

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE

ÉNERGIE- MATÉRIAUX- SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS
LABORATOIRE CEMHTI-CNRS UPR 3079

THÈSE présentée par :

Yassine HBIRIQ

Soutenue le : 16 décembre 2022

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Physique « Sciences des Matériaux »

Modifications structurales des carbones durs par
irradiation laser CO₂ : vers des applications dans
les batteries Na-ion

JURY :

AMMAR Mohamed-Ramzi	Maître de Conférences HDR, Université d'Orléans	: Directeur de thèse
BACSA Wolfgang	Professeur, Université de Toulouse, CEMES-CNRS	: Rapporteur
BARDEAU Jean-François	Directeur de Recherche, CNRS-IMMM, Le Mans	: Président
CAHEN Sébastien	Maître de Conférences HDR, Université de Lorraine	: Examineur
ENCARNACION Raymundo-Piñero	Directrice de Recherche, CNRS-CEMHTI, Orléans	: Encadrante
HENNET Louis	Ingénieur de Recherche HDR, ICMN-CNRS	: Co-directeur de thèse
HOURLIER Djamila	Directrice de Recherche, CNRS-IEMN, Lille	: Rapporteur

Remerciements

En premier lieu, je souhaite remercier Catherine BESSADA et Franck FAYON, directrice et directeur adjoint du laboratoire CEMHTI de m'avoir accueilli durant ces années de thèse au sein de cette entité et pour l'ensemble des moyens mis à ma disposition.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à Djamila HOURLIER et Wolfgang BACSA d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Merci également à Sébastien CAHEN et Jean-François BARDEAU pour l'examen minutieux de mon travail.

Je suis particulièrement reconnaissant envers Mohamed-Ramzi AMMAR, mon directeur de thèse, pour m'avoir transmis sa passion pour les matériaux carbonés. Je suis ravi d'avoir travaillé avec toi, car outre ton appui scientifique, tu as toujours été là pour me soutenir et me conseiller avant et pendant mes années de thèse. Je souhaite ensuite remercier Louis HENNET, mon co-directeur de thèse, pour sa participation à l'aboutissement de mon projet de thèse. Merci pour ta disponibilité et ta patience tout au long de ce travail mais surtout pendant la mise en place de la cellule d'irradiation. Je tiens également à remercier Encarnación RAYMUNDO-PIÑERO, mon encadrante de thèse, pour m'avoir fait partager ses connaissances d'électrochimiste dans une très bonne humeur. Je suis très reconnaissant pour toute la documentation et les équipements que tu as mis à ma disposition pendant ma thèse.

Toute ma gratitude à Aurélien CANIZARES et Patrick SIMON, pour leur aide précieuse dans la calibration du spectromètre lors du montage du bras optique pour les mesures en Raman polarisé. Merci à Nicole RAIMBOUX et Séverine BRASSAMIN pour le temps consacré à la conception de la cellule d'irradiation, à la mise en place du système de refroidissement et lors des tests sous vide. Je remercie vivement Cécile GENEVOIS, pour les micrographies MET sur mes échantillons complexes. Aussi, je tiens à remercier Emmanuel VERON pour les observations par MEB. Merci à Rachelle OMNEE pour les tentatives des expériences en BET et les mesures d'électrochimie. D'autres collaborations ont contribué au bon déroulement de ma thèse et je remercie sincèrement Ana BEATRIZ GARCIA SUAREZ et Ignacio CAMEAN MARTINEZ du

laboratoire INCAR en Espagne pour les traitements thermiques à haute température. J'aimerais également remercier Christophe SINTUREL, directeur du laboratoire ICMN, de m'avoir ouvert les portes de cette entité pendant la fin de ma thèse.

J'ai pu travailler dans un cadre particulièrement agréable, grâce à de nombreux collègues du CEMHTI. Je pense particulièrement à Maxime, Ludivine, Vânia, Marianna, César, Antoni, Marina et Abel. J'ai passé plus que de très bons moments à vos côtés, aussi bien autour d'un café qu'autour d'un verre. Pendant mes années d'études à Orléans, j'ai pu rencontrer d'incroyables personnes avec qui j'ai noué des relations durables. Je pense particulièrement à Oumayma, Salah-eddine, Salah (le coloc), Mouad, Babacar, Othmane et Haythem. Je finis par Mehdi, Zineb, Houssine, Rachid et Ikrame avec qui j'ai partagé mes années d'études à Rabat. Un grand big up à mes potes Pitchoo et Jernitiiii (+Abbasi).

Je remercie également toute la bande de Paris avec qui j'ai pu décompresser, faire la fête (un peu) et autres... : Othmane, Hamza, Anas, Hatim et Nawfel. La réponse à votre fameuse question : non je n'ai rien inventé !

Enfin, un immense merci à ma famille, en particulier à mes parents et mes deux frères, pour m'avoir soutenu non seulement durant ma thèse, mais également tout au long de mes études. Je suis fier d'avoir présenté ma thèse devant vous.

Ce mémoire et cette réussite sont dédiés :

A l'être le plus cher de ma vie, ma mère, Je t'aime et je ne t'oublierai jamais.

A celui qui a fait de moi un homme, mon père.

A mes chers frères, Hatim et Walid.

A tous les membres de ma famille et toute personne qui porte le nom HBIRIQ et LAKHDAR.

Sommaire

Remerciements	3
Liste des abréviations	11
INTRODUCTION GENERALE.....	13
CHAPITRE 1 : GÉNÉRALITÉS ET ÉTAT DE L'ART	16
1. Introduction	17
2. Batteries Li-ion : généralités et principe de fonctionnement	18
2.1. Généralités.....	18
2.2. Principe de fonctionnement.....	18
3. Technologie Sodium-ion	21
3.1. Matériaux d'électrodes pour les batteries Na-ion.....	22
3.2. Les carbones sp^2 comme électrode négative	26
3.2.1. Généralités.....	26
3.2.2. Structure cristallographique	28
3.2.3. Structure électronique.....	29
3.2.4. Dispersion des phonons dans le graphène	30
4. Carbones « durs » vs. Carbones « mous » : évolution chimique et structurale lors de la pyrolyse	32
4.1. Carbonisation	33
4.2. Pré-graphitisation et graphitisation	33
4.3. Modèles conceptuels de la transformation structurale dans les carbones durs.....	37
5. Familles des précurseurs utilisés pour la synthèse des carbones « mous » et « durs ».....	39
5.1. Précurseurs des carbones « mous »	39
5.2. Précurseurs des carbones « durs »	39
6. Méthodes de synthèse des carbones durs	45
7. Conclusion.....	50
CHAPITRE 2 : MATÉRIAUX, MÉTHODES ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.....	51
1. Introduction	52
2. Description des matériaux utilisés	52
2.1. Fibres de carbone	53

2.1.1.	<i>Fibres de polyacrylonitrile</i>	56
2.1.2.	<i>Fibres de résine phénolique</i>	57
2.1.3.	<i>Fibres de coton</i>	57
2.2.	<i>Coke d'anthracène</i>	58
3.	<i>Méthodes de traitement thermique</i>	58
3.1.	<i>Traitement thermique au four sous argon</i>	58
3.2.	<i>Traitement thermique par irradiation laser</i>	59
4.	<i>Méthodes de caractérisation</i>	61
4.1.	<i>Spectroscopie vibrationnelle Raman</i>	61
4.1.1.	<i>Principe de la diffusion Raman</i>	62
4.1.2.	<i>De l'approche classique à l'approche quantique de la diffusion Raman</i>	63
4.1.3.	<i>Analyse d'un spectre Raman</i>	69
4.1.4.	<i>Spectromètre Raman : appareillage</i>	70
4.1.5.	<i>Imagerie Raman</i>	73
4.2.	<i>Diffusion Raman des carbones sp^2</i>	76
4.3.	<i>Quantification et évolution des défauts dans les carbones sp^2</i>	81
4.4.	<i>Caractérisation électrochimique</i>	87
4.4.1.	<i>Montage des cellules</i>	87
4.4.2.	<i>Cyclage galvanostatique</i>	90
5.	<i>Conclusion</i>	91
CHAPITRE 3 : ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES DES FIBRES DE CARBONE À BASE DE COTON		93
1.	<i>Introduction</i>	94
2.	<i>Caractérisation structurale des fibres de carbone à base de coton</i>	95
3.	<i>Evolution structurale des fibres de carbone à base de coton et du coke d'anthracène en fonction de la température de recuit</i>	98
4.	<i>Homogénéité structurale des fibres de carbone à base de coton</i>	106
5.	<i>Etude des carbones polis par diffusion Raman polarisée résolue en angle</i>	113
5.1.	<i>Diffusion Raman polarisée : HOPG</i>	115
5.1.1.	<i>Plan basal du HOPG : expériences et calcul</i>	115
5.1.2.	<i>HOPG verticalement aligné : expériences et calcul</i>	117

5.2. Diffusion Raman polarisée : coke d'anthracène traité à 2000 °C	123
6. Conclusion.....	134
CHAPITRE 4 : MODIFICATIONS STRUCTURALES DES CARBONES DURS PAR IRRADIATION LASER CO₂	136
1. Introduction	137
2. Traitement thermique par irradiation laser CO ₂	137
2.1. Calibration du banc expérimental d'irradiation par laser CO ₂	138
2.2. Effet du temps de résidence sur les propriétés structurales et électrochimiques	141
2.3. Choix du précurseur pour la synthèse des carbones durs	143
3. Effet de la température atteinte lors de l'irradiation laser sur les propriétés structurales et électrochimiques des carbones durs.....	148
3.1. Propriétés structurales des carbones durs synthétisés	148
3.2. Propriétés électrochimiques des carbones durs à base de coton obtenus à différentes températures	157
4. Développement d'une nouvelle chambre de mesure et d'irradiation par laser CO ₂	165
4.1. Conception et optimisation de la nouvelle chambre d'irradiation laser CO ₂	166
4.2. Essais d'irradiation à hautes températures de la nouvelle cellule	168
4.3. Propriétés structurales et électrochimiques des carbones durs synthétisés.....	171
5. Conclusion.....	176
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	178
ANNEXE	182
Annexe 1 : Diffraction des rayons X.....	182
Annexe 2 : Microscopie électronique à balayage	183
Annexe 3 : Microscopie électronique en transmission	184
Annexe 4 : Fichier GCPL et courbes électrochimiques du coton.....	186
Références bibliographiques.....	188
LISTE DES FIGURES.....	196
LISTE DES TABLEAUX	202

Liste des abréviations

AC-T : Résine phénolique – Température de pyrolyse

BWF : Breit-Wigner-Fano

CA : Coke d'anthracène

CCD : Coupled Charge Device

CEMHTI : Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation.

CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique

DCLS : Direct Classical Least Square component analysis

DR : Double résonance

DRX : Diffraction des rayons X

HOPG : Highly Oriented Pyrolytic Graphite

ICCD : Intensified Coupled Charge Device

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

LMO : Local molecular orientation

LIBs : Lithium ion batteries

MEB : Microscopie électronique à balayage

MET : Microscopie électronique en transmission

PAN-T : PolyAcryloNitrile – Température de pyrolyse

RS2E : Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie

SIBs : Sodium ion batteries

TP-T : Coton – Température de pyrolyse

USB : Unités structurales de base

ZB : Zone de Brillouin

INTRODUCTION GENERALE

A l'heure du changement climatique, beaucoup d'espoirs reposent sur la réussite de la transition énergétique afin de limiter notre impact sur l'environnement. Des progrès énormes ont été réalisés au cours des dernières décennies grâce à la science pour augmenter l'efficacité des énergies renouvelables, et pour améliorer notre capacité à stocker ces énergies dont la disponibilité varie fortement, sans possibilité de contrôle. Il existe donc un besoin du stockage de l'énergie pour équilibrer l'offre et la demande et s'adapter à l'évolution des besoins de consommation.

De nos jours, les batteries rechargeables sont intégrées dans la majorité des systèmes de stockage d'énergie et plus précisément ceux basés sur la technologie lithium-ion, qui reste la technologie la plus performante et dominante sur le marché. Néanmoins, ces batteries reposent sur l'utilisation du lithium, que certains érigent désormais en « or blanc du XXI^e siècle », en raison de sa faible abondance, notamment en Europe, et sa répartition inégale dans le monde ce qui peut entraîner des problèmes politiques et économiques (Figure 1). Il est donc nécessaire d'anticiper cela et de trouver des alternatives qui garantiront les besoins énergétiques futurs de notre société.

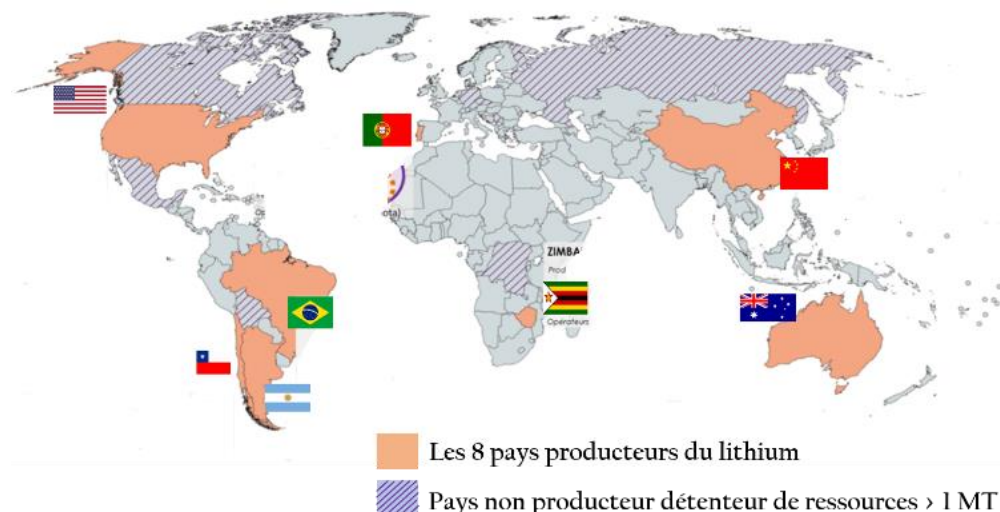


Figure 1 : Production et réserves mondiales de lithium en 2020 (tonne) [1].

Depuis de nombreuses années, les recherches réalisées sur la technologie sodium-ion ont montré la capacité de ces batteries à occuper une place importante parmi les nouvelles technologies de stockage d'énergie. Des performances de stockage acceptables combinées à de faibles coûts de production permettent aujourd'hui à cette technologie de faire partie des systèmes de stockage d'énergie à grande échelle.

Cette thèse, financée par le ministère de la recherche, s'inscrit dans la continuité d'un projet, qui a été mené en collaboration avec le réseau RS2E, sur des modifications structurales éco-efficaces apportées par irradiation laser CO₂ sur des carbones, utilisés comme anode dans les batteries Na-ion. Les travaux réalisés ont montré qu'un temps d'irradiation de 2 minutes était suffisant pour atteindre rapidement des températures supérieures à 2000 °C et à l'amélioration significative de l'organisation structurale des fibres de carbones ce qui a permis d'obtenir des performances électrochimiques de stockage intéressantes (262 mAh/g).

De multiples techniques de caractérisation structurale sont utilisées pour mieux comprendre et contrôler les processus de transformation des matériaux carbonés en fonction de la température. Parmi ces techniques, la spectroscopie de diffusion Raman est une technique bien adaptée à l'étude des matériaux carbonés comme nous aurons l'occasion de le voir dans ce travail.

Cette thèse est articulée en quatre chapitres. Nous commencerons dans le premier chapitre par les généralités concernant les technologies lithium-ion et sodium-ion en présentant les différentes familles de matériaux utilisées dans les batteries Na-ion. Ce sera l'occasion de présenter la famille des matériaux carbonés sp² qui peuvent être séparés en carbones dits « mous » (ou tendre) et carbones dits « durs » en expliquant la raison pour laquelle nous avons choisi de nous intéresser au carbone sp² désordonné dit « dur » pour des applications dans les batteries Na-ion. Une description des différentes étapes de formation de ces carbones en fonction de la température de pyrolyse sera réalisée avant de présenter l'état de l'art sur les précurseurs permettant la synthèse des carbones durs utilisés comme anode dans les batteries Na-ion.

Le deuxième chapitre décrit les différentes voies de synthèse et de caractérisation structurale et électrochimique utilisées dans ce travail. La spectroscopie de diffusion Raman sera décrite en détails ainsi que son application pour l'étude des carbones sp². La possibilité offerte par l'imagerie

Raman pour le suivi de surface des matériaux présentant une architecture complexe et de formes courbées sera démontrée à travers des exemples sur des films constitués de fibre de carbone tissée.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude de l'organisation structurale en surface et en interne des fibres de carbone à base de coton, un précurseur choisi parmi d'autres précurseurs déjà utilisés dans cette thèse, en raison de ses performances mécaniques et électrochimiques. Son évolution structurale lors d'un traitement thermique compris entre 900 et 2000 °C dans un four sera présentée. La spectroscopie Raman a montré son rôle important pour la détermination de la texture interne des fibres de carbone et pour la compréhension de certains phénomènes fondamentaux liés à l'effet du polissage sur la réponse Raman des carbones graphitisables et non-graphitisables.

Le quatrième et dernier chapitre est consacré aux modifications structurales apportées au coton par l'irradiation laser CO₂ pour la synthèse des carbones durs. Il est composé de deux parties :

- La première partie présente l'étude des propriétés structurales et électrochimiques des carbones durs synthétisés en fonction du précurseur utilisé et de la température atteinte lors de l'irradiation laser.
- La deuxième partie concerne le développement d'une nouvelle cellule d'irradiation laser permettant d'élargir la zone irradiée de manière contrôlée et motorisée. Les différentes étapes suivies pour la mise en place de ce nouveau système seront discutées.

Les conclusions de ce travail de thèse et les perspectives d'études qui peuvent le compléter terminent ce manuscrit.

Chapitre 1 :

Généralités

et

état de l'art

1. Introduction

Un rapport publié par l'ONU (Organisation des Nations unies) déclare que la population mondiale devrait atteindre 9,7 milliards de personnes en 2050 contre 8 milliards actuellement. Cette forte croissance implique des changements, des défis et potentiellement des motifs d'inquiétude majeurs pour notre société, surtout d'ordre énergétique. En effet, l'agence internationale de l'énergie (IEA pour International Energy Agency) prévoit une augmentation du taux de production énergétique d'environ 75% pour atteindre ~ 28 TW en 2050, alors qu'elle s'élevait à 17.5 TW en 2020 [2]. Cela signifie que nous nous dirigeons vers l'épuisement des combustibles fossiles, à savoir le charbon, le pétrole et le gaz naturel, principales ressources pour la production de l'énergie. D'autant plus que l'utilisation de ces ressources génère de fortes émissions de CO₂ ce qui constitue déjà un problème aujourd'hui. Une telle augmentation du taux de production énergétique, associée à une réduction des émissions de CO₂, a fait du développement de technologies d'énergies renouvelables et particulièrement du stockage efficace des impératifs mondiaux.

Il existe plusieurs sources d'énergie renouvelables : l'éolien, le solaire, la biomasse, la géothermie, etc. Ce sont des sources d'énergies dont les ressources sont illimitées et pauvres en émission de CO₂. Pour tirer le meilleur parti de ces sources d'énergie, nous avons besoin de bons systèmes de stockage car, dans certains cas, l'énergie produite dépend des conditions météorologiques.

Les batteries électrochimiques rechargeables, l'une des technologies de stockage d'énergie les plus polyvalentes, jouent un rôle central dans cette transition afin de parvenir à une planète plus verte [3]. Ces systèmes sont aujourd'hui présents dans différents secteurs comme le transport ou l'électronique portable et stationnaire. De nos jours, plusieurs types de batteries sont étudiés (nickel-métal-hydrure (Ni-MH), lithium-ion (Li-ion), lithium-polymère (Li-Po), lithium-métal-polymère (LMP), sodium-ion (Na-ion), potassium-ion (K-ion), etc..), et font l'objet de sujets de recherche dans les laboratoires privés et publics. Cependant, ce sont les batteries au lithium qui occupent la part la plus importante sur le marché mondial des batteries en raison des bonnes

performances électrochimiques que la technologie Li-ion permet d'offrir par rapport aux autres technologies.

2. Batteries Li-ion : généralités et principe de fonctionnement

2.1. Généralités

L'émergence des premières batteries au lithium remonte aux années 1980. Bien que ces accumulateurs, dont l'électrode négative est en lithium métal, présentent une densité d'énergie massique supérieure aux autres accumulateurs (150 à 200 Wh/kg pour le lithium contre 35 Wh/kg pour le plomb et 70 à 80 Wh/kg pour le nickel-métal hydrure), leur utilisation a été confrontée à des problèmes de sécurité. En effet, les accumulateurs à base de lithium métallique peuvent exploser dans certaines conditions, en subissant une formation de dendrites provoquant un court-circuit conduisant à l'échauffement du dispositif [4].

Au début des années 90, la technologie lithium-ion a connu, sans aucun doute, l'avancée la plus marquante dans l'utilisation des batteries au lithium permettant ainsi de s'affranchir des problèmes rencontrés dans la technologie lithium-métal. Cette technologie repose sur l'utilisation de structures hôtes dans l'électrode positive (cathode) et négative (anode) permettant l'intercalation des ions de lithium. Comme exemple d'électrode positive, nous pouvons citer les oxydes des métaux de transition (LiCoO_2 ou LCO, LiMn_2O_4 ou LMO, etc.) ou une combinaison de métaux tels que le nickel-manganèse-cobalt (NMC). Pour l'électrode négative, les carbones sp^2 ont été majoritairement utilisés en raison de leur structure lamellaire permettant l'intercalation et la désintercalation des ions lithium durant les cycles de charge/décharge [5]. En effet, dès 1991, la firme japonaise Sony a commercialisé pour la première fois les batteries Li-ion (LIBs pour Lithium-Ion Batteries) avec comme électrodes le LiCoO_2 et le graphite. Ces batteries ont été au cœur des recherches sur le stockage de l'énergie et sont aujourd'hui présentes dans des secteurs d'applications variés comme le spatial, le militaire, le médical, la microélectronique, etc.

2.2. Principe de fonctionnement

La Figure 2 montre un schéma illustrant le fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion. Ce dernier est constitué de trois composants : une cathode, une anode et un électrolyte (souvent

un sel de lithium dissout dans un mélange de solvants organiques). Durant la charge, les ions de lithium se « désinsèrent » de l'électrode positive en libérant des électrons, et migrent à travers l'électrolyte, jusqu'à l'électrode négative où ils s'intercalent. Au cours de la décharge de l'accumulateur (lors d'une utilisation de la batterie), le processus inverse se produit, c'est-à-dire une oxydation à l'électrode négative ou l'anode et une réduction à l'électrode positive ou la cathode.

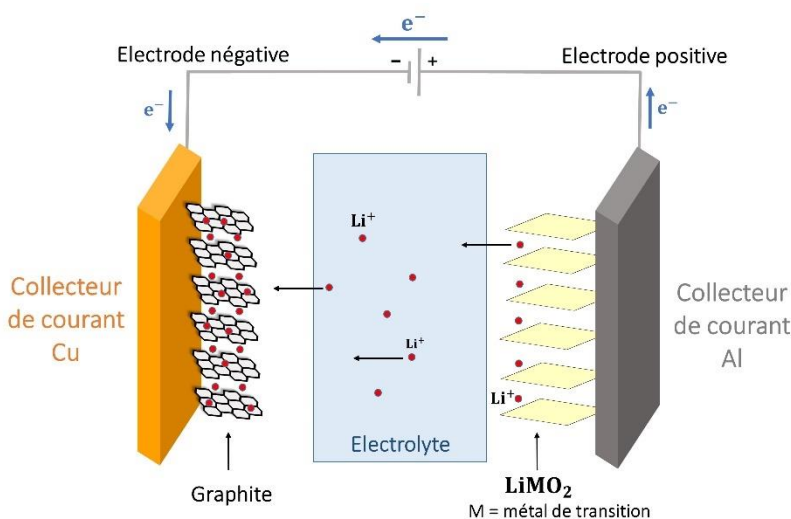


Figure 2 : Schéma montrant le principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion au cours de la charge.

Depuis la commercialisation des batteries Li-ion par Sony, un grand nombre de travaux de recherche a permis d'améliorer considérablement les matériaux et les électrolytes utilisés, en vue de diminuer les coûts de production et d'améliorer leur sécurité. La technologie Li-ion présente plusieurs avantages par rapport à ses prédécesseurs, à savoir, une faible vitesse d'auto-décharge, une faible masse molaire du lithium ($6,94 \text{ g.mol}^{-1}$), des densités d'énergie ($100\text{-}250 \text{ Wh/kg}$) et des puissances massiques ($200\text{-}400 \text{ W/kg}$) importantes, une tension de fonctionnement élevée ($\sim 3,6 \text{ V}$) et une bonne durée de vie (nombre de cycles $\sim 500\text{-}1000$). Toutefois, l'essor que connaît le secteur de l'automobile électrique et l'augmentation constante de la demande de dispositifs électroniques portables nécessitent de trouver des solutions permettant de garantir les futurs besoins énergétiques de notre société. Il est aussi nécessaire de trouver des alternatives aux batteries Li-ion, en utilisant des matériaux à faible coût, facile à mettre en œuvre industriellement et respectant les exigences environnementales d'aujourd'hui et de demain.

En effet, pour répondre aux besoins grandissants en énergie, une production massive des LIBs semble être la solution la plus adaptée pour le moment. Cependant, cette production massive repose sur la consommation et l'épuisement de ressources non renouvelables, en particulier le lithium et le cobalt. Ces deux éléments sont considérés comme des métaux critiques compte tenu de leur importance technologique et de leur approvisionnement potentiellement menacé par des facteurs naturels, géopolitiques ou économiques [6], [7]. Le cobalt est un métal dont l'extraction se fait majoritairement en République Démocratique du Congo, tandis que le lithium est considéré comme un élément moins abondant et dont les réserves sont majoritairement localisées en Bolivie, en Argentine, au Chili, aux Etats-Unis, en Australie et en Chine [6]. La rareté de ces éléments ainsi que le coût de transport associé à une production réalisée très souvent dans un autre pays, en font des matériaux coûteux et au futur incertain [8], [9]. En outre, l'utilisation des batteries Li-ion dans des conditions extrêmes, comme par exemple une surcharge, peut également générer un emballement thermique pouvant provoquer un incendie au cours de leur utilisation (Figure 3).



Figure 3 : Exemple d'incident d'une voiture électrique.

Quant au recyclage, ce processus est encore immature technologiquement. C'est un point auquel il faut prêter attention puisqu'il s'est avéré complexe et délicat [10]. L'utilisation du lithium nécessite quelques précautions et le processus d'extraction des matériaux recyclables des deux électrodes entraîne des effets néfastes pour l'environnement et la santé. Compte tenu de ces différents points, il a été nécessaire de mettre en œuvre d'autres stratégies capables d'anticiper la fabrication des dispositifs de stockage d'énergie à l'avenir.

3. Technologie Sodium-ion

De multiples recherches ont été et sont encore consacrées à l'évaluation de nouvelles technologies de batterie. Parmi ces technologies, les batteries sodium-ion (SIBs pour Sodium-Ion Batteries) peuvent jouer un rôle crucial. Le sodium est un alcalin aux propriétés chimiques proches du lithium. Son abondance et son faible coût (le sodium est 1000 fois plus abondant dans la croûte terrestre que le lithium et le carbonate de sodium est 30 à 40 fois moins cher que le carbonate de lithium) justifient l'intérêt qui lui a été accordé depuis les années 1970. Cependant, les recherches actives sur la technologie Li-ion, menant à la commercialisation des batteries lithium en 1990 par Sony, ont ralenti la recherche et le développement des batteries Na-ion qui ont été d'ailleurs menées en parallèle.

A partir de l'année 2008, un regain d'intérêt est observé pour la technologie Na-ion, plus précisément en 2011, suite aux travaux de S. Komaba *et al.* [11]. Ces auteurs ont montré la cyclabilité d'une batterie sodium-ion constituée de carbone désordonné au niveau de l'électrode négative et de l'oxyde lamellaire $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ à l'électrode positive (Figure 4 (a)). Depuis cette date, la recherche s'est intensifiée autour de la technologie Na-ion et de nombreux laboratoires se sont impliqués dans ce sujet, ce qui explique l'augmentation rapide du nombre de publications par an liées aux batteries Na-ion (voir Figure 4 (b)) [12].

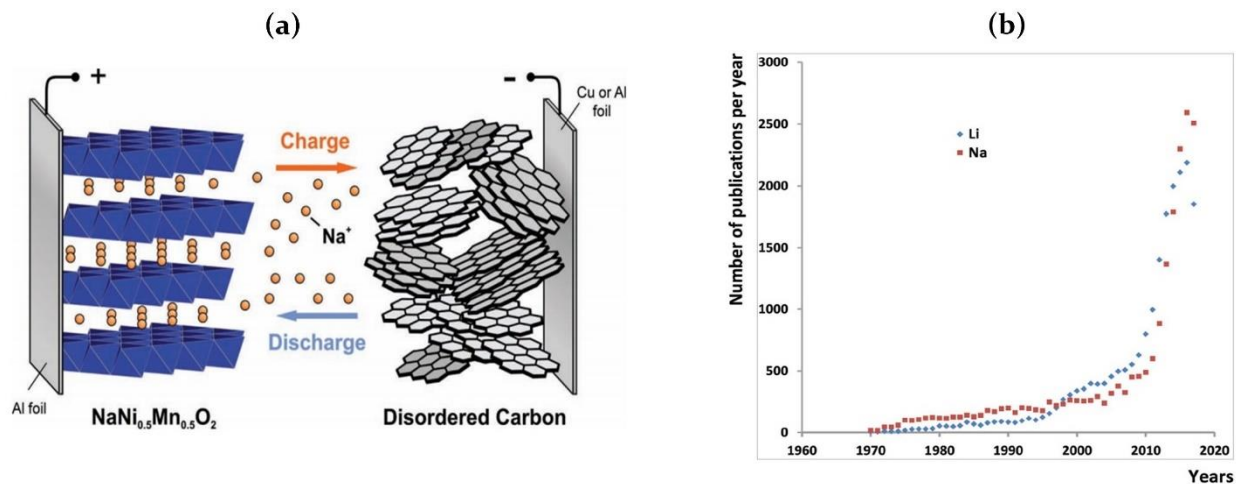


Figure 4 : (a) Représentation schématique du fonctionnement d'une batterie Na-ion [11]. (b) Comparaison de l'évolution du nombre de publications par an pour les batteries au lithium et au sodium [12].

3.1. Matériaux d'électrodes pour les batteries Na-ion

Les progrès de la technologie Na-ion reposent en grande partie sur les vastes connaissances acquises à travers le développement de la technologie Li-ion au cours des 30 dernières années. Ceci laisse penser que le développement des batteries Na-ion pourrait être plus rapide. En ce qui concerne l'électrode positive, les matériaux utilisés dans les batteries au sodium peuvent être séparés en 4 grandes familles :

- Les composés d'oxydes
 - Les matériaux organiques
- Les analogues du bleu de Prusse
- Les composés polyanioniques

Bien que les composés d'oxydes possèdent une capacité de stockage élevée et une bonne conductivité électrique, ils présentent néanmoins une mauvaise stabilité en cyclage, une faible conductivité ionique et une sensibilité élevée à l'humidité [13]. Les composés organiques sont pourtant faciles à synthétiser et écologiques, mais possèdent une faible densité d'énergie et une mauvaise conductivité électrique [14]–[16]. Une structure lamellaire permet aux analogues du bleu de Prusse d'avoir une stabilité sur les cycles de charge/décharge et une capacité de stockage élevée. Cependant, ces composés obtenus par des procédés de synthèse conventionnels (e.g. synthèse par coprécipitation) contiennent une grande quantité de défauts et d'eau coordonnée dans leur réseau, entraînant ainsi une énorme perte de sites actifs pour le stockage des ions Na^+ [17], [18]. Les composés polyanioniques, quant à eux, ont des capacités de stockage modérées et une mauvaise conductivité électrique, ce qui ne les empêche pas d'être parmi les matériaux les plus étudiés ces dernières années en plus des composés d'oxydes. Cet intérêt pour les composés polyanioniques s'explique par le fait que ces matériaux offrent une excellente stabilité de la capacité à plusieurs cycles, une bonne conductivité ionique et surtout une forte tension de cellule ouverte, contrairement aux composés d'oxydes comme le montre la Figure 5 [19], [20].

sont, quant à eux, énergétiquement très stables. Ce résultat a été expliqué par le fait que l'étirement C-C est très important dans les composés Na-graphite comparé aux deux autres composés. D'autres chercheurs ont souligné le rôle important de la distance inter-feuillets dans l'insertion des ions de sodium en expliquant qu'un carbone sp^2 , d'une structure graphénique plutôt ordonnée ayant une distance inter-feuillets supérieure à 0,37 nm, permettrait l'insertion des ions de sodium de rayon $r_{Na} = 1,02 \text{ \AA}$ comparé au lithium ($r_{Li} = 0,76 \text{ \AA}$) [30], [31]. Nous rappelons que la distance inter-feuillets du graphite est de 0,335 nm. Par conséquent, d'autres matériaux d'électrode négative doivent être mis en œuvre pour les batteries Na-ion, considérés comme des alternatives peu coûteuses à la technologie Li-ion. Ces matériaux doivent remplir plusieurs critères avant de pouvoir être intégrés dans une batterie Na-ion [32] :

- Contenir dans leur composition un élément de faible masse atomique et capable d'accueillir les ions sodium.
- Avoir un potentiel proche de celui du sodium métal et qui ne varie pas avec les changements en teneur de Na de sorte que lorsqu'il est combiné avec la cathode, la tension globale de travail ne soit pas inférieure à la tension cathodique.
- Ne pas réagir avec le solvant de l'électrolyte.
- Être de faible coût, respectueux de l'environnement et avoir une bonne conductivité ionique et électrique.

