

# Etude par microscopie environnementale de la nanostructuration du graphène multifeuillets par voie catalytique

Georgian Melinte<sup>1</sup>, Ovidiu Ersen<sup>1</sup>, Simona Moldovan<sup>1</sup>,  
Charles Hirlimann<sup>1</sup>, Cuong Pham-Huu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg

<sup>2</sup>Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), UMR 7515 CNRS, ECPM, Université de Strasbourg (UdS), 25, rue Becquerel, 67087 Cedex 02 Strasbourg, France

Ovidiu.Ersen@ipcms.unistra.fr; Téléphone : 0388107028 ; Fax : 0388107248

## 1. INTRODUCTION

La nanostructuration du graphène multifeuillets (FLG) par voie catalytique est un processus de plus en plus étudié de nos jours, en raison des applications potentielles des nanostructures obtenues, caractérisées par la présence de tranchées à la surface des feuilles ou de tunnels dans l'épaisseur. Cette architecture 3D nanométrique contient un réseau poreux dont les caractéristiques géométriques et l'orientation des pores peuvent être contrôlés. Ceci est utile lorsque l'on veut utiliser le graphène multicouches comme support d'une phase active en catalyse par exemple, avec un nombre de sites d'accroche pour les particules considérablement augmentée par rapport à la feuille initiale.

Dans le cas de nanoparticules à base de fer déposées sur les FLGs, un traitement thermique sous hydrogène permet d'activer l'action catalytique du fer par rapport au carbone. Le résultat est une nanostructuration des FLG due à la création ordonnée de tranchées dans les feuillets d'une certaine profondeur et largeur et d'orientation cristallographique bien définie. Pour mieux comprendre le processus de découpe catalytique et résoudre les caractéristiques du système nanostructuré, nous avons utilisé la tomographie électronique combinée à la microscopie électronique à haute résolution et à la spectroscopie EELS [1]. Elles ont permis de déterminer *à posteriori* l'orientation cristallographique des tranchées, l'influence de la nature chimique des particules sur leur activité catalytique et le rôle de la topographie du support (en termes de bords, marches et terrasses) sur ce processus de nanostructuration. Cependant, pour déterminer les conditions environnementales d'activation de ce processus ainsi que la dynamique réactionnelle du système une fois activé, une étude *in-situ* dans des conditions proches de celles utilisées dans le réacteur est nécessaire. Il s'agit de soumettre les feuillets FLGs décorés par des particules d'oxyde de fer à un environnement réducteur d'hydrogène sous une pression de 1 atm et à des températures allant jusqu'à 800°C. Ceci est possible grâce à une cellule environnementale « haute température et haute pression » utilisable comme porte-objet dans un microscope électronique. Il est important de préciser qu'un contrôle précis de la température est indispensable pour se placer dans des conditions permettant la réduction totale de la particule avant que le processus catalytique ne démarre, ainsi que pour « ralentir » ce processus une fois démarré afin de pouvoir l'enregistrer.

## 2. RÉSULTATS

### 2.1 Conditions expérimentales

Les systèmes étudiés sont des particules à base de fer déposées sur du graphène multifeuillet par une méthode d'imprégnation. Ces particules se déposent préférentiellement sur les bords des feuillets et au niveau des marches qui se trouvent sur la surface basale, car la densité de points d'ancrage y est supérieure à celle sur les terrasses. Les études *in-situ* par microscopie environnementale ont été réalisées en déposant les feuillets dans un porte-objet environnemental « Atmosphere » (PROTOCHIPS) inséré dans un microscope électronique JEOL2100F. Il s'agit d'une cellule dont la chambre réactionnelle est délimitée par deux fenêtres de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avec une plaque nanométrique de SiC comme source de chaleur. Elle permet d'atteindre la pression atmosphérique et des températures élevées, avec une précision en température de quelques degrés grâce à un étalonnage préalable de chaque cellule. Dans notre cas, les échantillons ont été soumis à un environnement réducteur de H<sub>2</sub> à une pression de 1 atm et à des températures allant de 400 à 900°C.

