

Titre: Étude de traitements de sulfuration de monocouches et multi-feuillets de graphène en phase liquide et gazeuse
Title:

Auteur: Simon Sprocq
Author:

Date: 2026

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Sprocq, S. (2026). Étude de traitements de sulfuration de monocouches et multi-feuillets de graphène en phase liquide et gazeuse [Thèse de doctorat, Polytechnique Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/76047/>
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/76047/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Alain Rochefort, & Richard Martel
Advisors:

Programme: Génie des matériaux
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Étude de traitements de sulfuration de monocouches et multi-feuillets de
graphène en phase liquide et gazeuse**

SIMON SPROCQ

Département de génie physique

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

Génie des matériaux

Mars 2026

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

**Étude de traitements de sulfuration de monocouches et multi-feuillets de
graphène en phase liquide et gazeuse**

présentée par **Simon SPROCQ**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

Jason Robert TAVARES, président

Alain ROCHEFORT, membre et directeur de recherche

Richard MARTEL, membre et codirecteur de recherche

Clara SANTATO, membre

Guillaume GOUBERT, membre externe

DÉDICACE

*Pour ma grand-mère Paulette qui nous a quitté cette année,
pour Colin mon neveu qui vient de naître.*

REMERCIEMENTS

Premièrement, je souhaite remercier le jury constitué de Jason Tavares et Clara Santato, professeur(e)s de Polytechnique Montréal ainsi que de Guillaume Goubert professeur de l'Université du Québec à Montréal pour leurs expertises et leurs temps accordés à cette thèse.

Deuxièmement, je tiens à remercier mon directeur de recherche Alain Rochefort de Polytechnique Montréal et mon co-directeur de recherche Richard Martel de l'Université de Montréal pour m'avoir fourni des conditions idéales de recherche au sein de leur groupe respectif, de leur connaissances dans le domaine des nanostructures de carbone, leur soutien et leur disponibilité en particulier lors de ces derniers mois de la rédaction de thèse.

Troisièmement, je remercie les équipes du groupe Nanostructures (Rochefort) et Martel. Parmi le premier groupe, Elie Haddad mon binôme théoricien sur ce projet et nos sorties cinéma, Khalid N. Anindya l'efficace collègue à distance et Dylan Tassé avec son optimisme à toute épreuve. Concernant le groupe Martel, je remercie Valérie Lefebvre, Sandra Cuevas Martinez et Charles Modérie pour ces belles années passées ensemble, Vincent Lemelin, David Bourbonnais Sureault, et Ligu Chen pour leurs aides sur le graphène, les postdocs Vladimir Pimonov, Chaza Al Akoumy et Stefania Aivali pour leurs expertises, et aux nouveaux arrivants Camille Lacroix, Iulia Costache, Gilles Asselin pour leur regard neuf. Je tiens aussi à remercier les anciens membres de ce groupe: Mohamed Amine Mezour, Natasha Shogi, Charlotte Allard, Léonard Schué, Suraj Mal, Amira Bencherif et Émile Godbout pour m'avoir formé sur les instruments de mesure et de synthèse.

Quatrièmement, je souhaite remercier les techniciens et professionnels de recherche de l'Université de Montréal et de Polytechnique Montréal, Marie-Hélène Bernier, Christophe Clément, Joel Bouchard, Josianne Lefebvre, Éric Dionne, Samir Elouatik, pour m'avoir formé respectivement sur le bon fonctionnement d'une salle blanche, du RIE, de l'XPS, de l'ATG-MS et du Raman.

Enfin merci à ma famille et Julia pour leur soutien sans faille lors de ces dernières années ainsi que mes amis du Québec, du Canada, de France et d'Europe : Philippe, Greg, Jelena, Mathieu S., JB Philippe, Matthieu G., Morgane et les amis que j'ai gardé depuis mes années vécues en Lorraine.

Dans une moindre mesure, merci aux invitations douteuses de conférences et de journaux pour leur confiance en m'appelant Dr [*insert name*] dans leurs innombrables courriels.

RÉSUMÉ

Pour répondre à un besoin grandissant de batteries pour le grand public, des alternatives aux batteries Li-ion comme les batteries Li-S sont étudiées. Ces dernières présentent des avantages de puissance, de poids, de coûts et d'impact environnemental pour devenir des batteries compétitives dites post-ion. Cependant, leurs désavantages empêchent encore leurs applications, elles possèdent par exemple une faible durée de vie principalement due à la perte du soufre, la matière active de la cathode lors de leur fonctionnement. Cette perte est due à la navette polysulfure, un phénomène produisant des sous-produits insolubles dans l'électrolyte lors des cycles de charge-décharge de la batterie Li-S. Pour répondre à ces obstacles, les nanostructures de carbone sont étudiées en tant que cathodes pour leur conductivité, leur résistance mécanique ainsi que la possibilité de rétention du soufre. Afin de réduire la navette polysulfure, le soufre peut être piégé physiquement dans des pores, ancré par adsorption chimique et fixé de façon covalente à des matrices de carbone.

Cette thèse se concentre sur la fonctionnalisation du graphène par le soufre de manière covalente pour répondre à un besoin de matériaux éligibles au développement de cathodes de batteries Li-S. Pour cela, la sulfuration du graphène sous diverses formes a été effectuée à l'aide de protocoles verts en phase gazeuse et en phase liquide. Ces traitements sont étudiés à l'aide d'un large éventail de techniques de caractérisation spectroscopiques et microscopiques.

Dans un premier temps, la sulfuration en phase gazeuse semble être une réaction se produisant uniquement en surface des multi-feuillets de graphène ajoutant des groupements soufrés tels que des thiones et des ponts épisulfures. Le passage du traitement au soufre sur les monocouches de graphène semble aussi être en adéquation avec les modèles théoriques de structure, de spectre Raman et d'UPS d'un épisulfure de graphène avec un taux de soufre allant jusqu'à 20 %at.

Dans un deuxième temps, les difficultés de préparer un échantillon viable pour de la microscopie électronique à transmission ont poussé à étendre la preuve de la synthèse du graphène-soufre (GS). Une méthode élégante utilisant l'isotope ^{13}C a été mise en avant et permet de distinguer si les signaux Raman associés à des groupements soufrés impliquent bien un lien covalent avec le graphène. Cette expérience a montré par surprise que le protocole en phase gaz mène plutôt à du soufre fixé à d'autres carbones que ceux du graphène.

Dans un troisième temps, plusieurs stratégies ont été explorées pour favoriser l'attaque du soufre sur le graphène. Une activation du graphène par hydrogénation partielle a été réalisée afin de déstabiliser la structure du graphène avant l'exposition au soufre. En phase gazeuse, les conditions de température et pression ont été modifiées afin d'accommoder cette étape supplémentaire. De plus, une autre voie de sulfuration sur les monocouches de graphène pur et activé a été étudiée en phase liquide. Cette dernière semble montrer elle aussi des similitudes spectroscopiques aux calculs théoriques. Malgré ces efforts de recherche, le soufre réagit dans les deux protocoles sur des carbones issus d'impuretés ubiquitaires d'hydrocarbures et forme une couche de contaminants soufrés. Cette contamination est passée inaperçue du fait de sa nature hydrophobe et de l'utilisation généralisée de substrats de Si/SiO₂ hydrophile, elle est maintenant suspectée dans de précédentes études sur la sulfuration.

À défaut de produire un nouveau composé graphène riche en soufre éligible aux attentes de cathodes de batterie Li-S, la thèse a mis en évidence une étape manquante aux bonnes pratiques de la fonctionnalisation covalente du graphène: la vérification spectroscopique par des isotopologues de graphène. Cette étape permet de nouvelles enquêtes sur les résultats antérieurs de réactions similaires et représente une avancée dans les futurs travaux consacrés au graphène et sa fonctionnalisation pour les batteries Li-S.

Mots clés : Graphène-soufre, batteries, synthèse chimique, spectroscopie, microscopie.

ABSTRACT

In order to meet the growing need of batteries for the general public, alternatives to Li-ion batteries such as Li-S batteries have been studied. The latter present advantages in terms of power, weight, cost and environmental impact, making them competitive “post-ion” batteries. However, their disadvantages still prevent their applications; for example, they have a short lifespan mainly due to the loss of sulfur, the active material of the cathode during their operation. This loss takes place during the polysulfide shuttle, a phenomenon producing insoluble by-products in the electrolyte during the charge-discharge cycles. To address these obstacles, carbon nanostructures are being studied as cathodes for their conductivity, mechanical resistance, and sulfur containment capabilities. In order to reduce the polysulfide shuttle, sulfur can be physically trapped in pores, anchored by chemical adsorption, and covalently fixed to carbon matrices.

This thesis focuses on the covalent functionalization of graphene by sulfur to address the need for materials suitable for the development of Li-S battery cathodes. To this end, the sulfidation of graphene in various forms has been performed using eco-friendly protocols in both the gas and liquid phases. These treatments were then studied using a wide range of spectroscopic and microscopic characterization techniques.

Firstly, gas-phase sulfidation is consistent with a reaction occurring only on the surface of graphene multilayers, grafting sulfur groups such as thiones and episulfide bridges. The sulfur treatment on graphene monolayers also seems consistent with theoretical models of structure. Experimental and calculated Raman spectra of a graphene episulfide show for instance a sulfur content of up to 20 at.%.

Secondly, the difficulties in preparing a viable sample for transmission electron microscopy raised questions and prompted the search for further undeniable evidence of graphene-sulfur (GS) synthesis. An elegant method using the ^{13}C isotope was developed, allowing for the determination of whether sulfur binds covalently to graphene via Raman spectroscopy. However, this experiment showed that, in the gas-phase protocol, sulfur binds to carbon contaminants other than graphene.

Thirdly, several strategies were implemented to promote a sulfur attack on graphene. Graphene was activated by partial hydrogenation to destabilize its structure before sulfur exposure. In the gas

phase, temperature and pressure conditions were modified to accommodate this additional step. Furthermore, another sulfidation pathway on monolayers of pure and activated graphene was investigated in the liquid phase. This latter pathway also appears to show spectroscopic similarities to theoretical calculations. However, despite these research efforts, sulfur reacts in both protocols with carbons resulting from ubiquitous impurities of hydrocarbon and forms a layer of sulfur contaminants. This contamination went unnoticed due to its hydrophobic nature and the widespread use of hydrophilic Si/SiO₂ substrates, but it is now suspected in previous studies on sulfurization.

In default of producing a new sulfur-rich graphene compound suitable for Li-S battery cathodes, this thesis highlighted a missing step in the best practices for covalently sulfur-based graphene functionalization: the spectroscopic verification by graphene isotopologues. This step allows for further investigation of previous results from similar reactions and represents an important step towards future work on graphene and its functionalization for Li-S batteries.

Keywords : Graphene-sulfur, batteries, chemical synthesis, spectroscopy, microscopy.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	XIV
LISTE DES FIGURES	XV
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS.....	XXI
LISTE DES ANNEXES	XXIV
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Contexte climatique et électrification des transports au Canada.....	1
1.2 Les batteries Li-ion : une technologie mature mais limitée	2
1.3 Les batteries Li-S.....	4
1.3.1 Une alternative prometteuse.....	4
1.3.2 Inconvénients et obstacles.....	5
1.3.3 Solutions et ancrages du soufre par les nanostructures de carbone.....	7
1.4 Une opportunité pour développer la chimie du graphène	8
1.5 Question, hypothèse de recherche, objectifs généraux et spécifiques	10
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE	11
2.1 Introduction au graphène.....	11
2.2 Méthodes de synthèse du graphène.....	12
2.2.1 Méthodes <i>top-down</i> d'exfoliation du graphite	13
2.2.2 Méthodes <i>bottom-up</i> de croissance de graphène.....	14
2.3 Méthodes de caractérisation	16

2.3.1	Spectroscopie Raman du graphène et ses dérivés	16
2.3.2	Spectroscopie photoélectronique X (XPS) du graphène et ses dérivés.....	18
2.3.3	Spectroscopie photoélectronique UV (UPS) du graphène et ses dérivés	20
2.3.4	Microscopie électronique à transmission (MET) du graphène et ses dérivés.	22
2.3.5	Microscopie électronique à balayage (MEB) du graphène et ses dérivés.	23
2.4	Fonctionnalisation covalente du graphène	24
2.4.1	Le graphène hydrogéné et le graphane.....	24
2.4.2	L'oxyde de graphène (GO).....	26
2.4.2.1	Évolution des structures et groupements fonctionnels du GO	26
2.4.3	Méthodes de synthèse de GO	28
2.4.4	Le graphène et le soufre	30
2.4.5	Chimie entre le soufre et le carbone.....	30
2.4.6	Sulfuration des nanostructures de carbone et du graphène	33
CHAPITRE 3	MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	35
3.1	Préparation des réactifs	35
3.1.1	Préparation de couches (FLG) et multicouches (MLG) de graphène.....	35
3.1.2	Préparation de bloc de graphite pyrolytique hautement orienté.....	36
3.1.3	Préparation des monocouches de graphène par déposition par vapeur chimique CVD sur substrats de Si/SiO ₂	37
3.1.3.1	Lavage du cuivre	38
3.1.3.2	Préparation du cuivre avant la croissance CVD	38
3.1.3.3	Croissance standard du graphène	38
3.1.3.4	Application du PMMA.....	39
3.1.3.5	Traitement de gravure par ions réactifs	39
3.1.3.6	Transfert en phase aqueuse.....	39

3.1.4	Préparation des monocouches de graphène sur de fines dépôts de cuivre	40
3.1.5	Préparation de flocons de nitrure de bore hexagonal	40
3.1.6	Hydrogénation du graphène CVD	41
3.2	Préparation des chambres de réaction	41
3.3	Protocoles de synthèse	42
3.3.1	Traitement du graphène en phase gazeuse	42
3.3.2	Traitement du graphène en phase liquide	44
3.4	Techniques de caractérisation	45
3.4.1	Spectroscopie Raman	45
3.4.2	Microscopie à force atomique	46
3.4.3	Spectrométrie photoélectronique X (XPS) et UV (UPS)	46
3.4.4	Microscopie électronique à balayage (MEB)	47
3.4.5	Microscopie électronique à transmission (MET)	47
3.4.6	Analyse thermogravimétrique (TGA) couplée à de la spectrométrie de masse	48
3.4.7	Diffraction des rayons X en incidence rasante (GIDRX)	48
3.4.8	Spectroscopie infrarouge FTIR	48
3.4.9	Mesures électriques	48
CHAPITRE 4 SULFURATION DE COMPOSÉS GRAPHÈNE PURS EN PHASE GAZEUSE		49
4.1	Études en spectroscopie Raman sur couches de graphène	49
4.1.1	Étude qualitative et identification des espèces chimiques	49
4.1.2	Analyse quantitative de l'exposition au soufre des couches de graphène	56
4.2	Études de spectroscopie XPS	63
4.2.1	Analyse chimique	63
4.2.2	Analyse angulaire	65

4.3	Techniques de caractérisation secondaires appliquées aux FLG et MLG.....	67
4.3.1	Spectroscopie de photoémission UV sur HOPG	67
4.3.2	La microscopie à force atomique AFM sur FLG et MLG.....	69
4.3.3	Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse ATG-MS	71
4.3.4	Spectroscopie infrarouge.....	74
4.3.5	Diffraction à rayons X classique et à angle rasant	77
4.4	Conclusion.....	79
CHAPITRE 5	SULFURATION DE MONOCOUCHE DE GRAPHÈNE PUR EN PHASE GAZEUSE	80
5.1	Traitement en phase gazeuse sur monocouches de graphène sur substrats de Si/SiO ₂ ..	80
5.1.1	Spectroscopie Raman sur monocouches de graphène	80
5.1.2	XPS sur monocouches de graphène	85
5.1.3	Mesures électriques sur monocouches de graphène	86
5.1.4	Préoccupations sur le transfert en phase aqueuse	87
5.2	Traitement sur monocouches de graphène sur substrat de Cu/Al ₂ O ₃	89
5.2.1	Étude Raman sur les monocouches de graphène sur Cu/Al ₂ O ₃	89
5.2.2	Étude XPS sur les monocouches de graphène sur Cu/Al ₂ O ₃	91
5.2.3	Microscopie électronique à balayage, MEB	92
5.2.4	Microscopie électronique en transmission filtrée en énergie (EFTEM)	93
5.3	Traitement sur monocouches de graphène ¹³ C et découverte de contaminations	94
5.3.1	Spectroscopie Raman sur monocouches de graphène ¹³ C sur Cu/Al ₂ O ₃	95
5.3.2	Traitement sur nitrure de bore hexagonal.....	97
5.3.3	Enquête sur l'identité et l'origine de la contamination	98
5.4	Conclusion.....	100

CHAPITRE 6	ACTIVATION DU GRAPHÈNE ET SULFURATION EN DIFFÉRENTES PHASES	102
6.1	Activation du graphène par hydrogène atomique.....	102
6.1.1	Spectroscopie Raman de graphène hydrogéné.....	102
6.1.2	Étude XPS de graphène hydrogéné.....	105
6.2	Traitement au soufre du graphène activé en phase gazeuse	106
6.2.1	Spectroscopie Raman du graphène activé et traité en phase gazeuse	106
6.2.2	Spectroscopie Raman des modifications du protocole en phase gazeuse	107
6.3	Traitement sur graphène activé en phase liquide	109
6.3.1	Étude Raman du traitement avec le soufre dans le toluène et le DMF.....	109
6.3.2	Étude du traitement au soufre dans le toluène et DMF en XPS	111
6.4	Conclusion.....	113
CHAPITRE 7	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	114
7.1	Conclusion générale.....	114
7.2	Recommandations et perspectives.....	116
7.2.1	Recommandations	116
7.2.2	Perspectives.....	117
RÉFÉRENCES		119
ANNEXES		133

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1: Pics et bandes Raman d'intérêts du graphène. [54, 55, 57].....	18
Tableau 3.1 : Profondeur des mesures angulaires XPS en fonction des espèces au sein d'un matériau uniforme.	47
Tableau 5.1 : Comparaison pics expérimentaux et ceux calculés de premier ordre pour un modèle d'épisulfure de graphène par DFT [124].....	82
Tableau A4.1: Déconvolution des pics entre 1120 et 1720 cm^{-1}	137
Tableau A4.2 : XPS d'HOPG avant traitement.	142
Tableau A4.3 : XPS d'HOPG après traitement.	142
Tableau A5.1 : Paramètres utilisés lors des calculs DFT.....	144
Tableau A5.2 : Pics calculés pour le GS20 (20 %at S)	145
Tableau A5.3 : Pics calculés pour le GS1 (5 %at S).....	146
Tableau A5.4 : Mesures XPS de monocouche de graphène sur SiO_2/Si	147
Tableau A5.5 : Calculs des positions attendues sur les isotopologues de graphène traités.....	148
Tableau A5.6 : Détermination de la proportion de contrainte et de dopage sur le graphène.....	149
Tableau A6.1 : XPS de graphène après hydrogénation.....	149
Tableau A6.2 : XPS de graphène hydrogéné après traitement au toluène et soufre.....	153
Tableau A6.3 : XPS de graphène pur après traitement au toluène et soufre.....	155
Tableau A6.4 : XPS de graphène hydrogéné après traitement au DMF et soufre.....	156
Tableau A6.5 : Résumé des échantillons et leur caractérisation	159

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Changement de températures et cibles annuelles de ventes réglementées de véhicules à zéro-émission du Canada.....	1
Figure 1.2: Représentation du processus de décharge et de charge d'une batterie type Li-ion.	2
Figure 1.3: Densités énergétiques volumiques et gravimétriques de systèmes de batteries.	3
Figure 1.4: Schéma de la structure et du fonctionnement d'une batterie Li-S.....	5
Figure 1.5 : Schéma de l'effet navette polysulfure dans l'électrolyte d'une cellule Li/S ₈	6
Figure 1.6: Stratégies de fixation du soufre dans une matrice carbonée.	7
Figure 1.7: Représentation schématique de possible groupements soufrés liés au graphène.	9
Figure 2.1: Représentation des allotropes de carbone en fonction de leur dimensionnalité.	11
Figure 2.2: Représentations de la structure cristalline, de l'espace réciproque et de la structure de bandes du graphène.	12
Figure 2.3: Schémas des exfoliations sèches mécaniques et en phase liquides du graphite en feuillets de graphène. En A, le schéma de l'exfoliation sèche à l'aide d'un adhésif.	13
Figure 2.4: Schémas de mécanisme de croissance par déposition chimique en phase vapeur de graphène sur des métaux.	15
Figure 2.5: Schémas du processus de diffusion Raman dans le graphène.	16
Figure 2.6: Spectres Raman de feuillets de graphène et séparation optique des dopages des contraintes.	17
Figure 2.7: Spectre XPS de la zone C1s et gammes des liaisons communes du graphène transféré.	19
Figure 2.8: Dérivées du pic Auger C KLL d'allotropes de carbone vis-à-vis de leur pourcentage de carbone sp ²	20
Figure 2.9: Spectres UPS de monocouche de graphène et de graphite.	21

Figure 2.10 : Possibilités de la microscopie électronique à transmission pour l'étude du graphène.	22
Figure 2.11 : Possibilités de la microscopie électronique à transmission pour l'étude du graphène.	23
Figure 2.12: Représentation schématique du graphane.....	25
Figure 2.13: Schéma de la structure Kirigami d'oxyde de graphène.	27
Figure 2.14: Spectres Raman, XPS, RMN et IR permettant l'identification de l'oxyde de graphène.	28
Figure 2.15: Simulation de structure d'époxyde de graphène.....	29
Figure 2.16: Schéma d'un traitement ozone/UV permettant la synthèse d'un époxyde de graphène.	29
Figure 2.17: Scénario de clivage du soufre et mécanisme de vulcanisation.	30
Figure 2.18: Diagramme de phase du soufre annoté des températures du clivage de soufre.....	31
Figure 2.19: Représentations de molécule de thiophène, d'oligothiophène et d'un polythiophène.	32
Figure 2.20: Schémas de thiiraniation sur des endo et exo-alcènes encombrés.....	32
Figure 2.21: Quelques exemples de structures episulfurées obtenues par thiiraniation.....	33
Figure 2.22: Illustration d'une monocouche de graphène dopée au soufre.....	33
Figure 2.23: Procédure de synthèse thermique de sulfure de graphdyine.	34
Figure 3.1: Transfert sec à l'aide de PDMS de flocons de graphène, FLG, issu d'un bloc d'HOPG.	36
Figure 3.2: Découpe de bloc d'HOPG brut pour mise à l'échelle du traitement et ses études XPS.	37
Figure 3.3: Préparation des monocouches de graphène par CVD sur substrats de Si/SiO ₂	37
Figure 3.4: Préparation des chambres de réaction.....	41
Figure 3.5: Schéma du protocole de synthèse de composé graphène-soufre.....	43

Figure 3.6: Schéma des fours cylindriques et positions des thermocouples.	44
Figure 4.1: Caractérisation de quelques couches de graphène (FLG) avant et après traitement au soufre en phase gazeuse.	50
Figure 4.2: Tentative d'attribution des pics et recherche des harmoniques.	52
Figure 4.3: Schéma des influences sur le spectre Raman et des variations de la position de la bande G et du ratio $I(D)/I(G)$ en fonction de la trajectoire d'amorphisation.	53
Figure 4.4: Déconvolution du spectre de FLG après traitement au soufre.	54
Figure 4.5: Spectres Raman des FLG avec deux source lasers différentes sur un échantillon de 5 nm d'épaisseur.	55
Figure 4.6: Mesures Raman brutes montrant les hautes intensités des flocons fins (< 7 nm) vis-à-vis des flocons épais (> 9 nm).	56
Figure 4.7: Variation d'intensité des pics à 1445 cm^{-1} , la bande G et de l'effet hypsochrome.	57
Figure 4.8: Évolution du ratio d'intensité $I(1445\text{ cm}^{-1})/IG$ en fonction de l'épaisseur et de $1/\text{nombre de couches}$	58
Figure 4.9: Cas des flocons suspendus.	59
Figure 4.10: Décalage de la bande G en fonction de l'épaisseur et de l'inverse du nombre de couches.	60
Figure 4.11 : Mise en rapport des positions des bandes G et 2D des fins flocons d'HOPG.	61
Figure 4.12: Étude en Imagerie Raman par le RIMA sur échantillon de 6 couches.	62
Figure 4.13: Spectres XPS dans les régions C1s et S2p avant et après réaction.	63
Figure 4.14: Mesures angulaires de bloc d'HOPG.	66
Figure 4.15: Étude UPS sur HOPG avant et après traitement au soufre.	67
Figure 4.16: Images AFM et profils de hauteur des flocons d'HOPG avant et après traitement au soufre.	69
Figure 4.17: Mesures AFM mettant en évidence un changement de rugosité.	70
Figure 4.18 : Spectres TGA-MS de nanoplaquettes avant et après traitement au soufre.	73

Figure 4.19: Mesures infrarouge avant et après traitement du HOPG brut.....	76
Figure 4.20: Étude de diffraction classique et à angle rasant sur des échantillons HOPG avant et après traitement.	77
Figure 5.1: Spectres Raman de monocouches de graphène avant et après traitement au soufre en phase gazeuse.	81
Figure 5.2: Comparaison des spectres expérimentaux et des modes de vibrations théoriques.	82
Figure 5.3: Représentations des modes de vibration théoriques d'après les calculs DFT sur le modèle épisulfure.	83
Figure 5.4: Séparation du dopage et des stress/contraintes des monocouches de graphène par corrélation des modes G et 2D.	84
Figure 5.5: Étude XPS sur monocouche de graphène avant et après traitement au soufre en phase gazeuse.	85
Figure 5.6: Principe et mesure d'effet Hall sur monocouches de graphène traité.	87
Figure 5.7: Conséquences de l'exposition au soufre sur l'intégrité d'une monocouche de graphène.	88
Figure 5.8: Spectres Raman avant et après traitement de graphène sur Cu/Al ₂ O ₃	90
Figure 5.9: Spectres XPS de graphène CVD sur Cu/Al ₂ O ₃ avant et après traitement.	91
Figure 5.10: Imagerie MEB de graphène sur Cu/Al ₂ O ₃ avant et après traitement au soufre.....	93
Figure 5.11: Imagerie EFTEM de de graphène sur Cu/Al ₂ O ₃ après exposition au soufre.....	94
Figure 5.12: Spectres Raman de graphène avec ¹² C et ¹³ C sur cuivre.	95
Figure 5.13: Comparaison entre graphène ¹² C et ¹³ C après traitement au soufre.....	96
Figure 5.14: Traitement au soufre sur flocons de nitrure de bore hexagonal.....	98
Figure 6.1: Spectres Raman de monocouches de graphène sur Si/SiO ₂ avant et après hydrogénation.....	103
Figure 6.2: Spectres de monocouche de graphène ¹² C et ¹³ C après hydrogénation.	104
Figure 6.3: Spectres XPS de graphène hydrogéné sur substrat de Si/SiO ₂	105

Figure 6.4: Traitement en phase gazeuse classique sur graphène activé par hydrogénation.	107
Figure 6.5: Vérification des différentes modifications du traitement au soufre en phase gazeuse par des mesures Raman sur graphène ^{13}C	108
Figure 6.6: Spectres Raman de monocouches de graphène ^{12}C et ^{13}C avant et après traitement dans le toluène et le DMF.	109
Figure 6.7: Spectres XPS des régions S2p et C1s de graphène hydrogéné avant et après traitement au soufre dans le toluène et DMF.	112
Figure A4.1 : Mesures Raman de contrôle.	133
Figure A4.2: Raman autour des modes M et iTOLA montrant un nouveau pic à 1947 cm^{-1}	134
Figure A4.3 : Comparaison entre le spectre du soufre dans la littérature (noir) et le soufre utilisé pour les diverses expériences (vert).....	134
Figure A4.4: Spectre Raman d'HOPG seul après traitement au soufre.....	135
Figure A4.5 : Spectre Raman après traitement au soufre avec un laser 633 nm	136
Figure A4.6: Évolution du ratio d'intensité $I_{1445\text{ cm}^{-1}}/I_{\text{G}}$ et du décalage vers le bleu en fonction de l'épaisseur et de $1/\text{nombre de couches}$ sur différents traitements.....	136
Figure A4.7: Effet de la température sur épaisseur/ $1/\text{nombre de couche}$ contre ratio.....	137
Figure A4.8 : Effet de la température sur épaisseur contre décalage vers le bleu	138
Figure A4.9 : Image AFM et profil de hauteur de l'échantillon, les zones mince et de repli ont une hauteur respectivement de 2 et 5 nm	139
Figure A4.10 : Échantillon Contrôle pour mesures XPS.	139
Figure A4.11 : UPS supplémentaire d'une mesure effectuée au laboratoire de Waterloo avec un même résultat.....	140
Figure A4.12 : Spectres infrarouges en canal unique de l'or, de l'HOPG avant et après traitement au soufre.	141
Figure A4.13 : Comparaison des profils de hauteurs avant et après traitement par AFM.....	141
Figure A5.1 : Déconvolution du spectre de monocouches de graphène après réaction.....	142

Figure A5.2 : Détermination de la bande D sur graphène ^{13}C après correction de la photoluminescence du cuivre.	146
Figure A5.3 : Spectres Raman RIMA avant et après traitement au soufre de flocons d'h-BN...	147
Figure A6.1: Spectres Raman de monocouches de graphène sur Si/SiO ₂ avant et après hydrogénation.....	147
Figure A6.2: XPS de graphène CVD hydrogéné après traitement au soufre dans le toluène.....	148
Figure A6.3 : Résultats des variations de durée, de pression et de température sur le traitement de soufre sur le graphène hydrogéné.....	150
Figure A6.4 : Spectres de monocouches de graphène avant et après traitement au soufre en phase liquide de toluène.....	151
Figure A6.5 : Graphène ^{12}C traité au soufre en phase liquide mais sans hydrogénation préalable.....	152
Figure A6.6 : Vérification du graphène ^{13}C non hydrogéné après un traitement au toluène et soufre.....	152
Figure A6.7 : Comparaison des spectres de graphène ^{12}C et ^{13}C hydrogéné après traitement au soufre et toluène.....	153
Figure A6.8 : XPS de graphène CVD hydrogéné après traitement au soufre dans le toluène.....	154
Figure A6.9 : XPS de graphène CVD sans hydrogénation après traitement au soufre dans le toluène.....	155
Figure A6.10 : Spectres XPS de monocouches de graphène après traitement au soufre et DMF...	157
Figure A6.11 : Photographies d'ampoules avec composés graphène et soufre.....	158

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

La liste des sigles et abréviations présente, dans l'ordre alphabétique, les sigles et les abréviations utilisés dans la thèse ainsi que leur signification.

0D : sans dimension

1D : unidimensionnel, une dimension

2D : bidimensionnel, deux dimensions

3D : tridimensionnel, trois dimensions

AFM : microscopie à force atomique

APS : persulfate d'ammonium

ATG-MS : analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse

BLG : bicouche de graphène

^{12}C : isotope 12 du carbone

^{13}C : isotope 13 du carbone

CCD : caméra à dispositif à couplage de charge

CVD : déposition chimique en phase vapeur

CVT : transport chimique en phase vapeur

DMF : N,N-diméthylformamide

EFTEM : MET à énergie filtrée

Époxy : polyépoxydes

FEG : canon à émission de champ

FLG : quelques couches de graphène, *few layers of graphene*

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

GIDRX : diffraction à incidence rasante des rayons X

GIEC : groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat

GO : oxyde de graphène

GS : (épi)sulfure de graphène

h-BN : nitrure de bore hexagonal

HOPG : graphite pyrolytique hautement orienté

Li-ion: lithium ion

Li-S : lithium-soufre

MEB : microscop(i)e électronique à balayage

MET : microscop(i)e électronique à transmission

MLG : multicouche de graphène

NA : ouverture numérique

PAN : poly acrylonitrile

PDMS : polydiméthylsiloxane

PL : photoluminescence

PMMA : poly(methyl-methacrylate)

RMN : résonance magnétique nucléaire

RIE : traitement de gravure par ions réactifs

RIMA : *Raman IMAGING* microscope hyperspectral

RT : température ambiante

SEI : interphase électrolyte solide

SLG : monocouche de graphène

SPAN : poly acrylonitrile soufré

ToF-SIMS : *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*

u.a. : unité arbitraire

UPS : spectroscopie photoélectronique UV

UHV : ultra haut vide

VZE : véhicules à zéro-émission

XPS : spectroscopie photoélectronique X

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A Annexe du chapitre 4	133
ANNEXE B Annexe du chapitre 5.....	142
ANNEXE C Annexe du chapitre 6.....	148

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Pour introduire cette thèse, ce chapitre présente d’abord le contexte climatique du Canada, puis les mesures pour limiter son dérèglement pour arriver aux batteries Li-S. Il expose leurs défis et les solutions possibles, dont le développement de nouveaux composés à partir du graphène pour de nouvelles batteries durables, dans lequel ce projet s’inscrit.

1.1 Contexte climatique et électrification des transports au Canada

Afin de limiter à 1.5 °C la hausse des températures du Canada par rapport à celles des années préindustrielles (Figure 1.1.A), les innovations dans les technologies durables et à faible émission de gaz à effet de serre doivent être accélérées et encouragées. Selon le rapport du groupe d’experts intergouvernemental sur l’évolution du climat (GIEC), un ensemble de mesures a été envisagé. Il s’agit entre autres d’une meilleure gestion des ressources alimentaires et forestières, d’un développement accru des énergies renouvelables pour produire de l’électricité, comme le solaire, l’éolien et l’hydroélectrique, ce qui permettrait la création d’infrastructures écologiques, ainsi que l’électrification des systèmes urbains [1].

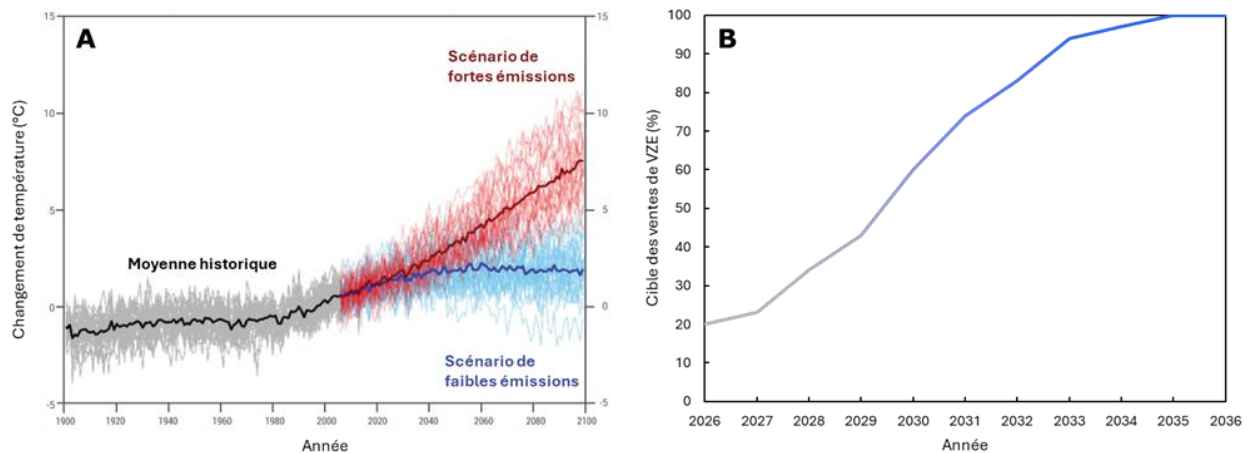


Figure 1.1: Changement de températures et cibles annuelles de ventes réglementées de véhicules à zéro-émission du Canada. En A, moyenne historique (trait noir) et prévisions des changements de températures selon les modèles RCP2.6 (trait bleu) et RCP8.5 (trait rouge) respectivement des prévisions de +1.5 °C et > 4 °C. En B, cibles annuelles de VZE légers entre 2026 et 2035. Figures provenant et reproduites à l’aide des données de [2, 3].

Les véhicules à faible émission pourraient ainsi contribuer significativement à la réduction des émissions de gaz à effet de serre dans le secteur des transports terrestres. Ce secteur représente en effet 23 % et 40 % du total des émissions respectivement au Canada et au Québec [4]. Présentement, afin de respecter les objectifs des 1.5 °C, le Canada cherche à mettre en place des politiques afin que l'ensemble des nouveaux achats de véhicules légers (Figure 1.1.B) et de véhicules moyens et lourds (VML) soit des véhicules à zéro-émission (VZE) respectivement d'ici 2035 et 2040 afin de réduire ses émissions de transport. Ces véhicules regroupent principalement les véhicules électriques à batterie, à pile à combustible et hybrides rechargeables pouvant faire une distance minimale sans carburant fossile [2].

1.2 Les batteries Li-ion : une technologie mature mais limitée

Les batteries sont des dispositifs électrochimiques qui convertissent une énergie chimique en électricité. Les plus connues aujourd'hui sont les batteries Li-ion. Elles sont majoritairement constituées d'une cathode (électrode positive) composée de phosphates ou d'oxydes de métaux lithiés, d'une anode (électrode négative) composée de graphite, d'un séparateur en poly-alcènes entre les électrodes, d'un électrolyte composé de solvant organique et d'un sel de lithium.

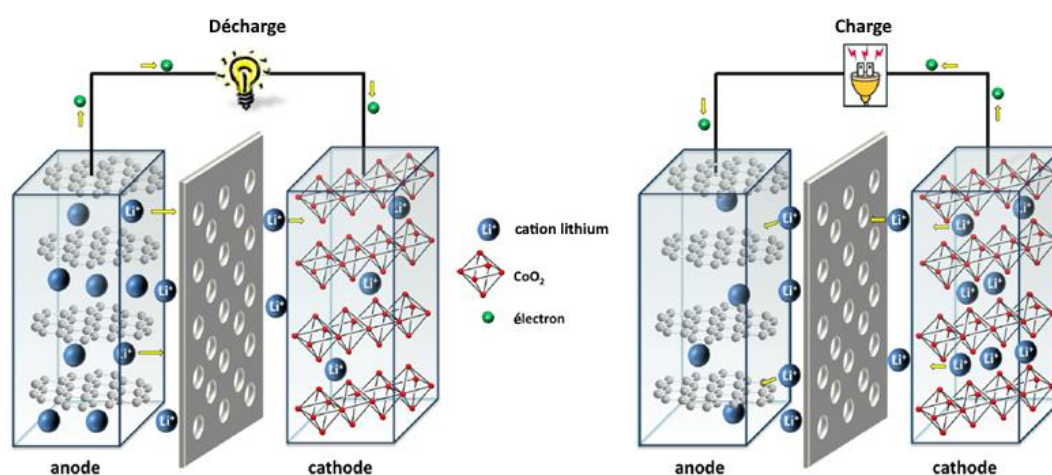


Figure 1.2: Représentation du processus de décharge et de charge d'une batterie type Li-ion. En bleu sont représentés les cations du lithium, les bipyramides à base carrée rouges les CoO₂ et en vert les électrons. Figure provenant de [5].

Le Canada et ses provinces possèdent la production et les ressources nécessaires en lithium, en graphite (respectivement 7^{ème} et 11^{ème} producteur mondial) et en de nombreux minéraux critiques, (le cobalt, le vanadium et le nickel) pour répondre à la demande grandissante de batteries [6-8].

Leur fonctionnement implique l'incorporation de manière réversible des ions lithium par un mécanisme d'intercalation au cours duquel les ions lithium sont réversiblement retirés et insérés sans modifications significatives de la structure de ces matériaux [5] (voir Figure 1.2).

Concernant les performances des batteries Li-ion actuelles, leur densité énergétique ou la quantité d'énergie stockée par unité de masse, est de 280 Wh.kg^{-1} , ce qui est proche de leur maximum théorique à 387 Wh.kg^{-1} . Cependant, elles sont loin des 600 Wh.kg^{-1} requis pour effectuer 485 km en une charge, un prochain standard pour les voitures électriques [9]. Il est attendu que les véhicules électriques représenteront la majorité du parc automobile lors de la prochaine décennie.

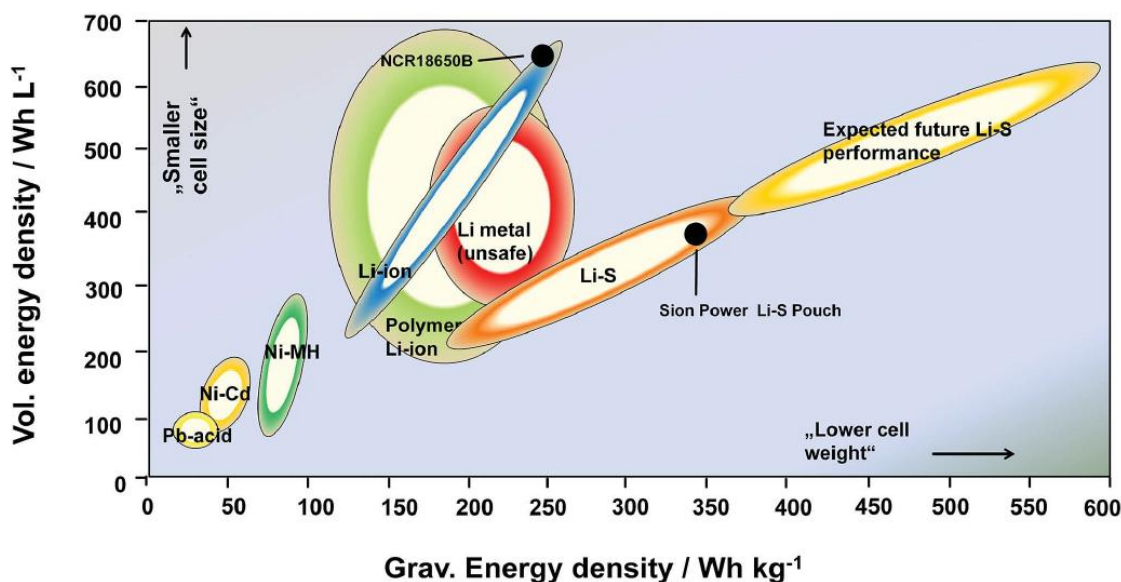


Figure 1.3: Densités énergétiques volumiques et gravimétriques de systèmes de batteries. Figure provenant de [10].

Pour pallier à la demande grandissante en énergie, les chercheurs se tournent vers d'autres alternatives comme la batterie de lithium soufre (Li-S). En effet, les batteries Li-ion commercialisées comme la NCR18650B sur la Figure 1.4 sont déjà proches de leur limite théorique. En revanche les batteries Li-S ne sont encore qu'à la moitié de leur potentiel [10].

1.3 Les batteries Li-S

Les batteries lithium soufre, Li-S, sont considérées comme des batteries post-ion. Elles sont les batteries les plus avancées technologiquement et possèdent déjà des applications dans des domaines particuliers comme l'aérospatial [11] et la défense. Il y a maintenant un effort de recherche pour les produire et les distribuer au plus grand nombre.

1.3.1 Une alternative prometteuse

Les batteries Li-S sont constituées d'une anode métallique de lithium, d'une cathode composée majoritairement de soufre en tant que matière active et d'un électrolyte liquide (voir Figure 1.4). De par sa composition, elle possède des avantages vis-à-vis des batteries actuelles Li-ion, de capacité spécifique, de densité énergétique et de bénignité environnementale. Premièrement, avec une capacité spécifique théorique de $1675 \text{ mA}\cdot\text{h g}^{-1}$, la batterie Li-S a une limite supérieure absolue, de quantité de charge électrique qu'elle peut fournir par unité de masse, dix fois supérieure à celle d'une batterie. Deuxièmement, les densités théoriques énergétiques de ces batteries, la quantité d'énergie qu'une batterie peut stocker par unité de masse ou de volume, atteignent respectivement 2600 Wh.kg^{-1} et 2800 Wh.L^{-1} . Les batteries Li-S supplantent les batteries Li-ion à poids et dimensions égaux [12], ces dernières n'atteignent que quelques centaines dans les caractéristiques mentionnées précédemment. Ces valeurs théoriques sont obtenues par le fait que le soufre S_8 peut échanger jusqu'à 16 électrons par molécule sous une tension moyenne théorique de 2.1 V, lors de la réaction électrochimique $16 \text{ Li} + \text{S}_8 \rightarrow 8 \text{ Li}_2\text{S}$. De nos jours les batteries Li-S peuvent atteindre environ 500 Wh.kg^{-1} , une valeur déjà supérieure aux batteries Li-ion. Troisièmement, la cathode est constituée majoritairement de soufre, un élément abondant dans la croûte terrestre et peu coûteux comparativement aux divers métaux lourds et éléments critiques nécessaires à la fabrication de batteries Li-ion. Cette différence entraîne une baisse de 31 % en émission de gaz à effet de serre dans la production des batteries Li-S vis-à-vis des batteries Li-ion standards [13]. Encore une fois, le Canada est un acteur majeur avec une 7^{ème} place mondiale comme producteur de soufre avec 5 millions de tonnes en 2024 [14].

Concernant son fonctionnement, les batteries Li-S diffèrent de leurs homologues Li-ion par le fait qu'il ne s'agit pas d'une simple intercalation des ions lithium dans la cathode lors de la charge,

puis d'une migration vers l'anode lors de la décharge. Comme il est possible de le voir sur la Figure 1.4, les batteries Li-S ont un fonctionnement plus complexe présentant une succession de réactions de réductions de S_8 à Li_2S et de changements de phase S_8 (solide) $\rightarrow$ polysulfures dissous (liquide) $\rightarrow$ Li_2S (solide) au niveau de la cathode [15].

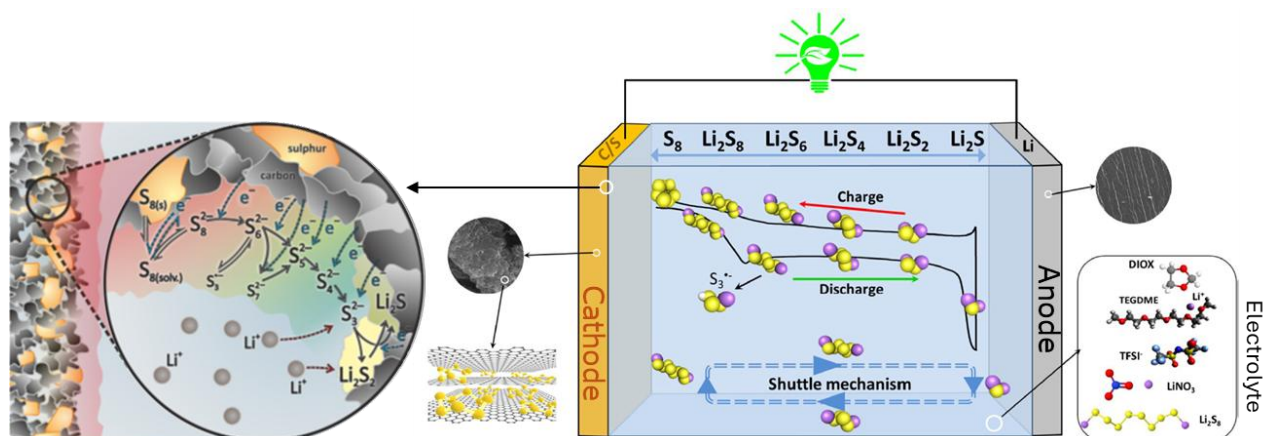


Figure 1.4: Schéma de la structure et du fonctionnement d'une batterie Li-S. Dans le cas d'une cathode composite soufre-carbone, d'un électrolyte liquide et d'une anode en lithium métallique. Assemblage de figures provenant de [16] et [17].

1.3.2 Inconvénients et obstacles

Plusieurs obstacles technologiques freinent encore la commercialisation des batteries Li-S. Ces obstacles sont présents à chaque niveau des composants de la batterie Li-S.

Comme anode, le lithium métallique est intéressant d'un point de vue énergétique mais cette électrode négative peut former des dendrites, impose un changement de volume lors du passage de l'atome de Li vers l'ion Li^+ , son interphase électrolyte solide peut être instable et elle est hautement réactive chimiquement. En effet, lors du premier cycle, l'anode produit une interphase électrolyte solide (*SEI*) en réagissant avec l'électrolyte liquide. Si cette dernière ne recouvre pas complètement l'anode, il y a des risques de formation de dendrites qui peut croître jusqu'à la cathode et faire un court-circuit ou se détacher de l'anode et consommer cette dernière [18].

En présence d'un séparateur, ce dernier possède des problèmes d'inflammabilité. En effet les séparateurs faits de polyoléfin tendent à avoir une faible stabilité thermique et peuvent engendrer des courts-circuits entraînant un emballement thermique de la batterie [19].

La cathode présente plusieurs obstacles : une faible conductivité du soufre et de Li_2S , un changement de volume entre le soufre et Li_2S , une cinétique redox lente et les dommages liés au phénomène de navette polysulfure mentionné précédemment (Figures 1.4 et 1.5). Le soufre est peu conducteur, ce qui nécessite une structure de carbone conductrice pour faciliter l'accès des électrons. La cinétique de conversion totale entre S_8 et Li_2S est lente, en particulier lors des dernières étapes de réductions des solides Li_2S_2 et Li_2S . Étant le lieu de ses réactions, la cathode subit une expansion volumique très importante et risque de se briser. Néanmoins, le problème actuel de la cathode est la présence de la navette polysulfure lors du cycle de charge-décharge de la batterie Li-S.

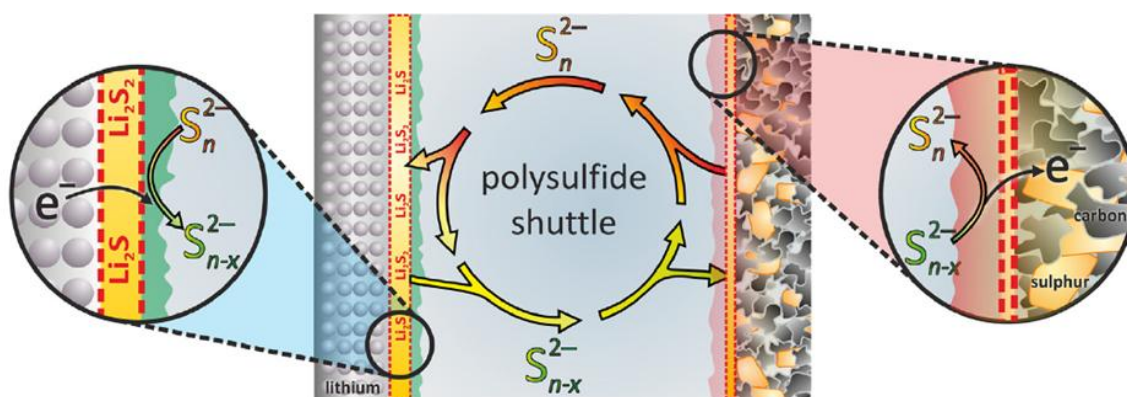


Figure 1.5 : Schéma de l'effet navette polysulfure dans l'électrolyte d'une cellule Li/S_8 . S_n^{2-} avec $8 \geq n \geq 2$ représentent les polysulfures intermédiaires de la navette polysulfure. Figure provenant de [17].

Elle consiste en la formation et la dissolution de polysulfures lithiés dans l'électrolyte liquide en dehors de la cathode. La dispersion et l'insolubilité dans l'électrolyte de ses produits finaux comme le Li_2S et le Li_2S_2 entraîne une détérioration du matériau actif de la cathode. De plus, les polysulfures lithiés insolubles passivent l'anode réduisant sa conductivité. La navette réduit donc la capacité de rechargeabilité et la durée de vie des batteries Li-S [20, 21]. De ce fait, les batteries Li-S ont un nombre de cycle inférieure à celle des batteries Li-ion, une centaine de cycles de charge/décharge est possible contre quelques milliers pour les batteries Li-ion [22].

Pour répondre à cet obstacle, plusieurs stratégies ont été explorées, comme l'ajout de séparateurs ou d'additifs dans l'électrolyte afin de réduire l'effet de navette. Cependant les travaux les plus avancés sont ceux axés sur la modification de la cathode de soufre.

1.3.3 Solutions et ancrages du soufre par les nanostructures de carbone

Les nouvelles cathodes doivent suivre un cahier des charges et être validées pour convenir aux futures exigences en énergie électrique. Les propriétés désirées sont les suivantes:

- Améliorer de la conductivité du soufre électronique et ionique afin de faciliter la cinétique des réactions.
- Être stable lors des cycles de charge-décharge, le matériau doit permettre l'immobilisation des polysulfures.
- Avoir un fort taux de soufre distribué de façon homogène à travers la cathode avec une capacité spécifique élevée comme celles des batteries Li-ion de 4 mAh.cm^{-2} .
- Avoir un faible coût, car l'utilisation de matériau peu coûteux et des synthèses facilement reproductibles peuvent favoriser une transition douce vers ce nouveau type de batterie [23].

L'utilisation de nanostructures de carbone peut correctement répondre à tous ces points, ils sont abondants, légers et fonctionnalisables. Plusieurs stratégies d'ancrages ont été explorées : le confinement physique, l'adsorption chimique et la fixation covalente (voir Figure 1.6).

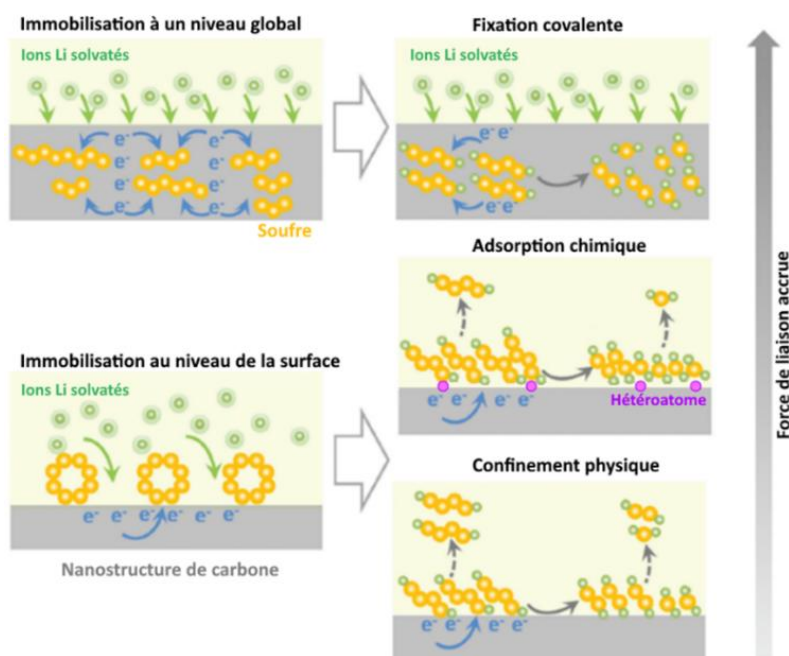


Figure 1.6: Stratégies de fixation du soufre dans une matrice carbonée. En bas, l'immobilisation du soufre en surface de la nanostructure de carbone par adsorption chimique et confinement physique. En haut, l'immobilisation du soufre dans le cœur de la matrice par des liaisons covalentes. Les atomes de Li, S, C et les hétéroatomes sont respectivement en vert, jaune, gris et rose. Figure modifiée provenant de [23].

Premièrement, le confinement physique consiste tout simplement à piéger le soufre et les polysulfures dans des pores ou des cages de nanostructures de carbone. Grâce à cette approche, il est possible d'obtenir un fort taux de soufre, une conductivité, une stabilité mécanique et de volume. Cette approche se divise en deux catégories : les structures poreuses (nanotubes) et les structures à couches (composite de graphène) [24]. Néanmoins, le confinement physique ne permet pas d'améliorer la stabilité cyclique à long terme, car les polysulfures tendent malgré tout à se détacher des pores/couches et migrer vers l'anode [25].

Deuxièmement, l'adsorption chimique ou la chimisorption consiste ici à la formation de point d'ancrage polaire (le carbone pur étant apolaire) afin de polariser la surface afin de lier les polysulfures à la matrice. Quand cette approche se limite aux nanostructures de carbones, et non aux oxydes de métaux, elle consiste en un dopage de la nanostructure par des hétéroatomes comme l'oxygène, le soufre et notamment l'azote avec ses sites pyrimidiques [26] qui permet d'inhiber la navette. Cependant, ces dopants peuvent diminuer la conductivité de la cathode et ne peuvent pas à long terme freiner l'apparition de la navette polysulfure [23].

Troisièmement, la fixation covalente consiste à complètement ancrer le soufre dans la nanostructure de carbone. Le soufre est dispersé de manière homogène à travers la matrice. Les liaisons covalentes sont hautes en énergie et peuvent retenir le soufre à la cathode, supprimant ainsi la navette polysulfure et améliorant la stabilité cyclique [23]. Les principaux représentants de cette méthode sont les polymères soufrés tels que les SPAN, issus d'une fonctionnalisation de polyacrylonitrile PAN par pyrolyse en présence de soufre [27]. Ils offrent une excellente stabilité cyclique du fait que les atomes de soufre se recombinaient avec les radicaux aromatiques plutôt que de former des polysulfures [28, 29].

1.4 Une opportunité pour développer la chimie du graphène

Le graphène, l'homologue 2D du graphite, est déjà utilisé comme matrice dans les batteries Li-S. Il possède une grande surface fonctionnalisable, une bonne flexibilité mécanique, des hautes conductivités électriques, stabilities thermique et chimique. Cependant, depuis le début du développement des cathodes carbone-soufre à de nos jours, le graphène est majoritairement cantonné aux confinements physiques (adsorption, intercalation et encapsulation) et à l'adsorption chimique grâce aux dopages d'hétéroatomes [30]. Cependant la fonctionnalisation de manière

covalente du graphène et ses dérivés est aussi étudiée afin d'obtenir un matériau actif d'ancrage comme par exemple des feuillets de graphène reliés par des chaînes de soufre [31], des nanotubes fonctionnalisés de ponts épisulfures et de sulfones [32]. Pourquoi ne pas aller plus loin avec la fixation covalente ? En effet, la fonctionnalisation covalente du graphène, avec l'oxyde de graphène et le graphène hydrogéné, a déjà permis des améliorations significatives dans les domaines du stockage de l'énergie : batteries Li-ion [33], supercondensateurs [34, 35] et piles à combustibles [36, 37]. Pour répondre aux besoins de nouveaux composés riches en soufre lié de manière covalente, est-il possible d'explorer différents scénarios de synthèses pour greffer des groupements fonctionnels soufrés sur le graphène comme ceux visibles sur la Figure 1.7 ?

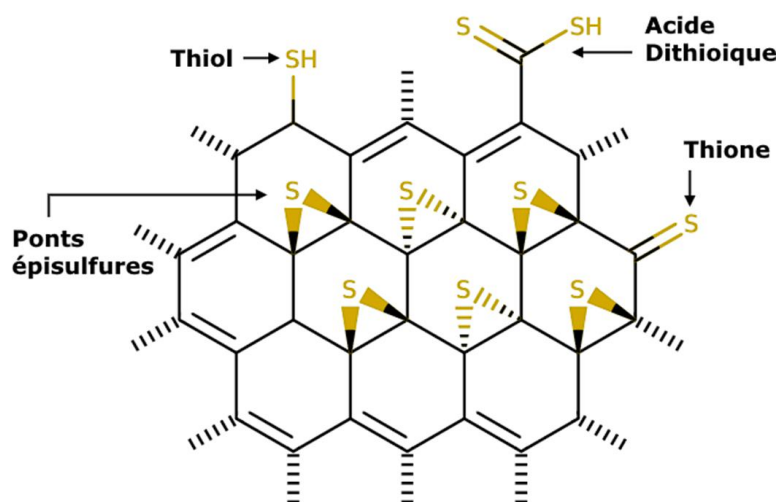


Figure 1.7: Représentation schématique de possible groupements soufrés liés au graphène. Les groupements visibles ici sont les thiols, les ponts épisulfures, les thiones et les acides dithioïques, des analogues des groupements fonctionnels observés sur l'oxyde de graphène.

1.5 Question, hypothèse de recherche, objectifs généraux et spécifiques

Ce chapitre aborde le cahier des charges des cathodes Li-S et l'opportunité du développement de nouveaux matériaux graphène-soufre, ce qui permet de dégager la question de recherche ainsi que les objectifs généraux et spécifiques de cette thèse.

Pour cette thèse, la question générale se divise en trois hypothèses principales :

- Un protocole de synthèse optimisé permet d'obtenir un composé de graphène-soufre avec un taux de soufre élevé.
- Le graphène améliore la conductivité électronique du soufre.
- Les liaisons covalentes entre le carbone et le soufre offrent une stabilité chimique accrue lors des cycles de charge/décharge de la batterie.

Sur cette base, une question de recherche peut ainsi être formulée :

« La fonctionnalisation covalente du graphène par l'incorporation de soufre en grande quantité permet-elle le développement d'une batterie lithium-soufre performante avec inhibition de la navette polysulfures ? »

Pour répondre à cette question, l'objectif général de ce projet est:

« Fonctionnaliser le graphène avec du soufre lié de manière covalente afin d'obtenir un composé éligible à une cathode de batterie Li-S ».

Cet objectif peut être subdivisé en plusieurs objectifs spécifiques :

- Élaborer un protocole permettant une incorporation de soufre lié de manière covalente sur du graphène.
- Optimiser ce protocole afin d'obtenir sur le graphène et ses dérivés avec un taux d'incorporation homogène et reproductible entre 5 et 25 S %at.
- Évaluer avec précision la structure du graphène fonctionnalisé et quantifier le taux d'incorporation de soufre de manière qualitative.
- Mettre à l'échelle en masse, de l'ordre des centaines de mg, le composé ayant obtenu une incorporation au moins supérieure à 5 %at en soufre.

CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

Cette section introduit le matériau principal de ce projet : le graphène, sa structure, sa synthèse, sa fonctionnalisation et sa caractérisation. Ces parties aideront à visualiser les possibilités de fixation covalente de groupements fonctionnels soufrés de ce matériau pour développer son éligibilité dans son application dans les cathodes de batterie Li-S.

2.1 Introduction au graphène

Le graphène est un allotrope bidimensionnel du carbone faisant partie de la famille des nanostructures de carbone (Figure 2.1).

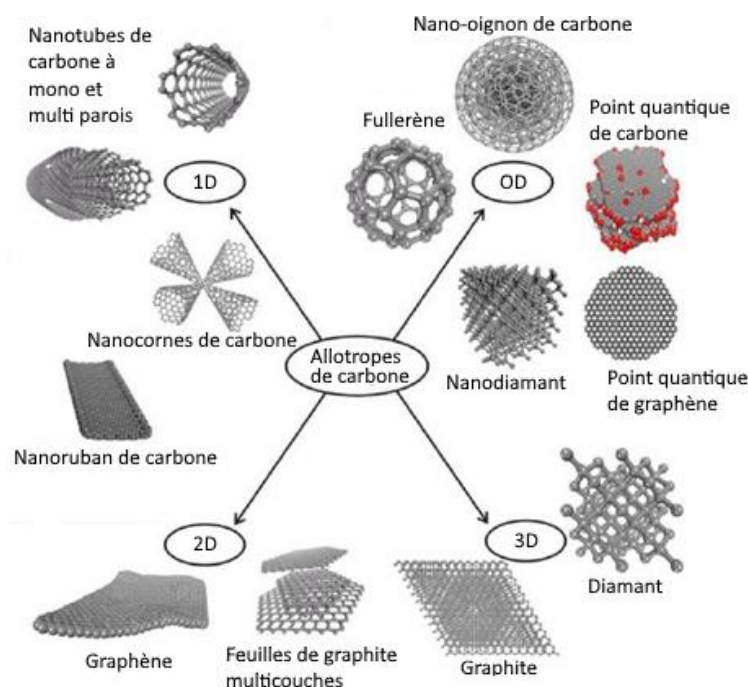


Figure 2.1: Représentation des allotropes de carbone en fonction de leur dimensionnalité. En 0D, le fullerène, le nanodiamant, l'oignon et les points de carbone. En 1D, les nano-cornes, le nanoruban de carbone et les nanotubes de carbone à mono et multi parois. En 2D, le graphène de carbone. En 3D, le diamant et le graphite. Figure traduite provenant de [38].

Comme illustré sur la Figure 2.2, le graphène est un feuillet de carbone graphitique d'épaisseur atomique constitué d'hexagone de carbones, chaque atome de carbone est lié à trois autres carbones par des liaisons de type sp^2 de 1.42 Å avec un angle de 120 degrés [39]. Ce réseau peut être représenté par une maille élémentaire constituée de deux sous-réseaux hexagonaux avec deux atomes A et B formant des paramètres de mailles a_1 et a_2 de $\sqrt{3} \cdot a = 1.47\sqrt{3}$ Å (Figure 2.4.A).

