen Y, Quinn C M, de Mello M D, Anibal Boscoboinik J, Shaw W J, Caratzoulas S, Zheng W and Vlachos D G 2023 Tuning the

reactivity of carbon surfaces with oxygen-containing functional groups *Nat. Commun.* **14** 2293

[21] Herold F, Gläsel J, Etzold B J M and Rønning M 2022 Can Temperature-Programmed Techniques Provide the Gold Standard for Carbon Surface Characterization? *Chem. Mater.* **34** 8490–516

[22] Machado B F, Oubenali M, Rosa Axet M, Trang NGuyen T, Tunckol M, Girleanu M, Ersen O, Gerber I C and Serp P 2014 Understanding the surface chemistry of carbon nanotubes: Toward a rational design of Ru nanocatalysts *J. Catal.* **309** 185–98

[23] Jiang H, Zhu L, Moon K and Wong C P 2007 The preparation of stable metal nanoparticles on carbon nanotubes whose surfaces were modified during production *Carbon* **45** 655–61

[24] Kim D Y, Jeong D S, Thangavel P, Ha M, Hwang H, Park Y-J, Shin T J, Seo D-H, Shin H S and Kim K S 2023 Computation-aided design of oxygen-ligand-steered single-atom catalysts: Sewing unzipped carbon nanotubes *Chem* **9** 3304–18

[25] Mahmoodinia M, Åstrand P-O and Chen D 2017 Tuning the Electronic Properties of Single-Atom Pt Catalysts by Functionalization of the Carbon Support Material *J. Phys. Chem. C* **121** 20802–12

[26] Zhang Y, Zhang J and Su D S 2014 Substitutional Doping of Carbon Nanotubes with Heteroatoms and Their Chemical Applications *ChemSusChem* **7** 1240–50

[27] Inagaki M, Toyoda M, Soneda Y and Morishita T 2018 Nitrogen-doped carbon materials *Carbon* **132** 104–40

[28] Shi Z, Yang W, Gu Y, Liao T and Sun Z 2020 Metal-Nitrogen-Doped Carbon Materials as Highly Efficient Catalysts: Progress and Rational Design *Adv. Sci.* **7** 2001069

[29] Nishihara H, Hirota T, Matsuura K, Ohwada M, Hoshino N, Akutagawa T, Higuchi T, Jinnai H, Koseki Y, Kasai H, Matsuo Y, Maruyama J, Hayasaka Y, Konaka H, Yamada Y, Yamaguchi S, Kamiya K, Kamimura T, Nobukuni H and Tani F 2017 Synthesis of ordered carbonaceous frameworks from organic crystals *Nat. Commun.* **8**

[30] Zhu J, Xiao P, Li H and Carabineiro S A C 2014 Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Properties, and Applications in Catalysis *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 16449–65

[31] Chen Z, Vorobyeva E, Mitchell S, Fako E, López N, Collins S M, Leary R K, Midgley P A, Hauert R and Pérez-Ramírez J 2018 Single-atom heterogeneous catalysts based on distinct carbon nitride scaffolds *Natl. Sci. Rev.* **5** 642–52

[32] Vol'pin M E, Novikov Yu N, Lapkina N D, Kasatochkin V I, Struchkov Yu T, Kazakov M E, Stukan R A, Povitskij V A, Karimov Yu S and Zvarikina A V 1975 Lamellar compounds of graphite with transition metals. Graphite as a ligand *J. Am. Chem. Soc.* **97** 3366–73

[33] Shuvayev A T, Helmer B Y, Lyubeznova T, Kraizman V L, Mirmilstein A S, Kvacheva L D, Novikov Y N and Volpin M E 1989 EXAFS study of graphite intercalation compounds with transition metals (Fe, Ni) *J. Phys.* **50** 1145–51

[34] Petek U, Ruiz-Zepeda F, Bele M and Gaberšček M 2019 Nanoparticles and Single Atoms in Commercial Carbon-Supported Platinum-Group Metal Catalysts *Catalysts* **9** 134

[35] Yan H, Zhao X, Guo N, Lyu Z, Du Y, Xi S, Guo R, Chen C, Chen Z and Liu W 2018 Atomic engineering of high-density isolated Co atoms on graphene with proximal-atom controlled reaction selectivity *Nat. Commun.* **9** 3197

[36] Tsounis C, Subhash B, Kumar P V, Bedford N M, Zhao Y, Shenoy J, Ma Z, Zhang D, Toe C Y, Cheong S, Tilley R D, Lu X, Dai L, Han Z and Amal R 2022 Pt Single Atom Electrocatalysts at Graphene Edges for Efficient Alkaline Hydrogen Evolution *Adv. Funct. Mater.* **32** 2203067