Plusieurs familles d'anode sont mentionnées dans la littérature et la Figure 6 résume les propriétés de capacité de charge des différents types de matériaux anodiques étudiés pour une utilisation dans les batteries au sodium. Ces matériaux peuvent être classés selon la nature du mécanisme mis en jeu dans le stockage des ions de sodium à l'anode :

- Mécanisme d'insertion/intercalation
- Mécanisme de conversion
- Mécanisme dite « d'alliage »

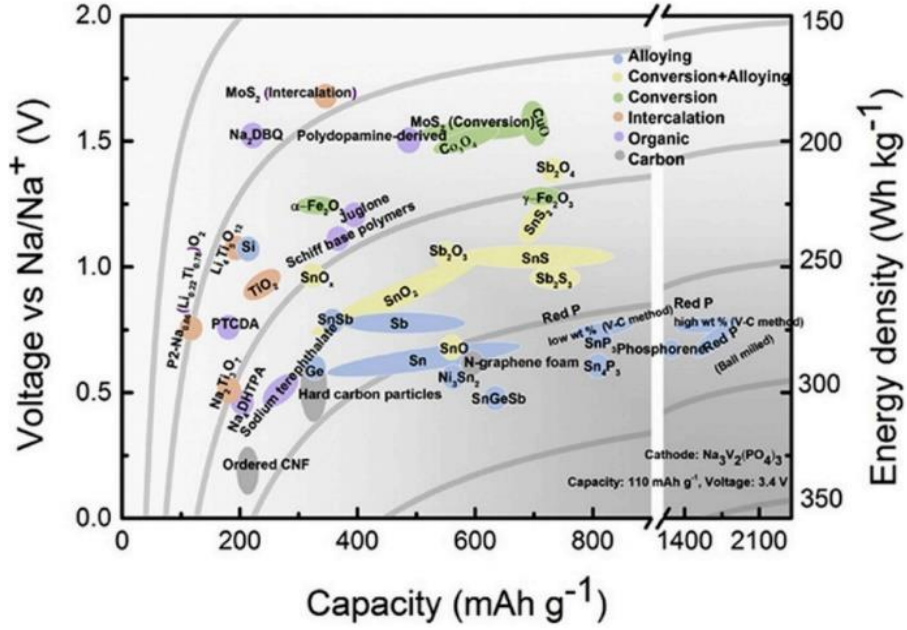


Figure 6 : Propriétés électrochimiques des matériaux anodiques étudiés pour les batteries Na-ion [33].

Le premier mécanisme lié à l'insertion ou l'intercalation correspond à l'accueil des ions à l'intérieur de la structure cristalline sans changer les paramètres cristallins tels que les distances inter-atomiques, le volume de la maille élémentaire, la phase cristalline et l'espacement entre les plans cristallins. Les carbones sp^2 désordonnés et le dioxyde de titane TiO_2 permettent le stockage des ions de sodium par ce mécanisme. Des capacités modérées sont délivrées ($200-400 \text{ mAhg}^{-1}$) sans changement de volume [33]–[35].

Le deuxième mécanisme de stockage des ions de sodium au niveau de l'anode est la réaction dite de conversion sous l'action d'une réduction électrochimique par le sodium, qui transforme le matériau de départ (exemple : CoO , FeS_2 ...) en une électrode composite, constituée de nanoparticules de métal M encapsulées dans une matrice. Les matériaux dont le stockage se fait suivant ce processus ont des capacités élevées ($200-1800 \text{ mAhg}^{-1}$) mais souffrent d'importantes pertes de capacité (faible efficacité coulombique) et d'une expansion volumique considérable lors du cyclage [33], [36], [37].

Le dernier mécanisme implique certains éléments métalliques et non métalliques des groupes 14 et 15 (Si , Ge , Sn , Pb , P , As , Sb et Bi) formant des composés binaires intermétalliques $Na-M$ par des réactions dites « d'alliage » de l'élément avec le sodium. Ces matériaux permettent

d'obtenir de grandes capacités (300 jusqu'à 2000 mAhg⁻¹) mais produisent des changements de volume qui conduisent à un faible taux de cyclabilité [33], [34], [38].

Parmi les matériaux cités, le carbone sp² désordonné, en particulier le carbone dit « dur », semble être un bon candidat pour remplacer le graphite compte tenu de ses bonnes performances électrochimiques (distance inter-feuillets suffisante pour accueillir le sodium, capacité spécifique massique acceptable, faible tension de fonctionnement, bonne stabilité de cyclage) et surtout l'abondance de ses ressources. Pour toutes ces raisons, nous avons choisi de nous intéresser, dans le cadre de cette thèse, aux carbones dits « durs » pour étudier leur modification structurale sous l'effet de la température et son influence sur les propriétés électrochimiques.

3.2. Les carbones sp² comme électrode négative

3.2.1. Généralités

Le carbone est présent sur terre depuis sa formation. Les premières découvertes du carbone remontent à la fin du 18^{ème} siècle. En 1779, le carbone a été découvert sous forme de graphite puis sous forme de diamant en 1789. Durant les quarante dernières années, de nouvelles formes cristallographiques de carbone ont été découvertes : le fullerène par Kroto *et al.* en 1985 [39], les nanotubes de carbones par Iijima *et al.* en 1991 [40], et le graphène par Geim et Novoselov en 2004 [41] même si ces caractéristiques étaient bien connues chez les « carbonistes » depuis 1947 [42].

Le carbone est l'élément chimique de numéro atomique 6 appartenant à la famille des non-métaux. La particularité de cet élément est due à ses propriétés physico-chimiques intéressantes, à sa capacité d'hybridation ainsi qu'à ses variétés allotropiques permettant la formation des formes tant naturelles (diamant, graphite et carbyne), que synthétiques (nanotubes, fullerène, carbone vitreux, etc.). Tous ces matériaux carbonés sont intéressants pour les études fondamentales en raison de la sensibilité de leur structure à des sollicitations externes (e.g. les sollicitations mécaniques, chimiques, thermiques et d'irradiations), mais aussi pour l'élaboration de matériaux en fonction de l'application souhaitée.

L'atome de carbone adopte, à l'état fondamental, la configuration électronique suivante : $1s^2 2s^2 2p^2$. Dans cette configuration, quatre électrons de valence $2s^2 2p^2$ lui permettent de former un certain nombre d'orbitales atomiques hybridées. Le processus par lequel les orbitales atomiques se réarrangent, est appelé « hybridation ». Il existe trois types d'hybridation, selon la façon dont les électrons des orbitales 2s et 2p peuvent être distribués : l'hybridation sp , sp^2 et sp^3 . Le Tableau 1 présente quelques exemples de matériaux carbonés résultant de ces différents types d'hybridation.

Tableau 1 : Exemple de matériaux carbonés résultant des différentes hybridations sp , sp^2 et sp^3 .

Type d'hybridation	Matériau
sp	<i>Carbyne</i>
sp^2	<i>Graphène (graphite, nanofibres, nanotube, etc)</i>
sp^3	<i>Diamant</i>

Dans ce travail, nous nous intéresserons aux carbones sp^2 qui ont tous « le graphène » comme brique élémentaire. En 1947, P.R Wallace a étudié théoriquement la structure électronique de ce matériau mono-feuillet ou bidimensionnel. Cependant, la première étude expérimentale du graphène remonte à 2004 lorsque A. Geim et K. Novoselev [41] ont réussi à isoler le graphène par exfoliation du graphite et à documenter expérimentalement ses propriétés obtenues. Les mesures effectuées par différents chercheurs sur ce mono-feuillet, ont montré des propriétés physiques (électronique, mécanique et thermique) exceptionnelles. Afin de comprendre certaines de ces propriétés, nous allons présenter dans la section suivante une brève description de la structure cristalline et électronique du graphène.

3.2.2. Structure cristallographique

Le graphène est un cristal bidimensionnel (2D) composé d'atomes de carbone régulièrement repartis sur un réseau de Bravais hexagonal en forme de nid d'abeille (Figure 7 (a)). Cette structure est composée de deux points non équivalents : un atome A et son premier proche voisin B, placés à une distance $a_{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$ [43]. Des vecteurs primitifs $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ sont associés à ce réseau de Bravais et définis par $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a\sqrt{3} = 2,46 \text{ \AA}$, avec :

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 3) \quad ; \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, 3) \quad (1)$$

Chaque atome de type A est relié à ses trois plus proches voisins de type B par des liaisons de valence hybridées sp^2 par les vecteurs $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ et $\vec{\delta}_3$ (Figure 7 (a)) :

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a_{C-C}}{2}(\sqrt{3}, 1) \quad ; \quad \vec{\delta}_2 = \frac{a_{C-C}}{2}(-\sqrt{3}, 1) \quad ; \quad \vec{\delta}_3 = a_{C-C}(0, -1) \quad (2)$$

Après cette description dans l'espace physique grâce au réseau de Bravais, il est important de définir le réseau réciproque (RR) dans l'espace des vecteurs d'onde $\vec{k}$ afin de donner une description complète de la structure cristalline du graphène. En effet, chaque point $\vec{k}$ dans le réseau réciproque est relié au réseau de Bravais par la relation : $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = 1$. Le réseau réciproque du graphène est défini par les vecteurs primitifs $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_2$ de norme $b_{1,2} = \frac{2\pi}{(\frac{\sqrt{3}}{2}a)}$. Les vecteurs du RR

$$\text{sont donnés par :} \quad \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a_{C-C}}(\sqrt{3}, 1) \quad ; \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a_{C-C}}(-\sqrt{3}, 1) \quad (3)$$

Par analogie avec le réseau direct, la plus petite zone qui permet de reconstruire l'ensemble du cristal par translation dans le réseau réciproque est appelée la première zone de Brillouin (PZB). Pour le graphène, cette zone correspond à un réseau hexagonal et est caractérisée par des points de haute symétrie : le point Γ au centre de la zone, et les points M, K et K' (Figure 7 (b)). Les deux derniers points ne sont pas équivalents parce qu'ils ne sont pas reliés par les vecteurs primitifs du RR.

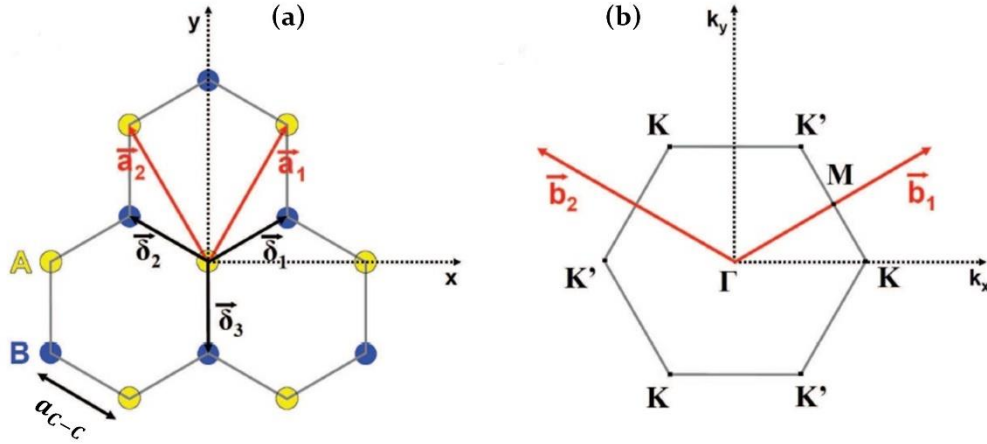


Figure 7 : Le cristal de graphène : (a) structure atomique, $\vec{a}_{1,2}$ sont les vecteurs primitifs du réseau de Bravais hexagonal. Les $\vec{\delta}_{1,2,3}$ sont les vecteurs reliant un atome de type A à ses premiers voisins de type B. (b) Espace réciproque du cristal : $\vec{b}_{1,2}$ sont les vecteurs primitifs de l'espace réciproque [44].

3.2.3. Structure électronique

Comme annoncé précédemment, la configuration électronique du carbone favorise la présence de 4 électrons de valence répartis sur les orbitales 2s et 2p. L'orbitale 2s et les deux orbitales $2p_x$ et $2p_y$ s'hybrident pour donner 3 orbitales sp^2 . La troisième orbitale restante $2p_z$, quant à elle, n'est pas modifiée. Dans le cristal bidimensionnel, le recouvrement de ces orbitales entraîne l'apparition de différentes bandes électroniques comme nous pouvons le voir sur la Figure 8 (a), avec le niveau de Fermi à 0 eV. Le recouvrement des orbitales sp^2 des atomes voisins permet la formation des bandes liantes σ et antiliantes σ^* (liaisons covalentes σ très stables) loin du niveau de Fermi. Les orbitales $2p_z$ forment les bandes π et π^* qui se touchent au niveau de Fermi (0 eV), à chaque coin K et K' (point de Dirac) de la zone de Brillouin (ZB).

La Figure 8 (b) représente une vue tridimensionnelle de la structure de bande électronique π et π^* du graphène calculée par ab initio au voisinage du niveau de Fermi [44]. Cette structure montre que la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) se rejoignent en six points de la ZB avec une relation de dispersion électronique $E(k)$ linéaire (E : énergie et k : module du vecteur du réseau réciproque). Nous obtenons ainsi un niveau de Fermi situé au point de Dirac et un gap nul en ce point, ce qui explique le comportement semi-métallique du graphène.

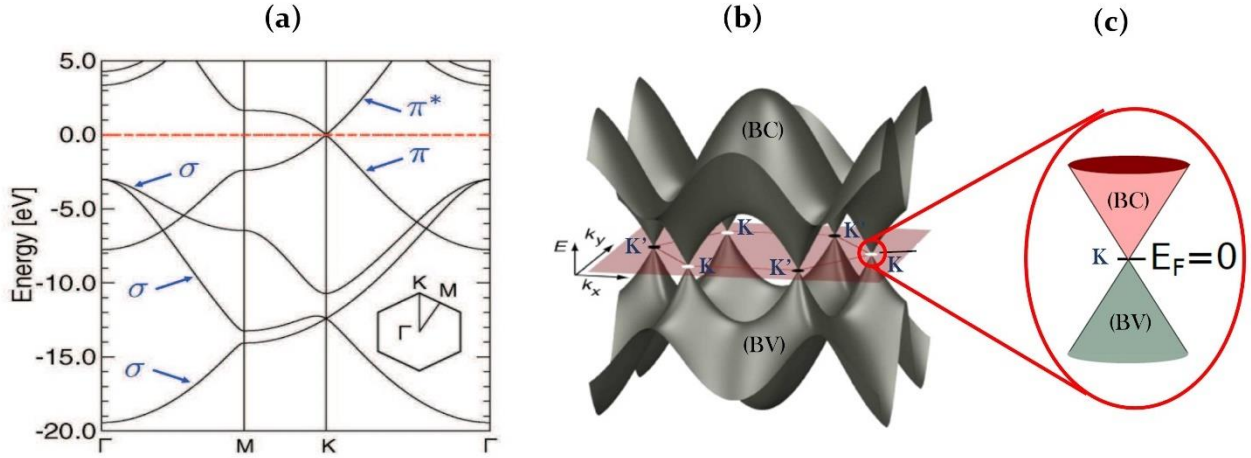


Figure 8 : (a) Structure de la bande électronique du graphène isolé calculée par *ab initio* le long de la direction Γ -M-K- Γ de la ZB [40]. (b) Représentation 3D des bandes π et π^* du graphène. Le plan rouge correspond au niveau de Fermi. (c) Agrandissement de la structure de bande à proximité d'un des points de Dirac (cône de Dirac) [45].

Il est à noter que la structure électronique en cône de Dirac (Figure 8 (c)) correspond au cas d'une monocouche de graphène. Dans le cas d'un empilement en bicouche (empilement AB) ou multicouche comme le cas de graphite, cette structure en cône devient parabolique et il existe un gap entre les bandes π et π^* d'environ 0,33 eV et 0,70 eV respectivement [46].

3.2.4. Dispersion des phonons dans le graphène

Dans un cristal dont la maille élémentaire comporte n atomes, il existe $3n$ degrés de liberté. Par conséquent, $3n$ modes de vibrations sont possibles, chacun associé à un vecteur d'onde de propagation $\vec{q}$. Ces modes de vibration du réseau, dont leurs excitations sont appelées phonons, constituent trois branches acoustiques (A) et $3n-3$ branches optiques (O).

Les phonons acoustiques correspondent typiquement aux ondes sonores dans le réseau. En fonction du déplacement des atomes par rapport à la direction de propagation, on parle de phonons acoustiques longitudinaux (LA) et transversaux (TA). Les phonons optiques sont présents dans les solides qui comportent au moins deux atomes par maille. Comme pour les modes acoustiques, la même convention est utilisée pour distinguer les phonons optiques longitudinaux (LO) et transversaux (TO). La dépendance de la fréquence angulaire ω des phonons en fonction de leur vecteur d'onde $\vec{q}$ est appelée courbe de dispersion des phonons. Dans le cas

du graphène ayant $n=2$ atomes par maille, la courbe de dispersion de la Figure 9 comporte $3n = 6$ branches de phonons :

- 3 branches associées aux phonons acoustiques (A) passant systématiquement par zéro. L'un est un phonon hors plan (out of plane) oTA et les deux autres sont dans le plan (in-plane), iLA et iTA.
- 3 branches restantes correspondent aux phonons optiques (O). L'un est un phonon hors plan oTO et les deux autres sont dans le plan iLO et iTO. Ces derniers sont dégénérés au point de haute symétrie Γ , i.e. au centre de la zone de Brillouin.

Les fréquences de ces phonons sont principalement observées par diffusion inélastique des neutrons ou des rayons X. D'autres techniques spectroscopiques, comme la spectroscopie Raman, Brillouin, et infrarouge, peuvent sonder certaines fréquences de ces phonons en raison des règles de sélection spécifiques.

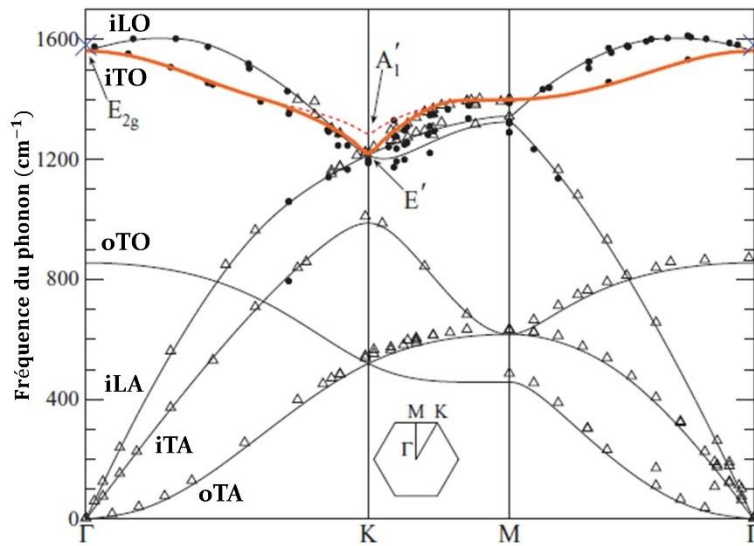
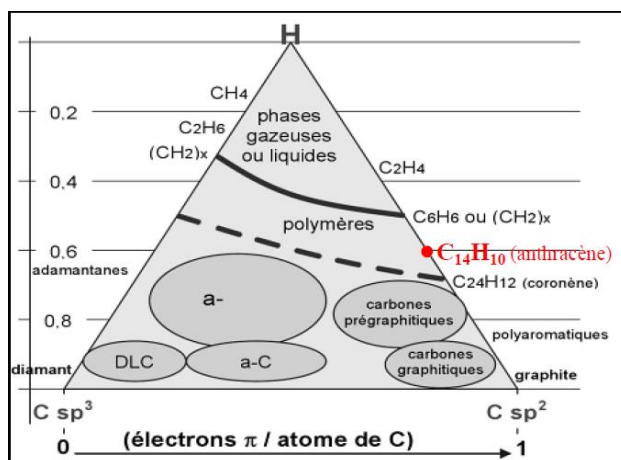


Figure 9 : Dispersion des phonons dans le graphène [47].

Nous verrons dans le chapitre 2, le potentiel de la spectroscopie Raman à sonder certains phonons qui peuvent être d'une grande utilité dans la description structurale des carbones sp^2 . En raison d'une interaction particulière photons-électrons-phonons-défauts, cette technique optique est devenue de nos jours une technique de choix pour caractériser ces matériaux carbonés.

Il existe un bon nombre de matériaux carbonés dont l'ordre n'est que local et bipériodique. Cet ensemble de matériaux est caractérisé par la présence au sein du réseau d'hydrogène et/ou de plusieurs hétéroatomes : azote, oxygène, soufre. En effet, selon la méthode de synthèse utilisée, des premiers produits solides carbonés sont obtenus, caractérisés par différentes teneurs en carbones sp^2 et sp^3 , d'hydrogène et/ou d'hétéroatomes [48]. Ces produits carbonés, issus de la conversion thermique de précurseurs organiques, peuvent-être :

- La Figure 10 montre le diagramme ternaire qui permet de définir les domaines de composition chimique du carbone en fonction de la teneur en hydrogène.



32

Nous verrons tout au long de cette thèse, plusieurs exemples de carbones graphitisables et non-graphitisables de ce diagramme ternaire. L'organisation structurale de ces carbones dépend du traitement thermique que subissent les précurseurs organiques. On distingue généralement deux domaines : un premier domaine de basse température, appelé carbonisation, et un deuxième domaine de haute température, appelé (pré-)graphitisation.

4.1. Carbonisation

L'étape de carbonisation, également appelée pyrolyse, sert à augmenter la teneur en carbone, en éliminant l'hydrogène et les hétéroatomes présents. Les feuillets de carbone hybridés sp^2 formés constituent les unités structurales de base (USB). Nous pouvons distinguer deux étapes au cours de la carbonisation d'un précurseur :

- Une carbonisation primaire caractérisée par la formation d'un produit carboné solide, appelé « semi-coke », issu de la solidification d'une phase plastique. Cette étape prend fin en générale entre 400 et 500 °C et le produit obtenu comprend toujours une partie d'hétéroatomes (O, S, N) et d'hydrogène.
- Une carbonisation secondaire dont la fin dépend principalement de la composition chimique du précurseur utilisé. Cette étape se caractérise aussi par un processus chimique permettant la libération en phase gazeuse du reste des hétéroatomes et de l'hydrogène, dont la teneur diminue rapidement, jusqu'à devenir infiniment petite au-dessus de 1000 °C. Ce processus conduit à la formation d'un produit constitué majoritairement de carbone sp^2 , appelé « coke », qui peut encore contenir des traces d'hétéroatomes et d'hydrogène.

4.2. Pré-graphitisation et graphitisation

Le deuxième domaine de haute température est appelé procédé de (pré-)graphitisation. La pré-graphitisation correspond à l'augmentation de la taille de cristallites du carbone turbostratique, alors que la graphitisation correspond à l'augmentation de la taille des cristallites dans le plan ab et l'établissement de l'ordre tri-périodique i.e. la transformation de certains précurseurs en graphite. Dans ce cas, on parle de carbones graphitisables [50]. Ces derniers sont

formés généralement à partir des précurseurs dépourvus d'oxygène réticulant et conduisant à des cokes de nanostructure lamellaire [51]. Plusieurs travaux, réalisés entre les années 70 et 90, permettent aujourd'hui de mieux comprendre les différentes étapes du processus de graphitisation [52]–[56]. Rouzaud et Oberlin ont montré que l'évolution structurale d'un carbone graphitisable se fait en plusieurs étapes en fonction de la température de traitement thermique comme le schématise la Figure 11 [56].

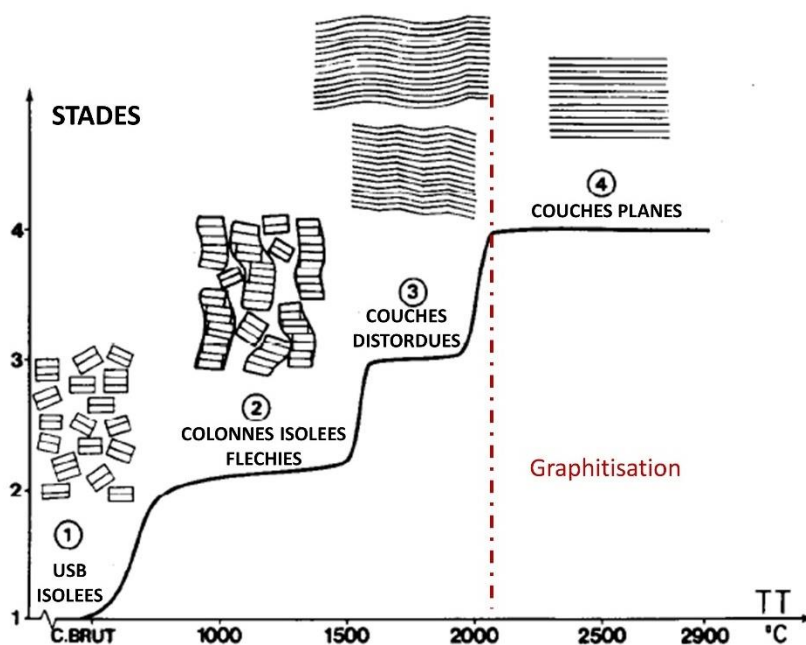


Figure 11 : Les étapes du processus de transformation structurale d'un carbone mou ou graphitisable en fonction de la température de traitement thermique [56].

Dans la première étape, les USB de structure lamellaire sont formées. Ensuite, elles se rapprochent les unes des autres de manière à s'empiler face à face pour former des colonnes fléchies (stade 2). Lorsque la température dépasse 1500 °C (stade 3), les colonnes fléchies donnent des couches aromatiques continues mais distordues, qui deviennent planes grâce au départ des défauts dans le plan des couches. Finalement, lorsque la température dépasse 2000 °C (stade 4), les couches deviennent planes et forment des domaines cohérents plus étendus allant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. C'est bien cette dernière étape, évoquée précédemment, qu'on appelle graphitisation et qui se caractérise par l'apparition progressive d'un

ordre tri-périodique [51], avec une distance inter-feuillets s'approchant de 0,335 nm, valeur du graphite naturel.

Suite à cette description, il apparaît évident que le terme « graphitisation » n'est strictement pas adaptée aux carbones non-graphitisables ou durs caractérisés par une distance inter-feuillets élevée ($\geq 0,339 \text{ nm}$) même après des traitements thermiques supérieurs à 2800°C. L'évolution structurale ne semble s'opérer, qu'au sein de petits domaines de 5 à 10 nm de taille constituant le coke [51]. Selon l'IUPAC, la graphitisation est définie comme « *la transformation à l'état solide de carbone non graphitique thermodynamiquement instable en graphite sous l'effet d'un traitement thermique* ». Par conséquent, l'appellation « graphitisation » sera donc remplacée par « transformation structurale » pour décrire de manière générale l'évolution structurale des carbones non-graphitisables ou durs à haute température.

La Figure 12 montre un exemple d'évolution d'un carbone graphitisable et d'un carbone non-graphitisable à travers des images obtenues par microscopie électronique en transmission. Il s'agit du coke d'anthracène et du coke de saccharose ayant subi un traitement thermique à 1200 °C et 2800 °C.

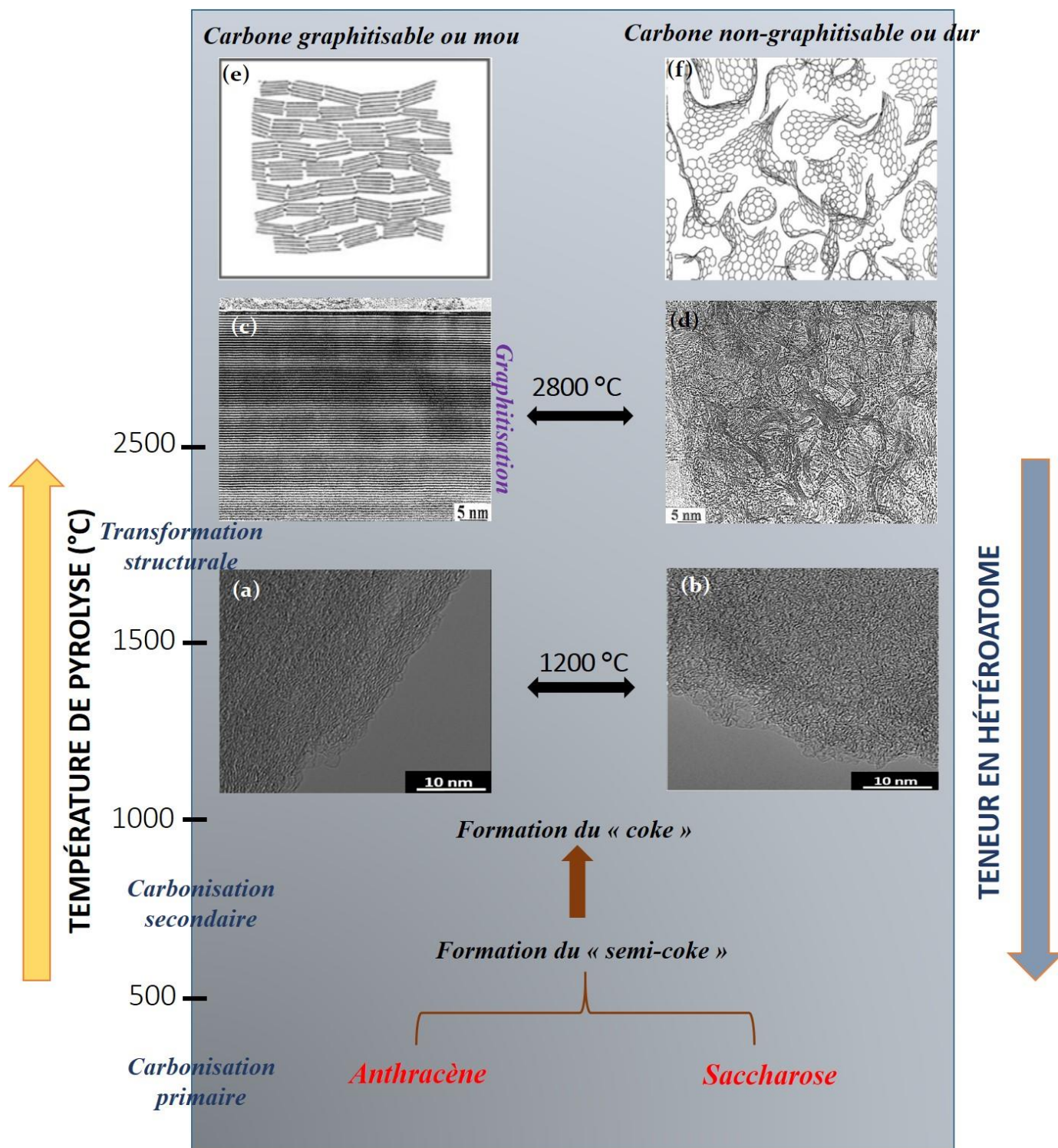


Figure 12 : Schéma illustrant les différentes étapes de transformation chimique et structurale en fonction de la température de pyrolyse, avec deux exemples : un carbone mou ou graphitisable (coke d'anthracène) et un carbone dur ou non-graphitisable (coke de saccharose). (a-b) Images MET prises de [57], (c-d) prises de [51], (e) représentation d'un carbone mou et (f) d'un carbone dur [58].

4.3. Modèles conceptuels de la transformation structurale dans les carbones durs

La différence structurale entre les deux types de carbone se reflète directement dans les propriétés physiques et chimiques du matériau final. Par conséquent, le suivi de l'évolution structurale des carbones durs en fonction de la température est d'une grande importance. Ce suivi permet de comprendre la relation structure/propriétés du carbone formé. Cependant, la complexité de la structure de ces carbones à courte échelle, qui dépend à la fois des conditions de synthèse et du précurseur utilisé, fait qu'il n'existe pas de modèle structural clair pour les carbones durs. Il est donc utile, dans cette partie de ce chapitre, de rappeler quelques modèles proposés dans la littérature pour mieux comprendre les étapes de formation des carbones non-graphitisables.

Rosalind E. Franklin [59], [60] a été la première à proposer, en 1951, un modèle décrivant la relation entre la structure moléculaire du précurseur et son évolution structurale sur la base d'une comparaison entre la structure d'un carbone graphitisable et d'un carbone non-graphitisable étudiés par diffraction des rayons X. Selon ce modèle à différentes étapes, il existe plusieurs caractéristiques clés du processus de transformation structurale :

- Lors d'un traitement thermique ($T < 1000\text{ °C}$), elle décrit une structure identique des carbones graphitisable et des carbones non-graphitisable composée par deux pseudo-phases : la pseudo-phase des cristallites et la pseudo-phase du carbone non-organisé.
- Pour des traitements thermiques $\sim 1000\text{ °C}$, cette étape est caractérisée par une consommation du carbone non-organisé et une croissance des cristallites accompagnées par une augmentation du nombre de plans de graphène. A partir de ce stade, Franklin propose des paramètres pour la distinction entre les deux types de carbone : le diamètre des cristallites L_a , la distance inter-feuillets d_{002} et la proportion de carbone non-organisé.
- Lorsque la température de traitement dépasse 1000 °C , la transformation structurale des carbones dépendra alors de la taille des volumes de pores et de l'anisotropie des cristallites : un carbone contenant un grand volume de pores de petite taille et une faible anisotropie serait non-graphitisable.