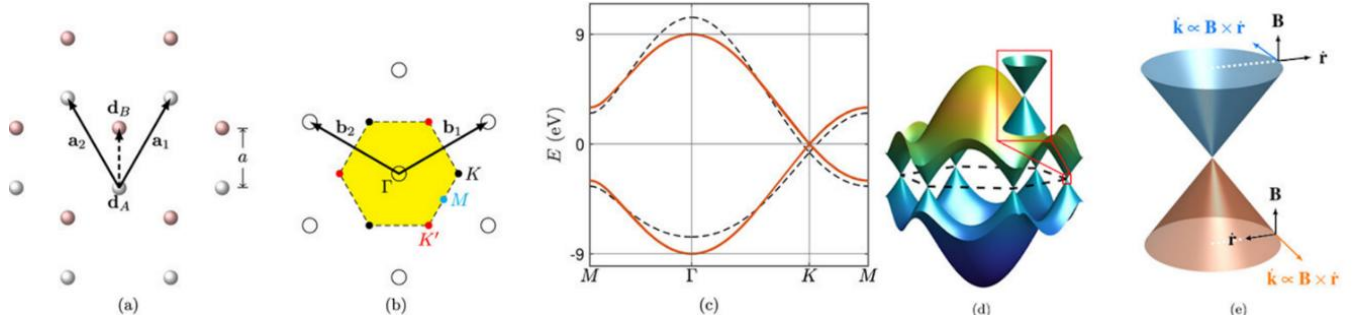


Figure 2.2: Représentations de la structure cristalline, de l'espace réciproque et de la structure de bandes du graphène. En (a), la maille élémentaire du graphène, en (b), la première zone de Brillouin, en (c), structure de bandes selon l'espace K, en (d), représentation de surface de la structure de bande et en (e), cône de Dirac du graphène. Figure modifiée provenant de [40].

Les orbitales p_z non hybridées des atomes de carbone se recouvrent pour former les bandes de valence π et de conduction π^* du graphène. Ces bandes se touchent dans des points nommés cônes de Dirac aux bords de la première zone de Brillouin [41] (Figure 2.4.B-C-D-E), ce qui en fait un semimétal. Le graphène est considéré comme un excellent conducteur avec une grande mobilité électronique jusqu'à $200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [42]. De plus, il possède aussi des propriétés élastiques et une résistance mécanique des plus hautes avec un module de Young de 1 TPa et une résistance à la rupture de $42 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ [43], des caractéristiques intéressantes pour la stabilité des cathodes de batterie Li-S. Enfin, le graphène possède une grande surface spécifique et peut être fonctionnalisé par des groupements fonctionnels soufrés.

2.2 Méthodes de synthèse du graphène

Depuis sa découverte, plusieurs types de méthodes de synthèse ont été développées. La communauté scientifique a développé pour cela deux approches distinctes dites *top-down* et *bottom-up*.

2.2.1 Méthodes *top-down* d'exfoliation du graphite

Les méthodes *top-down* utilisent la découpe ou l'exfoliation progressive d'un bloc de graphite, cette méthode offre des tailles et des dimensions d'un matériau macroscopique. Parmi ces techniques, les exfoliations sèches mécaniques et en phase liquide de la Figure 2.3 sont discutées ci-après.

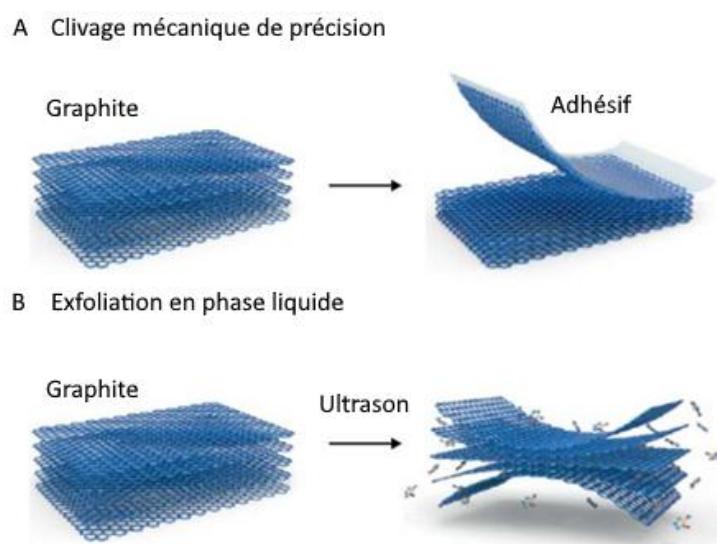


Figure 2.3: Schémas des exfoliations sèches mécaniques et en phase liquides du graphite en feuillets de graphène. En A, le schéma de l'exfoliation sèche à l'aide d'un adhésif. En B, le schéma de l'exfoliation en phase liquide à l'aide de solvant et d'ultrason. Figure traduite provenant de [44].

L'exfoliation mécanique du graphite permet d'obtenir des feuillets de graphène d'une très haute qualité cristalline à faible coût. Depuis la mise en évidence du graphène par Geim et Novoselov [45], l'exfoliation mécanique à partir d'un ruban adhésif s'est perfectionnée [46]. Il est maintenant possible d'utiliser des polymères adhésifs comme le PDMS ne laissant pas ou peu de résidus sur le feuillet de graphène [47], ou mécaniser la méthode originale avec des systèmes à trois roulements proches de l'industrie du caoutchouc [48]. Afin d'obtenir de meilleure découpe, il est aussi possible d'embaumer préalablement le graphite dans de l'époxy et ensuite de l'exfolier avec une lame de diamant [49].

L'exfoliation en phase liquide a été développée pour une production en grande quantité de graphène. Elle consiste en la dispersion préalable du graphite dans un solvant avec ou sans un agent chimique et une l'exfoliation par l'utilisation d'ultrasons, d'agitations et/ou d'oxydo-réduction [50]. Les solvants et les surfactants permettent de réduire l'énergie nécessaire à séparer et stabiliser

les feuillets en solution et de transmettre efficacement les forces de cavitation ou de cisaillement des actions mécaniques.

Néanmoins, malgré les grands rendements, l'exfoliation en phase liquide présente des défauts structuraux dans ses feuillets de graphène.

2.2.2 Méthodes *bottom-up* de croissance de graphène

Les méthodes *bottom-up* permettent la synthèse de feuillet de graphène soit par la croissance par déposition chimique en phase vapeur CVD ou soit par la croissance épitaxiale sur carbure de silicium SiC.

De manière succincte et à des fins d'exhaustivité, la croissance épitaxiale repose sur la décomposition thermique du SiC pour créer une à plusieurs couches de graphène à l'échelle d'un substrat de SiC. Cette méthode repose sur le principe que le silicium se sublime plus rapidement que le carbone. Le procédé de synthèse se déroule en trois phases : l'émission d'atomes de carbone du SiC lors de sa décomposition thermique, la nucléation de ces derniers en îlots de graphène qui serviront d'ancrage pour les atomes de carbone émis sur la surface du carbure, puis la formation d'un feuillet de graphène [51, 52].

La synthèse de type *bottom-up* utilisée dans cette thèse est la croissance par déposition chimique en phase vapeur, CVD. La croissance CVD est basée sur la décomposition de précurseurs gazeux contenant du carbone comme le méthane sur un substrat métallique, le plus souvent du cuivre Cu(111) ou du nickel Ni(111). Une croissance à haute température permet de former atome par atome une monocouche de graphène [53].

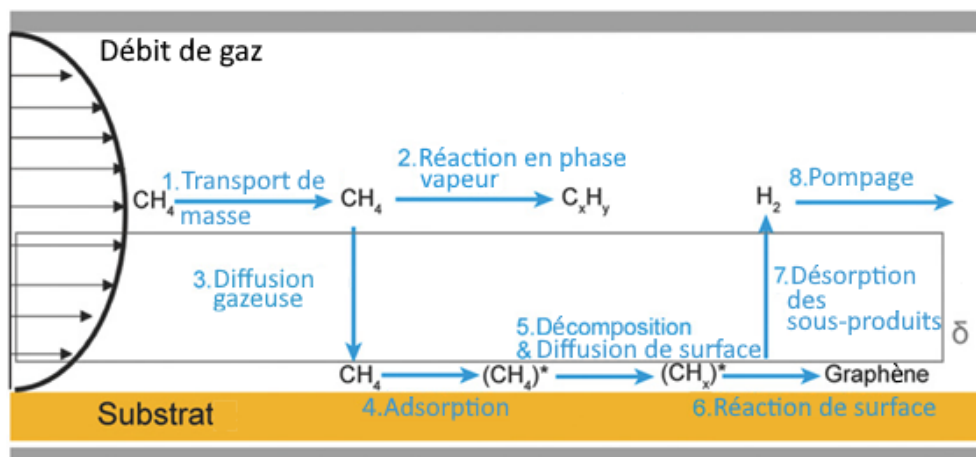


Figure 2.4: Schémas de mécanisme de croissance par dépôt chimique en phase vapeur de graphène sur des métaux. Figure traduite provenant de [54].

La Figure 2.4 montre le mécanisme général de la croissance avec le méthane CH_4 et le dihydrogène H_2 à pression partielle constante. Les espèces sont transportées dans le réacteur par un gaz inerte (argon) à une température entre 1000 et 1300 K. Le méthane diffuse et s'adsorbe sur la surface du catalyseur métallique pour créer un point d'ancrage donnant une germination et ensuite la formation de la monocouche de graphène [54].

Cette méthode offre la possibilité de synthétiser de grandes surfaces de graphène à la surface du catalyseur métallique. Toutefois pour l'application des feuillets synthétisés nécessite des conditions contrôlées et un transfert du graphène sur un autre substrat.

Pour conclure cette section, l'exfoliation mécanique et la croissance par dépôt de vapeur chimique sont les techniques utilisées dans ce projet. Elles sont complémentaires en quantité et diversité de format tout en ayant la meilleure qualité structurale de graphène et multi-feuillets de graphène.

2.3 Méthodes de caractérisation

Afin de caractériser la structure, les propriétés ainsi que les modifications chimiques du graphène. Lors de ce projet, un large éventails de techniques spectroscopiques et microscopiques a été utilisé.

2.3.1 Spectroscopie Raman du graphène et ses dérivés

La méthode de caractérisation la plus utilisée est la spectroscopie Raman. Il s'agit d'une technique spectroscopique qualitative non destructive basée sur le phénomène de la diffusion Raman. Cette diffusion inélastique de la lumière permet d'observer les vibrations du matériau. Le Raman se produit par l'interaction d'un photon incident avec un mode de vibration moléculaire, au cours de laquelle le photon gagne (diffusion anti-Stokes) ou perd (diffusion Stokes) une quantité d'énergie égale à celle de ce mode vibrationnel. Dans le cas du graphène, chaque bande peut être définie par une diffusion **inélastique** de premier ou de second ordre. Des modes combinatoires de modes nouveaux sont aussi possibles (Figures 2.5, 2.6A et le Tableau 2.1) [55].

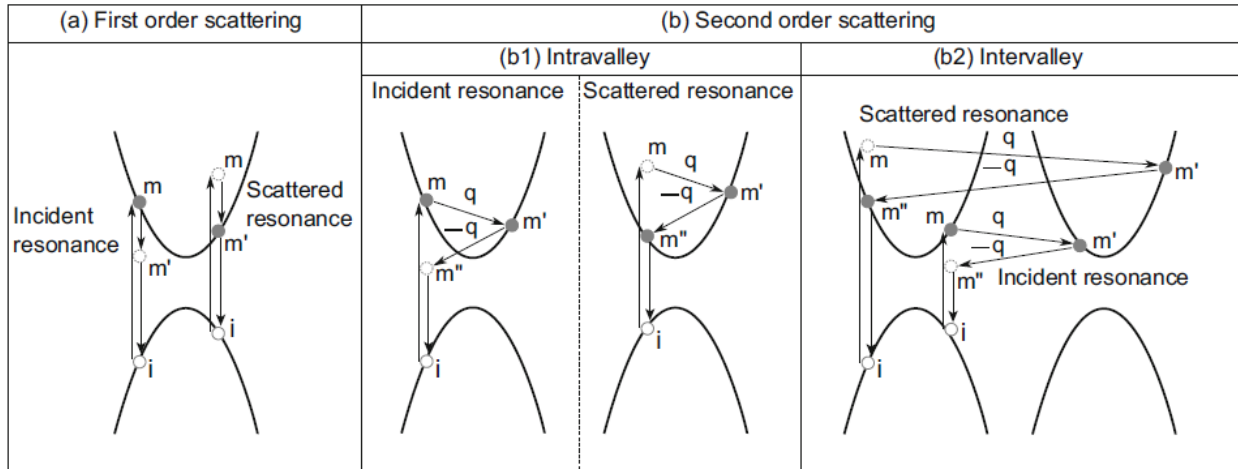


Figure 2.5: Schémas du processus de diffusion Raman dans le graphène. En (a), diffusion de premier ordre, en (b), diffusion de second ordre, en (b1), diffusion de second ordre intra-vallée, en (b2), diffusion de second ordre inter-vallée. Les points m , m' et m'' représentent des états électroniques intermédiaires réels et virtuels, en point plein les conditions de résonances incidentes, en point creux celles des états intermédiaires, q et $-q$ les vecteurs d'ondes du phonon émis. Figure provenant de [55].

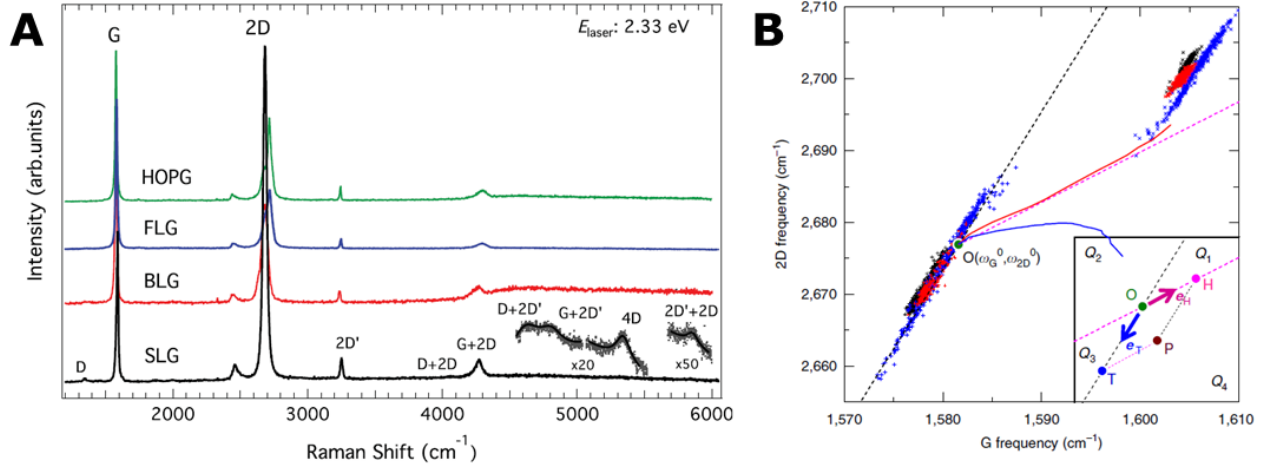


Figure 2.6: Spectres Raman de feuillets de graphène et séparation optique des dopages des contraintes. En **A**, les spectres Raman de la monocouche au graphite. SLG, BLG, FLG et HOPG signifient respectivement monocouche, bicouche, quelques couches de graphène et graphite pyrolytique hautement orienté. Figure provenant de [56]. En **B**, séparation optique des dopages des contraintes via les positions des bandes G et 2D. Le point vert O représente un graphène autoportant, non dopé et non contraint, la ligne rose en pointillée représente un graphène non contraint et dopé p avec une variation de la densité des lacunes, la ligne en bleu un graphène non contraint et dopé n avec une variation de la densité en électrons et la ligne en pointillée en noir un graphène non dopé mais contraint. Figure provenant de [57].

Les bandes principales pour décrire du graphène sont la bande D activée par le désordre dans la structure du feuillet et les bandes G et 2D qui sont intrinsèques aux nanostructures de carbone. Certains ratios d'intensité peuvent révéler certaines caractéristiques du graphène. Le nombre de couches peut être évalué par le ratio des intensités I_{2D}/I_G . Quand ce dernier vaut 2, l'échantillon mesuré est une monocouche. Puis le ratio diminue à mesure que le nombre de couches augmente. Le ratio I_D/I_G peut quant à lui indiquer la présence de défaut. Une valeur de 0 indique une structure immaculée et ce dernier augmente avec le taux de défaut dans la structure cristalline.

La position des bandes G et 2D permet également d'évaluer le type de dopage et la présence de contrainte. Comme illustré sur la Figure 2.6.B, il est possible de déterminer si une réaction de fonctionnalisation sur le graphène induit un dopage et/ou une contrainte suivant la nouvelle position des modes G et 2D. Selon la position dans les quadrants, il est possible de déterminer un dopage en électrons ou en trous ($+e_H$), une contrainte de traction ($+e_T$) ou de compression ($-e_T$) par décomposition vectorielle [57].

Tableau 2.1: Pics et bandes Raman d'intérêts du graphène. [55, 56, 58]

Nom	Position / cm^{-1}	Résonance	Origine
C	42	Simple	Modes de cisaillement E2g
iTA	288	Double : 1 phonon + 1 diffusion élastique	Mode TA, diffusion intravallée
LA	453	Double : 1 phonon + 1 diffusion élastique	Mode LA, diffusion intravallée
oTO(1)	860	Double : 1 phonon + 1 diffusion élastique	Mode oTO, diffusion intravallée, $q=0$
oTO(2)	865	Double : 1 phonon + 1 diffusion élastique	Mode oTO, diffusion intravallée, $q=2k$
D	1350	Double : 1 phonon + 1 diffusion élastique	Mode LO, diffusion intervallée, $q=2k$
LO	1450	Double : 1 phonon + 1 diffusion élastique	Mode LO, diffusion intervallée, $q=0$
G	1590	Simple	Mode actif Raman du graphite Mode LO/TO, diffusion intravallée, $q=0$
M	1750	Double : 2 phonons	Harmonique du mode oTO
iTOLA	1950	Double : 2 phonons	Mode combinatoire de iTO et LA
D+D''	2450	Double : 2 phonons	Mode combinatoire D et D''
2D / G'	2700	Double : 2 phonons	Harmonique du mode D
2LO	2900	Double : 2 phonons	Harmonique du mode LO
2G	3180	Double : 2 phonons	Harmonique du mode G
2D'	3250	Double : 2 phonons	Harmonique du mode D'
D+2D	4030	Triple : 3 phonons	Mode combinatoire de D et 2D
G+2D	4250	Triple : 3 phonons	Mode combinatoire de G et 2D

Avec T: transversal, L: longitudinal, A: acoustique, O: optique, o et i : en dehors et dans le plan.

2.3.2 Spectroscopie photoélectronique X (XPS) du graphène et ses dérivés

La spectroscopie photoélectronique X (XPS) est une technique de caractérisation de surface qualitative et quantitative non destructrice. Succinctement, le principe est le suivant : un faisceau de rayons X interagit avec la surface du matériau, ce qui transfère de l'énergie aux électrons de cœur d'un atome pour les éjecter de leurs couches électroniques. L'énergie cinétique de ces électrons émis est ensuite mesurée par un spectromètre à électrons. En soustrayant cette énergie cinétique de l'énergie du photon incident, on obtient l'énergie de liaison E_B de l'électron dans l'atome. Les photoélectrons ont des énergies propres à chaque élément, ce qui permet de déterminer la composition de l'échantillon. Le pic XPS révèle également l'environnement chimique de l'atome [59].

Sur un spectre de graphène synthétisé et transféré, il est possible de voir jusqu'à sept types de contribution dans la région de la zone C1s, entre 284 et 292 eV (voir Figure 2.7). Premièrement les liaisons carbone-carbone suivant leur hybridation, Csp^2 entre 284.3 et 284.6 eV, et Csp^3 entre 284.9 et 285.6 eV peuvent être identifiées. Le pic représentatif du caractère sp^2 est d'une forme asymétrique étirée vers les plus hautes énergies par des excitations électroniques au voisinage du niveau de Fermi [60, 61]. Le caractère sp^3 indique une amorphisation ou une fonctionnalisation. Deuxièmement, les différentes liaisons carbone-oxygène peuvent être visibles, C-OH entre 285.4 et 286.7 eV, C-O-C entre 285.6 et 286.9 eV, C=O entre 287.9 et 288.3 eV, O=C-OH/R entre 288.3 et 289.4 eV. Ces dernières sont souvent attribués à des contaminations lors des différents procédés de transfert du graphène. Enfin, à plus haute énergie de liaison, il est possible de voir un pic satellite appelé *shake-up* $\pi-\pi^*$ entre 290.5 et 291.2 eV, ce qui est causé par l'excitation d'un électron d'une bande de valence d'une orbitale liante π vers une orbite anti-liante π^* [62]. Une liaison entre un carbone et un autre atome peut également engendrer des pics XPS dans la région C1s.

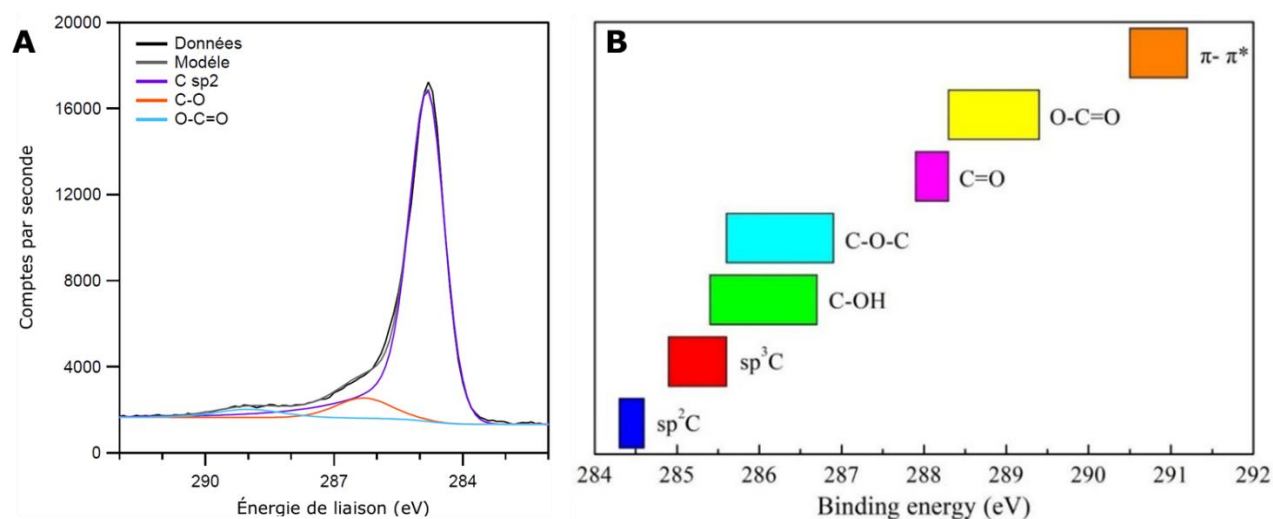


Figure 2.7: Spectre XPS de la zone C1s et gammes des liaisons communes du graphène transféré. En A, spectre XPS d'une monocouche de graphène transféré sur substrat de SiO_2/Si . En B, positions des pics représentatifs des liaisons observées sur un graphène transféré en fonction de l'énergie de liaison. La partie B provient de la référence [62].

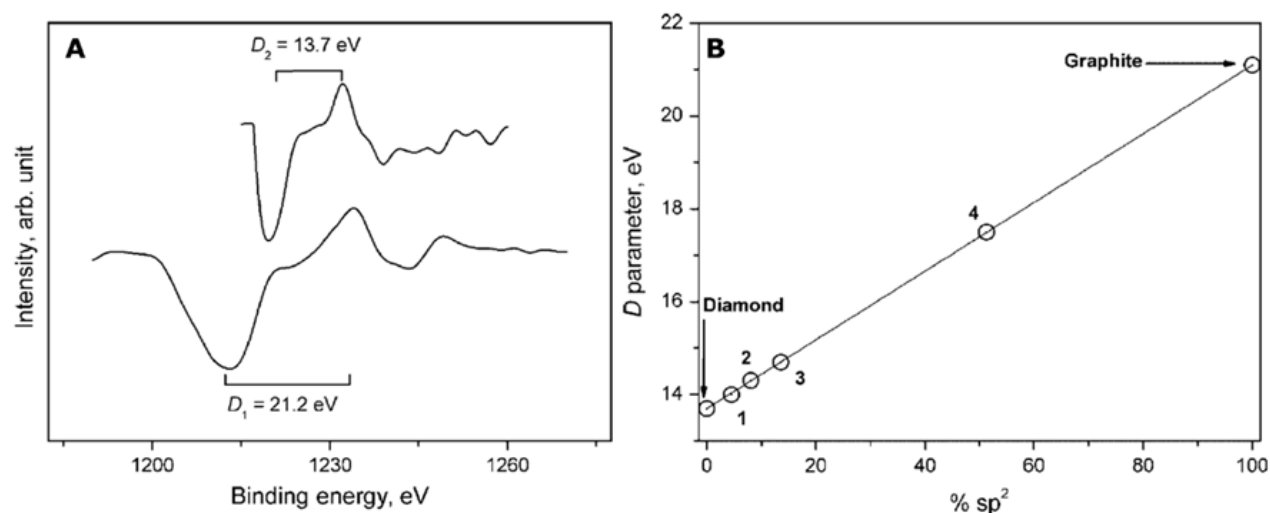


Figure 2.8: Dérivées du pic Auger C KLL d'allotropes de carbone vis-à-vis de leur pourcentage de carbone sp². En A, les dérivées du pic Auger C KLL du graphite D₁ et du diamant D₂. En B, le paramètre D en fonction du pourcentage de sp², avec les valeurs du diamant et du graphite ainsi que ceux de granulés de noir de carbone (1), de bois carbonisé (2), de *Diamond-Like-Carbon* DLC (3) et de nanotubes de carbone à paroi unique (4). Figure provenant de [63].

Dans une mesure XPS, il est aussi possible d'extraire le paramètre D. Ce paramètre peut indiquer si le composé est purement sp² ou sp³ mais aussi de quantifier un ratio sp³/sp² dans les films de carbone amorphes (voir Figure 2.8) [63, 64]. Ce paramètre est la première dérivée du pic Auger C KLL situé entre 1200 et 1250 eV. Lors de la mesure d'un spectre XPS, l'émission d'un électron Auger est un phénomène concurrent à la fluorescence X, il peut se produire avec les éléments légers comme le carbone du graphène. Au lieu d'un électron de cœur éjecté, il y a une désexcitation interne par un électron de valence qui comble une lacune et l'énergie ainsi libérée est transférée à un second électron de valence, qui est alors émis.

2.3.3 Spectroscopie photoélectronique UV (UPS) du graphène et ses dérivés

La spectroscopie photoélectronique UV (UPS) quant à elle permet d'obtenir des informations sur les propriétés électroniques d'un matériau en déterminant la structure de bande, notamment les positions du niveau de Fermi et des niveaux d'énergie occupés, ainsi que la mesure du travail de sortie du matériau. En UPS, les photons incidents ont une énergie pouvant uniquement éjecter des électrons de valence au lieu de ceux de cœur en XPS. Le signal est la mesure de leur énergie cinétique E_k ($E_k = h\nu - E_B$), permettant d'analyser la structure électronique des couches de valence

et d'étudier les états des électrons impliqués dans les liaisons chimiques [65]. Sur les spectres de graphène et de graphite (Figure 2.9.A et B), il est possible de voir deux pics à 3 et 13.6 eV, ils sont représentatifs des électrons π et du caractère sp^2 des liaisons du graphène [66].

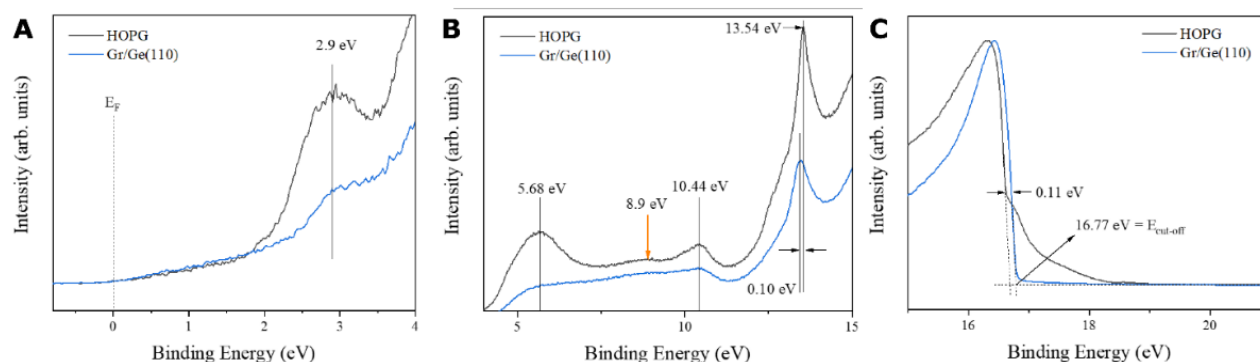


Figure 2.9: Spectres UPS de monocouche de graphène et de graphite. En noir, le spectre UPS de graphite pyrolytique hautement orienté HOPG, en bleu, le spectre UPS d'une monocouche de graphène sur germanium Ge (110). En A, B, C, respectivement les régions des bandes de valence, intermédiaire, du seuil des électrons secondaires. Figure provenant de [67].

De plus, une liaison entre un carbone et un autre atome peut également engendrer des pics UPS dans les régions intermédiaires et des bandes de valences. L'ajout d'hétéroatomes dans le graphène peut introduire de nouveaux états électroniques et se manifeste par l'apparition de nouvelles structures (pics ou épaulements) dans le spectre UPS [68]. Enfin, le travail de sortie ϕ , l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron depuis le niveau de Fermi, peut être évalué à l'aide de l'énergie de coupure des électrons secondaires aux alentours de 16 et 17 eV dans le cas du graphène. Cela peut être calculé par la formule suivante : $E_B = h\nu - E_k - \phi$. La variation du travail de sortie (Figure 2.9.C) peut être expliquée par des modifications de la structure électronique (dopage, nombre de couches), à l'interaction avec l'environnement (substrat, adsorbats) et à l'état de surface [69-71].

2.3.4 Microscopie électronique à transmission (MET) du graphène et ses dérivés.

La microscopie électronique à transmission (MET) est un outil polyvalent permettant d'étudier le graphène. Cette microscopie utilise un faisceau d'électrons accélérés sous haute tension afin d'acquérir une longueur d'onde extrêmement courte. L'interaction de ce faisceau traversant un échantillon mince permet la diffusion lors de la transmission des faisceaux. Les électrons transmis sont focalisés par des lentilles électromagnétiques pour former une image détaillée sur un détecteur révélant alors la structure interne de l'échantillon à une résolution pouvant atteindre l'échelle atomique [72]. La MET permet par imagerie et diffraction d'explorer le graphène, ses défauts, son orientation, ses grains d'un feuillet de graphène. En particulier une énergie du faisceau d'électrons autour de 80 kV permet de minimiser les dommages causés par le rayonnement [73]. Il est possible de voir sur la Figure 2.11 des exemples de mesures des défauts, des bicouches, des orientations ainsi que l'indexation du feuillet de graphène.

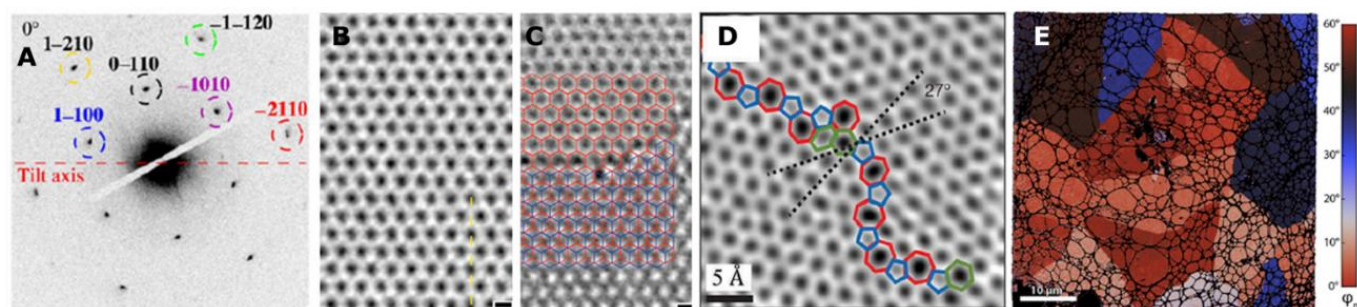


Figure 2.10 : Possibilités de la microscopie électronique à transmission pour l'étude du graphène. En **A**, un diagramme de diffraction indexé du graphène, en **B**, une image directe d'une monocouche (les atomes de carbone sont en blanc), en **C**, mise en évidence d'une bicouche, en **D**, mise en évidence d'un joint de grains, en **E**, une carte de l'orientation des grains au sein d'une monocouche de graphène. En C et E, l'échelle est de 2 Å. Figures provenant de [74-77].

De plus, il est possible d'utiliser la microscopie électronique filtrée en énergie (*EFTEM*) pour cartographier les atomes présents d'intérêts à ce projet, carbone et soufre, dans les images MET. Cette méthode basée sur la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (*EELS*) permet la création d'images consistant seulement d'électrons avec une perte d'énergie spécifique propre à des atomes [78]. Cela permet de cartographier l'échantillon en fonction de la présence de carbone et d'autres atomes cibles dans le cas de la fonctionnalisation du graphène.

2.3.5 Microscopie électronique à balayage (MEB) du graphène et ses dérivés.

La seconde microscopie électronique est dite à balayage MEB (ou *SEM*) et elle permet l'observation et la caractérisation en trois dimensions des surfaces de nanomatériaux de carbone. Elle consiste toujours en l'utilisation d'un faisceau d'électrons accélérés mais sous une tension inférieure à celle du MET permettant ici des interactions dans un échantillon massif avec une profondeur de l'ordre de quelques nm à quelques μm . Deux types d'interactions sont les plus communément analysées : les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Les électrons secondaires sont des électrons de faible énergie éjectés par la première interaction entre le faisceau et les atomes de l'échantillon. Ils sont émis dans les couches superficielles de l'échantillon et sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon. Ils permettent la création d'un contraste topographique lors de la formation de l'image. Les électrons rétrodiffusés sont quant à eux des électrons de plus grande énergie issus de l'interaction quasi-élastique du faisceau et des atomes de l'échantillon. Ils peuvent être détectés plus profondément que les électrons secondaires et sont sensibles au numéro atomique des atomes, les atomes lourds contribuent davantage à produire ce type d'électrons. Ils permettent ainsi la création d'un contraste chimique lors de la formation de l'image [79]. Dans le cas des mono- et multi-couches de graphène, la MEB permet par imagerie de déterminer le nombre de couches, d'étudier les mécanismes de synthèse *bottom-up* (CVD et sublimation de SiC), le tout avec une résolution spatiale nanoscopique et un échantillonnage simple [80] (voir Figure 2.12).

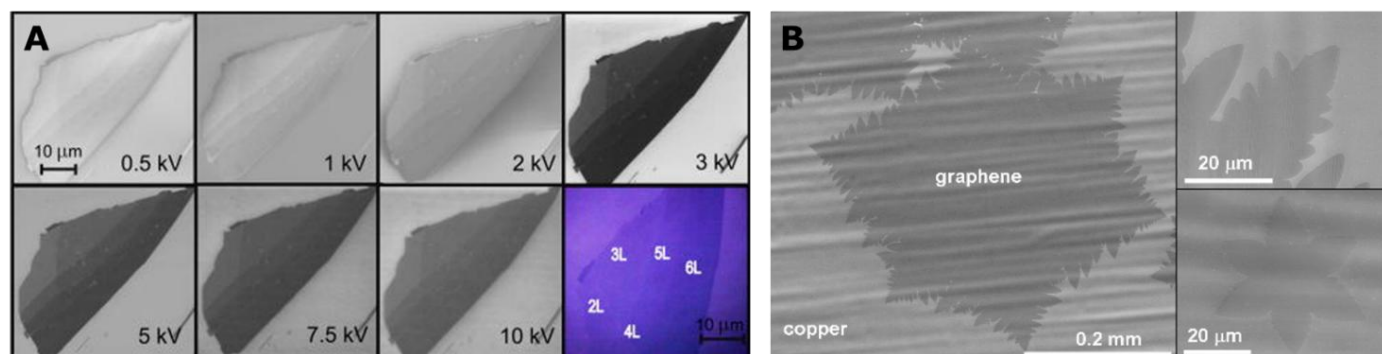


Figure 2.11 : Possibilités de la microscopie électronique à transmission pour l'étude du graphène. En **A**, la détermination du nombre de couches. En **B**, l'étude de la croissance CVD par dépôt de méthane sur du cuivre. Figures provenant de [81, 82].

Ces deux microscopies peuvent être couplées à l'EDS, la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie, afin d'ajouter une dimension quantitative à la microscopie électronique. L'interaction du faisceau avec le composé étudié peut aussi former des rayons X caractéristiques. En étudiant les pics des raies de ces interactions, par exemple les raies C K α , S K α et K β respectivement à 0.277, 2.308 et 2.464 keV, il est possible de quantifier les proportions des éléments d'un composé graphène-soufre. Il est aussi possible de cartographier les éléments de la surface afin de vérifier la présence et la répartition des atomes de soufre sur la surface du graphène [83].

2.4 Fonctionnalisation covalente du graphène

Cette revue de littérature se concentre sur les liaisons covalentes entre le graphène et des adatoms tout en abordant plus particulièrement le greffage du soufre. Premièrement avec l'hydrogène avec le graphène hydrogéné pour sa capacité à activer des réactions, puis l'oxygène utilisé pour former l'oxyde de graphène GO membre le plus proéminent des graphènes fonctionnalisés par un chalcogène. Cette section couvrira en sa dernière partie le soufre qui est le sujet principal de ce projet.

2.4.1 Le graphène hydrogéné et le graphane

Prédit en 2007 et découvert en 2009 [84], le graphène hydrogéné est un graphène fonctionnalisé avec de l'hydrogène. Sa forme complète est le graphane où chaque carbone est lié à un hydrogène (voir Figure 2.13). Il a été étudié pour le stockage de l'hydrogène et les piles à combustion, du fait d'une capacité d'environ 3.2 % en poids en hydrogène et d'une réversibilité par un chauffage du graphane, libérant ainsi l'hydrogène. Grâce à ses propriétés ferromagnétiques [85], le graphane est aussi étudié dans le stockage de données et pour l'électronique de précision en raison de sa stabilité thermique [86].

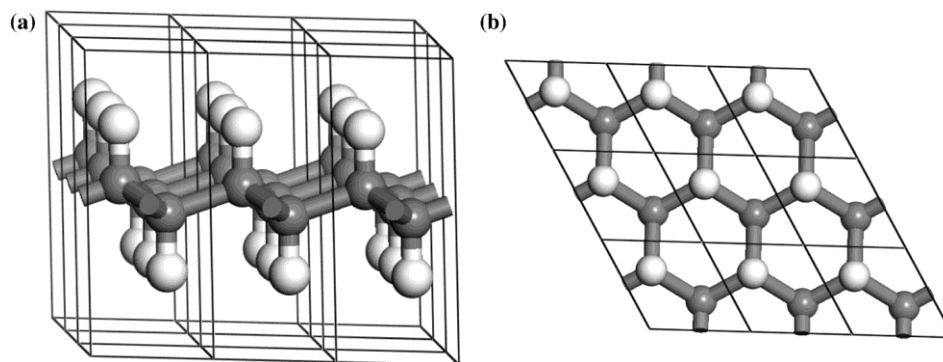


Figure 2.12: Représentation schématique du graphane. En (a), une représentation du côté, en (b), en vue de haut. Les atomes de carbone sont en gris et ceux d'hydrogène en blanc. Figure provenant de [87].

Le graphène hydrogéné peut être synthétisé de plusieurs manières : en une seule étape via une modification du protocole de sa croissance CVD à l'aide d'un précurseur acide [88] ou par la fonctionnalisation par hydrogène atomique postérieurement d'une monocouche de graphène [89]. Cette dernière méthode consiste en un craquage thermique du dihydrogène en hydrogène atomique à l'aide d'un filament de tungstène porté à haute température dans le vide. Les atomes d'hydrogène formés sont très réactifs et viennent former des liaisons covalentes avec le graphène.

Le graphène hydrogéné et le graphane sont caractérisés en spectroscopie Raman par le ratio I_D/I_G dont la valeur indique un pourcentage d'hydrogénation. Avec l'XPS, il est également possible de déterminer la présence avec l'étude du pic C_{sp^3} dans la région $C1s$ autour de 285 eV [86].

Dans ce projet, l'hydrogénation participe en tant que facilitatrice de réaction covalente. En effet, des travaux d'halogénéation de graphène pur ont montré qu'il était possible de former par cette approche des liaisons covalentes entre les atomes de carbone du graphène et des atomes de chlore jusqu'à 3 %at. Il s'avère qu'une légère hydrogénation préalable du graphène permettrait une déstabilisation suffisante pour que les espèces radicalaires chlorées puissent remplacer l'hydrogène et former une liaison covalente stable. Cette même expérience s'avère complexe, voire impossible, sur du graphène pur [90].

2.4.2 L'oxyde de graphène (GO)

L'oxygène est le premier membre des chalcogènes, famille qui comprend le soufre. L'oxyde de graphène est reconnu pour sa surface riche en oxygène, ce qui lui confère un large potentiel dans des domaines tels que le stockage d'énergie, l'électronique, les biocapteurs, les membranes et la purification de l'eau [91].

2.4.2.1 Évolution des structures et groupements fonctionnels du GO

Découvert bien avant le graphène en 1859 par Benjamin C. Brody, l'oxyde de graphène s'est vu attribuer dans son histoire plusieurs modèles de structure dont ceux de Nakajima-Matsuo, de Hofmann, de Ruess, de Scholz-Boehm et de Dekany. La structure la plus communément utilisée est celle de Lerf-Klinowski (1998) [92]. Un grand nombre de groupements oxygénés caractérise ces structures : des ponts époxydes C-O-C, des groupements hydroxyles C-OH, des groupements acides carboxyliques HO-C=O, des cétones C=O, des carbonates C-O-COH, des phénols, des quinones, des lactols et des ester carbonyles. Sur la Figure 2.14, la structure la plus récente est le modèle Kirigami, l'art japonais du découpage et du pliage du papier. Cette dernière contient en plus des groupes précédents des découpes internes à la matrice pour se réconcilier avec les ratios bordures-corps du matériau suggérés par résonance magnétique nucléaire ^{13}C -RMN [93]. Il y a encore dans la communauté scientifique une volonté de raffiner la structure de ce composé pour être au plus près de la réalité.

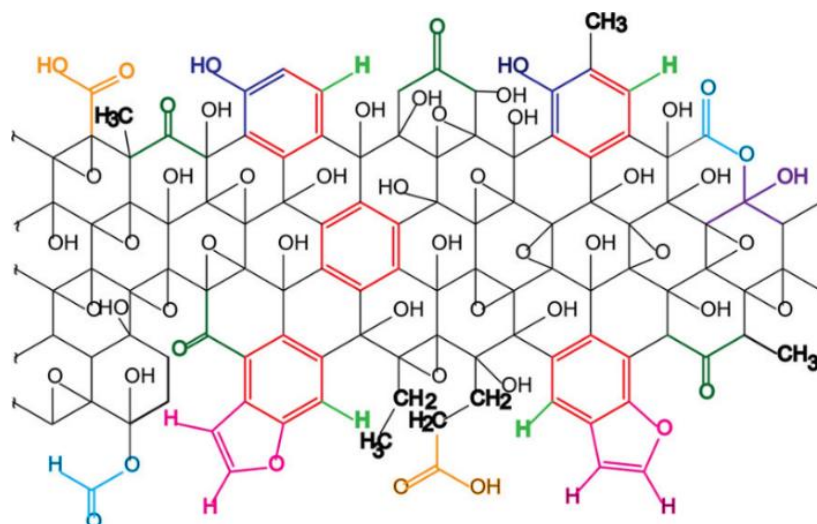


Figure 2.13: Schéma de la structure Kirigami d'oxyde de graphène. En jaune des fonctions acides carboxyliques, en vert foncé les cétones, en vert clair des liaisons hydrogènes, en rose et bleu clair des lactols, en bleu foncé des phénols. Figure provenant de [93].

Ces structures ont été déterminées par spectroscopie Raman, XPS mais aussi par infrarouge et par RMN. En spectroscopie Raman, la fonctionnalisation du graphite vers l'oxyde de graphène est visible par l'apparition d'une large bande D aux alentours de 1350 cm^{-1} , représentative des défauts et groupes fonctionnels ajoutés au graphène ainsi qu'à un élargissement de la bande G (Figure 2.15.A). De plus, il est possible de définir la qualité du GO et le taux d'oxygène avec la bande D' à 1620 cm^{-1} [94]. Concernant l'XPS, le GO peut être caractérisé par l'apparition des pics représentatifs des liaisons C-O, C=O et O-C=O localisées à de plus hautes énergies dans la région C1s (voir Figure 2.15.B) [95]. La spectroscopie infrarouge est parfois utilisée pour ce composé car les liaisons carbone oxygène sont polaires et actives en infrarouge contrairement au graphène pur qui n'a pas de modes actifs (Figure 2.15.D). Les modes représentatifs des groupements hydroxyles, cétones, époxydes et liaison C-O sont respectivement aux alentours de 3500 , 1720 , 1500 et 1050 cm^{-1} [96, 97]. Finalement, avec la technique de résonance magnétique nucléaire RMN (Figure 2.15.C), la structure GO a permis d'identifier à l'aide d'une mesure 2D, la connexion spatiale entre les différents groupes oxygénés [93].

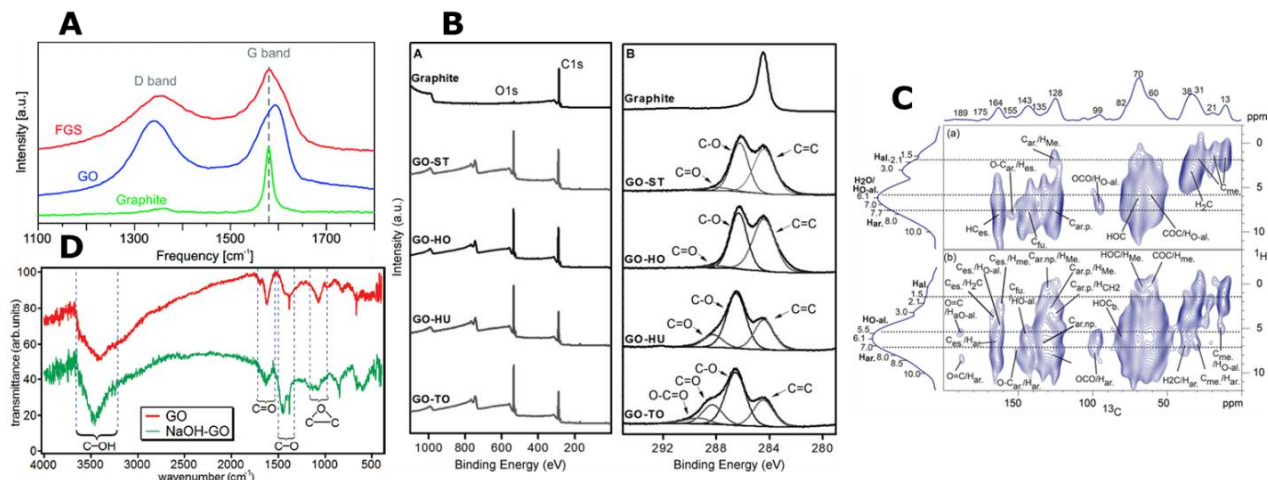


Figure 2.14: Spectres Raman, XPS, RMN et IR permettant l'identification de l'oxyde de graphène. En **A**, le spectre Raman d'un échantillon GO aux alentours de la bande G. En trait vert, le spectre du graphite et en trait bleu le spectre du GO. Figure provenant de [98]. En **B**, les spectres XPS de GO préparés avec les méthodes Hummers modifiée (HU), Staudenmaier (ST), Hofmann (HO) et Tour (TO). Figure provenant de [95]. En **C**, le spectre RMN 2D ¹³C-¹H HETCOR à l'état solide d'un GO. Figure provenant de [93]. En **D**, le spectre infrarouge de GO (en trait rouge). Figure provenant de [96].

2.4.3 Méthodes de synthèse de GO

Bien que le réactif de départ soit majoritairement du graphite, les méthodes de synthèse de GO peuvent se faire à partir de multi-feuillets de graphène. Actuellement les synthèses les plus utilisées sont les suivantes : Hummers modifiée (HU la plus commune), Staudenmaier (ST), Hofmann (HO) et Tour (TO) [95]. Elles varient selon les proportions des groupements fonctionnels désirés (voir Figure 2.15.B). Elles sont basées sur des traitements oxydants avec des acides tels que l'acide nitrique HNO₃ (ST, HO) et/ou l'acide sulfurique H₂SO₄ (ST, HO, HU) ainsi que de puissants agents oxydants tels que KClO₃ (ST, HO), KMnO₄ et NaNO₃ (HU) [95].

L'origine des oxygènes des fonctions ainsi que les mécanismes de réaction ont été étudiés avec l'aide de marquage isotopique des réactifs avec des oxygènes ¹⁷O et ¹⁸O. Cette étude montre que l'acide sulfurique est la principale source d'oxygène suivi par le KMnO₄ [99]. Cependant, ces traitements utilisent des produits toxiques que la chimie verte et raisonnée tend à réduire. Par ailleurs les groupements fonctionnels formés sont hétérogènes et la plupart d'entre eux n'ont pas d'équivalents stables avec le soufre. Néanmoins des travaux théoriques et expérimentales sur une

fonctionnalisation homogène du graphène afin d'obtenir des GO avec seulement des ponts époxydes se développent. Une structure théorique stable (Figure 2.16) montre des ponts époxydes de part et d'autre du feuillet de graphène avec un taux pouvant atteindre une stœchiométrie de C_2O [100].

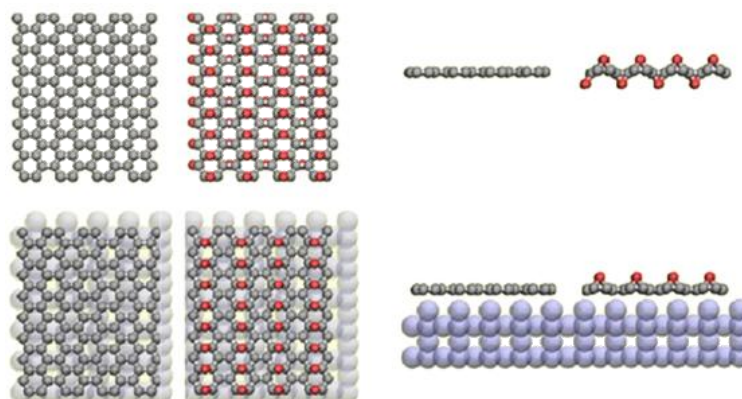


Figure 2.15: Simulation de structure d'époxyde de graphène. En gris les atomes de carbone, en rouge les atomes d'oxygène. Figure provenant de [100].

La formation de ponts époxydes sur graphène a été étudiée par plusieurs équipes de recherche. L'addition d'oxygène au sein du graphène peut se faire via un craquage de molécules d' O_2 sur un filament chaud de tungstène sous un haut vide, ce qui permet de fonctionnaliser le graphène de manière hautement uniforme [101]. Une autre méthode est l'oxygénation via un traitement à l'ozone et aux ultraviolets, ce qui permet d'obtenir des composés ayant jusqu'à 20 %at. d'oxygène selon les mesures en XPS [102], (Figure 2.17).

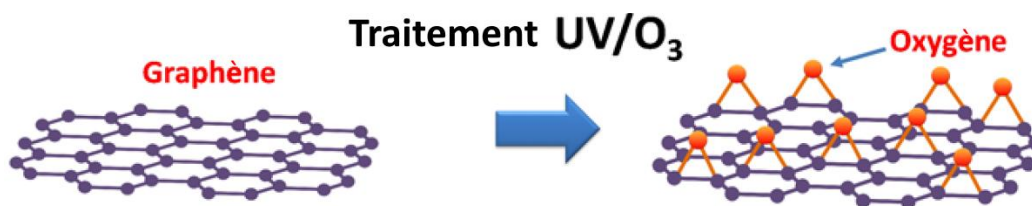


Figure 2.16: Schéma d'un traitement ozone/UV permettant la synthèse d'un époxyde de graphène. Figure traduite provenant de [102].

Ces exemples montrent qu'il est possible d'obtenir des oxydes de graphène homogènes pouvant se rapprocher des taux d'incorporation d'oxygène des voies de synthèse comme la méthode de Hummers.

2.4.4 Le graphène et le soufre

Bien que le soufre fasse partie de la même famille que l'oxygène, sa chimie diffère grandement sur plusieurs points. Le soufre est plus volumineux et moins électronégatif que l'oxygène et les liaisons soufre-carbone sont moins polaires, plus longues et polarisables que leurs analogues oxygénés. Ceci implique une plus faible variété de groupements fonctionnels que pour l'oxyde de graphène. Les fonctions les plus observées sont les thiols R-SH, les thioéthers R-S-R, les disulfures R-S-S-R, et dans une moindre mesure les ponts épisulfures (analogue d'un pont époxydes) et les thiones R=S.

2.4.5 Chimie entre le soufre et le carbone

La chimie entre le soufre et le carbone n'est pas nouvelle. Une des voies de réaction les plus connues est la vulcanisation. Elle permet de lier de longues chaînes de polymères organiques avec le soufre. Le soufre est ici un agent de réticulation qui permet de créer un réseau 3D améliorant ainsi l'élasticité et la durabilité du polymère dont le caoutchouc naturel ou synthétique. Ce mécanisme est lié à la particularité du soufre à se cliver de manière homolytique dans certaines conditions de pression et de température. Lors du clivage, la couronne du S₈ se dissocie en radicaux thiyls réactifs, ce qui permet une addition radicalaire sur les polymères (voir Figure 2.18) [103].

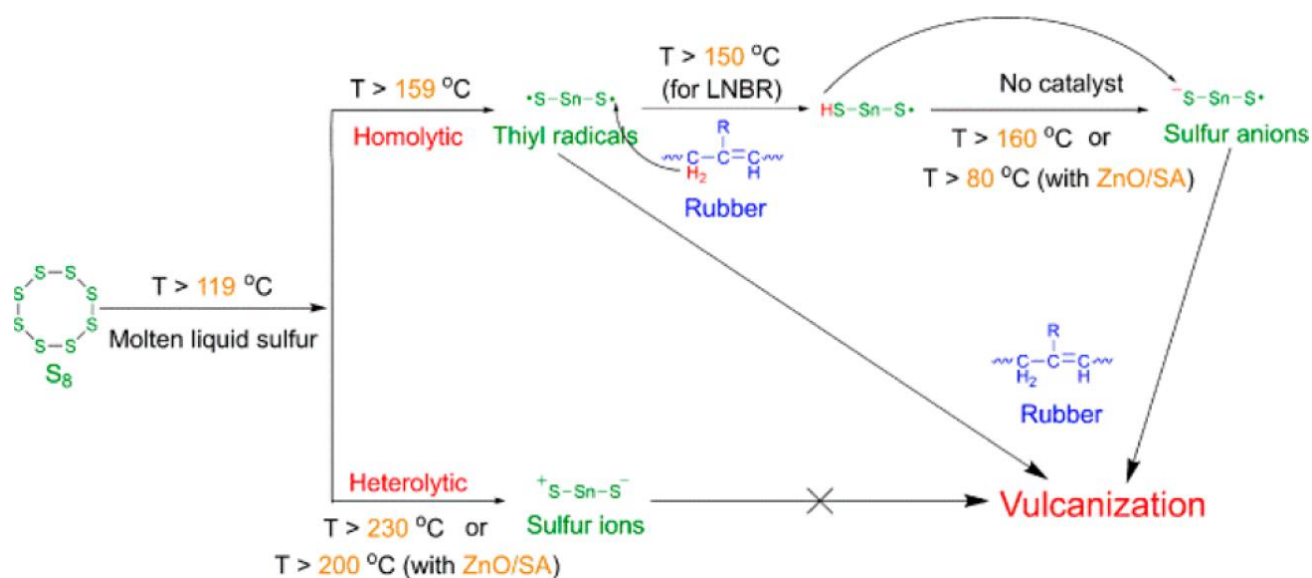


Figure 2.17: Scénario de clivage du soufre et mécanisme de vulcanisation. Figure provenant de [103].

Contrairement à l'oxygène, le soufre passe de phase solide à la phase liquide aux alentours de 120 °C (393 K), puis selon la température se clivera en espèces radicalaires ou ioniques (Figure 2.19). Respectivement à 159 °C (432 K) et à 230 °C (503 K), il y a un clivage homolytique de l'anneau S_8 résultant de radicaux soufres puis un clivage hétérolytique donnant des ions sulfures en phase vapeur. La présence de ces deux espèces joue probablement un rôle dans le mécanisme de réaction de fonctionnalisation du carbone, qu'il soit une addition radicalaire ou une addition nucléophile [104]. Cette particularité permet d'utiliser le soufre élémentaire en tant que réactif peu coûteux dans la fonctionnalisation du graphène.

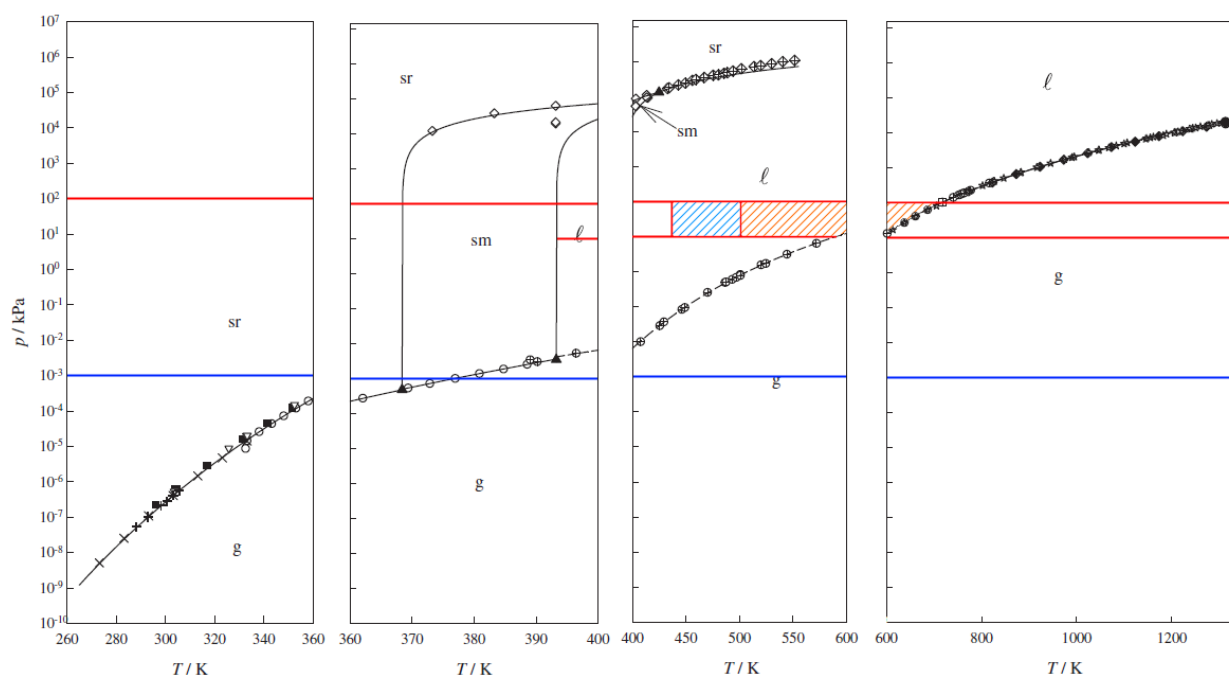


Figure 2.18: Diagramme de phase du soufre annoté des températures du clivage de soufre. Les lettres g, l, sr, sm représentent les phases gazeuse, liquide, solide rhombique et monoclinique du soufre. Indiquées par des lignes rouges sont les conditions en pression atmosphérique et température du protocole détaillé dans la section 3.3.1, la ligne bleue indique la limite inférieure de pression accessible. En rayé, les conditions du soufre radicalaire (bleu) et ionique (orange) avec respectivement des clivages homolytiques et hétérolytiques. Figure annotée provenant de [104].

Une famille de composés organosulfurés importante est celle des thiophènes et de ses dérivés. Le motif du thiophène est un hétérocycle soufré à cinq membres qui est produit par les synthèses de Paal-Knorr avec un réactif de Lawesson [105] et de Gewald avec du soufre élémentaire [106]. Des processus de couplages et de polymérisations sont nécessaires pour obtenir des oligothiophènes et des polythiophènes, visibles sur la Figure 2.20. La particularité de cette famille est que les plus

longues chaînes de thiophène forment un polymère conducteur. Les oligothiophènes sont par exemple des semi-conducteurs et les polythiophènes, dont le PEDOT:PSS (poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé), est un conducteur utilisé comme électrode transparente dans les écrans et les cellules solaires [107].

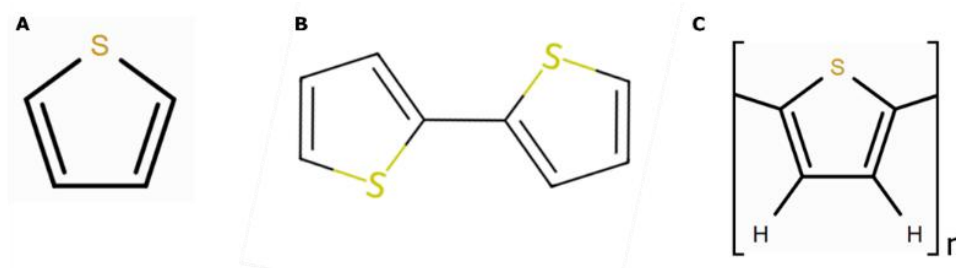


Figure 2.19: Représentations de molécule de thiophène, d'oligothiophène et d'un polythiophène. En **A**, le thiophène, en **B**, le 2,2'-bithiophène, en **C**, le polythiophène.

La chimie entre le carbone et le soufre comprend également les thiiranes, des composés plus rares. Toujours en utilisant du soufre élémentaire en tant que réactif, il est possible de former ce type de ponts épisulfures sur des alcènes (Figure 2.21). Il n'est pas aisé de former des thiiranes à partir de simple alcènes, la nature de la réaction étant endergonique. Seuls des alcènes substitués et encombrés peuvent être fonctionnalisés [108, 109]. Ici, le graphène pourrait être grossièrement assimilé à un exo-alcène tétrasubstitué, avec de relatifs substituants volumineux. Un traitement en phase liquide pourrait alors former des liaisons covalentes de type pont épisulfure comme illustré à la Figure 2.22.

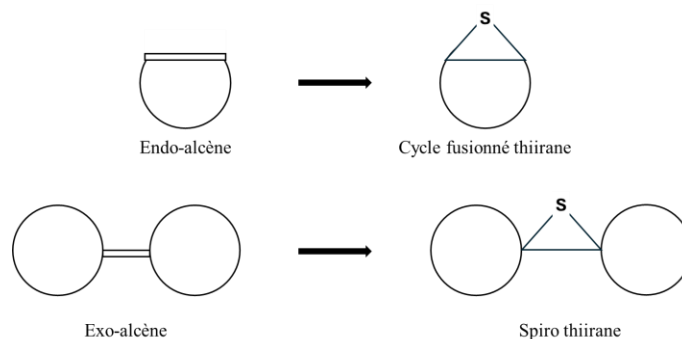


Figure 2.20: Schémas de thiirane sur des endo et exo-alcènes encombrés. Figure traduite et provenant de [108].

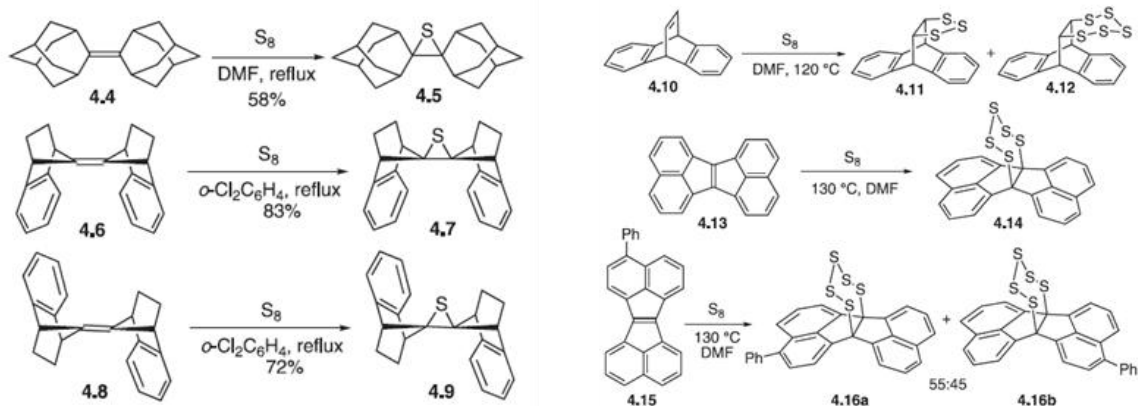


Figure 2.21: Quelques exemples de structures épisulfurées obtenues par thiirane. Les six thiirane sont ici avec du soufre élémentaire et des alcènes encombrés de groupes volumineux en phase liquide (DMF et dichlorobenzène). Figure provenant de [109].