- [37] Zhang B-W, Zheng T, Wang Y-X, Du Y, Chu S-Q, Xia Z, Amal R, Dou S-X and Dai L 2022 Highly efficient and selective electrocatalytic hydrogen peroxide production on Co-OC active centers on graphene oxide *Commun. Chem.* **5** 43
- [38] Yan H, Cheng H, Yi H, Lin Y, Yao T, Wang C, Li J, Wei S and Lu J 2015 Single-Atom Pd1/Graphene Catalyst Achieved by Atomic Layer Deposition: Remarkable Performance in Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene *J. Am. Chem. Soc.* **137** 10484–7
- [39] Huang F, Deng Y, Chen Y, Cai X, Peng M, Jia Z, Ren P, Xiao D, Wen X, Wang N, Liu H and Ma D 2018 Atomically Dispersed Pd on Nanodiamond/Graphene Hybrid for Selective Hydrogenation of Acetylene *J. Am. Chem. Soc.* **140** 13142–6
- [40] Yang Q, Liu H, Yuan P, Jia Y, Zhuang L, Zhang H, Yan X, Liu G, Zhao Y, Liu J, Wei S, Song L, Wu Q, Ge B, Zhang L, Wang K, Wang X, Chang C-R and Yao X 2022 Single Carbon Vacancy Traps Atomic Platinum for Hydrogen Evolution Catalysis *J. Am. Chem. Soc.* **144** 2171–8
- [41] Wei H, Huang K, Wang D, Zhang R, Ge B, Ma J, Wen B, Zhang S, Li Q and Lei M 2017 Iced photochemical reduction to synthesize atomically dispersed metals by suppressing nanocrystal growth *Nat. Commun.* **8** 1490
- [42] Liu D, Li X, Chen S, Yan H, Wang C, Wu C, Haleem Y A, Duan S, Lu J, Ge B, Ajayan P M, Luo Y, Jiang J and Song L 2019 Atomically dispersed platinum supported on curved carbon supports for efficient electrocatalytic hydrogen evolution *Nat. Energy* **4** 512–8
- [43] Zhang L, Jia Y, Gao G, Yan X, Chen N, Chen J, Soo M T, Wood B, Yang D, Du A and Yao X 2018 Graphene Defects Trap Atomic Ni Species for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions *Chem* **4** 285–97
- [44] Huang X, Yan H, Huang L, Zhang X, Lin Y, Li J, Xia Y, Ma Y, Sun Z, Wei S and Lu J 2019 Toward Understanding of the Support Effect on Pd1 Single-Atom-Catalyzed Hydrogenation Reactions *J. Phys. Chem. C* **123** 7922–30
- [45] Cheng H, Kvande I, Zhu Y-A, Hammer N, Rønning M, Walmsley J C, Li P, Qi Z, Zhou X-G and Chen D 2018 Decoding Atomic-Level Structures of the Interface between Pt Subnanocrystals and Nanostructured Carbon *J. Phys. Chem. C* **122** 7166–78
- [46] Ambrusi R E, Luna C R, Sandoval M G, Bechthold P, Pronsato M E and Juan A 2017 Rhodium clustering process on defective (8,0) SWCNT: Analysis of chemical and physical properties using density functional theory *Appl. Surf. Sci.* **425** 823–32
- [47] Fang Z, Li L, Dixon D A, Fushimi R and Dufek E J 2021 Nature of Oxygen Adsorption on Defective Carbonaceous Materials *J. Phys. Chem. C* **125** 20686–96
- [48] Zaghbi K, Nadeau G and Kinoshita K 2001 Influence of edge and basal plane sites on the electrochemical behavior of flake-like natural graphite for Li-ion batteries *J. Power Sources* **97–98** 97–103
- [49] Zhu J, Holmen A and Chen D 2013 Carbon Nanomaterials in Catalysis: Proton Affinity, Chemical and Electronic Properties, and their Catalytic Consequences *ChemCatChem* **5** 378–401
- [50] Olivier J P and Winter M 2001 Determination of the absolute and relative extents of basal plane surface area and “non-basal plane surface” area of graphites and their impact on anode performance in lithium ion batteries *J. Power Sources* **97–98** 151–5
- [51] Placke T, Siozios V, Schmitz R, Lux S F, Bieker P, Colle C, Meyer H-W, Passerini S and Winter M 2012 Influence of graphite surface modifications on the ratio of basal plane to “non-basal plane” surface area and on the anode performance in lithium ion batteries *J. Power Sources* **200** 83–91
- [52] Li Z, Peng H, Liu R, Mo Y, Cao B, Lai W, Li X, Pan L and Chen Y 2020 Quantitative assessment of basal-, edge- and defect-surfaces of carbonaceous materials and their influence on electric double-layer capacitance *J. Power Sources* **457** 228022

- [53] Meunier V, Ania C, Bianco A, Chen Y, Choi G B, Kim Y A, Koratkar N, Liu C, Tascon J M D and Terrones M 2022 Carbon science perspective in 2022: Current research and future challenges *Carbon* **195** 272–91
- [54] Ishii T, Kashihara S, Hoshikawa Y, Ozaki J, Kannari N, Takai K, Enoki T and Kyotani T 2014 A quantitative analysis of carbon edge sites and an estimation of graphene sheet size in high-temperature treated, non-porous carbons *Carbon* **80** 135–45
- [55] Wakabayashi K, Yoshii T and Nishihara H 2023 Quantitative study on catalysis of unpaired electrons in carbon edge sites *Carbon* **210** 118069
- [56] Gerber I, Oubenali M, Bacsa R, Durand J, Gonçalves A, Pereira M F R, Jolibois F, Perrin L, Poteau R and Serp P 2011 Theoretical and Experimental Studies on the Carbon-Nanotube Surface Oxidation by Nitric Acid: Interplay between Functionalization and Vacancy Enlargement *Chem. – Eur. J.* **17** 11467–77
- [57] Smith M, Scudiero L, Espinal J, McEwen J-S and Garcia-Perez M 2016 Improving the deconvolution and interpretation of XPS spectra from chars by *ab initio* calculations *Carbon* **110** 155–71
- [58] Sherwood P M A 1996 Surface analysis of carbon and carbon fibers for composites *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **81** 319–42
- [59] Wang Y-Q, Viswanathan H, Audi A A and Sherwood P M A 2000 X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Carbon Fiber Surfaces. 22. Comparison between Surface Treatment of Untreated and Previously Surface-Treated Fibers *Chem. Mater.* **12** 1100–7
- [60] Xie Y and Sherwood P M A 1991 X-ray photoelectron-spectroscopic studies of carbon fiber surfaces. Part 13. Valence-band studies of oxidized fibers interpreted by X.alpha. calculations *Chem. Mater.* **3** 164–8
- [61] Rivera-Cárcamo C, Scarfiello C, García A B, Tison Y, Martinez H, Baaziz W, Ersen O, Le Berre C and Serp P 2021 Stabilization of Metal Single Atoms on Carbon and TiO₂ Supports for CO₂ Hydrogenation: The Importance of Regulating Charge Transfer *Adv. Mater. Interfaces* **8** 2001777
- [62] Kuo C-T, Lu Y, Kovarik L, Engelhard M and Karim A M 2019 Structure Sensitivity of Acetylene Semi-Hydrogenation on Pt Single Atoms and Subnanometer Clusters *ACS Catal.* **9** 11030–41
- [63] Choi S M, Seo M H, Kim H J and Kim W B 2011 Synthesis and characterization of graphene-supported metal nanoparticles by impregnation method with heat treatment in H₂ atmosphere *Synth. Met.* **161** 2405–11
- [64] Cao K-W, Sun H-Y, Xue Q, Ding Y, Wang T-J, Li F-M, Xu G-R, Chen P, Yang Y and Chen Y 2021 Functionalized Ultrafine Rhodium Nanoparticles on Graphene Aerogels for the Hydrogen Evolution Reaction *ChemElectroChem* **8** 1759–65
- [65] Suarez-Martinez I, Ewels C P, Ke X, Van Tendeloo G, Thiess S, Drube W, Felten A, Pireaux J-J, Ghijsen J and Bittencourt C 2010 Study of the Interface between Rhodium and Carbon Nanotubes *ACS Nano* **4** 1680–6
- [66] Chang C-C, Liu C-Y, Wu S-Y and Tsai M-K 2017 Adsorption and dehydrogenation of ethane, propane and butane on Rh₁₃ clusters supported on unzipped graphene oxide and TiO₂(110) – a DFT study *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 4989–96
- [67] Kroner A B, Newton M A, Tromp M, Russell A E, Dent A J and Evans J 2013 Structural Characterization of Alumina-Supported Rh Catalysts: Effects of Ceriation and Zirconiation by using Metal–Organic Precursors *ChemPhysChem* **14** 3606–17
- [68] Aguilera-Granja F, Rodríguez-López J L, Michaelian K, Berlanga-Ramírez E O and Vega A 2002 Structure and magnetism of small rhodium clusters *Phys. Rev. B* **66** 224410