- Finalement, R.E. Franklin propose un mécanisme de transformation structurale à haute température en expliquant que le premier facteur déterminant pour la transformation structurale est l'énergie d'activation associée au processus d'alignement des cristallites. Le deuxième facteur est la quantité de carbone non-organisé présent qui aura une conséquence sur la capacité du matériau à aligner ses cristallites : la transformation structurale sera faible pour un carbone avec une grande quantité de carbone non-organisé [59]–[61].

Ce modèle a été largement critiqué en raison de la grande simplicité du processus de transformation structurale [62]–[65]. D'autres chercheurs suggèrent que la contribution des défauts interstitiels et internes des cristallites dans l'étape de transformation structurale devrait être prise en compte. D'autres modèles ont été proposés par la suite [54], [55], [58] pour expliquer la transformation structurale des carbones avec différentes approches. Un modèle clé, proposé par Oberlin en 1984 [54], [55], suggère que la (non)-graphitisation d'un précurseur de carbone dépend principalement de la taille moyenne des orientations moléculaires locales (LMO pour local molecular orientation) qui le constituent, qui elles-mêmes dépendent du rapport hétéroatomes/hydrogène du précurseur lorsqu'il est porté à environ 400 – 600 °C. Les LMOs sont des domaines orientés dans plusieurs directions contenant des cristallites graphitiques pré-alignées les uns par rapport aux autres (Figure 13 (a)). Par conséquent, la teneur en hétéroatomes et en hydrogène dans la structure aromatique du précurseur est un paramètre déterminant pour la formation des carbones durs. Par exemple, un carbone avec un rapport hétéroatome/hydrogène élevé développerait des petites LMOs et favoriserait plutôt la formation d'un carbone non-graphitisable [54]. La formation des micropores semble aussi être un paramètre important pour la transformation structurale du précurseur comme discuté dans le modèle de Franklin [60].

Parmi les tentatives récentes de modélisation des carbones durs, nous pouvons citer le modèle de Harris en 2005 [58], inspiré par la découverte des fullerènes. Harris considère que la transformation structurale d'un carbone est définie par la présence ou non de courbures dans la structure des cristallites graphitiques. La Figure 13 (b) montre la représentation d'un carbone non-graphitisable dans le modèle de Harris.

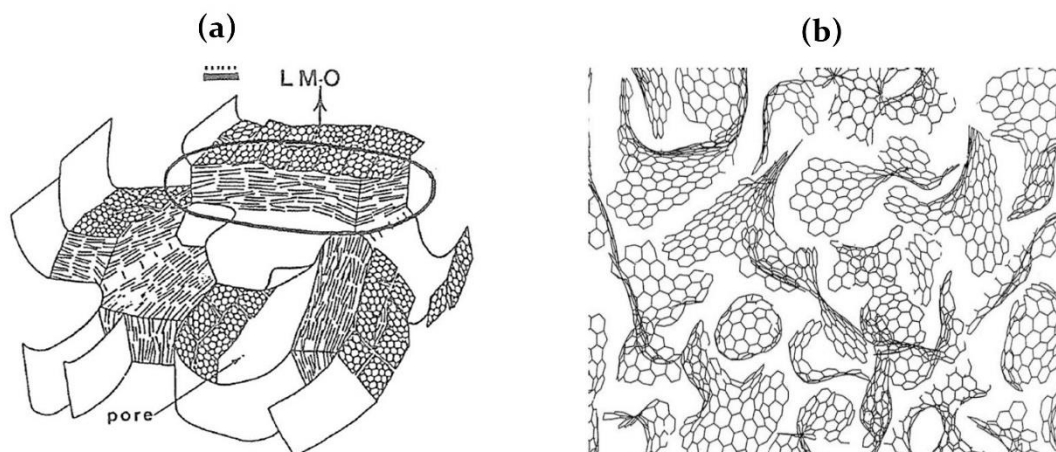


Figure 13 : (a) Représentation de l'orientation des cristallites d'un LMO [54], (b) Représentation de la structure courbée d'un carbone non-graphitisable par le modèle de Harris [58].

5. Familles des précurseurs utilisés pour la synthèse des carbones « mous » et « durs »

5.1. Précurseurs des carbones « mous »

Il existe une variété de précurseurs qui peuvent être utilisés pour obtenir des carbones mous capables de se transformer en graphite sous le seul effet de la température (entre 2500 °C et 3000 °C). Nous pouvons citer par exemple la gilsonite, le brai, l'anthracène, etc. Certains de ces précurseurs sont utilisés pour la fabrication du graphite industriel (automobile, nucléaire, en métallurgie ou d'autres domaines). Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé un carbone issu de la molécule d'anthracène comme matériau modèle car il fait partie de la famille des carbones les plus graphitisables. Il a été traité thermiquement à différentes températures allant de 900°C à 2000°C. Les matériaux obtenus feront l'objet d'études structurales, principalement par spectroscopie de diffusion Raman.

5.2. Précurseurs des carbones « durs »

Les carbones durs sont généralement issus de la pyrolyse de certains précurseurs organiques. Ces précurseurs peuvent être classés en trois catégories : Les polymères synthétiques,

les biomasses et les bio-polymères. Le Tableau 2 présente quelques exemples des trois catégories énumérées ci-avant.

Tableau 2 :Exemples de quelques précurseurs utilisés pour la synthèse des carbones durs.

Polymères synthétiques	Biomasses	Bio-polymères
Résine phénolique	Déchets et pelures de fruits	Polysaccharide (coton, cellulose, glucose, saccharose, pectine...)
Polyacrylonitrile (PAN)	Bois de pin	
Polyaniline (PANI)	Algues	Glycogène
	Tige de lotus	Chitosane

D'un point de vue électrochimique, la littérature présente aujourd'hui une centaine d'études montrant la cyclabilité d'un grand nombre de carbones durs issus de ces trois catégories. Il serait difficile de faire une étude bibliographique sur l'ensemble de ces carbones durs, nous essaierons de citer, dans cette partie, les plus connus et utilisés et qui permettent de délivrer des capacités de stockage acceptables dans la catégorie des polymères synthétiques et les bio-polymères. Le Tableau 3 regroupe les performances électrochimiques de tous les carbones durs que nous allons aborder dans la prochaine partie.

Les polymères synthétiques sont souvent utilisés pour la préparation de carbone dur en raison du rendement élevé en carbone et de la grande capacité réversible qu'ils offrent. En 2015, Wang *et al.* [66] ont été parmi les premiers à étudier l'insertion du sodium dans des microsphères de carbone dur obtenues par traitement hydrothermal de la résine phénolique suivi d'une carbonisation à 1250 °C. Nous notons également que des performances électrochimiques remarquables (110 mAh/g à une densité de courant de 10 mA/g) ont été obtenues par l'équipe de Ye [67], grâce à l'insertion du sodium dans des nanosphères creuses de carbone dur dopé au soufre et à l'azote obtenues par pyrolyse de la résine phénolique.

Tableau 3 : Capacité de stockage des carbones durs issus des polymères synthétiques et des bio-polymères.

Précurseur	Température de pyrolyse (°C)	Capacité réversible (mAh/g)	Densité de courant (mA/g) ou régime	Référence
Résine phénolique	1250	311	20	[66]
Résine phénolique	1300	270	C/10	[68]
Résine phénolique	1300	309	20	[69]
Cellulose	1000	279	NM	[70]
PAN	1650	209	NM	[70]
PAN	1250	271	20	[71]
PAN/lignine	1300	292	20	[72]
PAN	2200	262	50	[73]
Glucose	1150	280	C/80	[74]
Glucose	1000	160	100	[75]
Saccharide	1100	326	C/10	[76]
Saccharide	1100	335	40	[77]
Cellulose	1000	255	40	[78]
Cellulose	1600	310	C/10 (37,2)	[79]
Cellulose	1300	353	25	[80]
Cellulose	1300	323	20	[81]
Cellulose	1300	300	20	[82]
Coton	1300	315	0.1 C	[83]
Coton	700	167	20	[84]
Coton (dopé P)	700	242	20	[84]

Conscients de la toxicité du phénol/formaldéhyde utilisée pour obtenir la résine phénolique, Beda *et al.* [68] ont développé une approche de synthèse simple et écologique, par voie sol-gel suivie d'un traitement thermique à 1100 °C, pour préparer des carbones durs issus de résine phénolique à base de précurseurs extraits de plantes. Une autre étude, impliquant des résines phénoliques, a été publiée récemment par Wei *et al.* [69], où les auteurs ont montré qu'une étape de pré-oxydation permet d'améliorer significativement la capacité de stockage et sa stabilité sur plusieurs cycles (140 cycles). Toujours dans la catégorie des polymères synthétiques, un autre précurseur moins utilisé que les résines phénoliques a fait l'objet de nombreuses publications : le polyacrylonitrile (PAN). En 2002, Thomas et Billaud [70] ont utilisé des fibres de carbone commerciales à base de PAN traités thermiquement à $T > 1600$ °C pour la formation de carbone dur. Une équipe de recherche chinoise a également utilisé le PAN [71], [72] pour expliquer la variation de la capacité d'insertion des ions de sodium avec la température, et l'effet du rapport massique PAN/Lignine sur la morphologie et la structure des fibres de carbone obtenues. Une approche différente, rapportée par Zhang *et al.* [73], consiste à utiliser des lasers de puissance CO₂ pour augmenter le degré d'organisation structurale des films de nanofibres de carbone à base de PAN a permis d'obtenir une capacité de stockage de 262 mAh/g.

Les polysaccharides présentent une classe importante des bio-polymères et commencent à faire partie intégrante des systèmes de batteries Na-ion en raison de la grande abondance offerte par la diversité des sources naturelles qui les contiennent, à savoir les plantes, les microbes et les sources animales [85]. Un certain nombre d'études ont été menées au cours des deux dernières décennies en utilisant différents types de polysaccharides (glucose, saccharose, cellulose, coton...) pour la production de carbone dur [70], [74]–[84]. Nous pouvons citer la première utilisation du glucose dans une batterie Na-ion grâce aux travaux de Stevens et Dahn [74], puis l'étude réalisée par Tang *et al.* [75] pour la production de nanosphères de carbone à base de glucose qui présentent une excellente stabilité sur plusieurs cycles (160 mAh/g après 100 cycles).

Les carbones durs dérivés de saccharose se sont également avérés capables de stocker avec succès les ions sodium, comme le montrent les travaux de Ponrouch *et al.* [76], dans lesquels une caractérisation microstructurale (mesures BET, porosité, taille des particules) a été réalisée pour comprendre la réponse électrochimique du carbone utilisé. Une autre étude sur l'utilisation de

saccharose est rapportée dans le papier de Bommier *et al.* [77], suggérant que plus le volume des pores est faible, meilleure est la capacité du carbone à stocker les ions sodium (335 mAh/g). En ce qui concerne la cellulose, les chercheurs Thomas et Billaud avaient montré dans leurs travaux, publiés en 2002 [70], que des fibres de carbone à base de cellulose traitées thermiquement à 1000 °C présentent une capacité de stockage de 279 mAh/g, supérieure à celle des fibres de carbone à base de PAN (209 mAh/g). Dix ans plus tard, des résultats similaires et encourageants ont été obtenus par Luo *et al.* [78] (255 mAh/g). En 2016, Simone *et al.* [79] ont examiné l'effet de la température de pyrolyse sur les performances électrochimiques des carbones durs dérivés de la cellulose. Cette étude a conclu que le traitement thermique à 1600 °C offre la meilleure capacité de stockage des ions sodium pour les carbones durs issus de la cellulose (310 mAh/g). En 2018, le groupe de Komaba [80] a montré qu'une étape supplémentaire de prétraitement à 275 °C suivi d'une pyrolyse à 1300 °C de la cellulose était suffisante pour atteindre une capacité de stockage de 353 mAh/g, supérieure à celle obtenue par Simone *et al.* [79].

Un autre exemple de l'utilisation de la cellulose est l'étude réalisée par les deux équipes chinoise et américaine [81] combinant des mesures expérimentales (cartographie *in situ* par DRX, mesures *ex situ* par RMN et techniques électrochimiques) et la simulation pour proposer un mécanisme « adsorption-intercalation » qui explique le processus de stockage des ions sodium dans les carbones durs à base de cellulose. Nous discuterons plus en détail des mécanismes d'insertion du sodium dans les carbones durs dans le chapitre 4.

Dans une étude plus récente, Kim *et al.* [82] ont comparé deux carbones à base de cellulose de cristallinité différente pour expliquer l'effet de la présence d'une région amorphe sur la réponse électrochimique du carbone obtenu. Il a été montré dans ce travail que la présence d'une région amorphe dans la structure cristalline du carbone dur à base de cellulose empêcherait la formation des pores ouverts et diminuerait la diffusivité du sodium dans les micropores du carbone. Par conséquent, une diminution de la capacité de 25 mAh/g a été observée pour les carbones durs présentant une région amorphe dans leur structure cristalline.

Bien que le coton soit très abondant et puisse être prometteur pour les applications à grande échelle des batteries Na-ion, il y a très peu de publications dans la littérature le mentionnant

comme anode. Les travaux réalisés par Li *et al.* [83] ont montré qu'un traitement thermique du coton à 1300 °C permet d'obtenir un carbone dont les capacités de stockage sont relativement proches (315 mAh/g) de la majorité des carbones durs utilisés dans les batteries Na-ion.

Dans une autre étude [84], un précurseur à base de coton a été traité thermiquement à 700 °C puis dopé au phosphore à 450 °C afin d'augmenter ses performances électrochimiques. Cependant, à ce stade de la pyrolyse, les températures de traitement sont suffisamment basses pour obtenir une structure de carbone permettant un meilleur stockage des ions sodium (167 mAh/g avant le dopage au phosphore et 242 mAh/g après).

Les carbones durs cités ci-dessus présentent des propriétés électrochimiques qui varient selon le précurseur utilisé et des étapes de (pré)-traitement thermique appliquées. Nous discuterons dans la prochaine partie des voies de synthèse permettant d'obtenir ces carbones durs par traitement classique dans un four ou par irradiation laser.

6. Méthodes de synthèse des carbones durs

Malgré les bonnes performances des carbones durs dans les batteries Na-ion, leur prix est plus élevé que le graphite utilisé dans les batteries Li-ion. Les carbones durs coûtent environ 27 Euro/kg, alors que le prix du graphite varie entre 10 et 15 Euro/kg [86]. Cette différence de prix est due principalement au coût élevé de la matière première.

Depuis que les carbones durs sont intégrés dans les batteries Na-ion, le traitement thermique dans les fours électriques est la méthode de synthèse la plus répandue. Il existe en effet deux types de fours pour la synthèse des carbones en fonction de la température de traitement à atteindre :

- Les fours tubulaires dotés d'un tube en céramique qui peuvent monter à 1600-1700 °C.
- Les fours en graphite pouvant atteindre des températures supérieures à 2000 °C.

Les traitements thermiques dans les fours sont toujours effectués sous une atmosphère inerte (e.g. sous Ar ou He) et permettent la préparation d'une grande quantité de carbone. En revanche, cette voie de synthèse est consommatrice de temps et d'énergie, ce qui rend le produit final relativement coûteux, surtout à une époque où la crise énergétique est devenue un défi mondial. Par conséquent, il est important de concevoir des matériaux avancés par des voies de synthèse rapides, rentables et économes d'énergie, tout en conservant les performances fournies par les voies conventionnelles.

Depuis leur découverte en 1960, les lasers ont pris une grande importance dans les milieux universitaires et industriels et sont aujourd'hui utilisés à la fois pour la préparation des matériaux et leur caractérisation par différentes techniques optiques comme les techniques spectroscopiques (Raman, Brillouin, photoluminescence, etc.). Parmi les principales utilisations industrielles des lasers, nous pouvons citer le soudage, le perçage et la découpe. Dans ces applications, les lasers de puissance sont utilisés pour atteindre des températures auxquelles aucun matériau, même réfractaire, ne peut résister. D'ailleurs, le laboratoire CEMHTI s'est doté, ces dernières années, d'un certain nombre de lasers de puissance pour le développement de nouvelles approches et des méthodes originales permettant de synthétiser et caractériser différents types de matériaux dans des conditions extrêmes. Nous pouvons citer son application dans le domaine des matériaux

céramiques à travers un procédé de synthèse original couplant la lévitation aérodynamique à un double chauffage par lasers CO₂ pour étudier par diffusion des rayons X le comportement de l'oxyde d'yttrium Y₂O₃ en 2002 [87], mais aussi la synthèse de nouvelles céramiques polycristallines transparentes [88]–[90]. Dans le domaine des milieux fondus, d'autres chercheurs du laboratoire CEMHTI ont mis en place une approche de caractérisation spectroscopique à haute température de la structure des sels fondus par un système de chauffage par laser CO₂ de l'échantillon directement dans une sonde RMN [91], [92]. Un autre champ d'application des lasers au laboratoire est le développement de la spectroscopie de diffusion Raman à haute température. L'association d'un laser pulsé et le filtrage temporel par une caméra intensifiée ICCD a permis de suivre l'évolution des propriétés de l'oxyde d'yttrium Y₂O₃ lors de son chauffage par laser CO₂ jusqu'à 2100 °C [93].

Cet intérêt pour les lasers se poursuit aujourd'hui et concerne désormais les matériaux pour l'énergie. De nombreuses études portent sur l'utilisation des lasers pour la synthèse de matériaux intégrés dans les dispositifs de stockage et de conversion de l'énergie. Dans cette thèse, nous nous focaliserons uniquement sur les travaux concernant la préparation d'anodes utilisées dans les batteries Na-ion.

Plusieurs approches de synthèse induite par laser ont été proposées dans la littérature pour la préparation d'anodes pour les batteries Na-ion. En 2017, Pan *et al.* [94] ont réalisé un dépôt de couche mince de SbSn dopé au phosphore d'environ 100 nm d'épaisseur sur un substrat en acier inoxydable par ablation laser pulsé (PLD pour Pulsed Laser Deposition) en utilisant une excitatrice dans la gamme UV ($\lambda = 355$ nm) avec une puissance de 2,5 J/cm². Le matériau résultant a présenté une capacité spécifique d'environ 252 mAh/g après 100 cycles à une densité de courant de 250 mA/g. Un autre exemple est rapporté par Xu *et al.* [95] qui ont synthétisé des nanoparticules de BiVO₄ par ablation laser en milieu liquide, transférées sur de l'oxyde de graphène réduit. En faisant varier la fluence du laser et le temps d'irradiation, les auteurs ont obtenu des nanoparticules de taille contrôlée et riches en lacunes d'oxygène sur lesquelles les ions sodium pouvaient être stockés et présentant des capacités intéressantes (470 mAh/g à 0,1 mA/g après 200 cycles). Toujours dans la gamme UV des lasers, Rambabu *et al.* [96] montrent également

l'utilisation d'un film mince de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ préparé par PLD permettant de délivrer une capacité spécifique de 42 mAh/g à un régime de C/20.

En 2017, l'irradiation par laser CO_2 a attiré l'attention d'un groupe de chercheurs au laboratoire CEMHTI en collaboration avec le réseau RS2E (Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie) comme une approche de synthèse éco-efficace et prometteuse pour la préparation de carbone dur utilisé comme anode dans les batteries Na-ion [73]. Ce travail a été le premier et le seul à montrer l'intérêt d'utiliser des lasers de puissance continus pour la synthèse de matériaux intégrés dans les systèmes SIBs. Il a été constaté qu'un temps d'irradiation aussi court que 2 minutes était suffisant pour améliorer le degré d'organisation structurale locale des films de nanofibres de carbone de 200 μm d'épaisseur sur une zone d'environ 3-4 mm.

Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont montré que la morphologie des nanofibres de carbone à base de PAN (CNFs pour Carbon NanoFibers), présentant un diamètre moyen de 200 nm, ne change pas avec le traitement laser, tandis que les observations par microscopie électronique en transmission en mode haute résolution (HRTEM) ont révélé des changements prononcés de la microstructure (Figure 14 (a)-(d)). Les images HRTEM du film de carbone irradié par laser CO_2 ont montré la présence des nanodomains graphitiques avec des plans de graphène de plus grande taille que celles du carbone non irradié. Ce résultat a été également confirmé par la spectroscopie de diffusion Raman, une technique de choix pour la caractérisation structurale des matériaux carbonés.

Les Figure 14 (e)-(f) présentent le spectre Raman du film de carbone avant et après l'irradiation au laser CO_2 . Une diminution considérable de la largeur des bandes Raman après l'irradiation a été constatée, ce qui s'explique par l'augmentation de l'ordre structural local. Il a été également observé une augmentation significative de l'intensité de la bande 2D ou G' après irradiation, due à la guérison des défauts et la croissance des couches polyaromatiques. Une cartographie Raman a été réalisée sur la zone irradiée afin d'étudier l'homogénéité du chauffage laser en utilisant la bande 2D ou G' comme indicateur du changement structural (Figure 14 (g)). L'image obtenue montre une zone rouge avec un pic intense de la bande G' , indiquant une structure localement ordonnée induite par le chauffage laser, tandis que dans la zone bleue, le pic G' est très faible, indiquant une structure désordonnée de la zone non traitée.

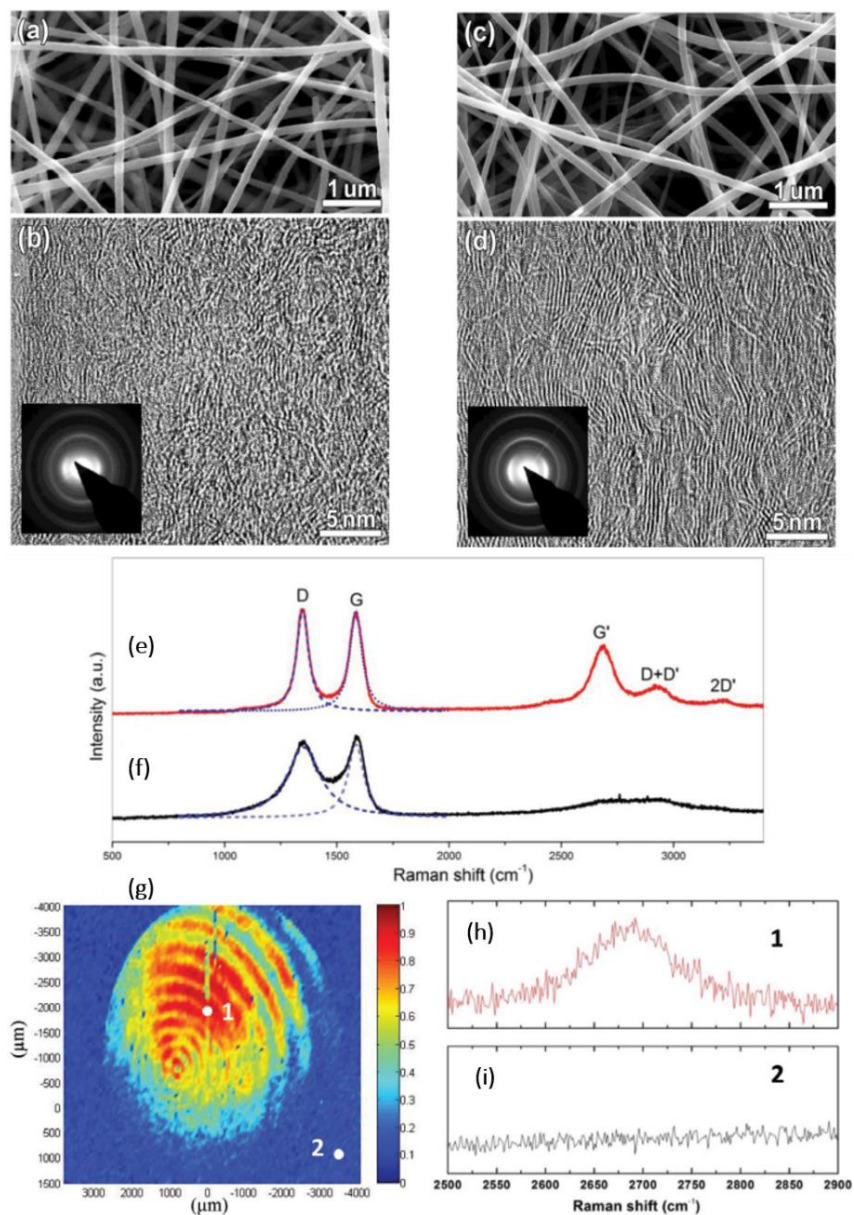


Figure 14 : Images MEB et MET des nanofibres de carbone (a), (b) avant et (c), (d) après irradiation laser. Spectre Raman du film de carbone (e) avec et (f) sans traitement laser. (g) Cartographie Raman, où la coloration est un indicateur de l'intensité de la bande G' et (h-i) intensité de la bande 2D au point 1 et 2 [73].

Les performances électrochimiques des films de nanofibres de carbone préparés ont été évaluées par voie galvanostatique dans une configuration de pile à bouton face au sodium métal. La Figure 15 montre les résultats obtenus pour un film de carbone à base de PAN avant et après traitement laser CO₂ à une température de 2200 °C.

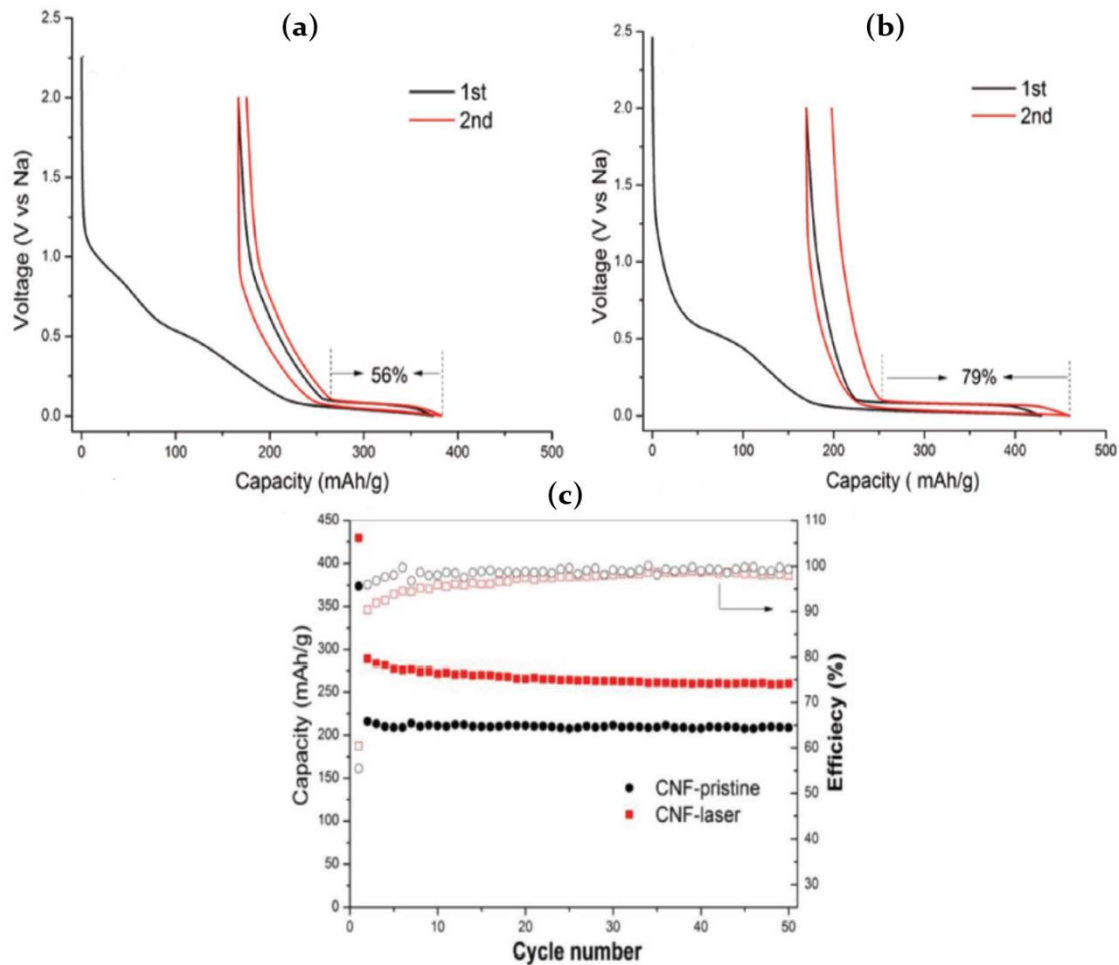


Figure 15 : Profil galvanostatique du premier et deuxième cycle de charge-décharge des nanofibres de carbone (a) non traitées et (b) après le traitement laser. (c) Evolution de la capacité et de l'efficacité au cours du cyclage [73].

La comparaison du profil galvanostatique du deuxième cycle de charge-décharge des nanofibres de carbone dans la Figure 15 (a) et 15 (b) montre une amélioration de la capacité qui passe de 207 mAh/g avant l'irradiation à 261 mAh/g après l'irradiation. Cela a été expliqué par l'augmentation de la capacité issue de la région du plateau en raison du développement de la nanoporosité composée des domaines graphitiques. Cette capacité réversible a montré une bonne stabilité au cours du cyclage après 50 cycles comme le montre la Figure 15 (c).

Ce travail montre que la synthèse des carbones durs par irradiation laser CO_2 est aussi efficace que le recuit dans les fours conventionnels. Cette voie de synthèse a l'avantage d'être rapide et économe, permettant d'éviter les pertes de temps et d'énergie qui se produisent pendant les rampes de montée/descente de température lors d'un traitement conventionnel dans un four.

Cependant, de nombreuses améliorations peuvent être apportées à ce procédé de synthèse, à commencer par l'analyse détaillée de l'organisation structurale des fibres de carbones d'une part et la détermination des conditions expérimentales optimales permettant d'obtenir les meilleures performances électrochimiques des films de carbone dur d'autre part. De plus, l'augmentation de la surface irradiée serait un point clé pour le développement des dispositifs de stockage d'énergie à l'échelle industrielle.

7. Conclusion

Ce chapitre avait pour but de rappeler le principe de fonctionnement des batteries (exemple : batterie Li-ion) et a permis de faire une revue bibliographique sur les matériaux d'électrode négative pour le système Na-ion. Il était nécessaire d'introduire la structure cristallographique et électronique du graphène, qui est la base de tout carbone sp^2 , pour mieux comprendre l'évolution chimique et structurale des carbones dits graphitisables ou « mous », et des carbones dits non-graphitisables ou « durs » lors de la pyrolyse. Cela nous a conduit à décrire les deux domaines de traitement thermique, à savoir la carbonisation et la « graphitisation ». Cette dernière appellation doit être réservée uniquement aux carbones graphitisables. Nous avons aussi rappelé les modèles conceptuels de la transformation structurale les plus connus dans la littérature.

Nous avons concentré notre attention sur les carbones durs et plus particulièrement sur les précurseurs à base de polymères synthétiques et les bio-polymères. Un bref résumé de l'utilisation des lasers dans l'industrie et dans les laboratoires de recherche universitaires pour la synthèse et la caractérisation des matériaux est présenté, en attirant l'attention sur la synthèse des matériaux pour le stockage d'énergie dans les batteries Na-ion.

Dans le cadre de ce travail, des carbones durs issus de la pyrolyse du PAN, de la résine phénolique et de coton vont subir des modifications structurales en utilisant un banc d'irradiation par lasers CO_2 . Les changements qui seront apportés à ce banc seront présentés dans la suite de ce manuscrit.

Chapitre 2 :

Matériaux,

méthodes et

techniques expérimentales

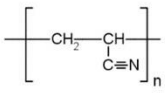
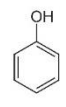
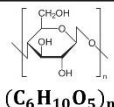
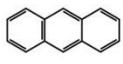
1. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter, dans un premier temps, les matériaux carbonés durs et mous étudiés dans le cadre de cette thèse, leur méthode de fabrication et les modifications structurales générées lors du traitement thermique réalisé soit dans un four conventionnel, soit par une méthode originale basée sur l'irradiation laser CO₂. Les différentes techniques de caractérisation permettant de déterminer et/ou de contrôler les propriétés morphologiques, structurales, vibrationnelles et électrochimiques des carbones utilisés seront ensuite décrites. Enfin, une description détaillée de l'application de la spectroscopie de diffusion Raman pour la caractérisation des carbones sp² sera présentée dans ce chapitre avec un accent particulier sur le rôle majeur de cette technique pour sonder les différents types de défauts d'un carbone sp². La compréhension de la bande D, activée par les défauts, dans le spectre Raman et de son processus d'activation assez particulier, nous amènera à discuter les différents paramètres utilisés aujourd'hui dans la littérature, pour la quantification des défauts qui peuvent exister dans un carbone sp².

2. Description des matériaux utilisés

Les carbones utilisés dans ce travail, ont été synthétisés à partir de quatre précurseurs organiques, le polyacrylonitrile (PAN), la résine phénolique, le coton et la molécule d'anthracène. Les propriétés électrochimiques et mécaniques des matériaux synthétisés sont différentes en fonction de la nature du précurseur utilisé et du traitement thermique appliqué. Le Tableau 4 résume les informations importantes sur les différents précurseurs mentionnés ici.

Tableau 4 : Données correspondantes aux précurseurs utilisés.