2.4.6 Sulfuration des nanostructures de carbone et du graphène

La fonctionnalisation du graphène et d'autres nanostructures de carbone par le soufre a été effectuée pendant la synthèse même du graphène lors de croissance CVD. La source de soufre ajoutée au protocole de croissance peut être un solide comme une poudre de soufre élémentaire ou un organosoufre comme le thianthrène $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2$ ou un gaz comme le sulfure d'hydrogène H_2S . Cependant, l'incorporation observée demeure faible aux alentours de 5 %at. Le soufre est principalement situé au niveau des lacunes et sur les bords du graphène et forme des épisulfures [110-112], voir Figure 2.23.

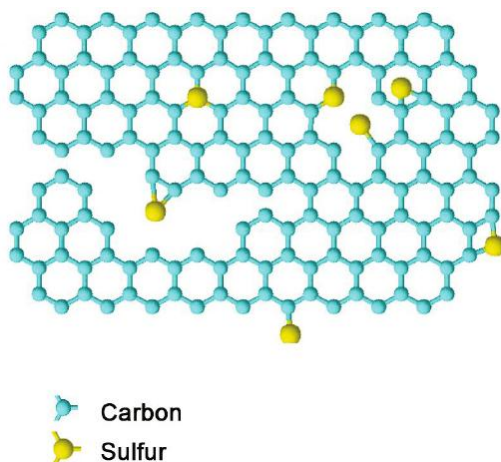


Figure 2.22: Illustration d'une monocouche de graphène dopée au soufre. Les atomes de carbone sont représentés en bleu et ceux du soufre en jaune. Figure provenant de [111].

Des traitements thermiques avec du soufre élémentaire ont aussi été effectués sur du graphène ainsi que sur d'autres nanostructures de carbone. Selon les auteurs, les réactions devraient produire des liaisons covalentes entre un carbone et un soufre [113]. Pour des bicouches de graphène, les auteurs notent la présence de soufre intercalé sous un traitement thermique à 500 °C. Des liaisons covalentes ont été identifiées par spectroscopie Raman et des mesures électriques. Une étude avec une large molécule de *graphdyine* (Figure 2.24) a montré qu'un traitement thermique à 350 °C permet d'obtenir une fonctionnalisation covalente avec des liaisons C-S et de petites chaînes de soufre C-S_x-C ($2 \leq x \leq 4$) avec un taux de soufre allant jusqu'à 30.2 wt% [114].

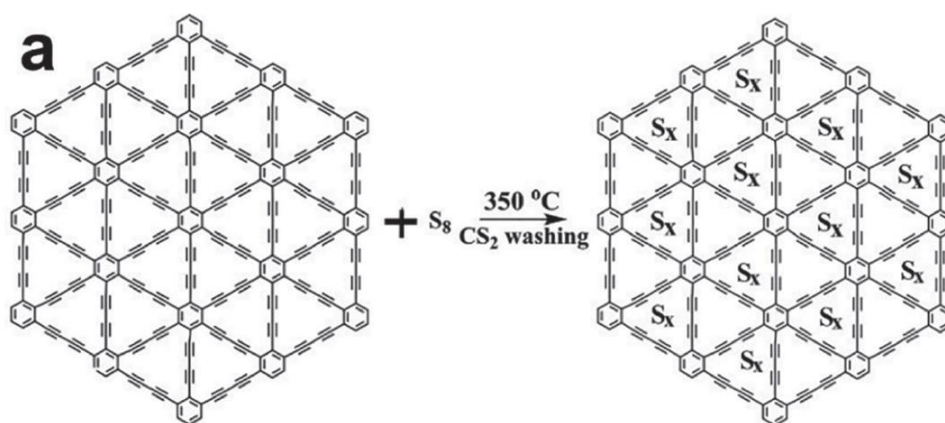


Figure 2.23: Procédure de synthèse thermique de sulfure de graphdyine. Figure provenant de [114].

Cette dernière synthèse a été améliorée avec l'utilisation de disulfure de dibenzyle, ce qui a donné un système plus homogène de liaisons covalentes C-S [115]. Cependant, cette même méthode ainsi que l'utilisation d'autres dichalcogénures de dibenzyle ont été utilisées sur un ensemble de nanotubes et nanocornes, mais n'ont pas formés les mêmes groupements fonctionnels [116], la route de synthèse avec le soufre élémentaire semble toujours la plus prometteuse.

CHAPITRE 3 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Cette section présente les protocoles expérimentaux de cette thèse et facilite la compréhension des approches pour assurer une reproductibilité de la fonctionnalisation de composés graphène.

3.1 Préparation des réactifs

La préparation des nanostructures a été effectuée sur plusieurs nanostructures et échelles pour remplir divers objectifs :

- Pour localiser et étudier l'impact de l'épaisseur sur le traitement, des couches et multicouches de graphène ont été exfoliées mécaniquement.
- Pour identifier un composé traité au soufre, des monocouches de carbone ont été synthétisées par CVD, puis transférées sur substrat de Si/SiO₂.
- Pour enlever tout risque de contamination polymérique issue du transfert en phase aqueuse, des monocouches de carbone ont été synthétisés sur des substrats de cuivre-alumine.
- Pour connaître l'impact d'une activation préalable sur le traitement au soufre, des monocouches de graphène sur substrat de Si/SiO₂ ont été hydrogénées.
- Pour effectuer un contrôle sur une matrice également hydrophobe, des multicouches de nitrure de bore hexagonal ont été utilisés et traités par le soufre.

3.1.1 Préparation de couches (FLG) et multicouches (MLG) de graphène.

Un transfert sec via le polydiméthylsiloxane, PDMS, a été utilisé pour obtenir des flocons (*flakes*) de graphène sans résidus polymères comme le poly(méthyl-méthacrylate) PMMA [47]. Les épaisseurs obtenues sont comprises entre 2 et 40 nm sur des substrats de Si/SiO₂.

Les substrats de Si/SiO₂ avec 300 nm d'oxyde ont été clivés en rectangle de dimensions aux alentours de 13 mm par 20 mm. Ces substrats ont été nettoyés avec de l'acétone, de l'isopropanol (Fischer Chemical, *Certified ACS Plus*) puis placés dans un bain d'acide piranha (1:3 peroxyde d'hydrogène 30 %, Fischer Chemical, *ACS grade*) et d'acide sulfurique (Fischer Chemical, *ACS grade*)) chaque fois 20 min et enfin rincés avec de l'eau distillée.

Le PDMS a été préparé en mélangeant une base élastomère (SYLGARD™ 184 Silicone) et un agent de durcissement dans des proportions 1:6. Le mélange a ensuite été placé dans un four à 85°C pendant 30 min, puis découpé à l'aide d'une lame de rasoir stérile.

Comme sur la Figure 3.1, quelques couches de graphène FLG ont été extraits par exfoliation mécanique avec le PDMS fraîchement préparé à partir d'un échantillon d'HOPG, graphite pyrolytique hautement orienté (Advanced Ceramics Corporation, Grade ZYA). Puis ils sont tamponnés entre deux blocs de PDMS afin de multiplier le nombre de flocons et réduire leurs épaisseurs et enfin retamponnés les feuillets sur les substrats de Si/SiO₂ fraîchement nettoyés.

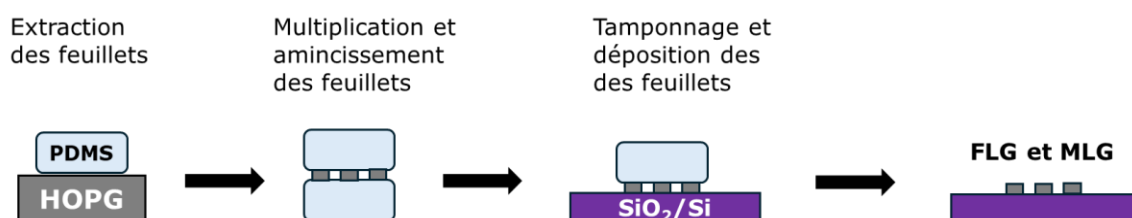


Figure 3.1: Transfert sec à l'aide de PDMS de flocons de graphène, FLG, issu d'un bloc d'HOPG.

Les flocons de graphène utilisés pour la spectroscopie Raman ont été sélectionnés à l'aide d'un microscope optique et de la microscopie à force atomique (AFM). Les échantillons ont une épaisseur allant de 6 couches (FLG, quelques couches de graphène) à 30 couches (MLG, multicouche de graphène).

3.1.2 Préparation de bloc de graphite pyrolytique hautement orienté

Pour les mesures XPS, afin d'obtenir des spectres faciles à identifier et à interpréter notamment dans la région S2p, une région également proche des plasmons du Si, des blocs de graphite pyrolytique hautement orienté ou HOPG ont été utilisés pour ne pas requérir des substrats de SiO₂/Si. Les échantillons pour les mesures standards et angulaires d'XPS ont été obtenus à partir d'un bloc d'un mm d'épaisseur d'HOPG (Pelco, Ted Pella), placé dans un étau puis mécaniquement clivé à l'aide d'une lame de rasoir stérile en quatre couches d'environ 250 µm d'épaisseur comme sur la Figure 3.2. Chaque surface a été ensuite pelée à l'aide d'un adhésif et de pinces stérilisées juste avant leur insertion dans la chambre de réaction (voir §3.2).

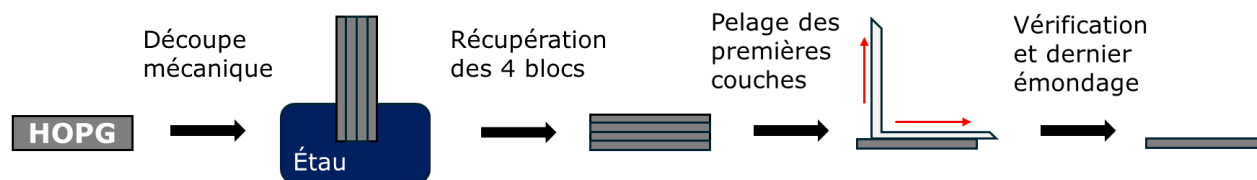


Figure 3.2: Découpe de bloc d'HOPG brut pour mise à l'échelle du traitement et ses études XPS.

3.1.3 Préparation des monocouches de graphène par déposition par vapeur chimique CVD sur substrats de Si/SiO₂

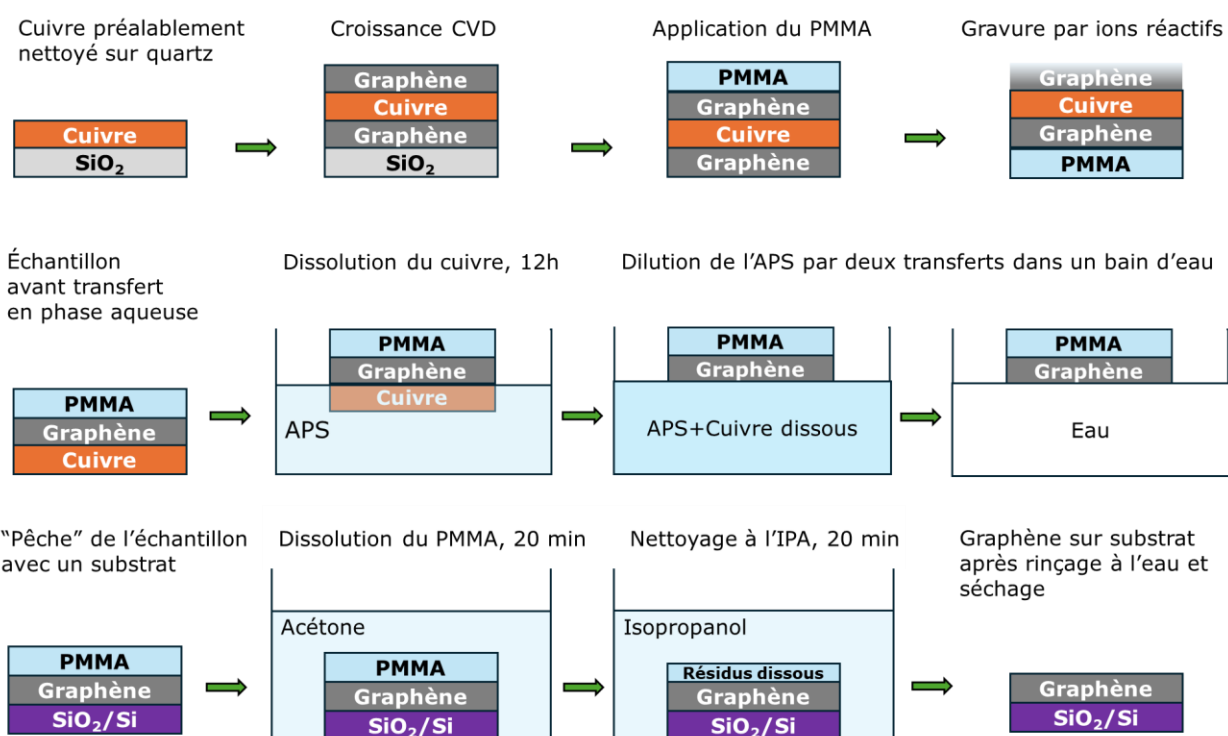


Figure 3.3: Préparation des monocouches de graphène par CVD sur substrats de Si/SiO₂. La rangée du haut représente les étapes du lavage du cuivre (3.1.3.1) à la gravure par ion réactifs du graphène excédentaire (3.1.3.5). Les rangées du milieu et du bas de la Figure représentent les étapes du transfert en phase aqueuse (3.1.3.6). CVD : déposition de vapeur chimique. PMMA : poly(methyl methacrylate). APS : persulfate d'ammonium. IPA : isopropanol.

3.1.3.1 Lavage du cuivre

Le cuivre (Alfa Aesar, 0.025 mm d'épaisseur, recuit, sans revêtement, pureté 99.8%) est découpé sous forme rectangulaire d'environ 20 mm par 60-80 mm avec une taille inférieure à celle d'une plaque de microscopie en quartz. La découpe est placée successivement dans un bain d'acide acétique 1M puis d'acétone à chaque fois pendant 10 min sur une plaque chauffante à 60 °C puis un dernier lavage à l'isopropanol à température ambiante. Enfin, le cuivre est séché à l'azote avant d'être déposé sur la plaque de quartz.

3.1.3.2 Préparation du cuivre avant la croissance CVD

Le cuivre est placé dans une chambre tubulaire pour un recuit avant la croissance. Lorsque la pression est inférieure à 10^{-6} Torr, 50 mTorr (8 sccm) d'argon Ar (99.999%) est injecté. Le tout est chauffé pendant 52 min de température ambiante RT à 1000 °C, puis la température est maintenue pendant 20 min. Il y a ensuite une courte réduction sous un flux d'H₂ (99.999%) à 50 mTorr (8 sccm) pendant 10 min.

Les gaz de dihydrogène, d'argon et de méthane sont filtrés respectivement à l'aide de purificateurs Deoxo et de purificateurs de gaz à température ambiante (MicroTorr®, SAES Pure Gas, Inc.). Selon les détaillants, les traces d'impuretés présentes dans ces gaz (H₂, O₂, CO, CO₂ et H₂O) sont réduites à moins de 1 ppb à la sortie des filtres.

3.1.3.3 Croissance standard du graphène

La croissance CVD du graphène a été effectuée en suivant les étapes suivantes. Étape 1 : 50 mTorr (8 sccm) d'H₂ et 450 mTorr de méthane CH₄ (99.97%) ou ¹³CH₄ (99%) sont introduits (respectivement 70 sccm et 95 sccm) pendant 10 min à 1000 °C puis le four est éteint. Le ¹³CH₄ est utilisé pour former un isotopologue de graphène pour la vérification des liaisons covalentes via la spectroscopie Raman de la section 5.3. Étape 2 : sous uniquement 50 mTorr (8 sccm) d'argon Ar, lorsque la température descend de 1000 °C à 950 °C, le four est ouvert afin d'accélérer le refroidissement. Étape 3 : l'argon est coupé lorsque le four est à 250 °C. Étape 4 : le graphène sur son feuillet de cuivre est alors retiré du four lorsque la température est inférieure à 80 °C.

3.1.3.4 Application du PMMA

Après la croissance, une couche de poly(methyl methacrylate), PMMA, est appliquée afin de protéger le « bon » graphène, la face n'ayant pas été en contact avec la plaque de quartz, de la gravure par ions réactifs. Pour cela, quelques gouttes de PMMA sont déposés sur le « bon » graphène puis homogénéisé par enduction centrifuge couramment appelé *spin coating* de 3000 à 7000 rpm pendant 3 min.

3.1.3.5 Traitement de gravure par ions réactifs

La gravure par ions réactifs, ou RIE (*reactive ion etching*), est utilisée ici pour graver la surface de l'échantillon du côté de cuivre ayant été en contact avec la plaque de quartz lors de la croissance CVD. Cette gravure permet de retirer le « mauvais » graphène pour ensuite dissoudre le cuivre lors de la prochaine étape. Le plasma utilisé est de type RF, plasma thermique radiofréquence, généré par induction électromagnétique. Les paramètres de gravure suivants ont été utilisés pour tous les échantillons de monocouche de graphène par CVD : gaz de gravure O_2 avec un débit de 10 sccm, une puissance du plasma de 100 W, une pression de procédure de 200 mTorr et une durée de 50 sec.

3.1.3.6 Transfert en phase aqueuse

Les échantillons sont découpés en carrés d'environ 64 mm^2 à l'aide de ciseaux préalablement nettoyés à l'acétone, l'isopropanol et à l'eau distillée. La Figure 3.3 présente les étapes du transfert en phase aqueuse. Premièrement, les échantillons sont déposés à la surface de la solution de persulfate d'ammonium (APS) avec laquelle le cuivre est dissous pendant au moins 12 h. La solution est préparée en dissolvant 9.12 g de persulfate d'ammonium (Thermoscientific, 98+ %, ACS reagent) dans 400 mL d'eau déionisée milliQ (18.2 Ohms) pour avoir une solution de concentration de 0.1 mol/L. Deuxièmement, à l'aide d'un substrat de Si/SiO₂, le graphène recouvert de PMMA est pêché puis déposé successivement dans deux bains de 10 min d'eau déionisée milliQ (18.2 Ohms) pour diluer l'APS. Troisièmement, l'échantillon est pêché une dernière fois avec son substrat final, où il est immergé dans de l'acétone puis d'isopropanol pendant 20 min pour enlever

la couche de PMMA. Il est ensuite rincé à l'eau déionisée milliQ avant d'être séché délicatement à l'air comprimé pour obtenir une monocouche de graphène transféré sur substrat.

Ici tous les substrats de Si/SiO₂ dont 300 nm d'oxyde ont été nettoyés avec de l'acétone (Fischer Chemical, ACS grade), de l'isopropanol (Fischer Chemical, Certified ACS Plus) pendant 20 min à chaque fois puis placés sous ozoniseur (UVOCS Inc.) pendant 30 min, et enfin rincés dans de l'eau distillée.

3.1.4 Préparation des monocouches de graphène sur de fines dépositions de cuivre

Une couche de cuivre de 1.5 μm a été déposée sur un substrat de saphir (Al₂O₃, MSE Supplies) par pulvérisation magnétron (Denton Vacuum, DESK TOP PRO) à 100 W. La croissance du graphène par CVD sur cette fine couche de cuivre a été réalisée dans un four tubulaire selon la procédure suivante : un recuit du substrat de Cu/Al₂O₃ d'une température ambiante à 1000°C (en 52 min) sous argon (50 mTorr - 7 sccm) pendant 20 min, suivi d'une courte réduction sous H₂ (50 mTorr - 8 sccm). Enfin, le graphène est obtenu en utilisant du CH₄ (99.97%) ou du ¹³CH₄ (99%) (respectivement 70 sccm et 95 sccm) pendant 10 min sans H₂, suivi d'un refroidissement de 1000 °C à 250 °C en 5 minutes sous argon (50 mTorr).

3.1.5 Préparation de flocons de nitrure de bore hexagonal

Les échantillons de nitrure de bore hexagonal (h-BN) ont été préparé afin de confirmer la déposition hydrophobe après le traitement au soufre expliquée plus en détail au chapitre 5. Les flocons, préalablement produit par CVD [117], provenant du laboratoire du Pr. Thomas Szkopek du département de *Electrical and Computer Engineering, McGill University*, ont été déposés à la goutte (*drop-casted*) dans du N,N-diméthylformamide, DMF, sur des substrats Si/SiO₂ afin d'obtenir un nombre varié de fine couches d'h-BN.

Les substrats de Si/SiO₂ utilisés pour le nitrure de bore ont été nettoyés par la même méthode vu à la section 3.1.3.6.

3.1.6 Hydrogénation du graphène CVD

L'hydrogénation du graphène sur des substrats de Si/SiO₂ a été faite dans une chambre à ultravide (UHV) par l'exposition à un faisceau d'hydrogène atomique produit par craquage thermique d'hydrogène moléculaire avec un capillaire en tungstène chauffé à blanc avec un protocole similaire à des travaux précédents [118, 119]. L'exposition a duré 8 min à une pression de 10⁻⁵ Torr.

3.2 Préparation des chambres de réaction

Les chambres de réaction ont été fabriquées artisanalement à partir de tubes de quartz, d'une torche à hydrogène et d'un système de pompe sèche dans une salle grise contrôlée afin d'éviter toute contamination antérieure à la synthèse.

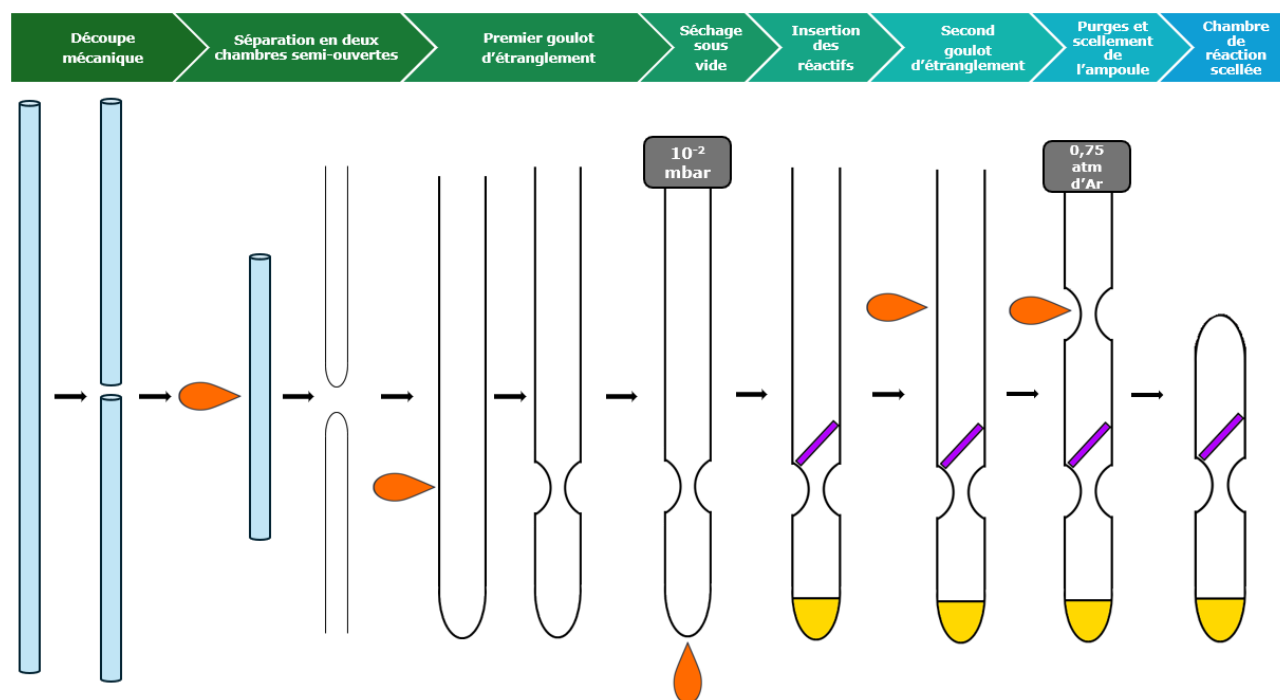


Figure 3.4: Préparation des chambres de réaction. En orange, la position relative de la torche afin de modifier la forme des tubes, en jaune le soufre élémentaire, en violet le substrat Si/SiO₂ avec le graphène, en gris la fixation au montage pour la mise sous vide.

La procédure de préparation est schématisée sur la Figure 3.4. Un tube de quartz de 1.5 cm de diamètre et de 120 cm de long est coupé en deux tubes égaux de 60 cm pour permettre la réalisation de quatre chambres de réactions. Ces tubes sont successivement nettoyés avec de l'acétone, de

l'isopropanol, puis séchés pendant la nuit. Sous une hotte, les chambres de réaction commencent ensuite à être façonnées en faisant fondre l'un des tubes en deux cylindres semi-fermés de 30 cm et en ajoutant aussi un goulot d'étranglement à environ 8 cm de l'extrémité fermée. Pour le quartz, cette étape nécessite une torche à hydrogène. La deuxième extrémité est ensuite connectée à un système de pompage à sec (et non à huile pour éviter les contaminations d'hydrocarbures). Les tubes seront de nouveau chauffés à 600 °C pendant 4 h juste avant les étapes suivantes décrites ci-après.

Un vide entre 1 et 2×10^{-2} mbar est appliqué au tube, après quoi ce dernier est à nouveau chauffé avec la torche et purgé à l'argon afin d'enlever les dernières traces d'humidité.

Le soufre (99.9 % Aldrich) est inséré en premier dans le compartiment du bas puis le graphène (sous toutes ses formes) qui doit s'arrêter au goulot d'étranglement. Un second goulot d'étranglement est ensuite réalisé avec la torche à environ 8 cm au-dessus du premier, pour éviter de trop chauffer le graphène et d'économiser du temps lors du scellement. Le tube est remis sous vide et il est ensuite purgé par trois cycles de vide-argon. La chambre à deux compartiments de 16 à 20 cm de long avec ses réactifs est finalement scellée avec la torche avec une pression entre 10^{-3} kPa et 76 kPa. Après de nombreuses pratiques, une pression en dessous de 76 kPa risque d'occasionner l'implosion de l'ampoule lors du scellement mais ce dernier reste possible. Au-dessus de cette pression, il y a un risque sérieux d'explosion de l'ampoule.

3.3 Protocoles de synthèse

Deux traitements aux soufres ont été explorés dans cette thèse : en phase gazeuse dans un montage de transport de vapeur chimique et en phase liquide dans un montage à reflux.

3.3.1 Traitement du graphène en phase gazeuse

Un premier protocole, établi par Martel *et al.* et schématisé sur la Figure 3.5, a été utilisé. Cette méthode est un peu coûteuse, demande des températures et pressions modérées, et se fait dans un récipient unique (*one pot*) sans solvant ni catalyseur [120].

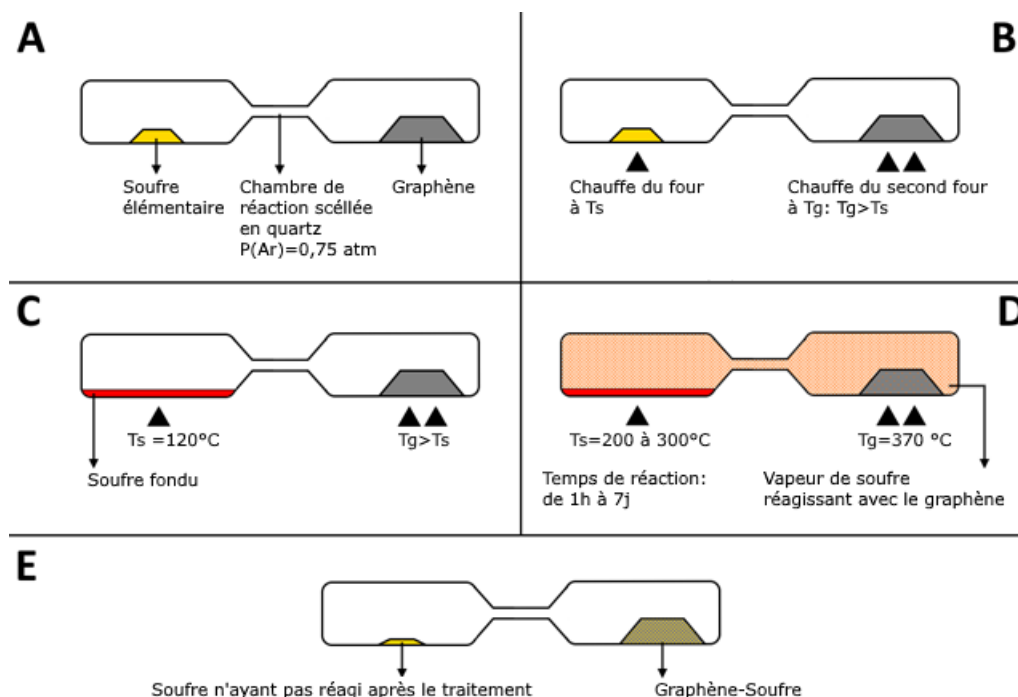


Figure 3.5: Schéma du protocole de synthèse de composé graphène-soufre. $P(\text{Ar})$ est la pression en argon. T_s et T_g sont respectivement la température des chambres où sont déposés le soufre et le graphène. Figure modifiée à partir de la référence [120].

La chambre a deux compartiments séparés pour le graphène et pour le soufre avec une température assignée respective $T_{\text{graphène}}$ et T_{soufre} . Cette chambre est placée dans deux fours intercalés (voir Figure 3.6). Le compartiment du graphène se situe dans un petit four interne qui permet de chauffer jusqu'à 370°C , ce qui est la limite de la vaporisation du soufre. Le graphène est stable jusqu'à environ 600°C sous gaz inerte [121]. Le compartiment du soufre est placé dans un four principal pouvant accommoder le petit four interne. Deux thermocouples permettent une mesure précise de T_{soufre} comprise entre 200 et 300°C . Afin d'enclencher un transport de vapeur chimique, CVT (*chemical vapour transport*), du soufre, les compartiments sont menés à leurs températures respectives tout en gardant $T_{\text{graphène}} > T_{\text{soufre}}$. Le gradient de température entraîne un déséquilibre de concentration en phase gazeuse, ce qui déplace les espèces soufrées vers le compartiment de graphène. Les températures sont maintenues constantes pendant quelques heures, voire plusieurs jours, puis sont abaissées avec la contrainte $T_{\text{graphène}} > T_{\text{soufre}}$. De cette manière, le soufre n'ayant pas réagi avec le graphène se dépose par CVT dans le compartiment attitré, empêchant ainsi la recristallisation du soufre (*sulfur bloom*) sur le graphène. Après traitement, la chambre est brisée mécaniquement avec précaution sous hotte et le graphène traité au soufre est récupéré.

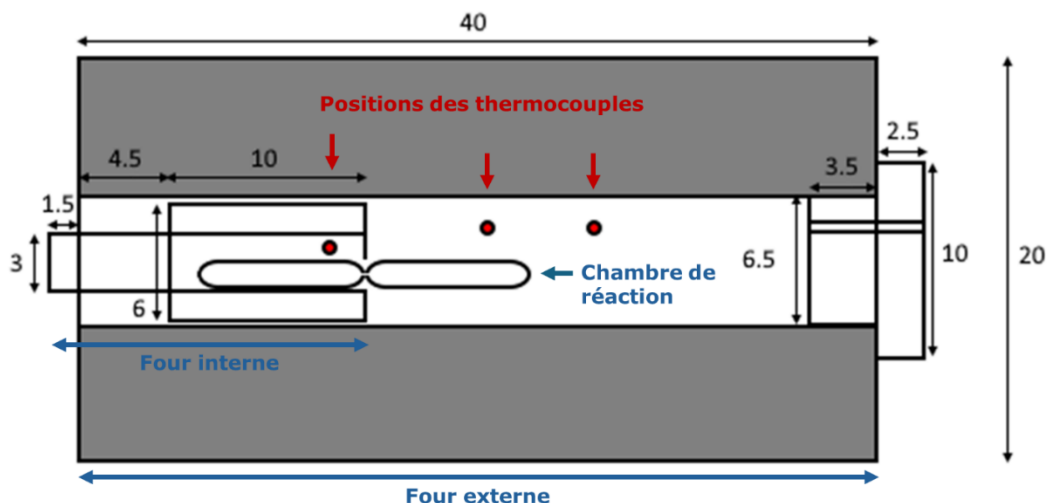


Figure 3.6: Schéma des fours cylindriques et positions des thermocouples. Trois thermocouples sont utilisés, un pour la température du petit four interne, siège de la chambre graphène, un pour celle du four externe et un pour la température exacte de la chambre du chalcogène, car le four interne chauffe le four externe. Longueurs exprimées en cm.

3.3.2 Traitement du graphène en phase liquide

Cette deuxième route de synthèse du graphène-soufre est basée sur des thiirations ou épisulfurations directes des alcènes encombrés stériquement (voir Figure 2.22). Le protocole de synthèse est le suivant : dans un ballon de 50 mL, 100 mg de soufre élémentaire (99.9 % Aldrich) sont dissous dans 30 mL de toluène (Thermoscientific, pureté HPLC grade 99.7%) ou de DMF, N,N-Diméthylformamide (Fischer Chemical, certified ACS). Un échantillon de graphène CVD sur un substrat de SiO₂/Si est ensuite introduit. Les réactifs en solution sont portés à reflux à une température de 180 °C pendant 4 h.

Le reflux est nécessaire, car la température d'évaporation du toluène est de 110.6 °C. Comme le soufre a une solubilité d'environ 2 g dans 115 mL de toluène à 20 °C, cette dernière augmente fortement avec la température avec 11.5g de S dans 115 mL de toluène à 80 °C. Il n'y a donc pas de problème de saturation car le solvant est en large excès [122].

Pour le traitement en phase liquide avec le DMF, le reflux reste nécessaire car la température d'ébullition est de 153 °C. La solubilité du soufre dans le DMF est plus faible que dans le toluène, (0.191 mass% contre 2.070 mass% at 25°C) [123]. Néanmoins il n'y a pas de saturation, car 190 mg de soufre peut être dissous dans 105.9 mL de DMF.

3.4 Techniques de caractérisation

Concernant la sélection des échantillons pour les différentes techniques de caractérisation, ils ont été répartis comme ci-après.

Pour les mesures de spectroscopie et d'imagerie Raman, les échantillons étaient des FLG et des MLG déposés sur des substrats de Si/SiO₂ (300 nm) puis exposés à 10 et 50 mg de soufre pendant 24h ainsi que des monocouches de graphène CVD avec 1g de soufre entre 1 h et 72 h de traitement.

Pour les études XPS et UPS, après les premiers essais avec les mêmes échantillons FLG et MLG, les échantillons étaient des blocs récemment clivés et pelés d'une surface variant entre 25 et 100 mm². Leurs traitements ont été effectués avec 5 g de soufre pendant 6 jours.

La majorité des chambres de réaction a une pression de 0.75 atm d'argon sauf indiqué différemment, les températures utilisées pour le gradient de température $T_{\text{graphène}}$ et T_{soufre} sont comprises entre 370 et 200 °C pour favoriser la production de radicaux soufre dans la vapeur saturée.

Dans tous les cas, le soufre est en large excès et la durée des traitements sont sélectionnés afin d'obtenir le maximum de greffe de soufre sur la structure de graphène.

Un résumé des échantillons et leur caractérisation sous forme de tableau (Tableau A6.5) est disponible dans l'annexe C.

3.4.1 Spectroscopie Raman

La majorité des spectres Raman ont été acquis en utilisant un montage Raman artisanal comprenant des sources lasers d'excitation de 532 et 488 nm en géométrie de rétrodiffusion avec un objectif x100 (NA=0.9), un monochromateur ayant une distance focale de 55 cm et une caméra à dispositif à couplage de charge (CCD) refroidis à l'azote. La densité de puissance du laser était maintenue à

at $95 \mu\text{W} \cdot \mu\text{m}^{-2}$. Avant chaque acquisition, le spectromètre est calibré avec le pic Raman à 520 cm^{-1} du substrat de Si.

Un second appareil a aussi été utilisé pour les dernières mesures. Il s'agit d'un spectromètre Renishaw (InVia) avec un laser ayant une longueur d'onde de 514 nm utilisant une puissance maximale de $150 \mu\text{W} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ et un temps d'acquisition entre 30 et 60 s.

Les images Raman et les spectres extraits de ces images ont été enregistrées avec le système d'imagerie Raman (RIMATM, Photon Etc.) avec un laser d'excitation 532 nm et un objectif x100 (NA=0.9)[124]. La densité de puissance du laser était de $80 \mu\text{W} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ et le temps d'acquisition est de 20 s. Les données ont été traitées avec le logiciel PHySpec version 2.17.0. de Photon Etc.

3.4.2 Microscopie à force atomique

Les images AFM de $20 \times 20 \mu\text{m}$ ont été obtenues à l'aide d'un microscopie à sonde locale Dimension 3100 dans des conditions ambiantes. Les profils de hauteur des flocons sélectionnés ont été mesurés en mode *tapping* avec une pointe-cantilever de silicium ayant une constante de force de 42 N.m^{-1} , une fréquence de résonance de 320 Hz, et un rayon de courbure d'environ 10 nm.

3.4.3 Spectrométrie photoélectronique X (XPS) et UV (UPS)

Les mesures XPS ont été faites sur un VG ESCALAB 250 Xi de Thermo-Fisher Scientific avec une source de Al K α à 1486.68 eV et une pression de chambre de 1.0×10^{-8} Torr. Les mesures ont été acquises sur une zone de $1300 \mu\text{m}$ de diamètre à différents angles d'émission (0, 55, 65, 75 et 85 °), permettant une analyse de profondeur entre 8.94 et 0.74 nm (voir Tableau 3.1).

Les spectres globaux et de haute résolution ont été acquis avec des pas de 0.1 eV et des énergies de passage respectivement de 150 eV et 20 eV. Les mesures UPS ont été acquises sur le même appareil avec une source Helium I (21.22 eV) avec un pas de 0.02 eV et une énergie de passage de 2.0 eV. Les données ont été traitées avec le logiciel Advantage (version 6.6.0) de Thermo-Fisher Scientific. La soustraction du *background* a été effectuée avec la configuration *Smart* pour l'ensemble des spectres sauf pour les spectres bruyants où la configuration Shirley est utilisée.

Tableau 3.1 : Profondeur des mesures angulaires XPS en fonction des espèces au sein d'un matériau uniforme.

Espèce	Longueur d'atténuation (nm)	Profondeur sondée d (nm) en fonction de l'angle de mesure θ				
		0°	55°	65°	75°	85°
C1s	2.98	8.94	5.13	3.78	2.31	0.78
S2p	2.82	8.46	4.85	3.58	2.19	0.74
O1s	2.47	7.41	4.25	3.13	1.92	0.65

Ces profondeurs d ont été calculés par la formule suivante $I = I_{\infty} \cdot \exp(-d/\lambda \cos\theta)$ où I et I_{∞} sont les intensités respectives du signal des photoélectrons d'un élément provenant dans un état chimique spécifique et d'une transition spécifique et provenant d'une large couche de matériau, λ est la longueur d'atténuation au sein d'un matériau uniforme, θ est l'angle de collection par rapport à la normale.

3.4.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images obtenues proviennent d'un FEI Quanta 200 de FEIC avec un voltage d'accélération de 5 kV, une distance de travail $WD = 7$ mm, un canon d'électrons à émission de champ (FEG) et un détecteur d'électrons secondaires (SED).

3.4.5 Microscopie électronique à transmission (MET)

Des images EFTEM, pour *energy filtered transmission electron microscopy*, pour les cartographies de la composition élémentaire des échantillons après réaction ont été effectués sur un JEM-F200 TEM (JEOL) avec une tension d'accélération de 120 kV couplé avec un filtre d'imagerie Gatan (GIF - Continuum ER System) et une largeur de fente de 20 eV. Les cartes ont été acquises pour le carbone, le soufre et le cuivre avec les seuils d'ionisation des couches internes K du carbone (284 eV), L du soufre (165 eV) et L du cuivre (951 eV).

3.4.6 Analyse thermogravimétrique (TGA) couplée à de la spectrométrie de masse

Les mesures TGA ont été effectuées en utilisant 50 mg de nanoplaquettes (*Raymor industries*) traité par le soufre pendant 7 jours dans les mêmes conditions que les flocons exfoliés d'HOPG. L'instrument utilisé est un TGA 8000 - GC (Clarus 690)/MS (Clarus SQ 8 S) de PerkinElmer avec les conditions suivantes : chauffe sous flux d'Argon à 20 mL/min de 35 à 1000 °C à 60 °C/min.

3.4.7 Diffraction des rayons X en incidence rasante (GIDRX)

Les mesures à angle rasant ont été effectuées sur des blocs d'HOPG 10x10x0.25 mm via un diffractomètre à rayons X Bruker D8 Advance avec une source de Cu. Les mesures ont été faites avec un pas de 0.04 ° de 2 θ allant de 5 à 90 ° pour une durée totale de 17h, à des angles rasants de 0.1° et 0.2°.

3.4.8 Spectroscopie infrarouge FTIR

Les mesures FTIR ont été effectuées sur des blocs d'HOPG de 10 mm x 10 mm x 0.25 mm via un spectromètre VERTEX 80v avec les paramètres suivants : les échantillons sont placés sur un substrat recouvert d'or et les mesures sont prises en mode réflectance-*single channel* entre 635 et 7250 cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹ pour 512 scans. Le gain est de 16 pour l'échantillon et de 8 pour le *background*.

3.4.9 Mesures électriques

Les mesures à effet Hall des monocouches de graphène traitées sur substrat SiO₂/Si ont été effectuées sur un montage expérimental conçu en interne à température ambiante avec un aimant (2T).

CHAPITRE 4 SULFURATION DE COMPOSÉS GRAPHÈNE PURS EN PHASE GAZEUSE

Les couches de graphène, d'une épaisseur allant de 2 à 40 nm, dans la gamme des FLG et MLG, ont été plus particulièrement étudiées à cause de leur facilité de préparation en grand nombre, en grande diversité de taille et d'épaisseur sans contamination de polymères par un transfert sec. Elles permettent en spectroscopie Raman, technique par excellence de la caractérisation des composés graphène, de détecter la modification de la structure du graphène par le soufre en phase gazeuse. Les mesures de spectroscopie de photoémission X (XPS) résolue en angle ont confirmé la présence de groupements détectés en surface. D'autres techniques complémentaires (UPS, AFM, FTIR, ATG-MS) apportent de nouveaux éléments sur les caractéristiques de ce traitement au soufre en phase gazeuse sur les couches de graphènes.

4.1 Études en spectroscopie Raman sur couches de graphène

4.1.1 Étude qualitative et identification des espèces chimiques

Premièrement, une étude qualitative de spectroscopie Raman a été effectuée sur des FLG d'épaisseur entre 2 nm et 40 nm avant et après un traitement en phase gazeuse par le soufre. Le but de ces mesures est d'expliquer les différences entre les spectres des quelques couches de graphène pures et celles traitées.

La Figure 4.1 présente le spectre global et des zooms de fins flocons de 2 nm d'épaisseur avant et après le traitement en phase gazeuse. Des pics à 300, 520, 1000, 1582, 2450, 2695, 3260, 4315 cm^{-1} sont identifiés avant le traitement. Le même échantillon après traitement au soufre (pendant une journée), montre toujours les pics à 300, 520, 1000, 2450, et 4315 cm^{-1} , mais de nouveaux pics apparaissent à 400, 495, 1260, 1445, 1947, 2890 et 4335 cm^{-1} . Deux pics se déplacent vers les hautes énergies de 1582 à 1590 cm^{-1} et de 2695 à 2715 cm^{-1} . De plus, sur la Figure 4.1.C, il est possible d'observer l'apparition d'un dôme entre 1100 à 1650 cm^{-1} , centré autour de 1445 cm^{-1} ainsi qu'une large « bosse » entre 600 et 6000 cm^{-1} (Figure 4.1.A) des feuillets de graphène après traitement.

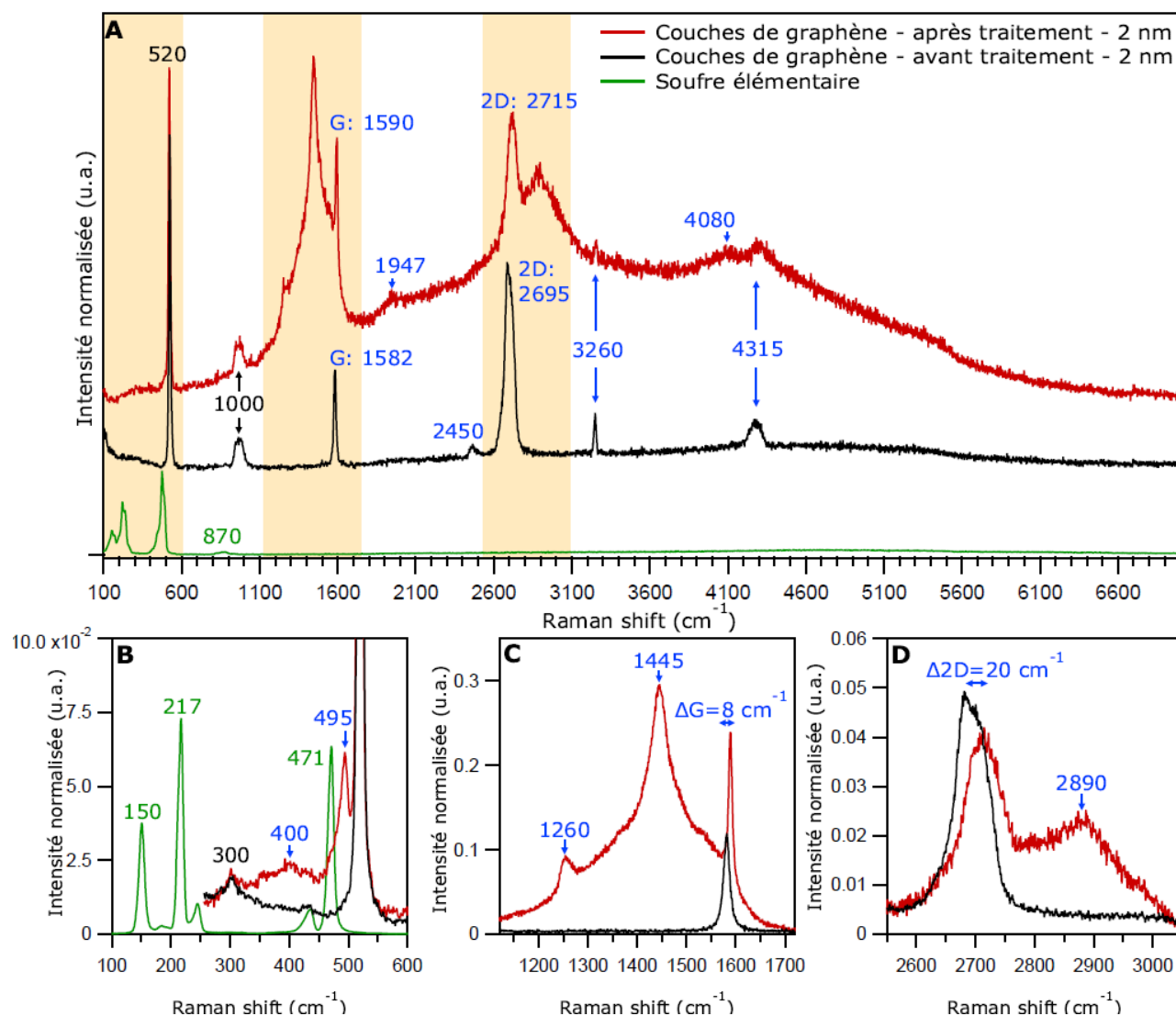


Figure 4.1: Caractérisation de quelques couches de graphène (FLG) avant et après traitement au soufre en phase gazeuse. **A.** Spectres globaux de soufre élémentaire en trait vert, de FLG, 2 nm, avant traitement au soufre en trait noir et de FLG après traitement en trait rouge. Les zones de zoom en surbrillance jaune sont détaillées en B-D. **B.** Zoom sur la zone autour du pic du Si à 520 cm⁻¹. **C.** Zoom sur la zone autour des bandes D et G du graphène. **D.** Zoom sur la zone autour de la bande 2D du graphène. Les spectres sont normalisés sur le pic à 520 cm⁻¹.

Pour le spectre global et celui du spectre entre 100 et 600 cm⁻¹, les pics à 300, 520 et 1000 cm⁻¹ sont attribués aux liaisons propres au substrat de SiO₂/Si [125]. Ils sont attribués respectivement aux liaisons Si-Si du silicium amorphe (a-Si), au mode de vibration transverse optique TO du silicium cristallin (c-Si) et aux vibrations asymétriques de la liaison Si-O-Si dans le dioxyde de silicium SiO₂ amorphe. Comme ce matériau est normalement inerte face au soufre [126],

l'invariance de ces pics est donc attendue. Les pics à 150, 217 et 471 cm^{-1} sont associés au soufre élémentaire. Ils sont respectivement attribués aux modes de flexion asymétrique et symétrique ainsi que d'étirement de liaisons S-S [127]. Le pic à 870 cm^{-1} , quant à lui, est assigné à une combinaison de modes du soufre élémentaire [128].

Avant l'exposition au soufre, les pics à 1582, 2450, 2695, 3260, 4315 cm^{-1} sont respectivement attribués à la bande G, D+D'', 2D, 2D' et G+2D du graphène [55, 56, 58]. Les fines couches de graphènes de 2 nm (6 couches) ont un comportement proche du graphène monocouche en spectroscopie Raman avec une bande 2D caractéristique. Certaines caractéristiques du graphite sont également retrouvées avec des bandes G et 2D qui se trouvent un peu décalées vis-à-vis d'une monocouche et l'absence de bande D, comme dans les travaux de Rahul Rao *et al.* [56].

Après le traitement au soufre, dans la zone précédant le pic du Si, avant 520 cm^{-1} (Figure 4.1.B), deux pics de faibles intensités sont observés : un large à 400 cm^{-1} et un étroit à 495 cm^{-1} . Ces pics sont attribués à des modes $\nu(\text{C-S})$ et $\nu(\text{S-S})$ comme pour le cas du graphdyine fonctionnalisé par le soufre [114] ou des CNTs soufrés [129]. Les liaisons S-S pourraient correspondre à de courtes chaînes intercalées entre les feuillets ou faisant partie d'un éventuel pont bi/tri soufré.

Dans la zone autour de la bande G du graphène entre 1120 et 1720 cm^{-1} (Figure 4-1-C), le pic d'intensité moyenne à 1260 cm^{-1} peut être attribué à un mode $\nu(\text{C=S})$. Bien que la littérature des organosulfures indique des modes jusqu'à 1250 cm^{-1} [130], ce groupe fonctionnel pourrait se former dans les lacunes et les bords de feuillets dans la structure du graphène. Le pic de grande intensité à 1445 cm^{-1} peut être associé à des thiophènes [131], des CNT avec des ponts épisulfures et sulfones [32] ou encore à du soufre piégé entre une bicouche de graphène [113]. Une interprétation supplémentaire pourrait correspondre à la vibration des carbones voisins d'un pont épisulfure $\nu(\text{C}(\text{sp}_2)\text{-SC}(\text{sp}_2))$ qui a été récemment déterminé par les calculs DFT [132].

Afin d'être exhaustif, un pic de faible intensité apparaissant après le traitement au soufre à 1947 cm^{-1} , entre les pics M (1750 cm^{-1}) et iToLa (2030 cm^{-1}) du graphène [55], est attribué à une possible association (par simple addition 495+1445=1940) des modes $\nu(\text{S-S})$ et $\nu(\text{C}(\text{sp}_2)\text{-SC}(\text{sp}_2))$ (voir Figure A4.2 en annexe).

La région après la bande 2D est propre aux harmoniques et aux combinaisons de modes. Le pic à 2890 cm^{-1} est attribué à la première harmonique du pic à 1445 cm^{-1} . Il n'y a ici pas de mode D+G clairement visible à 2945 cm^{-1} . Il n'est donc pas question d'association de modes du graphène

désordonné. De plus, la différence entre 2890 et 2945 cm^{-1} est aussi trop importante pour attribuer ce pic à une association de modes D+G. Il y a toutefois les modes 2D' et D+2D respectivement situés à 3260 et 4080 cm^{-1} . Enfin à droite du pic à 4315 cm^{-1} , attribué à la combinaison D+2D, un épaulement à 4335 cm^{-1} est visible sur les Figures 4.1.A, 4.2 et 4.5. La position de cet épaulement est un multiple de 1445 cm^{-1} , ce qui est cohérent avec une seconde harmonique, confirmant ainsi le statut de première harmonique au pic à 2890 cm^{-1} .

Les nouveaux pics à 400, 1260, 1445, 2890 cm^{-1} indiquent des liaisons covalentes entre le carbone et le soufre après le traitement. L'absence des pics représentatifs des vibrations C-S aliphatiques à 630-790 cm^{-1} et des C-S aromatiques à 1080-1100 cm^{-1} [130] suggère que nous sommes en présence de ponts épisulfures.

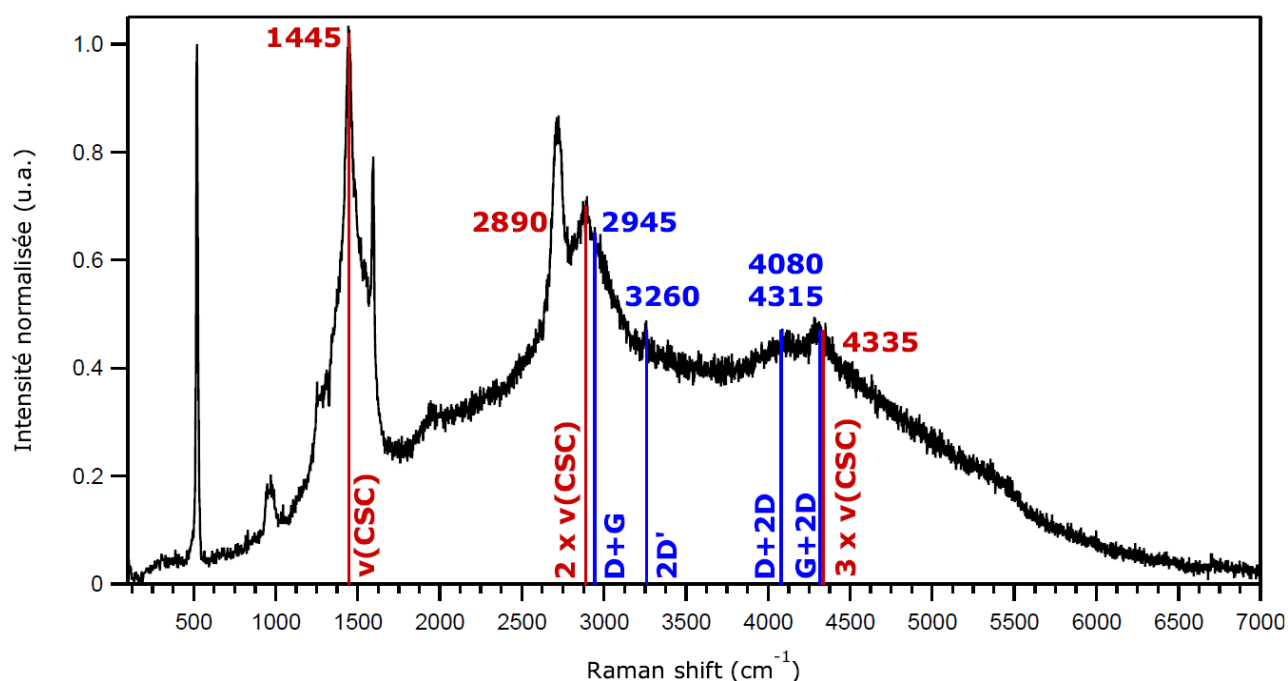


Figure 4.2: Tentative d'attribution des pics et recherche des harmoniques. En trait rouge, le pic à 1445 cm^{-1} annoté CSC pour $\nu(\text{C}(\text{sp}^2)\text{-SC}(\text{sp}^2))$ et la première et seconde harmonique à 2890 et 4335 cm^{-1} . En trait bleu, les pics du graphène pur: D+G, 2D', D+2D et G+2D respectivement à 2945, 3260, 4080 et 4315 cm^{-1} [56].

Concernant l'origine du dôme centré à 1445 cm^{-1} , plusieurs explications sont possibles : l'amorphisation du graphène, la perte de symétrie due à l'intercalation de soufre entre les feuillets et la contribution des carbones proches voisins d'un groupe fonctionnel.

La première serait le début de l'amorphisation du graphène due à la chauffe sous gaz non inerte de soufre et l'ajout de groupes soufrés et qui désordonnent la structure du graphène et forment ce dôme. En effet, un feuillet de graphite est constitué de domaines hexagonaux sp^2 , ayant la même orientation, des monocristaux ou grains séparés par d'autres polygones sp^2 les joints de grains. Au fur et à mesure que le désordre augmente, d'autres lignes de polygones sp^2 apparaissent, un domaine peut devenir un poly-cristal de graphite, un grain devient plusieurs grains, il y a un effet d'agrégation (de *clustering*) des zones sp^2 [133] (voir Figure 4.3). Cela entraîne une élévation de la zone autour de la zone de la bande D. Ce phénomène est aussi visible sur la Figure A4.1 en annexe avec un échantillon contrôle. Un échantillon très fin, montre une hausse d'intensité du signal dans la région à gauche de la bande G après la chauffe sans soufre. L'ajout de groupes soufrés augmenterait l'intensité de ce phénomène par la création de domaines.

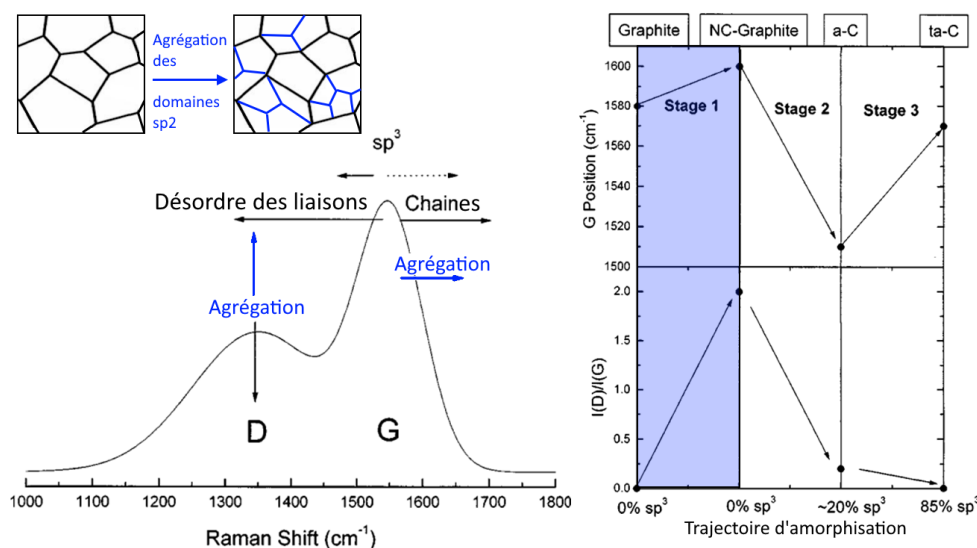


Figure 4.3: Schéma des influences sur le spectre Raman et des variations de la position de la bande G et du ratio $I(D)/I(G)$ en fonction de la trajectoire d'amorphisation. La figure est modifiée, traduite et issue de la référence [133], elle a pour but d'illustrer la première hypothèse de l'origine du dôme dans la zone à gauche de la bande G. NC, a-C et ta-C respectivement pour nanocristallin, carbone amorphe, carbone tétraédral amorphe ou diamant défectueux.

La seconde serait, comme dans le cas des travaux précédents, une intercalation de soufre sur des bicouches de graphène [113]. Il y aurait la présence d'un mode D à 1357 cm^{-1} et d'un pic supplémentaire aux alentours de 1530 cm^{-1} , induits par l'intercalation du soufre brisant la planéité du feuillet. La somme des contributions de ces deux pics forment ainsi un dôme (voir Figure 4.4).

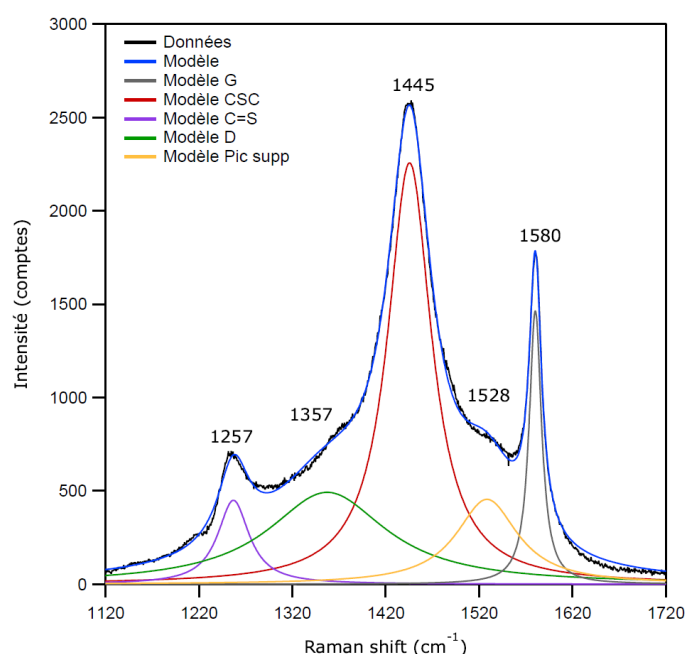


Figure 4.4: Déconvolution du spectre de FLG après traitement au soufre. En trait noir, le spectre brut, en trait bleu le modèle complet, en trait gris le modèle de la bande G, en trait rouge le modèle du pic à 1445 cm^{-1} , en trait violet le modèle du pic à 1257 cm^{-1} , en trait vert le modèle d'une bande D à 1357 cm^{-1} et en trait jaune le modèle d'un pic complémentaire à 1528 cm^{-1} .

La dernière réponse serait la contribution des vibrations des liaisons des carbones voisins des carbones portant un groupe fonctionnel. Les travaux théoriques d'Elie Haddad [132] sur un épisulfure de graphène supportent cette hypothèse et montrent un grand nombre de vibrations dans cette zone. La somme de leur contribution formerait un dôme (voir plus en détail au chapitre 5).

Les décalages des bandes G et 2D, de 1582 à 1590 cm^{-1} et de 2715 à 2735 cm^{-1} , vers les hautes énergies, peuvent s'expliquer par un dopage de type p et/ou par une contrainte de compression [57]. Le dopage pourrait être expliqué par le soufre qui est plus électronégatif que le carbone ($2.58 > 2.55$) et donc attire les électrons en dehors de la matrice du graphène. La contrainte de compression serait quant à elle due à la perte de la planéité du feuillet dû aux ajouts de groupements fonctionnels.

soufrés sur le graphène. De plus la bande 2D perd en intensité et devient plus large, un phénomène particulièrement visible dans les échantillons les plus fins avec un faible nombre de couches de graphène (voir Figure 4.1.D). Ces deux arguments spectroscopiques montrent un haut degré de fonctionnalisation dans le cas du graphène [134].

Enfin la « bosse » apparaissant de 600 à 6000 cm^{-1} après le traitement peut être attribuée à de la photoluminescence. La photoluminescence est le processus par lequel un matériau absorbe des photons puis émet de la lumière lorsqu'il retourne à son état fondamental. Elle se produit lorsqu'un faisceau de haute énergie frappe l'échantillon et qu'un électron est excité à un niveau d'énergie supérieur, puis qu'il relâche cette énergie sous forme de lumière. Le graphène et le graphite n'émettent pas de photoluminescence lorsqu'ils sont analysés en spectroscopie Raman [135], mais le produit du traitement au soufre semble émettre de photons. Comme le montre la Figure 4.5, deux mesures effectuées sur la même position d'un même échantillon à deux longueurs d'onde différentes, 488 et 532 nm, montrent bel et bien une photoluminescence centrée autour de 650 nm. L'origine de cette dernière pourrait être une ouverture de la bande interdite ou *band gap*, ici estimée à environ 1.9 eV avec l'équation : $E \text{ (eV)} = 1239.8 / \lambda \text{ (nm)}$.