- [69] Karachi N, Hosseini M, Parsaee Z and Razavi R 2018 Novel high performance reduced graphene oxide based nanocatalyst decorated with Rh₂O₃/Rh-NPs for CO₂ photoreduction *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **364** 344–54
- [70] Yang C, Cui Y, Su Y, Cheng Y, Yao D, Liao Y, Liu S, Fang Y, Wu Y, Wang X, Song Y, Lu G and Li Z 2023 Constructing a Strong Interfacial Interaction in a Rh/RGO Catalyst to Boost Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light Irradiation *ACS Appl. Energy Mater.* **6** 6317–26
- [71] Cheng H, Zhu Y-A, Chen D, Åstrand P-O, Li P, Qi Z and Zhou X-G 2014 Evolution of Carbon Nanofiber-Supported Pt Nanoparticles of Different Particle Sizes: A Molecular Dynamics Study *J. Phys. Chem. C* **118** 23711–22
- [72] Narayanan Nair M, Cranney M, Jiang T, Hajjar-Garreau S, Aubel D, Vonau F, Florentin A, Denys E, Bocquet M-L and Simon L 2016 Noble-metal intercalation process leading to a protected adatom in a graphene hollow site *Phys. Rev. B* **94** 075427
- [73] Cheng H-Y, Zhu Y-A, Åstrand P-O, Chen D, Li P and Zhou X-G 2013 Evolution of Pt Nanoparticles Supported on Fishbone-Type Carbon Nanofibers with Cone–Helix Structures: A Molecular Dynamics Study *J. Phys. Chem. C* **117** 14261–71
- [74] Notheisz F, Mastalir A and Bartók M 1992 Transformation of carbon compounds on graphimetal catalysts III. Structure and catalytic investigation of Pt graphimetal *J. Catal.* **134** 608–14
- [75] Li W, Huang L, Tringides M C, Evans J W and Han Y 2020 Thermodynamic Preference for Atom Adsorption versus Intercalation into Multilayer Graphene *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 9725–30
- [76] Liu Y, Liu X, Wang C-Z, Han Y, Evans J W, Lii-Rosales A, Tringides M C and Thiel P A 2021 Mechanism of Metal Intercalation under Graphene through Small Vacancy Defects *J. Phys. Chem. C* **125** 6954–62
- [77] Han Y, Lii-Rosales A, Tringides M C, Evans J W and Thiel P A 2019 Energetics of Cu adsorption and intercalation at graphite step edges *Phys. Rev. B* **99** 115415
- [78] Wang Y, Rong Z, Wang Y, Zhang P, Wang Y and Qu J 2015 Ruthenium nanoparticles loaded on multiwalled carbon nanotubes for liquid-phase hydrogenation of fine chemicals: An exploration of confinement effect *J. Catal.* **329** 95–106
- [79] Castillejos E, Debouttière P-J, Roiban L, Solhy A, Martinez V, Kihn Y, Ersen O, Philippot K, Chaudret B and Serp P 2009 An Efficient Strategy to Drive Nanoparticles into Carbon Nanotubes and the Remarkable Effect of Confinement on Their Catalytic Performance *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 2529–33
- [80] Glover E N K, Ellington S G, Sankar G and Palgrave R G 2016 The nature and effects of rhodium and antimony dopants on the electronic structure of TiO₂: towards design of Z-scheme photocatalysts *J. Mater. Chem. A* **4** 6946–54
- [81] Hsieh T-E, Maisel S, Wittkämper H, Frisch J, Steffen J, Wilks R G, Papp C, Görling A and Bär M 2023 Unraveling the Effect of Rh Isolation on Shallow d States of Gallium–Rhodium Alloys *J. Phys. Chem. C* **127** 20484–90
- [82] Gucci L, Petö G, Beck A and Pészt Z 2004 Electronic Structure and Catalytic Properties of Transition Metal Nanoparticles: The Effect of Size Reduction. | Topics in Catalysis | EBSCOhost **29** 129
- [83] Garg R, Dutta N K and Choudhury N R 2014 Work Function Engineering of Graphene *Nanomaterials* **4** 267–300
- [84] Rao R G, Blume R, Hansen T W, Fuentes E, Dreyer K, Moldovan S, Ersen O, Hibbitts D D, Chabal Y J, Schlögl R and Tessonier J-P 2017 Interfacial charge distributions in carbon-supported palladium catalysts *Nat. Commun.* **8** 340