Précurseur	Nature	Origine	Prétraitement thermique et perte de masse (%)	Taille des fibres prétraitées	Epaisseur du film	Formule chimique
Polyacrylonitrile (PAN)	Polymère synthétique	Laboratoire de Chimie et de la Matière Condensée de Paris (LCMCP)	800 °C (54%)	150-300 nm	200 µm	 $[CH_2-CH(C\equiv N)]_n$ $(C_3H_3N)_n$
Résine phénolique (AC)	Polymère synthétique	MAST (UK)	800 °C (55%)	8-10 µm	400 µm	 C_6H_5O
Coton (TP)	Biopolymère	Brésil	900 °C (35%)	4-6 µm	350 - 400 µm	 $(C_6H_{10}O_5)_n$
Anthracène	Hydrocarbure	Groupe français du carbone (GFC)	450°C (poudre)	-----	-----	Anthracene  $C_{14}H_{10}$

2.1. Fibres de carbone

Les fibres de carbone sont apparues en 1880 grâce à T. Edison. Depuis, elles ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison des propriétés mécaniques et thermiques qu'elles offrent. Aujourd'hui, leur principale utilisation dans l'industrie aéronautique se fait sous forme de renfort dans les composites à haute performance et pour des applications de protection thermique. Il existe quatre étapes communes pour la fabrication de la majorité des fibres de carbones : le filage, la stabilisation, la carbonisation et la transformation structurale (optionnelle). La première étape de filage permet la conversion du précurseur organique en fibre. Une bonne partie des fibres de carbone, comme celles issues des polymères, est produite par des procédés de filage classiques en voie solvant. Ces procédés consistent à dissoudre le polymère dans un solvant, à le filer puis à régénérer le polymère en élimant le solvant après filage. Parmi les procédés en voie solvant, on distingue la voie humide et la voie sèche (Figure 16). La différence entre ces deux voies est l'étape

de régénération, qui est le plus souvent réalisée dans un bain de coagulation pour la voie humide, ou par séchage du solvant pour la voie sèche [97].

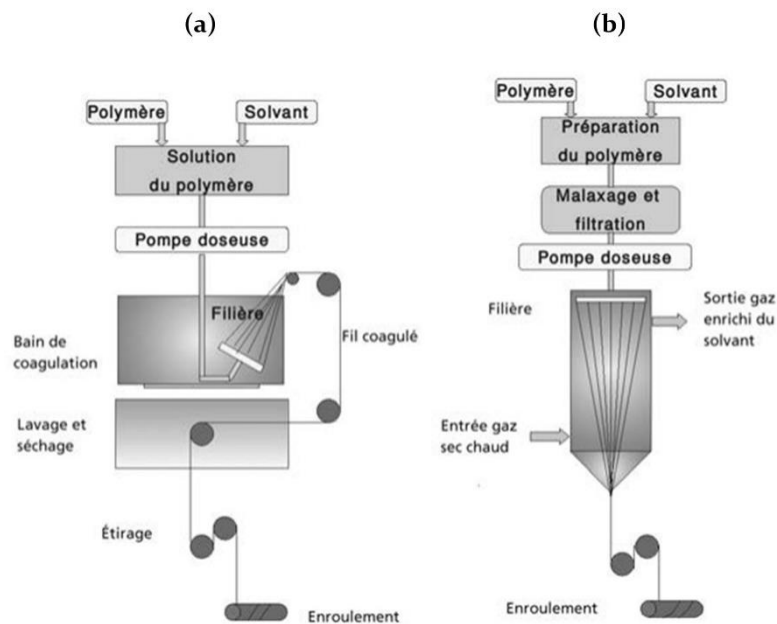


Figure 16 : Filage en solution : (a) voie humide. (b) voie sèche [97].

Ces procédés de filage classiques sont limités par le diamètre des fibres obtenues ne dépassant pas quelques microns. Pour produire des fibres continues de diamètre extrêmement petit, inférieur au micron, d'autres techniques sont utilisées dans les milieux académiques et industriels. Parmi ces techniques, le procédé d'électrofilage est aujourd'hui reconnu comme étant une technique opérationnelle permettant le filage de nanofibres. C'est une technique de type « voie solvant » qui repose sur l'élongation d'un jet de polymère à l'aide d'une charge électrique. L'électrofilage est aujourd'hui l'une des techniques les plus répandues dans les milieux académiques et industriels permettant la production de fibres continues jusqu'à des diamètres de centaines de nanomètres. La Figure 17 illustre le dispositif d'électrofilage du laboratoire LCMCP utilisé pour la production des fibres de PAN. Il est principalement composé de trois éléments : une source de haute tension, un système d'injection comprenant des seringues, un pousse-seringue et une aiguille métallique, et enfin un collecteur métallique.

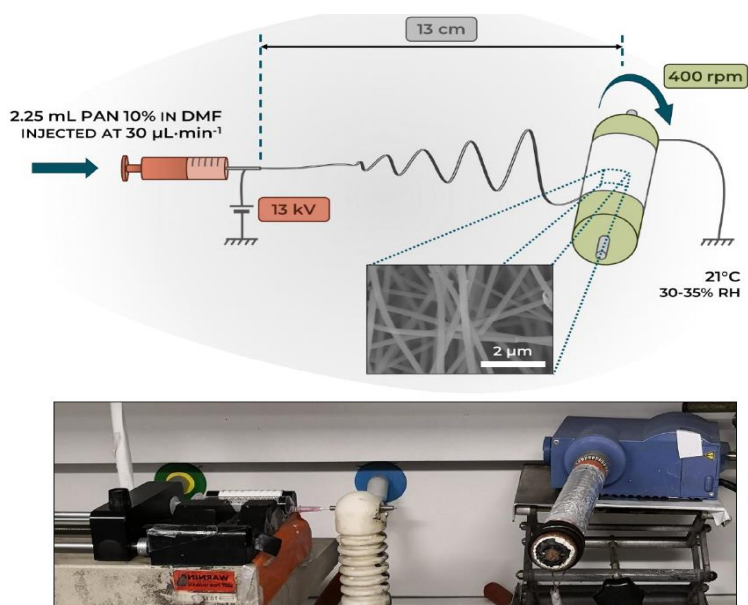


Figure 17 : Dispositif d'électrofilage du laboratoire LCMCP [98].

La préparation de ces fibres est réalisée à partir d'une solution de polymère en mouvement qui traverse une buse fine pour former une goutte. Sur son chemin vers le collecteur, cette goutte va se déformer du fait d'un équilibre entre la force électrique répulsive appliquée et la force attractive de la tension de surface du fluide pour former un cône nommé cône de Taylor [99]. L'application d'un champ électrostatique suffisamment élevé permet de surmonter la tension superficielle du fluide, ce qui provoque l'étirement de la goutte et la formation d'un jet de solution très fin. Une fois étirées, les fibres commencent à sécher à mesure que le solvant s'évapore et lorsqu'elles sont suffisamment sèches, elles s'arrêtent d'être accélérées par le champ électrique. Le jet solidifié subit un processus d'instabilité et finit par se déposer sous forme d'un tapis non tissé aléatoire sur le collecteur [98]. Ce dernier peut être de différentes formes : plat, circulaire ou tubulaire comme il peut être de type statique ou rotatif.

La deuxième étape après le filage est la stabilisation. Elle permet la réticulation du polymère par oxydation à une température comprise entre 200 et 400 °C et ainsi, de convertir les molécules précurseurs en cycles polyaromatiques. Ce traitement est nécessaire pour rendre les fibres infusibles lors des étapes de traitements thermiques suivants.

Ensuite, les fibres du précurseur stabilisé sont converties en fibres de carbone par carbonisation sous atmosphère inerte entre 800 et 1500 °C. Enfin, une dernière étape de transformation structurale peut être réalisée en fonction du domaine d'application des fibres de carbone produites.

2.1.1. Fibres de polyacrylonitrile

Nous avons commencé nos études sur le PAN, un polymère synthétique à haut rendement en carbone et à grande capacité réversible. Ce précurseur a été largement étudié comme le montrent plusieurs travaux [70]–[73]. En particulier, le travail de Zhang *et al.* [73] en 2017, montre une nouvelle approche de synthèse, développée au sein du laboratoire CEMHTI, basée sur les modifications structurales apportées par un système de chauffage par laser CO₂ sur des films de carbone dur à base de PAN. Les résultats prometteurs de ce travail collaboratif ont motivé une étude approfondie pour suivre l'évolution structurale des films carbonés à base de PAN en fonction de la puissance laser (i.e. la température) et du temps d'exposition en utilisant un banc expérimental déjà existant au laboratoire CEMHTI. L'objectif était de déterminer les conditions optimales pour obtenir les meilleures performances électrochimiques des films de carbone dur utilisés dans les batteries Na-ion. Les films de PAN utilisés ont été fournis par le laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP), où les fibres de carbone ont été préparées par le procédé d'électrofilage. La Figure 18 montre des images MEB du film de PAN.

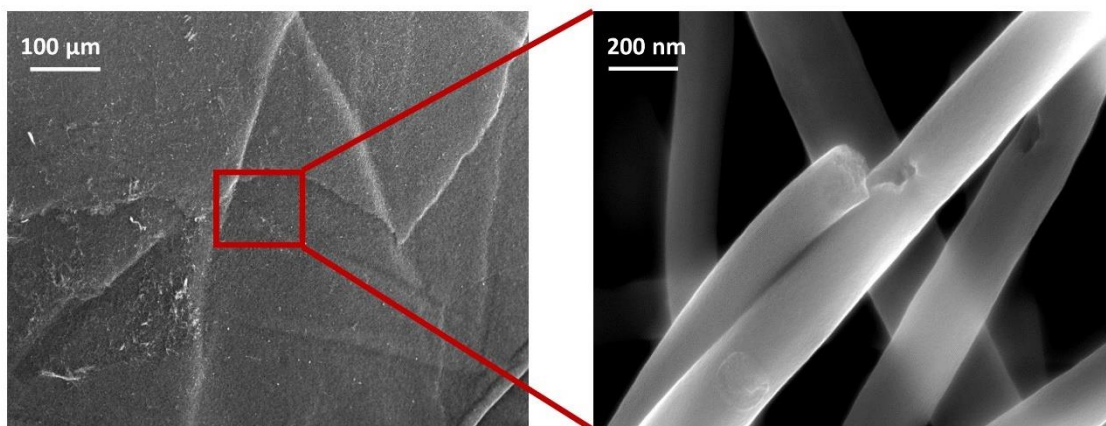


Figure 18 : Images MEB des fibres de PAN, élaborées par électrofilage et carbonisés à 800°C.

2.1.2. Fibres de résine phénolique

Le carbone activé est obtenu par pyrolyse à 800 °C de la résine phénolique suivie d'une activation physique par la vapeur d'eau. Le matériau acheté se présente sous la forme de fibres tissées dont le diamètre est compris entre 8 et 10 μm , commercialisé par la société MAST (UK), dont la référence est C-TEX 13.

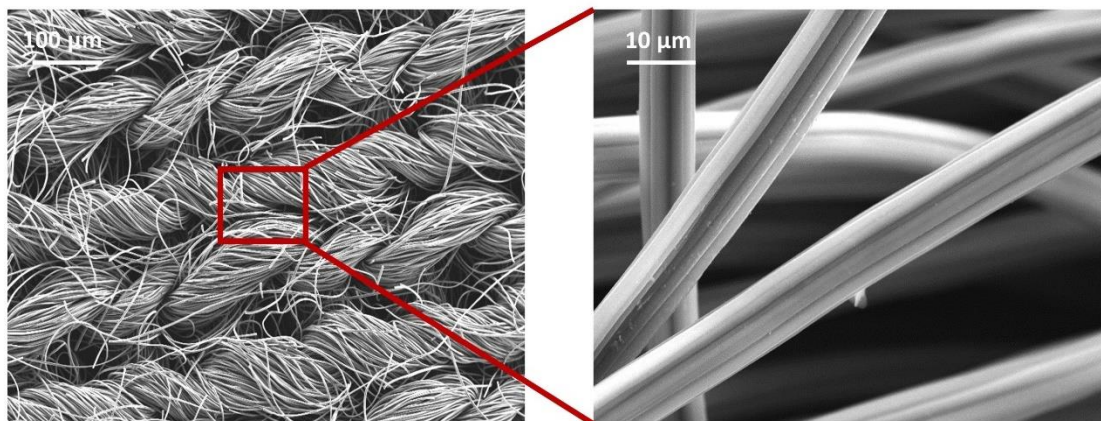


Figure 19 : Images MEB des fibres de résine phénolique prétraitées à 800°C.

2.1.3. Fibres de coton

Le troisième matériau utilisé dans ce travail est obtenu par pyrolyse du coton à 900 °C. Le coton est une fibre végétale qui entoure les graines du cotonnier. C'est un biopolymère composé majoritairement de cellulose (~ 94%), de protéines (~ 1,3%), de cendre (~ 1,2 %) et d'autres éléments (< 4%) [100]. Il se présente aussi sous forme de fibres tissées dont l'architecture est légèrement différente de celle des fibres de résine phénolique comme le montre l'image MEB de la Figure 20. De la même manière, la fibre individuelle ne présente pas une forme cylindrique et mesure entre 4 à 6 μm en diamètre. En général, ce type de fibres naturelles est le plus produit dans le monde et constitue la principale source de vêtements. En effet, la structure et la composition du coton, associées à son tissage particulier, lui confèrent des propriétés mécaniques intéressantes comme sa résistance à la rupture, un paramètre important dans notre étude.

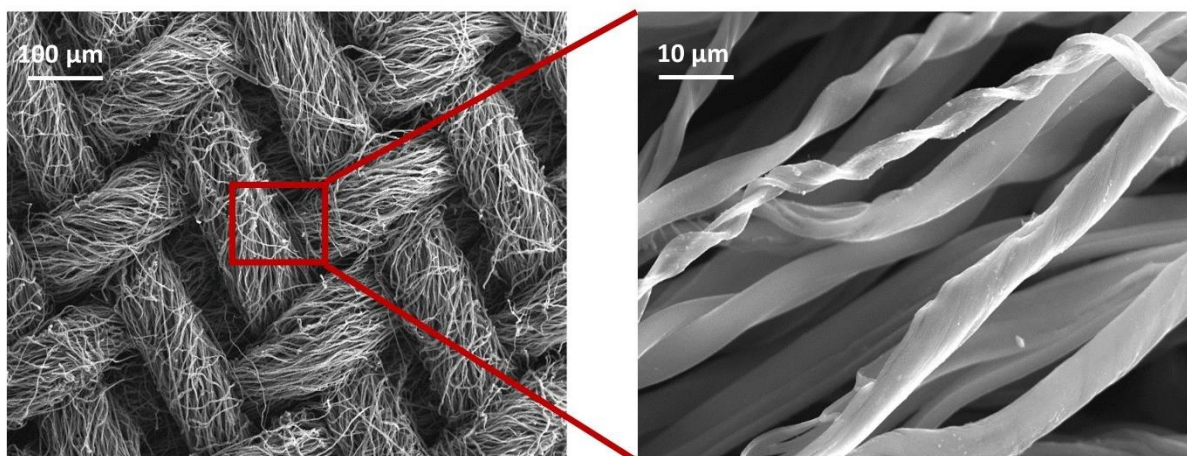


Figure 20 : Images MEB des fibres de coton prétraitées à 900°C.

2.2. Coke d'anthracène

Le coke d'anthracène est un matériau issu de la pyrolyse de la molécule d'anthracène. Cette dernière est un hydrocarbure aromatique polycyclique de formule $C_{14}H_{10}$ composé de trois cycles benzéniques condensés. Elle est aujourd'hui étudiée dans de nombreux contextes : études environnementales, astrophysiques, cancérologie, etc. Nous trouvons dans la littérature de nombreux travaux traitant de l'évolution structurale du coke d'anthracène par différentes techniques de caractérisation (Raman, MET, DRX) [48], [54], [56], [57], [101].

Lors de la carbonisation primaire, la pyrolyse de la molécule d'anthracène permet d'obtenir un carbone solide appelé semi-coke. Comme cette molécule ne contient que de l'hydrogène, la fin de la carbonisation secondaire a lieu à ~ 1000 °C où une forte teneur en carbone est atteinte. Les traitements thermiques aux températures $T > 1500$ °C permettront le début du stade de pré graphitisation puis de graphitisation du matériau comme discuté dans le premier chapitre.

3. Méthodes de traitement thermique

3.1. Traitement thermique au four sous argon

Le traitement thermique à haute température des films de carbone dans le four a été réalisé au laboratoire INCAR en Espagne, précisément dans le groupe de Dr. Ana B Garcia. Ce laboratoire dispose d'un four en graphite, qui permet d'atteindre des températures d'environ 2000 °C sous

atmosphère inerte (e.g. Argon) (Figure 21). Avant de commencer le chauffage, une étape de purge est réalisée afin d'éliminer l'oxygène de l'intérieur du four. Pour ce faire, l'oxygène est évacué à l'aide d'une pompe à vide pendant 10 minutes, puis le four est rempli d'argon pendant la même durée. Cette opération est répétée 3 fois, ensuite, le four est balayé par l'argon de manière continue durant tout le traitement thermique.

Les différents films de carbone ont été chauffés avec les rampes suivantes :

- 20 °C / min de la température ambiante jusqu'à 1000 °C.
- 10 °C / min de 1000 °C jusqu'à la température de traitement thermique souhaitée.

Des températures de traitement thermique allant de 1400 à 2000 °C pendant une durée de 30 minutes ont été utilisées. Une fois le palier terminé, le four est refroidi à température ambiante avec un débit d'argon de 1 l/min avant d'extraire l'échantillon.



Figure 21 : (a) Image du four à l'institut INCAR en Espagne et (b) du porte échantillon.

3.2. Traitement thermique par irradiation laser

La méthode de traitement thermique utilisée au cours de cette thèse consiste à irradier les films de carbone, sous vide ou sous argon, à l'aide d'un système de chauffage laser CO₂ comme le montre la Figure 22.

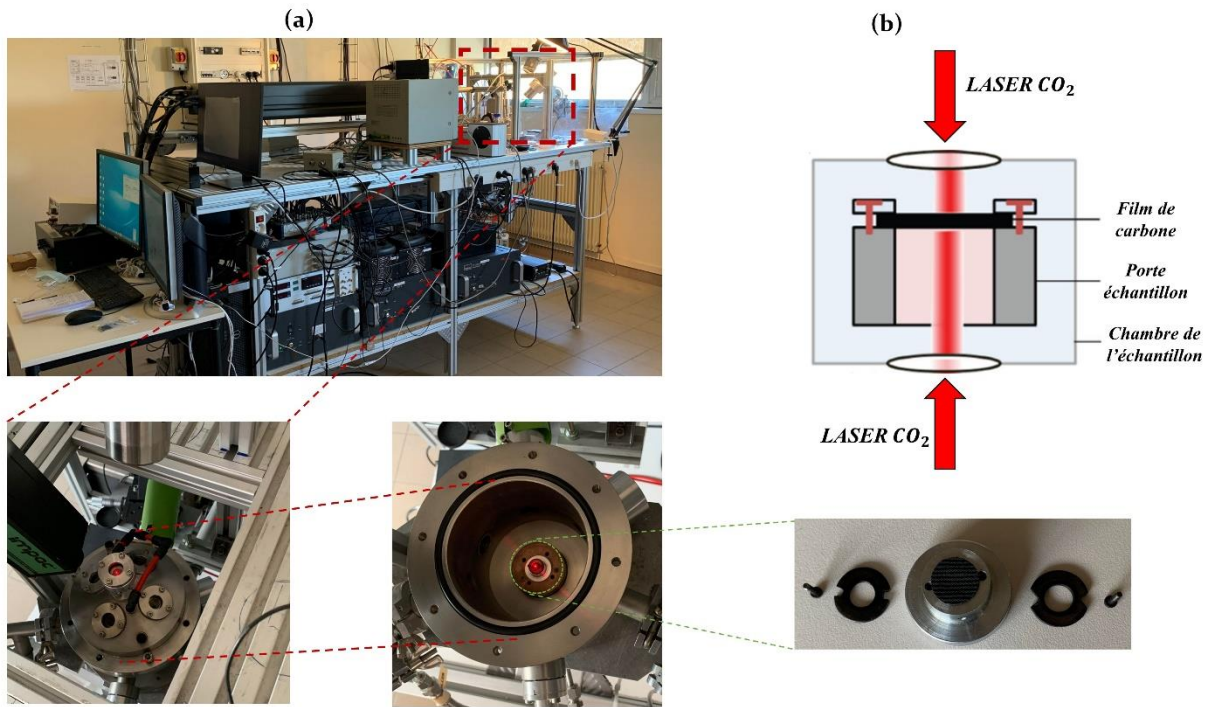


Figure 22 : (a) Vue d'ensemble du système de chauffage par laser CO₂ et (b) illustration de la chambre d'irradiation laser.

Le film de carbone est placé dans une chambre permettant de travailler avec un vide 10^{-5} mbar. Le dispositif est composé de deux lasers CO₂ de puissance de la marque synrad, émettant à une longueur d'onde $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ et possèdent des puissances individuelles différentes (240 W pour le laser du haut et 120 W pour le laser du bas). Les deux faisceaux laser pénètrent dans la chambre de traitement à travers des fenêtres en NaCl pour irradier les surfaces inférieure et supérieure des films de carbone, permettant ainsi de minimiser le gradient de température au sein du film. Une caméra positionnée en dessus de la chambre, permet de vérifier la position avant toute manipulation et de visualiser l'échantillon au cours de l'irradiation. La mesure de la température est réalisée grâce à un pyromètre à double longueur d'onde, permettant de s'affranchir du facteur d'émissivité du matériau à traiter. Ce système d'irradiation laser permet de traiter thermiquement les films de carbone en quelques minutes et d'atteindre des températures proches des 3000 °C. Seuls les fours en graphite peuvent atteindre de telles températures dans une atmosphère inerte. De plus, la vitesse à laquelle l'échantillon peut être

chauffé ou refroidi (~ 100 °C/s) permet d'éviter les rampes plus lentes de montée/descente en température des fours conventionnels (~ 10 °C/m).

Les conditions expérimentales correspondant à l'irradiation laser de tous les matériaux étudiés ici par les techniques vibrationnelles, structurales et électrochimiques, sont les suivantes :

- Puissances d'irradiation choisies : entre 24 et 96 W. Le choix de cette gamme de puissance a été dicté par les températures de traitement souhaitées comprises entre 1200°C et 2000°C
- Durées d'irradiation choisies : entre 1 et 5 min. Cette durée représente l'équivalent du palier en température utilisé lors de traitements thermiques dans les fours conventionnels. Des durées d'irradiation inférieures à 1 minutes sont choisies pour les expériences d'irradiation avec le système motorisé qui sera développé dans ce travail.

Il est important de noter que, pour des questions de reproductibilité, notamment lors des mesures électrochimiques, cinq échantillons sont systématiquement préparés pour chaque condition expérimentale. Ainsi le système laser, comparé au traitement thermique par four, présente le grand avantage de pouvoir préparer plusieurs échantillons par jour (6-7 échantillons) avec des conditions expérimentales différentes. Cependant, le principal inconvénient de cette méthode est que la modification structurale des films de carbone est limitée au diamètre du spot laser qui est inférieur à 5 mm. Cette limitation a mis un accent important dans le développement, au cours de la thèse, d'une nouvelle cellule d'irradiation dans l'optique d'augmenter la zone d'irradiation. Nous aurons l'occasion de décrire plus en détail ce développement dans le chapitre 4 de ce manuscrit.

4. Méthodes de caractérisation

4.1. Spectroscopie vibrationnelle Raman

Le phénomène de diffusion Raman a été mis en évidence expérimentalement par le chercheur indien Sir C.V. Raman en 1928 [102] (Prix Nobel en 1930). Cette observation est confirmée quelques mois plus tard en France par Rocard et Cabannes [103] sur des matériaux solides et en Russie par Mandelstam et Landsberg sur du quartz [104], [105]. Pendant longtemps, la spectroscopie Raman est restée confinée dans les laboratoires de recherche en raison de la faible

détection du signal Raman, de la complexité du réglage du système optique et du manque de données bibliographiques disponibles à l'époque. De plus, la technique souffrait du phénomène de fluorescence qui masque l'effet Raman. Il aura fallu attendre environ trois décennies pour assister à une véritable révolution autour de cette technique avec l'apparition des lasers, permettant de fournir une lumière intense et monochromatique. Au fil du temps, les progrès en électronique et en optique ont permis de poursuivre cette révolution et d'améliorer considérablement la sensibilité de la technique et sa résolution spectrale. Aujourd'hui, les spectromètres Raman développés permettent une analyse rapide d'une variété d'échantillons et donnent accès à un vaste champ d'applications.

4.1.1. Principe de la diffusion Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse vibrationnelle basée sur l'interaction entre la matière et un rayonnement monochromatique de fréquence ν_0 et d'énergie $E_L = h\nu_0$, situé dans la gamme UV-visible. Comme le montre la Figure 23 (a), plusieurs phénomènes peuvent se produire suite à l'interaction lumière-matière : absorption, réflexion, transmission, émission et diffusion.

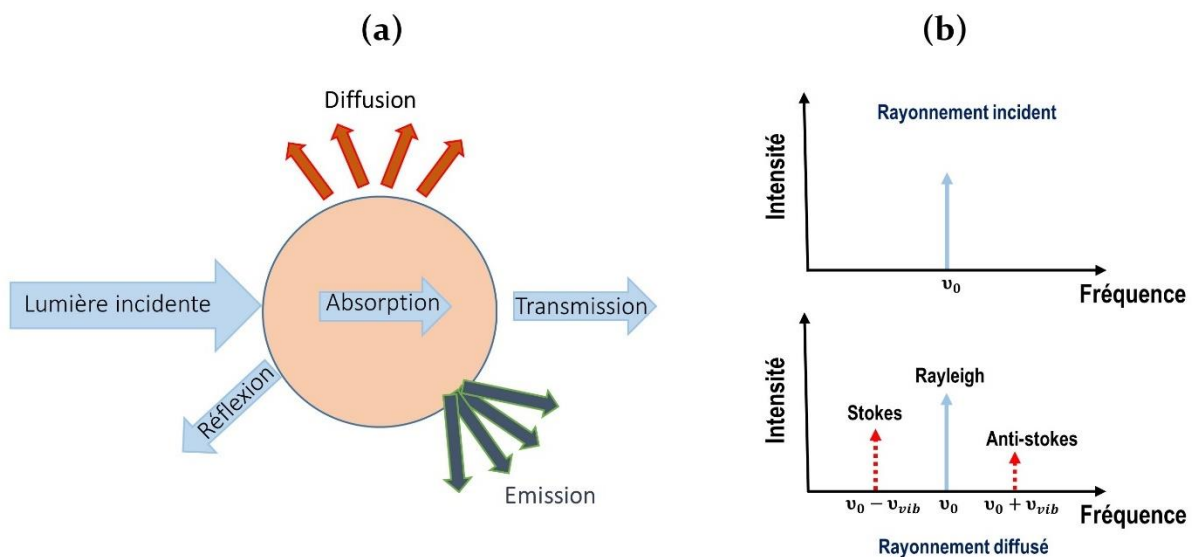


Figure 23 : (a) Interaction lumière-matière. (b) Diffusion Raman et Rayleigh.

Si l'on s'intéresse uniquement à la lumière diffusée, elle est majoritairement composée de photons ayant la même fréquence ν_0 (ou énergie E_L) que la lumière incidente. Il s'agit d'une diffusion élastique, également appelée diffusion Rayleigh [106]. Cependant, une infime partie de cette lumière (environ 1 photon sur 10^6 photons incidents) est diffusée avec un changement (gain ou perte) de fréquence (ou d'énergie) par rapport à la lumière incidente. C'est le cas de la diffusion inélastique appelée également diffusion Raman. En effet, la conséquence de la diffusion Raman consiste en l'apparition d'autres lumières de fréquences ν_d décalées par rapport à la fréquence initiale de la lumière ν_0 . Le spectre sera donc constitué d'une raie Rayleigh très intense de fréquence ν_0 et des raies Raman de faible intensité et de fréquence ($\nu_d = \nu_0 \pm \nu_{vib}$) (Figure 23 (b)), où ν_{vib} représente la fréquence de vibration. i.e. ce décalage en fréquence correspond en effet à une transition vibrationnelle du matériau.

4.1.2. De l'approche classique à l'approche quantique de la diffusion Raman

Le processus de diffusion de la lumière peut être expliqué en se basant sur la théorie classique de l'électromagnétisme. Lorsque la lumière, caractérisée par son champs électrique $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$ oscillant à une fréquence ν_0 est appliquée sur une molécule ou un solide, elle déforme son cortège électronique en créant ainsi un dipôle induit, oscillant à la même fréquence ν_0 que la lumière incidente. Ce dipôle induit s'exprime par le vecteur polarisation $\vec{P}$, défini comme le moment dipolaire induit [107] :

$$\vec{P} = [\alpha]\vec{E} \quad (4)$$

Où $[\alpha]$ est le tenseur de polarisabilité de rang 2 indiquant le degré avec lequel la charge négative se déplace par rapport à la charge positive sous l'influence du champs extérieur $\vec{E}$.

Il s'agit donc d'une oscillation forcée des électrons ou du dipôle induit qui dépend de la fréquence ν_0 imposée par le champ électrique extérieur. Or, la théorie classique de l'électromagnétisme nous apprend que tout dipôle oscillant émet du rayonnement dont l'intensité I est donnée par [108] :

$$I \sim \frac{16\pi^4\nu_0^4}{3c^3} P^2 \quad (5)$$

Si nous prenons en compte une vibration moléculaire ou cristalline interne, l'oscillation du dipôle induit est modulée, ce qui conduit à une faible déformation du nuage électronique,

différente de celle induit uniquement par le champ électrique. Dans le cas d'une molécule, pour chaque liaison moléculaire vibrante à une fréquence particulière ν_{vib} , nous pouvons présenter cette vibration par une variation de la position du centre de masse de la molécule par rapport à sa position d'équilibre :

$$Q_{vib} = Q_{\max} \cos(2\pi\nu_{vib}t) \quad (6)$$

Par ailleurs, comme le mouvement des atomes entraîne une variation de la polarisabilité $[\alpha]$, ce dernier se retrouve lui aussi modulé dans le temps par la vibration moléculaire. La variation du tenseur de polarisabilité au voisinage de la position d'équilibre Q_0 se traduit donc par la relation suivante (développement de Taylor au 1^{er} ordre) :

$$[\alpha] = [\alpha]_0 + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial Q} \right)_{Q=Q_0} \cdot (Q - Q_0) \quad (7)$$

Si nous prenons $Q_{vib} = Q - Q_0$, l'équation (7) devient :

$$[\alpha] = [\alpha]_0 + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial Q} \right)_{Q=Q_0} \cdot Q_{vib} \quad (8)$$

Les modes de vibration d'une molécule (ou d'un solide) ne permettent pas tous de donner lieu au phénomène de diffusion Raman. Ceci est dû à la symétrie de la molécule qui impose des règles de sélection fixant les conditions de l'activité d'un mode de vibration. En effet, pour qu'une vibration soit active en Raman, la dérivée de la polarisabilité par rapport à la coordonnée normale de vibration Q doit être non nulle en position d'équilibre [109] :

$$\left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial Q} \right)_{Q=Q_0} \neq 0 \quad (9)$$

Cette relation montre que pour avoir une activité Raman, la vibration de la molécule doit conduire à une variation de la polarisabilité. C'est le cas de la molécule H_2 et de toutes les molécules diatomiques. En ce qui concerne les molécules polyatomiques, il faut faire appel à la théorie des groupes qui permet de déterminer le nombre et le type de symétrie de tous les modes normaux de vibration d'une molécule de symétrie donnée.

En introduisant $[\alpha]$ dans l'équation (4), nous obtenons la relation globale du moment dipolaire induit $\vec{P}$:

$$\vec{P} = [\alpha_0]\vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0t) + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial Q} \right)_{Q=Q_0} Q_{\max} \cos(2\pi\nu_{vib}t)\vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0t) \quad (10)$$

$$\vec{P} = [\alpha_0] \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial Q} \right)_{Q=Q_0} Q_{\max} \vec{E}_0 [\cos(2\pi(\nu + \nu_0)t) + \cos(2\pi(\nu - \nu_0)t)] \quad (11)$$

Si nous posons :

$$\vec{P}(\nu_0) = [\alpha_0] \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

$$\vec{P}(\nu_0 + \nu_{vib}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial Q} \right)_{Q=Q_0} Q_{\max} \vec{E}_0 \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_{vib})t)$$

$$\vec{P}(\nu_0 - \nu_{vib}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial Q} \right)_{Q=Q_0} Q_{\max} \vec{E}_0 \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t)$$

Le moment dipolaire induit s'écrit donc comme la somme de trois termes, donnée par la relation suivante :

$$\vec{P} = \vec{P}(\nu_0) + \vec{P}(\nu_0 + \nu_{vib}) + \vec{P}(\nu_0 - \nu_{vib}) \quad (12)$$

Dans l'équation (8), le premier terme concerne l'oscillation du dipôle à la même fréquence ν_0 que la lumière incidente, il donne lieu à la diffusion Rayleigh. Le deuxième et le troisième terme décrivent les oscillations des deux dipôles qui génèrent la diffusion Raman. Ainsi, nous observons un dipôle induit oscillant à la fréquence $(\nu_0 + \nu_{vib})$ appelé **diffusion Anti-Stokes** et un autre à la fréquence $(\nu_0 - \nu_{vib})$ appelé **diffusion Stokes**. La fréquence de la lumière diffusée est donc décalée par rapport à celle incidente d'une valeur égale à la fréquence de vibration ν_{vib} de la molécule. La Figure 24 montre l'exemple d'un spectre complet enregistré sur la molécule de tétrachlorure de carbone CCl_4 en utilisant une excitatrice de longueur d'onde 487.99 nm et sur lequel sont visibles les raies Raman et Rayleigh [109].