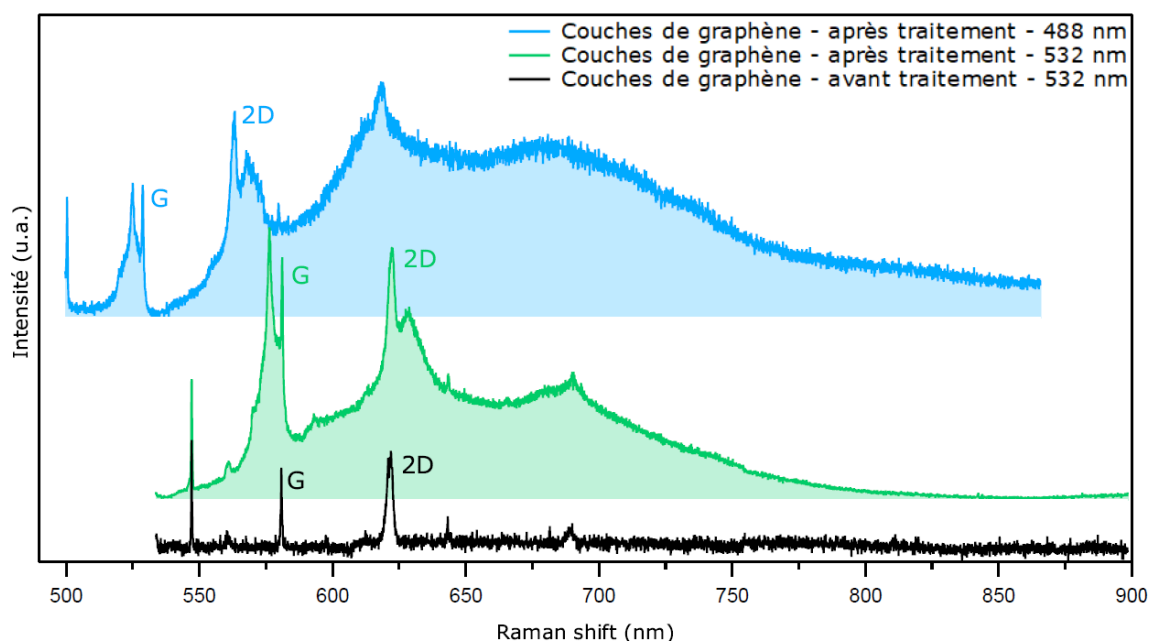


Figure 4.5: Spectres Raman des FLG avec deux source lasers différentes sur un échantillon de 5 nm d'épaisseur. En trait noir et en trait vert, respectivement les spectres avant et après traitement avec un laser 532 nm, et après traitement en trait bleu avec un laser 488 nm.

4.1.2 Analyse quantitative de l'exposition au soufre des couches de graphène

Afin de connaître la localisation et l'homogénéité de ce produit de traitement une étude quantitative en spectroscopie Raman est effectuée. Premièrement, les spectres bruts des flocons fins ont généralement une plus grande intensité que les flocons épais (voir Figure 4.6), alors que l'intensité des signaux Raman est additif. Ce phénomène peut être expliqué par de multiples réflexions du signal entre les feuillets de graphène (l'effet d'interférence). Ce dernier est dû à la réflexion multiple du laser incident dans la couche SiO_2 du substrat. Cette anomalie d'intensité du signal Raman est à son maximum avec 9 couches ($\approx 3 \text{ nm}$) de graphène [136]. Pour une étude quantitative, les spectres ont été normalisés sur l'intensité du pic à 520 cm^{-1} du Si. En effet le substrat de Si/ SiO_2 est en large quantité par rapport aux couches de graphène, puisque les spectres Raman sont collectés dans un volume jusqu'à environ $10 \mu\text{m}$ de profondeur [137]. Dans cette étude, une tranche de ce volume serait constitué de 2 à 40 nm de couches de graphène, 300 nm de SiO_2 et plus de 9660 nm de Si. La quantité de substrat varie donc très peu en fonction des échantillons et représente entre 99.60 et 99.98 % du total de la tranche sondée. Le signal Raman étant additif, les spectres peuvent être normalisés par rapport au pic à 520 cm^{-1} du Si. Après normalisation, les signaux de la bande G sont ordonnés par épaisseur et donc nombre de couches, comme sur la Figure 4.7.

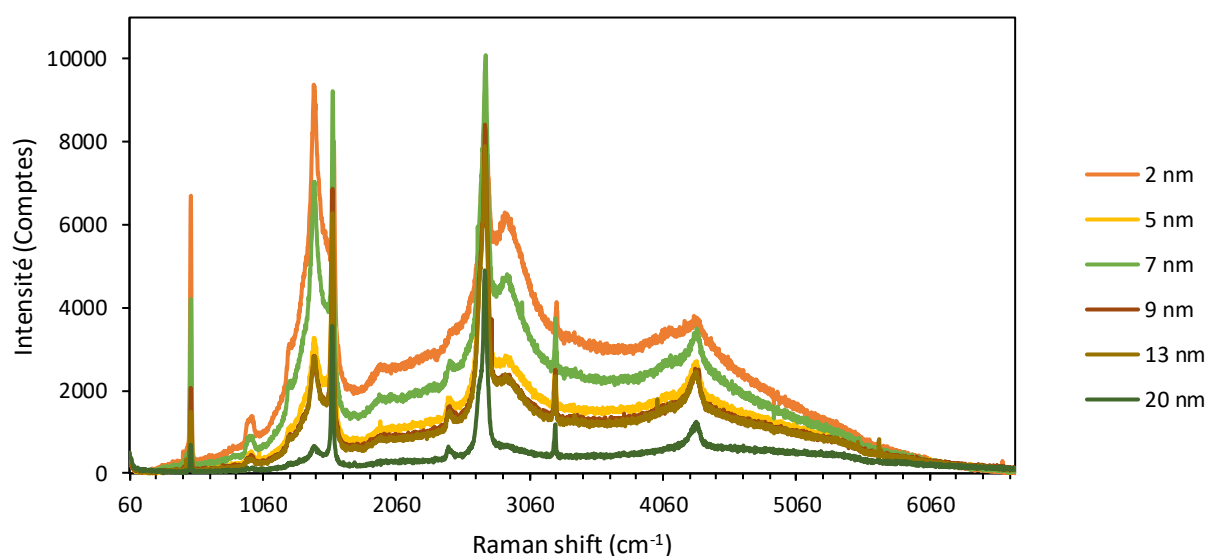


Figure 4.6: Mesures Raman brutes montrant les hautes intensités des flocons fins ($< 7 \text{ nm}$) vis-à-vis des flocons épais ($> 9 \text{ nm}$). Les épaisseurs allant de 2 à 20 nm sont indiqués dans la légende.

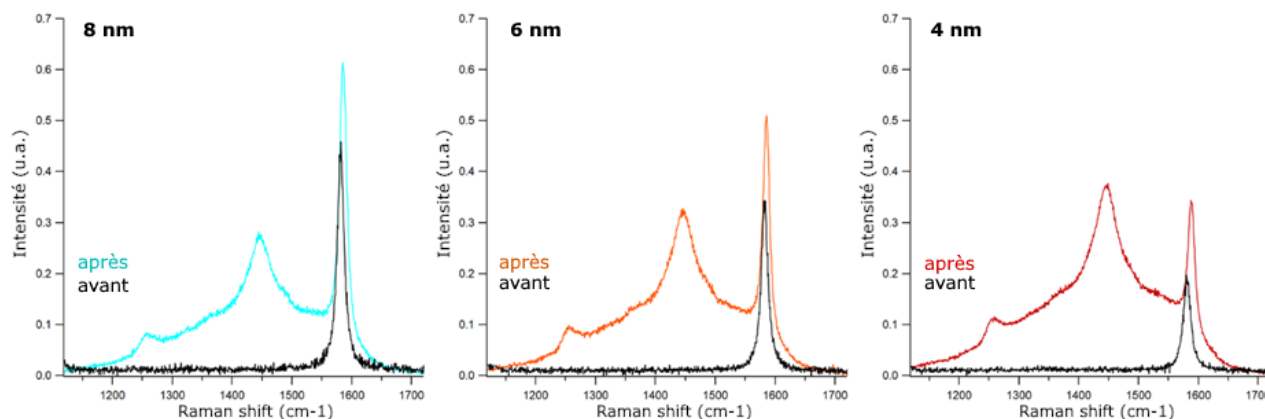


Figure 4.7: Variation d'intensité des pics à 1445 cm^{-1} , la bande G et de l'effet hypsochrome. De gauche à droite : échantillon de 8, 6 et 4 nm d'épaisseur avant (noir) et après (couleur) traitement au soufre.

De cette manière un autre phénomène est apparu. L'intensité des nouveaux pics et l'amplitude du décalage vers le bleu (ou effet hypsochrome) sont plus grands plus la couche est mince, comme il est possible de le voir sur la Figure 4.7. Ce phénomène montre que la localisation du produit du traitement est en surface des feuillets de graphène puisque les nouveaux pics augmentent quand l'épaisseur diminue. C'est donc que la partie traitée devient majoritaire vis-à-vis des couches non traitées.

Pour investiguer ce phénomène, avec un nombre suffisant d'échantillons et d'épaisseurs, une tendance commence à se dégager lorsque l'intensité du pic à 1445 cm^{-1} (I_{1445}) est divisée par l'intensité de la bande G (I_G) en fonction de l'épaisseur. Ce ratio représente la quantité de graphène de la partie traitée au soufre et les ratios suivent une asymptote verticale (voir sur la Figure 4.8). La tendance devient linéaire si on convertit l'épaisseur par l'inverse du nombre de couches, c'est-à-dire que seule la première couche est affectée par rapport au reste du flocon. Par simple extrapolation, un ratio I_{1445}/I_G entre 6 et 10 peut être déterminé pour une monocouche.

Bien évidemment il faut prendre ces résultats comme une tendance et non pas une loi car il est difficile d'isoler l'intensité du pic de celle du dôme en dessous de celui-ci. Il existe un biais pour cette méthode, le ratio étant surestimé.

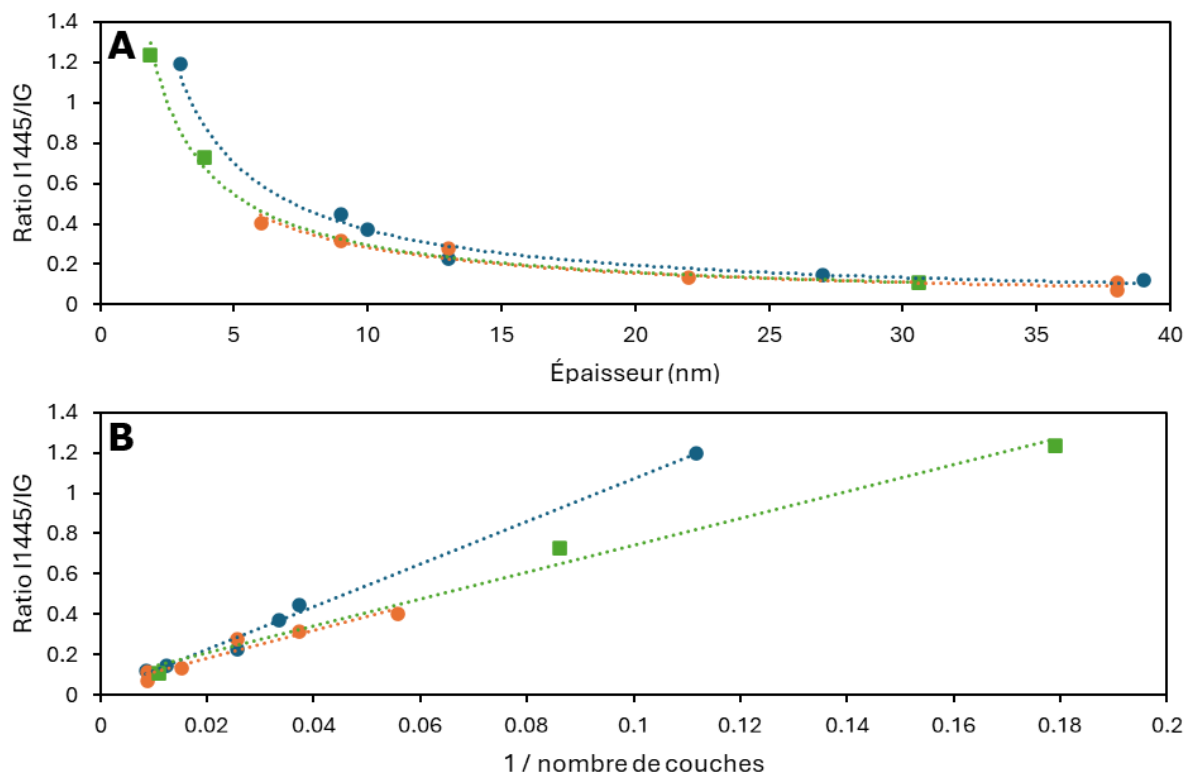


Figure 4.8: Évolution du ratio d'intensité $I(1445 \text{ cm}^{-1})/I_G$ en fonction de l'épaisseur et de 1/nombre de couches. **A.** Évolution du ratio en fonction de l'épaisseur. **B.** Évolution du ratio en fonction de l'inverse du nombre de couches. Des lignes pointillées sont ajoutées seulement pour indiquer une tendance. En bleu et orange les flocons après 6 jours d'exposition à 10 mg de soufre. En vert les flocons après 1 jour d'exposition à 50 mg de soufre avec des températures de 370-200 °C pour les compartiments graphène et soufre. Un plus grand nombre d'expérience est mis en Annexe.

Cette tendance peut être confirmée avec le cas des flocons suspendus. Ces flocons ont été déposés près des marqueurs préalablement lithographiés afin de faciliter la recherche de flocons. Comme il est possible de le voir sur la Figure 4.9, les FLG déposés sur le substrat et suspendus montrent des intensités de pics et un décalage vers le bleu différents. Les FLG suspendus montrent plus de signal, voire deux fois plus, en spectroscopie Raman que sur leurs homologues déposés. Plus précisément, avec le FLG de 9 nm suspendu (violet), si on double le nombre de couche de surface traitées pour modéliser un traitement des deux faces du FLG suspendu en changeant son abscisse 1/nombre de couches par 2/nombre de couches, il est observé qu'il s'aligne très correctement sur la régression linéaire de sa cohorte. Ce résultat confirme la tendance qu'un traitement par le soufre en phase gazeuse se déroule principalement en surface du graphène.

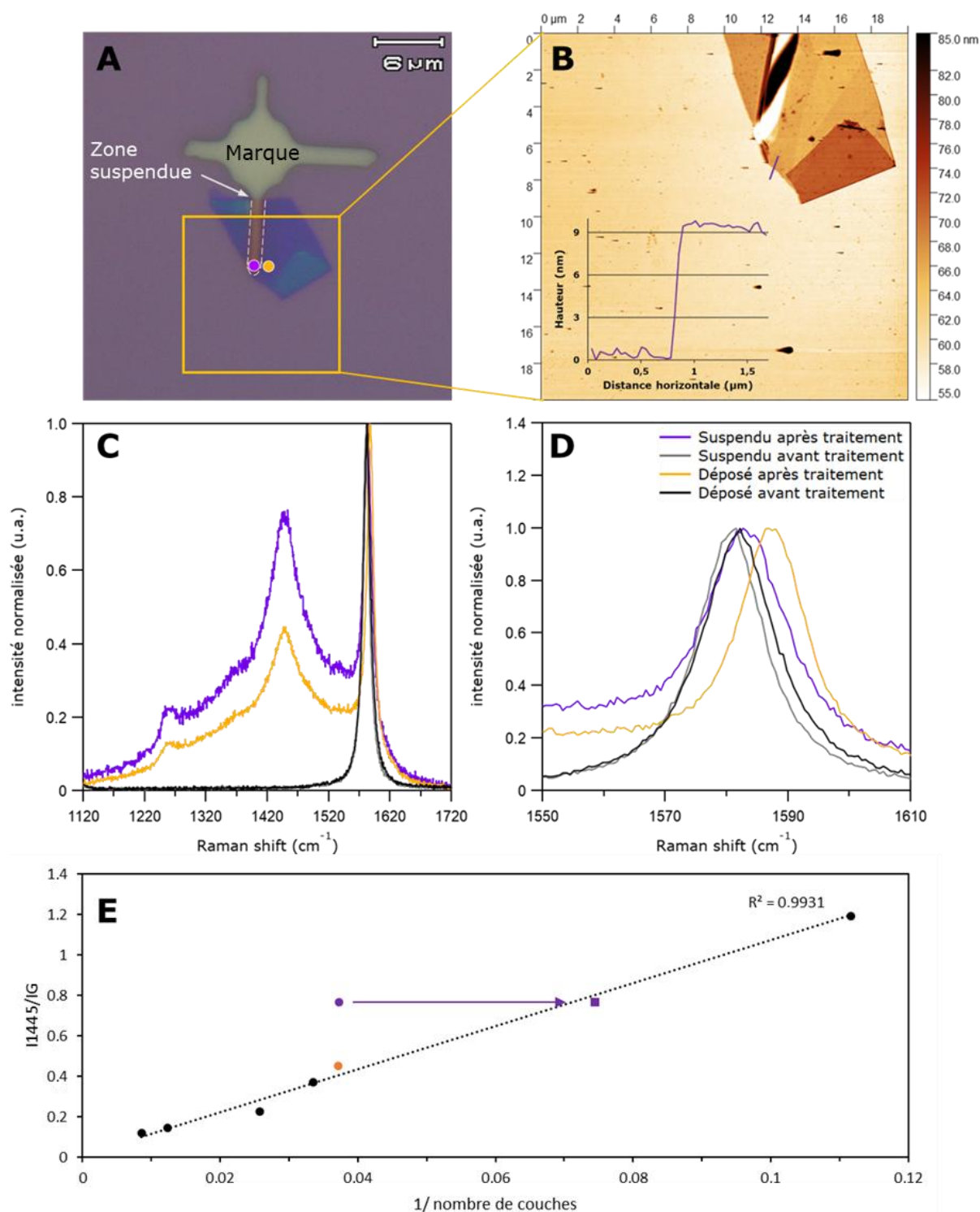


Figure 4.9: Cas des flocons suspendus. En haut, images optique (A) et AFM (B) d'un échantillon de 9 nm suspendu au-dessus d'un repère sur le substrat. Au milieu, comparaisons des spectres Raman dans la région des nouveaux pics à 1260, 1445 cm^{-1} et la bande G (C) ainsi qu'un zoom de la bande G (D) montrant le décalage du au traitement. En bas, mise en évidence du traitement en phase gazeuse sur les deux surfaces exposées du flocon suspendu (E).

Concernant la relation entre le nombre de couches et le décalage vers le bleu (Figure 4.10), il est plus difficile de dégager une tendance aussi nette que celle entre l'intensité et le nombre de couches. En effet, ce décalage peut venir de deux natures différentes: un dopage lié au traitement ou un stress lié au substrat et à la structure modifiée du graphène. En retournant sur la Figure 4.9.D, le décalage semble bien avoir plusieurs origines. La partie suspendue possède une intensité deux fois plus élevée (C) mais un décalage (D) faible vis-à-vis de son homologue déposé, alors qu'une valeur supérieure serait attendue. Cette différence semble être due au stress additionnel subi par la zone suspendue, non soutenue par le substrat, entraînant un décalage vers le rouge [138].

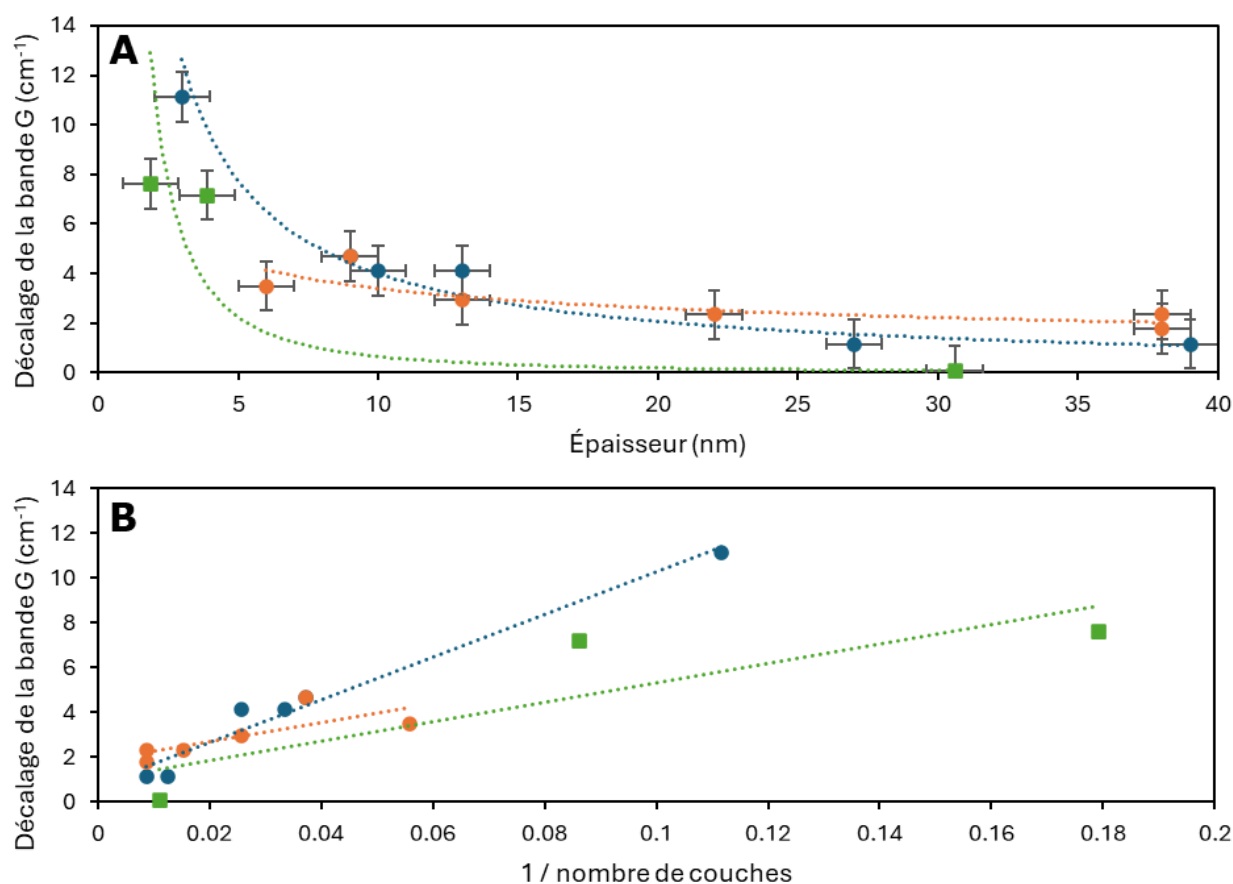


Figure 4.10: Décalage de la bande G en fonction de l'épaisseur et de l'inverse du nombre de couches. En **A**. Évolution du décalage en fonction de l'épaisseur. En **B**. Évolution du décalage en fonction de l'inverse du nombre de couches. Les lignes pointillées sont ajoutées seulement comme repères visuels. En bleu et orange les flocons après 6 jours d'exposition à 10 mg de soufre, en vert les flocons après 1 jour d'exposition à 50 mg de soufre avec des températures de 370-200°C pour les compartiments graphène et soufre. Ces graphiques ont été effectués sur un plus grand nombre d'expériences et sont disponibles en Annexe de ce chapitre.

En positionnant la bande G en fonction de la bande 2D d'une monocouche de graphène il est possible de savoir si cette dernière est dopée ou contrainte [57]. Cette procédure avec les différents flocons de graphène est présentée sur la Figure 4.11. Avant traitement au soufre, le nuage de point est situé dans une région avec une bande G proche de 1580 cm^{-1} et une bande 2D variant entre 2695 et 2725 cm^{-1} . Cette gamme de positions de bande 2D montre une diversité d'échantillons : les FLG, les MLG et les HOPG. Après traitement, il est possible de voir un déplacement positif en abscisse et en ordonnée du nuage de points dans le décalage des bandes G et 2D après l'exposition au soufre. Les données sont toutefois en dehors des courbes théoriques de dopage et de contrainte. Les raisons de cela sont les suivantes: les échantillons ont plusieurs couches de graphène et les positions standards de l'HOPG des bandes G et 2D ne sont pas celles du graphène. Leurs bandes G et 2D sont respectivement aux alentours de 1580 et 2715 cm^{-1} contrairement au graphène autoportant à 1581.6 et 2676.9 cm^{-1} . Néanmoins, une tendance commune peut être observée aux deux bandes G et 2D après traitement. Il y a bien un effet hypsochrome : un signe de dopage de type p combiné avec des contraintes. Si la séparation optique de ces phénomènes était envisagée, il faudrait revoir les courbes théoriques et prendre en compte toutes les couches se situant en dessous de celle traitée au soufre. Enfin, une étude sur les monocouches de graphène sera effectuée au Chapitre 5 pour répondre à cette question.

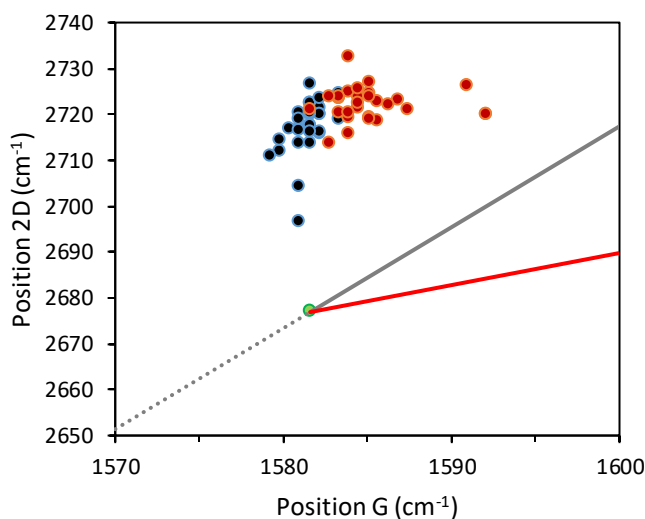


Figure 4.11 : Mise en rapport des positions des bandes G et 2D des fins flocons d'HOPG. En point bleu, les positions des échantillons avant traitement, en point rouge après traitement. En trait gris continu et discontinu, respectivement la courbe théorique de contrainte de compression et de tension d'une monocouche de graphène. Le point vert représente les positions G et 2D d'un graphène autoportant (sans substrat) [57].

L'imagerie Raman a été réalisée à l'aide du RIMA pour maximiser le nombre de données. Elle permet la réalisation de cubes de données où chaque pixel est un spectre. Sur la figure 4.12.C-D, les images RIMA montrent que le traitement se limite au niveau du flocon d'HOPG et non sur le substrat. Les images montrent également l'intensité des nouveaux pics autour de 1260 et 1450 cm^{-1} . Les pixels sont illuminés seulement sur le graphène. De plus, les couches les plus fines ont une intensité plus élevée que sur la zone repliée, ce qui indique un traitement plus important en surface. Les images en F et G montrent la position du maximum de la bande G pour la zone plus épaisse du flocon à 1590 cm^{-1} et pour la zone plus fine à 1600 cm^{-1} . Ces valeurs ne sont pas à la position standard du graphite non dopé ni contraint à 1580 cm^{-1} (image RIMA en E). Ces trois images montrent à nouveau que le décalage vers le bleu est inversement proportionnel à l'épaisseur et le traitement est homogène sur chaque épaisseur. Pour confirmer le décalage vers le bleu, une modélisation du décalage entre la bande G mesurée après traitement et celle à 1580 cm^{-1} est effectuée (Figure 4.12.H). Les couches fines et leur repli sont rendus très visibles avec la valeur de ΔG ; le décalage est donc homogène sur les différents plateaux du flocon.

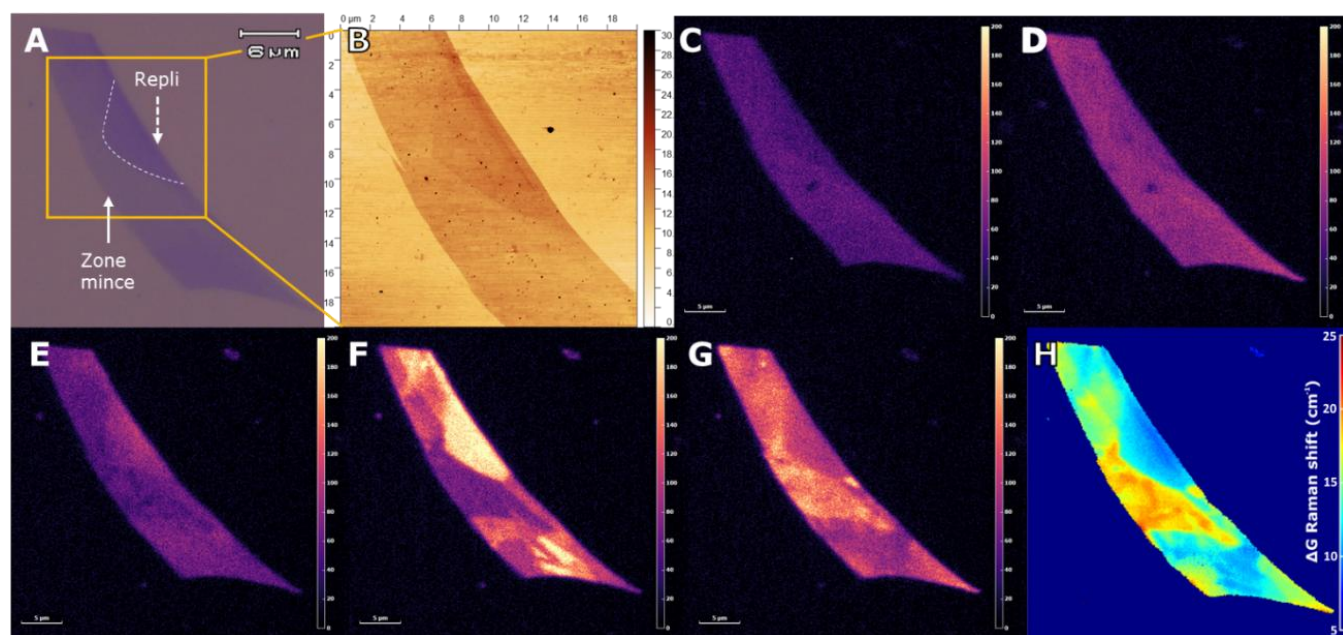


Figure 4.12: Étude en Imagerie Raman par le RIMA sur échantillon de 6 couches. **A.** Image optique de l'échantillon. **B.** Image AFM de l'échantillon, les zones mince et de repli ont une hauteur respectivement de 2 et 5 nm (voir Annexe). **C-D.** Images RIMA à 1260 et 1450 cm^{-1} montrant la localisation de la réaction et la différence d'intensité en fonction de l'épaisseur. **E-F-G.** Images RIMA sont mesurées respectivement à 1580 (E), 1590 (F), 1600 cm^{-1} (G). **H.** Décalage (ΔG) vers le bleu de la bande G. C-D Image d'intensités des pics respectivement à 1260 et 1445 cm^{-1} .

4.2 Études de spectroscopie XPS

La spectroscopie photoélectronique X (XPS) est utilisée pour étudier la composition chimique et les états de liaisons des éléments du composé soufré et pour mieux comprendre les liaisons carbone-soufre formées après traitement.

4.2.1 Analyse chimique

La Figure 4.13 montre le spectre de la région C1s, avant traitement. Il est possible d'observer des pics à 284.40, 286.63 et 288.83 eV. Après traitement, le pic à 284.40 eV diminue en intensité et un second pic majeur apparaît à 285.10 eV. Le spectre de la région S2p montre quant à lui trois pics et leurs doublets apparaissant respectivement à 161.53, 164.00 et 167.30 eV.

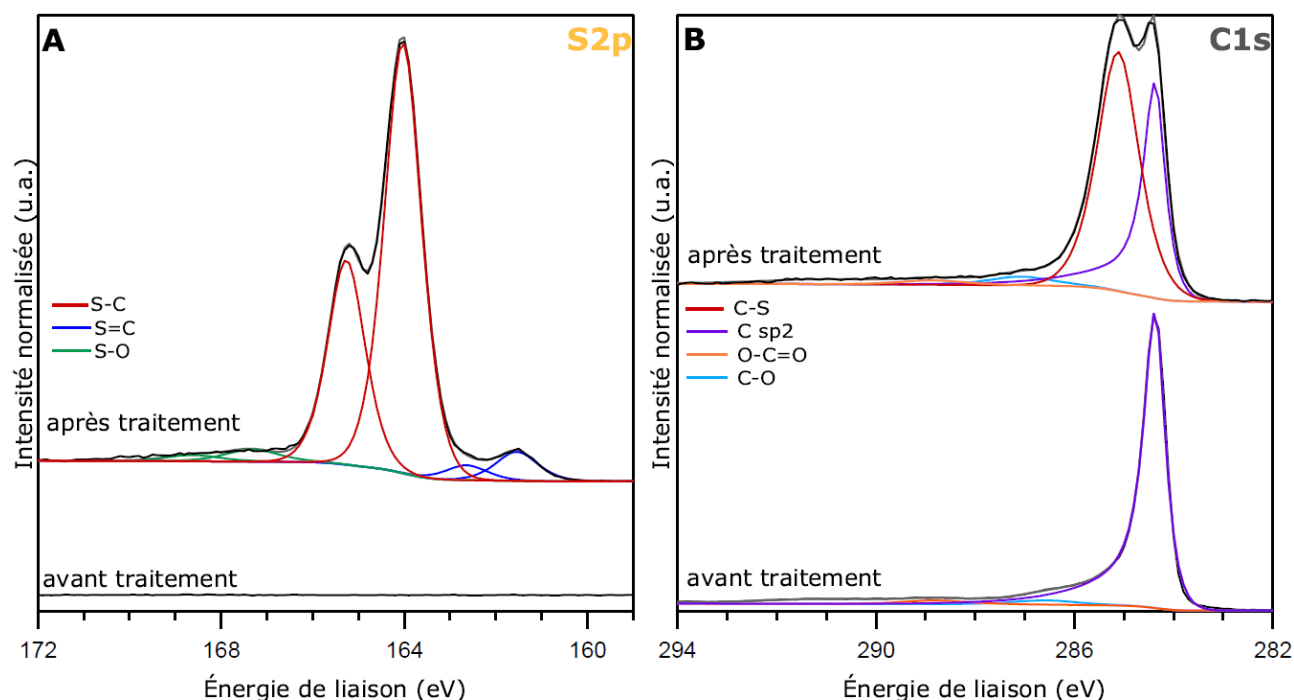


Figure 4.13: Spectres XPS dans les régions C1s et S2p avant et après réaction. En **A**, la région S2p, et en **B** la région C1s avec respectivement en haut après traitement et en bas avant traitement.

D'un point de vue qualitatif, le pic à 284.40 eV est attribué à des liaisons C sp^2 [60, 139], soit dans ce cas au carbone des feuillets de graphène. Le pic à 285.1 eV peut être dû à des liaisons C sp^3 possiblement liées au soufre [140]. Les autres pics à 286.63 et 288.83 eV sont respectivement

attribués à des liaisons C-O époxyde et O-C=O [141]. Dans la zone S2p, chaque pic montre un doublet [142]. Les pics à 167.30 eV sont attribués à des composés sulfoxydes et sulfoniques C-SO_x-C [32] et ceux à 164.00 eV sont représentatifs de liaisons S-C. Enfin, les pics à 161.53 eV seraient associés à des soufres plus réduits que S-S, ces contributions sont mineures donc possiblement des liaisons S=C comme observés dans les carbamates [143].

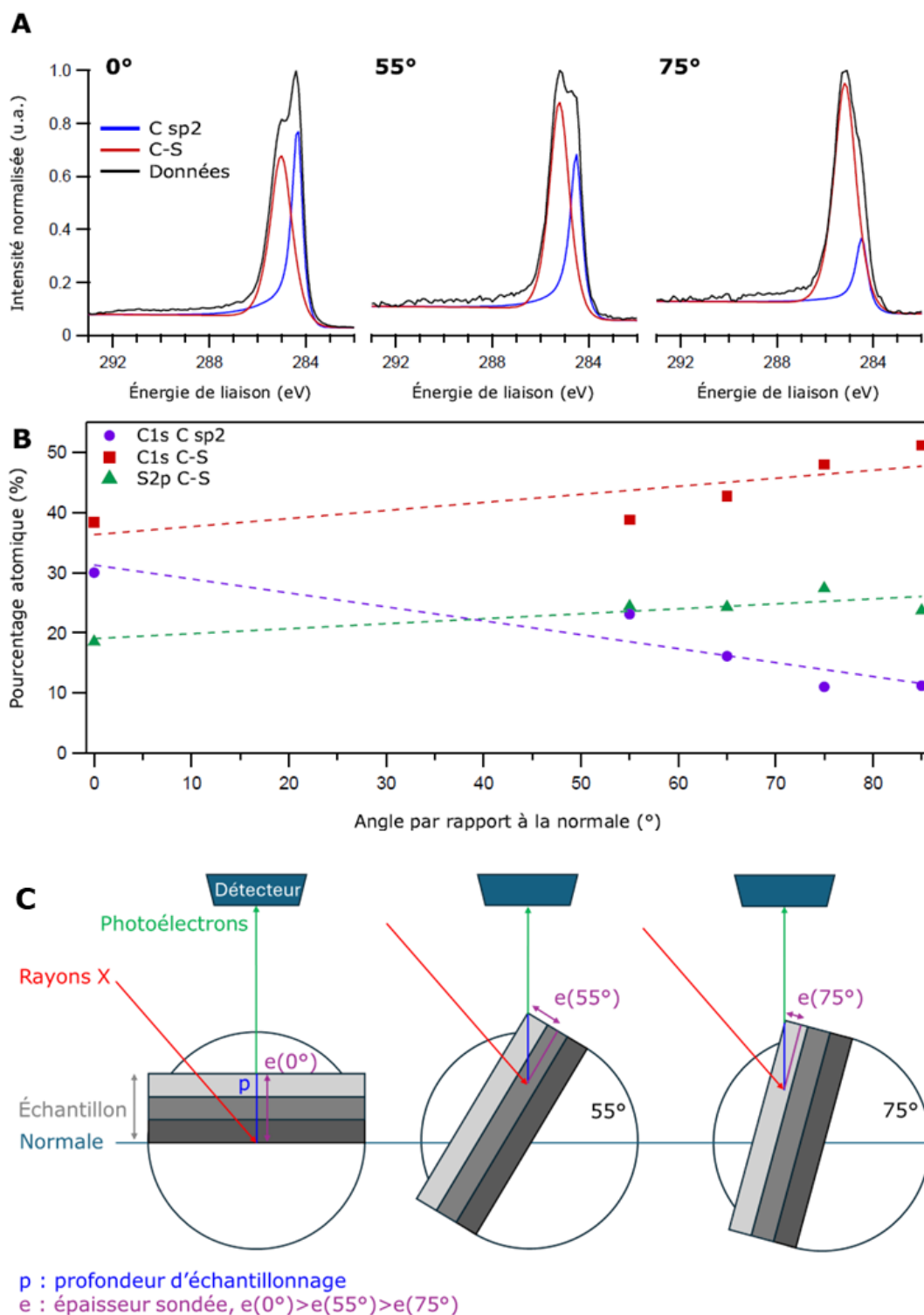
D'un point de vue quantitatif, le maximum de soufre mesuré en XPS après le traitement au soufre est de 24 %at en S, soit 45 %wt de S. Cette valeur est impressionnante par rapport aux valeurs communément vues en fonctionnalisation du graphène. Il est important de noter que le pic à 164.00 eV associé aux liaisons S-S est aussi présent et indiscernable du pic relié aux groupes S-C, qui ont une énergie de liaison similaire. Ces dernières peuvent être dues à des nanoparticules de soufre qui ont survécu au transport CVT. La quantité de soufre associée au graphène peut être donc revue à la baisse.

Le rapport C/S est égal à 1.84 (Figure 4.13), ce qui indique deux atomes de carbone pour un atome de soufre. Cette valeur est cohérente avec un modèle de pont épisulfure ou à un pont sulfure situé entre deux feuillets. Il est également compatible avec un modèle de type hétérocycle (thiophène pour un pentagone, thiane/thiopyrane pour un hexagone), où un soufre remplacerait un carbone dans un polygone du feuillet. Toutefois, ce dernier modèle est moins cohérent vis-à-vis du modèle épisulfure, car il faudrait briser les liaisons C=C du graphène afin d'y insérer un soufre. Ces résultats semblent indiquer une adéquation avec les premiers résultats de spectroscopies Raman. La présence de liaisons covalentes entre le carbone et le soufre semble possible après le traitement au soufre en phase gazeuse.

Concernant les liaisons C-O et O-C=O, celles-ci sont déjà présentes sur le bloc d'HOPG avant traitement et restent présentes après le traitement. Leurs pourcentages avant et après traitement restent stables et inférieurs à 3 %at (Voir tables A4.2 et A4.3 en annexe). Il s'agit d'impureté et ce pourcentage est dans les normes de qualité d'HOPG de la plus haute qualité (ZYA) [144].

4.2.2 Analyse angulaire

La technique de caractérisation d’XPS est une technique de surface. Dans des conditions normales d’utilisation (détecteur à la normale de la surface), le signal provient de la matrice de carbone jusqu’à 9 nm de profondeur, ce qui équivaut à 27 couches de graphène. Il est important de connaître si l’ajout de soufre est homogène ou non au sein du bloc d’HOPG. Des mesures angulaires en XPS ont été réalisées pour réduire cette profondeur de sonde avec des angles plus grands que l’angle de collection et sonder jusqu’à 1 nm d’épaisseur soit environ 3 couches à un angle de 85 degrés. Ces profondeurs sondées diminuent par un facteur de $\cos\theta$, où θ est l’angle de collection (voir Table 3.1 dans la section 3.4.3 et la Figure 4.14.C). Sur la Figure 4.14.A, une évolution la zone C1s est visible: plus l’angle augmente par rapport à la normale, ce qui correspond à se rapprocher de la surface, le caractère sp^2 diminue et le caractère sp^3 augmente jusqu’à devenir majoritaire. Le pourcentage en soufre, quant à lui, passe de 21 à 31 %at. Ce phénomène indique une localisation du composé soufré sur les premières couches des flocons de graphènes MLG. Cette mesure montre également un début d’une insertion de liaisons S-C et S-S dans les couches plus profondes.



4.3 Techniques de caractérisation secondaires appliquées aux FLG et MLG

Afin de compléter la caractérisation du produit de ce traitement au soufre et confirmer la présence d'une réaction aboutissant à des liaisons covalentes entre le graphène et le soufre, la spectroscopie de photoémission UV (UPS), la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie infrarouge (IR), l'analyse thermogravimétrique (ATG) couplé à la spectrométrie de masse (MS) et la diffraction à rayon X à angle rasant (GIDRX) sont utilisés.

4.3.1 Spectroscopie de photoémission UV sur HOPG

L'UPS permet d'obtenir des informations sur les propriétés électroniques des multi-feuillets de graphène traités par le soufre. Il est possible d'analyser la structure électronique des couches de valence, d'étudier les états des électrons impliqués dans les liaisons chimiques et d'observer la présence de nouveaux états électroniques ainsi que de mesurer du travail de sortie du matériau.

La Figure 4.15 montre le spectre UPS avant et après le traitement. Quatre composants dont trois pics à 16.0, 13.6 et 3.0 eV et une bosse centrée à 9 eV sont observés avant traitement. Après exposition, le pic à 16.0 eV est décalé de 0.6 eV et le pic à 13.6 eV disparaît. Il y a une apparition de quatre contributions à 8.3, 6.2, 3.4 et 2.3 eV dans la zone de la bosse à 9.0 eV et du pic 3.0 eV.

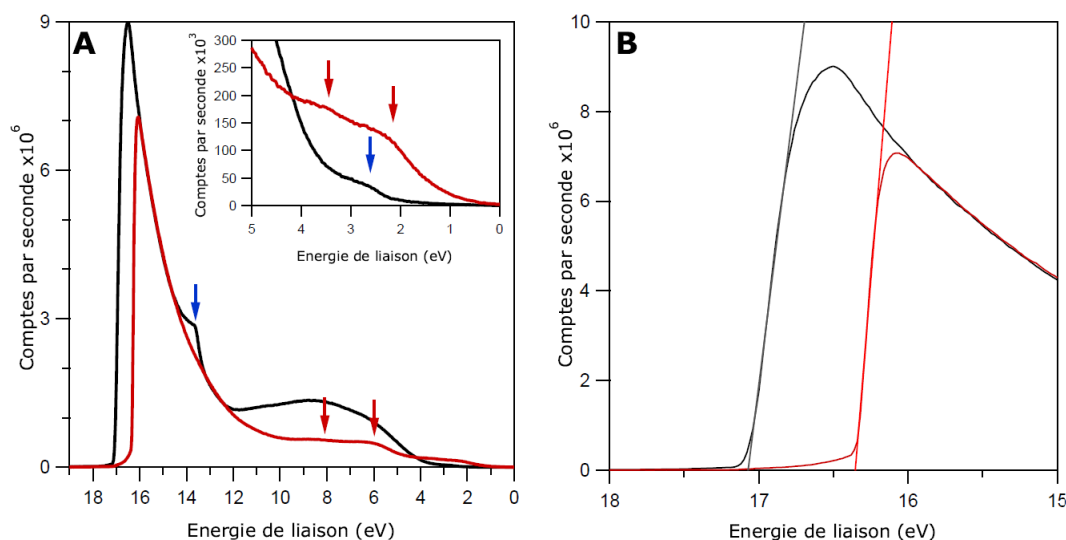


Figure 4.15: Étude UPS sur HOPG avant et après traitement au soufre. En A, les spectres UPS globaux avant (trait noir) et après (trait rouge) traitement au soufre accompagnés par un zoom sur la région en 0 et 5 eV. Les flèches indiquent les contributions de l'HOPG avant et après traitement (bleu et rouge) En B, la détermination du travail de sortie.

Les pics à 13.6 eV, 9.0 eV et 3.0 eV avant traitement représentent respectivement les électrons π , les électrons σ et la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du HOPG pur [144, 145]. Après traitement, l'épaule à 13.6 eV et le pic à 3 eV, représentatifs du caractère sp^2 du graphite ne sont plus visibles. Ceci montre que les premières couches sont chimiquement différentes du reste du bloc de graphite [66, 144] et peuvent indiquer l'apparition de carbones sp^3 liés au soufre. Dans les régions de plus faibles énergies, en dessous de 12.0 eV, les quatre contributions à 2.3 eV, 3.4 eV, 6.2 eV, et 8.3 eV (indiquées par les flèches rouges) indiquent la présence de nouveaux états électroniques. Ces états sont donc liés au traitement et pourraient être représentatifs de liaisons C-S. Ce résultat représente une preuve indirecte de la fonctionnalisation covalente entre le carbone et le soufre.

Enfin le pic à 16 eV est en réalité l'énergie de coupure des électrons secondaires, ou *cutoff (SECO)*, [65]. Il est possible de déterminer une variation du travail de sortie de $\Delta\phi = +0.6$ eV avant et après traitement, comme indiqué sur la Figure 4.15.B. Un tel changement de ϕ représente un dopage de type p [70, 146], et donc une preuve additionnelle de modification de surface. Cette dernière mesure est cohérente avec l'évidence de dopage avec les mesures Raman de la section 4.1.2 de ce chapitre.

4.3.2 La microscopie à force atomique AFM sur FLG et MLG

L'AFM permet d'imager la topographie, quantifier la rugosité en fournissant des images de la surface du matériau à l'échelle nanométrique. Elle peut aussi de déterminer l'épaisseur locale des échantillons de FLG et MLG.

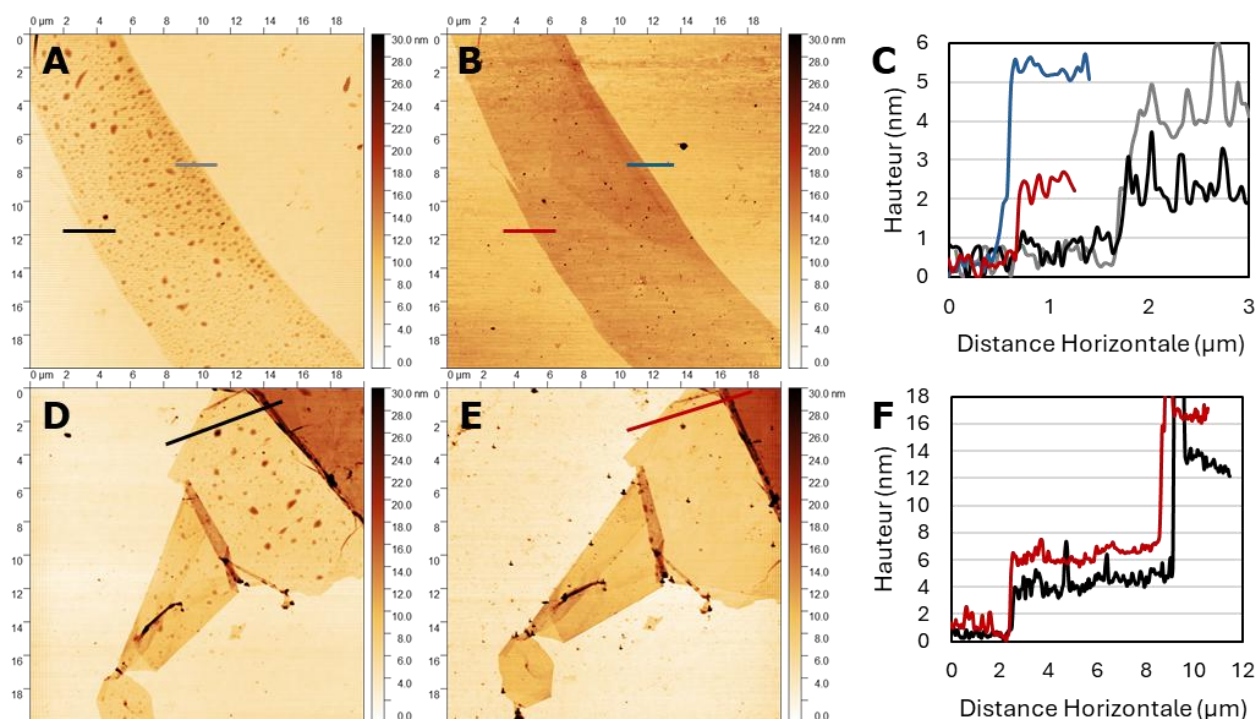


Figure 4.16: Images AFM et profils de hauteur des flocons d'HOPG avant et après traitement au soufre. Images de flocons avant traitement (A-D), images de flocons après traitement (B-E), profils de hauteur (C-F) avant (noir et gris) et après (couleur) traitement.

Pour rappel l'estimation épaisseur-nombre de couche est faite par la formule suivante :

$$\text{Nombre de couches} = \frac{\text{Epaisseur (nm)}}{\text{Distance interfeuillets du graphite (nm)}} = \frac{\text{Epaisseur (nm)}}{0.334 \text{ (nm)}}$$

Ici, la Figure 4.16.C et F montre les profils de hauteur. Il y a des variations de hauteur suivant l'épaisseur initial du flocon. Celles-ci sont presque nulles pour les échantillons les plus fins (C), 1-2 nm pour 4 nm et plus (C et F) et de 7 nm pour le plus haut plateau à 40 nm d'épaisseur (voir en Annexes A, Figure A4.13). Cette faible hausse a été vue sur tous les échantillons. Cette variation d'environ 17 % peut être expliquée par l'introduction de groupes fonctionnels soufrés de part et

d'autres du feuillet. La présence de couronnes S_8 intercalées entre les couches est également possible car la distance inter-feuillet peut augmenter de plusieurs Å dans certains cas d'intercalation [147]. Les deux phénomènes entraînent l'augmentation de la distance inter-feuillets des FLG et MLG.

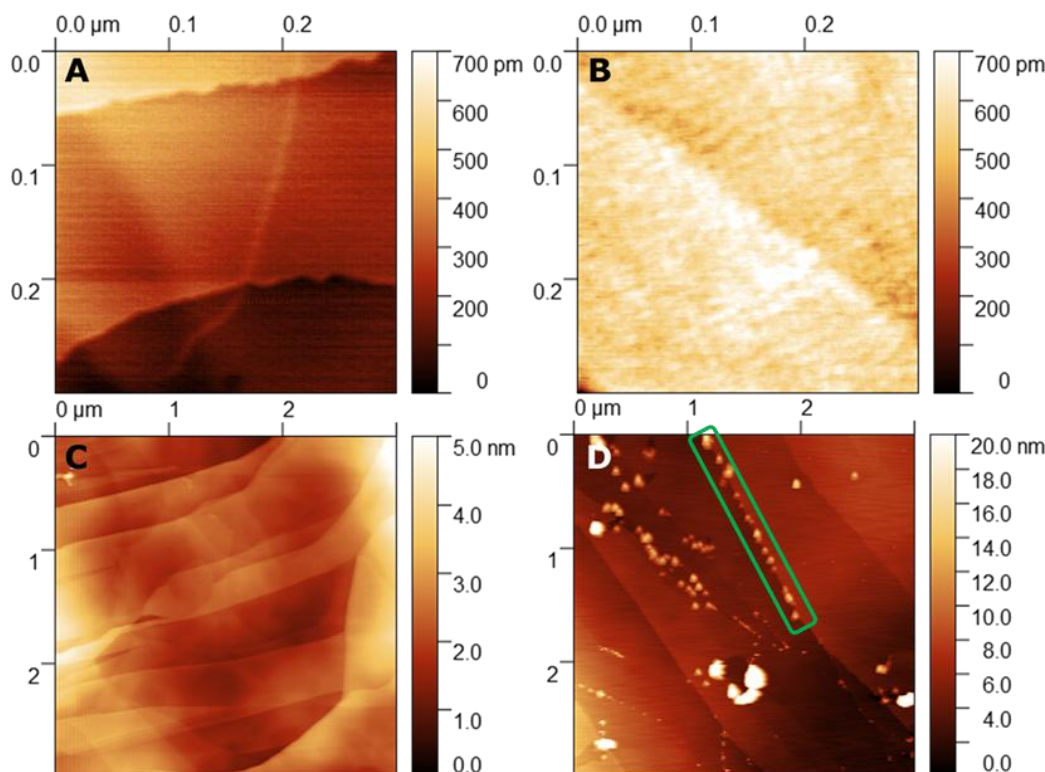


Figure 4.17: Mesures AFM mettant en évidence un changement de rugosité. En **A** et **B**, les images AFM d'HOPG de dimension 300x300 nm servant à mesurer la rugosité des échantillons non traité et traité au soufre. En **C** et **D**, les images AFM d'HOPG de 3x3 µm pour des mesures standards non traité et traité au soufre.

L'aspect général des images AFM montre quelques nanoparticules de soufre aux bords des flocons. À première vue, il n'y a pas de déposition de polymères.

En dehors des mesures de profils de hauteur pour déterminer le nombre de couches de graphène, la microscopie à force atomique permet de discerner les variations de rugosité ainsi que de détecter l'éventuelle présence de nanoparticules de soufre. Sur la Figure 4.17.A-B, la rugosité passe de 0.27 à 0.58 Å RMS après le traitement en phase gazeuse de flocons d'HOPG par le soufre. Cette variation pourrait être expliquée par la perte de planéité des feuillets occasionnée par l'ajout de groupements fonctionnels soufrés sur le graphène.

Il est aussi possible de voir que des nanoparticules de soufre se concentrent aux bords des feuillets (rectangle vert, Figure 4.17.D), ce qui suggère une saturation d'insertion entre ces feuillets dans les conditions actuelles de pression et de températures. La littérature concernant l'intercalation d'éléments au sein du graphite parle d'un seuil de pression, en dessous duquel il n'est pas possible d'insérer tous les feuillets [148]. Les conditions ici utilisées ne sont pas suffisantes pour parvenir à ce phénomène. Afin de pouvoir accéder à des conditions de pression supérieures, il faudrait modifier les chambres de réaction, car une pression externe supérieure à celle de la pression atmosphérique entraîne une explosion de l'ampoule lors du scellement.

4.3.3 Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse ATG-MS

L'ATG permet de déterminer la stabilité thermique du produit du traitement et la quantité de soufre. En la couplant à la MS, il est possible d'identifier les espèces libérées lors de la décomposition et de déterminer la nature du soufre lié au graphène.

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur de la poudre de nanoplaquettes de graphène de *Raymor industry* ayant subi le même traitement que les blocs d'HOPG pendant 7 jours. Sur la Figure 4.18, l'analyse thermogravimétrique des nanoplaquettes avant et après traitement montre trois pertes de masse autour de 300, 700 et 935 °C. L'échantillon traité au soufre donne des fragments principaux de masse $m/z = 64$ et 44.

La première perte à 300°C est en accord avec une perte de soufre élémentaire [149]. Ce dépôt ne semble pas avoir pas réagi sur le graphène (environ 1%). Le fragment $m/z=64$ apparaissant à 324 °C peut représenter des fragments de S_2 et de SO_2 . En effet, lors la sublimation de S_8 , un soufre se recombine avec un autre soufre produisant une molécule de $S_2(g)$ ou avec le dioxygène résiduel dans la chambre pour former une molécule de $SO_2(g)$. Les conditions de température-pression utilisées lors de la mesure rendent possible ces processus [150]. Puis le graphène traité reste stable jusqu'à environ 700°C (valeur observée avec le modèle épisulfure théorique [132]). À partir de cette température, il y a une perte de liaisons C-S représentées par l'apparition de fragments $m/z=44$ [151] à 871 °C. Une nouvelle observation de fragments $m/z=64$ à 836 °C indique la désorption de $S_2(g)$ ou $SO_2(g)$. Dans cette gamme de température (après 1100 K soit 827 °C) la molécule de $S_2(g)$

est dominante vis-à-vis des autres allotropes du soufre [152]. Sur la Figure 4.18.B-C, il y a l'apparition pour l'échantillon non traité de fragments $m/z=44$ et 64 aux alentours des mêmes températures mais de relative moindre intensité. Ces fragments peuvent être expliqués par la combustion du graphène en $\text{CO}_2(\text{g})$ et de possible morceaux de graphène (comme le pentatriène). Enfin, un dernier pic apparaît à 997 °C avec un fragment à $m/z = 44$ des échantillons avant et après traitement. Cette désorption représente la combustion finale et totale du graphène en $\text{CO}_2(\text{g})$.

D'autre part, aucun fragment représentatif de thiophènes (58 et 84 m/z des fragments de $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}$ et $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) n'a été détecté. Cette absence exclut leurs possibles formations et aucun dépôt de contaminations de ce type dans le cas d'une réaction avec des nanoplaquettes de graphène.

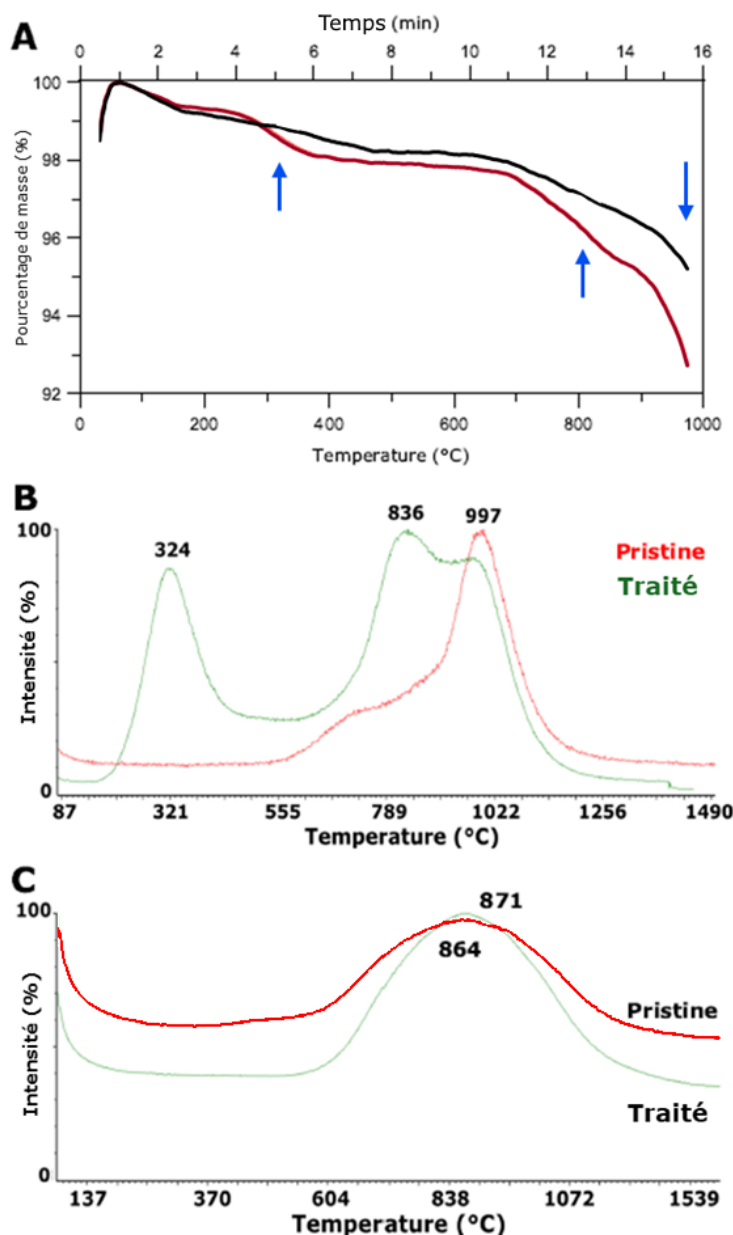


Figure 4.18 : Spectres TGA-MS de nanoplaquettes avant et après traitement au soufre. En **A**, l'évolution de la masse de l'échantillon avant (noir) et après (rouge) traitement en fonction de la température et du temps. En **B**, l'évolution de la présence de fragment $m/z=64$ en fonction de la température. En **C**, l'évolution de la présence de fragment $m/z=44$ en fonction de la température.

Pour conclure, cette étude thermogravimétrique montre que les nanoplaquettes traitées au soufre subissent une première perte de 1 %wt de soufre à 300 °C, puis elles restent stables jusqu'à plus de 700 °C pour ensuite perdre environ 2 %wt de la masse sous forme de groupes fonctionnels soufrés. Cette valeur est inférieure aux 5 %wt fixés dans les objectifs, mais peut être expliquée par le fait que le traitement se déroule seulement en surface des nanoplaquettes. Étant sous forme de poudre,

elles s'agglomèrent et ne donnent pas accès à la totalité de son volume aux radicaux de soufre dans l'ampoule. L'utilisation de l'ATG-MS pour l'étude de la fonctionnalisation du graphène par le soufre reste complexe du fait que les m/z de 44 et 64 peuvent représenter plusieurs fragments respectivement CS, CO₂ et S-S, SO₂, rendant difficile l'attribution de groupements soufrés précis.

4.3.4 Spectroscopie infrarouge

À l'instar de la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge permet d'identifier des groupes fonctionnels soufrés présents ou non après le traitement sur les composés graphène. En spectroscopie infrarouge, le graphène n'est pas actif et donc non visible en infrarouge de par sa symétrie contrairement au graphite qui possède deux pics. Donc si il y a une fonctionnalisation, il y a une modification de la symétrie et théoriquement l'apparition de nouveaux pics. Sur la Figure 4.19.A, les deux pics du graphite sont visibles avant et après traitement à 870 et 1590 cm⁻¹, ces pics représentent respectivement les modes de vibrations parallèle A_{2u} et perpendiculaire E_{1u} au plan basal du graphite [153]. En B, il est possible de voir que ces pics diminuent relativement en intensité, ce qui peut être expliqué par une perte du caractère graphitique. En C, dans la zone entre 630 et 870 cm⁻¹, il n'y a pas de changement assez net vis-à-vis du bruit du signal entre les spectres avant et après traitement de 3 ou 6 jours. Cela peut paraître surprenant car les modes comportant un atome de carbone et de soufre sont communément observées en littérature dans cette zone, par exemple les modes représentatifs de: C-S à 735-590 cm⁻¹, 772-622 cm⁻¹ pour les R-S-C≡N, 745-650 cm⁻¹ pour les thioacétals R-CH(-SR')₂, R-S-R des sulfures à 800-600 cm⁻¹ [154]. En D, dans la zone entre les deux pics du graphite, il y a un creux distinctif entre 1020 et 1290 cm⁻¹, ce creux peut être expliquer par un artefact de l'instrument. À nouveau, d'éventuels pics représentatifs de liaisons entre le carbone et le soufre sont absents, en effet cette région est connue pour des vibrations de liaisons thiones C=S [155]. La dernière zone étudiée en E montre un pic présent après réaction autour de 2340-2350 cm⁻¹, malheureusement seul la vibration de O=C=O de CO₂ non purgé est connue dans cette même plage et non une liaison carbone-soufre. Enfin il est possible d'observer des agrégats de pics entre 2800 et 3000 cm⁻¹ avant et après réaction (entourés en bleu sur la Figure), représentatifs d'étirements de liaisons C-H propres aux résidus d'alcane [154]. Cette zone est aussi marquée par l'absence d'éventuels pics entre 2600 et 2550 cm⁻¹ propres aux groupements thiol S-H.

Ces mesures infrarouges sont donc non concluantes vis-à-vis de la fonctionnalisation covalente entre le graphène et le soufre. Néanmoins, il est important de noter que les pics représentatifs des groupes fonctionnels avec un soufre tels que C-S, C=S et -SH sont reconnus pour leur faible intensité en spectroscopie infrarouge [156]. Il resterait complexe l'identification des pics même dans un scénario de graphite complètement fonctionnalisé. De plus, si ce phénomène est couplé à l'hypothèse d'une faible quantité de produit uniquement en surface du bloc d'HOPG, l'utilisation de la spectroscopie infrarouge restera difficile.