- [85] Vanoye L, Guicheret B, Rivera-Cárcamo C, Audevard J, Navarro-Ruiz J, del Rosal I, Gerber I C, Campos C H, Machado B F, Volkman J, Philippe R, Serp P and Favre-Réguillon A 2023 Deactivation of Pd/C catalysts by irreversible loss of hydrogen spillover ability of the carbon support *J. Catal.* **424** 173–88
- [86] Frenkel A 2007 Solving the 3D structure of metal nanoparticles *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **222** 605–11
- [87] Li Y and Frenkel A I 2021 Deciphering the Local Environment of Single-Atom Catalysts with X-ray Absorption Spectroscopy *Acc. Chem. Res.* **54** 2660–9
- [88] Zhang S, Tang Y, Nguyen L, Zhao Y-F, Wu Z, Goh T-W, Liu J J, Li Y, Zhu T, Huang W, Frenkel A I, Li J and Tao F F 2018 Catalysis on Singly Dispersed Rh Atoms Anchored on an Inert Support *ACS Catal.* **8** 110–21
- [89] Nguyen L, Zhang S, Wang L, Li Y, Yoshida H, Patlolla A, Takeda S, Frenkel A I and Tao F (Feng) 2016 Reduction of Nitric Oxide with Hydrogen on Catalysts of Singly Dispersed Bimetallic Sites Pt₁Co_m and Pd₁Co_n *ACS Catal.* **6** 840–50
- [90] Frenkel A I 2012 Applications of extended X-ray absorption fine-structure spectroscopy to studies of bimetallic nanoparticle catalysts *Chem. Soc. Rev.* **41** 8163–78
- [91] Duan Z, Timoshenko J, Kunal P, House S D, Wan H, Jarvis K, Bonifacio C, Yang J C, Crooks R M, Frenkel A I, Humphrey S M and Henkelman G 2018 Structural characterization of heterogeneous RhAu nanoparticles from a microwave-assisted synthesis *Nanoscale* **10** 22520–32
- [92] Sun Y, Frenkel A I, Isseroff R, Shonbrun C, Forman M, Shin K, Koga T, White H, Zhang L, Zhu Y, Rafailovich M H and Sokolov J C 2006 Characterization of Palladium Nanoparticles by Using X-ray Reflectivity, EXAFS, and Electron Microscopy *Langmuir* **22** 807–16
- [93] Ma J, Alfè D, Michaelides A and Wang E 2009 Stone-Wales defects in graphene and other planar s^2p^2 -bonded materials *Phys. Rev. B* **80** 033407
- [94] Krasheninnikov A V, Lehtinen P O, Foster A S and Nieminen R M 2006 Bending the rules: Contrasting vacancy energetics and migration in graphite and carbon nanotubes *Chem. Phys. Lett.* **418** 132–6
- [95] Navarro-Ruiz J, Rivera-Cárcamo C, Machado B, Serp P, Del Rosal I and Gerber I C 2021 Computational Design of Pd Nanoclusters and Pd Single-Atom Catalysts Supported on O-Functionalized Graphene *ACS Appl. Nano Mater.* **4** 12235–49
- [96] Guo J, Lee J, Contescu C I, Gallego N C, Pantelides S T, Pennycook S J, Moyer B A and Chisholm M F 2014 Crown ethers in graphene *Nat. Commun.* **5** 5389
- [97] Jinlong Y, Toigo F and Kelin W 1994 Structural, electronic, and magnetic properties of small rhodium clusters *Phys. Rev. B* **50** 7915–24
- [98] Li Z, Li S, Xu Y and Tang N 2023 Recent advances in magnetism of graphene from 0D to 2D *Chem. Commun.* **59** 6286–300
- [99] Wassmann T, Seitsonen A P, Saitta A M, Lazzeri M and Mauri F 2008 Structure, Stability, Edge States, and Aromaticity of Graphene Ribbons *Phys. Rev. Lett.* **101** 096402
- [100] Oyarzún A M, Latham C D, Radovic L R, Briddon P R and Rayson M J 2018 Spin density distributions on graphene clusters and ribbons with carbene-like active sites *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 26968–78
- [101] Feng K, Zhang H, Gao J, Xu J, Dong Y, Kang Z and Zhong J 2020 Single atoms or not? The limitation of EXAFS *Appl. Phys. Lett.* **116** 191903
- [102] Finzel J, Sanroman Gutierrez K M, Hoffman A S, Resasco J, Christopher P and Bare S R 2023 Limits of Detection for EXAFS Characterization of Heterogeneous Single-Atom Catalysts *ACS Catal.* **13** 6462–73

- [103] Rivera-Cárcamo C, Leng F, Gerber I C, Rosal I del, Poteau R, Collière V, Lecante P, Nechiyl D, Bacsá W, Corrias A, Axet M R and Serp P 2020 Catalysis to discriminate single atoms from subnanometric ruthenium particles in ultra-high loading catalysts *Catal. Sci. Technol.* **10** 4673–83
- [104] Zhang Y, Tran D T, Baker D, Zhang S, Wang T, Hwang S, Schulman E, Fu J, Zheng W, Vlachos D G, Qi J, Christopher P, Liu Y, Frenkel A and Liu D 2022 Differentiating supported platinum single atoms, clusters and nanoparticles by styrene hydrogenation *Mol. Catal.* **531** 112709
- [105] Tan W, Xie S, Le D, Diao W, Wang M, Low K-B, Austin D, Hong S, Gao F, Dong L, Ma L, Ehrlich S N, Rahman T S and Liu F 2022 Fine-tuned local coordination environment of Pt single atoms on ceria controls catalytic reactivity *Nat. Commun.* **13** 7070
- [106] Aireddy D R and Ding K 2022 Heterolytic Dissociation of H₂ in Heterogeneous Catalysis *ACS Catal.* **12** 4707–23
- [107] Serp P 2023 Synergy Between Supported Metal Single Atoms and Nanoparticles and their Relevance in Catalysis *ChemCatChem* **15** e202300545
- [108] Rivera-Cárcamo C, Gerber I C, Rosal I del, Guicheret B, Contreras R C, Vanoye L, Favre-Réguillon A, Machado B F, Audevard J, Bellefon C de, Philippe R and Serp P 2021 Control of the single atom/nanoparticle ratio in Pd/C catalysts to optimize the cooperative hydrogenation of alkenes *Catal. Sci. Technol.* **11** 984–99
- [109] Audevard J, Navarro-Ruiz J, Bernardin V, Tison Y, Corrias A, Del Rosal I, Favre-Réguillon A, Philippe R, Gerber I C and Serp P 2023 Adjustment of the Single Atom/Nanoparticle Ratio in Pd/CNT Catalysts for Phenylacetylene Selective Hydrogenation *ChemCatChem* **15** e202300036
- [110] Auer E, Freund A, Pietsch J and Tacke T 1998 Carbons as supports for industrial precious metal catalysts *Appl. Catal. Gen.* **173** 259–71
- [111] Yang D, Xu P, Browning N D and Gates B C 2016 Tracking Rh Atoms in Zeolite HY: First Steps of Metal Cluster Formation and Influence of Metal Nuclearity on Catalysis of Ethylene Hydrogenation and Ethylene Dimerization *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 2537–43
- [112] Farpón M G, Henao W, Plessow P N, Andrés E, Arenal R, Marini C, Agostini G, Studt F and Prieto G 2023 Rhodium Single-Atom Catalyst Design through Oxide Support Modulation for Selective Gas-Phase Ethylene Hydroformylation *Angew. Chem. Int. Ed.* **62** e202214048
- [113] Tan M, Wang D, Ai P, Liu G, Wu M, Zheng J, Yang G, Yoneyama Y and Tsubaki N 2016 Enhancing catalytic performance of activated carbon supported Rh catalyst on heterogeneous hydroformylation of 1-hexene via introducing surface oxygen-containing groups *Appl. Catal. Gen.* **527** 53–9
- [114] Gregory J W and Jackson S D 2021 Hydrogenation of alkynyl substituted aromatics over rhodium/silica *React. Kinet. Mech. Catal.* **133** 669–86
- [115] Zhao Y, Bozkurt Ö D, Kurtoğlu-Öztulum S F, Su Yordanli M, Hoffman A S, Hong J, Perez-Aguilar J E, Saltuk A, Akgül D, Demircan O, Ateşin T A, Aviyente V, Gates B C, Bare S R and Uzun A 2024 Atomically dispersed zeolite-supported rhodium complex: Selective and stable catalyst for acetylene semi-hydrogenation *J. Catal.* **429** 115196
- [116] Wang S, Liu T, Zhu Y, Liu X, Luo Q, Zhu M, Ding T and Yao T 2023 Structure–Activity Relationship of Continuous Transformed Palladium Nanoclusters and Single Atoms for Selective Phenylacetylene Hydrogenation *J. Phys. Chem. C* **127** 5911–9
- [117] Alonso J A and López M J 2022 Palladium clusters, free and supported on surfaces, and their applications in hydrogen storage *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 2729–51