## 2.2 Étude in-situ du processus catalytique de nanostructuration

Les observations que nous avons menées in-situ en conditions réactionnelles ont montré que les particules subissent une modification morphologique dynamique permanente qui maximise leur interface avec le carbone des feuillets ; cette maximisation peut aller jusqu'au mouillage complet de celui-ci. Les processus de création des tranchées et des tunnels dans les feuillets sont fortement dépendants du facettage des nanoparticules qui avancent toujours avec une facette bien définie tournée vers l'avant. Pour la première fois, pour ce processus catalytique, nous observons à l'arrière des particules une accumulation matérielle dont il est encore trop tôt pour dire s'il s'agit de carbone ou de méthane liquide résultant d'une réaction catalytique entre le feuillet graphitique et l'hydrogène de l'atmosphère. Lorsqu'elles avancent à grande vitesse (haute température) les particules suivent une trajectoire rectiligne tandis qu'à plus faible vitesse (basse température) elle peuvent plus facilement être déviées par la présence de défauts ce qui leur fait suivre une trajectoire en zigzag.

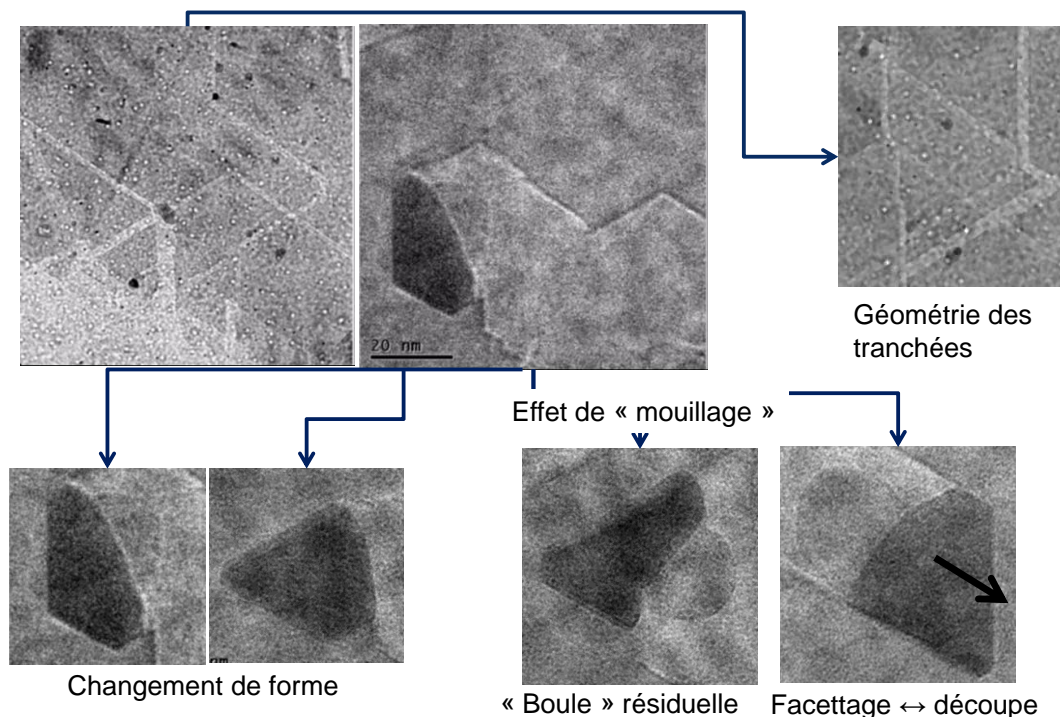


Figure: Images typiques à moyenne et à haute résolution extraites des animations enregistrées durant le processus de découpage catalytique du graphène multifeuillets par des particules à base de fer, dans un environnement très réducteur d'hydrogène à 1 atm et 900°C.

## 3. CONCLUSIONS

Comme pour tout phénomène dynamique qui se produit à une échelle de temps discernable avec les détecteurs classiques de microscopie électronique, l'étude in-situ du processus de nanostructuration du graphène multifeuillet par voie catalytique apporte une grande richesse d'informations qui sont plus facilement interprétables que celles obtenues par des techniques in-situ indirectes. Nous avons montré que ce processus complexe dépend des paramètres structuraux et topographiques du support, de la nature chimique et des caractéristiques structurales et morphologiques des particules, ainsi que des conditions environnementales de réaction. Une visualisation inédite de la manière dans laquelle les produits de réaction sont éliminés a été obtenue. Ce type d'étude est indispensable dans le contexte général de la compréhension et du contrôle des processus de nanostructuration.

## RÉFÉRENCES

- [1] G. Melinte et al, Nat Comm 5, 4109 (2014).