Enfin les modes de vibrations des liaisons S-S du soufre élémentaire ne sont pas visibles entre 500 et 540 cm^{-1} [157] du fait de la fenêtre de détection de l'appareil utilisé.

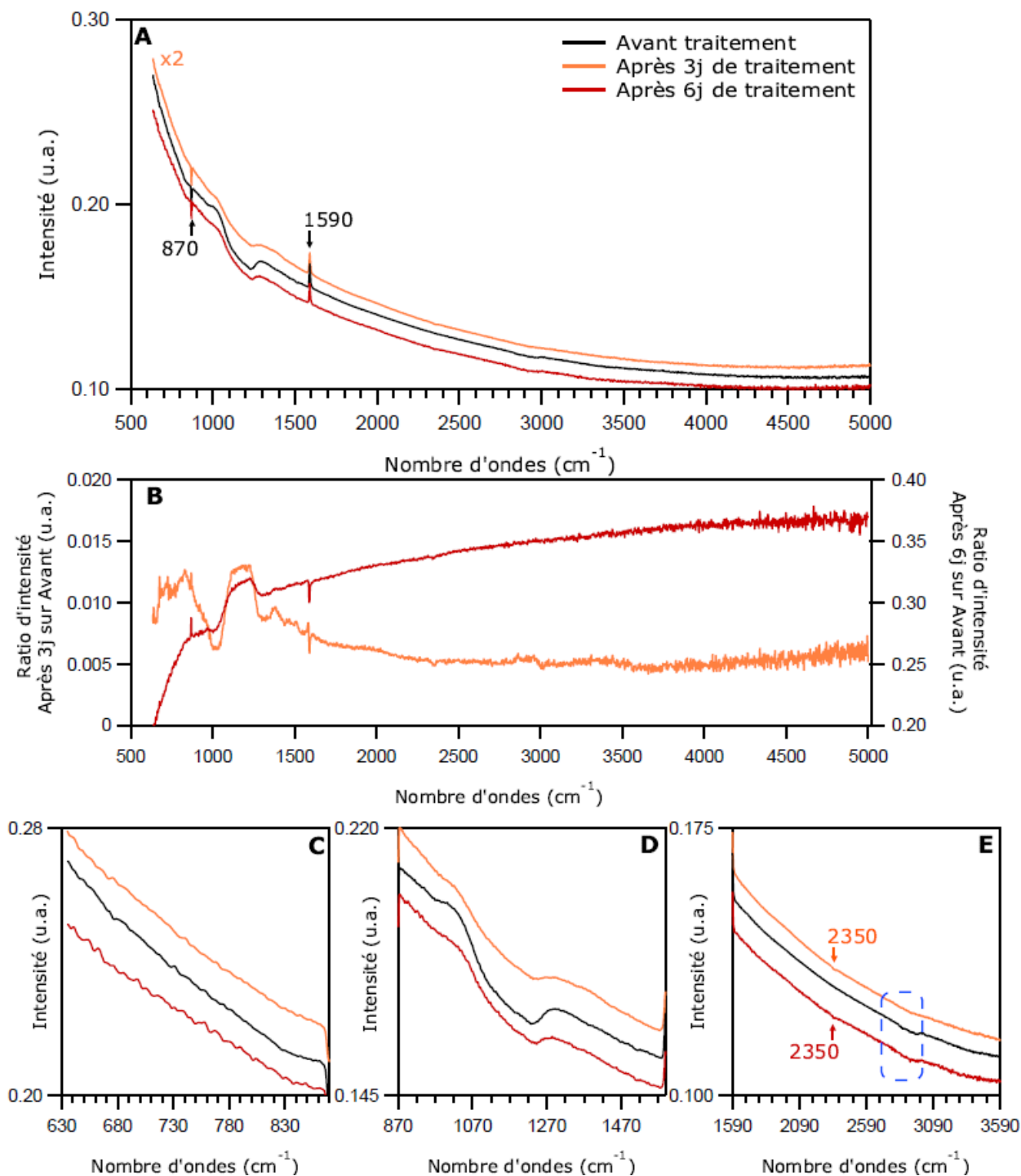


Figure 4.19: Mesures infrarouge avant et après traitement du HOPG brut. En **A**, les spectres globaux avant et après traitement au soufre. En **B**, les ratios d'intensité après/avant traitement. En **C**, le zoom sur la région entre 630 et 870 cm⁻¹. En **D**, le zoom sur la région entre 870 et 1590 cm⁻¹. En **E**, le zoom sur la région entre 1590 et 3590 cm⁻¹. En noir, spectre infrarouge de l'HOPG avant traitement, en orange et rouge après un traitement de 3 et 6 jours.

4.3.5 Diffraction à rayons X classique et à angle rasant

La diffraction de rayon X à angle rasant, *grazing incidence diffraction*, GIDRX, a été utilisée pour déterminer une structure de la première couche et la présence de groupements fonctionnels en surface d'un bloc d'HOPG traité.

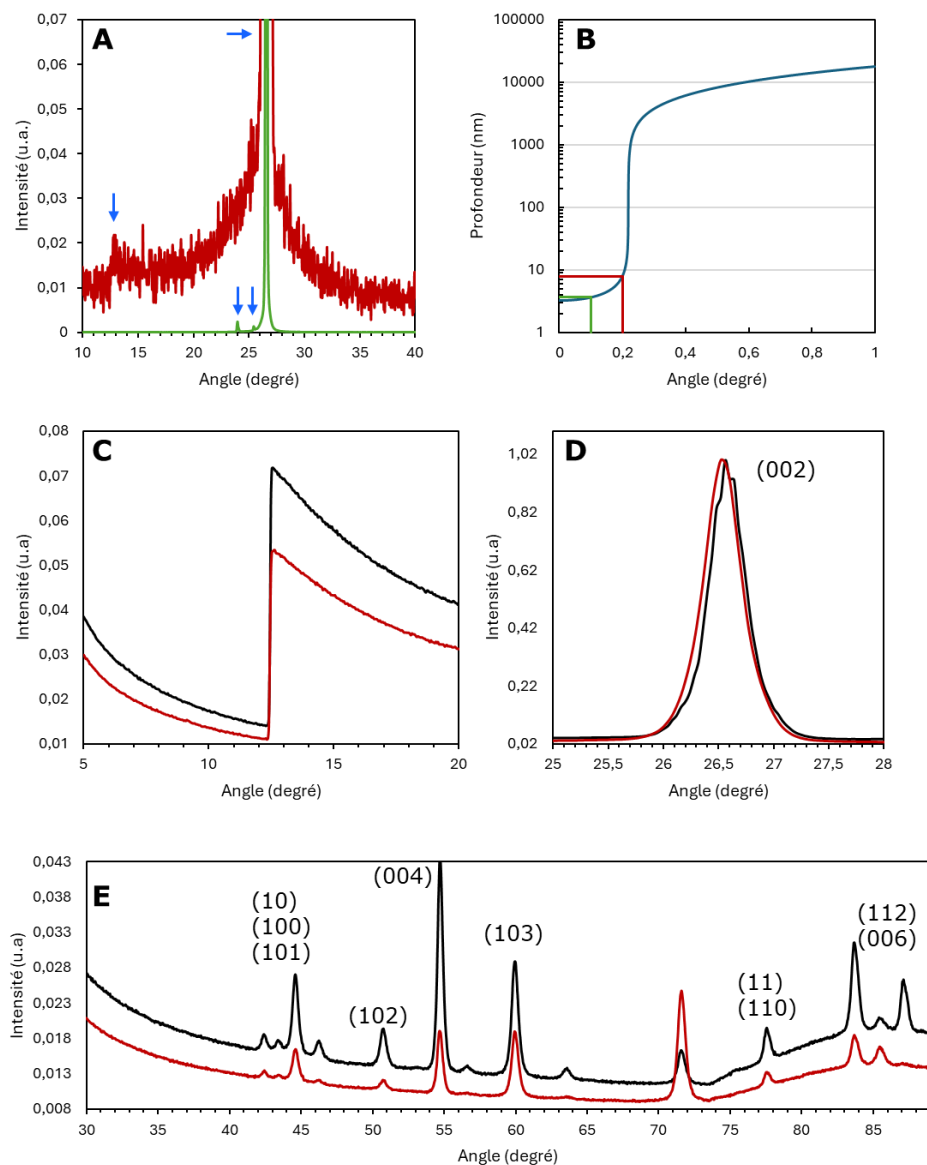


Figure 4.20: Étude de diffraction classique et à angle rasant sur des échantillons HOPG avant et après traitement. En **A**, la comparaison entre mesures XRD (vert) et GIDRX (rouge) à 0,2 ° de l'HOPG traité au soufre. En **B**, la distance de pénétration des rayons X dans du carbone en fonction de l'angle d'incidence. En **C-D-E**, la comparaison des diffractogrammes GIDRX à 0,1 ° de longue durée de l'HOPG non traité (noir) et traité (rouge) dans différentes régions : près de l'artéfact à 13 °, près du pic majeur à 26,5 ° et de 30 ° à 90 °.

La diffraction de la Figure 4.20.A montre un pic majeur et deux pics de faible intensité sont visibles sur l'échantillon traité respectivement à 26.5° , 23.9° et 25.4° (flèches bleues). Les deux premiers pics représentent la raie de diffraction (002) du cristal de graphite [158]. En trait rouge, une première mesure à un angle rasant de 0.2° , soit 8 nm de profondeur (24 couches) sondée, montre un diffractogramme de l'HOPG traité. Le pic majeur et les pics à 23.9° et 25.4° sont quant à eux masqués par le bruit, une conséquence de la faible intensité du signal. Cependant, un pic aux alentours de 13° semble apparaître, cette position est proche de celle aperçue dans les diffractions d'oxyde de graphène (GO). Cette valeur indique une augmentation de l'espacement entre les feuillets dues à la présence de groupes fonctionnels avec de l'oxygène [159]. Ce pic pourrait donc, par extrapolation, correspondre à des groupements soufrés.

Pour parfaire cette étude de diffraction, des mesures à un angle rasant de 0.1° , soit 3.6 nm de profondeur (11 couches) sondée (Figure 4.20.B), ont été effectuées avant et après traitement. Sur la Figure 4.20.C, la géométrie anormale du pic à 13° et sa présence aussi avant traitement montre qu'en vérité ce pic est un artefact de l'instrument et non un nouveau pic au même angle. Néanmoins, il est possible de voir quelques différences sur les Figures 4.20.D et E. Le pic majeur est décalé vers la gauche, ce qui peut indiquer une modification de l'espacement entre les plans du cristal de graphite [160]. L'origine des changements aléatoires d'intensités des pics indexés (004)(103) [158] et du nouveau pic à 72° reste non élucidée.

4.4 Conclusion

Les études de ce chapitre ont permis d'acquérir de nombreuses connaissances concernant le traitement au soufre en phase gazeuse sur des composés de graphène. L'étude approfondie en spectroscopie Raman sur des couches de graphène a permis d'identifier des liaisons carbone-soufre. Ces mêmes liaisons sont aussi vues en XPS dans les régions C1s et S2p. La limitation du traitement aux premières couches de la surface des FLG et MLG a été démontrée par une étude quantitative Raman ainsi que des mesures angulaires XPS. Ces dernières ont aussi montrées un taux de 45 wt% S observé en surface, un taux prometteur pour un éventuel développement de cathode de batterie Li-S. Les techniques complémentaires ont permis de voir de nouvelles pistes et techniques moins utilisées pour les études sur le graphène (UPS, ATG-MS, IR et GIDRX). Ces méthodes ont montré leurs limites du fait de la faible réponse en intensité ou l'ambiguïté de ces mesures.

Néanmoins, ces méthodes développées sur les FLG, les MLG et même les macrostructures (bloc d'HOPG) pourront aussi permettre d'étudier d'autres traitements et réactions sur des composés graphènes dans le futur. Elles permettront de mieux connaître l'impact de l'épaisseur de l'échantillon, la possibilité de mise à l'échelle, le tout sans les risques de contamination par transfert en phase aqueuse.

Dans ce projet, l'étude de ce chapitre ne peut confirmer que le traitement utilisé soit une réaction covalente entre le soufre et le graphène. Le traitement au soufre sur une monocouche de graphène a été nécessaire pour établir plus clairement une conclusion sur la nature du traitement au soufre, le sujet du prochain chapitre.

CHAPITRE 5 SULFURATION DE MONOCOUCHE DE GRAPHÈNE PUR EN PHASE GAZEUSE

L'étude du traitement sur des FLG, des MLG et même des blocs d'HOPG en spectroscopie Raman et en XPS a permis de localiser et de vérifier l'homogénéité du traitement par le soufre en phase gazeuse sur les premières couches de graphène. Cette partie aborde l'étude du traitement une seule couche de graphène. L'objectif est de déterminer si la réaction mène bien à un nouveau composé : l'épisulfure de graphène, GS. L'exposition au soufre des monocouches de graphène synthétisées par CVD est étudiée et analysée dans ce chapitre via spectroscopie Raman et XPS.

5.1 Traitement en phase gazeuse sur monocouches de graphène sur substrats de Si/SiO₂

5.1.1 Spectroscopie Raman sur monocouches de graphène

La Figure 5.1 montre les pics représentatifs d'une monocouche de graphène avant traitement. Il est possible de voir la bande G du graphène à 1589 cm⁻¹, une bande 2D en un seul pic, à 2689 cm⁻¹ mais aussi une légère bande D à 1350 cm⁻¹. Le ratio entre les intensités G et 2D est $G/2D = 0.5$ montre bien que l'échantillon est une monocouche. Enfin les pics du substrat Si/SiO₂ et D+D'' du graphène sont aussi visibles à 300, 520, 1000 et 2450 cm⁻¹.

Après réaction, les pics à 400 et 495 cm⁻¹ apparaissent de manière similaire aux multicouches de graphène traitées. Avec l'hypothèse que des fonctions episulfures soient formées, une attribution d'une liaison C-S pour le pic à 400 cm⁻¹ reste possible pour une monocouche de graphène. L'attribution du pic à 495 cm⁻¹ en tant que courtes liaisons S-S entre les feuillets comme dans le chapitre précédent n'est plus envisageable dans ce cas, sinon les courtes chaînes de S-S demanderaient des contraintes intra-couches comme celles des alcènes encombrés avec un pont multi-soufré formé en surface. Dans la zone aux alentours de la bande G entre 1120 et 1720 cm⁻¹, les pics à 1260 et 1450 cm⁻¹ ont de hautes intensités. De plus, des épaulements sont visibles à 1350 et 1543 cm⁻¹, ce qui est en adéquation avec la déconvolution de la Figure 4.3 (voir Figure A5.1 en Annexes B). Concernant la zone après la bande 2D, l'harmonique du pic majeur est lui aussi bien

visible à 2900 cm^{-1} . Il est clair que ces signaux sont encore plus proéminents que pour les multicouches traitées de graphène. Cela montre qu'il n'y a plus la contribution des couches en profondeur non traitées et le spectre est donc une monocouche traitée.

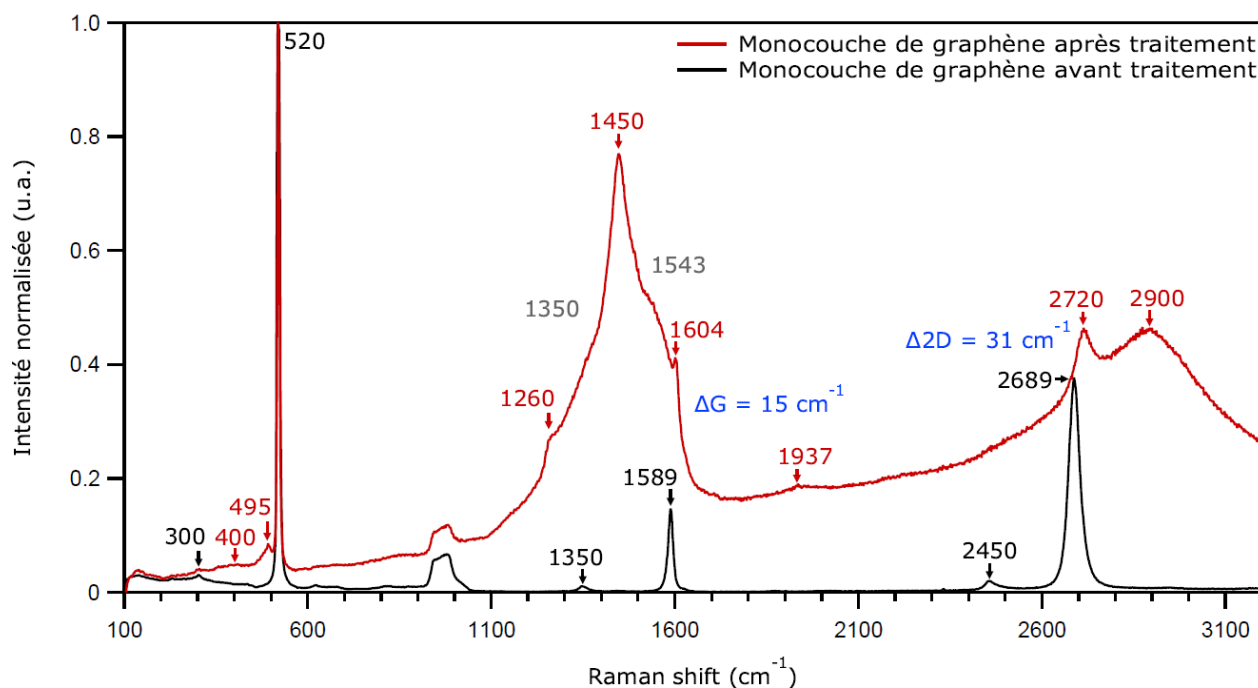


Figure 5.1: Spectres Raman de monocouches de graphène avant et après traitement au soufre en phase gazeuse. En trait noir avant traitement et en trait rouge après traitement. Les spectres sont normalisés sur l'intensité du pic du Si à 520 cm^{-1} .

Pour éclaircir les dernières incertitudes dans l'attribution des pics Raman, une étude théorique via DFT a été entreprise par mon collègue Elie Haddad. Plusieurs types de structures ont été évalués et les structures d'épisulfure de graphène GS comprenant un pont soufré au-dessus d'une liaison carbone, un analogue d'un pont époxyde, sont théoriquement les plus stables. Les structures sont représentées sur la Figure 5.2.B et D. Leurs modes de vibrations théoriques ont aussi été calculés (voir Tableaux A5.2 et A5.3 en Annexes) puis comparés aux pics expérimentaux. Leurs valeurs sont très proches en position mais aussi en intensité relative (voir Tableau 5.1 et Figure 5.2.A et C). Les pics à 495 , 1260 et 1450 cm^{-1} peuvent être attribués respectivement aux modes de vibrations de déformation du cycle episulfure et aux modes de respiration des hexagones voisins du pont (Figure 5.3).

Tableau 5.1 : Comparaison pics expérimentaux et ceux calculés de premier ordre pour un modèle d'épisulfure de graphène par DFT [132].

Pics expérimentaux (cm ⁻¹)	Pics calculés (cm ⁻¹)	Mode de vibration attribué
495	497	Balancement du soufre
1260	1255	Étirement hors phase C-S-C
1350 (déconvolution)	1329, 1380	Balancement dans le plan C-C, Cisaillement dans le plan C-C
1450	1453	Étirement dans le plan C-C
1543 (déconvolution)	1535	Étirement hors phase C-S-C
1580 + décalage vers le bleu	1590	Étirement dans le plan C-C, mode G

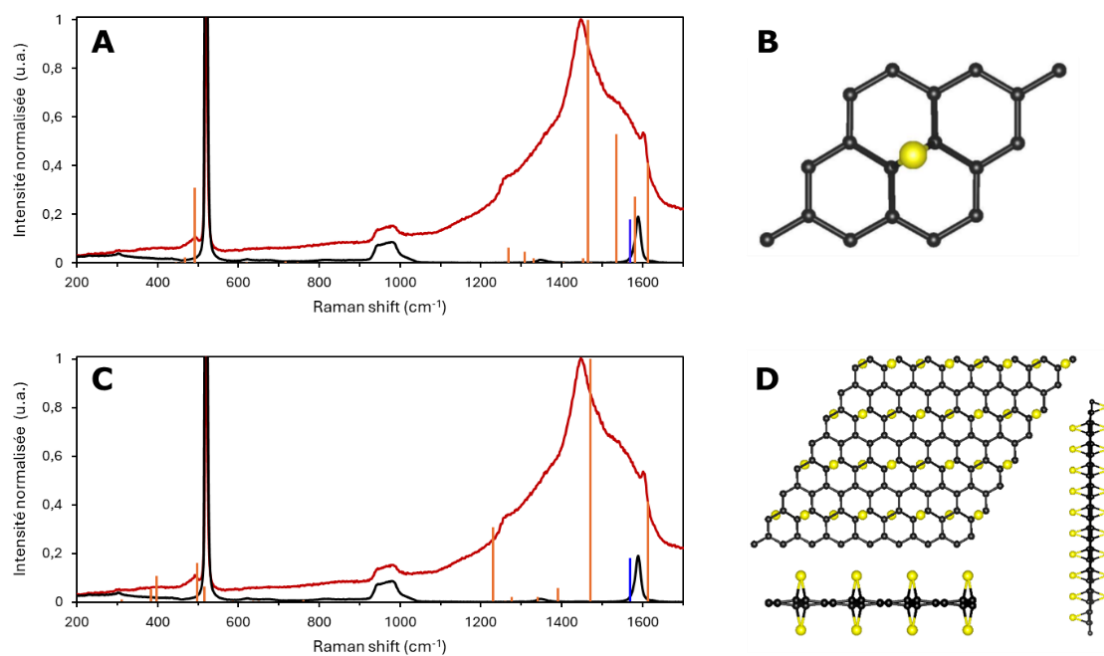


Figure 5.2: Comparaison des spectres expérimentaux et des modes de vibrations théoriques. En A et C, la comparaison des spectres expérimentaux aux modes calculés GS5% et GS20%. En trait noir, le spectre Raman avant traitement, en trait rouge, le spectre après traitement, en ligne verticale orange les modes calculés des épisulfures de graphène, en ligne verticale bleue les modes du graphène pur. En B et D, les modèles d'épisulfure de graphène avec 5 et 20% de soufre, respectivement GS5% et GS20%, avec les atomes de carbone en noir et les atomes de soufre en jaune [132].

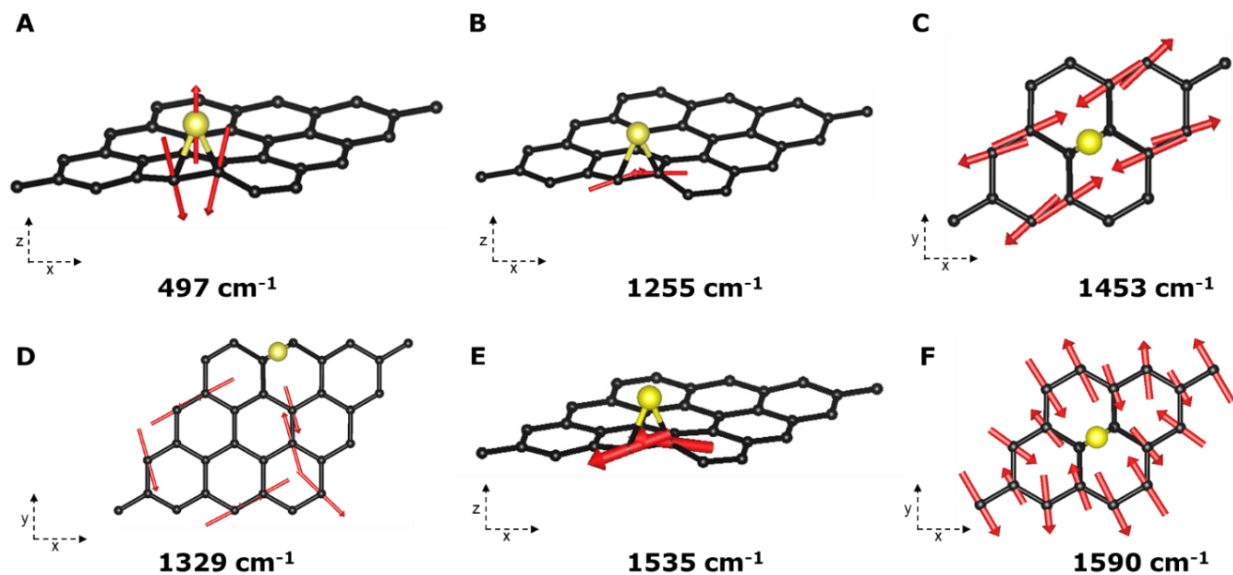


Figure 5.3: Représentations des modes de vibration théoriques d'après les calculs DFT sur le modèle épisulfure. En noir les atomes de carbone, en jaune celui du soufre, les flèches en rouge indiquent les mouvements des modes de vibrations [132].

Ces résultats en étude Raman qualitative, couplés à la théorie, semblent montrer que le traitement au soufre est une fonctionnalisation covalente du graphène avec le soufre produisant un nouveau composé : l'épisulfure de graphène. Les autres phénomènes apparaissant après le traitement au soufre, le dôme centré à 1450 cm^{-1} , la photoluminescence et le décalage vers le bleu des bandes G et 2D, sont visibles dans le cas d'une monocouche. Premièrement, la photoluminescence est toujours présente, le produit du traitement est émetteur. Elle semble moins importante que dans les cas des multicouches de graphène. Le changement d'appareils et le passage à un laser de 514 nm au lieu de 532 nm peuvent en être la raison. Le dôme a augmenté en intensité et arrive même à éclipser en partie la bande G. Une hausse de ce dôme peut être due à l'augmentation en intensité des pics D et 1543 cm^{-1} , ces derniers seraient propres au produit du traitement menant à une perte du caractère sp^2 par fonctionnalisation de la première couche. Enfin concernant les décalages vers le bleu des bandes du graphène, la bande G est décalée à 1604 cm^{-1} encore plus fortement de 15 cm^{-1} par rapport aux multicouches. Il en est de même pour les pics dans la zone de la bande 2D, où cette dernière est décalée de 31 cm^{-1} . Le pic à 2900 cm^{-1} est de plus haute intensité. Ces résultats sont en adéquation avec la tendance proposée précédemment et qu'une seule couche a réagi dans les conditions expérimentales.

Concernant la question posée dans le chapitre précédent concernant la contribution du dopage p et la contrainte sur les décalages des bandes G et 2D après l'exposition au soufre des MLG, ce comportement peut être évalué pour une monocouche de graphène [57, 161, 162]. Dans le cas des monocouches traitées par le soufre, elles semblent être affectées, selon les travaux de Lee *et al.*, majoritairement par une contrainte compressive et minoritairement par un dopage p (Figure 5.4). La majorité des échantillons ont un rapport de compression-dopage p de 74:26 (Tableau A5.6), des variations de compression $\Delta\varepsilon$ de 0.4% et de densité de trous Δp de $1.25 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ sont observables. Quelques points excentrés ont quant à eux un rapport de 43:57 et une Δp de $7.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Avant traitement, le décalage initial vis-à-vis du graphène autoportant peut quant à lui être expliqué par l'application de PMMA pour le transfert en phase aqueuse et le substrat [163]. Le décalage vers le bleu en Raman est donc bien de deux natures : une compression et un dopage p du feuillet.

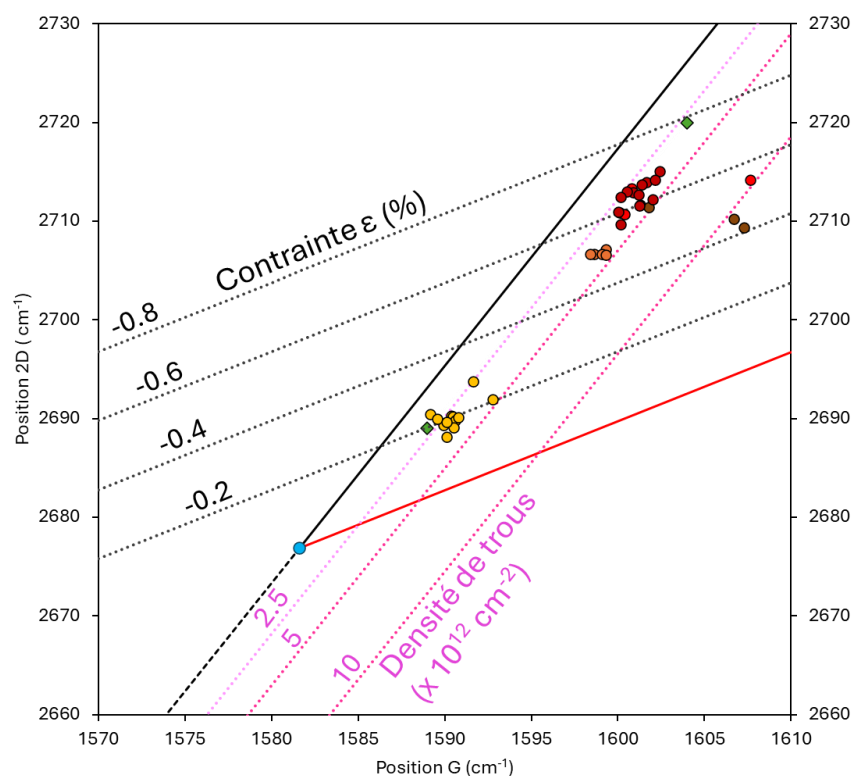


Figure 5.4: Séparation du dopage et des stress/contraintes des monocouches de graphène par corrélation des modes G et 2D. En noir, les contraintes de Lee *et al.*, en trait continu les contraintes de compression, en point carré les contraintes de tension, en trait rouge le dopage de type p . En bleu, les positions d'un graphène autoportant. En trait pointillé, en gris, les lignes de compression, en rose, les densités de trous [57]. En diamant vert, les monocouches de graphène avant et après traitement de la Figure 5.1. En cercle jaune, les monocouches avant traitement, en cercle orange, rouge et brun différentes monocouches après trois jours de traitement.

5.1.2 XPS sur monocouches de graphène

Après les résultats positifs de l'étude en spectroscopie Raman, il est nécessaire d'étudier le comportement de la monocouche de graphène en XPS pour confirmer la nature des liaisons produites par le traitement au soufre afin d'ajouter une preuve supplémentaire à la présence d'épisulfure de graphène.

Sur la Figure 5.5.A-B-C, les monocouches de graphène ont été étudiées par des mesures XPS sur le spectre global puis par des zones plus précises autour des régions des orbitales C1s et S2p. Avant traitement il est possible de voir des pics à 284.3, 285.1, 286.1 et 288.7 dans la zone C1s. Après traitement, les pics précédents restent visibles dans les zones C1s à 284.4, 285.1, 286, 287.5, 288.8, 294.1 eV et de nouveaux apparaissent dans la zone S2p à 161.7, 164.2, 167.6 eV.

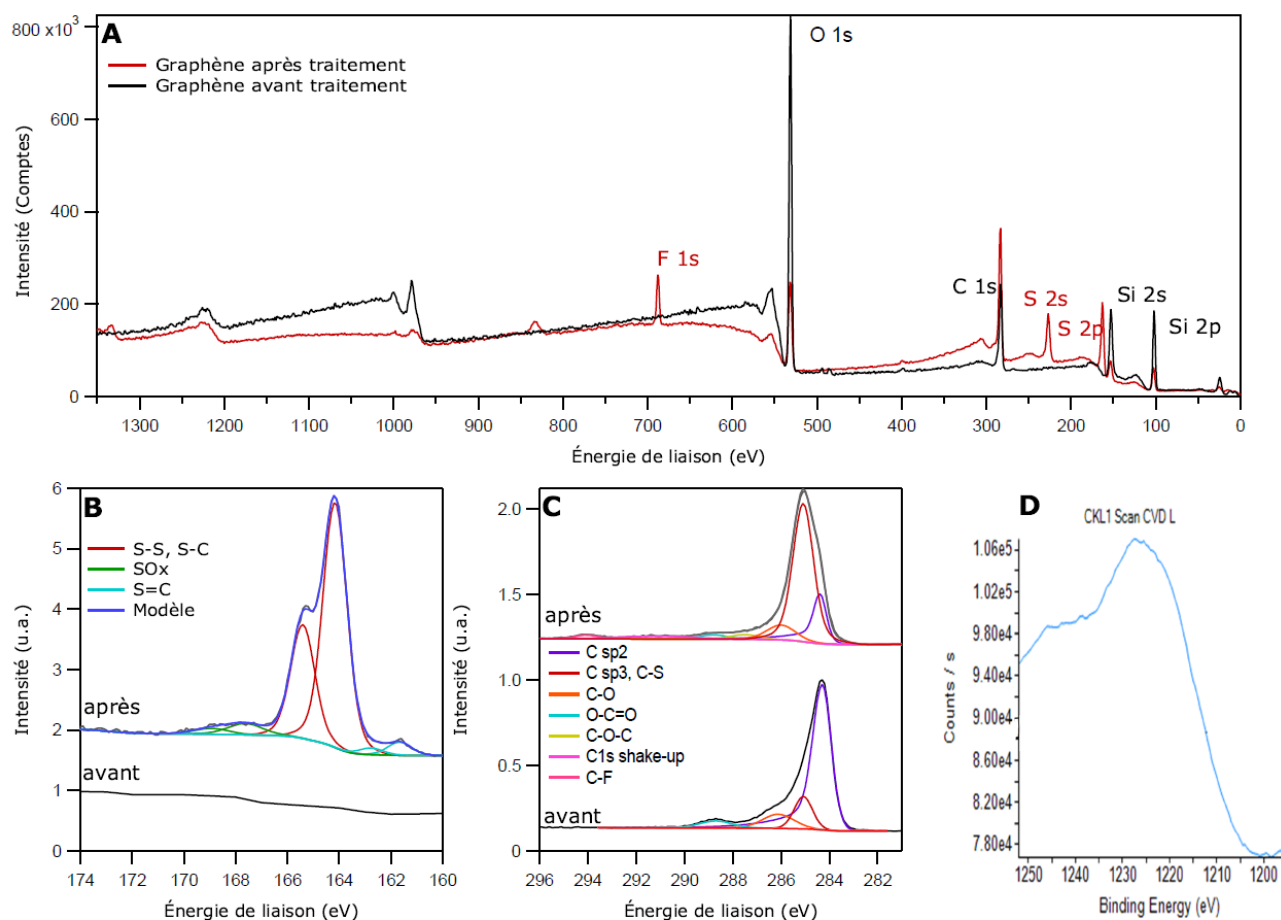


Figure 5.5: Étude XPS sur monocouche de graphène avant et après traitement au soufre en phase gazeuse. En A, les spectres XPS globaux avant et après traitement. En B, la zone S2p avant et après traitement. En C, la zone C1s avant et après traitement. En D, la zone de bande de valence CKLL pour la détermination du Paramètre D par le logiciel Advantage.

D'un point de vue qualitatif, les pics de la région C1s à 284.4 et 285.1 eV représentent respectivement les carbones sp^2 et sp^3 . Avant traitement, le graphène CVD transféré en phase aqueuse peut afficher un faible taux de carbone sp^3 contrairement au HOPG. Le pic à 285.1 eV est dû à des hydrocarbures résiduels, des polymères de transfert comme le PMMA. Après traitement, il est possible de voir que le pic C sp^2 devient minoritaire face au pic C sp^3 . La hiérarchie est à nouveau changée comme avec les mesures angulaires à faible profondeur réalisées précédemment dans l'étude XPS du chapitre 4. Les pics à 286.0, 287.5, 288.8 eV représentent respectivement les liaisons C-O, C=O et O-C=O [141], un cas normal pour les monocouches de graphène par CVD qui ont toujours quelques impuretés d'oxygène [164]. Enfin le pic à 294.1 eV peut être attribué à des liaisons C-F provenant d'une contamination de fluor provenant de Fomblin® $CF_3O[-CF(CF_3)CF_2O-]_x(-CF_2O-)_yCF_3$, ce composé est utilisé dans la lubrification des roulements, des engrenages des pompes [165]. Heureusement, ce polymère est facilement identifiable et retirable des contributions dans le spectre du C1s, il ne représente qu'un faible pourcentage atomique. Dans la zone S2p, les pics 161.7, 164.2, 167.6 eV peuvent être à nouveau attribuées aux mêmes liaisons S=C, S-C et C-SO_x-C.

D'un point de vue quantitatif, des pourcentages de 24.1 S %at et 46 S %wt peuvent être déterminés et les valeurs sont en accord avec la tendance vue avec le bloc d'HOPG traité. Le pourcentage est inférieur au 31 %at obtenu avec la mesure angulaire à 1 nm de profondeur mais reste élevé pour un composé carbone soufre.

Enfin des mesures de spectroscopie Auger ont été effectuées (Figure 5.5.D) pour quantifier un taux de carbone sp^3 [63, 64]. Elles montrent un taux d'environ 41 %at, une valeur très inférieure au taux de 77 %at. calculé par un ratio des déconvolutions $Csp^3/(Csp^2+Csp^3)$. Dans ce cas étudié, la différence n'a pas encore pu à ce jour être clairement expliquée.

5.1.3 Mesures électriques sur monocouches de graphène

En plus des mesures Raman et XPS, des mesures d'effet Hall ont été effectuées par Liguó Chen en collaboration avec le laboratoire de Thomas Szkopek de l'Université McGill sur des monocouches de graphène CVD traitées, comme sur la Figure 5.6. Ces mesures permettent d'étudier les propriétés électriques. Brièvement, les échantillons confirment un dopage p avec un voltage Hall positif (Figure 5.6.C) et confirment cette propriété premièrement vue dans l'étude Raman et le

décalage vers le bleu. Les mesures montrent aussi une densité de porteurs de charge de $1.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, ce qui est supérieur à celle du graphène dans les mêmes conditions (10^{12} cm^{-2}) [166]. Ce résultat indique un dopage p par l'ajout du soufre car la densité de charge a augmenté. Néanmoins, cette valeur est toutefois modeste vis-à-vis du taux de soufre observé en XPS et émet plutôt l'hypothèse d'impuretés dans le cas d'une monocouche de graphène transféré par voie aqueuse. En effet, il est possible d'estimer le dopage attendu en multipliant la densité d'atomes de carbone du graphène ($38.17 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) par le taux de soufre mesuré en XPS et du nombre de trou créé par l'ajout d'un atome de soufre : $\text{densité de trous} = 38.17 \times 10^{14} \times \frac{20}{100} \times 1 = 7.63 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

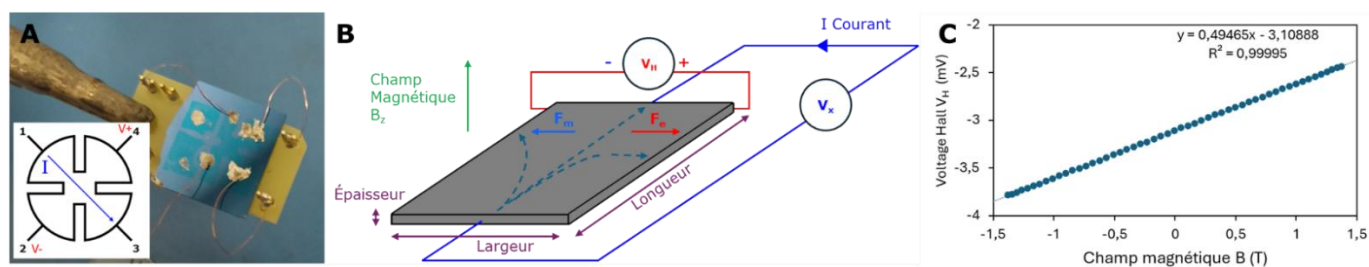


Figure 5.6: Principe et mesure d'effet Hall sur monocouches de graphène traité. En A, dispositif de mesure et schéma du dispositif utilisé en motif trèfle. En B, principe d'une mesure à effet Hall avec V_H le voltage Hall, I le courant, F_m la force magnétique sur les porteurs de charges négatives et F_e la force électrique par accumulation de charge. En C, mesure d'effet Hall.

5.1.4 Préoccupations sur le transfert en phase aqueuse

De plus, des mesures Raman additionnelles ont été effectuées en bordure du substrat Si/SiO₂ en dehors du feuillet de graphène et certaines caractéristiques remettent en doute la réaction. Comme il est possible de voir sur la Figure 5.7.A-B, une monocouche de graphène a été photographiée à l'aide d'un microscope optique. Après traitement, le feuillet est déchiré à de multiples endroits et a un aspect plus sombre. Les déchirures pourraient être induites par une trop longue exposition au gaz de soufre ou par un stress trop important dû à l'ajout de groupement fonctionnel sur le graphène forçant un repli au niveau des joints de grains. La couleur plus foncée peut être expliquée par une hausse de l'épaisseur due à des replis et/ou à des dépôts de contaminants. En effet, la variation de couleur en microscopie optique des composés graphène sur un substrat de Si/SiO₂ avec 300 nm d'oxyde peut indiquer une certaine gamme de changements d'épaisseur [167]. Après traitement, la

monocouche obtient une teinte violette indiquant tout de même une épaisseur très fine. Ces clichés montrent que le traitement est agressif vis-à-vis de l'intégrité du feuillet et pourraient expliquer les résultats non concluants des mesures électriques.

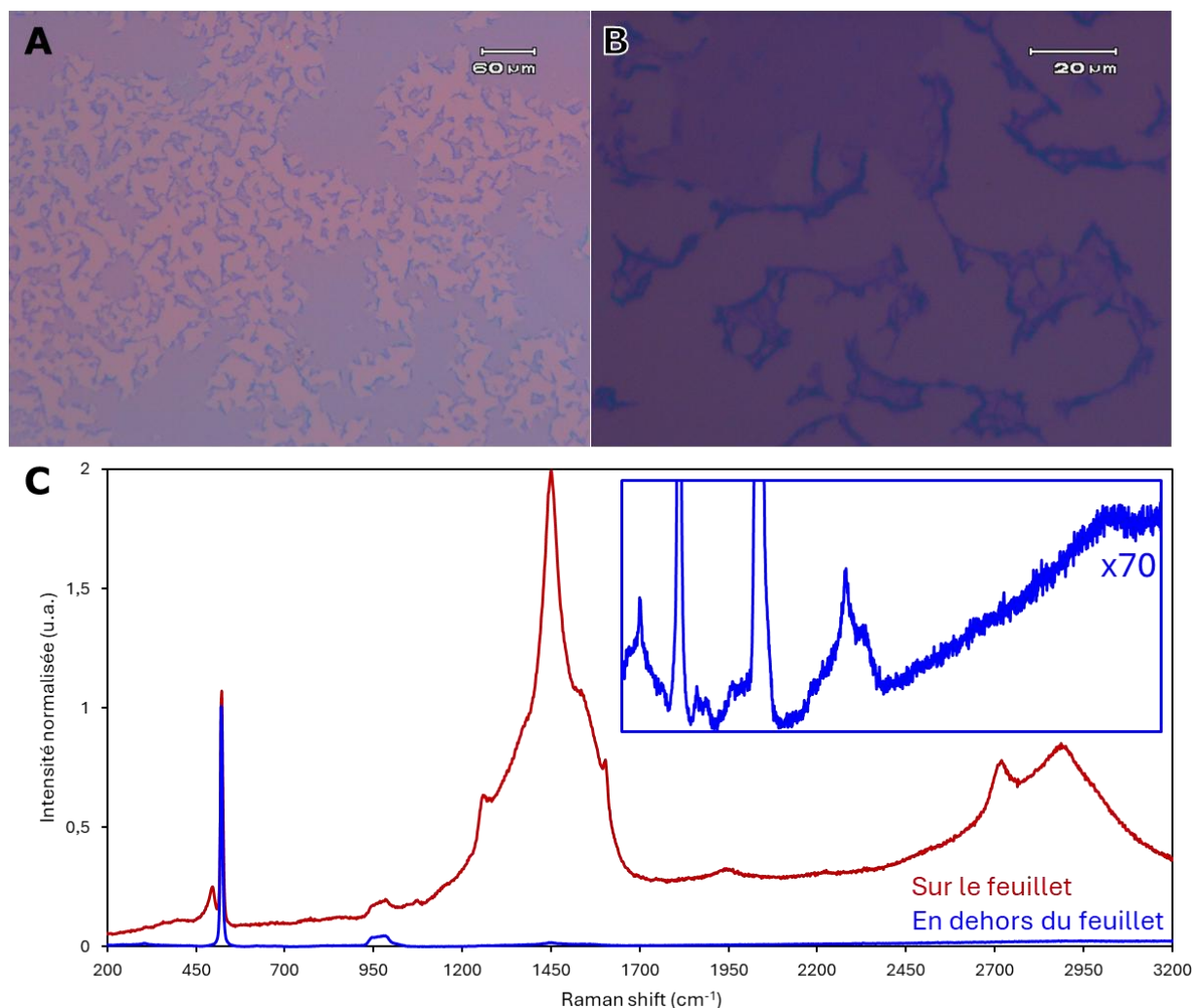


Figure 5.7: Conséquences de l'exposition au soufre sur l'intégrité d'une monocouche de graphène. En **A-B**, images optiques mettant en évidence des déchirures à différents objectifs x10, x50. En **C**, Spectres Raman obtenus sur le feuillet et en dehors du feuillet principal ainsi qu'un zoom sur ce dernier.

Toujours sur la Figure 5.7. C, de très faibles pics apparaissent aux mêmes nombres d'ondes que 1260, 1445 et 2890 cm^{-1} et une « bosse » apparaît aux alentours de 1550 cm^{-1} , sans pics représentatifs de graphène. Ce phénomène n'est jamais apparu dans le cas des FLG et MLG du Chapitre 4. L'origine de ces pics en dehors du feuillet principal pourrait être expliquée par plusieurs scénarios. Dans le meilleur des cas, d'infimes morceaux de graphène secondaires se seraient

déplacés lors du transfert en phase aqueuse. L'absence des bandes G et 2D serait expliquée par une très faible intensité du signal, un rapport signal sur bruit médiocre et la proximité des nouveaux pics plus intenses. Un traitement de résidus de PMMA partiellement dissous par l'acétone peut être envisagé et ils se sont déposés sur le substrat. Enfin, dans le pire des scénarios, un dépôt sur le graphène de contaminants subissant le traitement au soufre, ce qui invaliderait la fonctionnalisation. Il est nécessaire de trouver une nouvelle manière de préparer une monocouche de graphène sans PMMA pour parfaire la validation de la synthèse d'épisulfure de graphène.

5.2 Traitement sur monocouches de graphène sur substrat de Cu/Al₂O₃

Bien que le *blue shift* et le I_{GS}/I_G soient cohérents avec l'hypothèse de fonctionnalisation covalente du soufre sur monocouche de graphène sur substrat classique, il faut enlever les risques de contaminants. C'est pourquoi une monocouche de graphène a été synthétisée via CVD sur une fine couche de cuivre déposée sur du saphir Al₂O₃. Cette étude vise à d'étudier à traiter les monocouches par le soufre dans des conditions propres sans transfert en phase aqueuse et sans polymères.

5.2.1 Étude Raman sur les monocouches de graphène sur Cu/Al₂O₃

Sur la Figure 5.8, les pics D, G et 2D respectivement à 1350, 1585 et 2700 cm⁻¹ avant traitement sont observables comme sur du graphène transféré sur un substrat de SiO₂/Si. Cependant, une autre « bosse » centrée autour de 2430 cm⁻¹ est visible. Après traitement, de nouveaux pics apparaissent à 262, 467, 740, 920 cm⁻¹ en plus des pics précédemment vus à 1260, 1445 et 2980 cm⁻¹ sur le graphène sur SiO₂/Si. Il n'y a pas de décalage vers le bleu de la bande G mais un très léger déplacement vers le rouge. Une diminution de la « bosse » centrée à 2430 cm⁻¹ et un décalage de son sommet au-delà de 3100 cm⁻¹ sont aussi observables.

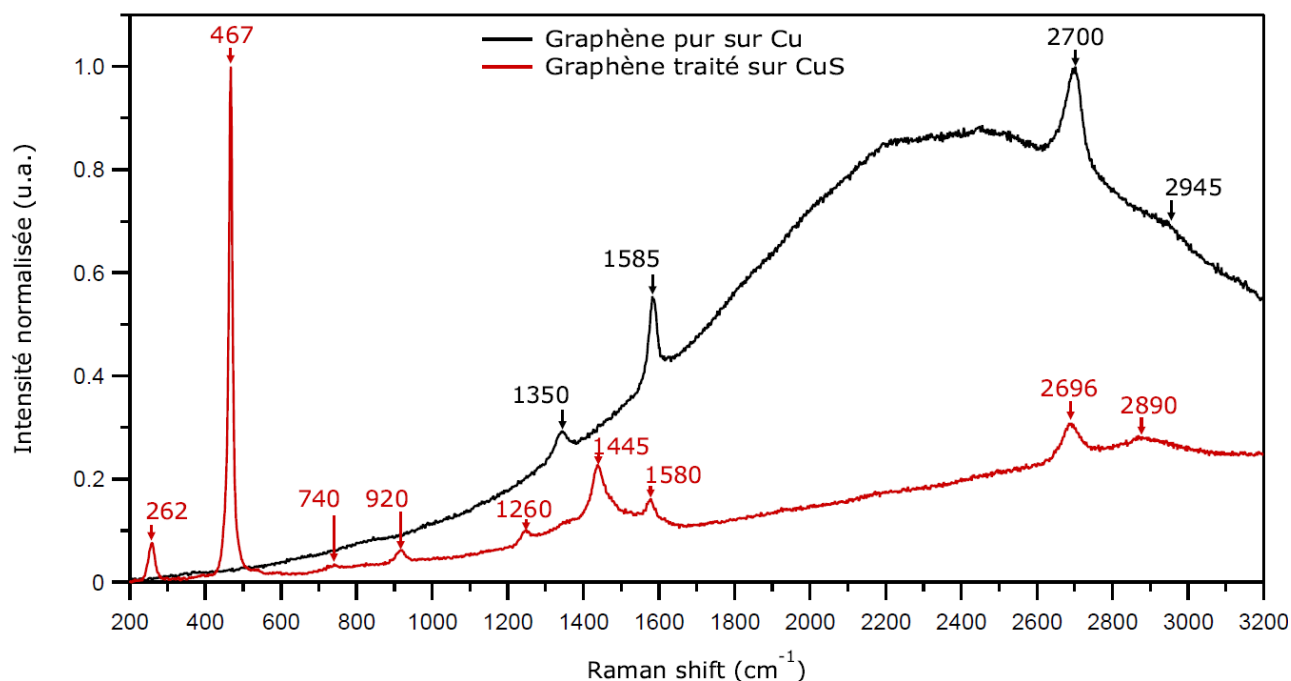


Figure 5.8: Spectres Raman avant et après traitement de graphène sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$. En trait rouge, graphène monocouche sur cuivre alumine après traitement au soufre, en trait noir avant traitement.

Avant traitement, la « bosse » centrée autour de 2430 cm^{-1} est due à la photoluminescence du cuivre [168]. Les pics D, G et 2D montrent la présence du graphène sur le substrat, maintenant composé d'une fine couche de Cu sur Al_2O_3 . Le cuivre est toutefois diminué en épaisseur par sublimation durant le recuit et la croissance.

Après traitement, les pics à 262, 467, 740, 920 cm^{-1} proviennent du CuS issu de la réaction du avec le cuivre [169]. Les mêmes pics à 1260, 1445 et 2890 cm^{-1} après le traitement apparaissent sauf le pic à 495 cm^{-1} . Ce dernier probablement masqué par le pic principal du substrat CuS autour de 467 cm^{-1} . De plus, l'effet hypsochrome n'est pas présent, cela est probablement dû au passage de Cu à CuS donnant une traction plutôt qu'une compression sur le feuillet (voir la section 5.2.3). Enfin la diminution de la PL peut être expliquée par le fait que CuS n'est pas un émetteur de PL [169]. Une PL reste présente, car le produit issu du traitement par le soufre émet, ce qui est cohérent avec les mesures présentées au chapitre 4.

L'étude Raman montre la réussite de la synthèse de graphène sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, ainsi que la possibilité de réaliser le traitement, même avec un substrat différent, même si ce dernier réagit avec le soufre.

5.2.2 Étude XPS sur les monocouches de graphène sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$

La Figure 5.9 présente les spectres XPS avant et après exposition au cuivre d'une SLG sur le nouveau substrat. Une nouvelle région d'intérêt est ajoutée, celle du cuivre $\text{Cu}2p$.

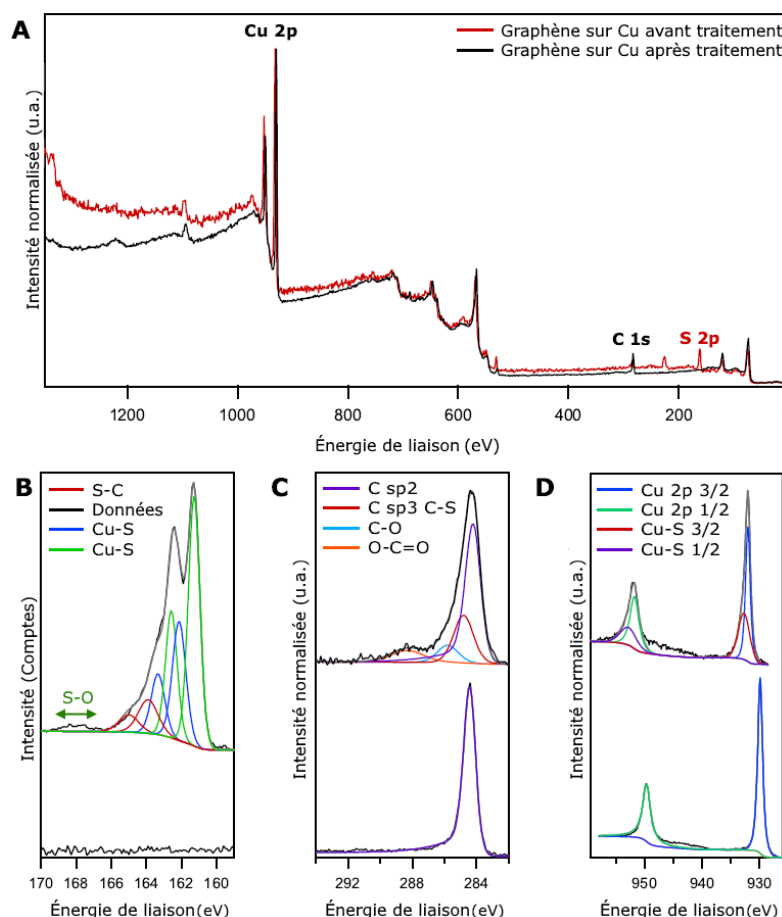


Figure 5.9: Spectres XPS de graphène CVD sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ avant et après traitement. En **A**, le spectre global. En **B-C-D**, les spectres des régions $\text{S}2p$, $\text{C}1s$ et $\text{Cu}2p$.

Les pics dans les régions du $\text{C}1s$ et du $\text{Cu}2p$ indiquent la présence de graphène (C sp^2 à 284 eV), sans évidences de carbones sp^3 contrairement aux monocouches sur substrats de SiO_2/Si , et de son substrat de cuivre par les pics $\text{Cu}2p$ 3/2 et 1/2 respectivement à 933 et 953 eV. L'aluminium n'est pas observable car la couche de cuivre est trop épaisse.

Après le traitement, le spectre du $\text{Cu}2p$ est modifié, des épaulements apparaissent sur la gauche des pics $\text{Cu}2p$ 3/2 et 1/2, ils indiquent des liaisons Cu-S [170] et donc une formation de CuS . Dans la région $\text{C}1s$, le pic des carbones C sp^3 apparaît, cependant le ratio avec les carbones C sp^2 est inférieur à celui de la monocouche traitée sur Si/SiO_2 . Il est plus proche de 1:4 alors qu'il était de

7:3 auparavant. Cette différence peut être expliquée par le fait que le soufre attaque préférentiellement le cuivre avant le carbone. En effet, le réseau métallique du cuivre facilite le transfert d'électrons vers le soufre et permet une formation rapide de sulfures, contrairement au carbone dont la structure covalente résiste au partage d'électrons sans apport thermique important [171]. De plus, les pics représentatifs de C-O et O-C=O sont un peu plus importants (>2 %at) que vu précédemment sur substrat de SiO₂/Si dont l'origine est encore à investiguer. Quant aux nouveaux pics de la zone S2p, l'interprétation est plus difficile. La présence des pics de sulfures de métaux, ici le cuivre [170] avant 162 eV, sont plus intenses que le doublet à 164 eV. Il y a aussi un pic de faible intensité à 168 eV représentant les liaisons SO_x (x=1 et/ou 2).

Bien que l'étude quantitative de ces mesures soit complexe, l'analyse qualitative reste néanmoins intéressante car il est possible de discerner le doublet S-C, confirmant ainsi que le traitement s'est déroulé sur ce feuillet de graphène sur Cu/Al₂O₃.

5.2.3 Microscopie électronique à balayage, MEB

La MEB a été utilisée plutôt que l'AFM, étant donné la grande rugosité des films de CuS après traitement. Les échantillons de monocouche de graphène (transparent) sur le cuivre sont oranges et montrent une surface lisse avant traitement. Ce dernier modifie les échantillons vers le gris anthracite au bleu foncé du CuS et leur surface devient très rugueuse (voir Figure A6.2 en Annexes C). De plus, en voyant l'absence de décalage des bandes G et 2D en spectroscopie Raman après le traitement au soufre sur une monocouche de graphène sur le nouveau substrat, la MEB a été utilisée pour évaluer ce changement de relief et la possibilité d'une contrainte issue par le substrat traité lui-même. En effet, la Figure 5.10 montre des images de la surface plane devenant complexe et granuleuse lors du passage de Cu à CuS. Ce changement sur le graphène impose un changement de contrainte et il est possible de concevoir des cas similaires aux FLG suspendus du chapitre 4. Additionnellement, les trous liés à l'évaporation du cuivre lors de la croissance du graphène sont clairement visibles. Enfin, des nanoparticules de soufre sont également visibles de par leur couleur claire en mode rétrodiffusé, indiquant un Z élevé. Ces nanoparticules représentent environ 3% de la superficie totale.

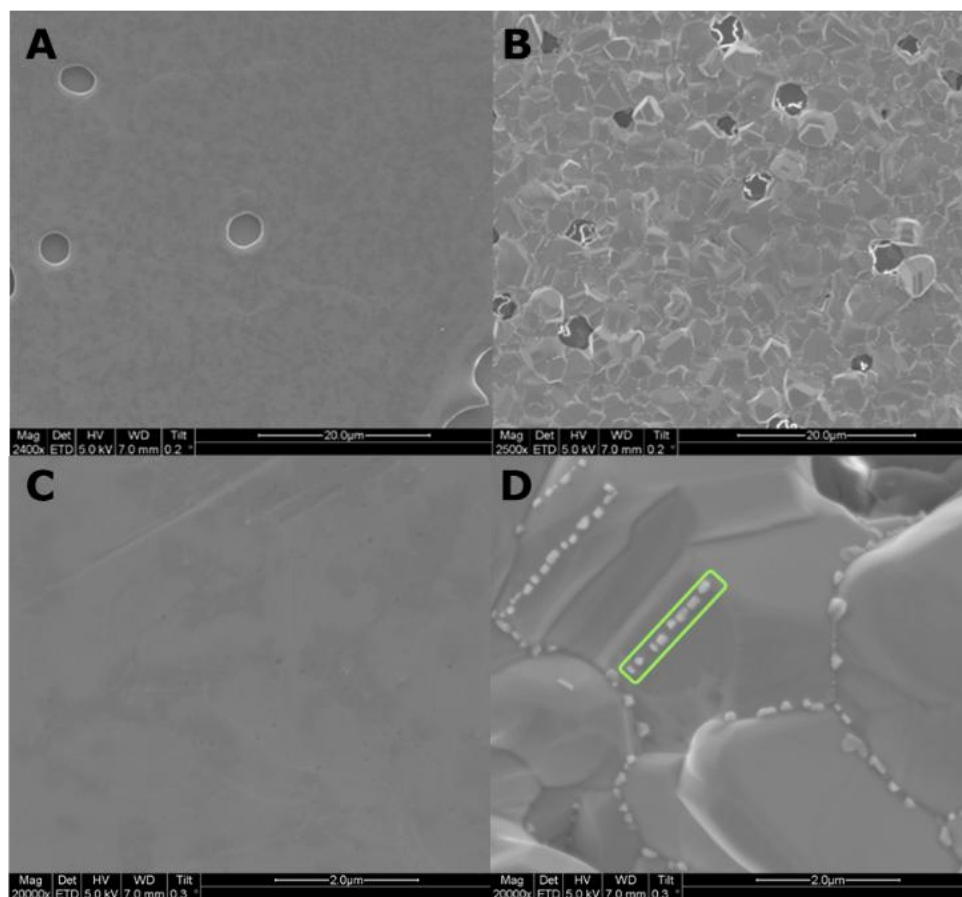


Figure 5.10: Imagerie MEB de graphène sur Cu/ Al_2O_3 avant et après traitement au soufre. En **A** et **C**, microscopie de $50 \times 60 \mu\text{m}$ et $5 \times 6 \mu\text{m}$ de graphène sur Cu avant traitement. En **B** et **D**, microscopie de $50 \times 60 \mu\text{m}$ et $5 \times 6 \mu\text{m}$ de graphène sur CuS après traitement.

5.2.4 Microscopie électronique en transmission filtrée en énergie (EFTEM)

Les images filtrées de microscopie à transmission de la Figure 5.11 montrent que le soufre est distribué de façon homogène à travers les matrices de carbone et de cuivre. Il y a cependant quelques agrégats visibles qui sont potentiellement dus à des nanoparticules de soufre précipitées inévitables malgré les conditions de CVT.

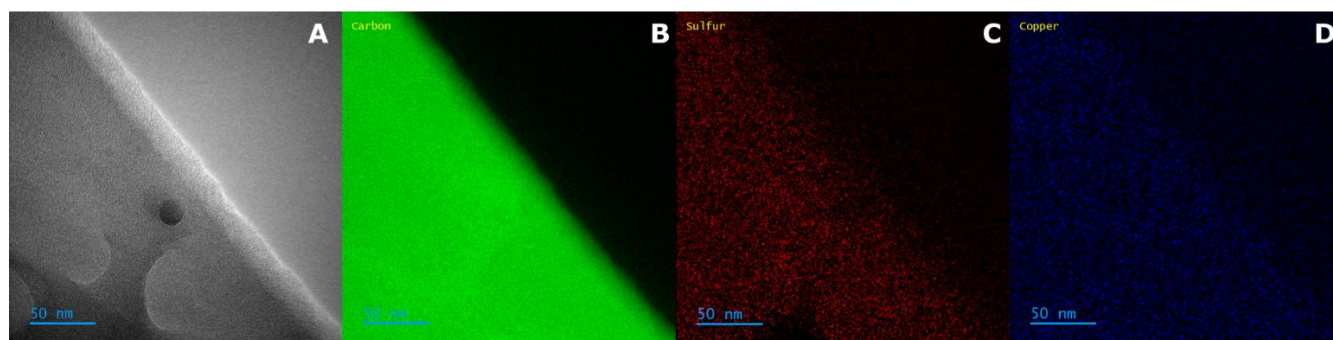


Figure 5.11: Imagerie EFTEM de de graphène sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ après exposition au soufre. En **A**, image TEM non filtrée de graphène sur CuS , en **B-C-D**, la même image avec coloration de la filtration d'énergie des pics de carbone, soufre et cuivre.

Pour conclure cette partie sur le graphène sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, cette nouvelle méthode permet l'étude de la fonctionnalisation d'une monocouche de graphène sans contaminants liés au transfert en phase aqueuse avec le PMMA. Cependant, cette méthode entraîne de nouvelles difficultés. La reproductibilité peut s'avérer complexe du fait de l'évaporation du cuivre lors de la croissance du cuivre. De plus, le CuS est un semiconducteur [172], très difficile à dissoudre [173], ce qui complique l'usage de cette approche pour des mesures électriques. Plusieurs dissolutions ont été effectuées avec de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique, mais aucun film n'a pu être transféré avec succès après ces manipulations.

5.3 Traitement sur monocouches de graphène ^{13}C et découverte de contaminations

La difficulté d'obtenir des échantillons TEM par la méthode précédente, et donc des informations sans ambiguïtés qui valide la présence réaction de fonctionnalisation covalente du graphène par le soufre, a entraîné le développement d'une méthode plus directe et robuste. Celle-ci consiste à croître du graphène enrichi en ^{13}C afin d'identifier plus clairement les modes Raman du composé soufré.