- [118] Dutta A and Mondal P 2018 Density Functional Approach Toward the Adsorption of Molecular Hydrogen as Well as the Formation of Metal Hydride on Bare and Activated Carbon-Supported Rhodium Clusters *J. Phys. Chem. C* **122** 16925–39
- [119] Jin H, Song W and Cao C 2023 An Overview of Metal Density Effects in Single-Atom Catalysts for Thermal Catalysis *ACS Catal.* **13** 15126–42
- [120] Wang H, Shi F, Pu M and Lei M 2022 Theoretical Study on Nitrobenzene Hydrogenation by N-Doped Carbon-Supported Late Transition Metal Single-Atom Catalysts *ACS Catal.* **12** 11518–29
- [121] Fu H, Zhang H, Yang G, Liu J, Xu J, Wang P, Zhao N, Zhu L and Chen B H 2022 Highly dispersed rhodium atoms supported on defect-rich Co(OH)₂ for the chemoselective hydrogenation of nitroarenes *New J. Chem.* **46** 1158–67
- [122] Yang J, Yang L, Zhang L, Yu T, Zhai D, Wang H, Zhou W, Li Y, Ren G, Sun L and Deng W 2023 Hydrogenation Reactions with Synergistic Catalysis of Pd single atoms and nanoparticles under Near-Ambient Conditions *Chem. – Eur. J.* **29** e202203108
- [123] Ahmad M S, He H and Nishina Y 2019 Selective Hydrogenation by Carbocatalyst: The Role of Radicals *Org. Lett.* **21** 8164–8
- [124] Luo Z, Nie R, Nguyen V T, Biswas A, Behera R K, Wu X, Kobayashi T, Sadow A, Wang B, Huang W and Qi L 2020 Transition metal-like carbocatalyst *Nat. Commun.* **11** 4091
- [125] Li B and Xu Z 2009 A Nonmetal Catalyst for Molecular Hydrogen Activation with Comparable Catalytic Hydrogenation Capability to Noble Metal Catalyst *J. Am. Chem. Soc.* **131** 16380–2
- [126] Chen X, Shen Q, Li Z, Wan W, Chen J and Zhang J 2020 Metal-Free H₂ Activation for Highly Selective Hydrogenation of Nitroaromatics Using Phosphorus-Doped Carbon Nanotubes *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 654–66
- [127] Huang X, Zeng X, Zhang X and Xie Z 2022 Carbon-based frustrated Lewis pairs mediate hydrogenation *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 28895–902
- [128] Zhou H, Shi L and Sun Q 2012 Reduction of Nitrobenzene with Hydrazine Hydrate Catalyzed by Acid-Treated Activated Carbon *Chin. J. Catal.* **33** 1463–9
- [129] Dasgupta A, Matos J, Muramatsu H, Ono Y, Gonzalez V, Liu H, Rotella C, Fujisawa K, Cruz-Silva R, Hashimoto Y, Endo M, Kaneko K, Radovic L R and Terrones M 2018 Nanostructured carbon materials for enhanced nitrobenzene adsorption: Physical vs. chemical surface properties *Carbon* **139** 833–44
- [130] Wang S, Dai J, Shi Z, Xiong Z, Zhang Z, Qiu S and Wang R 2020 Hollow Nano-Mesoporous Spheres Containing Rhodium Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Carbon: An Efficient Catalyst for the Reduction of Nitroarenes under Mild Conditions *ChemPlusChem* **85** 247–53
- [131] Franke R, Selent D and Börner A 2012 Applied Hydroformylation *Chem. Rev.* **112** 5675–732
- [132] Hanf S, Alvarado Rupflin L, Gläser R and Schunk S A 2020 Current State of the Art of the Solid Rh-Based Catalyzed Hydroformylation of Short-Chain Olefins *Catalysts* **10** 510
- [133] Tao S, Yang D, Wang M, Sun G, Xiong G, Gao W, Zhang Y and Pan Y 2023 Single-atom catalysts for hydroformylation of olefins *iScience* **26** 106183
- [134] Yang Q, Wang P, Li C, Wang B, Zheng Y, Feng Y, Miao Z, Li M, Wang M-Y, Huang S and Ma X 2024 Unravelling structure sensitivity in heterogeneous hydroformylation of aldehyde over Rh *Chem. Eng. J.* **481** 148529
- [135] Li B, Li X, Asami K and Fujimoto K 2003 Low-Pressure Hydroformylation of Middle Olefins over Co and Rh Supported on Active Carbon Catalysts *Energy Fuels* **17** 810–6