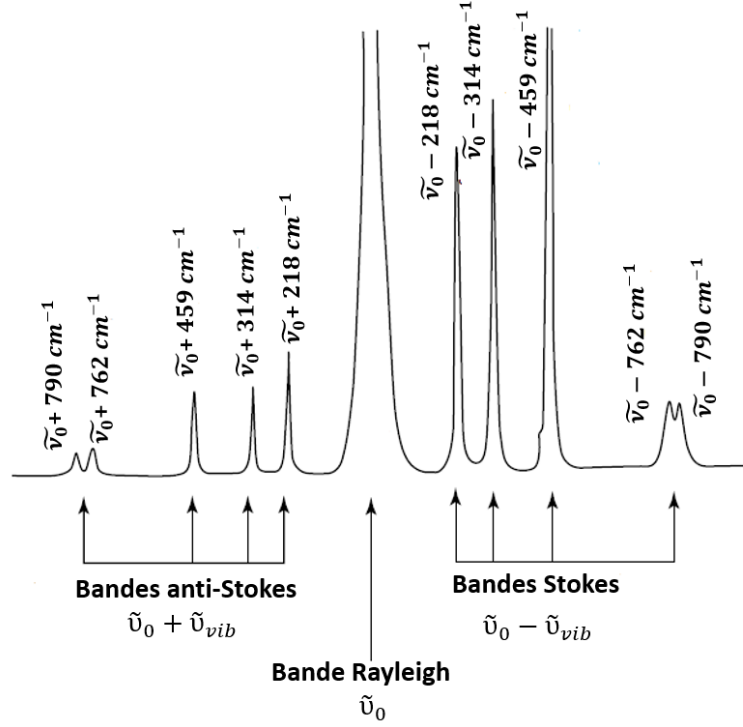


Figure 24 : Spectre Raman du tétrachlorure de carbone CCl_4 enregistré avec un laser Argon ($\lambda = 487.99 \text{ nm}$) [109].

L'approche classique permet de bien montrer l'existence des trois raies dues aux phénomènes de diffusion, à savoir Rayleigh, Stokes et Anti-Stokes. Elle explique aussi la symétrie des positions des raies par rapport à la fréquence incidente. En revanche, cette approche ne fournit pas d'informations sur l'intensité relative des raies Stokes et anti-Stokes.

Nous allons maintenant discuter l'approche quantique de la diffusion Raman qui permet d'expliquer cette différence d'intensité entre les raies Stokes et anti-Stokes (Figure 24), ainsi que d'autres problématiques auxquelles l'approche classique n'a pas pu apporter d'explications (par exemple, les effets de résonance). Selon l'approche quantique, les interactions sont assimilées à des transitions entre états, auxquelles sont associées des probabilités de transition qui dépendent à la fois du type d'interaction et de la symétrie des états impliqués. Le processus de diffusion Raman peut être décrit par la théorie des perturbations et obtenu par la règle d'or de Fermi généralisée au $n^{\text{ième}}$ ordre [49], [110] :

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{a_0}^{a_n} \frac{\langle f | H^{e-L} | a_n \rangle \langle a_n | H^{e-ph} | a_{n-1} \rangle \dots \langle a_1 | H^{e-ph} | a_0 \rangle \langle a_0 | H^{e-L} | i \rangle}{(E_L - E_n - i\frac{\gamma_n}{2}) \dots (E_L - E_1 - i\frac{\gamma_1}{2}) (E_L - E_0 - i\frac{\gamma_0}{2})} \right| \delta(E_i - E_f) \quad (13)$$

Où P_{if} représente la probabilité de transition par unité de temps, à partir de l'état initial $|i\rangle$ (lumière incidente d'énergie E_L) vers l'état final $|f\rangle$ (lumière diffusée d'énergie E_d et n phonons sont excités dans le cristal), correspondant aux énergies E_i et E_f respectivement. La sommation $\sum_{a_0}^{a_n}$ est réalisée sur tous les états quantiques intermédiaires possibles de $|a_0\rangle, |a_1\rangle \dots, |a_n\rangle$ entre l'absorption de la lumière et son émission. Les termes $E_0, E_1, \dots, E_n$ et $\gamma^0, \gamma^1, \dots, \gamma^n$ représentent respectivement les énergies et les inverses des durées de vie de ces n états intermédiaires. H^{e-L} et H^{e-ph} sont les hamiltoniens décrivant l'interaction des électrons e avec la lumière L et les différents phonons ph .

δ est la fonction de Dirac. Elle est définie par l'expression suivante : $\delta(E_i - E_f) = \begin{cases} 1 & \text{si } E_i = E_f \\ 0 & \text{si } E_i \neq E_f \end{cases}$

Selon le nombre de termes qui s'annulent au niveau du dénominateur dans l'équation (9), le processus peut être classé comme une simple résonance (avec les photons incidents quand $E_L = E_0$ ou avec les photons diffusés quand $E_L = E_n$), une double résonance ou une triple résonance. Dans cette approche quantique, les électrons représentent les principaux acteurs dans les processus de diffusion (Rayleigh et Raman) comme ils répondent sélectivement à la variation rapide du champ électrique du photon incident considéré comme une perturbation du système initialement à l'état fondamental d'énergie E_{fond} . Par conséquent, la diffusion des photons (le cas du Raman) ne peut se faire que par l'intermédiaire de ces électrons. Dans le cas de la diffusion Rayleigh, la perturbation induite par un photon incident d'énergie $E_L = h\nu_0$ augmente l'énergie totale du système $E_{\text{fond}} + h\nu_0$ qui ne se trouve pas nécessairement à un état stationnaire. On dit que le système, après perturbation, est dans un niveau ou état « virtuel ». Le système quitte alors cet état instable en retournant à son état fondamental en émettant un photon d'énergie $E_L = h\nu_0$. Dans le processus de diffusion Raman de premier ordre qui se produit avec une probabilité très faible comparé à la diffusion Rayleigh, le photon émis perd de l'énergie $h(\nu_0 - \nu_{\text{vib}})$ créant ainsi un phonon d'énergie $h\nu_{\text{vib}}$ (diffusion Stokes). L'annihilation d'un phonon d'énergie $h\nu_{\text{vib}}$ peut aussi se produire si le photon émis gagne de l'énergie $h(\nu_0 + \nu_{\text{vib}})$ (diffusion Anti-Stokes) par rapport à l'énergie du photon initialement absorbé $h\nu_0$. Après l'émission du photon, le système est laissé dans un état perturbé d'énergie $E_{\text{fond}} \pm h\nu_{\text{vib}}$.

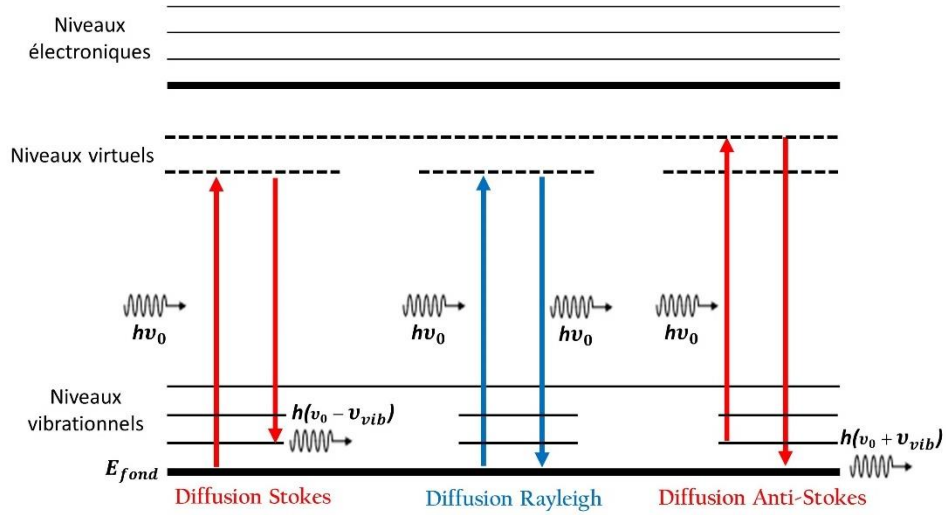


Figure 25 : Représentation schématique des mécanismes de diffusion lors de l'interaction photon-matière.

Il est important de souligner que la diffusion anti-Stokes ne peut avoir lieu que si le phonon impliqué est déjà présent à un niveau énergétique supérieur. Par conséquent, l'intensité du signal Raman anti-Stokes va dépendre de la densité des phonons présents à ce niveau. Les phonons en tant que bosons obéissent à la statistique de Bose-Einstein qui met en évidence la densité de phonons présents sur un niveau énergétique de vibration. Le facteur de population, noté $n(\nu_{vib})$, est donné par :

$$n(\nu_{vib}) = \left(\frac{1}{e^{\left(\frac{h\nu_{vib}}{k_B T} \right)} - 1} \right) \quad (14)$$

Avec k_B , la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K) et T , la température du système (K).

Le rapport des intensités des raies Stokes I_S et Anti-Stokes I_{AS} est déterminé par la relation suivante [107] :

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_{vib}}{\nu_0 - \nu_{vib}} \right)^4 \exp\left(\frac{-h\nu_{vib}}{k_B T} \right) \quad (15)$$

Où ν_0 est la fréquence associée à l'onde excitatrice, ν_{vib} est la fréquence de vibration. A partir de la relation 11, nous constatons que la probabilité qu'un système se trouve dans un état excité est plus faible que la probabilité qu'il soit dans un état fondamental. Ceci explique pourquoi les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes.

Nous avons montré dans le processus Raman que la fréquence de la lumière diffusée est décalée d'une valeur qui correspond à la fréquence de vibration de la molécule ou du solide. En effet, ceci est la conséquence des lois de conservation de l'énergie (ou fréquence) et de la quantité de mouvement. Elles sont données par les relations suivantes :

$$h\nu_0 = h\nu_d \pm h\nu_{vib} ; (\nu_0 = \nu_d \pm \nu_{vib}) \quad (16)$$

Avec ν_0 , la fréquence du photon incident, ν_d , la fréquence du photon diffusé et ν_{vib} , la fréquence du phonon excité. La loi de conservation de la quantité de mouvement s'exprime par une relation vectorielle impliquant les vecteurs d'onde :

$$\hbar\vec{k}_0 = \hbar\vec{k}_d \pm \hbar\vec{q} \quad (17)$$

$\vec{k}_0$, $\vec{k}_d$ et $\vec{q}$ sont les vecteurs d'onde associés au photon incident, au photon diffusé et au phonon respectivement.

A partir de la relation 17, on note que la différence entre les vecteurs d'onde du photon incident et du photon diffusé $\vec{k}_0 - \vec{k}_d$ est quasiment nulle, ce qui implique une valeur du vecteur d'onde du phonon excité $q \ll 2\pi/\lambda$, avec λ , la longueur d'onde du laser incident. Par conséquent, seuls les phonons situés au centre de la zone de Brillouin satisfont la conservation du vecteur d'onde et donnent lieu à un processus de diffusion à un phonon ou du premier ordre Raman.

4.1.3. Analyse d'un spectre Raman

Après avoir détaillé le principe de la diffusion Raman, nous allons aborder les informations généralement fournies par cette technique qui peuvent être de natures différentes (vibrationnelles, structurales, mécaniques, électroniques...).

Plusieurs paramètres peuvent être extraits directement à partir du spectre Raman :

- $\bar{\nu}_0$: la position des raies est un indicateur de l'espèce chimique présente.
- FWHM ou Γ : la largeur à mi-hauteur renseigne souvent sur le degré d'ordre. Un matériau parfaitement ordonné donnera des raies fines contrairement à un matériau désordonné qui présentera des raies plus larges.

- $\Delta\bar{\nu}$: le décalage en nombre d'onde d'une raie révèle généralement un changement intrinsèque dans le matériau (dopage, désordre...) ou extérieur (température, contrainte mécanique...).
- I : l'amplitude des raies peut informer sur la concentration des espèces chimiques ainsi que sur l'orientation cristallographique dans les solides.

En spectroscopie vibrationnelle, le nombre d'onde $\bar{\nu}$ est utilisé par convention. Il est relié à la longueur d'onde par la relation suivante :

$$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{\nu (\text{s}^{-1})}{c (\text{cm.s}^{-1})} = \frac{\omega (\text{s}^{-1})}{2\pi c (\text{cm.s}^{-1})} = \frac{1}{\lambda (\text{cm})} \quad (18)$$

Dans un spectre Raman, le nombre d'onde relatif, une grandeur mesurant l'écart entre la raie Rayleigh et la raie Raman, est utilisé à la place du nombre d'onde absolu pour mettre en évidence la fréquence de vibration moléculaire ou cristalline indépendamment de la fréquence de la raie excitatrice. D'autre part, en raison de la faible intensité des raies anti-Stokes à température ambiante et l'utilisation d'un filtre de réjection passe-bande (Edge) dans ce travail, seules les raies Stokes seront enregistrées lors de l'acquisition d'un spectre Raman.

4.1.4. Spectromètre Raman : appareillage

Dans cette section, nous allons décrire les spectromètres utilisés dans ce travail ainsi que les modes d'imagerie qui nous ont permis de réaliser les cartographies Raman sur nos différents matériaux. Nous commencerons par les spectromètres InVia Reflex et Qontor du fabricant anglais Renishaw. La Figure 26 (b) représente le schéma des différents éléments constituant les deux systèmes Renishaw.

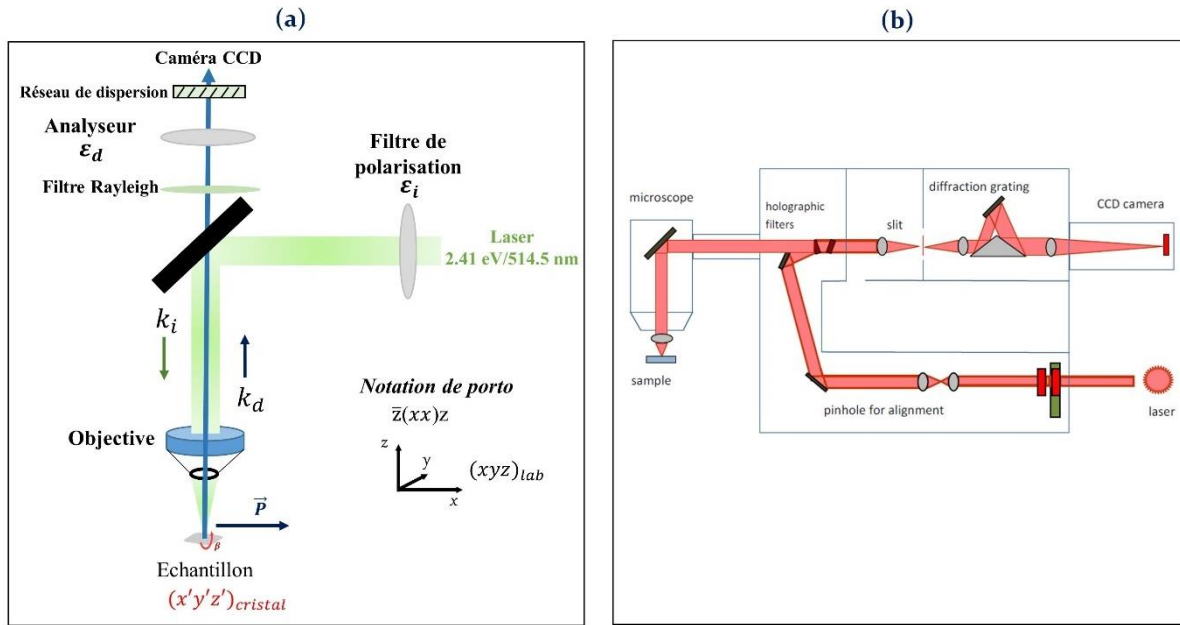


Figure 26 : (a) Schéma de la configuration expérimentale d'un spectromètre et (b) représentation schématique des spectromètres commercialisés par le fabricant Renishaw [50].

Le principe de fonctionnement du spectromètre est relativement simple. Comme le montre le schéma simpliste de la Figure 26 (a), un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence ν_0 et d'énergie E_L est conduit jusqu'au microscope à l'aide d'un jeu de lentilles et de miroirs. Le microscope permet de focaliser le laser sur l'échantillon à analyser via un objectif, puis dirige les photons diffusés vers un filtre de réjection qui a pour rôle d'atténuer fortement la diffusion Rayleigh. Les photons correspondant au signal Raman passent éventuellement à travers un trou (une fente dans notre cas comme le montre la Figure 26 (b)) qui joue le rôle d'un filtre spatial, puis entrent dans un monochromateur qui les envoie, grâce à un miroir prismatique, sur un réseau holographique permettant la dispersion spectrale du signal Raman. Enfin, la lumière dispersée est focalisée à l'aide d'une lentille sur un détecteur CCD, essentiellement constitué d'une surface photosensible plane, qui assure la conversion du signal lumineux en un signal électrique.

L'échantillon à analyser est excité par un laser dont la longueur d'onde peut être choisie dans une large gamme. Le choix de la longueur d'onde se fait en fonction des propriétés du matériau étudié. Les spectromètres Renishaw de notre laboratoire sont équipés de plusieurs

excitatrices allant du proche infrarouge jusqu'à l'ultraviolet. Il est à noter que toutes les analyses vibrationnelles effectuées au cours de cette thèse, sont réalisées avec une excitatrice de longueur d'onde 514,5 nm (2,41 eV en énergie) et une puissance de 4 mW.

Les monochromateurs jouent un rôle important dans la définition de la résolution spectrale. Quatre réseaux holographiques sont disponibles sur les deux appareils Invia Reflex et Qontor : 600, 1200, 1800 et 2400 traits/mm. Pour une distance réseau-CCD fixe, plus on augmente le nombre de traits/mm, plus on améliore la résolution spectrale, accompagnée d'une baisse d'intensité/pixel. Le réseau 1800 traits/mm a été utilisé dans ce travail sur le spectromètre Renishaw et les réseaux 600 traits/mm ainsi que 1200 traits/mm ont été utilisés sur le spectromètre WITec.

A l'intérieur du spectromètre, des polariseurs/analyseurs peuvent être placés sur le chemin optique de la lumière afin de fixer l'état de polarisation de la lumière incidente et/ou diffuse ce qui permet par exemple, de calculer les intensités des pics Raman et de déterminer les orientations cristallographiques. C'est le cas dans l'étude que nous avons réalisée sur différentes familles de carbone sp^2 (carbone mou, carbone dur, HOPG).

Avant de discuter des résultats liés à l'utilisation de ces composants optiques dans le chapitre 3, nous nous attardons ici sur la description technique du dispositif utilisé. La Figure 27 (a) montre l'exemple d'un spectromètre Renishaw où nous pouvons mettre en place ces composants optiques et également un système motorisé permettant de faire tourner horizontalement le matériau à analyser avec un angle β (voir Figure 26 (a) et 27 (b)). Compte tenu de la taille de ce système (voir Figure 27 (b)), un bras déporté est utilisé afin d'acheminer le laser jusqu'à un objectif adapté qui permet de le focaliser sur l'échantillon.

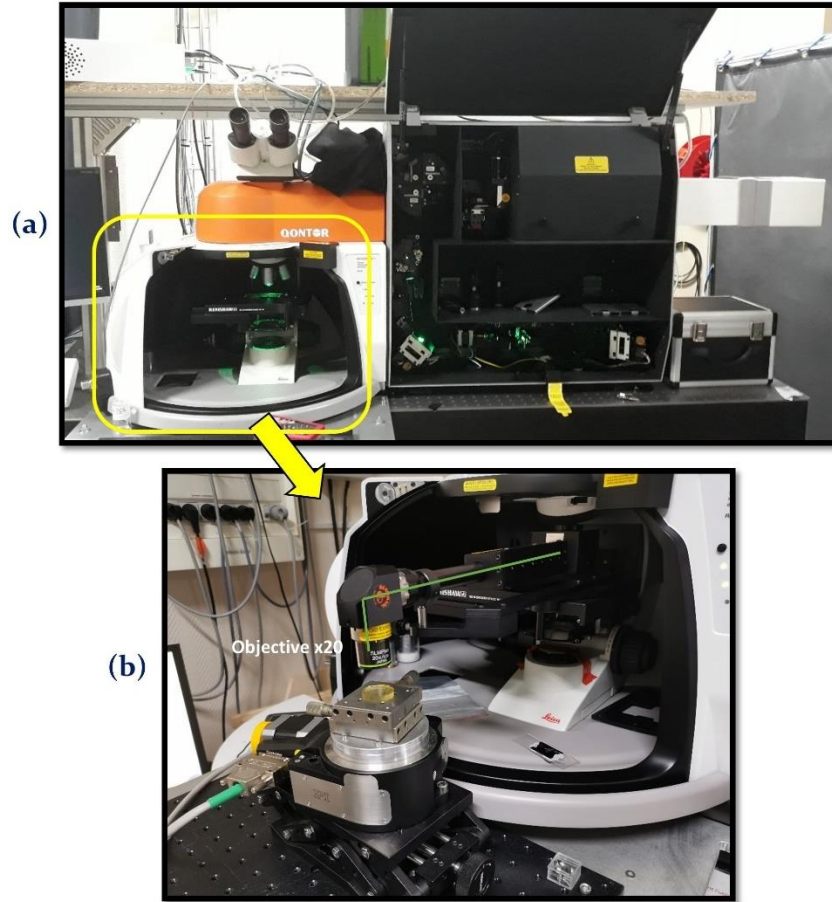


Figure 27 : (a) Image du spectromètre Qontor du fabricant Renishaw et (b) image du système rotatif à l'extérieur du spectromètre.

4.1.5. Imagerie Raman

En spectroscopie Raman, plusieurs informations physiques et chimiques peuvent être obtenues à partir d'un spectre ou d'une cartographie. Cette dernière permet de collecter plusieurs spectres de l'échantillon à analyser pour produire une image Raman. L'image obtenue peut montrer la distribution spatiale des différents éléments après avoir subi différentes sollicitations (exemple : température, pression, polissage, etc.).

Une fois l'échantillon placé sous le microscope, la cartographie Raman est réalisée en définissant une zone d'intérêt située à sa surface. La zone sélectionnée est divisée en plusieurs points espacés d'un pas de déplacement de la platine motorisée. Ensuite, le laser est focalisé sur le premier point pour enregistrer le spectre correspondant. Le déplacement régulier de la platine

permet au laser de balayer toute la zone sélectionnée et d'enregistrer les spectres correspondant aux points suivants. Deux modes d'imagerie peuvent donc être employés : le mode point par point et le mode ligne (technologie Renishaw). Le mode point par point est basé sur la focalisation du laser sur un point comme pour l'acquisition d'un seul spectre, et permet l'accumulation séquentielle des spectres à partir d'une série de positions couvrant la région d'intérêt pour construire une image. Le deuxième mode, l'imagerie par ligne, consiste à focaliser le laser sous forme de ligne plutôt que sur un point grâce à une lentille cylindrique. Ce mode d'imagerie par ligne a l'avantage d'être plus rapide et permet de répartir la densité de puissance du laser évitant ainsi toute modification ou dégradation du matériau. Cependant, si nous cherchons à obtenir des cartographies de plus haute résolution spatiale, le mode point par point est le plus adapté dans ce cas.

Dans un passé récent, la réalisation d'une cartographie Raman était conditionnée par la planéité de la surface du matériau. Pour les surfaces non planes, il était inévitable de polir l'échantillon pour avoir une surface plane avant de lancer une cartographie Raman. De nos jours, différentes technologies sont développées par les fabricants des spectromètres (Renishaw, WITec, Horiba...) et permettent de maintenir, avec plus ou moins de réussite selon les propriétés optiques et la complexité des échantillons, une focalisation optimale de la lumière incidente durant la cartographie. Nous pouvons citer les technologies « LiveTrack » de chez Renishaw et « TrueSurface » du fabricant WITec.

La Figure 28 présente des exemples de cartographies réalisées sur des fibres de carbone à base de coton prétraitées à 900 °C, montrant le suivi de surface par les deux technologies.

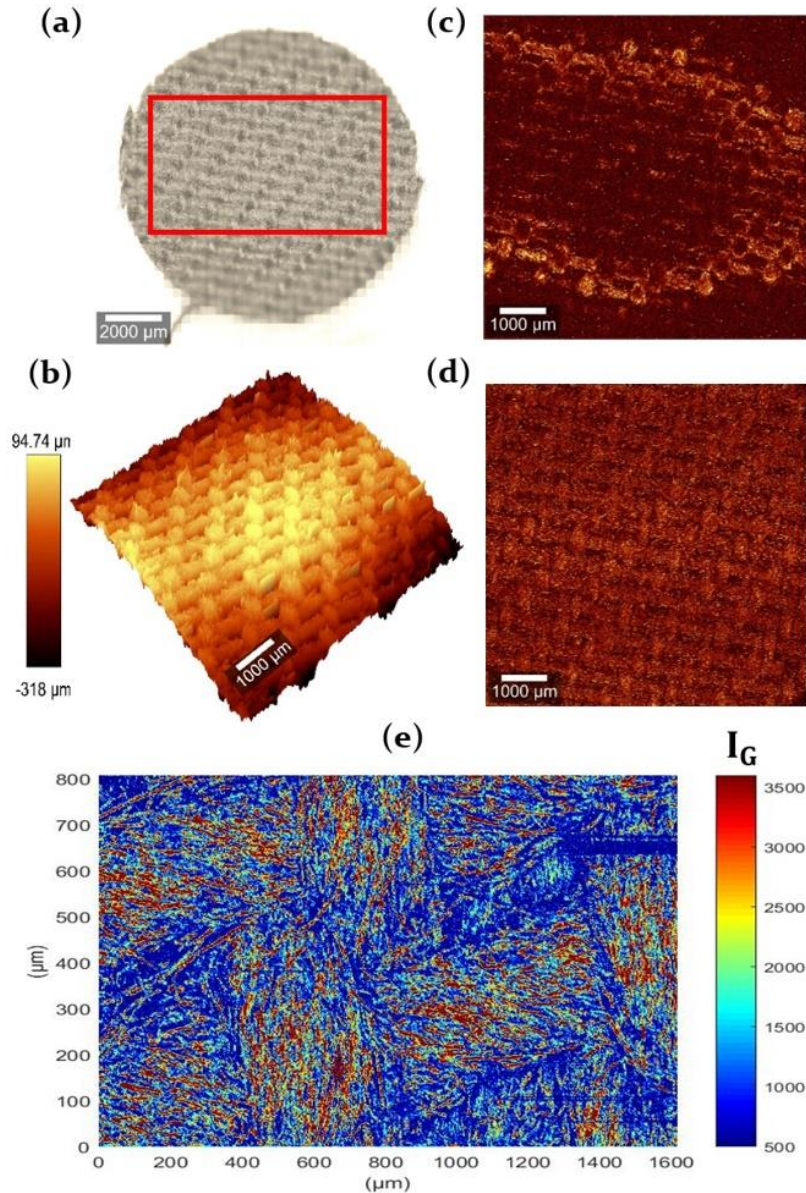


Figure 28 : (a) Image optique d'un film de carbone à base de fibres de coton tissées, (b) topographie de la zone sélectionnée ($6,5 \times 6,5 \text{ mm}^2$) réalisée en même temps que la cartographie Raman, (c) Cartographie Raman de la zone sélectionnée sans et (d) avec la technologie TrueSurface (WITec), (e) Cartographie Raman des fibres de carbone à base de coton avec la technologie LiveTrack (Renishaw) en mode point-par-point.

La topographie obtenue sur le spectromètre Raman de chez Witec (Figure 28 (b)) montre une complexité double du film de carbone à base de fibres de coton tissées, caractérisé par une forme courbée lorsqu'il est simplement posé sur le porte échantillon. A cela s'ajoute aussi l'architecture particulière liée au tissage des fibres de carbone rendant ainsi difficile la focalisation du laser sur la surface. La Figure 28 (c) montre le résultat de l'intensité intégrée des bandes

caractéristique du carbone sp^2 sans suivi de surface, où l'information provient principalement du plan de focalisation laser. En revanche, l'utilisation du suivi de surface permet d'épouser la forme de l'échantillon à analyser et à fournir l'information chimique recherchée en tout point (ou presque). Compte tenu de la grande taille de la zone sondée, et du temps d'acquisition par spectre (0.5 s/spectre), un temps total de 53 heures était nécessaire pour la réalisation de chacune des deux cartographies de la Figure 28 (c) et 28 (d). Nous rappelons que ces cartographies ont été réalisées avec un objectif X20, un réseau de 600 traits/mm et une puissance de 4 mW

La Figure 28 (e) présente le deuxième exemple de cartographie Raman réalisée à la surface ($1,6 \times 0,8$ mm) des fibres de carbone tissées en utilisant la fonctionnalité LiveTrack de chez Renishaw. La cartographie est composée de 145800 spectres, pour un temps d'acquisition de 0,5 s/spectre et un pas de $3 \mu\text{m}$ sur l'axe x et y, ce qui donne une durée totale de 21 heures. Il est à rappeler qu'un objectif X50 et un réseau de 1800 trait/mm ont été utilisés ici. Sur cette cartographie également, le suivi de surface permet d'épouser la forme complexe de l'échantillon et d'observer les fibres de carbone tissées. En effet, l'utilisation de cette technologie sera d'une importance capitale lors du suivi des modifications structurales apportées par irradiation laser CO_2 sur les fibres de carbone étudiées.

Néanmoins, il n'est pas surprenant d'observer des artefacts sur les cartographies présentées, qui sont dus à la complexité de l'échantillon mais également à la technologie de suivi de surface qui pourrait être améliorée dans le futur.

4.2. Diffusion Raman des carbones sp^2

La description de la dispersion des phonons dans le graphène, développée au chapitre 1, était nécessaire pour une meilleure compréhension de la réponse Raman. Cette technique optique permet de sonder certains de ces phonons, présents dans la zone de Brillouin, capables de satisfaire les règles de sélection. Dans la Figure 29, le spectre Raman en noir est collecté sur une monocouche de graphène sans défauts obtenu avec une longueur d'onde d'excitation de 514,5 nm (2,41 eV en énergie).

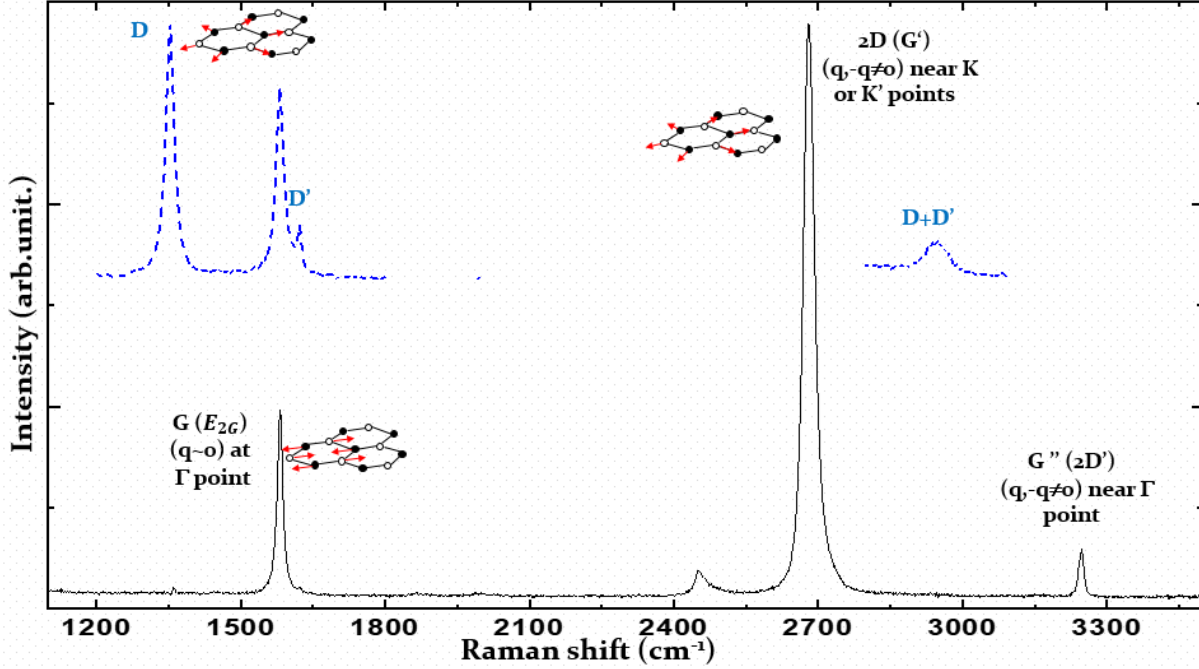


Figure 29 : En noir, le spectre Raman d'une monocouche de graphène sans défaut et en bleu les bandes Raman supplémentaires dues à la présence des défauts (issu du HDR [49]).