5.3.1 Spectroscopie Raman sur monocouches de graphène ^{13}C sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Deux spectres Raman ont été obtenus de monocouches de graphène synthétisés avec du méthane $^{12}\text{CH}_4$ et $^{13}\text{CH}_4$, et sont visibles sur la Figure 5.12. Le graphène classique possède trois pics majeurs à 1353, 1585 et 2702 cm^{-1} respectivement les bandes D, G et 2D. Le graphène isotopique, quant à lui possède des pics à 1297, 1520 et 2580 cm^{-1} . Ces pics sont les homologues décalés vers le rouge respectivement de 56, 65 et 122 cm^{-1} . L'origine de ce décalage vient de la différence de masse entre les carbones 12 et 13 [174].

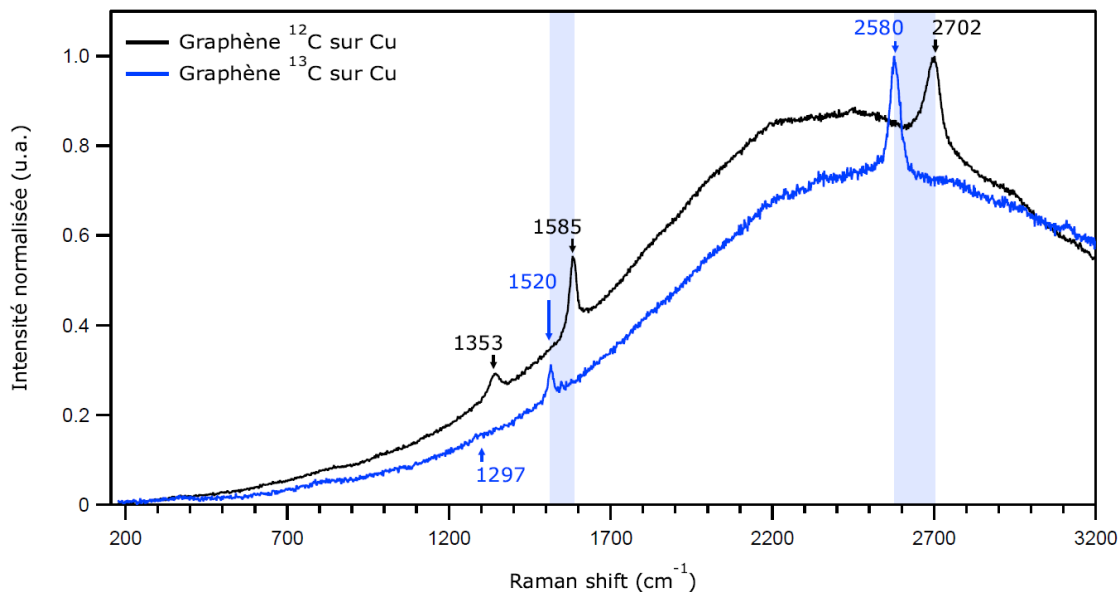


Figure 5.12: Spectres Raman de graphène avec ^{12}C et ^{13}C sur cuivre. En trait noir, le graphène ^{12}C monocouche sur cuivre alumine, en trait bleu le graphène monocouche ^{13}C monocouche sur cuivre alumine.

Il est possible d'estimer la fraction de ^{13}C , c , contenue dans le graphène avec la formule suivante :

$$\frac{\omega_0 - \omega}{\omega_0} = 1 - \left(\frac{12 + c_0}{12 + c} \right)^{1/2} \leftrightarrow c = \frac{12 + c_0}{\left(1 - \left(\frac{\omega_0 - \omega}{\omega_0} \right) \right)^2} - 12$$

ω_0 , ω et c_0 sont respectivement la position d'une bande du graphène ^{12}C , la position de cette même bande du graphène ^{13}C et l'abondance naturelle du ^{13}C ($c_0 = 0,0107$) [174]. En prenant les $\Delta\omega$ des bandes D, G et 2D, les valeurs de c obtenues sont respectivement 1.07, 1.06, 1.17 soit supérieurs à 100% de ^{13}C dans ce graphène. Ces curieux résultats peuvent être expliqués par le fait que cette formule est basée sur des graphènes déposés sur un autre substrat que $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dont les contraintes

sont différentes. La croissance CVD de graphène ^{13}C a toutefois bel et bien fonctionné. Sachant que le décalage vers le rouge est issu de la masse des ^{13}C de la monocouche de graphène, il est attendu que les pics issus du traitement au soufre (Figure 5.3) subissent un décalage similaire. Ce test pour le traitement en phase gazeuse devrait pouvoir confirmer la réaction de fonctionnalisation covalente de graphène par le soufre.

Le traitement a été réalisé dans les mêmes conditions de températures de compartiment, de pression d'Ar, de masse en soufre. Comme il est possible de voir sur la Figure 5.13, le traitement du graphène ^{13}C montre des pics à 1260, 1445, 1522 et 2592 cm^{-1} . Ces deux derniers sont attribués aux bandes G et 2D d'un graphène isotopique. Bien qu'avec une intensité très faible, il pourrait être possible de voir un léger décalage de l'épaule à 1350 cm^{-1} . Ce dernier se déplace vers la gauche vers 1300 cm^{-1} . Quant aux nouveaux pics apparaissant à 1260, 1445 cm^{-1} , ils n'ont pas subi de décalage vis-à-vis de leurs homologues du graphène ^{12}C . **Ce résultat est surprenant, car il invalide l'hypothèse de liaisons covalentes entre le graphène et le soufre.**

En effet, en supposant des substitution du type $^{12}\text{C}-^{32}\text{S}-^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}-^{32}\text{S}-^{13}\text{C}$ et $^{12}\text{C}-^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$, les calculs montrent que des décalages vers le rouge de plusieurs dizaines de cm^{-1} sont attendues (Voir Tableau A5.5 en Annexes B).

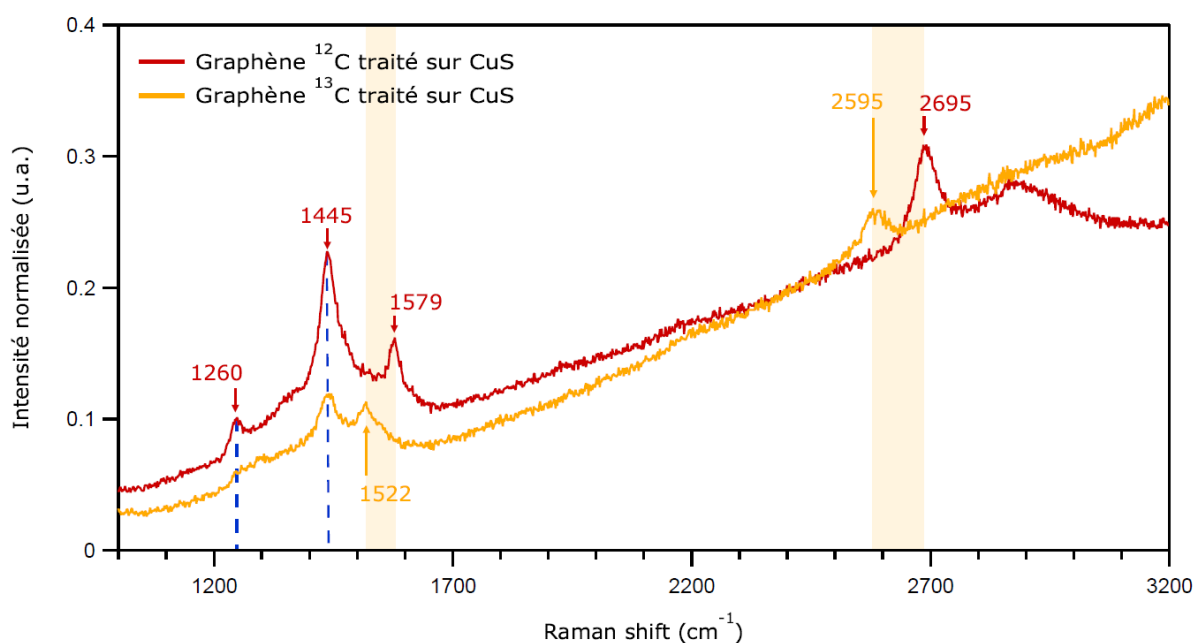


Figure 5.13: Comparaison entre graphène ^{12}C et ^{13}C après traitement au soufre. En trait rouge, le graphène ^{12}C monocouche sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ après traitement au soufre, en trait jaune le graphène ^{13}C monocouche sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ après traitement au soufre.

Après reproduction de cette expérience sur plusieurs autres échantillons, il s'avère que les résultats avec le graphène invalident la présence de liaisons covalentes entre le carbone du graphène et le soufre. Le traitement en phase gazeuse montre plutôt que le soufre réagit avec des contaminants hydrocarbures ubiquitaires résistants aux purges et aux séchages. Il n'y a pas d'évidence en spectroscopie Raman que le graphène pur réagit à ce traitement. La formation d'un film de composés d'organosulfures comme des (poly)thiophènes amorphes permet plutôt d'expliquer les résultats. **Cette information remet donc en question d'autres travaux [175] ayant des spectres Raman similaires.**

Il est aussi envisageable d'utiliser un soufre élémentaire ^{33}S ou ^{34}S ou ^{35}S (l'isotope 34 est le plus abondant [176] et moins onéreux) ou un autre chalcogène comme le sélénium ou le tellure. Mais cette substitution montrerait seulement des changements de position de pics propres au nouvel adatome. L'absence de changements des pics du graphène ne pourrait pas discerner si un pont chalcogénure est formé sur un graphène ou sur un autre composé carbone. De plus, utiliser d'autres chalcogènes nécessitent une modification approfondie du protocole, car ces espèces n'ont pas les mêmes conditions de changement de phase, de production de radicaux, de toxicité [177].

5.3.2 Traitement sur nitrure de bore hexagonal

Afin de comprendre pourquoi cette contamination de composés organosulfures est sélective au graphène, le traitement a été effectué dans les mêmes conditions sur du nitrure de bore hexagonal. Le nitrure de bore hexagonal, h-BN, est une nanostructure 2D plane comme le graphène mais constituée de bore et d'azote.

Les Figures 5.14 et A5.3 montrent les spectres Raman avant et après traitement d'une multicouche de h-BN. Avant traitement, en dehors des pics du substrat de Si/SiO₂, l'h-BN possède un pic majeur à 1365 cm⁻¹ [178]. Après le traitement, les spectres montrent des pics à 495, 1260 et 1445 cm⁻¹. Une PL apparaît également alors que l'h-BN n'en émet que s'il présente des défauts [179]. Ces deux caractéristiques montrent que la même contamination se forme également sur l'h-BN.

Comme le graphène, le nitrure de bore est hydrophobe [180] alors que le SiO₂ est hydrophile. Lors du traitement, le soufre radicalaire semble réagir avec les hydrocarbures résistants aux purges et aux séchages formant un produit de réaction qui se dépose sur une surface hydrophobe. Cette

expérience avec l-hBN confirme l'hydrophobicité de cette contamination et pourquoi elle n'a été observée que tardivement dans ce projet de thèse.

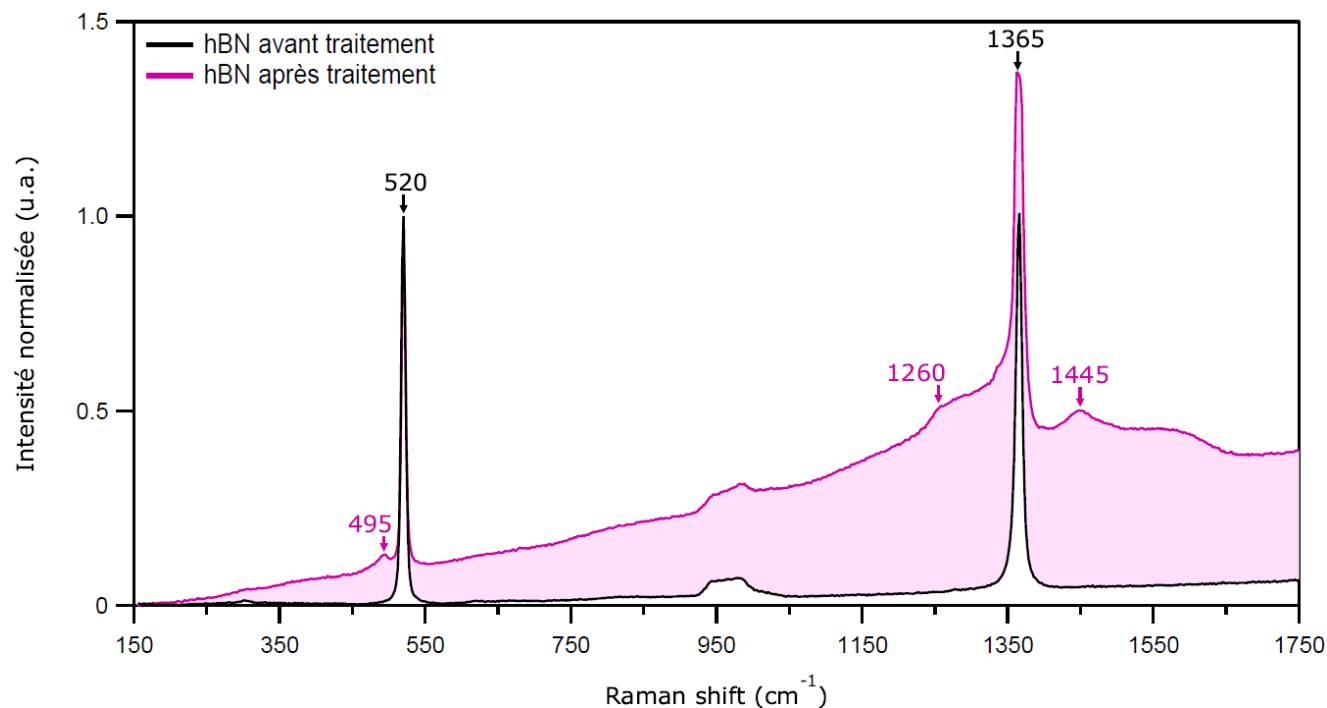


Figure 5.14: Traitement au soufre sur flocons de nitrure de bore hexagonal. En trait noir, l'h-BN avant traitement, en trait rose après traitement, l'aire colorée sous la courbe sert uniquement à mettre en avant la montée de la photoluminescence. Les spectres ont été normalisés sur l'intensité maximale du pic à 520 cm^{-1} .

5.3.3 Enquête sur l'identité et l'origine de la contamination

En reprenant les spectres de la spectroscopie Raman, seuls les pics aux alentours de 495 , 1260 , 1445 , 1543 , 1940 et 2890 cm^{-1} semblent liés à la contamination (Figures 5.7.C et 5.13). Ces pics restent attribuables à des modes de vibrations de liaisons entre des atomes de soufre et de carbone dont certains, comme 1445 cm^{-1} , sont propres à la famille des (poly)thiophènes. En élargissant les possibilités de contaminants, certaines liaisons peuvent être ajoutées à cette liste. En effet, dans la littérature, des torsions $t(\text{CH}_2)$, des déformations $\delta(\text{CH}_2)$ et des modes C-H sont couramment observées respectivement dans les zones $1250\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, $1250\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ et $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ [181]. La contamination serait principalement constituée, d'après ces réattributions d'atomes de

carbone, de soufre et d'hydrogène. À cela s'ajoute l'hydrophobicité, ce produit ne se dépose pas sur le substrat SiO₂ qui est hydrophile. Comme observé sur l'imagerie RIMA de la Figure 4.12, ce produit se dépose sélectivement sur les surfaces hydrophobes des FLG et MLG. De plus, il émet une photoluminescence lors de sa mesure Raman à l'instar des carbones amorphes [182], il posséderait une bande interdite proche de 1.9 eV. Cette valeur est proche de celle de films de carbone tétraédral amorphe [183] et de dérivés de polythiophènes comme le P3HT, poly(3-hexylthiophène) [184]. Enfin, les décalages vers le bleu des bandes G et 2D seraient principalement induits par une contrainte de compression due à l'adsorption de ce produit (Figure 5.4). Dans une moindre mesure, cette adsorption dope aussi le graphène de manière p avec des trous.

En reprenant les spectres XPS (Figure 5.5), les nouveaux pics restent attribuables à des liaisons C sp³ dans la région C1s ainsi que des liaisons S-S, S-C et C-SO_x-C dans la zone S2p. La nature de la contamination pourrait être approfondie par d'autres techniques. La spectrométrie de masse avec une étude de spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol (*ToF-SIMS*) peut être envisagée. Elle permettrait d'extraire des fragments permettant d'identifier la formule brute de cette contamination.

Une question de savoir si la contamination provient bien d'hydrocarbures persiste. En regardant la méthodologie, les impuretés référencées par les détaillants des solvants utilisés (acétone, isopropanol) pour le nettoyage des tubes et des substrats de Si/SiO₂ sont de l'acétone, de l'isopropanol, du propionaldéhyde, des aldéhydes et du méthanol. Aucune réaction directe n'est rapportée entre le soufre et l'acétone ni l'isopropanol. Concernant le méthanol, la formation de disulfures de diméthyle CH₃-S-S_n-S-CH₃ (n=0,1,2) pourrait être présente [185], mais cette synthèse est peu probable avec les aldéhydes. Il est vrai que ces impuretés sont en très faibles quantités, sous forme de trace, mais il faut rappeler l'échelle de la réaction. Une monocouche de graphène de 100 mm² équivaut à seulement 38.17×10^{14} atomes soit 6.34×10^{-9} mol ou 7.61×10^{-8} g. À densité égale, un contaminant devrait recouvrir seulement moins de 1.42 % de l'aire interne de l'ampoule qui oscille entre 7000 et 8800 mm² pour être dans des conditions stœchiométriques de réaction. Enfin les substrats et les contenants ont été lavés soit par une solution d'acide piranha qui réagit avec tous les hydrocarbures ou par un traitement ozone/UV qui est aussi très agressif contre ces espèces [186]. La présence d'impuretés demeure donc une surprise étant donné le niveau de précaution adopté.

Concernant le graphène et les flocons d'HOPG, il a été rapporté que les laisser dans une atmosphère ambiante pendant des temps relativement courts, de l'ordre de l'heure, est suffisant pour avoir un dépôt d'alcanes [187]. Ce dépôt serait même à l'origine de leur hydrophobicité. Dans le cas des blocs d'HOPG, l'hypothèse d'hydrocarbures omniprésents est moins probable car ils sont clivés et pelés juste avant l'insertion dans la chambre de réaction. Concernant le second réactif de ce protocole, le soufre utilisé a une pureté élevée (99.9%) et contient des traces de métaux (cendres). Si il y avait des dépôts d'hydrocarbures lors de son stockage, les mesures contrôles de la Figure A4.1 auraient montré de nouveaux pics après le traitement sur les substrats sans graphène, ce qui n'est pas le cas.

Enfin, le système de pompes sèches possède des joints toriques de type Buna (Buna-N ou NBR) composés de copolymères de caoutchouc acrylonitrile-butadiène. La détérioration de ces derniers pourrait entraîner un dépôt dans l'ampoule. Avec les conditions de températures et de pression, une décomposition en sous-produits est alors possible. Les monomères d'acrylonitrile et de butadiène pourraient réagir avec le soufre pour former respectivement des composés de type SPAN et de polymères réticulés [188].

5.4 Conclusion

Bien que les études en spectroscopie Raman et XPS montrent des résultats très similaires qui appuient la présence d'un épisulfure de graphène, il demeure que cette hypothèse est invalide par les expériences avec les isotopologues de graphène. Un produit d'un traitement peut avoir des coïncidences spectroscopiques fortes avec le produit ciblé initialement, il ne faut rien tenir pour acquis mais faire les bonnes expériences. Cette étude montre la nécessité du ^{13}C , des marqueurs isotopiques dans la vérification de la fonctionnalisation covalente du graphène par le soufre. Toutes les techniques mentionnées devraient faire partie d'un guide de bonnes pratiques dans la recherche d'un composé graphène fonctionnalisé de manière covalente. De plus, certains travaux mentionnés dans la revue de littérature ayant des signaux Raman et XPS similaires nécessiteront une vérification isotopique supplémentaire avec l'approche décrite dans ce chapitre.

Pour revenir au protocole en phase gazeuse utilisé dans ce projet, les expériences montrent que le graphène n'a pas réagi avec le soufre de manière covalente, malgré les conditions radicalaires en températures et pressions. Le graphène pur semble inerte dans ces conditions face au soufre. Le

graphène pur, constitué d'un réseau hexagonal de carbone sp^2 , est intrinsèquement stable et peu réactif en raison de sa structure électronique conjuguée. L'origine de la contamination reste inconnue, même si un composé organosulfuré semble correspondre aux mesures. Il est à noter que les données Raman et XPS sur des composés et molécules ayant des liaisons carbone-soufre, comme pour un épisulfure, sont rares alors qu'il existe plusieurs études RMN [189].

Enfin ces derniers résultats ont été obtenus à la fin de la quatrième année de doctorat. Le prochain chapitre est dédié à l'approfondissement du traitement au soufre sur un graphène préalablement activé. La recherche d'autres voies possibles de synthèse d'épisulfure de graphène est envisagée.

CHAPITRE 6 ACTIVATION DU GRAPHÈNE ET SULFURATION EN DIFFÉRENTES PHASES

Le traitement en phase gazeuse ne produit pas de réaction sur un graphène pur. Cependant, une activation du graphène par une hydrogénation préalable a permis de greffer du chlore dans des conditions jugées non réalisables avec un graphène pur [90]. L'hydrogénation, même partielle, déstabilise la structure plane du graphène en ajoutant des hydrogènes de part et d'autre du feuillet. Elle active le graphène en lui ajoutant de nouveaux sites d'attaques pour les radicaux d'adatoms. Cette modification du protocole en phase gazeuse est étudiée dans ce chapitre afin de voir si cela peut rendre le graphène plus attractif pour le soufre vis-à-vis des contaminations immuables. Puis une seconde voie de synthèse en phase liquide avec le toluène et le DMF est explorée avec elle aussi des graphènes activés.

6.1 Activation du graphène par hydrogène atomique

L'activation du graphène par une exposition à de l'hydrogène atomique est étudiée à l'aide de la spectroscopie Raman et de l'XPS.

6.1.1 Spectroscopie Raman de graphène hydrogéné

La Figure 6.1 présente le spectre d'une monocouche de graphène avant et après un traitement à l'hydrogène atomique. Avant ce dernier, le spectre possède des bandes G et 2D ainsi qu'une faible bande D. Après traitement à l'hydrogène, deux pics apparaissent à 1620 et 2950 cm^{-1} . La bande G baisse en intensité tandis que la bande D augmente grandement.

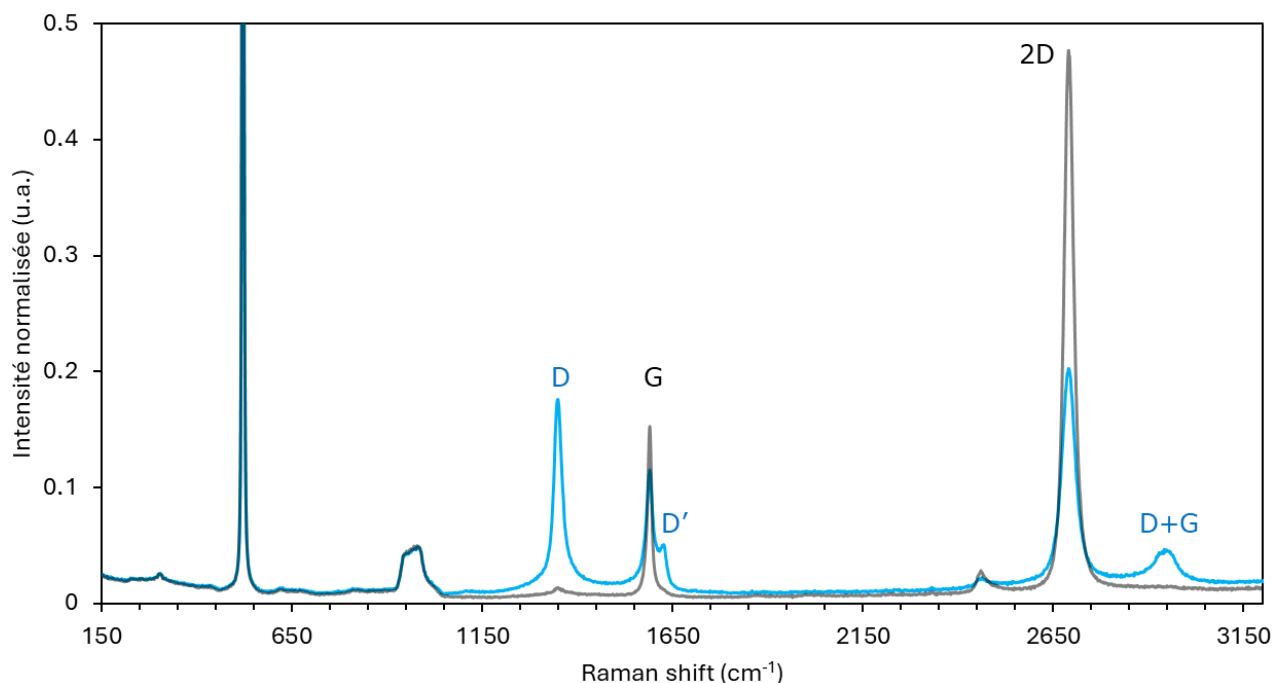


Figure 6.1: Spectres Raman de monocouches de graphène sur Si/SiO₂ avant et après hydrogénation. En trait bleu, le spectre après leur hydrogénation et en trait gris, avant leur hydrogénation. Les spectres sont normalisés sur l'intensité du pic à 520 cm⁻¹.

Avant le traitement à l'hydrogène atomique, il est possible d'observer un ratio I_D/I_G proche de 0.08. Après 8 min de traitement, ce ratio passe à environ 1.6, ce qui est cohérent avec une hydrogénation du graphène. Les ratios calculés avec des spectres issus du RIMA montrent des valeurs similaires sur plusieurs échantillons (Figure A6.1). Ce changement de ratio est dû à l'ajout de désordre par l'ajout d'hydrogène sur le graphène [84]. De plus, un pic augmente en intensité à 1620 cm⁻¹ et est attribué à la bande D' qui est représentative d'un désordre dans le caractère sp² du graphène [190]. Enfin, les bandes G et 2D diminuent après hydrogénation du fait de la fonctionnalisation de la couche de graphène. Il y a apparition d'une bande D+G à 2950 cm⁻¹.

D'un point de vue quantitatif, selon la littérature un ratio I_D/I_G de 2 un taux inférieur à 10 %at en hydrogène [86, 191, 192]. Les échantillons préparés pour ce chapitre ont donc un taux inférieur à cette estimation.

Afin de confirmer cette hydrogénation, le même traitement a été effectué sur des monocouches de graphène ^{13}C . La Figure 6.2 présente le résultat de ce dernier. Le graphène ^{13}C possède une bande G à 1532 cm^{-1} , ce qui équivaut à une fraction $c = 0.92$ de ^{13}C vis-à-vis des ^{12}C (voir §5.3.1). Cette fraction est un peu inférieure aux ^{13}C du chapitre précédent mais les échantillons restent toujours très riches en isotopes. Le décalage vers le rouge est facilement identifiable.

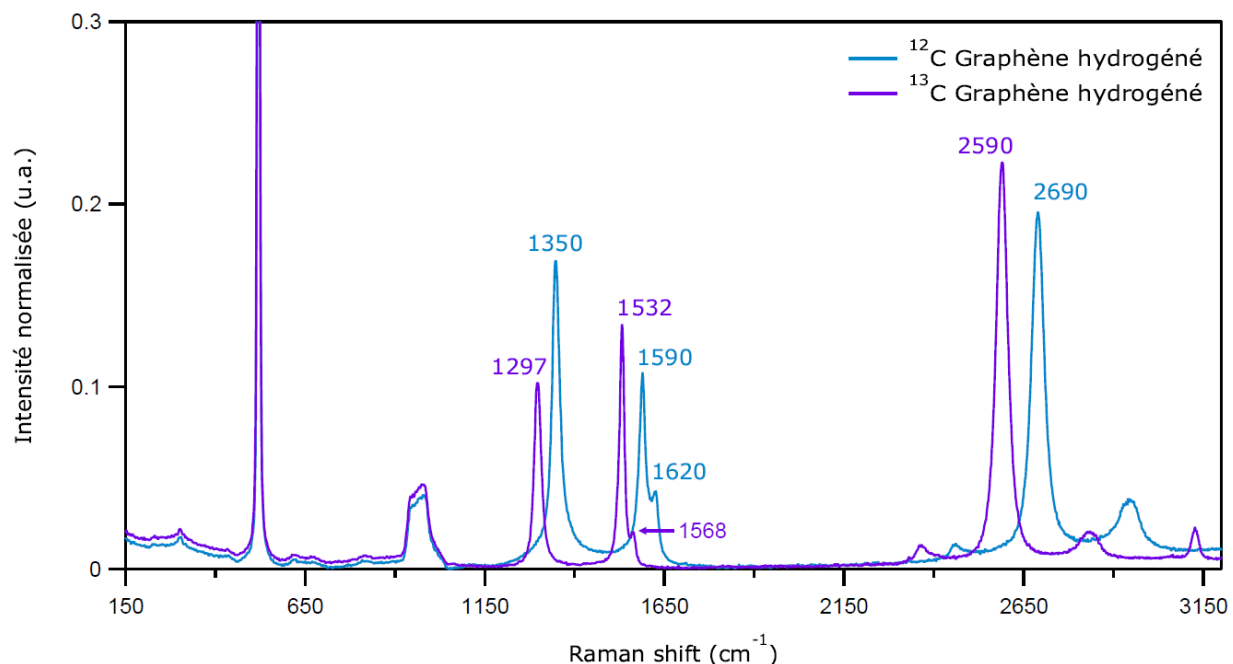


Figure 6.2: Spectres de monocouche de graphène ^{12}C et ^{13}C après hydrogénation. En trait bleu, le spectre du graphène ^{12}C après hydrogénation et en trait violet, le spectre du graphène ^{13}C après hydrogénation.

Concernant l'hydrogénation du graphène ^{13}C , les pics décalés attribués aux bandes ^{13}D et $^{13}\text{D}'$ aux positions 1297 cm^{-1} et 1568 cm^{-1} apparaissent avec une intensité notable après le traitement. Comme mentionné dans le paragraphe sur l'hydrogénation du graphène ^{12}C , ils sont représentatifs de l'ajout de désordre par l'ajout d'hydrogène sur le graphène. Le ratio $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ est calculé avec l'intensité des pics D et G décalés vers le rouge respectivement à 1297 et 1532 cm^{-1} . Ce ratio est d'environ 0.8. Il est inférieur à ceux calculés pour les graphènes ^{12}C mais reste élevé et facilement identifiable. La valeur de ce ratio est inférieure pour les graphènes ^{13}C après traitement à l'hydrogène et cela est possiblement dû à l'effet isotopique cinétique. En effet, un isotopologue de graphène possède des fréquences vibrationnelles plus petites. L'énergie du point zéro serait plus faible, ce qui entraîne un ralentissement de la vitesse de réaction. Néanmoins cette hydrogénation

est belle et bien effectuée sur un ^{13}C et l'approche permet d'invalider dans ce cas une contamination d'hydrocarbures sur le graphène.

6.1.2 Étude XPS de graphène hydrogéné

Une étude qualitative et quantitative par XPS est réalisée afin de déterminer les groupes fonctionnels obtenus sur une monocouche hydrogénée, ce qui permet de déterminer le taux d'hydrogène indirectement.

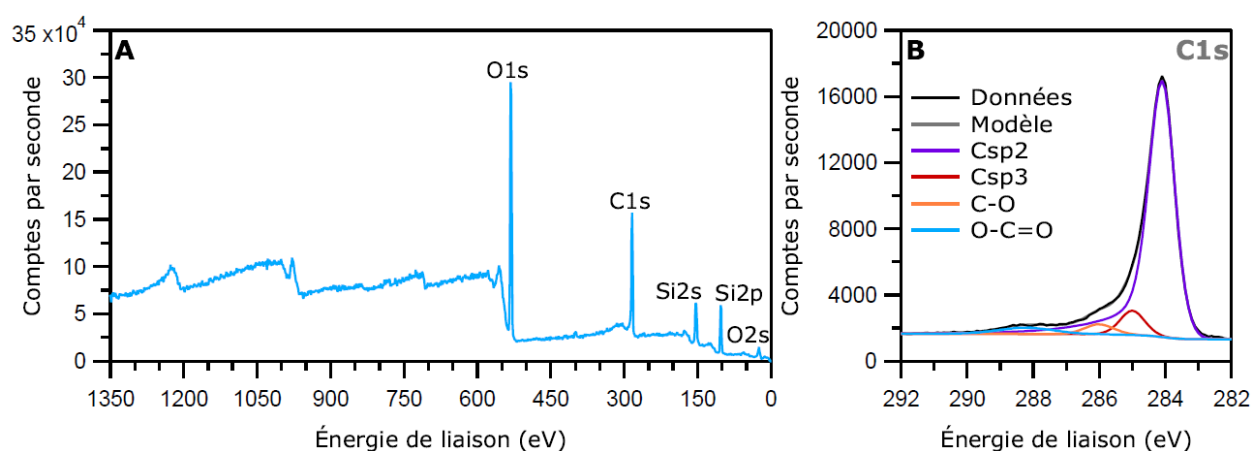


Figure 6.3: Spectres XPS de graphène hydrogéné sur substrat de Si/SiO₂. En A, le spectre XPS global. En B, la région C1s. Les régions O1s, Si2p et S2p sont en Annexe C.

Bien que l'hydrogène n'est pas observable en XPS, il est envisageable d'estimer sa présence dans la région C1s. Comme il est possible de voir sur la Figure 6.3, les pics suivants sont observés: C sp² à 284.00 eV (avec 35.50 %at du total), C sp³ à 285.00 eV (2.74 %at), C-O à 286.00 eV (1.35 %at) et O-C=O à 288.20 eV (1.55 %at). Dans la région O1s, les pics des liaisons O=C sont à 531.26 eV (4.80 %at). Les liaisons O-C et celles de O-Si du SiO₂ sont observées à 532.96 eV (35.64 %at). Enfin, le pic de Si-O est observé à 103.31 eV (18.42 %at) dans la région Si2p, ce qui est en accord avec la formule SiO₂ avec un ratio O/Si proche de 2. L'attribution des pics est donc bien cohérente. Concernant le pourcentage de Csp³, synonyme dans ce cas, de la présence de liaisons C-H, le taux calculé est de 7.16 %at dans le graphène hydrogéné. Cette valeur est proche de celle estimée en spectroscopie Raman. Bien que cette valeur est encourageante, il faut tout de même prendre en compte d'autres facteurs. Le processus d'hydrogénation entraîne des lacunes et souvent une

amorphisation qui augmentent ce taux. De plus, l'asymétrie sélectionnée du pic C_{sp^2} peut faire varier de manière notable un pic de faible intensité comme celui de C_{sp^3} rendant l'analyse quantitative de l'hydrogénation par l'XPS complexe [193]. Enfin, une monocouche issue d'une croissance CVD peut comporter des carbones sp^3 issus de résidus polymériques liés au transfert aqueux.

Pour conclure, les mesures Raman et XPS indiquent des valeurs inférieures à 10 %, il en est de même pour les mesures XPS. L'objectif d'activer le graphène en induisant des liaisons C-H pour inhiber sa stabilité chimique est réussi.

6.2 Traitement au soufre du graphène activé en phase gazeuse

6.2.1 Spectroscopie Raman du graphène activé et traité en phase gazeuse

Le traitement avec le soufre a été réalisé sans modifications du protocole avec le graphène activé au lieu d'un graphène pur. Sur la Figure 6.4.A, avant le traitement, le spectre du graphène activé par hydrogénation possède des bandes D, G et D' respectivement à 1347, 1595 et 1620 cm^{-1} . Après le traitement, les pics D et G semblent avoir disparus même si des épaulements proches peuvent être entrevus respectivement décalés à 1360 et 1610 cm^{-1} . De nouveaux pics apparaissent à 1260 et 1445 cm^{-1} , comme précédemment. Sur la Figure 6.4.B, avant traitement, le spectre du graphène activé par hydrogénation possède des bandes 2D et D+G respectivement à 2685 et 2945 cm^{-1} . Après le traitement, un décalage vers le bleu de la bande est visible à 2705 cm^{-1} , ainsi que l'apparition d'un pic autour de 2890 cm^{-1} .

Ces résultats peuvent être expliqués par une déshydrogénation, ce qui n'est pas étonnant étant donné la durée et la température du protocole avant la fonctionnalisation. En effet le graphène hydrogéné tend à se déshydrogéner à partir de 300 °C en présence d'une atmosphère non inerte [194], ce qui peut expliquer l'absence de réaction avec le graphène hydrogéné.

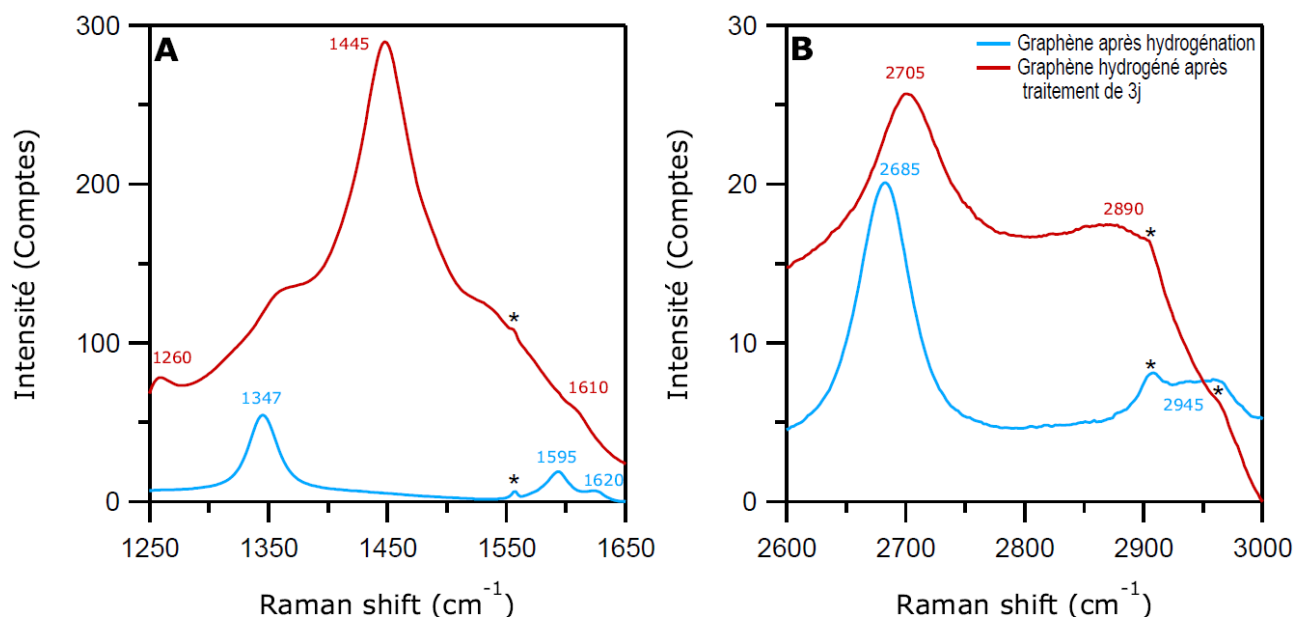


Figure 6.4: Traitement en phase gazeuse classique sur graphène activé par hydrogénation. Spectres Raman issu du RIMA de graphène hydrogéné avant et après traitement au soufre autour de la zone de la bande G (A) et de la bande 2D (B). En trait bleu, le graphène hydrogéné avant traitement au soufre en phase gazeuse, en trait rouge après. Les artefacts du RIMA sont les pics identifiés par des astérisques à 1557, 2905 et 2965 cm^{-1} ainsi qu'une pente descendante de 1250 à 1550 cm^{-1} .

6.2.2 Spectroscopie Raman des modifications du protocole en phase gazeuse

Pour pallier à cette perte d'hydrogène et permettre une éventuelle fonctionnalisation, d'autres expériences ont été réalisées afin d'empêcher la désorption de l'hydrogène et faciliter la réaction en faisant varier la durée, la température maximale et la pression du traitement (Figure A6.3 et Figure 6.5 C et D). Les spectres des graphènes traités en 1h et sous une pression de 10^{-4} kPa montrent des spectres proches des valeurs théoriques et du dépôt vu au chapitre précédent. Ces modifications d'adoucissement du protocole du traitement au soufre en phase gazeuse sont donc vérifiées à l'aide de monocouches de graphène enrichies en ^{13}C . Sur la Figure 6.5.A et B, avant traitement, les graphènes ^{13}C ont des bandes D, G et 2D décalées vers le rouge respectivement aux alentours de 1297, 1528 et 2590 cm^{-1} . De nouveaux pics apparaissent à 495, 1260, 1445 et 2890 cm^{-1} . Sur la Figure 6.6.C et D, en comparant avec les mêmes traitements effectués avec des monocouches de graphène ^{12}C , il est observé que les pics à 1260, 1445 et 2890 cm^{-1} n'ont pas subis de décalage avec leurs isotopologues.

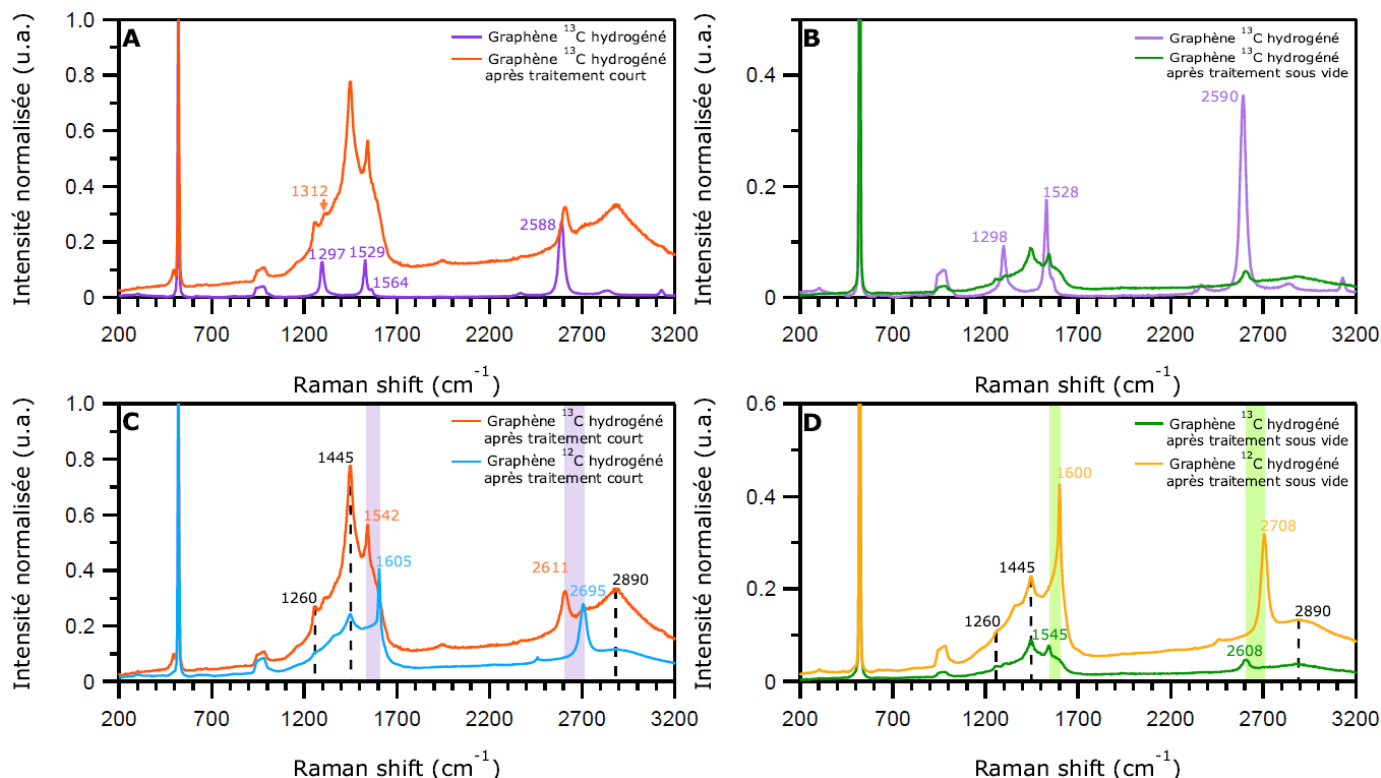


Figure 6.5: Vérification des différentes modifications du traitement au soufre en phase gazeuse par des mesures Raman sur graphène ^{13}C . En **A**, les spectres Raman des monocouches de graphène ^{13}C avant (trait violet) et après (trait orange) traitement de 1h dans des conditions de pression de 0,75 atm d'Ar. En **B**, les spectres Raman des monocouches de graphène ^{13}C avant (trait violet) et après (trait orange) traitement de 1h dans des conditions de pression de 10^{-4} kPa. En **C**, les monocouches de graphène ^{12}C (trait bleu) et ^{13}C (trait orange) ayant subi le même traitement court d'une heure. En **D**, les monocouches de graphène ^{12}C (trait jaune) et ^{13}C (trait vert) ayant subi le même traitement sous une pression de 10^{-4} kPa.

Ces expériences montrent par l'intermédiaire de l'utilisation d'isotopologues de graphène que l'adoucissement des conditions de réaction n'est pas suffisant pour induire une attaque préférentielle sur le graphène hydrogéné par le soufre. Bien que ces changements de protocole en phase gazeuse n'aboutissent pas à un composé GS, ils montrent que le soufre radicalaire est plus réactif et que les conditions de clivage homolytique sont nécessaires pour induire une réaction entre le soufre et des contaminants organiques. En effet, en observant l'intensité des pics Raman du spectre en conditions normales de pression, ces derniers sont plus élevés contrairement à ceux obtenus sous un vide de 10^{-4} kPa où le soufre est sous forme majoritairement de $\text{S}_2(\text{g})$.

6.3 Traitement sur graphène activé en phase liquide

Si le traitement du graphène en phase gazeuse semble ne pas promouvoir une fonctionnalisation covalente entre le soufre et le graphène hydrogéné. Une technique inspirée par la thiirane en phase liquide est explorée plus bas sur des monocouches de graphène.

6.3.1 Étude Raman du traitement avec le soufre dans le toluène et le DMF

La Figure 6.6 présente les spectres des graphènes avant et après le traitement au soufre en phase liquide dans le toluène (sur la gauche) ou dans le DMF (sur la droite) ainsi que leur vérification par l'utilisation d'isotopologues.

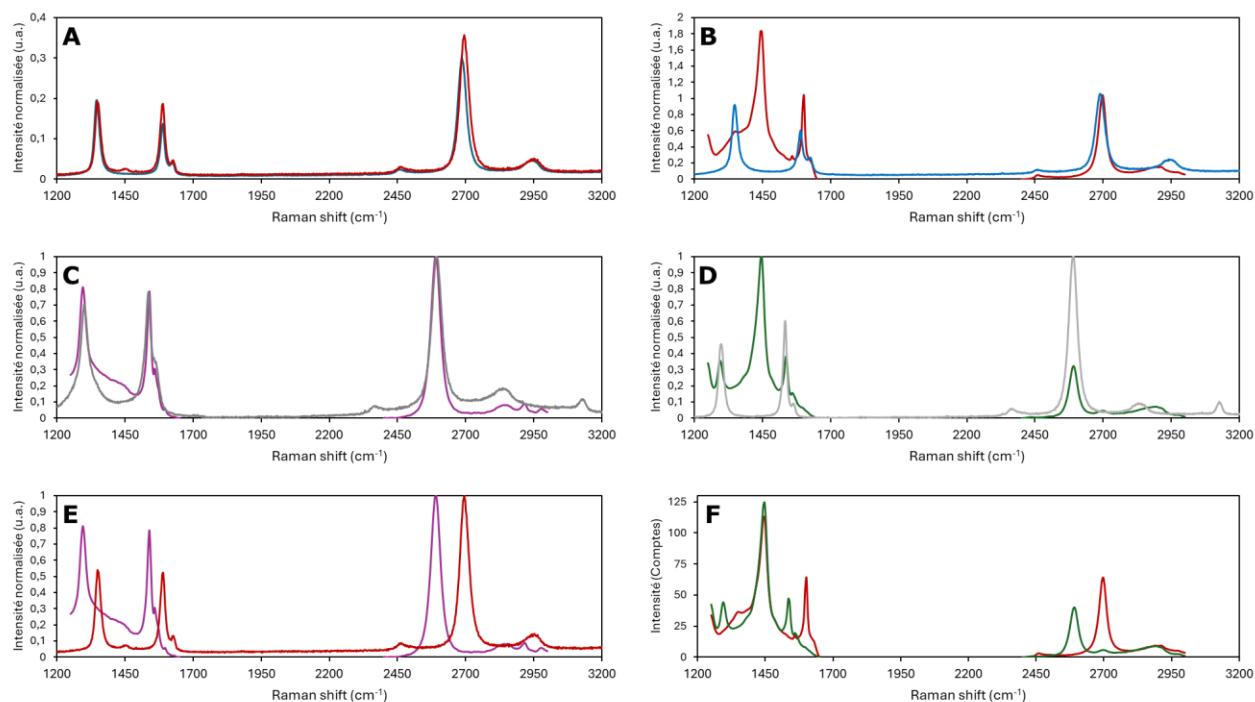


Figure 6.6: Spectres Raman de monocouches de graphène ^{12}C et ^{13}C avant et après traitement dans le toluène et le DMF. En **A**, la comparaison des spectres de graphène ^{12}C avant (trait bleu) et après traitement (trait rouge) dans le toluène. En **B**, la comparaison des spectres de graphène ^{12}C avant (trait bleu) et après traitement (trait rouge) dans le DMF. En **C**, la comparaison des spectres de graphène ^{13}C avant (trait gris) et après traitement (trait violet) dans le toluène. En **D**, la comparaison des spectres de graphène ^{13}C avant (trait gris clair) et après traitement (trait vert) dans le DMF. En **E**, la comparaison des spectres de graphène ^{12}C (trait rouge) et ^{13}C (trait violet) après traitement dans le toluène. En **F**, la comparaison des spectres de graphène ^{12}C (trait rouge) et ^{13}C (trait vert) après traitement dans le DMF. Les artéfacts visibles du RIMA sont un pic à 1557 cm^{-1} et une pente entre 1250 et 1550 cm^{-1} .

L'étude de ces spectres sont concentrés sur le pic aux alentours de 1450 cm^{-1} et les bandes D, G, D' et 2D ainsi que leurs homologues isotopiques. Ils sont situés respectivement à 1350, 1590, 1620, 2685 et 1297, 1532, 1564, 2592 cm^{-1} . Après les deux traitements sur la Figure 6.7.A à D, les spectres du graphène exhibent à nouveau pic à 1450 cm^{-1} , un décalage des bandes G et 2D, et il y a un accroissement de la bande G avec une diminution de la bande D. Les différences notables entre les deux solvants sont : l'intensité des pics issus du traitement au DMF est supérieure et ces spectres possèdent un pic à 1260 cm^{-1} . Les Figure 6.7.E-F et A6.7 (Annexes C) montrent que le pic aux alentours de 1450 cm^{-1} ne se déplace pas après le changement de masse du carbone du graphène. Comme vu précédemment, cela indique que les traitements au soufre en phase liquide produisent eux aussi un dépôt de contaminants organosulfurés sur le graphène malgré des protocoles très différents de celui en phase gazeuse. Ces résultats montrent que ce pic majeur à 1450 cm^{-1} , bien que proche de la théorie d'une structure d'épisulfure, est représentatif d'une contamination ubiquitaire. Les radicaux soufres se lient toujours en priorité sur des composés organiques même si le graphène est préalablement activé par hydrogénation partielle.

Concernant les variations en intensité des bandes D et G, elles peuvent être expliquées par une reconstruction de la symétrie des hexagones par la perte de la paire d'hydrogènes dans un environnement non inerte à température élevée. Le léger décalage peut quant à lui être attribué à l'adsorption des impuretés du traitement induisant une contrainte sur le feuillet.

Concernant les différences d'intensités observées entre les traitements dans le toluène et le DMF, celles-ci peuvent être liées aux natures mêmes des solvants utilisés. Le toluène et le DMF sont tous deux des solvants aprotiques, cependant, le DMF est un solvant polaire contrairement au toluène. Ceci permet un meilleur transport des espèces polaires et donc d'une meilleure réactivité des espèces polaires réactives comme les radicaux soufres. Cette caractéristique explique pourquoi le DMF est plus utilisé dans la chimie de thiirane contrairement au toluène malgré sa meilleure solubilisation du soufre et que les intensités des pics de contamination soient plus grandes.

6.3.2 Étude du traitement au soufre dans le toluène et DMF en XPS

Une dernière étude XPS sur les produits formés à la surface d'une SLG traitée au soufre dans le toluène et le DMF est effectuée afin de déterminer de nouvelles informations sur la contamination observée. La présence d'une contamination ubiquitaire organosulfurée dans deux protocoles distincts interroge sachant que les échantillons, les solvants et leurs impuretés sont différents.

La Figure 6.7 présente les spectres XPS dans les régions S2p et C1s de monocouches de graphène hydrogéné avant et après traitement au soufre dans le toluène et le DMF. Avant exposition, sur le graphène activé, il est seulement observé des contributions aux alentours de 284, 285, 286 et 288 eV dans la région C1s (Figure 6.6.A et B). Ces dernières ont déjà été attribuées respectivement aux liaisons Csp^2 , Csp^3 , C-O et O-C=O. Après exposition au soufre dans le toluène, une contribution sous la forme de doublet apparaît à 164 eV dans la région S2p et aucune modification notable sur les contributions dans la région C1s (Figure 6.6.C et D). Après exposition au soufre dans le DMF, deux doublets apparaissent à 164 et 168 eV dans la région S2p (Figure 6.6.E). Dans la région C1s, la contribution à 284 eV baisse, tandis que celles à 285 et 286 eV augmentent en intensité (Figure 6.6.F).

Les spectres Raman des deux traitements étaient très différents, il en est de même pour ceux mesurés en XPS. Le graphène traité dans le toluène montre seulement un doublet à 164 eV correspondant aux liaisons S-S et S-C (7.55 S %at) et très peu de modifications sur la région C1s. Cela peut être expliqué par le fait que des nanoparticules de soufre et très peu de contamination se sont déposés sur le graphène. De plus, les rares occurrences dans la littérature de réaction entre le soufre et le toluène dans une gamme de température similaire sont datées et produisent divers composés benzéniques avec un groupement soufré [195]. Quant au traitement avec le DMF, une plus forte contribution du doublet des liaisons S-S et S-C (15 %at) ainsi qu'une contribution importante à 168 eV sont visibles. En dehors des nanoparticules de soufre, ces pics peuvent être expliqués par un dépôt important de produit de contamination et à des soufres oxydés SOx. Dans la région C1s, le dépôt de la contamination est visible par la hausse du pic Csp^3 mais aussi par celle du pic des liaisons C-O en parallèle des sulfones. Cependant, il est possible de voir dans le spectre global (Figure A6.10 dans les Annexes C), une contribution non négligeable d'azote dans le cas du DMF et la position du pic à 286 eV est aussi connue pour être attribuée à des liaisons C-N. Ces pics pourraient être expliqués dans le cas où le DMF aurait réagi avec des ions soufre en formant

un thioamide comme par exemple un N,N-Dimethylthioformamide [196, 197] ou un autre composé contenant C, S et N. Ces nouvelles liaisons C-N sont surprenantes compte tenu de la stabilité du DMF à haute température. Néanmoins cela montre encore une fois que le soufre réagit en priorité sur un composé organique et non le graphène hydrogéné.

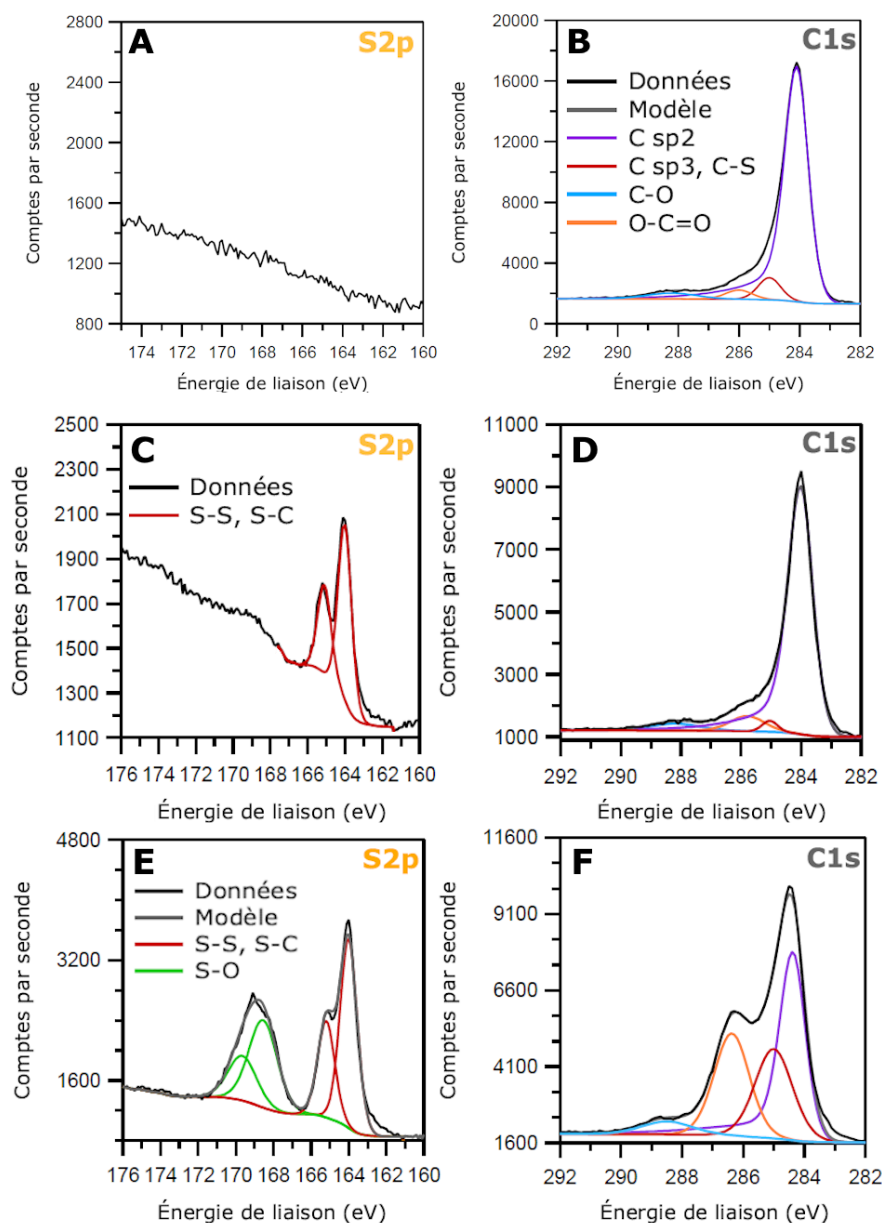


Figure 6.7: Spectres XPS des régions S2p et C1s de graphène hydrogéné avant et après traitement au soufre dans le toluène et DMF. En A-C-E, la région S2p respectivement du graphène hydrogéné avant traitement, après traitement dans le toluène et dans le DMF. En B-D-F, la région C1s respectivement du graphène hydrogéné avant traitement, après traitement dans le toluène et dans le DMF.

6.4 Conclusion

Le traitement à l'hydrogène a permis d'activer le graphène, cette hydrogénation a grandement modifié la structure des monocouches comme il est possible de le voir [sur](#) les spectres Raman et XPS. À partir de ce graphène activé deux traitements ont été étudiés en phase gazeuse et en phase liquide pour savoir si il était possible de rendre le graphène plus attractif à une attaque du soufre vis-à-vis d'éventuels hydrocarbures résistants au nettoyage.

Premièrement, le traitement en phase gazeuse sur des graphènes activés à 370°C reste trop agressif et déshydrogène le graphène du fait de la haute température et de l'atmosphère oxydante par le soufre gazeux. Les adoucissements apportés à ce protocole pour conserver cette hydrogénation n'ont pas permis la fonctionnalisation le graphène par le soufre en phase gazeuse.

Deuxièmement, le traitement par voie liquide avec le toluène et le DMF montrent des pics similaires au traitement en phase gazeuse. Le traitement dans le DMF montre en particulier l'omniprésence de ce dépôt de contamination soufrée sur le graphène malgré un protocole très différent. Néanmoins, l'hydrogénation et les deux traitements en phase liquide ont permis d'utiliser le nouvel outil de vérification du chapitre précédent : l'utilisation d'isotopologues de graphène avec le ^{13}C . Cette méthode montre encore une fois que la liaison covalente entre le graphène et des groupements fonctionnels n'est pas formée.

Troisièmement, ces résultats montrent aussi qu'il y a un nouvel obstacle à franchir pour arriver à la fonctionnalisation covalente du graphène par le soufre: une contamination ubiquitaire de composés organosulfurés hydrophobes se déposant sur le graphène. Cette dernière est issue de la réaction avec le soufre élémentaire avec des composés carbonés résistants aux techniques de nettoyage de verrerie et de substrats utilisées couramment pour la fonctionnalisation de nanostructures de carbone. Cette contamination est suspectée dans d'autres recherches effectuées sur les sulfurations de nanostructures de carbone dans des conditions similaires aux protocoles utilisés dans cette thèse [113, 198, 199]. L'utilisation généralisée de substrat hydrophile est une raison importante pour laquelle la contamination est passée inaperçue jusqu'à aujourd'hui.

CHAPITRE 7 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

7.1 Conclusion générale

Cette thèse a permis d'étudier la réaction du soufre élémentaire sur des monocouches, quelques couches et multicouches de graphène à l'aide d'un protocole de transport chimique en phase vapeur, d'une méthode de thiirane en phase liquide dans différents solvants et d'un large éventail de techniques de caractérisation spectroscopiques et microscopiques.

Après une étude approfondie en spectroscopie Raman sur de fins flocons issus d'HOPG, de nouveaux pics propres à des liaisons carbone-soufre ont été observés à 495, 1260 et 1445 cm^{-1} après un traitement au soufre en phase gazeuse. Ces mêmes liaisons sont aussi vues en XPS dans les régions C1s et S2p avec de nouveaux pics à 285 eV, 161 eV, 164 eV. En effectuant une étude quantitative Raman ainsi que des mesures angulaires XPS sur une grande variété de MLG et FLG, il a été possible de démontrer que le traitement au soufre se localise uniquement sur les premières couches de la surface des composés graphène.

Lors des expériences avec des monocouches de graphène, les analyses après l'exposition au soufre des spectres du graphène ont indiquées une monocouche fonctionnalisée. La position et l'intensité des pics Raman représentatifs de liaisons carbone-soufre sont en adéquation avec les calculs théoriques, le décalage vers le bleu des bandes G et 2D sont importants. De plus, la quantité de soufre et de carbone sp^3 mesurée par XPS est importante (24 %at et 44 %at) et indique un bon ratio de C sp^3 sur S (2:1). Pour enlever tout doute de contamination du graphène par le transfert en phase aqueuse, un contournement par l'utilisation directe de graphène crû sur des substrats de cuivre/alumine a été employé. Les résultats montrent à nouveau les mêmes caractéristiques spectroscopiques. Pour parfaire la validation, une nouvelle méthode originale basée sur le graphène enrichi en isotope ^{13}C a été utilisée pour confirmer ou invalider la formation d'une liaison covalente entre le graphène et le soufre.

Dans le cas du traitement au soufre en phase gazeuse sur les monocouches de graphène, les expériences avec les isotopologues invalident l'hypothèse que le graphène a réagi avec le soufre de manière covalente dans les conditions en température et pression du protocole. Le graphène pur semble inerte dans ces conditions face au soufre. L'origine et la structure exacte de la

contamination reste jusqu'ici inconnue, même si les signatures spectrales sont cohérentes avec des composés organosulfurés. Néanmoins, les résultats spectroscopiques énoncés dans le corps de cette thèse sont très similaires à un épisulfure de graphène si il est un jour synthétisé avec cette quantité de soufre et faciliteront son identification pour les générations futures. Bien qu'ils s'apparentent ici à des structures similaires comme celles des groupes thiophènes.

La diversification du protocole de synthèse par l'ajout d'une étape d'activation du graphène par hydrogénation dans à un environnement en phase liquide avec différents solvants a permis d'ouvrir de nouvelles pistes de synthèse de composés graphène-soufre et d'une opportunité pour la vérification via l'enrichissement en ^{13}C . Le traitement à l'hydrogène a été un succès, la structure du graphène a été grandement modifiée et vérifiée par un isotopologue. Les traitements en phase liquide dans le toluène et dans le DMF ont montrés des traits spectroscopiques proches de ceux obtenus par le traitement en phase gazeuse, quoique les caractéristiques diffèrent par l'absence de photoluminescence. Après vérification par le protocole avec graphène ^{13}C , à défaut d'une production concluante d'épisulfure de graphène, les traitements en phase liquide ont permis de mettre en évidence l'affinité du soufre à réagir avec divers composés carbonés autres que le graphène. Même si l'activation n'a pas semblé suffisante pour pousser à une réaction vers l'épisulfure, elle sera sans doute une étape non négligeable pour faciliter la synthèse future de nouveaux produits, car l'hydrogène par l'affaiblissement de la structure même du graphène.