- [136] Snyder G, Tadd A and Abraham M A 2001 Evaluation of Catalyst Support Effects during Rhodium-Catalyzed Hydroformylation in Supercritical CO₂ *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** 5317–25
- [137] Li T, Chen F, Lang R, Wang H, Su Y, Qiao B, Wang A and Zhang T 2020 Styrene Hydroformylation with In Situ Hydrogen: Regioselectivity Control by Coupling with the Low-Temperature Water–Gas Shift Reaction *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 7430–4
- [138] Wei X, Jiang Y, Ma Y, Fang J, Peng Q, Xu W, Liao H, Zhang F, Dai S and Hou Z 2022 Ultralow-Loading and High-Performing Ionic Liquid-Immobilizing Rhodium Single-Atom Catalysts for Hydroformylation *Chem. – Eur. J.* **28** e202200374
- [139] Amsler J, Sarma B B, Agostini G, Prieto G, Plessow P N and Studt F 2020 Prospects of Heterogeneous Hydroformylation with Supported Single Atom Catalysts *J. Am. Chem. Soc.* **142** 5087–96
- [140] Arena C G, Drago D and Faraone F 1999 Hydroformylation of styrene and 1-octene catalyzed by binuclear and oligomer rhodium(I) complexes containing the bis-*p*-phosphinito ligands [(*p*-Ph₂POC₆H₄)₂X] (X=O, CMe₂, S) *J. Mol. Catal. Chem.* **144** 379–88
- [141] Zhang B, Peña Fuentes D and Börner A 2021 Hydroformylation *ChemTexts* **8** 2
- [142] Su Y-Q, Zhang L, Wang Y, Liu J-X, Muravev V, Alexopoulos K, Filot I A W, Vlachos D G and Hensen E J M 2020 Stability of heterogeneous single-atom catalysts: a scaling law mapping thermodynamics to kinetics *Npj Comput. Mater.* **6** 1–7
- [143] Liu B, Wang Y, Huang N, Lan X, Xie Z, Chen J G and Wang T 2022 Heterogeneous hydroformylation of alkenes by Rh-based catalysts *Chem* **8** 2630–58
- [144] Zuidema E, Daura-Oller E, Carbó J J, Bo C and van Leeuwen P W N M 2007 Electronic Ligand Effects on the Regioselectivity of the Rhodium–Diphosphine-Catalyzed Hydroformylation of Propene *Organometallics* **26** 2234–42
- [145] Tan M, Yang G, Wang T, Vitidsant T, Li J, Wei Q, Ai P, Wu M, Zheng J and Tsubaki N 2016 Active and regioselective rhodium catalyst supported on reduced graphene oxide for 1-hexene hydroformylation *Catal. Sci. Technol.* **6** 1162–72
- [146] Shang W, Qin B, Gao M, Qin X, Chai Y, Wu G, Guan N, Ma D and Li L 2023 Efficient Heterogeneous Hydroformylation over Zeolite-Encaged Isolated Rhodium Ions *CCS Chem.*
- [147] Xiang S, Huang P, Li J, Liu Y, Marcella N, Routh P K, Li G and Frenkel A I 2022 Solving the structure of “single-atom” catalysts using machine learning – assisted XANES analysis *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 5116–24
- [148] Liu X, Zheng L, Han C, Zong H, Yang G, Lin S, Kumar A, Jadhav A R, Tran N Q, Hwang Y, Lee J, Vasimalla S, Chen Z, Kim S-G and Lee H 2021 Identifying the Activity Origin of a Cobalt Single-Atom Catalyst for Hydrogen Evolution Using Supervised Learning *Adv. Funct. Mater.* **31** 2100547
- [149] Placke T, Siozios V, Rothermel S, Meister P, Colle C and Winter M 2015 Assessment of Surface Heterogeneity: a Route to Correlate and Quantify the 1st Cycle Irreversible Capacity Caused by SEI Formation to the Various Surfaces of Graphite Anodes for Lithium Ion Cells *Z. Für Phys. Chem.* **229** 1451–69
- [150] Ravel B and Newville M 2005 ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT *J. Synchrotron Radiat.* **12** 537–41
- [151] Rehr J J and Albers R C 2000 Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure *Rev. Mod. Phys.* **72** 621–54
- [152] Kresse G and Furthmüller J 1996 Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set *Comput. Mater. Sci.* **6** 15–50
- [153] Kresse G and Furthmüller J 1996 Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set *Phys. Rev. B* **54** 11169–86

- [154] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 Generalized Gradient Approximation Made Simple *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865–8
- [155] Grimme S, Antony J, Ehrlich S and Krieg H 2010 A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu *J. Chem. Phys.* **132** 154104
- [156] Kresse G and Joubert D 1999 From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method *Phys. Rev. B* **59** 1758–75
- [157] Blöchl P E 1994 Projector augmented-wave method *Phys. Rev. B* **50** 17953–79
- [158] Monkhorst H J and Pack J D 1976 Special points for Brillouin-zone integrations *Phys. Rev. B* **13** 5188–92
- [159] Makov G and Payne M C 1995 Periodic boundary conditions in ab initio calculations *Phys. Rev. B* **51** 4014–22

Conclusion générale et perspectives

Dans cette thèse, nous nous sommes concentrés sur l'étude de 4 matériaux carbonés, à savoir des nanotubes de carbone (CNTs), du graphène à quelques couches (Few Layer Graphene, FLG), des nanofibres de carbone (CNFs) et un matériau fibreux (FM) exhibant différents ratios de plan basaux et prismatiques. Et plus précisément sur la création de centres réactifs et l'étude de leurs propriétés magnétiques et chimiques via différentes caractérisations et de la modélisation.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'impact d'un recuit thermique à 3073 K sur les propriétés structurales, texturales, chimiques et magnétiques des 4 matériaux carbonés. Trois techniques ont été utilisées pour analyser l'évolution provoquée par ce traitement : l'adsorption de N_2 , la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) et la désorption programmée en température à haute température (HT-TPD). Le recuit entraîne l'élimination des groupes fonctionnels oxygénés (OFGs) et des groupes aliphatiques -CH, créant ainsi de nombreux sites actifs (lacunes ou états de bord) qui tendent à se réorganiser pour gagner en stabilité. Pour les lacunes, cette réorganisation consiste en la migration des plus petites vers les bords, ainsi qu'en leur expansion dans les plans basaux jusqu'à stabilisation. Au niveau des bords, la réorganisation se manifeste par la formation de boucles. L'arrivée de petites lacunes sur ces boucles fermées, ainsi que la fermeture imparfaite de certaines boucles, peuvent favoriser l'accumulation de défauts hautement réactifs. Ces sites, qui subsistent sous atmosphère d'argon à $T = 3073$ K, réagissent spontanément avec l'oxygène et l'eau lorsqu'ils sont exposés à l'air ambiant, formant des OFGs de type éther et hydroxyde, ainsi que des terminaisons -CH. La formation de boucles sur les surfaces prismatiques introduit un nouveau type d'atomes de carbone sur des surfaces courbes, qui ne peuvent être distingués des atomes de carbone prismatiques par la spectroscopie XPS, mais influence les potentiels d'adsorption de N_2 . Les résultats obtenus par résonance paramagnétique électronique (RPE) et magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) suggèrent que, pour interpréter le nombre de spins non appariés (N_{spin}) dans ces matériaux à faible surface prismatique, il est nécessaire de prendre en compte à la fois les surfaces prismatiques et basales.