Comme discuté précédemment, la conservation de la quantité de mouvement limite généralement les phonons sondés par spectroscopie Raman au centre de la zone de Brillouin, $\sum_n \vec{q}_n \sim 0$. C'est typiquement le cas de la bande G située à 1581 cm^{-1} correspondant au premier ordre de la diffusion Raman (diffusion à 1 phonon $\vec{q} \sim 0$) dans le graphène parfait. Il s'agit d'un mode de vibration doublement dégénéré (au croisement de la branche optique transversale iTO et longitudinale iLO) de symétrie E_{2g} . Il correspond à la vibration des atomes de carbone dans le plan, un mode actif pour toute forme de carbones sp^2 . La présence des défauts dans la structure des carbones conduit à une rupture de symétrie par translation et active par conséquent certains modes de vibration qui devraient être silencieux dans le spectre Raman. C'est le cas de la bande D (mode de respiration de cycle) située dans cet exemple à 1350 cm^{-1} , la bande D' située à 1620 cm^{-1} ainsi que leur combinaison D+D' située à 2970 cm^{-1} [111]. En effet, plusieurs types de défauts peuvent exister dans la structure de graphène et activer ces bandes. Ils peuvent être introduits de façon volontaire ou involontaire et ont souvent un effet positif sur les propriétés des matériaux carbonés. Nous pouvons citer les défauts de type ponctuel créés par exemple par irradiation ou les défauts linéaires présents suite au traitement thermique d'un précurseur. Pour le dernier cas,

il existe deux types de défauts linéaires, à savoir un défaut de type « armchair » (Figure 30 (b)), ou un défaut de type « zigzag » (Figure 30 (c)).

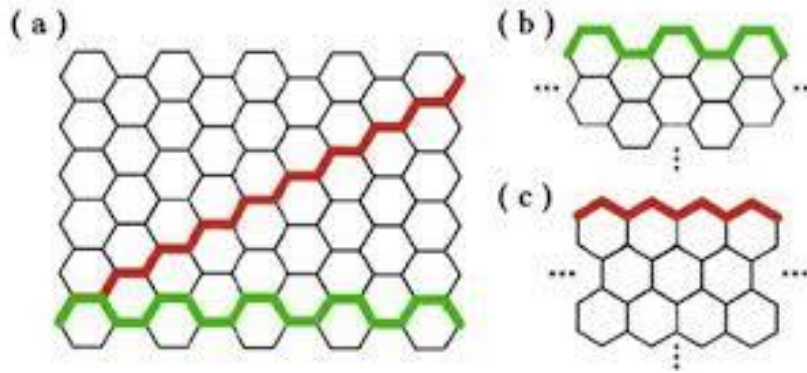


Figure 30 : Réseau en nid d'abeille du graphène - (a) dans les deux directions : zigzag (rouge) et armchair (vert), (b) défauts de type « zigzag », (c) défaut de type « armchair » [112].

La Figure 31 (a) montre le mécanisme d'activation de la bande G qui est qualifié de « standard » basé sur une absorption d'un photon (transition verticale), excitation d'un phonon, et émission d'un photon (transition verticale). La conservation de la quantité de mouvement pendant ce processus conduit à l'excitation d'un phonon au centre de la ZB $\vec{q} \sim 0$. Cependant, le mécanisme d'activation de la bande D est un peu particulier, mettant en jeu deux processus de diffusion connus dans la littérature sous le nom de processus de la double résonance (DR) [113]. Ces deux processus permettent, via la satisfaction de la conservation de la quantité de mouvement, l'excitation des phonons à l'intérieur de la ZB $\vec{q} \neq 0$. La Figure 31 (b) illustre le processus de la DR qui commence par une absorption d'un photon par un électron de vecteur d'onde $\vec{k}$ situé au voisinage du point K de la ZB. L'électron ou le trou photo-excité subit une diffusion inélastique par un phonon, de vecteur d'onde $\vec{q} \neq 0$ et d'énergie E_{phonon} , vers un point situé au voisinage du point K'. Ensuite, il est diffusé élastiquement par un défaut de vecteur d'onde opposé $\vec{d} = -\vec{q}$ vers l'état initial et finalement émet un photon d'énergie $E_L - E_{phonon}$ en se recombinant avec un trou. Il s'agit ici d'un processus Raman du 2^{ème} ordre. Par conséquent, plus la quantité de défauts augmente, plus les transitions qui donnent naissance à cette bande D augmentent [101]. C'est pour cette raison que le paramètre $\frac{I_D}{I_G}$ est communément utilisé comme un indicateur de la densité de défaut dans une gamme de désordre structural. Le mécanisme de DR

pour la bande D est un processus inter-bande à un phonon, impliquant les états électroniques autour de deux points K et K' non équivalents dans la ZB. De la même manière, nous pouvons décrire l'activation de la bande D' par le processus de la DR, sauf que la bande D' est un processus intra-bande à un phonon, impliquant des états électroniques autour du même point K ce qui conduit à l'activation des phonons $\vec{q} \neq 0$ pas très loin du centre de la ZB [114].

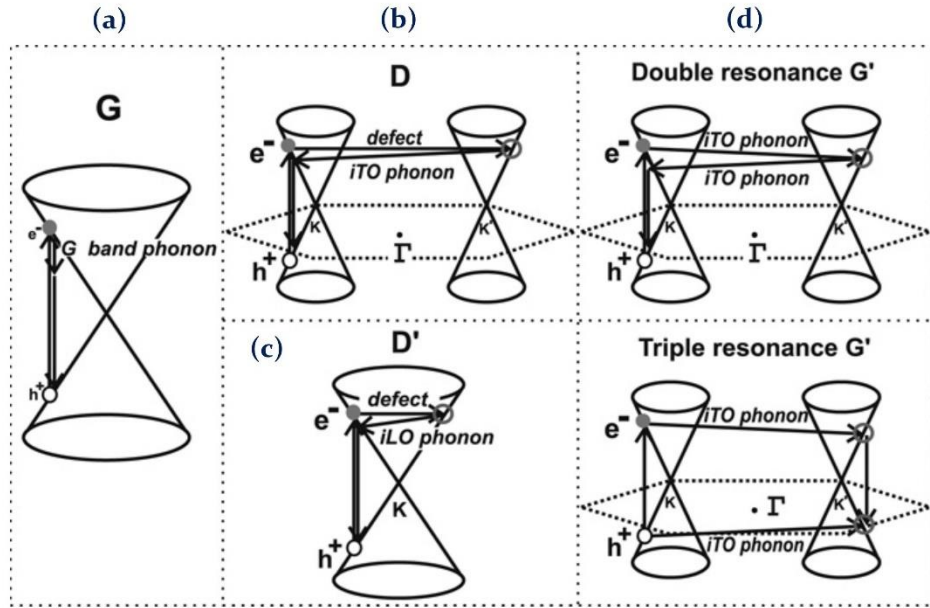


Figure 31 : (a) Processus Raman du 1^{er} ordre, (b-c) processus Raman du 2^{ème} ordre et double résonance pour la bande D et D', (d) processus Raman de résonance à deux-phonons et double ou triple résonance pour la bande 2D ou G' [114].

Maintenant, lorsque le phénomène de diffusion met en jeu plusieurs phonons permettant de satisfaire la règle de sélection $\sum_n \vec{q}_n \sim 0$, une bande 2D ou G' est observée dans la gamme 2500-2800 cm^{-1} (Figure 29), via un processus de diffusion élastique à deux phonons de vecteurs d'onde opposés ($\vec{q} + (-\vec{q}) \sim 0$). La structure électronique de graphène et les conditions de résonance particulière rendent la bande 2D ou G' étonnamment étroite et intense. Elle peut être décrite par le mécanisme de la DR où l'électron est diffusé par 2 phonons ou par le mécanisme de la triple résonance dans lequel l'électron et les trous participent au mécanisme d'activation. Nous rappelons que cette bande 2D ou G' est en fin de compte le second ordre de la bande D, c'est-à-dire le mode de respiration du cycle. C'est la raison pour laquelle les auteurs l'ont nommé 2D même si elle n'a pas besoin de défaut pour son activation et elle est toujours active par symétrie.

Le **Tableau 5** résume les différentes informations relatives aux bandes Raman caractéristiques du graphène.

Tableau 5 : Informations relatives aux différentes bandes Raman observées pour une monocouche de graphène en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 514,5 nm (2,41 eV en énergie)

Nom	$\bar{\nu}_0$ (cm ⁻¹)	$\frac{\partial \bar{\nu}_0}{\partial E}$ ⁽¹⁾	Résonance ⁽²⁾	Mécanisme d'activation
D (iTO)	1350	53	DRd1	• Diffusion par un phonon et un défaut • Inter-bande ($q \sim q+d$ près du point K)
G (iTO-iLO)	1581	0	SR	• Diffusion à un phonon ($q = 0$ au point Γ)
D' (iLO)	1620	10	DRd1	• Intra-bande ($q \sim q+d$ près du point K)
G*(LA+iTO)	2450	-10	DR2	• Inter-bande + Inter-bande ($q \sim 2q$ près du point K)
2D ou G' (2iTO)	2700	100	DR2	• Second ordre de la bande D • Diffusion à deux phonons de vecteur d'onde opposés • Inter-bande + Inter-bande ($q \sim q+(-q)$ près du point K)
D+D'	2970	60	DRd2	• Inter-bande + Intra-bande
2D' ou G''	3240	20	DRd2	• Second ordre de la bande D'

⁽¹⁾ Le variation de la fréquence des phonons en cm⁻¹ est obtenue en changeant l'énergie d'excitation du laser de 1 eV

⁽²⁾ La notation des résonances est la suivante :

- SR : simple résonance Raman activée par 1 phonon
- DR2 : double résonance Raman activé par 2 phonons
- DRd1 : double résonance Raman activée par 1 défaut et 1 phonon
- DRd2 : double résonance Raman activée par un défaut et 2 phonons

4.3. Quantification et évolution des défauts dans les carbones sp^2

Depuis les travaux pionniers de Tuinstra et Koenig en 1970 [115], la quantification des défauts dans les carbones sp^2 est généralement réalisée en analysant l'évolution du rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$. Ce paramètre $\frac{I_D}{I_G}$ peut en effet être considéré comme une mesure moyenne de la taille de « cristallite » L_a dans les carbones graphitisables : $\frac{I_D}{I_G} = \frac{A(\lambda)}{L_a}$ en assumant que la section efficace de diffusion de la bande D est proportionnelle au taux des bordures ayant un arrangement de type « armchair » uniquement, comme l'attestent les travaux réalisés par Cançado *et al.* [116] qui montrent que les défauts de type « armchair » autorisent les transitions interbande, ce qui n'est pas le cas pour les défauts de type « zigzag » (Figure 32).

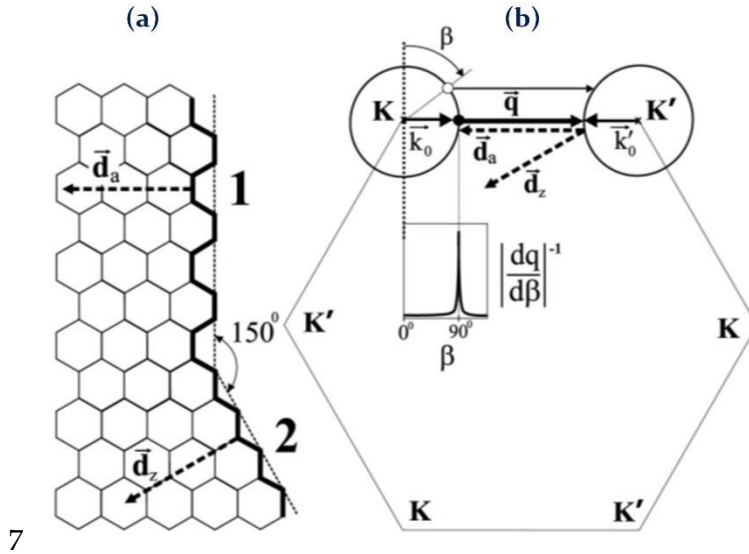


Figure 32 : (a) Représentation des deux types de défauts au niveau des bordures et (b) première ZB du graphène, montrant le mécanisme de double résonance pour des bordures de type « armchair » et la densité de phonons associée à ce processus [116].

Depuis le travail de Tuinstra et Koenig en 1970, de nombreuses études ont été consacrées à la compréhension de l'évolution de la bande D en fonction du degré de désordre. Parmi ces travaux, nous pouvons citer celui de D.S. Knight et W.B. White [117] en 1989, pour des cristallites de grandes tailles, A.C. Ferrari et J. Robertson [118] en 2000, pour les carbones hautement désordonnés et celui de Cançado *et al.* [119] en 2007, qui ont développé une équation générale

adaptée à toute source laser d'énergie E_L dans le domaine du visible :
$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{560}{L_a \cdot E_L^4} \quad (19)$$

Où I_D et I_G représentent dans ce travail uniquement l'intensité intégrée des bandes D et G.

Comme discuté dans la section précédente, le processus Raman donnant naissance à la bande D est assez spécial. De plus, plusieurs types de défauts peuvent contribuer à l'activation de cette bande. Dans le cas des cristallites, comme nous venons de l'évoquer, la Figure 33 (b) montre l'évolution du spectre Raman du coke d'anthracène en fonction de la température de pyrolyse.

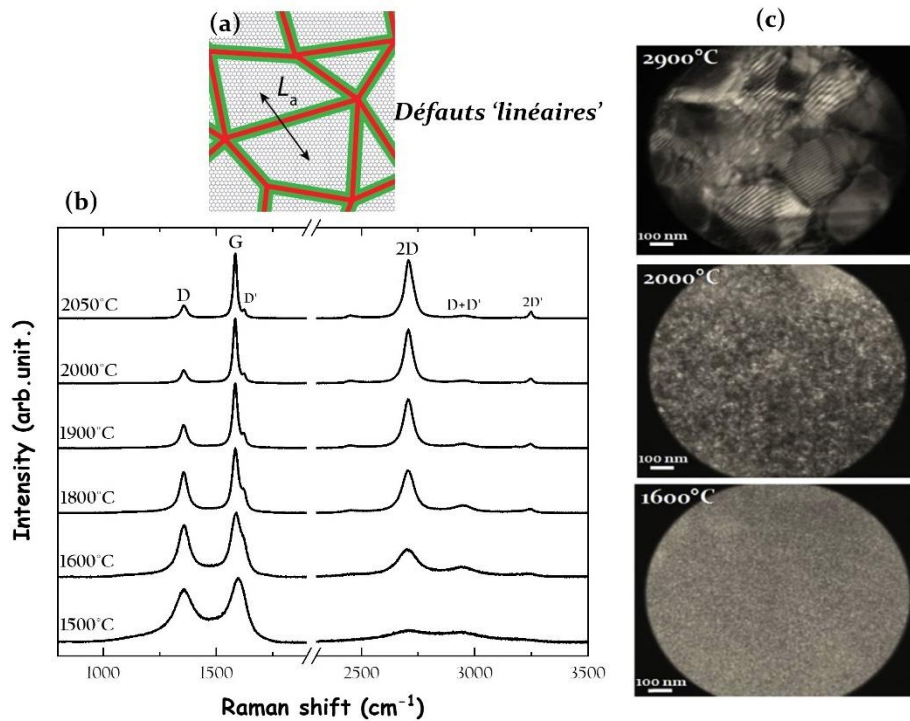


Figure 33 : (a) Illustration des défauts « linéaires » [120]. (b) Evolution du spectre Raman du coke d'Anthracène en fonction de la température de traitement thermique et (c) Images de MET en mode fond noir (110) du coke d'Anthracène à 1600, 2000 et 2900 °C [101].

Dans la gamme de pré-graphitisation et graphitisation, l'augmentation de la température de pyrolyse conduit à la diminution de la bande D comme le montre les spectres Raman de la Figure 33 (b). En effet, les images MET en mode fond noir (110) de la Figure 33 (c) montrent que le traitement thermique permet d'augmenter la taille des domaines cohérents. Par conséquent, le nombre des bordures sondées diminue conduisant ainsi à la diminution de la bande D. La bande

2D, quant à elle, augmente naturellement avec la température suite à l'augmentation du nombre de cycles aromatiques.

Dans un autre cas, il peut s'agir des défauts « ponctuels » tels que ceux produits par irradiation. La Figure 34 (g) montre l'évolution du spectre Raman d'une monocouche de graphène en fonction de la dose d'irradiation par ions Ar^+ .

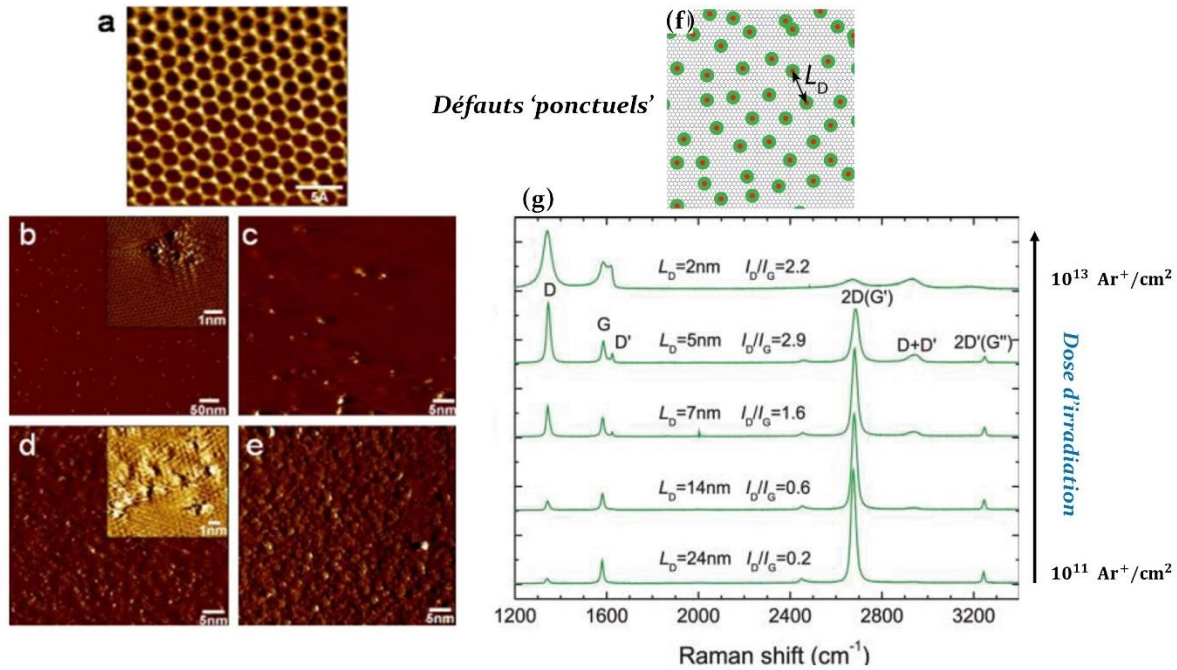


Figure 34 : (a) Image STM de la surface d'un échantillon massif du HOPG non-irradié et (b-e) soumis à différentes doses d'irradiation comprise entre 10^{11} et $10^{14} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$. Les encarts de (b) et (d) montrent la structure atomique des zones défectueuses à 10^{11} et $10^{13} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ [121]. (f) Illustration des défauts « ponctuels » [120]. (g) Evolution du spectre Raman (a) d'une monocouche de graphène en fonction de la dose d'irradiation [122].

La Figure 34 (g) montre que l'irradiation de la couche de graphène par les ions Ar^+ , permet une augmentation de la bande D qui peut s'expliquer par l'introduction du désordre à l'intérieur de la structure cristalline du graphène. Nous remarquons également que la bande 2D diminue au fur et à mesure que la dose d'irradiation augmente. Etant donné que cette bande correspond au mode de respiration des cycles aromatiques, il est logique d'observer sa diminution en raison de l'augmentation du désordre par bombardement et du fait que les cycles aromatiques sont détruits.

Il est fort de constater, dans les spectres Raman de la Figure 33 et de la Figure 34, que les bandes D et 2D évoluent de manière opposée avec la densité des défauts. Pour les deux exemples présentés ici et dans ce domaine précis de désordre, les bandes D et 2D agissent comme une sorte de balance : lorsque l'une augmente, l'autre diminue et vice versa. Il est important de noter que lorsque ces deux types de défauts sont présents simultanément dans les carbones sp^2 , les intensités de la bande D correspondante s'additionnent. Dans ce cas, il devient particulièrement compliqué de distinguer ou démêler la contribution de chaque type de défaut présent dans le réseau carboné. En 2015, le travail réalisé par Ammar *et al.* [101] a démontré la possibilité de distinguer entre les défauts linéaires et les défauts ponctuels dans les carbones sp^2 en utilisant la combinaison des paramètres $\frac{I_D}{I_G}$ et la largeur de la bande G notée FWHM (G) (Figure 35). Il apparaît clairement que ces deux paramètres évoluent différemment selon la géométrie et la concentration des défauts impliqués. Cela peut être expliqué par le fait que les phonons, lorsqu'ils se propagent dans le réseau, peuvent être diffusés par tous les types de défauts. Cependant, les défauts linéaires ont la contribution la plus significative dans la diffusion des phonons, ce qui conduit à un changement significatif du libre parcours moyen des phonons lorsque la quantité des bordures change, et par conséquent des valeurs de FWHM(G). Ceci explique la tendance linéaire entre $\frac{I_D}{I_G}$ et FWHM(G) dans les carbones graphitisables caractérisés par différentes tailles de "cristallites", alors qu'une variation modérée de FWHM(G) est observée dans le cas de défauts ponctuels introduits par irradiation ionique. Les travaux de Cançado *et al.* [120] ont confirmé en 2017 cette observation, bien sûr, avec différents ordres de grandeur dans les valeurs de $\frac{I_D}{I_G}$, car l'étude a été réalisée sur du graphène monocouche en utilisant différentes longueurs d'onde d'excitation.

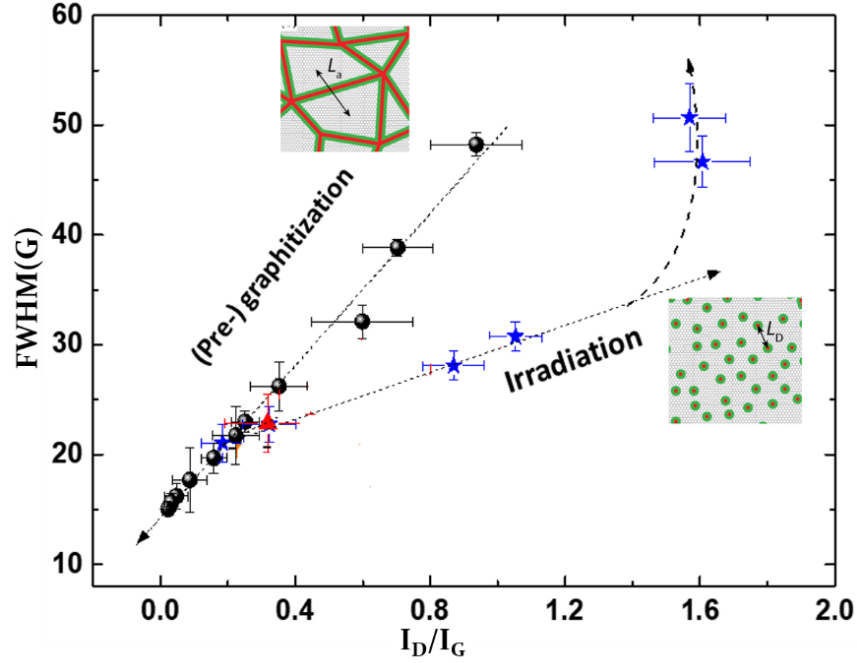


Figure 35 : Variation de la largeur à mi-hauteur de la bande G en fonction du rapport d'intensité I_D/I_G pour les défauts ponctuels et les défauts linéaires [101].

En 2010, Lucchese *et al.* [121] ont montré que les relations proposées dans la littérature impliquant le rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$ ne peuvent pas être utilisées pour la quantification de défauts ponctuels créés par irradiation. Un modèle phénoménologique a été proposé afin d'expliquer l'évolution du désordre induit par l'irradiation ionique sur la base de deux processus compétitifs dans l'augmentation et la diminution de la bande D.

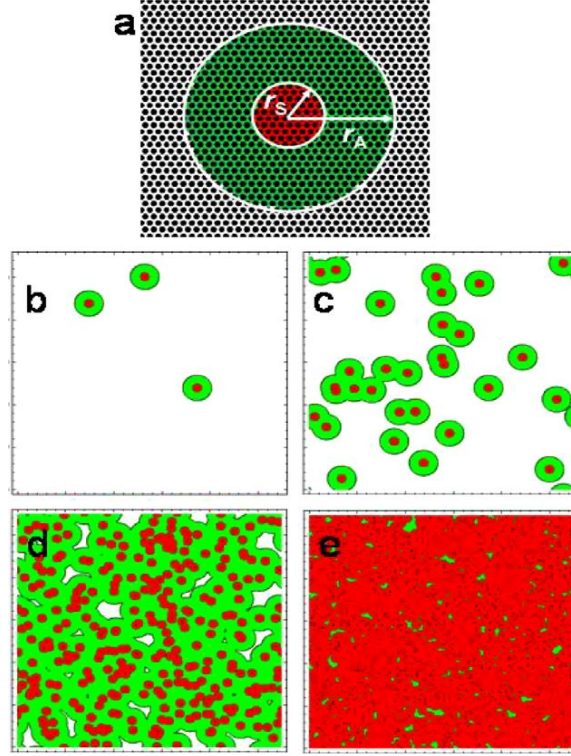


Figure 36 : Modèle proposé pour l'évolution du désordre induit par irradiation ionique dans une monocouche de graphène. (a) définition de la région «active» A (vert) et de la région «structuralement désordonnée» S (rouge), (b-e) évolution structurale du graphène pour différentes densités de défauts [121].

Dans ce modèle, il a été considéré que l'impact d'un ion Ar^+ sur une monocouche de graphène génère des modifications sur deux échelles, notées r_A et r_S (avec $r_A > r_S$), correspondant aux rayons des deux zones circulaires mesurées à partir du point d'impact comme illustré sur la Figure 36 (a). En effet, le désordre structural dû à l'impact se produit dans le rayon plus court r_S . Cette région (rouge dans la Figure 36) est appelée la région structuellement désordonnée (région S) et qui favorise la diminution de la bande D. Pour les distances supérieures à r_S mais inférieures à r_A , la structure cristalline du réseau est conservée, mais sa proximité au défaut permet à l'électron photo-excité d'avoir un libre parcours moyen suffisant pour être diffusé à la fois par un phonon et par ce défaut, et par conséquent à l'augmentation de la bande D. Cette région est appelée la région active (région A) et elle a été estimée à ~ 3 nm [122]. A partir de ce modèle, une relation a été établie entre le rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$ et L_D la distance moyenne entre les défauts ponctuels induits par irradiation ionique :

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_D^2} \quad (20)$$

4.4. Caractérisation électrochimique

Comme indiqué dans la deuxième partie de ce chapitre, nos échantillons ont été initialement pyrolysés (carbonisation secondaire) avant d'être traités thermiquement soit dans le four-graphite, soit par laser CO_2 à des températures comprises entre 1200 °C et 2000 °C. Pour les échantillons irradiés par laser, la surface exposée, et par conséquent structuralement modifiée, est limitée par le diamètre du faisceau laser compris entre 4 et 5 mm. De ce fait, l'électrode en carbone dur, qui sera découpée par un emporte-pièce, aura 5 mm de diamètre. Les électrodes sont placées ensuite dans différents flacons en verre pour être séchées dans un four Bushi à 120°C pendant 12h sous vide, avant d'être transférées dans la boîte à gants. Nous utiliserons dans ce travail, les cellules communément appelées « pile bouton » ayant le format LIR2032.

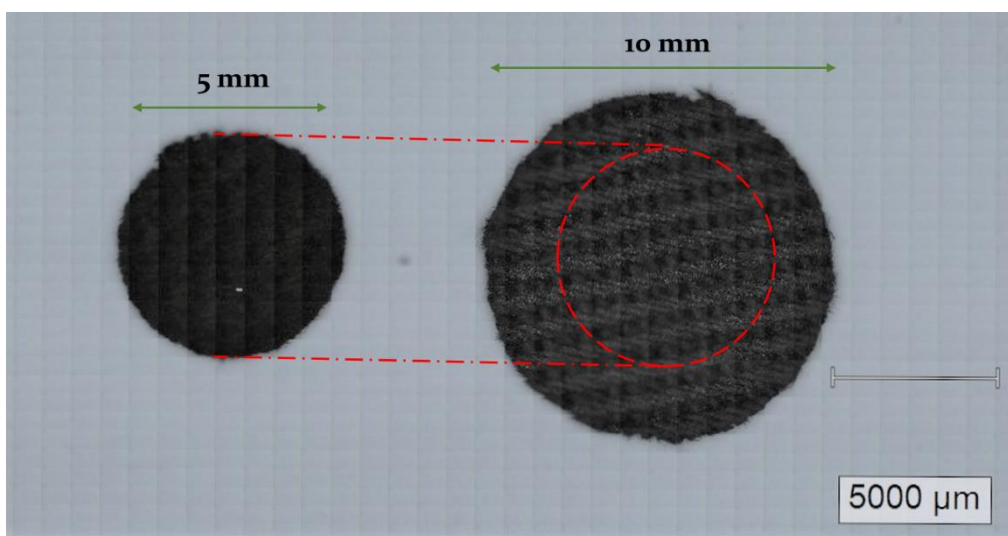


Figure 37 : Exemple d'une électrode de carbone issue du coton traitée par irradiation laser CO_2 .

4.4.1. Montage des cellules

Le montage des piles boutons est réalisé dans une boîte à gants qui permet de créer un environnement inerte pour la préparation des électrodes et la manipulation de composés réactifs à l'humidité ou à l'air. D'autant plus que le sodium métal est très réactif vis-à-vis de l'eau et s'oxyde très rapidement au contact d'un solvant même à l'intérieur de la boîte à gants. Il est donc très important de vérifier, avant toute manipulation, que les niveaux d'eau et de dioxygène ne dépassent pas -99 ppm et 0.1 ppm respectivement.

Le sodium métal est fourni par la société Sigma-Aldrich. Il se présente sous forme de cubes de 1 cm³ conservés dans un bain d'huile minérale empêchant son oxydation. Pour la préparation des électrodes de sodium, quatre étapes importantes sont à suivre :

- Nettoyer le cube de sodium métal de son huile à l'aide d'un solvant de carbonate de diméthyle DMC.
- Couper les six faces oxydées du cube qui étaient en contact avec l'huile pour faire apparaître sa brillance.
- Etaler le cube sur une plaque en téflon à l'aide d'un tube en verre jusqu'à obtenir une surface plane et homogène.
- Couper les électrodes avec un emporte-pièce de 10 mm.

Il est à noter que durant la troisième étape, nous versons quelques gouttes du solvant DMC sur la plaque de téflon pour faciliter l'étalement du sodium métal qui a tendance à coller très vite aux parois du tube en verre. Une étape supplémentaire est souvent nécessaire lorsque les électrodes coupées s'oxydent rapidement (~ 10 minutes) et forment une couche fine bleue. Il suffit de gratter les deux faces de l'électrode avec une pince en téflon pour enlever cette couche et rendre au sodium métal sa couleur brillante. Une fois que les électrodes sont préparées, une pesée des films de carbone est réalisée afin de connaître la masse réelle de l'échantillon après son dégazage et séchage au four Bushi.

Pour étudier les carbones durs synthétisés, nous avons travaillé dans une configuration de demi-pile face à une électrode de sodium métallique. Dans cette configuration, le carbone dur joue le rôle de l'électrode de travail et sera testé face à une contre-électrode en sodium métal qui joue en même temps le rôle de l'électrode de référence. L'assemblage de la demi pile sera réalisée dans le montage pile bouton en suivant l'organisation représentée dans la Figure 38.

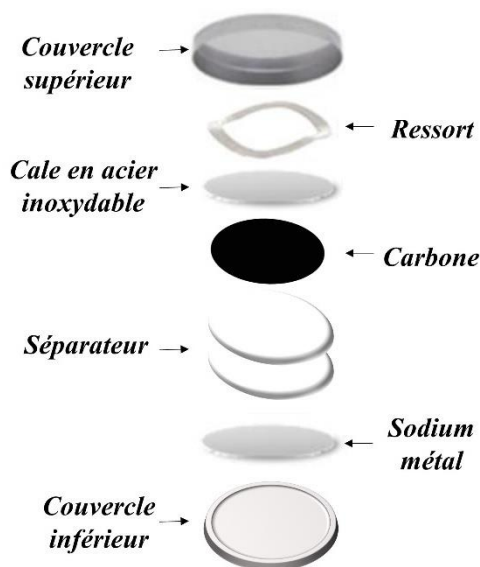


Figure 38 : Schéma d'une pile bouton constitué d'une électrode en carbone dur et une électrode en sodium métal.

Dans l'assemblage de la pile bouton, le sodium métal (10 mm de diamètre) est posé sur le petit capot, puis les séparateurs microporeux (12 mm de diamètre) en fibre de verre sont empilés les uns sur les autres en rajoutant un volume de 100 μ L d'électrolyte à l'aide d'une micropipette. L'électrolyte utilisé dans ce travail est composé de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diméthyle (DMC) dans un ratio massique 1:1 accompagnés de 1 mol/L de sel NaPF_6 . Ensuite, nous déposons l'électrode à tester (5 mm de diamètre), qui est le carbone dur, puis la cale en acier et le ressort sont rajoutés. Pour finir, le grand capot est posé et une presse manuelle est donc utilisée pour fermer la pile et garantir une bonne étanchéité. Les piles bouton sont désormais prêtes pour tester les performances électrochimiques des carbones durs synthétisés.

En raison de la petite taille de l'électrode en carbone, nous avons fait le choix d'assembler les piles boutons dans l'ordre présenté ci-dessus afin d'avoir un meilleur contrôle sur son positionnement pour qu'elle reste centrée face au sodium.