Ces études montrent la nécessité d'analyse des isotopologues, ce qui permet de valider la fonctionnalisation covalente du graphène. Cette approche est applicable au soufre, mais aussi à d'autres fonctionnalisations du graphène. En combinant cette méthode aux différentes mesures effectuées par les techniques analytiques mentionnées dans cet ouvrage, les futurs chercheurs auront un guide complet de bonnes pratiques permettant la recherche d'un composé graphène fonctionnalisé de manière covalente par le soufre.

7.2 Recommandations et perspectives

7.2.1 Recommandations

Une méthode a été mise en avant avec succès : l'utilisation d'isotope pour valider une fonctionnalisation covalente sur le graphène. Il devrait être recommandé d'utiliser le graphène enrichi au ^{13}C pour toute autre tentative de fonctionnalisation avec le soufre. Il serait aussi possible de l'extrapoler avec les autres adatoms comme l'oxygène, l'azote, le bore, les halogènes et les autres chalcogènes. Les spectroscopies infrarouge et Raman seront utilisées en tant que techniques de caractérisation suivant la nature de la liaison (polaire ou polarisable) entre le carbone et l'adatom: les halogénures, les nitrures et les oxydes de graphène en FTIR, les borures et les autres chalcogénures de graphène en Raman. De plus il sera important de vérifier les réactions telles que les cycloadditions et autres additions divalentes, une autre branche importante de la fonctionnalisation covalente sur le graphène. Il y a une possibilité non négligeable de nouvelles expériences ^{13}C afin de vérifier des réactions comme celles de Bingel, de Prato, de Mannich, de Buchwald-Hartwig, de Huisgen et de Diels-Adler sur le graphène [200-206]. Il est vrai que l'utilisation du ^{13}C est une méthode onéreuse, mais le gain d'information est sans équivoque. D'autre part, l'utilisation complémentaire d'isotopes d'adatoms permettrait aussi de valider l'attribution des modes issus des calculs vibrationnels et des nouveaux pics si ils apparaissent dans des régions peu documentées de la littérature.

Une seconde méthode a été mise en avant avec succès pour ne pas avoir de contamination de polymères et de résidus issus d'un transfert en phase aqueuse. L'utilisation de substrat $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est recommandée pour éviter la présence de résidus polymériques comme le PMMA. Cependant le CuS (Cu_2S) est difficile à dissoudre et rend très complexe une isolation de la couche pour des mesures électriques. Pour la génération future de chercheurs, les protocoles de synthèse peuvent encore être améliorés pour éviter toutes contaminations empêchant l'attaque du soufre sur le graphène. Les dernières recommandations sont les suivantes : de meilleurs transferts sur substrats de Si/SiO_2 de graphène CVD, un nettoyage différent non organique et de nouvelles sources de soufre. Les méthodes de transfert sur Si/SiO_2 restent à être perfectionnées, l'utilisation d'hexane, d'heptane, de cyclohexane ou de la paraffine pourraient permettre un graphène sans résidus

polymériques prêt à être fonctionnalisé. Il est vrai aussi que le transfert avec PMMA tend à contraindre le feuillet et ces autres transferts permettraient d'obtenir un comportement spectroscopique proche du graphène autoportant [163, 207, 208]. Aussi les caractérisations qualitatives et quantitatives effectuées sur les FLG, MLG et même sur les macrostructures (bloc) d'HOPG pourront aussi permettre d'étudier d'autres traitements et réactions sur des composés graphènes avec une mise à l'échelle sans les risques de contamination par transfert en phase aqueuse. De plus, une autre approche *bottom-up* de synthèse, la sublimation de carbure de silicium SiC [51], peut aussi être une alternative au graphène sur cuivre/alumine pour contourner les résidus polymériques tout en permettant les mesures électriques. Puis pour enlever tous les doutes sur la contamination de la verrerie, un nettoyage alcalin de type SC-1 [209] à base d'ammoniaque et de peroxyde d'hydrogène peut remplacer l'étape de nettoyage acétone-isopropanol pour éliminer des matières organiques des substrats sans traces organiques. Enfin, si le soufre n'est pas assez efficace pour fonctionnaliser le graphène dans sa forme élémentaire, des catalyseurs issus du domaine de la vulcanisation [210] pourront être utilisés et seront à étudier pour la synthèse d'épisulfure de graphène.

7.2.2 Perspectives

Bien que les résultats encourageants ont abouti à la découverte d'une contamination, ce résultat permettra aux générations futures de groupes de recherche travaillant sur la sulfuration du graphène une économie de temps et de ressources. Néanmoins la synthèse fructueuse d'épisulfure de graphène a de grandes chances d'avoir les mêmes réponses spectrales en spectroscopies Raman, confirmées par des simulations DFT, ainsi qu'en XPS où les zones d'énergie sont les mêmes et les pics sont similaires en position.

Une fonctionnalisation complète sous forme d'épisulfure de graphène peut atteindre théoriquement un pourcentage atomique de 20 % en S soit un pourcentage massique de 42 % en S. Ce composé peut être un candidat intéressant pour les batteries. De nos jours, un taux de 60-80% est nécessaire pour être compétitif pour les batteries de véhicules électriques [211]. Cependant, ces hautes valeurs doivent être révisées et discutées, car dans ce cas-ci, le mécanisme ne repose pas sur une réduction d'une longue chaîne de soufre mais s'apparente plutôt à un mécanisme proche de ceux des courtes chaînes couplé à une inhibition de la navette polysulfure. De plus, un pourcentage de 42 % pourrait

avoir des applications ne nécessitant pas une densité énergétique comme celle des véhicules électriques, tout en étant possiblement supérieure à une batterie Li-ion actuelle. Enfin pour clôturer ce paragraphe sur l'utilisation du GS pour le stockage d'énergie, si la fonctionnalisation reste seulement en surface, il serait plus intéressant de se diriger vers une application en tant que supercondensateur plutôt qu'une batterie. En effet, les supercondensateurs exploitent la densité énergétique de surface [212] contrairement aux batteries où le volume et la capacité de stockage massique sont plus importants.

Pour continuer à étendre les perspectives de ce travail, une synthèse réussie d'épisulfure de graphène entrainera une nouvelle chimie. Les substitutions d'un episulfure par un époxyde (et inversement) sont des réactions connues et maîtrisées dans la littérature. Cela permettrait un développement de synthèse de GO afin de produire des composés ayant seulement de pont époxydes. Inversement, si la synthèse de ces GO est développée indépendamment, il serait possible d'obtenir des voies alternatives de synthèse des GS par la substitution d'époxydes ou de sulfonations [213-217]. De par la prolifération de synthèse d'épisulfure de graphène, la chimie de ces espèces pourra être étendue. En commençant par la désulfuration sélective, comme l'utilisation de Mo(CO)_6 [218], il pourra être possible de contrôler la position des ponts par l'utilisation de masque. La présence de ponts episulfures pourra faire avancer les possibilités de former des groupements thiols afin de servir d'ancrages pour des applications biologiques [219]. Si ces groupements thiols sont couplés à des groupements halogénés par traitement acide, il sera aussi possible d'obtenir de nouveaux composés halogénothiols (analogues des halohydrines) dans la quête de double fonctionnalisation du graphène. Enfin si la mise à l'échelle du produit est atteinte, pour caractériser tous ces nouveaux composés graphène-soufre, il sera nécessaire de mettre à niveau des techniques de caractérisation moins communément utilisées comme la RMN. Les études ^{13}C RMN, liquide et *solid state* montre que les pics du graphène pur sont regroupés aux alentours de 117-132 ppm [220]. Les episulfures de graphène pourraient exhiber de nouveaux pics visibles à des positions estimées entre 15 et 40 ppm [221]. La ^{33}S RMN aujourd'hui très rare, trouvera une nouvelle utilité en attribuant les nouveaux groupements soufrés [222] du GS et ses dérivés. Et enfin un couplage ^{13}C - ^{33}S , analogue à celui mentionné dans la section sur le GO de la revue de littérature, pourra être développé afin d'élucider la structure exacte de ce composé par RMN.

RÉFÉRENCES

1. Lee, H., et al., *IPCC, 2023: Sections. In: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2023: p. 35–115.
2. Canada, G.d. *La norme sur la disponibilité des véhicules électriques du Canada (cibles réglementées pour les véhicules zéro émission)*. 2023 2023–12–19 [cited 2025 26 septembre]; Available from: <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/nouvelles/2023/12/la-norme-sur-la-disponibilite-des-vehicules-electriques-du-canada-cibles-reglementees-pour-les-vehicules-zero-emission.html>
3. Bush, E.e.L., D.S., éditeurs. , *Rapport sur le climat changeant du Canada*. 2019, Gouvernement du Canada. p. 446.
4. Canada, G.d. *Inventaire officiel des gaz à effet de serre du Canada*. 2024 [cited 2025 26 septembre]; Available from: <https://data-donnees.az.ec.gc.ca/data/substances/monitor/canada-s-official-greenhouse-gas-inventory?lang=fr>
5. Muench, S., et al., *Polymer-Based Organic Batteries*. Chem Rev, 2016. **116**(16): p. 9438–84.
6. Canada, G.d. *Faits sur le lithium*. 2025 2025–03–12 [cited 2025 26 septembre]; Available from: <https://ressources-naturelles.canada.ca/mineraux-exploitation-miniére/donnees-statistiques-analyses-exploitation-miniére/faits-mineraux-métaux/faits-lithium>.
7. Canada, G.d. *Faits sur le graphite*. 2025 2025–01–31 [cited 2025 26 septembre]; Available from: <https://ressources-naturelles.canada.ca/mineraux-exploitation-miniére/donnees-statistiques-analyses-exploitation-miniére/faits-mineraux-métaux/faits-graphite>
8. Canada, G.d. *Stratégie canadienne sur les minéraux critiques*. 2022 2023–09–12 [cited 2025 26 septembre]; Available from: <https://www.canada.ca/fr/campagne/mineraux-critiques-au-canada/la-strategie-canadienne-sur-les-mineraux-critiques.html>.
9. Abraham, K.M., *Rechargeable Batteries for the 300-Mile Electric Vehicle and Beyond*. ECS Transactions, 2012. **41**(31): p. 27–34.
10. Hagen, M., et al., *Lithium–Sulfur Cells: The Gap between the State-of-the-Art and the Requirements for High Energy Battery Cells*. Advanced Energy Materials, 2015. **5**(16).
11. Dorfler, S., et al., *Recent Progress and Emerging Application Areas for Lithium-Sulfur Battery Technology*. Energy Technol (Weinh), 2021. **9**(1): p. 2000694.
12. Robinson, J.B., et al., *2021 roadmap on lithium sulfur batteries*. Journal of Physics: Energy, 2021. **3**(3).
13. Benveniste, G., et al., *Comparative life cycle assessment of Li-Sulphur and Li-ion batteries for electric vehicles*. Resources, Conservation & Recycling Advances, 2022. **15**.
14. Department, S.R. *Production of sulfur worldwide in 2024, by country*. 2025 [cited 2025 26 septembre]; Available from: <https://www.statista.com/statistics/1031181/sulfur-production-globally-by-country/>

15. Wujcik, K.H., et al., *Determination of Redox Reaction Mechanisms in Lithium–Sulfur Batteries*, in *Electrochemical Engineering*. 2018. p. 41–74.
16. Xiong, S., et al., *Toward Better Lithium–Sulfur Batteries: Functional Non-aqueous Liquid Electrolytes*. *Electrochemical Energy Reviews*, 2018. **1**(3): p. 388–402.
17. Busche, M.R., et al., *Systematical electrochemical study on the parasitic shuttle-effect in lithium-sulfur-cells at different temperatures and different rates*. *Journal of Power Sources*, 2014. **259**: p. 289–299.
18. Tang, W., et al., *Interfacial strategies towards highly stable Li-metal anode of liquid-based Li-metal batteries*. *Energy Storage Materials*, 2024. **64**.
19. He, J. and X. Li, *Recent materials development for Li-ion and Li-S battery separators*. *Journal of Energy Storage*, 2025. **112**: p. 115541.
20. Wild, M., et al., *Lithium sulfur batteries, a mechanistic review*. *Energy & Environmental Science*, 2015. **8**(12): p. 3477–3494.
21. Assary, R.S., L.A. Curtiss, and J.S. Moore, *Toward a Molecular Understanding of Energetics in Li–S Batteries Using Nonaqueous Electrolytes: A High-Level Quantum Chemical Study*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014. **118**(22): p. 11545–11558.
22. Sun, J., et al., *Will lithium-sulfur batteries be the next beyond-lithium ion batteries and even much better?* *InfoMat*, 2022. **4**(9).
23. Fang, R., J. Xu, and D.-W. Wang, *Covalent fixing of sulfur in metal–sulfur batteries*. *Energy & Environmental Science*, 2020. **13**(2): p. 432–471.
24. Zhou, L., et al., *Host Materials Anchoring Polysulfides in Li–S Batteries Reviewed*. *Advanced Energy Materials*, 2021. **11**(15): p. 2001304.
25. Yao, H., et al., *Improving lithium–sulphur batteries through spatial control of sulphur species deposition on a hybrid electrode surface*. *Nature Communications*, 2014. **5**(1): p. 3943.
26. Hou, T.-Z., et al., *Lithium Bond Chemistry in Lithium–Sulfur Batteries*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017. **56**(28): p. 8178–8182.
27. Abdul Razzaq, A., et al., *High-performance lithium sulfur batteries enabled by a synergy between sulfur and carbon nanotubes*. *Energy Storage Materials*, 2019. **16**: p. 194–202.
28. Li, L., et al., *Tuning the Swelling and Dispersion of SPAN Enables High-Performance Li-S Batteries*. *Small*, 2025. **21**(49): p. e06330.
29. Hu, J., et al., *New insights into the reaction mechanism of sulfurized polyacrylonitrile cathode material for Li–S batteries*. *Composites Communications*, 2024. **49**: p. 101971.
30. Krishnan, M.R., C.S. Bongu, and E.H. Alsharaeh, *Recent Developments and Prospects on Functional Graphene-Based Nanocomposites as Potential Sulfur Hosts for Next-Generation Lithium-Sulfur Batteries*. *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS*, 2025. **8**(5): p. e70032.
31. Tantis, I., et al., *Covalently Interlinked Graphene Sheets with Sulfur-Chains Enable Superior Lithium–Sulfur Battery Cathodes at Full-Mass Level*. *Advanced Functional Materials*, 2021. **31**(30): p. 2101326.

32. Gao, Y., et al., *Sulfur-doped carbon nanotubes with hierarchical micro/mesopores for high performance pseudocapacitive supercapacitors*. Nanotechnology, 2021. **32**(50).
33. Lee, H.R., et al., *High-capacity anode derived from graphene oxide with lithium-active functional groups*. International Journal of Energy Research, 2022. **46**(2): p. 2021–2028.
34. Zhang, J. and M. Gu, “*Popcorn-Like*” fabrication for high performance reduced-graphene oxide via laser and microwave reduction process. npj 2D Materials and Applications, 2025. **10**(1): p. 16.
35. Wei, X., et al., *Large Capacitance Enhancement Achieved via Tuning Electrode/Electrolyte Thickness of Graphene Oxide-Based All-Solid-State Supercapacitors*. Small, 2025. **21**(22): p. 2501802.
36. Morse, J.R., et al., *Macroscale evaluation and testing of chemically hydrogenated graphene for hydrogen storage applications*. International Journal of Hydrogen Energy, 2020. **45**(3): p. 2135–2144.
37. Morse, J.R., et al., *Hydrogenated graphene: Important material properties regarding its application for hydrogen storage*. Journal of Power Sources, 2021. **494**: p. 229734.
38. Paul, R., et al., *3D Heteroatom-Doped Carbon Nanomaterials as Multifunctional Metal-Free Catalysts for Integrated Energy Devices*. Adv Mater, 2019. **31**(13): p. e1805598.
39. Gray, D., A.N. McCaughan, and B. Mookerji. *Crystal Structure of Graphite , Graphene and Silicon*. 2009.
40. Chakraborti, H., et al., *Electron wave and quantum optics in graphene*. J Phys Condens Matter, 2024. **36**(39).
41. Castro Neto, A.H., et al., *The electronic properties of graphene*. Reviews of Modern Physics, 2009. **81**(1): p. 109–162.
42. Pulizzi, F., et al., *Graphene in the making*. Nat Nanotechnol, 2019. **14**(10): p. 914–918.
43. Lee, C., et al., *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. Science, 2008. **321**(5887): p. 385–8.
44. Lee, J.H., S.J. Park, and J.W. Choi, *Electrical Property of Graphene and Its Application to Electrochemical Biosensing*. Nanomaterials (Basel), 2019. **9**(2).
45. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, 2004. **306**(5696): p. 666–9.
46. Yi, M. and Z. Shen, *A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(22): p. 11700–11715.
47. Yoo, K., et al., *Direct physical exfoliation of few-layer graphene from graphite grown on a nickel foil using polydimethylsiloxane with tunable elasticity and adhesion*. Nanotechnology, 2013. **24**(20): p. 205302.
48. Chen, J., M. Duan, and G. Chen, *Continuous mechanical exfoliation of graphene sheets via three-roll mill*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(37).
49. Jayasena, B. and S. Subbiah, *A novel mechanical cleavage method for synthesizing few-layer graphenes*. Nanoscale Res Lett, 2011. **6**(1): p. 95.

50. Xu, Y., et al., *Liquid-Phase Exfoliation of Graphene: An Overview on Exfoliation Media, Techniques, and Challenges*. Nanomaterials (Basel), 2018. **8**(11).
51. Yazdi, G., T. Iakimov, and R. Yakimova, *Epitaxial Graphene on SiC: A Review of Growth and Characterization*. Crystals, 2016. **6**(5).
52. Yazdi, G.R., et al., *Growth of large area monolayer graphene on 3C-SiC and a comparison with other SiC polytypes*. Carbon, 2013. **57**: p. 477–484.
53. Zhang, Y., L. Zhang, and C. Zhou, *Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications*. Acc Chem Res, 2013. **46**(10): p. 2329–39.
54. Deng, B., Z. Liu, and H. Peng, *Toward Mass Production of CVD Graphene Films*. Adv Mater, 2019. **31**(9): p. e1800996.
55. Saito, R., et al., *Double Resonance Raman Spectroscopy of Two-Dimensional Materials*, in *Raman Spectroscopy of Two-Dimensional Materials*, P.-H. Tan, Editor. 2019, Springer Singapore: Singapore. p. 131–162.
56. Rao, R., et al., *Multiphonon Raman scattering in graphene*. Physical Review B, 2011. **84**(11).
57. Lee, J.E., et al., *Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene*. Nat Commun, 2012. **3**: p. 1024.
58. Shimada, T., et al., *Origin of the 2450cm⁻¹ Raman bands in HOPG, single-wall and double-wall carbon nanotubes*. Carbon, 2005. **43**(5): p. 1049–1054.
59. Stevie, F.A. and C.L. Donley, *Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2020. **38**(6).
60. Morgan, D.J., *Comments on the XPS Analysis of Carbon Materials*. C, 2021. **7**(3).
61. Gengenbach, T.R., et al., *Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Interpreting the carbon 1s spectrum*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2021. **39**(1).
62. Chen, X., X. Wang, and D. Fang, *A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials*. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2020. **28**(12): p. 1048–1058.
63. Mezzi, A. and S. Kaciulis, *Surface investigation of carbon films: from diamond to graphite*. Surface and Interface Analysis, 2010. **42**(6-7): p. 1082–1084.
64. Kaciulis, S., et al., *Electron spectroscopy of the main allotropes of carbon*. Surface and Interface Analysis, 2014. **46**(10-11): p. 966–969.
65. Whitten, J.E., *Ultraviolet photoelectron spectroscopy: Practical aspects and best practices*. Applied Surface Science Advances, 2023. **13**.
66. Siokou, A., et al., *Surface refinement and electronic properties of graphene layers grown on copper substrate: An XPS, UPS and EELS study*. Applied Surface Science, 2011. **257**(23): p. 9785–9790.
67. Mendoza, C.D. and F.L. Freire, *Single-Layer Graphene/Germanium Interface Representing a Schottky Junction Studied by Photoelectron Spectroscopy*. Nanomaterials, 2023. **13**(15): p. 2166.

68. Kuntumalla, M.K., et al., *Nitrogen bonding, work function and thermal stability of nitrated graphite surface: An in situ XPS, UPS and HREELS study*. Applied Surface Science, 2020. **525**.
69. Rut'kov, E.V., E.Y. Afanas'eva, and N.R. Gall, *Graphene and graphite work function depending on layer number on Re*. Diamond and Related Materials, 2020. **101**: p. 107576.
70. Shin, H.J., et al., *Control of electronic structure of graphene by various dopants and their effects on a nanogenerator*. J Am Chem Soc, 2010. **132**(44): p. 15603–9.
71. Sun, Y.W., et al., *Graphene on silicon: Effects of the silicon surface orientation on the work function and carrier density of graphene*. Physical Review B, 2022. **105**(16): p. 165416.
72. Carter, C.B. and D.B. Williams, *Transmission electron microscopy: Diffraction, imaging, and spectrometry*. 2016. 1–518.
73. Meyer, J.C., 5 - *Transmission electron microscopy (TEM) of graphene*, in *Graphene*, V. Skákalová and A.B. Kaiser, Editors. 2014, Woodhead Publishing. p. 101–123.
74. Meyer, J.C., et al., *Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes*. Nano Lett, 2008. **8**(11): p. 3582–6.
75. Yang, G., et al., *Structure of graphene and its disorders: a review*. Sci Technol Adv Mater, 2018. **19**(1): p. 613–648.
76. Caplins, B.W., J.D. Holm, and R.R. Keller, *Orientation mapping of graphene in a scanning electron microscope*. Carbon, 2019. **149**: p. 400–406.
77. Meyer, J.C., et al., *On the roughness of single- and bi-layer graphene membranes*. Solid State Communications, 2007. **143**(1): p. 101–109.
78. Verbeeck, J., D. Van Dyck, and G. Van Tendeloo, *Energy-filtered transmission electron microscopy: an overview*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2004. **59**(10): p. 1529–1534.
79. Goldstein, J.I., et al., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 2003.
80. Huang, L. and Y. Gan, *A review on SEM imaging of graphene layers*. Micron, 2024. **187**: p. 103716.
81. Li, X., et al., *Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper*. J Am Chem Soc, 2011. **133**(9): p. 2816–9.
82. Kochat, V., et al., *High contrast imaging and thickness determination of graphene with in-column secondary electron microscopy*. Journal of Applied Physics, 2011. **110**(1).
83. Lovejoy, T.C., et al., *Single atom identification by energy dispersive x-ray spectroscopy*. Applied Physics Letters, 2012. **100**(15).
84. Elias, D.C., et al., *Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane*. Science, 2009. **323**(5914): p. 610–613.
85. Lee, W.-K., et al., *Patterning Magnetic Regions in Hydrogenated Graphene Via E-Beam Irradiation*. Advanced Materials, 2015. **27**(10): p. 1774–1778.
86. Pumera, M. and C.H. Wong, *Graphane and hydrogenated graphene*. Chem Soc Rev, 2013. **42**(14): p. 5987–95.

87. Santosh, R. and V. Kumar, *The effect of pressure on the electronic and optical properties of hydrogenated graphene: a first-principles study*. Journal of Computational Electronics, 2019. **18**(3): p. 770–778.
88. Escobar Veras, S., et al., *Hydrogenated graphene systems: A novel growth and hydrogenation process*. Carbon Trends, 2024. **15**.
89. Fournier, T., et al., *Hydrogenation and etching of single-layer graphene during exposure to atomic hydrogen*. Carbon Trends, 2025. **20**.
90. Whitener, K.E., et al., *Activation of radical addition to graphene by chemical hydrogenation*. RSC Advances, 2016. **6**(96): p. 93356–93362.
91. Yadav, S., et al., *An Update on Graphene Oxide: Applications and Toxicity*. ACS Omega, 2022. **7**(40): p. 35387–35445.
92. Brisebois, P.P. and M. Sij, *Harvesting graphene oxide – years 1859 to 2019: a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation*. Journal of Materials Chemistry C, 2020. **8**(5): p. 1517–1547.
93. Rawal, A., et al., *Structural Complexity of Graphene Oxide: The Kirigami Model*. ACS Appl Mater Interfaces, 2021. **13**(15): p. 18255–18263.
94. King, A.A., et al., *A New Raman Metric for the Characterisation of Graphene oxide and its Derivatives*. Sci Rep, 2016. **6**: p. 19491.
95. Chua, C.K., Z. Sofer, and M. Pumera, *Graphite oxides: effects of permanganate and chlorate oxidants on the oxygen composition*. Chemistry, 2012. **18**(42): p. 13453–9.
96. Lee, D.W., et al., *The structure of graphite oxide: investigation of its surface chemical groups*. J Phys Chem B, 2010. **114**(17): p. 5723–8.
97. Brusko, V., et al., *Unraveling the infrared spectrum of graphene oxide*. Carbon, 2024. **229**.
98. Kudin, K.N., et al., *Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets*. Nano Lett, 2008. **8**(1): p. 36–41.
99. Halbig, C.E., et al., *Origin of Oxygen in Graphene Oxide Revealed by (17)O and (18)O Isotopic Labeling*. J Am Chem Soc, 2024. **146**(11): p. 7431–7438.
100. Johns, J.E. and M.C. Hersam, *Atomic covalent functionalization of graphene*. Acc Chem Res, 2013. **46**(1): p. 77–86.
101. Hossain, M.Z., et al., *Chemically homogeneous and thermally reversible oxidation of epitaxial graphene*. Nat Chem, 2012. **4**(4): p. 305–9.
102. Mulyana, Y., et al., *Reversible Oxidation of Graphene Through Ultraviolet/Ozone Treatment and Its Nonthermal Reduction through Ultraviolet Irradiation*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(47): p. 27372–27381.
103. Lian, Q., et al., *Insights into the Vulcanization Mechanism through a Simple and Facile Approach to the Sulfur Cleavage Behavior*. Macromolecules, 2017. **50**(3): p. 803–810.
104. Ferreira, A.G.M. and L.Q. Lobo, *The low-pressure phase diagram of sulfur*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2011. **43**(2): p. 95–104.

105. Campaigne, E. and W.O. Foye, *The Synthesis of 2,5-Diarylthiophenes*. The Journal of Organic Chemistry, 1952. **17**(10): p. 1405–1412.
106. Sabnis, R.W., D.W. Rangnekar, and N.D. Sonawane, *2-aminothiophenes by the gewald reaction*. Journal of Heterocyclic Chemistry, 1999. **36**(2): p. 333–345.
107. Parker, S.F., J.E. Trevelyan, and H. Cavaye, *Vibrational spectra of neutral and doped oligothiophenes and polythiophene*. RSC Adv, 2023. **13**(8): p. 5419–5427.
108. Arisawa, M. and M. Yamaguchi, *1.06 - Thiiranes and Thiirenes: Fused-Ring Derivatives*, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry IV*, D.S. Black, J. Cossy, and C.V. Stevens, Editors. 2022, Elsevier: Oxford. p. 413–435.
109. Nakayama, J., *More than 30 years with organic chemistry of sulfur*. Journal of Sulfur Chemistry, 2009. **30**(3-4): p. 393–468.
110. Hassani, F., et al., *A simple synthesis of sulfur-doped graphene using sulfur powder by chemical vapor deposition*. RSC Advances, 2016. **6**(32): p. 27158–27163.
111. Choi, H., et al., *Synthesis of sulfur-doped graphene by using Near-infrared chemical-vapor deposition*. Journal of the Korean Physical Society, 2016. **68**(11): p. 1257–1261.
112. Zhou, J., et al., *Growth and properties of large-area sulfur-doped graphene films*. Journal of Materials Chemistry C, 2017. **5**(31): p. 7944–7949.
113. Bautista-Flores, C., et al., *Sulfur and few-layer graphene interaction under thermal treatments*. Chemical Physics Letters, 2016. **665**: p. 121–126.
114. Du, H., et al., *A Delicately Designed Sulfide Graphdiyne Compatible Cathode for High-Performance Lithium/Magnesium-Sulfur Batteries*. Small, 2017. **13**(44).
115. Yang, Z., et al., *Chemical Modification of the sp-Hybridized Carbon Atoms of Graphdiyne by Using Organic Sulfur*. Chemistry – A European Journal, 2019. **25**(22): p. 5599–5599.
116. Syrgiannis, Z., et al., *Chemical modification of carbon nanomaterials (SWCNTs, DWCNTs, MWCNTs and SWCNHs) with diphenyl dichalcogenides*. Nanoscale, 2015. **7**(14): p. 6007–13.
117. Mahvash, F., et al., *Space-charge limited transport in large-area monolayer hexagonal boron nitride*. Nano Lett, 2015. **15**(4): p. 2263–8.
118. Bennaceur, K., et al., *Measurement of topological Berry phase in highly disordered graphene*. Physical Review B, 2015. **92**(12).
119. Guillemette, J., et al., *Quantum Hall Effect in Hydrogenated Graphene*. Physical Review Letters, 2013. **110**(17).
120. R. Martel, R.O.D.N., P. Lévesque *Chalcogene-grafted Carbon Materials And Processes For Their Preparation*, U.S.P.a.T. Office, Editor. 2020.
121. Liu, F., et al., *Thermal stability of graphene in inert atmosphere at high temperature*. Journal of Solid State Chemistry, 2019. **276**: p. 100–103.
122. Ren, Y., et al., *Solubility of elemental sulfur in pure organic solvents and organic solvent–ionic liquid mixtures from 293.15 to 353.15K*. Fluid Phase Equilibria, 2011. **312**: p. 31–36.

123. Bamberg, M., *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Schwefel, Teil A, Lieferung 3*. 1953, VCH: Weinheim.
124. Gaufres, E., et al., *Hyperspectral Raman imaging using Bragg tunable filters of graphene and other low-dimensional materials*. Journal of Raman Spectroscopy, 2018. **49**(1): p. 174–182.
125. Neuville, D.R., et al., *Structure Characterizations and Molecular Dynamics Simulations of Melt, Glass, and Glass Fibers*, in *Fiberglass Science and Technology: Chemistry, Characterization, Processing, Modeling, Application, and Sustainability*, H. Li, Editor. 2021, Springer International Publishing: Cham. p. 89–216.
126. Miao, C., et al., *Inverse Vulcanization with SiO₂-Embedded Elemental Sulfur for Superhydrophobic, Anticorrosion, and Antibacterial Coatings*. ACS Applied Polymer Materials, 2022. **4**(7): p. 4901–4911.
127. Nims, C., et al., *Low frequency Raman Spectroscopy for micron-scale and in vivo characterization of elemental sulfur in microbial samples*. Sci Rep, 2019. **9**(1): p. 7971.
128. Yu, Y., et al., *Species of Sulfur in Sour Gas Reservoir: Insights from In Situ Raman Spectroscopy of S–H₂S–CH₄–H₂O System and Its Subsystems from 20 to 250°C*. Geofluids, 2021. **2021**(1): p. 6658711.
129. Curran, S.A., et al., *Thiolation of carbon nanotubes and sidewall functionalization*. Journal of Materials Research, 2006. **21**(4): p. 1012–1018.
130. Lin-Vien, D., et al., *CHAPTER 14 - Organic Sulfur Compounds*, in *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, D. Lin-Vien, et al., Editors. 1991, Academic Press: San Diego. p. 225–250.
131. Gaufres, E., et al., *Aggregation Control of alpha-Sexithiophene via Isothermal Encapsulation Inside Single-Walled Carbon Nanotubes*. ACS Nano, 2016. **10**(11): p. 10220–10226.
132. Haddad, E., *Fonctionnalisation du graphène par le soufre : propriétés électroniques et structurales en fonction de la couverture et du motif*, in *Génie des matériaux*. 2026, Polytechnique Montréal.
133. Ferrari, A.C. and J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. Physical Review B, 2000. **61**(20): p. 14095–14107.
134. Englert, J.M., et al., *Covalent bulk functionalization of graphene*. Nat Chem, 2011. **3**(4): p. 279–86.
135. Pal, S.K., *Versatile photoluminescence from graphene and its derivatives*. Carbon, 2015. **88**: p. 86–112.
136. Wang, Y.Y., et al., *Interference enhancement of Raman signal of graphene*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(4).
137. Opilik, L., T. Schmid, and R. Zenobi, *Modern Raman imaging: vibrational spectroscopy on the micrometer and nanometer scales*. Annu Rev Anal Chem (Palo Alto Calif), 2013. **6**: p. 379–98.

138. Elibol, K., et al., *Visualising the strain distribution in suspended two-dimensional materials under local deformation*. Scientific Reports, 2016. **6**(1): p. 28485.
139. Moulder, J.F., et al. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. 1992.
140. Wang, F., L. Wang, and Q. Xue, *Fluorine and sulfur co-doped amorphous carbon films to achieve ultra-low friction under high vacuum*. Carbon, 2016. **96**: p. 411–420.
141. Al-Gaashani, R., et al., *XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods*. Ceramics International, 2019. **45**(11): p. 14439–14448.
142. Major, G.H., et al., *Perspective on improving the quality of surface and material data analysis in the scientific literature with a focus on x-ray photoelectron spectroscopy (XPS)*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2023. **41**(3).
143. Omachi, H., et al., *Concise, Single-Step Synthesis of Sulfur-Enriched Graphene: Immobilization of Molecular Clusters and Battery Applications*. Angewandte Chemie International Edition, 2020. **59**(20): p. 7836–7841.
144. Theodosiou, A., et al., *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, 2020. **508**: p. 144764.
145. Suzuki, S., et al., *Work functions and valence band states of pristine and Cs-intercalated single-walled carbon nanotube bundles*. Applied Physics Letters, 2000. **76**(26): p. 4007–4009.
146. Shao, G., *Work Function and Electron Affinity of Semiconductors: Doping Effect and Complication due to Fermi Level Pinning*. Energy & Environmental Materials, 2021. **4**(3): p. 273–276.
147. Lin, Y.C., et al., *Alkali metal bilayer intercalation in graphene*. Nat Commun, 2024. **15**(1): p. 425.
148. Dresselhaus, M.S. and G. Dresselhaus, *Intercalation compounds of graphite*. Advances in Physics, 2002. **51**(1): p. 1–186.
149. Zhang, S., *Understanding of Sulfurized Polyacrylonitrile for Superior Performance Lithium/Sulfur Battery*. Energies, 2014. **7**(7): p. 4588–4600.
150. Kuo, K.A. and H.E. Hunt, *Isothermal pumping analysis for high-altitude tethered balloons*. R Soc Open Sci, 2015. **2**(6): p. 140468.
151. Seaver, M., J.W. Hudgens, and J.J. De Corpo, *Multiphoton ionization and fragmentation mechanism of CS₂*. Chemical Physics, 1982. **70**(1): p. 63–68.
152. Steudel, R., Y. Steudel, and M.W. Wong, *Speciation and Thermodynamics of Sulfur Vapor*, in *Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds I*, R. Steudel, Editor. 2003, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 117–134.
153. Leitner, T., J. Kattner, and H. Hoffmann, *Infrared reflection spectroscopy of thin films on highly oriented pyrolytic graphite*. Appl Spectrosc, 2003. **57**(12): p. 1502–9.

154. Lin-Vien, D., et al., *CHAPTER 2 - Alkanes*, in *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, D. Lin-Vien, et al., Editors. 1991, Academic Press: San Diego. p. 9–28.
155. Țucureanu, V., A. Matei, and A.M. Avram, *FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study*. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2016. **46**(6): p. 502–520.
156. Miller, L.M. and J.P. Coates, *Interpretation of Infrared Spectra: A Practical and Systematic Approach*, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. p. 1–24.
157. Ferrari, P., et al., *Laboratory infrared spectra and fragmentation chemistry of sulfur allotropes*. Nature Communications, 2024. **15**(1): p. 5928.
158. Li, Z.Q., et al., *X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon*. Carbon, 2007. **45**(8): p. 1686–1695.
159. Johra, F.T., J.-W. Lee, and W.-G. Jung, *Facile and safe graphene preparation on solution based platform*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. **20**(5): p. 2883–2887.
160. Phillips, R., et al., *Influence of temperature and point defects on the X-ray diffraction pattern of graphite*. Carbon Trends, 2021. **5**.
161. Das, A., et al., *Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor*. Nat Nanotechnol, 2008. **3**(4): p. 210–5.
162. Bendiab, N., et al., *Unravelling external perturbation effects on the optical phonon response of graphene*. Journal of Raman Spectroscopy, 2018. **49**(1): p. 130–145.
163. Leong, W.S., et al., *Paraffin-enabled graphene transfer*. Nat Commun, 2019. **10**(1): p. 867.
164. Lin, L., et al., *Towards super-clean graphene*. Nat Commun, 2019. **10**(1): p. 1912.
165. Herrera-Fierro, P., S.V. Pepper, and W.R. Jones, *X-ray photoelectron spectroscopy study of the stability of Fomblin Z25 on the native oxide of aluminum*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1992. **10**(4): p. 2746–2751.
166. Fang, T., et al., *Carrier statistics and quantum capacitance of graphene sheets and ribbons*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(9).
167. Roddaro, S., et al., *The optical visibility of graphene: interference colors of ultrathin graphite on SiO(2)*. Nano Lett, 2007. **7**(9): p. 2707–10.
168. Quang, V.V., et al., *Full-Layer Controlled Synthesis and Transfer of Large-Scale Monolayer Graphene for Nitrogen Dioxide and Ammonia Sensing*. Analytical Letters, 2013. **47**(2): p. 280–294.
169. Hurma, T. and S. Kose, *XRD Raman analysis and optical properties of CuS nanostructured film*. Optik, 2016. **127**(15): p. 6000–6006.
170. Karikalan, N., et al., *Sonochemical Synthesis of Sulfur Doped Reduced Graphene Oxide Supported CuS Nanoparticles for the Non-Enzymatic Glucose Sensor Applications*. Scientific Reports, 2017. **7**(1): p. 2494.

171. Bruzzoniti, M.C., et al., *Stability and Reactivity of Sulfur Compounds against Copper in Insulating Mineral Oil: Definition of a Corrosiveness Ranking*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(21): p. 8675–8684.
172. Shaikh, G.Y., et al., *Structural, Optical, Photoelectrochemical, and Electronic Properties of the Photocathode CuS and the Efficient CuS/CdS Heterojunction*. ACS Omega, 2022. **7**(34): p. 30233–30240.
173. Chao, T. and R. Sanzolone, *Chemical dissolution of sulfide minerals*. Journal of Research of the U.S. Geological Survey, 1977. **5**(4): p. 409–412.
174. Kalbac, M., et al., *Raman spectroscopy and in situ Raman spectroelectrochemistry of bilayer (1)(2)C/(1)(3)C graphene*. Nano Lett, 2011. **11**(5): p. 1957–63.
175. Wu, H., et al., *Evidence for increased metallicity arising from carbon-sulfur bonding and amorphization effects in sulfur-doped pyrolytic graphite*. Diamond and Related Materials, 2022. **121**: p. 108729.
176. Wieser, M.E. and W.A. Brand, *Isotope Ratio Studies Using Mass Spectrometry*, in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, J.C. Lindon, Editor. 1999, Elsevier: Oxford. p. 1072–1086.
177. Schiar, V.P., et al., *Screening of potentially toxic chalcogens in erythrocytes*. Toxicol In Vitro, 2007. **21**(1): p. 139–45.
178. Gorbachev, R.V., et al., *Hunting for monolayer boron nitride: optical and Raman signatures*. Small, 2011. **7**(4): p. 465–8.
179. Innocenzi, P. and L. Stagi, *From Defects to Photoluminescence in h-BN 2D and 0D Nanostructures*. Accounts of Materials Research, 2024. **5**(4): p. 413–425.
180. Yang, F., et al., *Understanding the Intrinsic Water Wettability of Hexagonal Boron Nitride*. Langmuir, 2024. **40**(12): p. 6445–6452.
181. El Hadri, M., et al., *Raman spectroscopy investigation of mono- and diacyl-polyoxyethylene glycols*. Vibrational Spectroscopy, 2013. **64**: p. 78–88.
182. Yuan, R., et al., *Raman spectroscopy analysis of disordered and amorphous carbon materials: A review of empirical correlations*. Carbon, 2025. **238**.
183. Puziy, A.M., et al., *Phosphorus-containing carbons: Preparation, properties and utilization*. Carbon, 2020. **157**: p. 796–846.
184. Murali, M.G., et al., *Narrow band gap conjugated polymer for improving the photovoltaic performance of P3HT:PCBM ternary blend bulk heterojunction solar cells*. Polymer Chemistry, 2015. **6**(6): p. 962–972.
185. White, C.M., et al., *Formation of Dimethyl Polysulfides via Reaction of Methanol and Elemental Sulfur*. Energy & Fuels, 1996. **10**(6): p. 1187–1188.
186. Kurokawa, A., et al., *Diagnosis and Cleaning of Carbon Contamination on SiO₂ Thin Film*. Journal of Surface Analysis, 2009. **15**(3): p. 337–340.
187. Palinkas, A., et al., *The composition and structure of the ubiquitous hydrocarbon contamination on van der Waals materials*. Nat Commun, 2022. **13**(1): p. 6770.

188. Tarasova, N.P., et al., *Elemental sulphur in the synthesis of sulphur-containing polymers: reaction mechanisms and green prospects*. RSC Adv, 2021. **11**(15): p. 9008–9020.
189. Sugihara, Y., et al., *A novel method for thiirane of alkenes with 1,1'-dithiobis(1H-1,2,4-triazole)*. Tetrahedron Letters, 2010. **51**(31): p. 4110–4112.
190. Malard, L.M., et al., *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports, 2009. **473**(5-6): p. 51–87.
191. Smith, D., et al., *Hydrogenation of Graphene by Reaction at High Pressure and High Temperature*. ACS Nano, 2015. **9**(8): p. 8279–83.
192. Matis, B.R., et al., *Surface doping and band gap tunability in hydrogenated graphene*. ACS Nano, 2012. **6**(1): p. 17–22.
193. Whitener, K.E., *Review Article: Hydrogenated graphene: A user's guide*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2018. **36**(5).
194. Whitener, K.E., Jr., J.T. Robinson, and P.E. Sheehan, *Protection from Below: Stabilizing Hydrogenated Graphene Using Graphene Underlayers*. Langmuir, 2017. **33**(48): p. 13749–13756.
195. Przewocki, K., E. Malinski, and J. Szafranek, *Elemental sulfur reactions with toluene, dibenzyl, Z-stilbene and their geochemical significance*. Chemical Geology, 1984. **47**(3): p. 347–360.
196. Littlejohn, D. and S.-G. Chang, *An XPS study of nitrogen-sulfur compounds*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1995. **71**(1): p. 47–50.
197. Czepa, W., et al., *A Graphene Oxide-Thioamide Polymer Hybrid for High-Performance Supercapacitor Electrodes*. Small Sci, 2023. **3**(5): p. 2300013.
198. Boi, F.S., et al., *Annihilation of percolative correlation signals in sulfur doped highly oriented pyrolytic graphite with hexagonal Moiré superlattices*. Diamond and Related Materials, 2021. **111**: p. 108186.
199. Fayazi, M., et al., *Twist-angle-disorder and sulfur-induced annihilation of percolative magnetism in exfoliated lamellae of highly oriented pyrolytic graphite*. Carbon Trends, 2021. **4**: p. 100044.
200. Naebe, M., et al., *Mechanical property and structure of covalent functionalised graphene/epoxy nanocomposites*. Sci Rep, 2014. **4**: p. 4375.
201. Quintana, M., et al., *Functionalization of graphene via 1,3-dipolar cycloaddition*. ACS Nano, 2010. **4**(6): p. 3527–33.
202. Kordatos, K., et al., *Novel versatile fullerene synthons*. J Org Chem, 2001. **66**(14): p. 4915–20.
203. Liao, R., et al., *Scalable and versatile graphene functionalized with the Mannich condensate*. ACS Appl Mater Interfaces, 2013. **5**(6): p. 2174–81.
204. Sarvestani, M. and R. Azadi, *Buchwald-Hartwig amination reaction of aryl halides using heterogeneous catalyst based on Pd nanoparticles decorated on chitosan functionalized graphene oxide*. Applied Organometallic Chemistry, 2017. **32**(1).

205. Cernat, A., et al., *Click chemistry on azide-functionalized graphene oxide*. Electrochemistry Communications, 2019. **98**: p. 23–27.
206. Cunha, E., et al., *The chemical functionalization of graphene nanoplatelets through solvent-free reaction*. RSC Adv, 2018. **8**(58): p. 33564–33573.
207. Zhang, G., et al., *Versatile Polymer-Free Graphene Transfer Method and Applications*. ACS Appl Mater Interfaces, 2016. **8**(12): p. 8008–16.
208. Belyaeva, L.A., et al., *Molecular Caging of Graphene with Cyclohexane: Transfer and Electrical Transport*. ACS Cent Sci, 2016. **2**(12): p. 904–909.
209. Hattori, T., *Trends in Wafer Cleaning Technology*, in *Ultraclean Surface Processing of Silicon Wafers: Secrets of VLSI Manufacturing*, T. Hattori, Editor. 1998, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 437–450.
210. Wu, X., et al., *Catalytic inverse vulcanization*. Nature Communications, 2019. **10**(1): p. 647.
211. Sawangphruk, M., *New materials for lithium-sulfur batteries: challenges and future directions*. Chem Commun (Camb), 2025. **61**(43): p. 7770–7794.
212. Winter, M. and R.J. Brodd, *What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?* Chem Rev, 2004. **104**(10): p. 4245–69.
213. Tsoukaki, A., et al., *Organocatalytic Synthesis of Thiiranes from Alkenes*. European Journal of Organic Chemistry, 2022. **2022**(34): p. e202200463.
214. Aoyagi, N. and T. Endo, *A Catalyst-Free and Chemoselective Synthesis of Episulfides from Epoxides in 2,3-Butanediol without Formation of Poly(episulfide)s*. ChemistrySelect, 2017. **2**(16): p. 4466–4468.
215. Thomas, H.R., et al., *Sulfur-functionalized graphene oxide by epoxide ring-opening*. Angew Chem Int Ed Engl, 2014. **53**(29): p. 7613–8.
216. Oger, N., et al., *Practical and scalable synthesis of sulfonated graphene*. Carbon, 2016. **96**: p. 342–350.
217. He, D., et al., *Simultaneous sulfonation and reduction of graphene oxide as highly efficient supports for metal nanocatalysts*. Carbon, 2014. **66**: p. 312–319.
218. Yoo, B.W. and J.Y. Kim, *Selective and efficient desulfurization of thiiranes with Mo(CO)₆*. Journal of Sulfur Chemistry, 2019. **41**(1): p. 13–18.
219. Malinowska, A.L., et al., *Thiol-Specific Linkers for the Synthesis of Oligonucleotide Conjugates via Metal-Free Thiol-Ene Click Reaction*. Bioconjug Chem, 2024. **35**(10): p. 1553–67.
220. Mazur, A.S., M.A. Vovk, and P.M. Tolstoy, *Solid-state ¹³C NMR of carbon nanostructures (milled graphite, graphene, carbon nanotubes, nanodiamonds, fullerenes) in 2000–2019: a mini-review*. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2020. **28**(3): p. 202–213.
221. Silverstein, R.M., F.X. Webster, and D. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th Edition*. 2005: Wiley.

222. Gerothanassis, I.P. and L.B. Kridvin, *(33)S NMR: Recent Advances and Applications*. Molecules, 2024. **29**(14).

ANNEXE A ANNEXE DU CHAPITRE 4

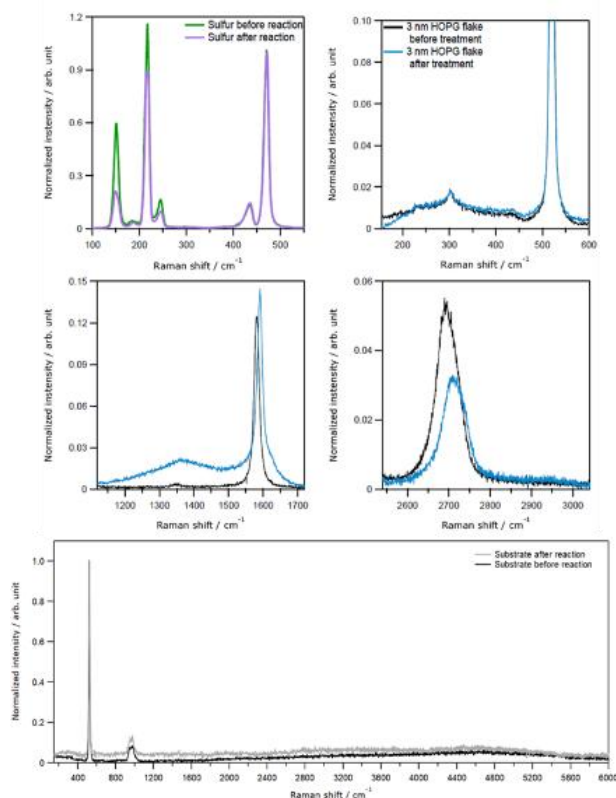


Figure A4.1 : Mesures Raman de contrôle. En haut, à gauche, spectres Raman de soufre avant (vert) et après (violet) procédé. En haut à droite et au milieu, spectres de flocons de 3 nm avant (noir) et après (bleu) après procédé respectivement autour des pics du Si (520 cm^{-1}), de la bande G et de la bande 2D. En bas, spectres Raman du substrat de SiO₂/Si avant (noir) et après (gris) procédé.

- Des mesures contrôles/blancs ont été effectués pour montrer la nécessité des réactifs pour le bon fonctionnement du traitement du graphène par le soufre. Les contrôles sont positifs.
- Soufre seul avant après sans flocons graphène : pas de changement dans les pics inférieurs avant 600 cm^{-1} , un peu de changement mais peut être expliqué par deux allotropes et du *quenching* lors du refroidissement.
- Flocons Graphene seuls sur Si/SiO₂ sans soufre: un *blue-shift* de la G et 2D, un peu d'amorphisation dans les plus fins flocons.
- Soufre seul et Si/SiO₂ : pas de changement notables

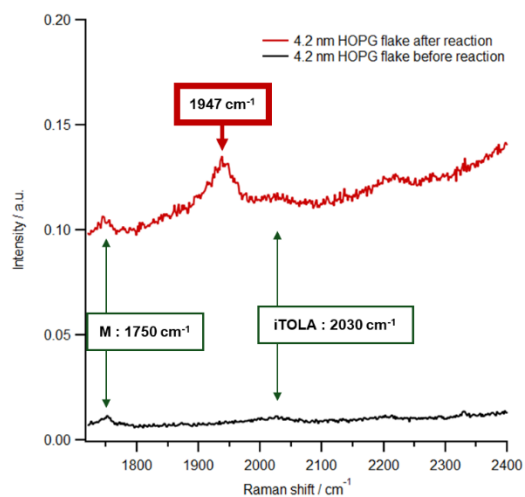


Figure A4.2: Raman autour des modes M et iTOLA montrant un nouveau pic à 1947 cm^{-1} .

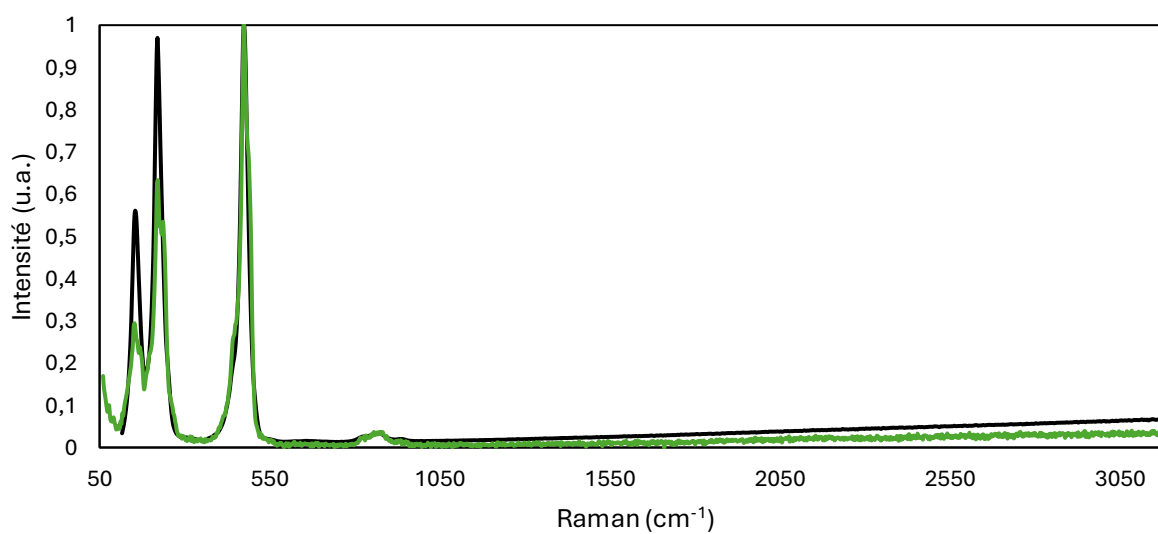


Figure A4.3 : Comparaison entre le spectre du soufre dans la littérature (noir) et le soufre utilisé pour les diverses expériences (vert).

Tableau A4.1: Déconvolution des pics entre 1120 et 1720 cm⁻¹.

Pic	G	CSC	C=S	D	Pic supp
Intensité	1465.63191	2256.90006	449.40581	492.211605	454.856415
Position	1580.2182	1445.55414	1256.91634	1357.33287	1528.42088
HWHM	8.00981688	28.5435905	20.4708355	77.0555513	40.0981996

Formule de déconvolution : $Mod\grave{e}le = \frac{Intensit\acute{e}}{\left(1 + \left(\frac{Position - Position\ du\ pic}{HWHM}\right)^2\right)}$

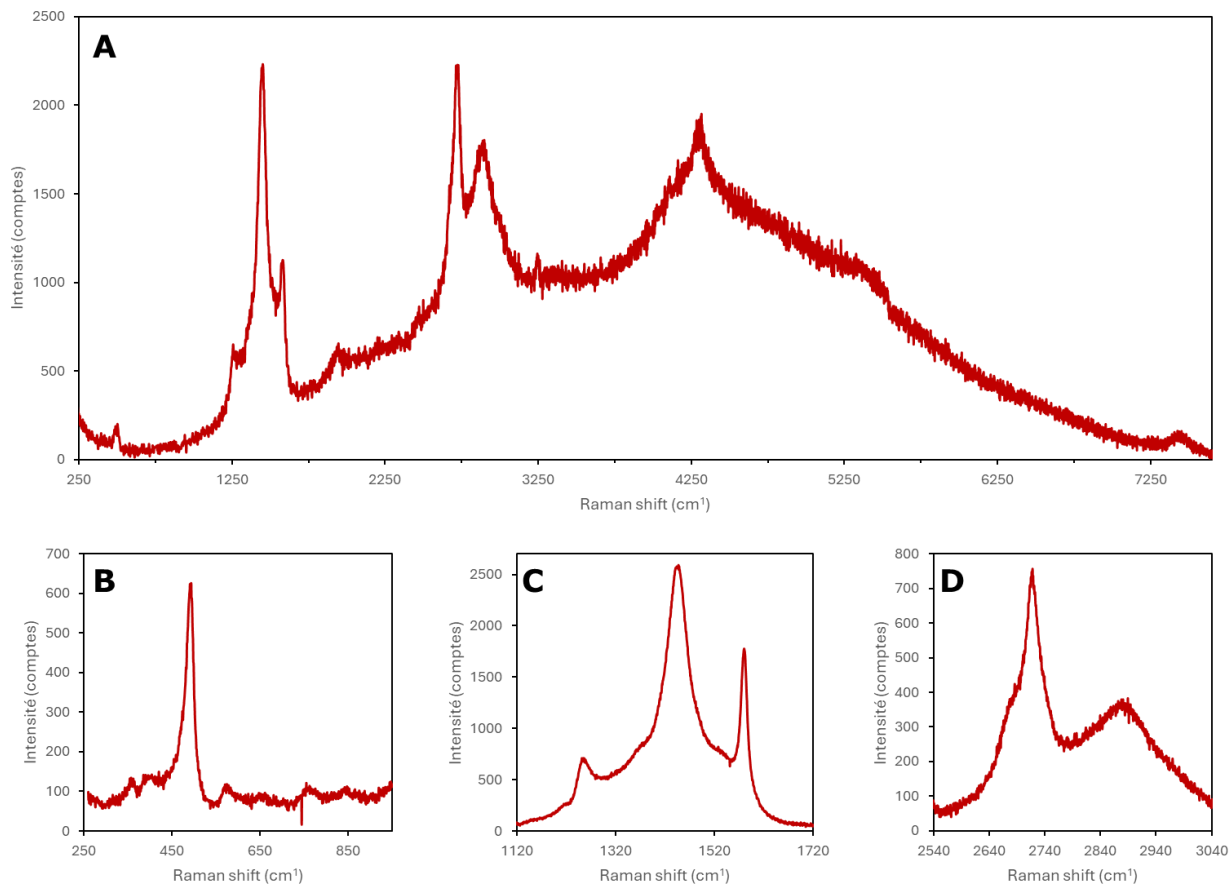


Figure A4.4: Spectre Raman d’HOPG seul après traitement au soufre. A. Spectre global. B-C-D, spectres autour des zones Si, G et 2D.

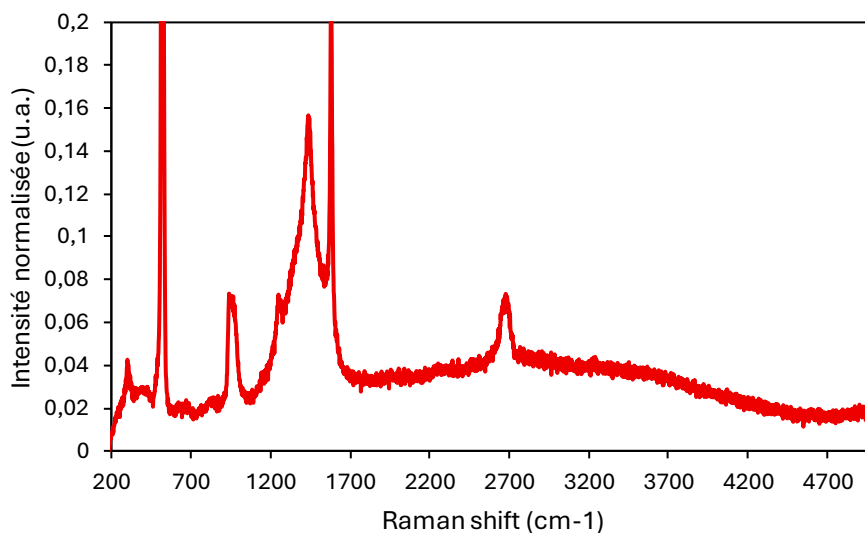
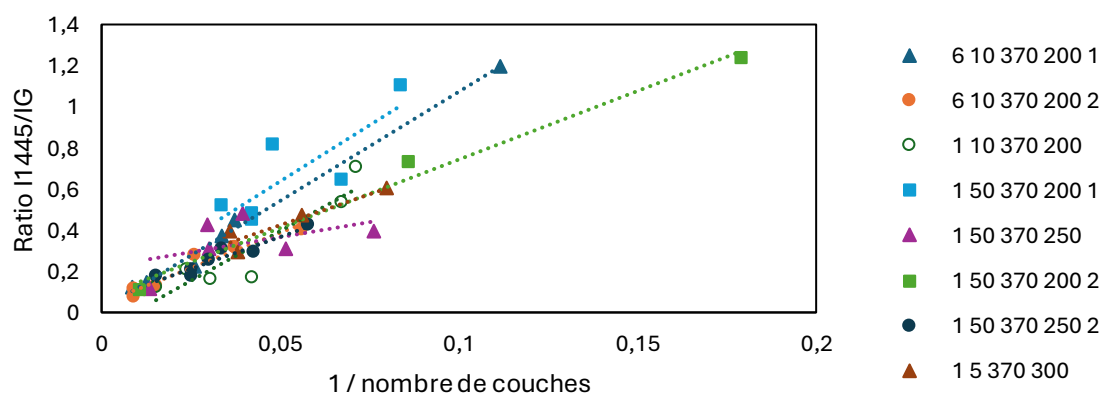
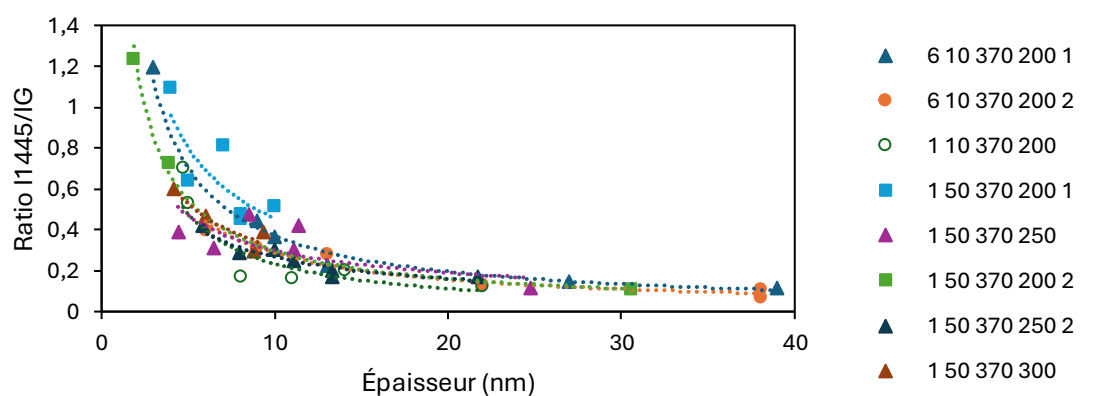


Figure A4.5 : Spectre Raman de fins flocons après traitement au soufre avec un laser 633 nm.

Il n'y a pas ou très peu de de PL détectée, cela semblait montré un *band gap* entre 1.96 et 2.33 eV.



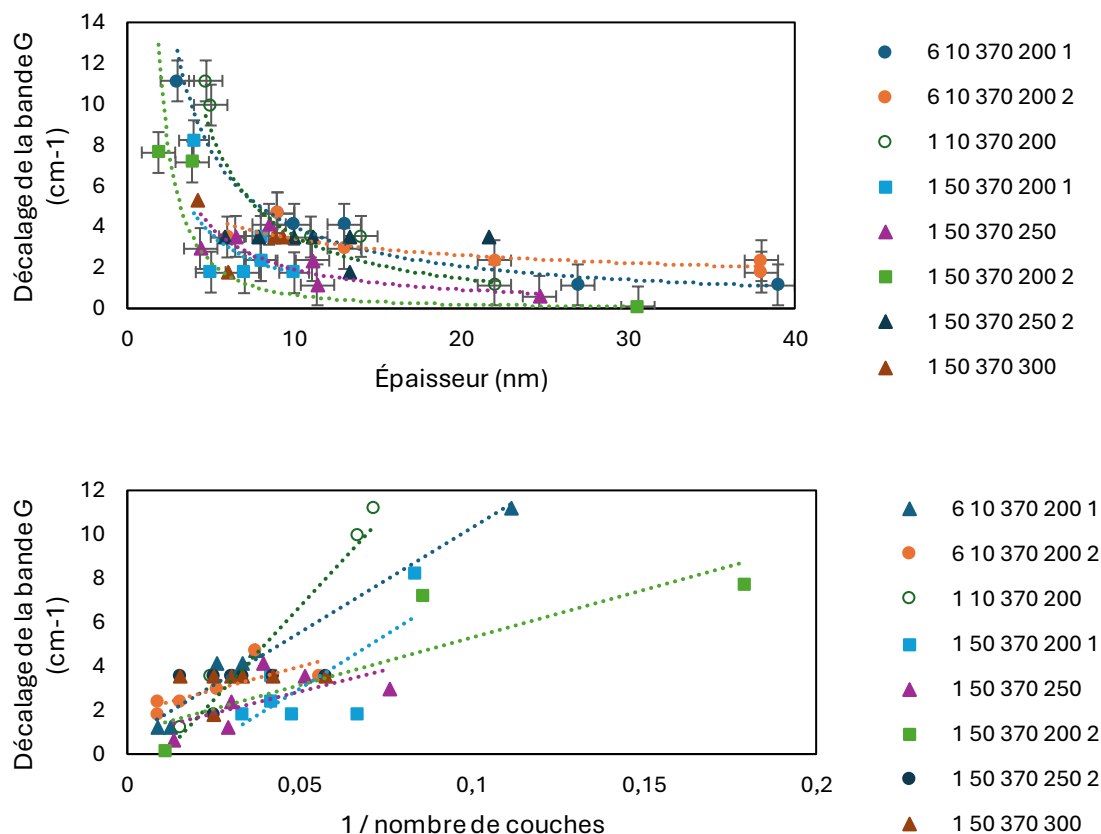
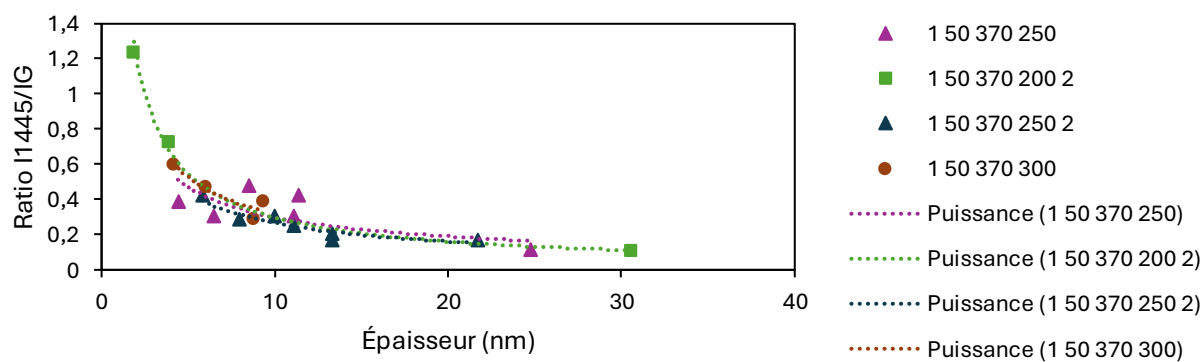


Figure A4.6: Évolution du ratio d'intensité $I_{1445 \text{ cm}^{-1}}/IG$ et du décalage vers le bleu en fonction de l'épaisseur et de $1/\text{nombre de couches}$ sur différents traitements. Le premier chiffre représente le nombre de jour de traitement, le second nombre la masse de soufre en mg, puis les températures et enfin le numéro de l'expérience.