Ensuite, nous avons étudié l'effet d'une défonctionnalisation thermique à 673 K sous atmosphère d'argon sur les 4 matériaux préalablement recuits, puis oxydés à l'acide nitrique, en nous concentrant sur leurs propriétés structurales, texturales, chimiques et magnétiques. L'objectif était de générer des états électroniques localisés stabilisés via des réactions de condensation entre certains OFGs (carboxylique et/ou phénoliques). Après activation, nous avons constaté une diminution du N_{spin} ainsi qu'une réduction de l'activité catalytique. Cependant, des analyses par résonance paramagnétique électronique pulsée (p-EPR) révèlent la création de nouveaux centres paramagnétiques lors de la défonctionnalisation, particulièrement dans les échantillons présentant une proportion importante de surface prismatique. Malgré cela, la contribution des espèces de carbone électroniquement non saturées à la réactivité chimique pour la déshydrogénation de l'indoline, reste modérée, les OFGs de surface étant les principales espèces actives.

Pour finir, dans une dernière étude, nous avons préparés une série de catalyseurs à base de rhodium sur les 4 supports étudiés précédemment mais non graphitisés. A l'aide de caractérisations structurales couplées à de la modélisation, il a été montré qu'une plus grande proportion d'atomes isolés sont présents sur les matériaux avec une plus grande proportion de surface prismatique. Cependant les sites d'ancrage sur les plans basaux paraissent plus stabilisants. Par ailleurs, l'étude de la réactivité chimique s'est révélée être un outil précieux pour une caractérisation approfondie. De réelles différences de réactivité et de stabilité ont été mises en évidence selon la localisation des atomes métalliques. Permettant également de supposer la présence de petits clusters invisibles pour d'autres méthodes de caractérisation, telles que la XPS ou la spectroscopie d'absorption de rayons X (XANES et EXAFS). Nos résultats confirment la difficulté de détecter de petites quantités de petits clusters métalliques dans des échantillons contenant principalement des atomes isolés de métal supportés, même en combinant plusieurs techniques d'analyse de pointe.

Ces travaux ouvrent plusieurs perspectives de recherche.

Le recuit thermique à très haute température a révélé des réarrangements complexes sur les surfaces prismatiques et basales, entraînant la formation de boucles réactives et de défauts. Cependant, l'étendue précise de ces réarrangements demeure encore peu étudiée. A défaut de pouvoir observer ces mécanismes *in situ* à une telle température, des recherches supplémentaires, combinant des techniques de caractérisation, telles que la microscopie électronique et la spectroscopie EXAFS et de la modélisation, sur des matériaux traités à des températures intermédiaires, permettraient de suivre l'évolution des défauts et d'approfondir la compréhension des mécanismes régissant la stabilité des surfaces prismatiques et basales. Bien que des avancées aient été réalisées dans la compréhension des relations structure-propriétés des matériaux carbonés, certaines zones d'ombre subsistent, notamment concernant l'influence des surfaces courbes et des défauts sur les propriétés électroniques et magnétiques. Des études plus poussées sur la corrélation entre les défauts structuraux, la densité de spins et les performances électrochimiques ou magnétiques des matériaux seraient importantes pour développer des applications avancées, comme les supercondensateurs ou des dispositifs de spintronique.

Nos résultats ont souligné l'importance des défauts présents dans les matériaux carbonés, qu'il s'agisse de lacunes ou de défauts de bord, pour moduler les propriétés électroniques et magnétiques. Il serait pertinent d'améliorer le contrôle de la nature et de la densité de ces défauts, notamment via des techniques précises d'irradiation ou de dopage. Une maîtrise accrue de l'ingénierie de ces défauts pourrait faciliter la stabilisation d'atomes isolés et de clusters métalliques, ce qui pourrait améliorer les performances des matériaux notamment en catalyse et en stockage de l'énergie. De plus, les matériaux carbonés, tels que les nanofibres ou les nanotubes de carbone, sont déjà bien étudiés dans les applications de stockage d'énergie, comme les batteries et les supercondensateurs. L'optimisation des surfaces, qu'elles soient prismatiques ou basales, ainsi que

l'introduction de défauts spécifiques et de dopages ciblés, pourrait significativement augmenter la capacité de stockage, la conductivité et la stabilité des matériaux lors des cycles de charge-décharge.

Il a également été démontré que les groupements oxygénés jouent un rôle dans la réactivité catalytique. Une piste prometteuse serait de développer des procédés de fonctionnalisation chimique contrôlée à l'échelle nanométrique, permettant de moduler avec précision les propriétés des surfaces basales et prismatiques. Cette ingénierie pourrait bénéficier de l'utilisation de techniques de nano-lithographie ou de dépôt chimique en phase vapeur pour générer des structures ordonnées et très contrôlées.

Les travaux sur les catalyseurs à base d'atomes isolés de rhodium ont mis en lumière le potentiel des surfaces prismatiques pour stabiliser ces atomes, mais ont aussi révélé la difficulté de détecter et de caractériser ces espèces de manière précise. La détection de cluster subnanométrique échappe souvent à certaines méthodes de caractérisation par manque de résolution. Une perspective intéressante serait de développer de nouveaux outils basés sur l'apprentissage automatique et la modélisation numérique pour améliorer la détection et l'analyse des atomes isolés et des petits clusters métalliques. Ces techniques permettraient de prédire plus efficacement le comportement des métaux avec les surfaces basales et prismatiques des matériaux carbonés et analyser les variations subtiles dans les spectres XPS ou EXAFS. L'utilisation de l'apprentissage automatique pourrait permettre de traiter de grands ensembles de données de manière plus rapide et précise, aidant à identifier des motifs récurrents liés à la formation et à la réactivité de ces petits clusters métalliques. De plus, les performances catalytiques observées sont influencées par la nature des surfaces carbonées composant les supports utilisés. Une exploration plus étendue des combinaisons de métaux avec des surfaces prismatiques/basales pourrait aboutir à la découverte de matériaux encore plus performants. Il serait également intéressant d'élargir ces recherches à d'autres types de réactions catalytiques d'intérêt industriel, telles que des réactions d'oxydation ou d'hydrogénation complexes, afin d'optimiser l'utilisation de ces matériaux dans des procédés variés.