4.4.2. Cyclage galvanostatique

Les performances électrochimiques des carbones durs ont été évaluées en réalisant des tests par cyclage galvanostatique. C'est une technique couramment utilisée dans le domaine des batteries qui permet d'obtenir les propriétés de stockage électrochimique de tout matériau utilisé dans un système A-ion (A = Li, Na, K...), à savoir la capacité réversible, la capacité irréversible, l'efficacité coulombique et la stabilité en cyclage. Le cyclage galvanostatique est basé sur la réalisation de plusieurs cycles de charge/décharge, dans le temps, sur une pile bouton traversée par un courant constant dans une fenêtre de potentiel fixe. Cette fenêtre de potentiel est choisie en fonction du matériau étudié. Dans le cas de nos carbones durs, ce potentiel varie entre 0 V et 3 V pour chaque cycle complet.

La capacité maximale de l'une des deux électrodes, généralement celle de l'électrode négative, est appelée la capacité théorique d'une batterie. Sa valeur est connue pour le système graphite/lithium, correspondant à un état 100% lithié du graphite [123]:

$$C_{\text{théorique}}(\text{graphite}) = 372 \text{ mAh/g}$$

Par analogie au système graphite/Li, la capacité théorique du graphite est utilisée pour les systèmes HC/sodium en raison du manque d'information dans la littérature permettant le calcul de la capacité théorique des carbones durs.

Les cycles de charge/décharge d'une batterie sont effectués à un régime nommé C/n . La notion de régime correspond en effet au courant nécessaire pour atteindre la capacité théorique du matériau en n heures. Un régime de C/20 par exemple, souvent utilisé ici au premier cycle, correspond à la décharge complète (ou charge) d'une batterie pendant 20 heures. En ce qui concerne la densité de courant imposée à la pile bouton, elle peut varier de quelques mA en fonction de la masse active de l'électrode en carbone. Elle est obtenue par la relation suivante :

$$I(\text{mA}) = \frac{C_{\text{théorique}}(\text{mAh/g}) \cdot m_{\text{échantillon}}(\text{g})}{n(\text{heures})} \quad (21)$$

De manière générale, les capacités de charge/décharge diminuent lorsque C/n augmente et au cours du cyclage de la batterie. Le rapport entre la capacité de charge et la capacité de décharge pour chaque cycle représente l'efficacité coulombique d'un matériau (en %).

$$EC(\%) = \frac{\text{Capacité de charge}}{\text{Capacité de décharge}} \times 100 \quad (22)$$

La stabilité de la batterie, quant à elle, est évaluée en observant la perte de capacité d'une batterie lorsqu'elle aura subi plusieurs cycles de charge/décharge. En industrie, une batterie ayant montrée une diminution de sa capacité à 80% de la valeur initiale est considérée en fin de vie. Les tests électrochimiques ont été réalisés sur les potentiostats VMP3 et MPG de la marque BioLogic pilotés par le logiciel EC-Lab (Figure 39).



Figure 39 : Image des potentiostats utilisés pour les tests électrochimiques

A partir des courbes galvanostatiques, les paramètres évoqués ci-dessus peuvent être calculés et seront présentés dans le chapitre 4.

5. Conclusion

Ce chapitre a permis de faire une description des précurseurs utilisés pour la production des carbones durs et mous ainsi que les méthodes de traitement thermique qui ont permis la synthèse de ces carbones. Parmi les méthodes présentées, l'attention a été portée sur le traitement thermique par laser CO₂, une voie de synthèse rapide et économe par rapport au traitement thermique réalisé dans les fours conventionnels.

Une description détaillée du principe de la spectroscopie de diffusion Raman était nécessaire en raison de son utilisation importante dans cette thèse pour la caractérisation des

carbones sp^2 . La discussion menée a permis de comprendre les différents processus à l'origine des bandes présentes dans le spectre Raman obtenu. Une attention particulière a été portée à la bande D et aux phénomènes responsables de son activation, ce qui nous a conduit à nous intéresser à son évolution en fonction de la nature des défauts présents dans la structure du carbone. L'utilisation du rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$ dans la littérature pour la quantification des défauts dans les carbones a été discutée. Cette description sera importante pour une meilleure compréhension de nos résultats au chapitre 3.

Les spectromètres Raman et les modes d'imagerie utilisés dans ce travail pour le suivi des modifications apportées par les traitements thermiques ont été aussi présentés. La surface courbée et l'architecture complexe des carbones tissés ont rendu difficile le suivi de surface des matériaux par cartographie Raman. Pour s'affranchir de ce problème, la technologie LiveTrack ou TrueSurface a été utilisée pendant les cartographies pour maintenir une focalisation optimale à la surface de ce type de matériaux présentant des surface courbées ou rugueuses.

La dernière partie de ce chapitre a été consacrée à la méthode de caractérisation des propriétés électrochimiques des carbones durs produits. Une description des différentes étapes de préparation et d'assemblage des piles boutons a été effectuée dans un premier temps en justifiant le choix de la configuration utilisée. Ensuite, la technique de cyclage par voie galvanostatique qui permet l'obtention des propriétés de stockage des carbones étudiés a été présentée.

Chapitre 3 :

Etude des propriétés structurales des fibres de carbone à base de coton

1. Introduction

Les propriétés physico-chimiques des carbones durs dépendent largement de leur organisation structurale. Ce troisième chapitre vise à donner, dans un premier temps, un aperçu de la structure initiale des carbones non-graphitisables, après carbonisation à 800-900 °C, c'est-à-dire avant les modifications structurales apportées par les traitements thermiques à plus hautes températures (e.g. par traitement au four ou par irradiation laser CO₂).

Outre la diffraction des rayons X et la microscopie électronique en transmission, la spectroscopie de diffusion Raman est devenue de nos jours, une technique essentielle pour la caractérisation structurale des matériaux carbonés. Parmi les carbones non-graphitisables mentionnés au chapitre 2, seules les fibres de carbone à base de coton seront étudiées en détails dans ce chapitre, d'une part, parce que les fibres à base de PAN présentent des diamètres relativement faibles (~200 nm) pour que leur structure interne soit sondée par spectroscopie de diffusion Raman, et d'autre part, les fibres de carbone à base de résine phénolique présentent des réponses similaires au coton.

L'homogénéité structurale de ces fibres de carbone tant en surface qu'en volume sera abordée en discutant les différentes textures fibreuses existantes et le rôle de la spectroscopie Raman pour l'étude de l'organisation structurale d'une fibre de carbone en section. Ceci nécessite inévitablement une préparation mécanique de la section par polissage, un processus dont l'effet est directement observable sur les spectres Raman et qui résulte en une augmentation aléatoire et imprévisible de la bande D, une bande souvent utilisée pour estimer le degré de désordre intrinsèque dans les carbones sp². Cet effet est bien connu des « Ramanistes » du carbone depuis la note d'avertissement en 1989 de la géologue Jill Pasteris [124].

Les observations réalisées sur la fibre de carbone polie à base de coton nous donnent ici l'occasion de nous attarder sur cette question et d'étudier de manière approfondie l'effet du polissage sur les carbones sp² en nous basant sur la réponse Raman dans les matériaux modèles comme le HOPG d'orientation cristallographique connue et le coke d'anthracène pyrolysé à 2000°C, un des carbones sp² les plus graphitisables ayant des cristallites de taille suffisamment

large et subissant une variation importante de la bande D après polissage. Les résultats de cette étude seront présentés dans la dernière partie de ce chapitre.

2. Caractérisation structurale des fibres de carbone à base de coton

Nous commençons cette première partie par présenter les résultats des observations par Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (METHR) ainsi que l'analyse par diffraction des rayons X réalisées sur les fibres de carbone à base de coton pré-traitées à 900 °C. Le mode opératoire correspondant à la préparation de ces échantillons est présenté dans les annexes.

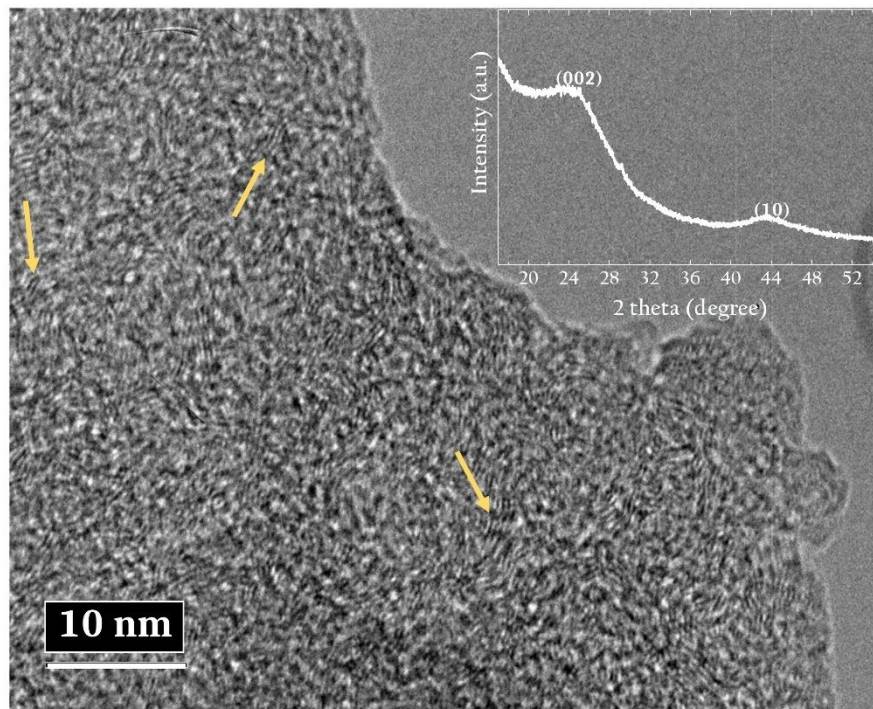


Figure 40 : Image METHR de la fibre de carbone à base de coton vierge traité à 900 °C. L'insert correspond à son diffractogramme dans la gamme d'angles 2θ allant de 17 à 55°.

La Figure 40 montre la micrographie METHR des fibres de carbone à base de coton traité à 900°C dans laquelle nous observons la présence de nano-domaines (ou USB) caractérisés par des plans de graphène orientés dans toutes les directions (voir flèches jaunes sur l'image MET). Ce résultat a été confirmé par la diffraction des rayons X, comme le montre l'insert de la Figure 40 qui correspond au diffractogramme obtenu dans la gamme d'angles 2θ allant de 17 à 55°.

Globalement, la présence des raies de diffraction très larges informe sur le caractère très désordonné de ces fibres de carbone à la fois dans le plan ab et le long de l'axe c des couches polyaromatiques constituantes. En effet, le pic apparaissant à l'angle $2\theta \sim 24^\circ$, correspond à la famille des plans réticulaires (002) caractéristique de l'empilement des feuillets de graphène. En revanche, la présence de la raie (10), généralement caractérisée par sa forme asymétrique (10, 11, 20...), indique la présence d'un empilement non-périodique, qualifié de turbostratique.

La Figure 41 présente le spectre Raman de ces fibres de carbone obtenu avec une longueur d'onde d'excitation de 514.5 nm (2.41 eV en énergie), un objectif X20, une puissance de 4 mW et un temps d'acquisition de 60 secondes.

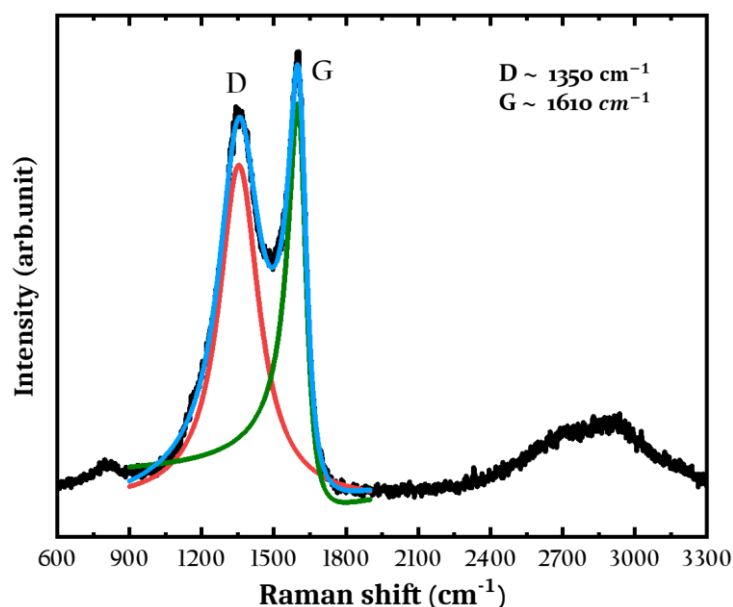


Figure 41 : En noir le spectre Raman des fibres de carbone à base de coton vierge traité à 900 °C, dans la gamme des nombres d'onde allant de 600 à 3300 cm^{-1} . Les bandes en couleurs sont les résultats de l'ajustement réalisé dans le logiciel Focus.

Afin de pouvoir comparer l'organisation structurale des carbones étudiés dans cette thèse, il est nécessaire d'ajuster leurs spectres Raman associés afin d'extraire l'ensemble des paramètres pertinents. L'ajustement le plus simple des bandes Raman pour les carbones sp^2 consiste à utiliser deux fonctions lorentziennes ou deux gaussiennes. Un ajustement lorentzien est souvent utilisé pour des matériaux présentant une structure parfaitement ordonnée, caractérisée par une durée

de vie finie des phonons, alors qu'une forme de raie gaussienne est plutôt utilisée pour les matériaux amorphes, caractérisés par une distribution aléatoire de la durée de vie des vibreurs. Cependant, pour des matériaux moins bien ordonnés, la forme d'une bande Raman peut être le résultat d'une contribution gaussienne et lorentzienne. Le modèle le plus simple qui permet l'ajustement de ces bandes est la fonction Voigt. Cette dernière est en effet une convolution de la fonction Gaussienne et la fonction Lorentzienne qui permet de mieux ajuster la bande D [50]. Dans des matériaux nanocristallins, il est également possible d'utiliser d'autres fonctions prenant en considération l'asymétrie que peut présenter une bande Raman.

La Figure 41 montre l'exemple d'ajustement de la bande D du spectre Raman par une fonction Voigt et de la bande G par la fonction Breit-Wigner-Fano (BWF). La forme du profil BWF est décrite par l'expression suivante :

$$I(\bar{\nu}) = \frac{I_0 [1 + 2(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)/Q\Gamma]^2}{1 + [2(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)/\Gamma]^2} \quad (23)$$

$I(\bar{\nu})$ est l'intensité (amplitude) en fonction du nombre d'onde $\bar{\nu}$, I_0 est l'intensité ou l'amplitude du pic considéré, $\bar{\nu}_0$ et Γ sont respectivement la position et la largeur à mi-hauteur (ou FWHM) du pic et Q représente le coefficient de couplage BWF. Lorsque ce dernier $Q \rightarrow 0$, le profil BWF tend vers une forme Lorentzienne.

La fonction BWF est aujourd'hui l'alternative la plus largement utilisée à la fonction gaussienne ou lorentzienne, dans la mesure où elle peut contribuer à l'ajustement et la comparaison des spectres Raman des carbones sp^2 depuis le graphite ou graphène jusqu'au carbone amorphe [125]. Pour ces fibres de carbone à base de coton traité à 900 °C, l'ajustement donne un rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G} = 0,83$. En se basant sur les travaux réalisés par Ferrari *et al.* [118], la taille des cristallites L_a peut être estimée à 1.2 nm en utilisant la relation $\frac{I_D}{I_G} = C'(\lambda) \cdot L_a^2$, où $C'(514 \text{ nm}) \approx 0.0055$. Les bandes 2D, 2D' et D+D' discutées sur la Figure 29 du chapitre 2 apparaissent très larges et forment un seul massif. Ceci confirme le caractère désordonné observé par MET et en DRX.

Avant de présenter les résultats des modifications structurales apportées par l'irradiation laser CO_2 , il nous a semblé important de commencer par étudier, dans un premier temps, l'évolution structurale des fibres de carbone à base de coton dans un four standard où la température est censée être homogène et surtout connue. L'évolution structurale de ce carbone non-graphitisable sera comparée à celles du coke d'anthracène, un carbone graphitisable, ayant subi des traitements thermiques identiques.

3. Evolution structurale des fibres de carbone à base de coton et du coke d'anthracène en fonction de la température de recuit

La microstructure du carbone graphitisable et du carbone non-graphitisable a été caractérisée par microscopie électronique en transmission. La Figure 42 montre les images obtenues pour les températures de 900, 1600 et 2000 °C.

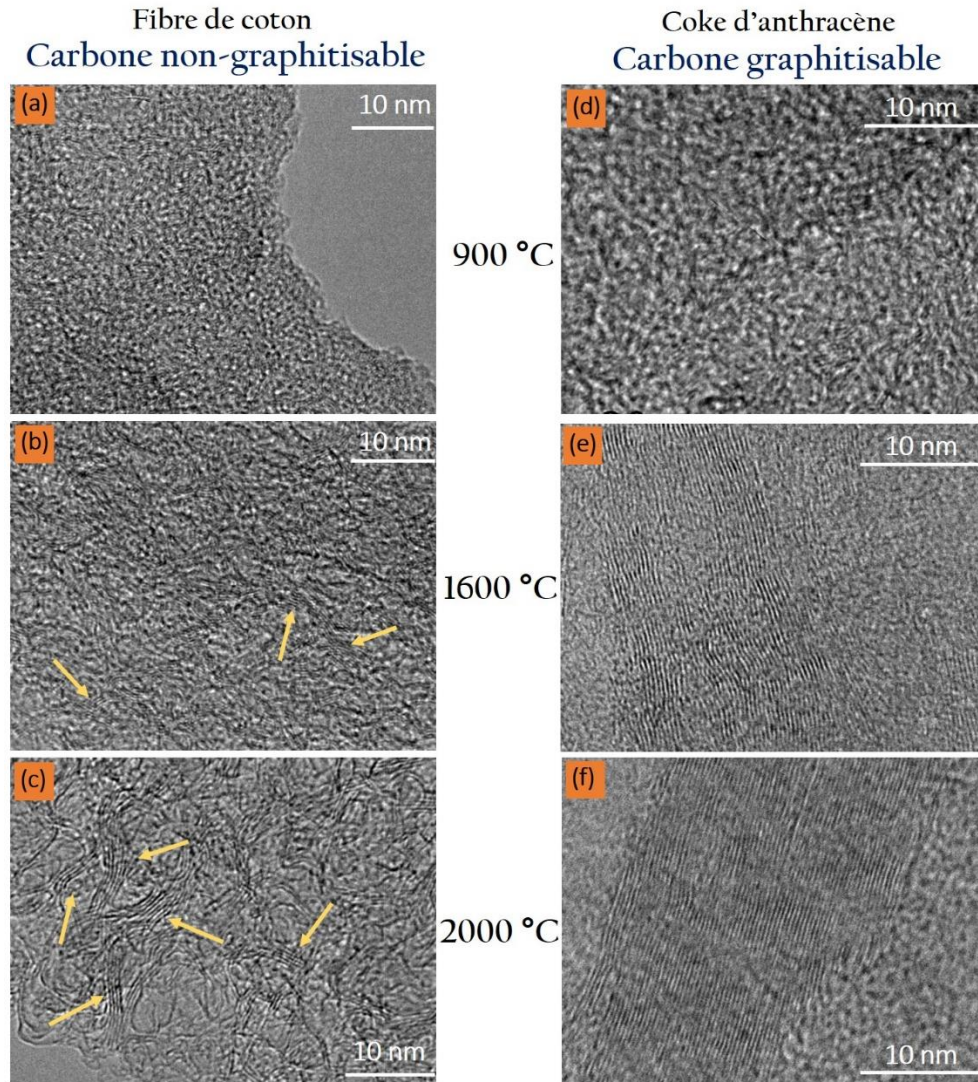


Figure 42 : (a-c) Images METHR des fibres de carbone à base de coton et (d-f) du coke d'anthracène en fonction de la température de recuit. Les flèches jaunes désignent les plans de graphène empilés, orientés dans toutes les directions.

Sur les images en Microscopie Electronique en transmission à Haute Résolution (METHR), les deux types de carbone, pré-traités à 900 °C (Figure 42 (a) et (d)), présentent une nanostructure globalement similaire. Cela est en accord avec le model de Rosalind E. Franklin discuté dans la section 4.3 du chapitre 1, qui décrit une structure identique des carbonnes graphitisables et non graphitisables ayant subi un traitement thermique < 1000°C. Des plans de graphène ou des USB très petits (~1 nm en taille) et orientés dans toutes les directions sont donc observés pour les deux types de carbone. L'augmentation de la température de traitement semble avoir un effet complètement différent sur les deux types de carbone. Pour un traitement thermique à 1600°C,

les images METHR du carbone à base de coton (Figure 42 (b)) montre une faible augmentation de la taille des nanodomains graphitiques (~ 2 nm), composés globalement de 2-3 empilements de couches de graphène. En revanche, le recuit du coke d'anthracène à la même température (Figure 42 (e)), permet d'obtenir des nanodomains graphitiques plus larges (~ 10 nm) caractérisés par des empilements de couches planes (5-6 couches). Lorsque les fibres de carbone sont portées à 2000°C (Figure 42 (c)), la nanostructure semble évoluer de manière à augmenter le nombre de couches de graphène empilées (4-5) et turbostratiques, tout en restant de petites tailles en moyenne. En effet, une évolution structurale nettement plus marquée est obtenue pour le coke d'anthracène porté à la même température (Figure 42 (f)). Les plans de graphène semblent être importants à la fois en termes d'empilement mais aussi en taille.

Les Figure 43 (a-b) montrent l'évolution des spectres Raman des fibres de carbone à base de coton et du coke d'anthracène préalablement traités dans un four à des températures allant de 1400°C à 2000°C sous atmosphère argon. Nous rappelons que ces spectres ont été collectés avec un objectif X20, un temps d'acquisition de 60 secondes et une puissance de 4 mW.

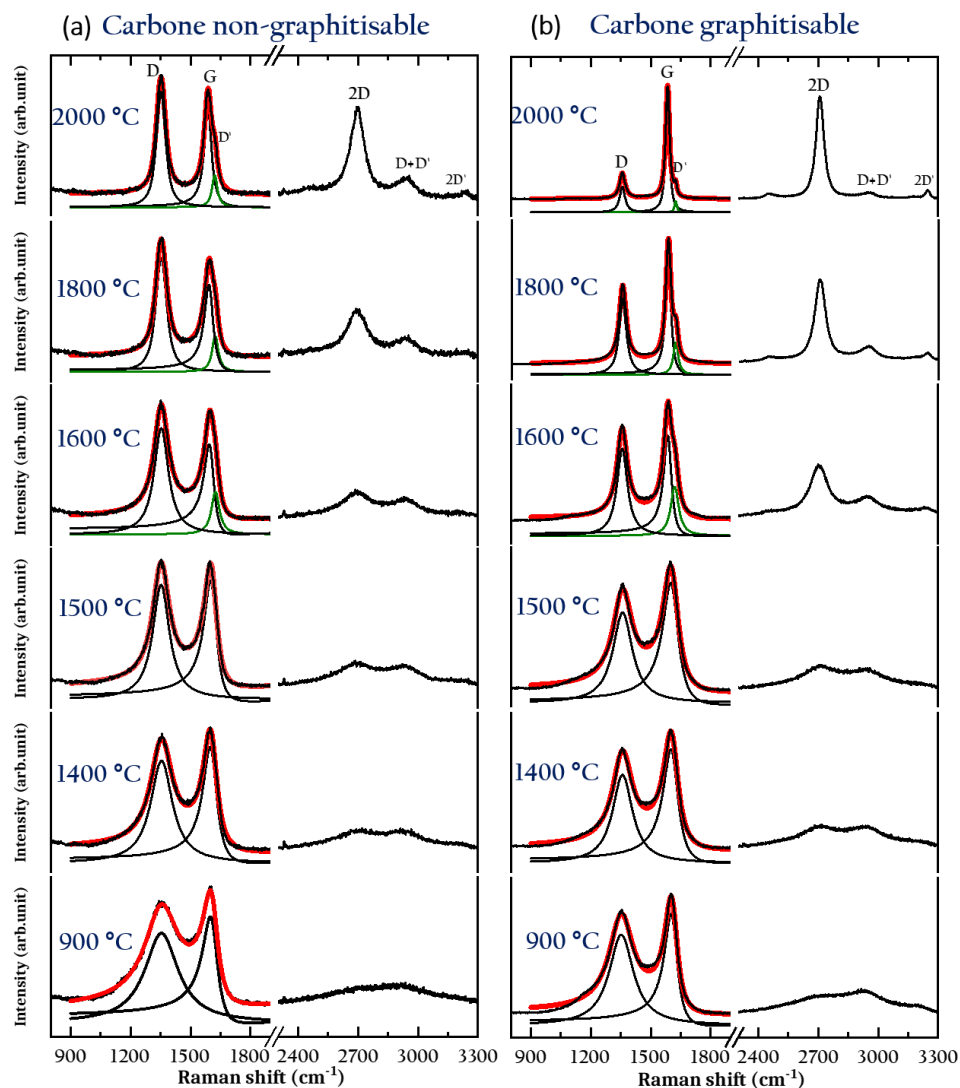


Figure 43 : Evolution des spectres Raman : (a) des fibres de carbone à base de coton et (b) du coke d'anthracène en fonction de la température de traitement thermique.

Globalement, nous observons sur les Figure 43 (a-b) une diminution de la largeur des différentes bandes présentes quand la température de recuit augmente, indiquant ainsi une amélioration du degré d'ordre structural. L'étape d'amélioration de l'organisation structurale semble présenter une variation significative à partir de 1500°C. Le procédé de recuit donne naissance à une bande 2D de plus en plus importante, due à l'augmentation du domaine cohérent et par conséquent du nombre de cycle polyaromatiques. Cette évolution semble être plus prononcée pour le carbone graphitisable que pour le carbone non-graphitisable, en accord avec les observations en METHR. En ce qui concerne la bande D, le comportement est complètement

différent comme en témoignent les spectres obtenus après un traitement thermique à 2000 °C. Pour les fibres de carbone à base de coton, l'augmentation de la température permet de garder une bande D très importante, contrairement au coke d'anthracène qui présente une bande très faible à l'issue du procédé de recuit. Ceci est dû également à l'augmentation significative du domaine cohérent pour le coke d'anthracène, induisant de moins en moins de densité des bordures, ou de moins en moins des régions actives, par rapport à la taille du spot laser. Or, les carbones non-graphitisables comme les fibres de carbone à base de coton, développent une structuration courte maintenant une densité de bordures de feuillets relativement importante d'où une bande D plus importante à 2000 °C.

La déconvolution des spectres Raman, par les procédures d'ajustement au logiciel Focus [126], nous a permis d'extraire les paramètres pertinents permettant de suivre l'évolution structurale des deux types de carbone en fonction de la température de recuit. Les Figure 44 (a-d) montrent la variation des paramètres FWHM (D, G), le rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$ ainsi que la position $\bar{\nu}_0$ de la bande G, $\bar{\nu}_0(G)$, en fonction de la température du recuit. Les Figure 44 (a-b) illustrent quantitativement la diminution observée sur les largeurs des bandes Raman de la Figure 43. En effet, la largeur à mi-hauteur de la bande D des deux carbones présente une tendance décroissante avec l'augmentation de la température de recuit en raison de l'augmentation de la durée de vie des phonons. Cependant, la largeur à mi-hauteur de la bande G montre une variation très faible entre 900°C et 1500°C, avec une tendance croissante pour le carbone graphitisable. Cette croissance est la signature du début de séparation entre la bande G et la bande D'. En général, les fibres de carbone à base de coton présentent des largeurs à mi-hauteur des bandes Raman supérieures à celles du coke d'anthracène. Ceci est attribuée à la non-graphitisabilité du précurseur de départ (le coton).

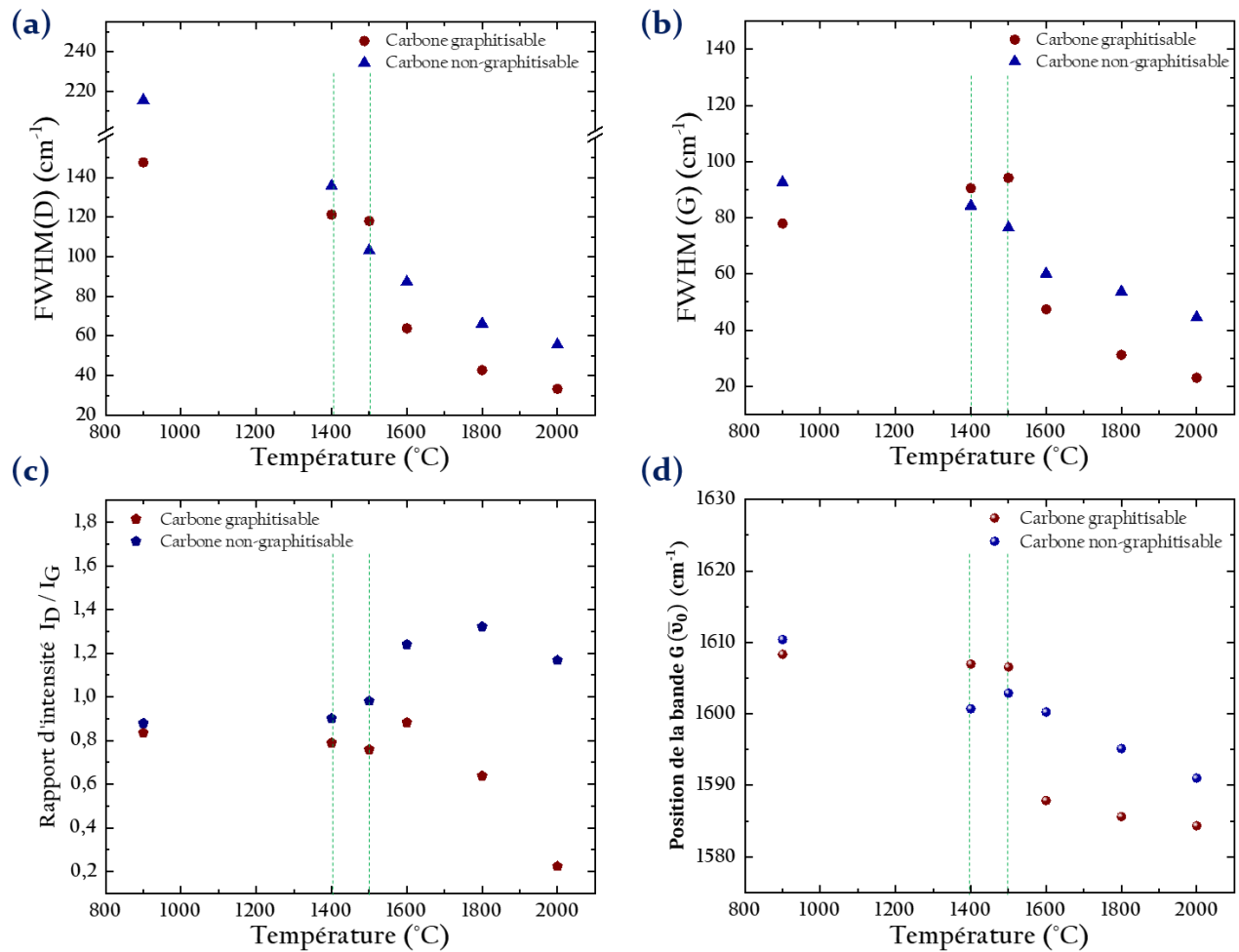


Figure 44 : Résultats de la déconvolution des spectres Raman du carbone graphitisable et non-graphitisable en fonction de la température de recuit : (a-b) La largeur à mi-hauteur de la bande D et G, (c) le rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$, et (d) la position de la bande G $\bar{\nu}_0(G)$.

Concernant le rapport des intensités $\frac{I_D}{I_G}$, connu pour être un indicateur de la densité des défauts, la Figure 44 (c) montre des évolutions fondamentalement opposées avec la température pour les deux types de carbone. En effet, à partir de la température de 1500°C, il apparaît une tendance croissante pour le rapport d'intensité associé au carbone à base de coton alors que la tendance est plutôt décroissante pour le coke d'anthracène. Ces comportements peuvent être expliqués comme suit :

- Pour le coke d'anthracène, lorsque la température de recuit augmente, les domaines cohérents deviennent de plus en plus larges. Or, pour un diamètre du laser d'excitation

fixe $\sim 1 \mu\text{m}$, la section efficace de la bande D (mode de respiration du cycle activée par le défaut) est supposée être proportionnelle à la quantité de bordures de feuillets présentant un arrangement atomique de type « armchair ». Autrement dit, à la quantité des régions actives ayant une distance de $\sim 3 \text{ nm}$ de ces bordures. Ainsi, lorsque les domaines cohérents deviennent larges, malgré l'augmentation de la densité des cycles aromatiques, le rapport entre les régions actives et le diamètre du laser devient de plus en plus faible. C'est pour cela que la bande D diminue à mesure que le traitement thermique des carbones graphitisables augmentent.

- Pour les fibres de carbone à base de coton, les domaines cohérents augmentent très faiblement. Dans la gamme de températures allant de 900°C à 1800°C , cette augmentation semble ne pas dépasser $\sim 3 \text{ nm}$ qui représente à la taille moyenne des régions actives à proximité des bordures. La bande D devient gouvernée par le processus le moins dominant dans l'activation de la bande D (mode de respiration des cycles), basé sur l'augmentation de la densité des cycles aromatiques. C'est la raison pour laquelle la bande D a tendance à croître avec le traitement thermique des carbones non-graphitisables. Pour la température de traitement de 2000°C , $\frac{I_D}{I_G}$ semble légèrement diminuer ce qui va dans le sens d'une légère augmentation du domaine cohérent dépassant en moyenne les 3 nm .