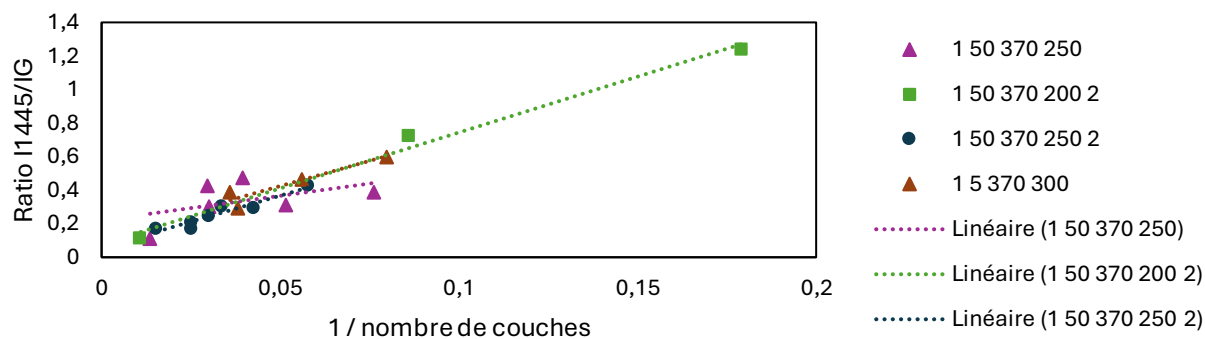


Figure A4.7 : Effet de la température sur épaisseur/ 1/nombre de couche contre ratio.

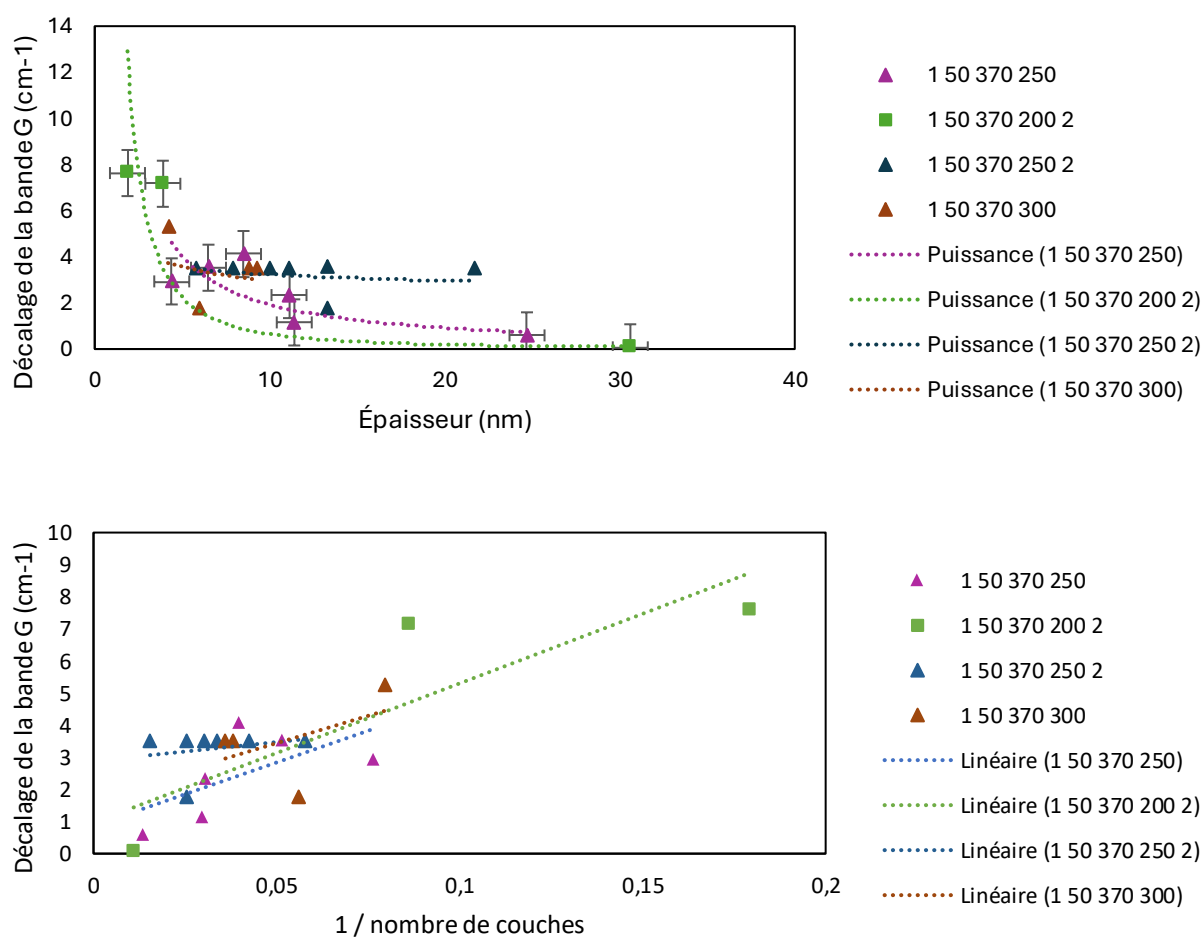


Figure A4.8 : Effet de la température sur épaisseur contre décalage vers le bleu .

À plus haute température, le décalage vers le bleu perd sa tendance vis-à-vis de l'épaisseur.

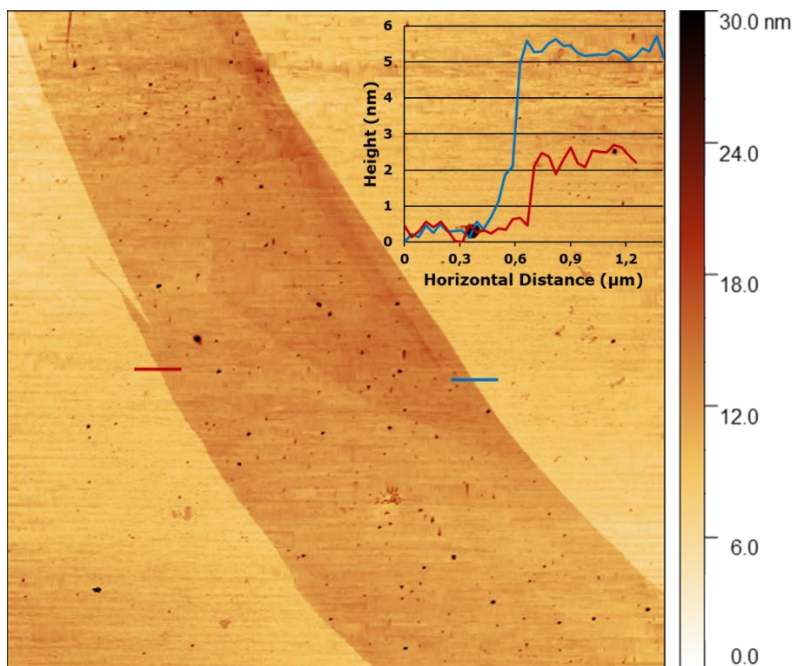


Figure A4.9 : Image AFM et profil de hauteur de l'échantillon, les zones mince et de repli ont une hauteur respectivement de 2 et 5 nm.

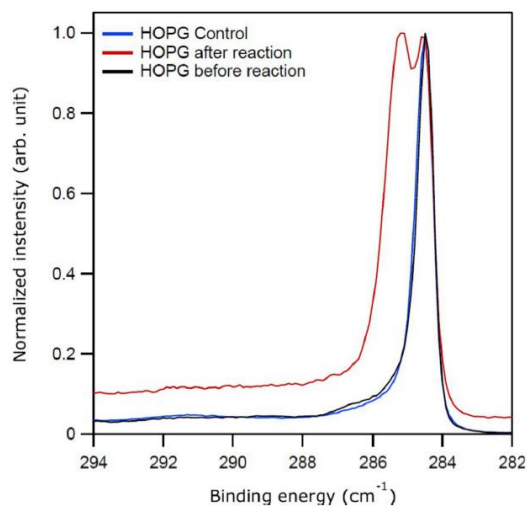


Figure A4.10 : Échantillon Contrôle pour mesures XPS.

Des mesures contrôles, des blancs ont aussi été effectués en XPS, comme il est possible de voir sur cette Figure, le bloc d'HOPG traité dans les mêmes conditions de pression et température sans soufre montre dans la zone C1s aucune apparition de C sp^3 à 285 eV et garde son caractère sp^2 . Cette mesure montre aussi que le traitement se réalise seulement si le soufre et le graphène sont les réactifs.

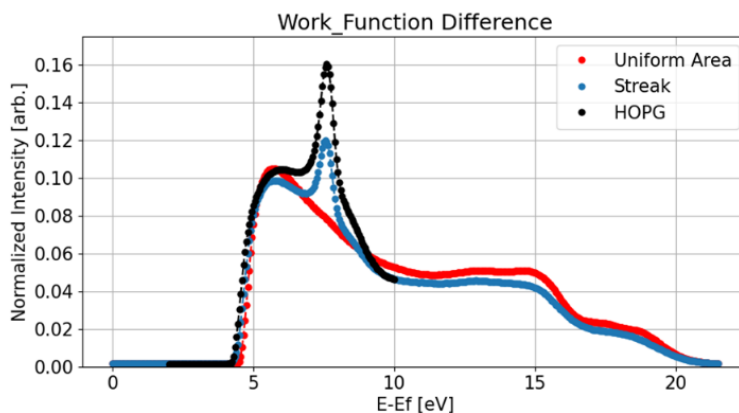


Figure A4.11 : UPS supplémentaire d'une mesure effectuée au laboratoire de Waterloo avec un même résultat. En noir, l'HOPG avant traitement, en rouge, l'HOPG après traitement, en bleu l'HOPG après traitement avec les premières couches enlevées mécaniquement.

Tableau A4.2 : XPS d'HOPG avant traitement

	C Before		D Before		E Before			
Name	Peak BE	Atomic %	Peak BE	Atomic %	Peak BE	Atomic %	Average Peak	Average Percentage
C1s C sp2	284,4	80	284,4	80,3	284,4	81,2	284,4	80,5
C1s C sp2 SU1	291,1	6,2	291	6,5	291,2	6,5	291,1	6,4
C1s C sp2 SU2	294,6	0,7	294,4	0,7	294,6	0,4	294,533333	0,6
C1s C-O, epox	286,6	2,7	286,6	2,6	286,7	2,6	286,633333	2,633333333
C1s O-C=O	288,8	2,4	288,8	2,3	288,9	2,4	288,833333	2,366666667
O1s O-C=O*	532	1,9	532	2,5	532	2,2	532	2,2
O1s C-O, epox	532,5	4,2	532,6	2,7	532,5	2,7	532,533333	3,2
O1s O*-C=O	533,6	1,8	533,6	2,4	533,5	2,1	533,566667	2,1

Tableau A4.3 : XPS d'HOPG après traitement

	A After		C after		E after			
Name	Peak BE	Atomic %	Peak BE	Atomic %	Peak BE	Atomic %	Average Peak	Average Percentage
C1s C sp2	284,4	27,5	284,4	25,6	284,4	30,7	284,4	27,93333333
C1s C sp2 SU1	290,9	3,2	291	2,7	291	3,4	290,966667	3,1
C1s C-S	285,1	39,2	285,1	40,8	285,1	36,2	285,1	38,73333333
C1s C-O, epox	287,1	2,2	287,1	2,3	287,2	2,2	287,133333	2,233333333
C1s O-C=O	288,9	1,2	288,9	1,2	289	1,2	288,933333	1,2
O1s sulfone	530,9	0,7	530,9	0,7	530,9	0,6	530,9	0,666666667
O1s SiO2, C-O	532,6	1,2	532,6	1,4	532,6	2,8	532,6	1,8
O1s H2O ads.	534,3	0,2	534,1	0,1	534,3	0,2	534,233333	0,166666667
S2p3 C-S, or C	161,6	1,7	161,5	1,7	161,5	1,4	161,533333	1,6
S2p3 C-S	164	21,8	164	22,1	164	19,4	164	21,1
S2p3 sulfone	167,2	0,9	167,3	0,9	167,4	0,8	167,3	0,866666667
Si2p SiO2	103,2	0,4	103,2	0,5	103,2	1,1	103,2	0,666666667

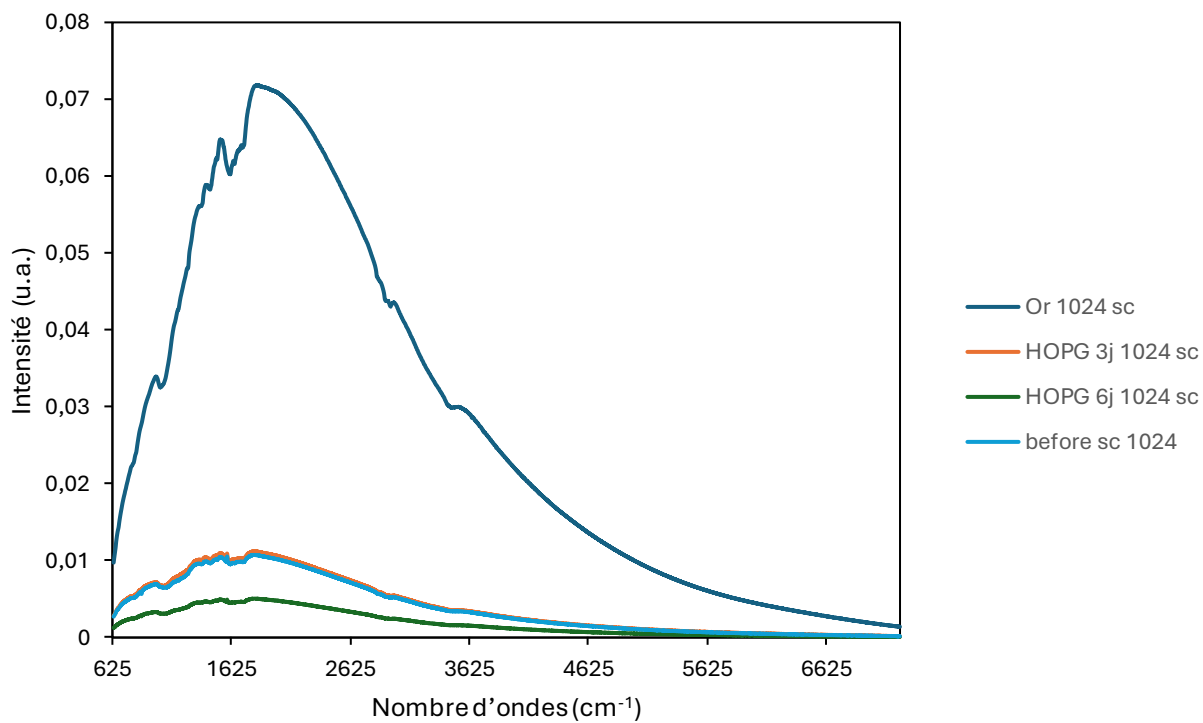


Figure A4.12 : Spectres infrarouges en canal unique de l'or, de l'HOPG avant et après traitement au soufre.

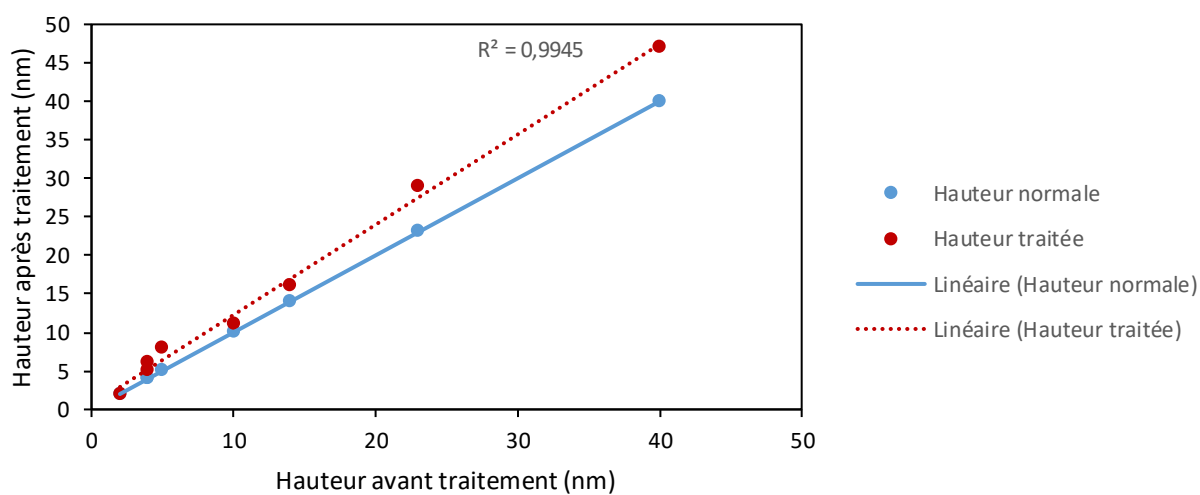


Figure A4.13 : Comparaison des profils de hauteurs avant et après traitement par AFM.

ANNEXE B ANNEXE DU CHAPITRE 5

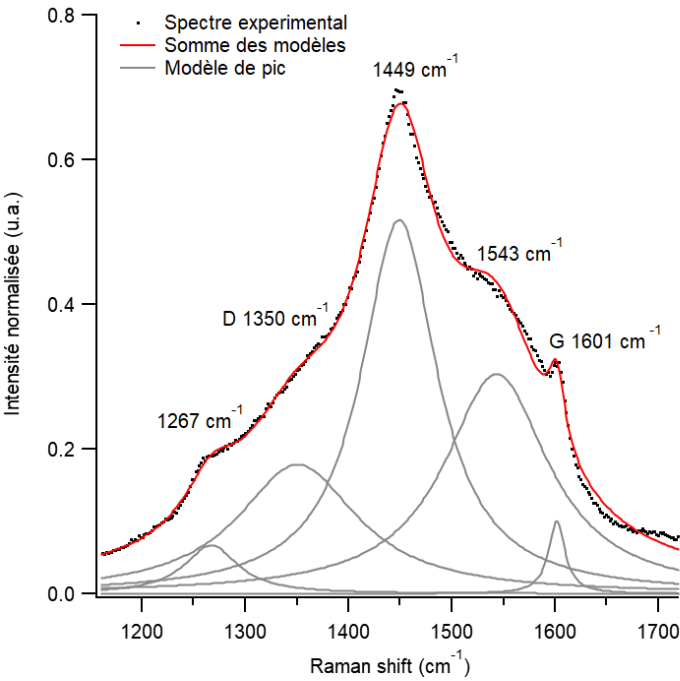


Figure A5.1 : Déconvolution du spectre de monocouches de graphène après réaction.

Partie théorique réalisée par Elie Haddad.

Tableau A5.1 : Paramètres utilisés lors des calculs DFT. [132]

Concentration de soufre	20%	1 atome de soufre pour 5 atomes de carbone.
Site d'absorption du soufre	Pont (liaison C–C)	Entre 2 atomes de carbone
Liaisons chimiques	C-S : 1.88 Å, C-C: 1.48 Å, C=C : 1.40 Å	Pont épisulfure
Energie de Liaison (eV)	-3.72	Indique une formation d'une liaison covalente
Optimisation de la géométrie	Convergée	Forces < 0.01 eV/Å, energy change < 10 ⁻⁵ eV (GGA-PBE functional).

Stabilité vibrationnelle	Pas de fréquences imaginaires	Indication d'un minimum d'énergie global.
Stabilité thermique à 300 K	Stable après 5 ps	Simulation MD à 300K avec <i>Nose thermostat</i> .

Les tableaux suivants montrent les positions des pics calculés via DFT et le logiciel SIESTA pour les structures de graphène avec différents pourcentages de soufre.

Tableau A5.2 : Pics calculés pour le GS20 (20 %at S) [132]

Raman shift (cm-1)	Intensité relative	Raman shift (cm-1)	Intensité relative	Raman shift (cm-1)	Intensité relative
281,06	3,9953E-10	653,94	7,9905E-10	1301,58	1,1986E-09
311,12	0,01173138	728,8	3,9953E-10	1304,18	3,9953E-10
361,48	3,9953E-10	737,49	7,9905E-10	1340,05	0,02097859
383,52	0,05289252	759,95	0,00719072	1390,94	0,05655729
396,63	0,10627446	802,01	1,9976E-09	1391,14	1,1986E-08
497,73	0,16257657	816,65	1,1986E-09	1419,61	0,00030881
516,24	0,06356483	859,11	5,1939E-09	1468,83	3,5957E-09
579,22	0,00023961	891,79	3,9553E-08	1471,63	0,1892669
583,09	1,7811E-05	1087,81	3,9953E-10	1475,25	3,9953E-10
586,28	0,00304539	1229,45	0,30687804	1475,3	7,9905E-10
608,39	0,00021849	1259,81	0,00299148	1552,99	2,3972E-09
627,35	3,9953E-10	1276,93	0,0225293	1553,02	3,9953E-10
636,59	0,00370036	1284,13	7,9905E-10	1567,34	7,1116E-08
650,74	0,00469328	1284,72	0,00174744	1594,92	3,9953E-10
		1293,52	0,00178323	1613,5	0,41399293

Tableau A5.3 : Pics calculés pour le GS1 (5 %at S) [132]

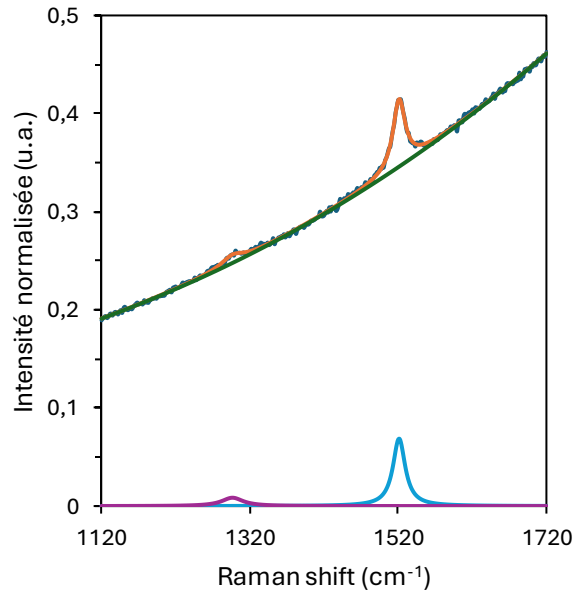
Raman shift (cm-1)	Intensité relative	Raman shift (cm-1)	Intensité relative	Raman shift (cm-1)	Intensité relative
182,25	4,9771E-10	746,36	0,00363567	1331,05	0,01935374
298,04	2,9483E-06	769,32	6,5031E-07	1336,14	1,0119E-06
381,02	1,3239E-06	788,38	1,1185E-08	1352,73	0,00066056
381,7	0,00031436	792,53	6,8168E-08	1359,42	1,3324E-06
391,11	3,21E-05	800,45	1,4127E-05	1364,71	0,0011123
395,88	1,4179E-08	802,42	0,00065733	1368,48	8,7051E-06
398,5	1,2225E-07	806,32	6,0265E-05	1373,7	3,4954E-07
416,97	0,000449	807,26	6,3404E-08	1378,42	1,9811E-06
446,6	0,00174269	812,17	0,00016922	1384,24	0,00061359
454,5	6,3229E-05	812,6	4,1643E-08	1386,55	3,2519E-05
459,16	0,00172169	822,55	1,1169E-06	1389,84	1,3214E-06
461,44	1,9527E-05	823,46	7,8557E-05	1404,24	0,00070246
463,52	3,884E-05	831,31	1,2911E-07	1404,55	0,0032841
466,89	4,6956E-06	836,37	0,00014019	1411,66	1,5811E-07
467,62	0,02285397	837,75	1,6829E-07	1453,07	0,02025214
475,34	6,3942E-09	838,42	0,00013872	1464,2	1
491,79	0,30807074	859,15	2,9095E-07	1472,45	0,00190856
515,98	1,224E-07	879,56	2,6001E-07	1476,21	5,8969E-07
596	1,2154E-06	1094,27	0,00065321	1477,1	0,00034639
611	6,0275E-06	1106,04	5,5938E-07	1479,56	4,3953E-07
615,9	3,82E-08	1107,83	8,7938E-06	1535,33	0,52831947
618,58	4,4868E-06	1120,67	6,0858E-05	1547,27	9,734E-05
620,64	0,00278123	1121,71	1,2782E-07	1552,51	6,0055E-07
629,92	2,6516E-08	1128,16	2,8769E-09	1555,69	9,2501E-07
652,5	5,0017E-07	1267,73	0,06240503	1565,93	0,00340514
661,02	0,00073321	1279,39	7,8576E-07	1572,25	3,4372E-05
665,14	4,9941E-05	1283,91	2,8839E-06	1580,83	0,27411417
666,32	3,1016E-06	1308,03	0,04785732	1553,02	3,9953E-10
667,99	2,8029E-07	1311,55	0,00013693	1567,34	7,1116E-08
669,99	2,6625E-08	1318,83	1,1638E-05	1594,92	3,9953E-10
717,25	0,00727886	1326,18	2,75E-07	1613,5	0,41399293

Tableau A5.4 : Mesures XPS de monocouche de graphène sur SiO₂/Si après traitement.

Espèce	Position du pic (eV)	Pourcentage atomique %
S2p3 C=S	161.7	0.8
S2p3 C-S	164.2	15.6
S2p3 sulfone	167.6	1
C1s C sp2	284.4	11.3
C1s C-S, C sp3	285.1	37.8
C1s C-O, C-O-C	286	5.6
C1s C=O	287.5	1.8
C1s O-C=O	288.8	1.6
C1s C sp2 shake up 1	291.1	2.6
C1s CFx (Fomblin)	294.1	1
C1s C sp2 shake up 2	294.8	0.1
O1s sulfone, C=O (quinone)	531.1	3.1
O1s O-C=O*	532.1	1.5
O1s C-O, C-O-C	532.8	0.9
O1s SiO2, O*-C=O	533.1	14.3
O1s O-CFx (Fomblin)	536	0.8

Tableau A5.5 : Calculs des positions attendues sur les isotopologues de graphène traités.

	Cas $^{12}\text{C}-^{32}\text{S}-^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}-^{32}\text{S}-^{13}\text{C}$	Cas $^{12}\text{C}-^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$
Formules Pic	$\mu_{12} = \frac{(12+12) \times 32}{12+12+32} = \frac{768}{56} ;$ $\mu_{13} = \frac{(13+13) \times 32}{13+13+32} = \frac{832}{58} ;$ $\frac{\nu_{13}}{\nu_{12}} = \sqrt{\frac{\mu_{12}}{\mu_{13}}} = \sqrt{\frac{768 \times 58}{832 \times 56}} \approx 0.9778$	$\mu_{12} = \frac{12 \times 12}{12+12} = 6 ;$ $\mu_{13} = \frac{13 \times 13}{13+13} = 6.5 ;$ $\frac{\nu_{13}}{\nu_{12}} = \sqrt{\frac{\mu_{12}}{\mu_{13}}} = \sqrt{\frac{6}{6.5}} \approx 0.9608$
1260 cm^{-1}	$\nu_{13} \approx 1232 \text{ cm}^{-1}$ soit $\Delta\nu \approx 28 \text{ cm}^{-1}$.	$\nu_{13} \approx 1211 \text{ cm}^{-1}$ soit $\Delta\nu \approx 49 \text{ cm}^{-1}$.
1445 cm^{-1}	$\nu_{13} \approx 1413 \text{ cm}^{-1}$ soit $\Delta\nu \approx 32 \text{ cm}^{-1}$.	$\nu_{13} \approx 1388 \text{ cm}^{-1}$ soit $\Delta\nu \approx 57 \text{ cm}^{-1}$.

Figure A5.2 : Détermination de la bande D sur graphène ^{13}C après correction de la photoluminescence du cuivre. La PL est modélisée par une courbe avec une fraction de Gaussienne et de Lorentzienne.

$$\text{Modèle} = \text{Fraction Lorentzienne} \times \frac{\text{Intensité}}{\left(1 + \left(\frac{\text{Position} - \text{Position du pic}}{\text{HWHM}}\right)^2\right)} + \text{Fraction Gaussienne} \times \text{Intensité} \times \exp\left(-\ln(2) \times \left(\frac{\text{Position} - \text{Position du pic}}{\text{HWHM}}\right)^2\right)$$

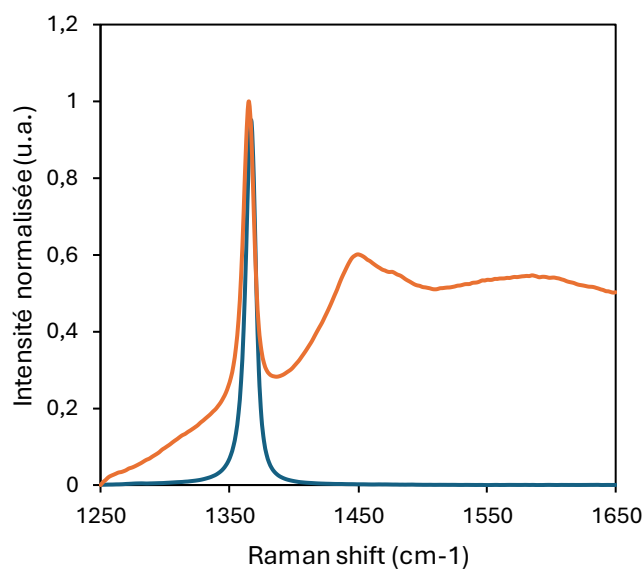


Figure A5.3 : Spectres Raman RIMA avant et après traitement au soufre de flocons d'h-BN. En bleu avant traitement au soufre, en orange après.

Tableau A5.6 : Détermination de la proportion de contrainte et de dopage sur le graphène.

Échantillon	G	2D	Pente Courbe Graphène autoportant-Échantillon	Compression (%)	Dopage (%)
Graphène autoportant	1581.6	2676.9	-	-	-
Graphène dopé p	1610	2696.78	0.7	0	100
Graphène contraint	1610	2739.38	2.2	100	0
Avant traitement	1590.39	2690.15	1.51477769	54.3181791	45.6818209
Après traitement Corps de point	1600.73	2711.55	1.80946391	73.963927	26.036073
Après traitement Points excentrés	1607.21	2711.27	1.3414526	42.7631731	57.2368269

ANNEXE C ANNEXE DU CHAPITRE 6

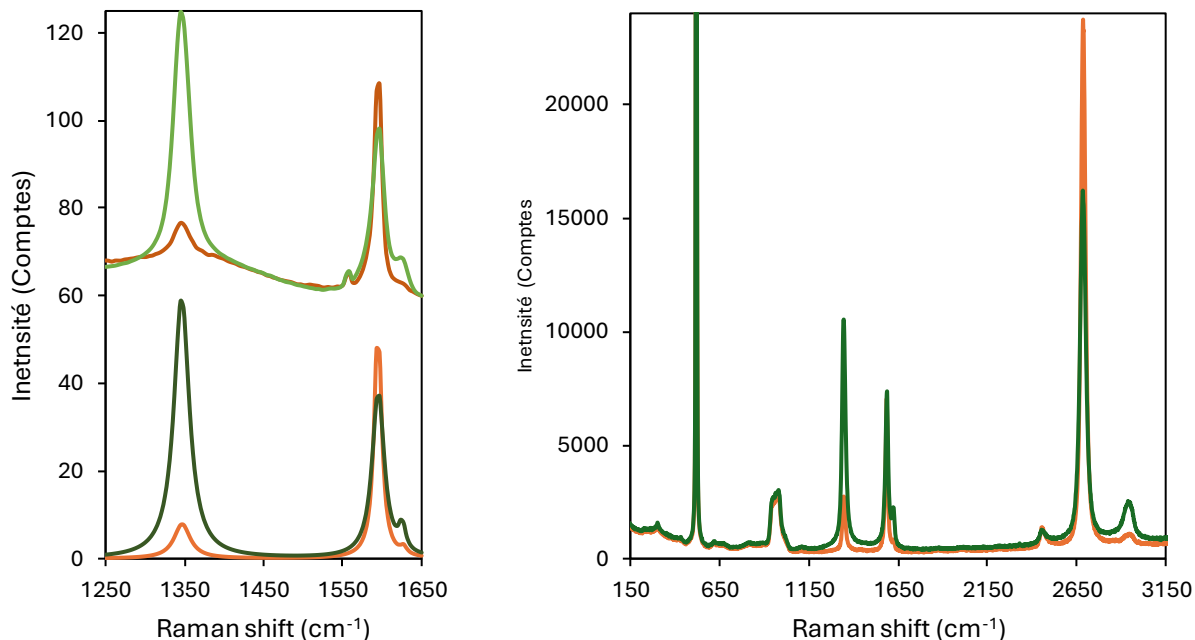


Figure A6.1: Spectres Raman de monocouches de graphène sur Si/SiO₂ avant et après hydrogénation. À gauche : spectres Rima avant et après leur hydrogénation ainsi que leurs corrections, le dôme entre 1250 et 1450 cm⁻¹ ainsi que le pic à 1555 cm⁻¹ sont des artefacts de l'instrument. À droite : spectres InVia avant et après réactions. Ces vérifications sur le RIMA montre un même taux d'hydrogénation. En trait orange, graphène avant hydrogénation, en trait vert après.

Lors de la mesure des spectres XPS de la Figure A6.2, le paramètre D est ici de 15.4 eV, ce qui équivaut à un pourcentage de carbone sp³ de 77.56 %, une valeur trop élevée non en adéquation avec le spectre C1s. De plus, il semblerait avoir un conflit entre les valeurs obtenues des différents matériaux carbonés de référence entre ceux obtenus avec des photoélectrons et des électrons (XAES et AES) [63, 64]. Le paramètre D semble ici peu adapté pour la détermination de l'hydrogénation comme il l'a été pour le taux de sp³ dans la sulfuration du chapitre 5.

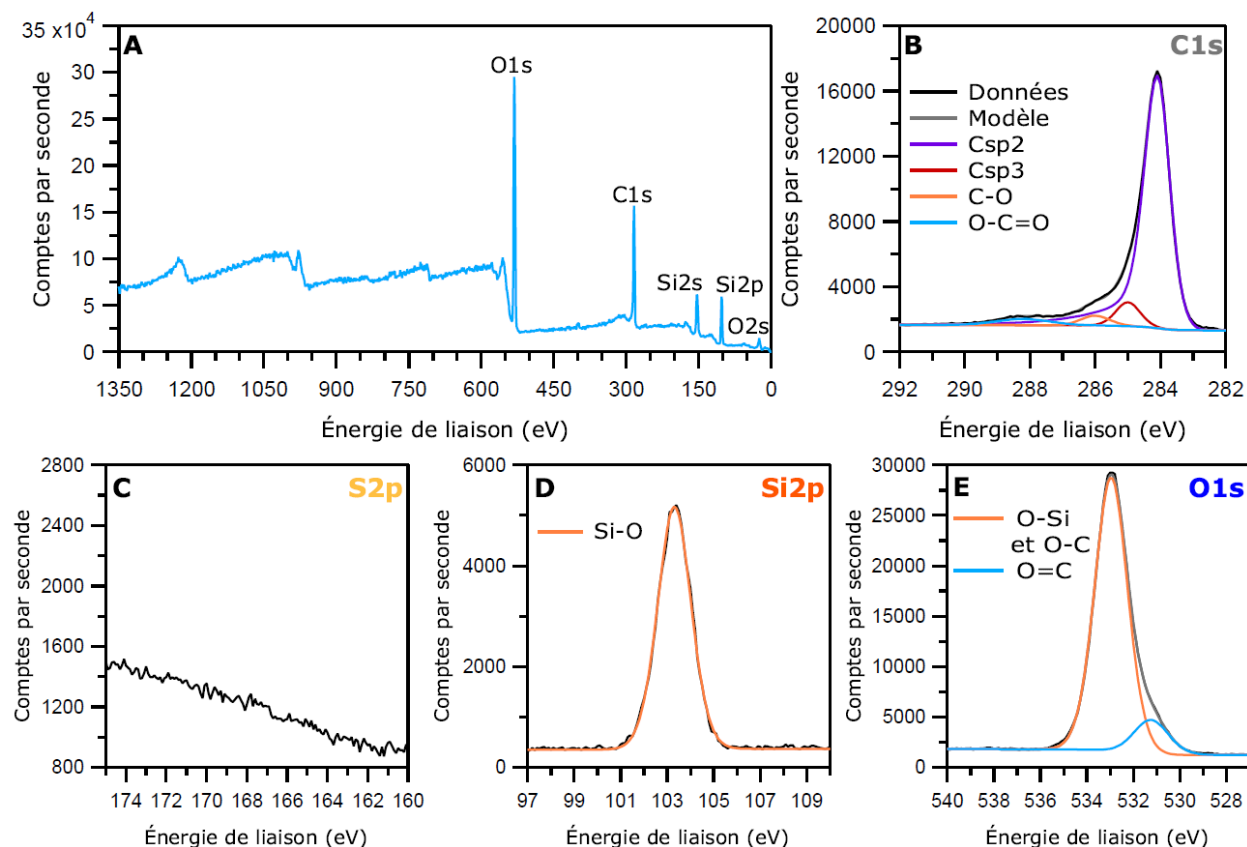


Figure A6.2: XPS de graphène CVD hydrogéné après traitement au soufre dans le toluène. En A, spectre XPS global. En B, la zone C1s. En C, la zone S2p. En D, la zone Si2p. En E, la zone O1s. Le Paramètre D calculé par le logiciel Avantage vaut 15.4 eV.

Tableau A6.1: XPS de graphène après hydrogénation.

Espèce	Position (eV)	Pourcentage atomique (%)
O1s O-Si, C-O	532.96	35.64
O1s O=C	531.26	4.80
Si2p Si-O	103.31	18.42
C1s Csp2	284.10	35.50
C1s C-O	286.00	1.35
C1s O-C=O	288.20	1.55
C1s Csp3	285.00	2.74

Sur la Figure A6.3, en gardant les conditions de pression et température, une plus faible durée d'une heure montre une plus faible réaction de par le ratio du pic à 1445 cm^{-1} et de la bande G, le soufre réagit moins avec les hydrocarbures mais la température reste encore trop élevée pour garder les hydrogènes attachés au graphène. Sous un vide de 10^{-4} kPa , le soufre est sous forme majoritairement de $\text{S}_2(\text{g})$, montre une plus faible réaction mais le spectre reste similaire aux conditions normales de pression. Enfin quand la température maximale est fixée à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ et la durée du traitement à une heure, elle montre une encore plus faible réaction.

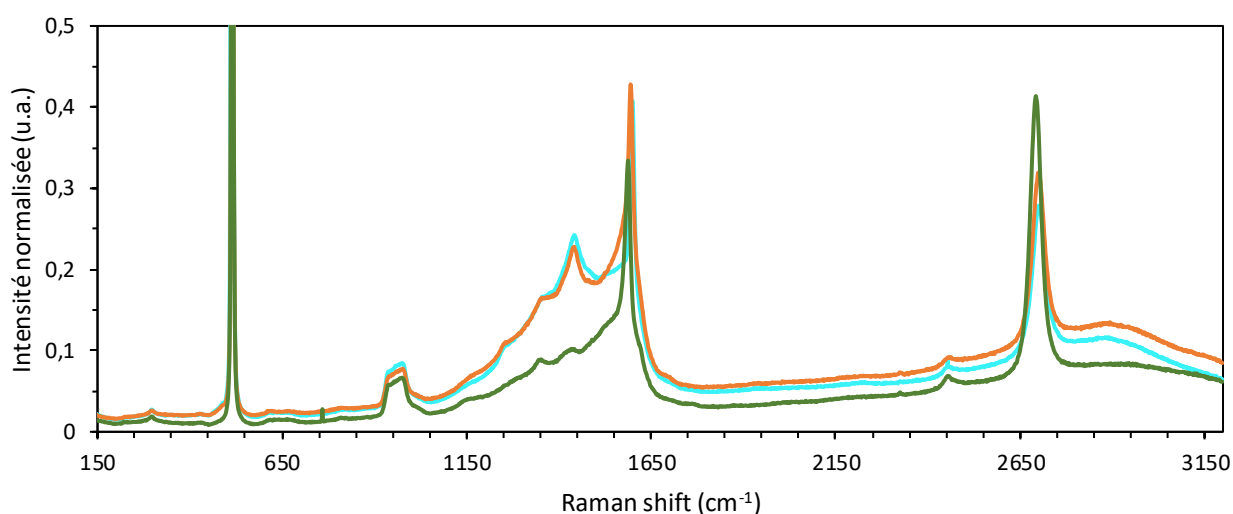


Figure A6.3 : Résultats des variations de durée, de pression et de température sur le traitement de soufre sur le graphène hydrogéné. En trait bleu, graphène hydrogéné après une heure de traitement classique, en trait orange, graphène après une heure de traitement sous 10^{-4} kPa de pression, en trait vert graphène hydrogéné après une heure de traitement à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le traitement en phase liquide montre un *sulfur blooming* dans le cas du toluène contrairement au protocole CVT, comme il est possible de le voir sur la Figure A6.4. Les spectres en A et B montrent des pics autour de 153 cm^{-1} , 220 cm^{-1} et 473 cm^{-1} , représentatifs du soufre élémentaire [127].

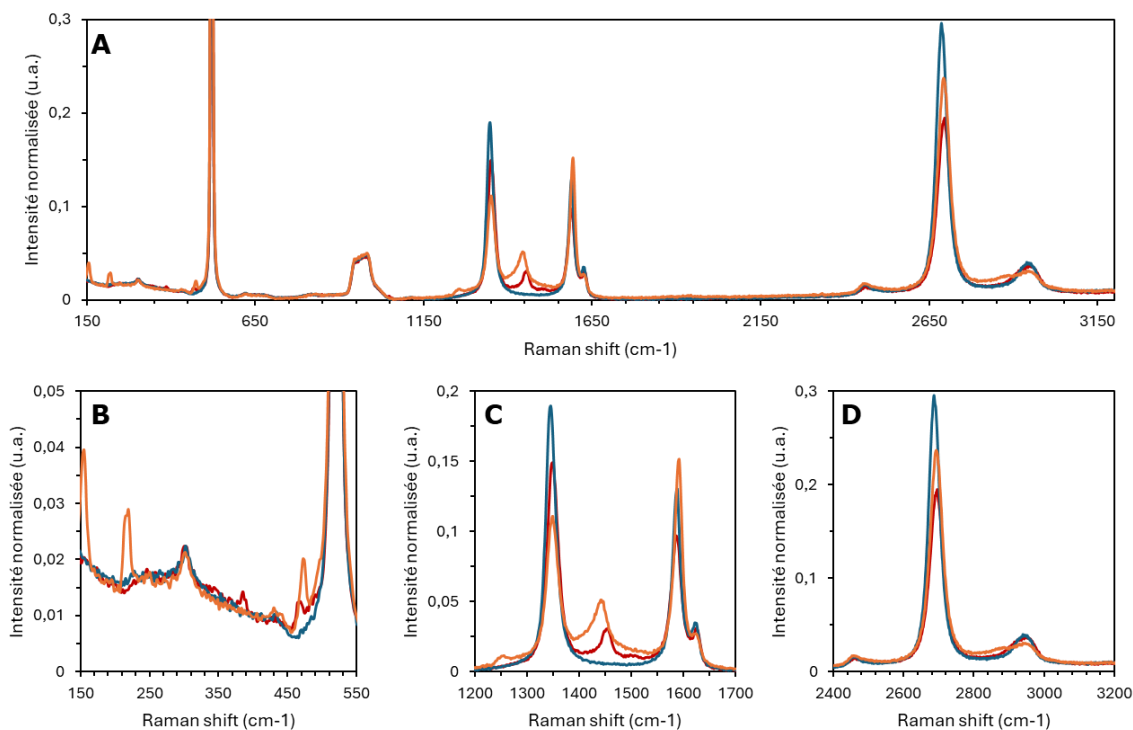


Figure A6.4 : Spectres de monocouches de graphène avant et après traitement au soufre en phase liquide de toluène. En bleu, le graphène hydrogéné avant traitement, en trait rouge après traitement sans déposition de soufre et en trait orange après traitement avec déposition de soufre. En optique, formation de nanoparticules jaunes de soufre à la surface. Les spectres ont été réalisés en dehors de ces zones de nanoparticules.

La Figure A6.5 est une mesure contrôle pour déterminer si l'hydrogénation influait sur la réaction, cependant comme il est possible de voir sur la Figure A6.6, la vérification par isotopologue invalide une réaction covalente.

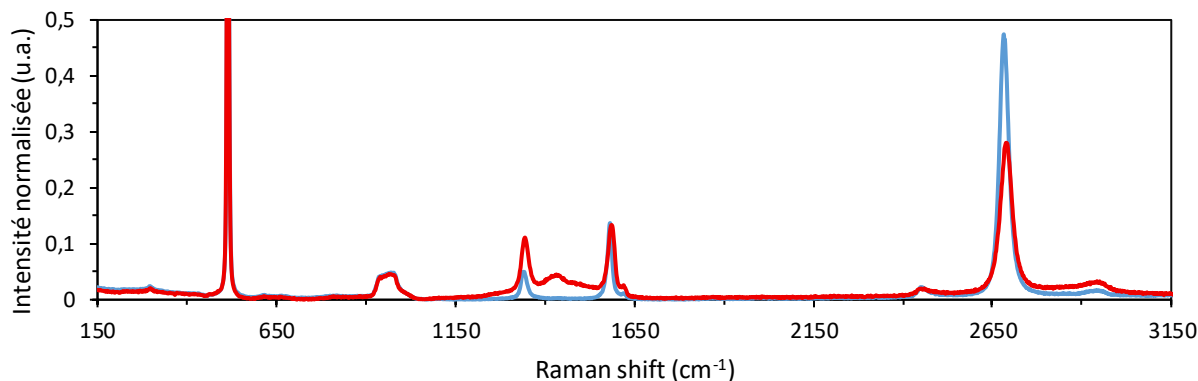


Figure A6.5 : Graphène ^{12}C traité au soufre en phase liquide mais sans hydrogénation préalable. En trait bleu, le graphène hydrogéné avant traitement, en trait rouge vif après.

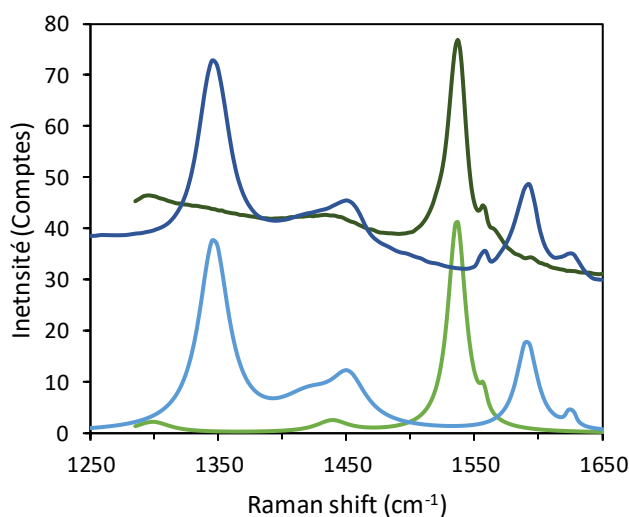


Figure A6.6 : Vérification du graphène ^{13}C non hydrogéné après un traitement au toluène et soufre. En vert, le graphène ^{13}C après traitement au soufre et toluène, et en vert clair sa correction. En bleu foncé le ^{12}C graphène hydrogéné après traitement au toluène et soufre pour la comparaison ainsi que sa correction en bleu clair (artefacts du RIMA retirés). Les spectres sont normalisés sur la bande 2D.

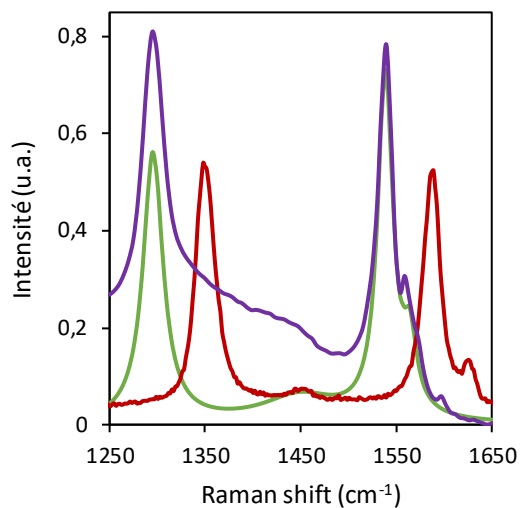


Figure A6.7 : Comparaison des spectres de graphène ^{12}C et ^{13}C hydrogéné après traitement au soufre et toluène. En trait rouge, le graphène ^{12}C hydrogéné après traitement au soufre et toluène. En trait violet et vert, le graphène ^{13}C hydrogéné après traitement au soufre et toluène ainsi que sa forme corrigée (artefacts du RIMA retirés). Le pic aux alentours de 1450 cm^{-1} ne subit pas de décalage.

Tableau A6.2: XPS de graphène hydrogéné après traitement au toluène et soufre.

Espèce	Position(eV)	Pourcentage atomique (%)
S2p S-S, S-C	164.1(163.2)	1.53
O1s O-Si, O-C	533.03	40.55
O1s O=C	531.70	3.06
Si2p Si-O	103.55	22.36
Si2p Autre	101.73	2.42
C1s Csp2	284.01	26.27
C1s Csp3	285.04	0.61
C1s C-O	285.79	1.92
C1s O-C=O	288.19	1.28

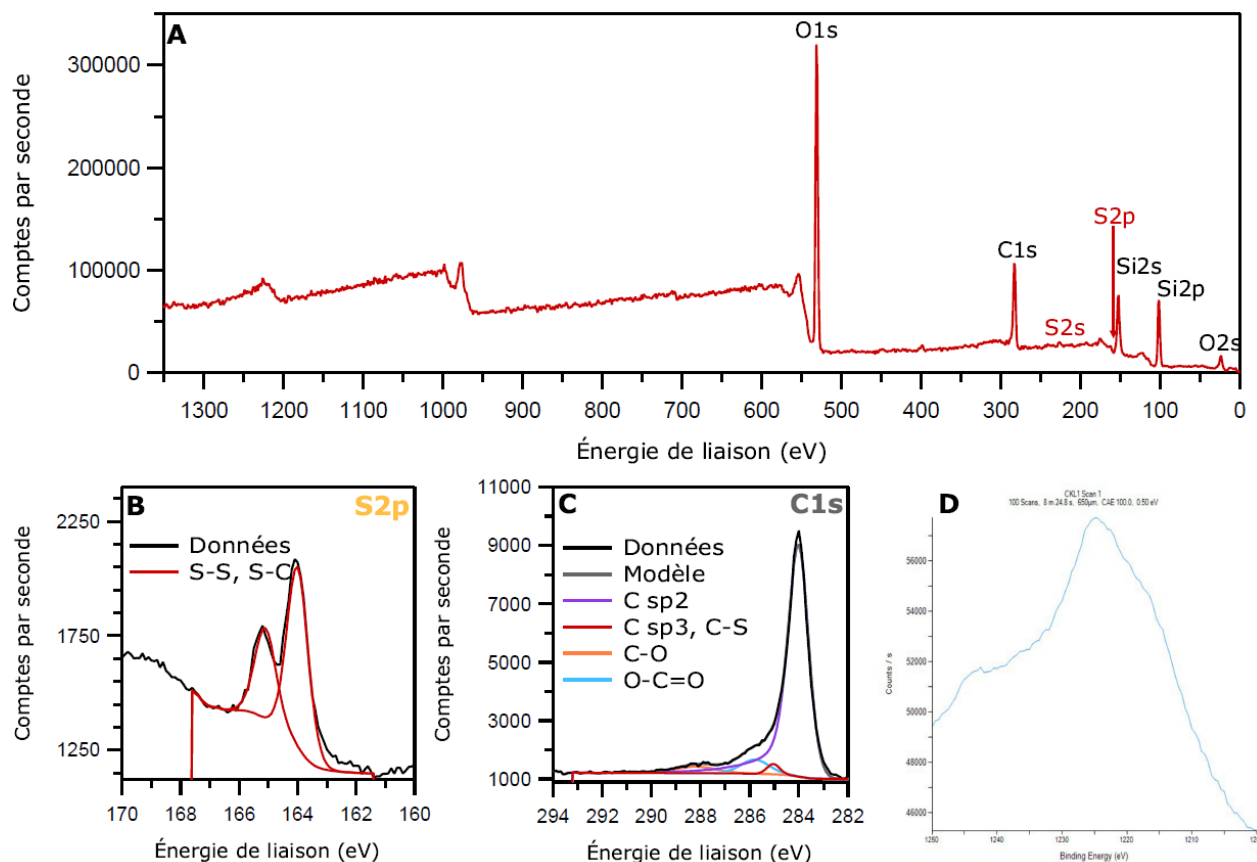


Figure A6.8 : XPS de graphène CVD hydrogéné après traitement au soufre dans le toluène. A. Spectre XPS global. B. Zone S2p. C. Zone C1s. D. Zone de bande de valence CKLL pour la détermination du Paramètre D par le logiciel Advantage.

Le paramètre D de ce composé est de 17 eV soit 56.2 sp³%, un score élevé pour une faible contribution de C sp³, montrant encore des doutes sur ce paramètre. Les faibles pourcentages peuvent être expliqués car le signal est faible vis-à-vis du SiO₂ qui est majoritaire avec une monocouche de graphène.

Tableau A6.3: XPS de graphène pur après traitement au toluène et soufre.

Espèce	Position (eV)	Pourcentage atomique (%)
Si2p	101.66	21.59
O1s	531.06	39.34
C1s Csp2	284.5	20.98
C1s Csp3	285.48	12.32
C1s C-O	286.69	2.34
C1s O-C=O	288.42	1.21
S2p3 S-C	164	1.11
S2p1 S-C	165.1	1.11

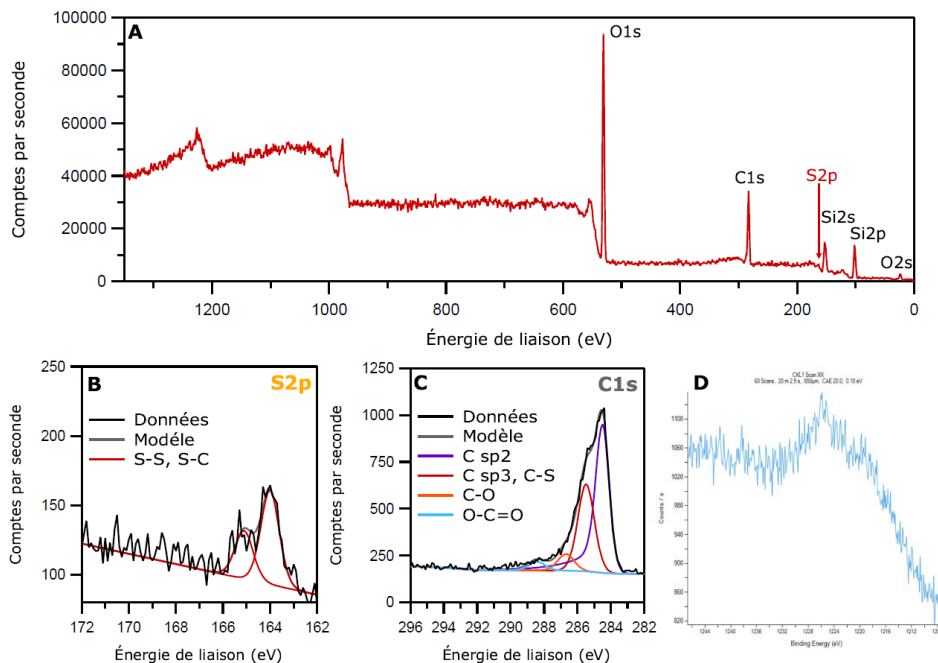


Figure A6.9 : XPS de graphène CVD sans hydrogénation après traitement au soufre dans le toluène. En A. Spectre XPS global. En B. Zone S2p. En C. Zone C1s. En D. Zone de bande de valence CKLL pour la détermination du Paramètre D par le logiciel Avantage.

Pour déterminer si l'activation préalable du graphène par hydrogénation influe sur le taux de fonctionnalisation, l'étude XPS est aussi effectuée sur un graphène non hydrogéné puis traité au soufre dans le toluène. Sur la Figure 6.11, dans la zone C1s, il est possible de voir l'apparition d'un pic sp^3 à 285.48 eV en plus des pics de carbones oxydés C-O et O-C=O à 286.69 et 288.42 eV. Le taux de carbone sp^3 vis-à-vis des carbones sp^2 est de 37 %. Dans la sone S2p, il est possible à nouveau de voir un pic représentatif de S-S et/ou S-C à 164.00 eV, représentant un pourcentage de soufre de 3.33 %at. Ce taux est deux fois inférieur au graphène activé puis traité. L'activation aurait permis ici une hausse du taux de soufre sur le graphène. Enfin en dernier paramètre mesuré, D à 14.8 eV correspondrait à 85.56 $sp^3\%$, un score encore ici trop élevé vis-à-vis de l'hydrogénation effectuée.

Tableau A6.4: XPS de graphène hydrogéné après traitement au DMF et soufre.

Espèce	Position pic (eV)	Pourcentage atomique (%)
S2p3/2 S-C	164.00	3.99
S2p1/2 S-C	165.19	3.99
S2p3/2 S-O	168.55	3.06
S2p1/2 S-O	169.65	3.06
Si2p Si-O	103.65	11.14
Si2p Autre	102.28	4.34
O1s O-Si, O-C	532.61	31.07
O1s O=C	531.45	7.56
C1s sp^2	284.38	13.72
C1s C-O	286.38	8.56
C1s O-C=O	288.50	1.55
C1s C sp^3	285.00	7.97

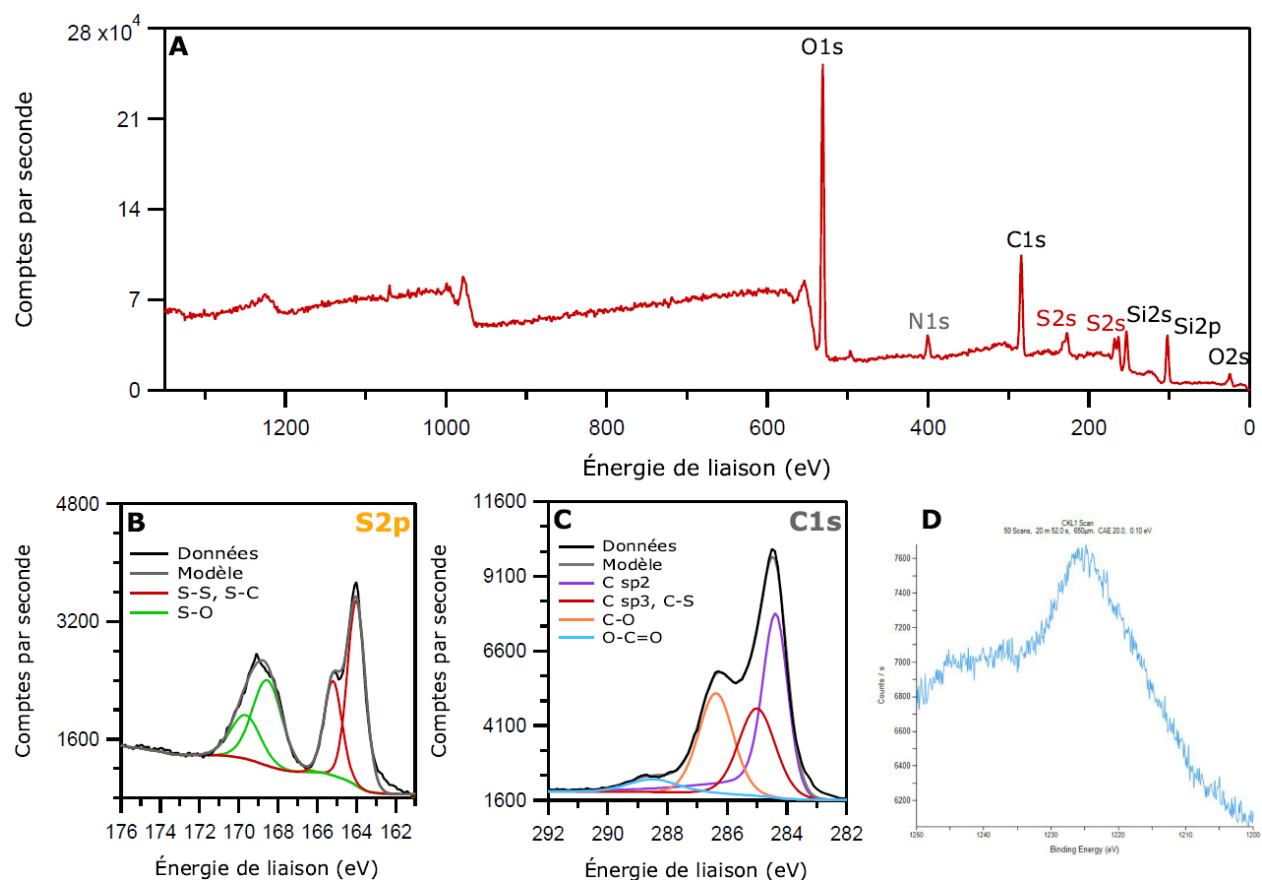


Figure A6.10 : Spectres XPS de monocouches de graphène après traitement au soufre et DMF. A. Spectre XPS global. B. Zone S2p. C. Zone C1s. D. Zone de bande de valence CKLL pour la détermination du Paramètre D par le logiciel Advantage. Le paramètre D est estimé à 13.1 eV.



Figure A6.11 : Photographies d'ampoules avec composés graphène et soufre. En A, bloc d'HOPG avec soufre avant réaction. En B, graphène CVD sur SiO_2/Si avec soufre avant réaction. En C et D, graphène CVD sur SiO_2/Si avec soufre après réaction. Il peut être noté que la précipitation du soufre s'arrête au compartiment du soufre. En E, graphène CVD sur Cu/alumine avec soufre avant réaction. En F, graphène CVD sur CuS après réaction. Sur toutes les images, le composé graphène est à gauche et le soufre à droite.

Tableau A6.5 : Résumé des échantillons et leur caractérisation.

	Protocole en phase gazeuse					Protocole en phase liquide	Contrôles du protocole en phase gazeuse		
Échantillons (nombre) Techniques	FLG-MLG sur SiO ₂ /Si (100)	Bloc d’HOPG sans substrat (20)	SLG sur SiO ₂ /Si (20)	SLG sur Cuivre (10)	Poudre de nano-plaquettes RAYMOR (4*50 mg)	SLG sur SiO ₂ /Si (10)	Substrat SiO ₂ /Si seul (5)	Soufre seul (2)	FLG-MLG (5)
Spectroscopie Raman	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Imagerie RIMA	x		x			x			x
Mesures XPS	x	x	x	x		x	x		x
Mesures angulaires XPS		x							
AFM	x	x							
Mesures UPS		x							
ATG-MS					x				
GIDRX		x							
FTIR		x							
MET		x		x					
MEB				x					
Mesures Hall			x						
Nettoyage des substrats de SiO ₂ /Si: Acétone/IPA/MilliQ/ Piranha ou ozone/MilliQ	x		x			x	x		x
Nettoyage des ampoules: Acétone/IPA/eau/600°C/ séchage sous vide	x	x	x	x	x		x		x
Nettoyage de la verrerie: Savon/eau/Acétone/ IPA/MiliQ/90°C						x			