Les collaborations nationales et internationales ont joué un rôle clé dans ces travaux, notamment pour la synthèse, la caractérisation et la modélisation théorique. Renforcer ces coopérations permettrait de développer des matériaux encore plus complexes et d'explorer de nouveaux domaines d'application, tels que des dispositifs électrochimiques ou des matériaux intelligents.

En conclusion, cette étude ouvre de nombreuses perspectives dans le domaine des matériaux carbonés, avec des implications technologiques et scientifiques majeures. Elle offre une base solide pour approfondir la compréhension de ces matériaux et faciliter leur intégration dans des applications technologiques de plus en plus exigeantes, comme dans le domaine de l'énergie.

Titre : Préparation, activation et caractérisation de nanomatériaux carbonés : étude de leur réactivité chimique et du magnétisme

Mots clés : Matériaux, Carbone, catalyse

Résumé : Ces travaux de recherche se concentrent sur la préparation et la caractérisation de 4 matériaux carbonés, à savoir des nanotubes de carbone (CNTs), du graphène à quelques couches (Few Layer Graphene, FLG), des nanofibres de carbone (CNF) et un matériau fibreux (FM) exhibant différents ratios de plan basaux et prismatiques. L'objectif est de créer des centres réactifs sur ces matériaux et d'étudier leurs propriétés magnétiques et chimiques. Le chapitre 1 correspond à une étude bibliographique sur le sujet, sur les différents types de défauts existants dans les matériaux carbonés ainsi que leur ingénierie et leurs propriétés. Dans le chapitre 2, nous avons étudié l'effet d'un recuit à 2800 °C, principalement effectué pour éliminer toute traces d'impuretés métalliques dans ces matériaux, sur les propriétés structurales, texturales, chimiques et magnétiques de ces 4 matériaux carbonés. Nous avons démontré que le recuit forme des boucles dans ces matériaux qui rend difficile l'interprétation de certains résultats. L'élimination des groupes oxygénés de surface et de groupes -CH aliphatiques crée de nombreux sites actifs qui se réarrangent pour gagner en stabilité. Le chapitre 3 détaille l'effet d'une oxydation à chaud sur les 4 matériaux recuits ainsi que de leur activation sous atmosphère inerte à 400 °C sur leurs propriétés structurales, texturales, chimiques et magnétiques. Il a été démontré par RPE et VSM que le nombre de spins diminue après l'activation. Néanmoins, des expériences par RPE pulsée montre que de nouveaux centres paramagnétiques apparaissent sur les matériaux présentant une surface prismatique élevée. Les matériaux ont ensuite été testé en catalyse hétérogène dans la réaction de déshydrogénation oxydante de l'indoline. Une baisse d'activité catalytique est observée après l'activation à 400 °C, cohérente avec une chute du nombre de spins. Cette baisse d'activité reste en accord avec la quantité d'oxygène présente à la surface des différents matériaux carbonés. Bien qu'aucune corrélation nette n'ait été trouvée sur l'ensemble des matériaux, deux groupes distincts se forme ; les matériaux exhibant une surface majoritairement prismatique et ceux avec une surface majoritairement basale. Dans le chapitre 4, il est détaillé la préparation de catalyseurs supportés à atomes uniques de rhodium sur les 4 supports carbonés (1% Rh/Carbone). Une étude poussée couplant des mesures EXAFS et de la modélisation nous a permis de mieux comprendre les interactions des atomes de rhodium avec les différents types de surfaces présentes dans les matériaux carbonés. Ces catalyseurs supportés ont par ailleurs été testé en catalyse hétérogène dans l'hydrogénation du phénylacétylène et l'hydroformylation du 1-octène et du styrène. Une surface basale est plus stabilisante mais il y est plus difficile d'obtenir uniquement des atomes isolés, contrairement à une surface prismatique où il est plus aisé d'obtenir des atomes isolés mais qui est moins stabilisante. Nos résultats mettent en évidence qu'il est important d'utiliser plusieurs techniques d'analyses complémentaires pour bien caractériser ces matériaux. Ainsi, si aucun cluster n'est détecté par EXAFS et XPS, leur présence a été mise en évidence par imagerie TEM et catalyse.

Title: Preparation, activation and characterization of carbon nanomaterials: study of their chemical reactivity and magnetism

Key words: Materials, Carbon, catalysis

Abstract: This research focuses on the preparation and characterization of four carbon-based materials, namely carbon nanotubes (CNTs), few-layer graphene (FLG), carbon nanofibers (CNF), and a fibrous material (FM) exhibiting different ratios of basal and prismatic planes. The goal is to create reactive centers on these materials and study their magnetic and chemical properties. Chapter 1 corresponds to a literature review on the subject, covering the different types of defects in carbon materials, their engineering, and their properties. In Chapter 2, we studied the effect of annealing at 2800°C, primarily carried out to eliminate any traces of metallic impurities in these materials, on the structural, textural, chemical, and magnetic properties of these four carbon materials. We demonstrated that annealing forms loops in these materials, which complicates the interpretation of certain results. The removal of surface oxygenated groups and aliphatic -CH groups creates numerous active sites that rearrange to gain stability. Chapter 3 details the effect of high-temperature oxidation on the four annealed materials, as well as their activation under an inert atmosphere at 400°C, on their structural, textural, chemical, and magnetic properties. It was demonstrated by EPR and VSM that the number of spins decreases after activation. Nevertheless, pulsed EPR experiments show that new paramagnetic centers appear on materials with a high prismatic surface. The materials were then tested in heterogeneous catalysis for the oxidative dehydrogenation reaction of indoline. A decrease in catalytic activity was observed after activation at 400°C, consistent with a reduction in the number of spins. This decrease in activity is in line with the amount of oxygen present on the surface of the different carbon materials. Although no clear correlation was found across all materials, two distinct groups emerged: materials exhibiting a predominantly prismatic surface and those with a predominantly basal surface. In Chapter 4, the preparation of single-atom rhodium-supported catalysts on the four carbon supports (1% Rh/Carbon) is detailed. A thorough study combining EXAFS measurements and modeling allowed us to better understand the interactions of rhodium atoms with the different types of surfaces present in the carbon materials. Additionally, these supported catalysts were tested in heterogeneous catalysis in the hydrogenation of phenylacetylene and the hydroformylation of 1-octene and styrene. A basal surface is more stabilizing, but it is more challenging to obtain only isolated atoms, unlike a prismatic surface, where it is easier to achieve isolated atoms but is less stabilizing. Our results highlight the importance of using several complementary analytical techniques to accurately characterize these materials. Thus, even if no clusters were detected by EXAFS and XPS, their presence was revealed by TEM imaging and catalysis.