Un autre point aussi intéressant à discuter est la position $\bar{\nu}_0$ de la bande G, $\bar{\nu}_0(\text{G})$, qui peut varier avec l'amélioration de l'ordre structural comme le montre la Figure 44 (d). En effet, les deux types de carbones traités à 900°C sont très désordonnés ce qui explique la position de la bande G en nombre d'ondes d'environ $\bar{\nu}_0(\text{G}) = 1610 \text{ cm}^{-1}$. L'augmentation progressive de la température de recuit entraîne un déplacement de $\bar{\nu}_0(\text{G})$ vers des valeurs plus faibles jusqu'à 1591 cm^{-1} pour le carbone non-graphitisable et 1584 cm^{-1} pour le carbone graphitisable à 2000°C . La discussion de ce résultat peut se faire dans le cadre d'une comparaison avec le travail de McCulloch *et al.* [125] qui a porté sur la caractérisation structurale par spectroscopie Raman d'un carbone vitreux irradié par un faisceau d'ions Xenon à différentes fluences. Les résultats de l'analyse Raman des différents spectres ainsi que l'évolution de la position $\bar{\nu}_0(\text{G})$ et $\text{FWHM}(\text{G})$ en fonction de la fluence

d'irradiation sont présentés sur la Figure 45. La fonction Breit-Wigner-Fano (BWF) a été utilisée par ces auteurs pour l'ajustement de la bande G qui présente un profil asymétrique, afin d'extraire la position et la largeur à mi-hauteur comme cela a été réalisé sur nos spectres.

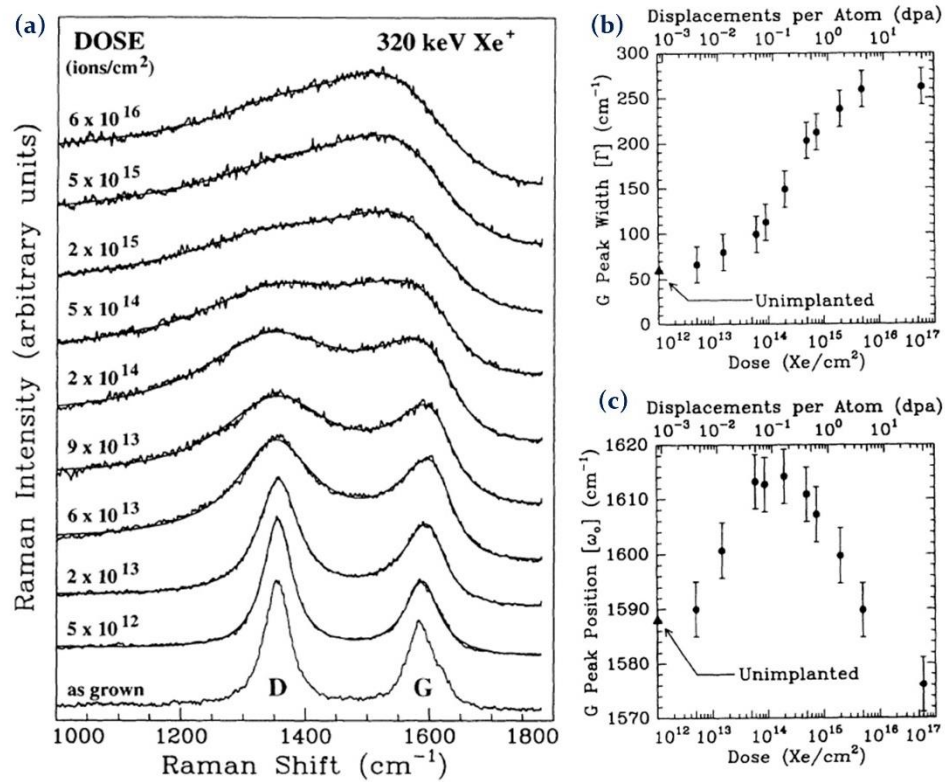


Figure 45 : (a) Spectres Raman du carbone vitreux irradié avec des ions Xenon à différentes fluences à température ambiante et (b-c) la variation de FWHM (G) et de la position $\bar{\nu}_0(G)$ en fonction de la fluence des ions Xe [125].

Contrairement à l'effet du traitement thermique appliqué aux fibres de carbone et au coke d'anthracène, l'irradiation ionique du carbone vitreux induit un élargissement des pics Raman situés initialement à ~ 1350 (pour la bande D) et ~ 1588 cm⁻¹ en raison de l'augmentation du désordre au sein du réseau carboné. Au fur et à mesure que la fluence d'irradiation ionique augmente, les bandes G et D' forment une seule bande relativement large. A une fluence d'irradiation plus élevée (10^{14} ions/cm² et plus), l'irradiation ionique conduit à une rupture significative des cycles aromatiques et par conséquent, en tant que processus concurrent à l'activation de la bande D, à la diminution de l'intensité de la bande D (caractéristique du mode de respiration des carbones sp² dans les cycles aromatiques uniquement) [101].

Concernant la position de la bande G, $\bar{\nu}_0(G)$, deux zones d'évolution ont été identifiées lors de l'irradiation ionique comme le montre la Figure 45 (c). Une première zone de tendance croissante jusqu'à atteindre une valeur maximale $\bar{\nu}_{0_{\max}}(G) \sim 1615 \text{ cm}^{-1}$ pour des fluences comprises entre 6.10^{13} et $2.10^{14} \text{ Xe/cm}^2$, suivie d'une deuxième zone de tendance décroissante.

L'évolution observée dans la première zone a été expliquée par la courbe de dispersion des phonons. En effet, l'augmentation de la fluence d'irradiation conduit à l'endommagement structural du carbone vitreux, et ainsi à la diminution de la taille moyenne des nanodomaines graphitiques ce qui permet à des vecteurs d'onde $\vec{q}$ éloignés du centre de la zone de Brillouin de contribuer à la bande G du spectre Raman. Le déplacement de la position $\bar{\nu}_0(G)$ de 1615 vers 1575 cm^{-1} dans la deuxième zone est la conséquence de l'augmentation de la fluence d'irradiation ionique conduisant à la conversion progressive des cycles aromatiques en carbone sp^2 en chaîne. Par conséquent, à ce stade de degré de désordre, la bande G devient une mesure moyenne des carbones sp^2 en cycle et en chaîne. En effet, même si la bande à 1575 cm^{-1} évolue continuellement à partir de la bande G, son origine est loin du mécanisme physique générant la bande G du graphite ou graphène.

Dans notre travail, le traitement thermique permet, contrairement à l'irradiation ionique, d'augmenter la taille moyenne des domaines cohérents, ce qui permet de sonder des phonons ayant des vecteurs d'onde $\vec{q}$ de plus en plus proche du centre de la ZB sans pour autant l'atteindre comme nous sommes en présence des fibres de carbones (carbone non-graphitisable). C'est-à-dire sur la figure 44 (d), malgré un traitement thermique à 2000°C , $\bar{\nu}_0(G)$ des fibres de carbone à base de coton diminue sans pour autant atteindre celui du coke d'anthracène traité à 2000°C situé à $\bar{\nu}_0(G) = 1584 \text{ cm}^{-1}$.

4. Homogénéité structurale des fibres de carbone à base de coton

Afin de vérifier l'homogénéité structurale de la surface des fibres de carbone à base de coton, une cartographie Raman a été réalisée sur une fibre individuelle provenant du matériau pré-traité à 900°C . Pour ce faire, les fibres de carbone ont été dispersées par ultrasons dans l'éthanol, puis à l'aide d'une pipette, une goutte de la solution contenant les fibres a été déposée sur un substrat de silicium comme le montre l'image optique de la Figure 46 (a).

La Figure 46 (b) montre la cartographie Raman de la fibre obtenue par la méthode classique directe des moindres carrés (DCLS) en prenant comme référence, le spectre de carbone prétraité à 900°C. La distribution des couleurs représente la “ressemblance” au spectre de référence dans le jeu de données spectrales. Il s’agit d’une cartographie composée de 16660 spectres, chacun enregistré avec un temps d’acquisition de 10 secondes, en utilisant un pas de 0.9 μm le long des axes x et y. La durée totale de la cartographie est de 46 heures et 30 minutes en utilisant un objectif X50 et une puissance de 4 mW.

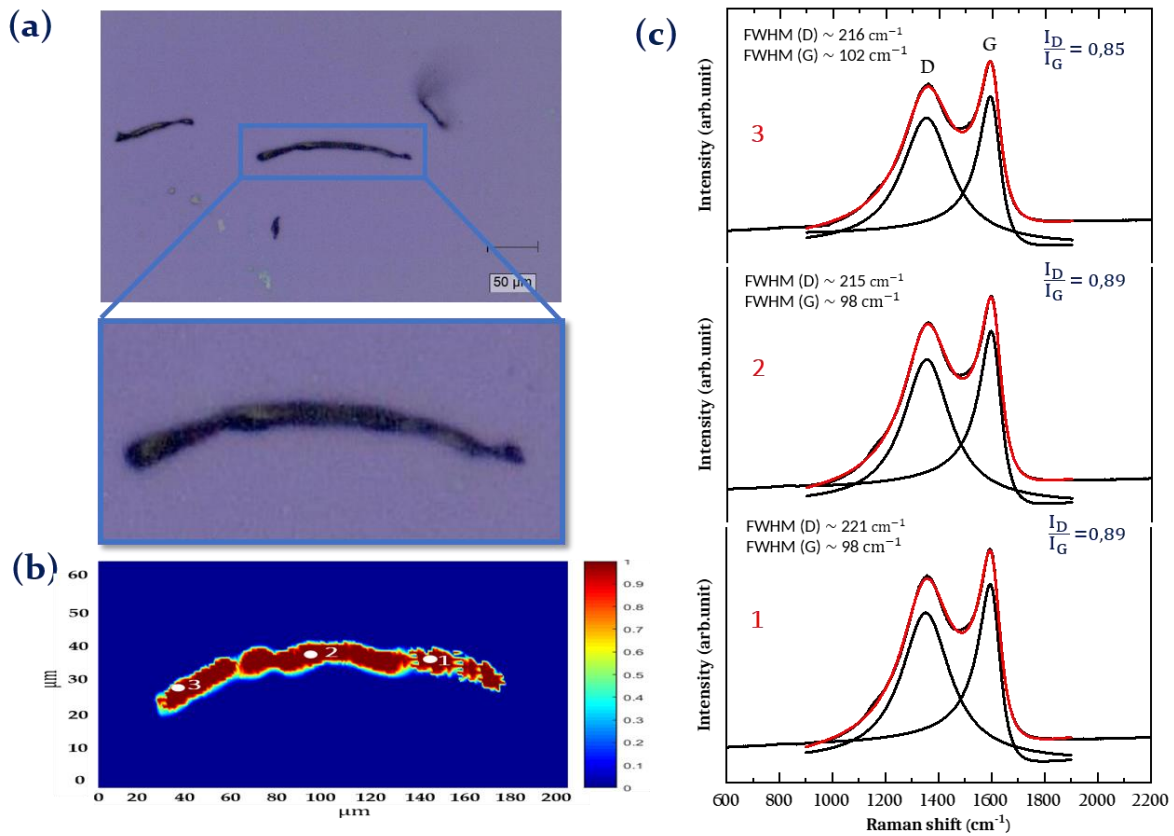


Figure 46 : (a) Image optique de fibres de carbone, (b) Cartographie Raman d’une fibre de carbone enregistrée avec une longueur d’onde 514.5 nm, (c) Spectres correspondants aux 3 points de la fibre repérés sur la figure (b).

La cartographie présente la même distribution de couleur sur l’ensemble de la fibre, ce qui montre son homogénéité structurale en surface à l’échelle micrométrique. Les spectres de la Figure 46 (c) correspondent aux points 1, 2 et 3 de la fibre présentent un rapport d’intensité $\frac{I_D}{I_G}$ moyen d’environ 0,87 en accord avec la valeur précédemment rapportée dans la Figure 41. Nous

observons également dans la cartographie Raman certains points manqués qui sont dus à la morphologie de la fibre, dont la forme ressemble plus à un cylindre déformé (voir l'image MEB sur la figure 20 du chapitre 2). Malgré cette morphologie complexe de la fibre de carbone, le système de focalisation « LiveTrack » a été globalement capable de bien suivre la surface de l'échantillon.

En raison du caractère absorbant du carbone sp^2 dû à sa structure électronique (gap zéro aux points K et K'), la profondeur de pénétration de la lumière excitatrice est limitée et par conséquent seule la surface de la fibre (quelques dizaines de nanomètres) peut être sondée. Or, les propriétés physico-chimiques des fibres de carbones dépendent, entre autres, de leur organisation structurale interne. Il nous a semblé important d'étudier et mieux comprendre cette organisation structurale interne à l'échelle micrométrique. En effet, les fibres de carbone peuvent présenter différentes textures en fonction de leur origine. La Figure 47 illustre les quatre types de textures les plus répandues que l'on trouve dans la littérature.

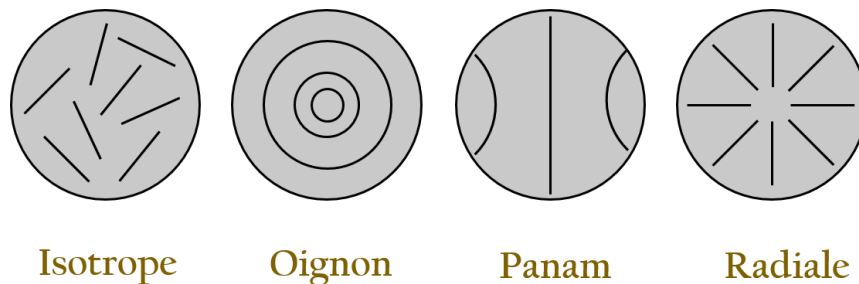


Figure 47 : Vues des coupes transversales illustrant les différentes textures des fibres de carbone les plus répandues, adaptées de [127].

Une texture radiale de la fibre est généralement attribuée à de faibles performances mécaniques car le matériau final aura un comportement fragile qui sera lié à la propagation de défauts depuis l'intérieur vers l'extérieur suivant les rayons de la fibre (exemple : les fibres issues de brai). En revanche, une texture oignon confère une meilleure résistance à la propagation des défauts et des performances mécaniques importantes comme c'est le cas des fibres de PAN [128]. Ces textures sont généralement observées par microscopie électronique à balayage (MEB) à travers la section des fibres de carbone [128]. La spectroscopie de diffusion Raman polarisée, peut

être aussi un outil puissant capable de révéler les orientations cristallines et par conséquent la texture de ces fibres. Cela consiste, dans un premier temps, à polir la fibre pour avoir une vue transversale. Malheureusement, ce processus peut générer des modifications importantes dans le spectre Raman. Nous reviendrons sur ces aspects par la suite. Nous nous sommes intéressé à l'organisation structurale interne de ces fibres avant et après le traitement thermique. Pour cela, une première fibre à base de coton pré-traitée à 900 °C et une deuxième issue du matériau traité thermiquement à 2000 °C dans un four ont été analysées par spectroscopie Raman. Pour ces mesures, la préparation des échantillons a consisté à enrober les fibres dans une résine polymère et à les polir.

Les Figure 48 (a) et 48 (b) montrent l'image optique et la cartographie Raman de la section de la fibre de coton pré-traitée à 900 °C. La distribution des couleurs de la cartographie représente le degré de ressemblance au spectre de référence dans une zone de $30 \times 20 \mu\text{m}^2$. Comme précédemment, cette distribution a été également obtenue par la méthode DCLS.

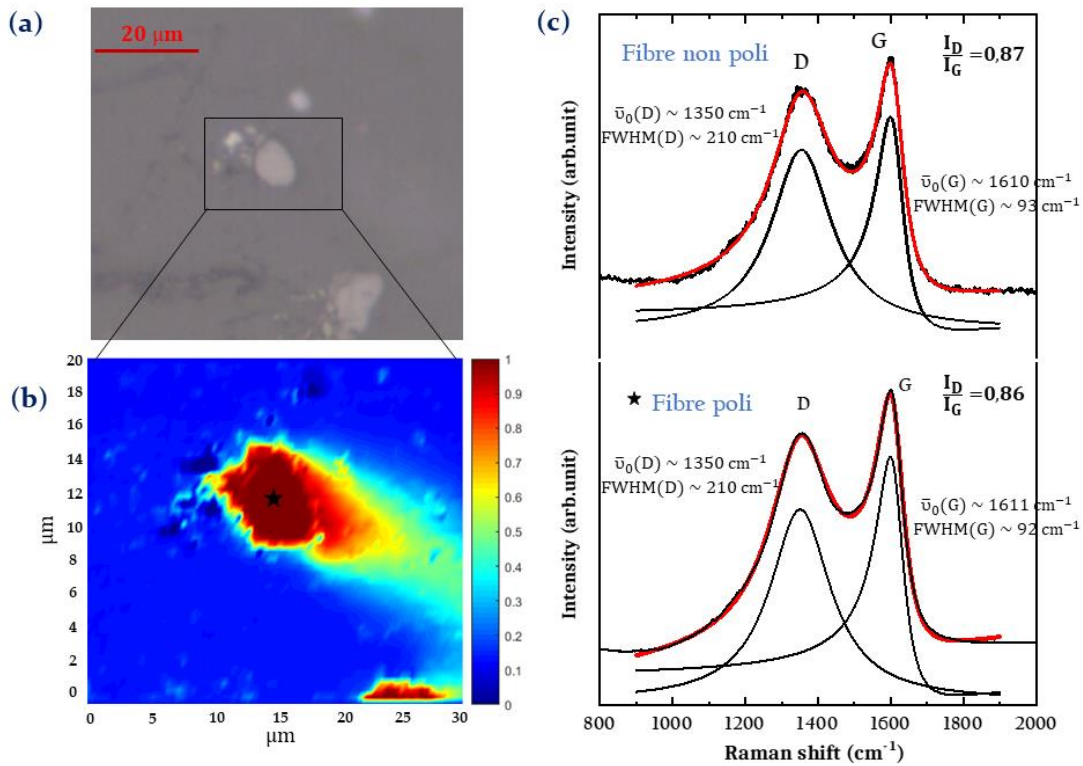


Figure 48 : (a) Image optique et (b) cartographie Raman d'une fibre de coton pré-traitée à 900 °C. (c) Spectre Raman de la fibre avant et après polissage (le spectre de la fibre poli est issu de la cartographie Raman).

Au centre de la cartographie, la couleur rouge foncée est distribuée de manière homogène sur toute la section quasi-circulaire de la fibre de carbone dont le diamètre mesure $\sim 6 \mu\text{m}$. La traînée observée sur la droite de fibre en section est due à la réponse Raman de la fibre en profondeur dans la résine. Cette traînée aurait pu être largement limitée en diminuant le volume sondé par l'utilisation de la confocalité du spectromètre Raman. Au regard des résultats obtenus par DCLS, nous avons calculé et obtenu un rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$ similaire à ce qui a été obtenu lors de l'analyse de la fibre en surface (Figure 46).

S'agissant d'une fibre de carbone à base de coton traitée à 2000°C , la Figure 49 (b) présente la cartographie Raman obtenue sur une section transversale de la fibre de carbone qui montre la ressemblance au spectre de référence par la méthode DCLS.

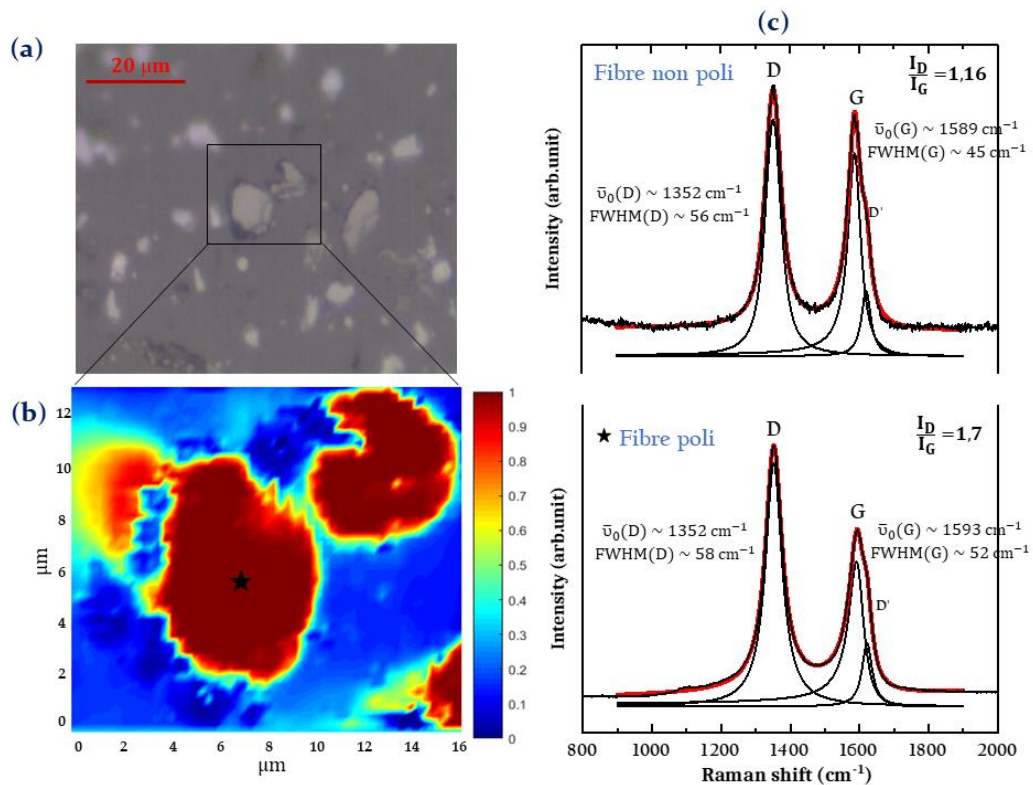


Figure 49 : (a) Image optique et (b) cartographie Raman d'une fibre de coton traitée à 2000°C . (c) Spectre Raman de la fibre avant et après polissage (le spectre de la fibre poli est issu de la cartographie Raman).

Dans la zone analysée, la cartographie Raman montre la présence en surface d'au moins une fibre de carbone ayant une section circulaire complète. En revanche, le polissage a induit, cette fois-ci, une modification dans le spectre Raman de la fibre traitée à 2000°C comparé à la fibre traitée à 900°C présentée sur la figure 48. Cette modification se traduit par l'augmentation de la bande D et par conséquent, sur le rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$ sans pour autant que la largeur des bandes Raman soit modifiée comme nous pouvons le voir sur la Figure 49 (c).

Compte tenu des informations limitées qui peuvent ressortir de cette cartographie, nous ne pouvons pas catégoriquement conclure quant à la texture de cette fibre de carbone. D'un autre côté, il n'est pas clair pourquoi l'effet du polissage sur le spectre Raman est plus marqué pour la fibre de carbone traitée à 2000 °C que pour la fibre pré-traitée à 900 °C.

Pour répondre à cette question et comprendre le comportement associé à la bande D, des analyses vibrationnelles en Raman polarisé résolues en angle ont été réalisées. Nous avons fait le choix de réaliser ce travail en nous basant aussi sur deux matériaux modèles : i) le coke d'anthracène, un des carbones les plus graphitisables, traité à la même température (2000° C) et ayant subi une préparation de surface par polissage. Il est caractérisé par des unités structurales de base suffisamment larges par rapport à la taille du laser d'excitation et subit une modification très importante suite au processus de polissage. ii) l'HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) dont les orientations cristallographiques sont bien connues.

Les problèmes liés au polissage sont bien connus dans la "communauté du carbone", depuis la note d'avertissement publiée par Jill Pasteris en 1989 [124] et plusieurs travaux [129]–[131][129], [130][125], [126] ont souligné la modification du spectre Raman (augmentation non rationnelle de l'intensité de la bande D) lorsque les carbones sp² ont préalablement subi une modification de surface par polissage. Il s'avère, de nos jours, que le processus de polissage est systématiquement évité avant de réaliser une analyse Raman. Cela donne en quelque sorte aux utilisateurs de la spectroscopie Raman, la certitude de déterminer l'organisation structurale intrinsèque de ces matériaux carbonés, ainsi que la possibilité d'utiliser les diverses corrélations, détaillées au chapitre 2 impliquant le rapport $\frac{I_D}{I_G}$.

La Figure 50 (a) montre les spectres Raman du coke d'anthracène traité à 2000 °C avant et après le processus de polissage ainsi qu'une cartographie présentant la variation du rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$.

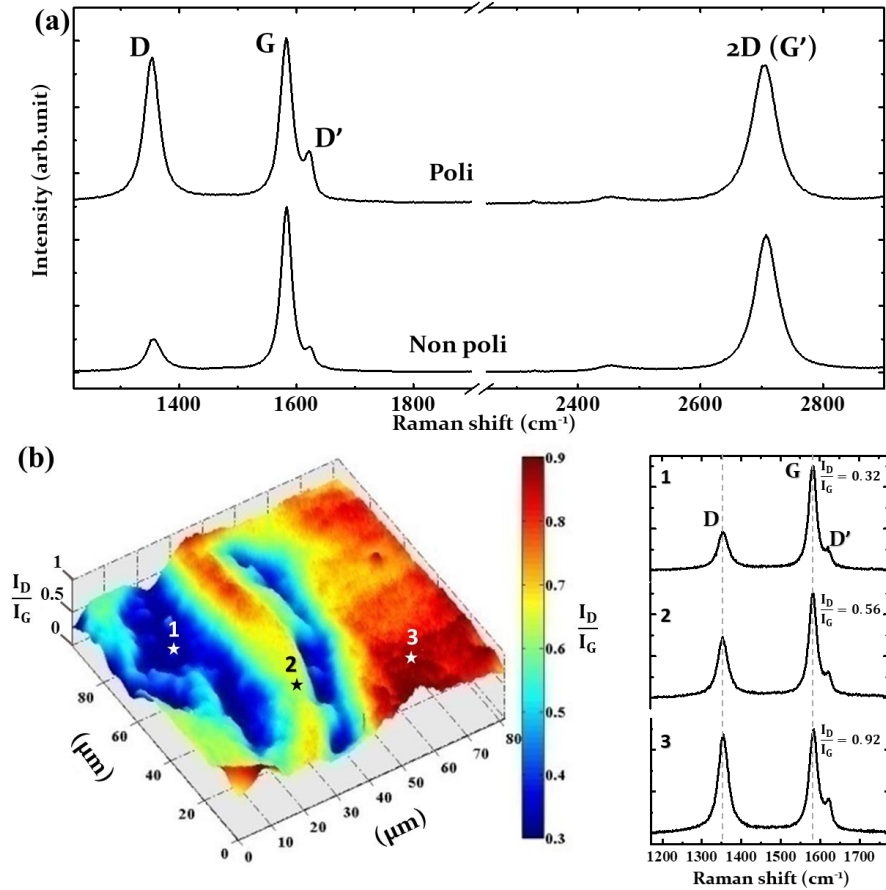


Figure 50 : (a) Spectres Raman du coke d'anthracène traité à 2000 °C avant et après le polissage et (b) cartographie Raman montrant l'hétérogénéité du rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$.

A partir d'une simple observation des spectres Raman du coke d'anthracène poli et non-poli, il apparaît clairement une augmentation considérable de l'intensité de la bande D sans que la largeur des bandes Raman soit modifiée. Cette constatation est en accord avec l'étude vibrationnelle Raman réalisée par Ammar *et al.* [129], [132] ainsi que le travail réalisé par Maslova *et al.* [130]. Nous observons également sur la cartographie Raman de la Figure 50 (b) une augmentation hétérogène du rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$ qui n'a pas été observé dans les deux cartographies réalisées sur nos fibres de carbone à base de coton.

En effet, l'augmentation de la bande D est, sans ambiguïté, la conséquence de la conservation de la quantité de mouvement satisfaite par les deux processus de diffusion, à savoir la diffusion inélastique par les phonons iTO et les défauts supplémentaires induits par le processus de polissage et qui s'ajoutent aux défauts déjà existants. Toutefois, l'idée que ce processus mécanique puisse créer des défauts ponctuels ou linéaires, similaires à ceux présentés dans le chapitre 2, semble difficile à accepter. Nous ignorons, à ce stade, quel type de défauts est à l'origine du processus donnant lieu à l'activation de la bande D, ni la raison de son augmentation spatialement inhomogène et absente dans nos fibres, ni pourquoi la largeur des bandes Raman est presque inchangée (D et G) ou que la position de la bande G, $\bar{\nu}_0(G)$ ne varie pas.

Les résultats de cette étude seront discutés dans la partie suivante et mettront en évidence le caractère hétérogène et particulier de la bande D pour les carbones sp^2 . Nous commencerons ces études par le HOPG et le coke d'anthracène traité à 2000 °C et poli. Ensuite, nous pourrions conclure sur les fibres de carbone à base de coton.

5. Etude des carbones polis par diffusion Raman polarisée résolue en angle

La configuration utilisée pour les mesures par diffusion Raman polarisée est définie par la notation de porto $\vec{k}_i(\varepsilon_i \varepsilon_d) \vec{k}_d$ où $\vec{k}_i$ et ε_i ($\vec{k}_d$ et ε_d) sont respectivement le vecteur d'onde et le vecteur de polarisation de la lumière incidente (diffusée). En effet, $\vec{k}_i$ ($\vec{k}_d$) fournit la direction de la lumière incidente (diffusée) et ε_i (ε_d) fixe l'état de polarisation $\vec{P}$ de la lumière incidente (diffusée). Compte tenu des coordonnées du laboratoire $(xyz)_{lab}$ et de la géométrie de rétrodiffusion du dispositif expérimental utilisé ici, $\vec{k}_i$ et $\vec{k}_d$ sont perpendiculaires au plan $x - y$ c.-à-d. $\vec{k}_i = -\vec{k}_d$. $\varepsilon_i = \varepsilon_d = (100)$ sont orientés le long de l'axe x . Par conséquent, tous les spectres Raman présentés dans ce travail sont collectés dans la configuration $\bar{z}(xx)z$.

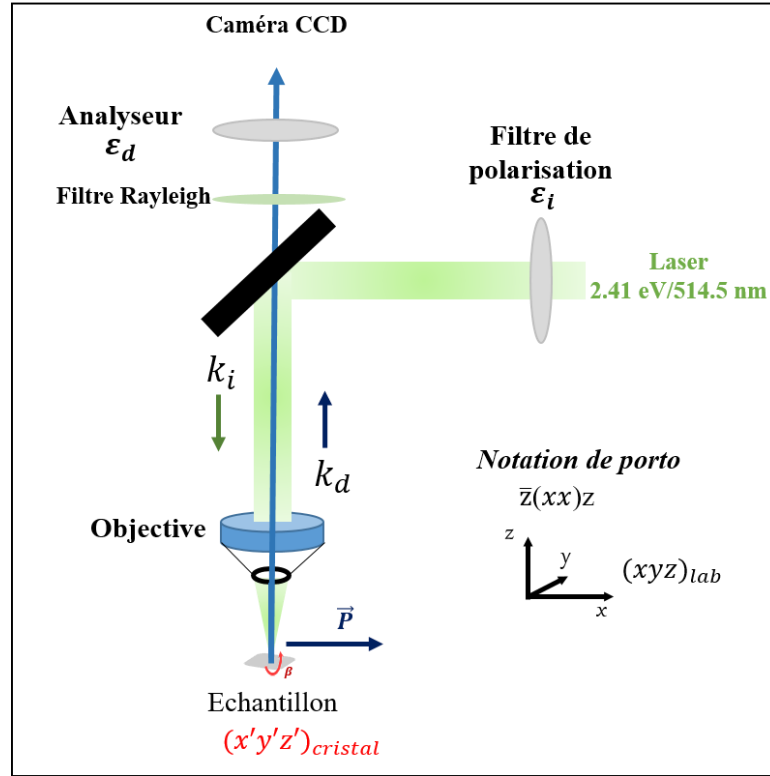


Figure 51 : Schéma de la configuration expérimentale du spectromètre utilisé dans ce travail.

Il est à noter que ces expériences ont été réalisées en faisant tourner horizontalement les échantillons à analyser avec un angle mécanique β du système rotatif motorisé (Figure 27 (b)). β peut informer également sur l'angle entre les axes cristallographiques du matériau analysé définis en coordonnées $(x'y'z')$ et les axes fixes des coordonnées du laboratoire.

Pour toutes les mesures résolues en angle réalisées dans cette étude, la valeur de départ $\beta = 0^\circ$ a été choisie de manière à ce que la graduation associée soit dans la même direction que l'état de polarisation fixe $\vec{P}$ de la lumière incidente et diffusée, c'est-à-dire le long de l'axe x des coordonnées du laboratoire. Avant de commencer l'acquisition des spectres Raman, une étape minutieuse et très critique consiste à faire coïncider l'axe de rotation vertical de la zone analysée de l'échantillon avec le centre optique de l'objectif utilisé.

5.1. Diffusion Raman polarisée : HOPG

5.1.1. Plan basal du HOPG : expériences et calcul

Les Figure 52 (a-d) présentent les résultats des mesures par diffusion Raman polarisée réalisées sur le plan basal du HOPG (une terrasse plate comme le montre l'image AFM de la Figure 52 (c)) avec un objectif x50 et un temps d'acquisition de 120 secondes. Dans cette configuration, l'axe cristallographique z' du HOPG coïncide avec l'axe z du laboratoire (i.e. $\theta = 0^\circ$) comme l'illustre le schéma de la Figure 52 (b).

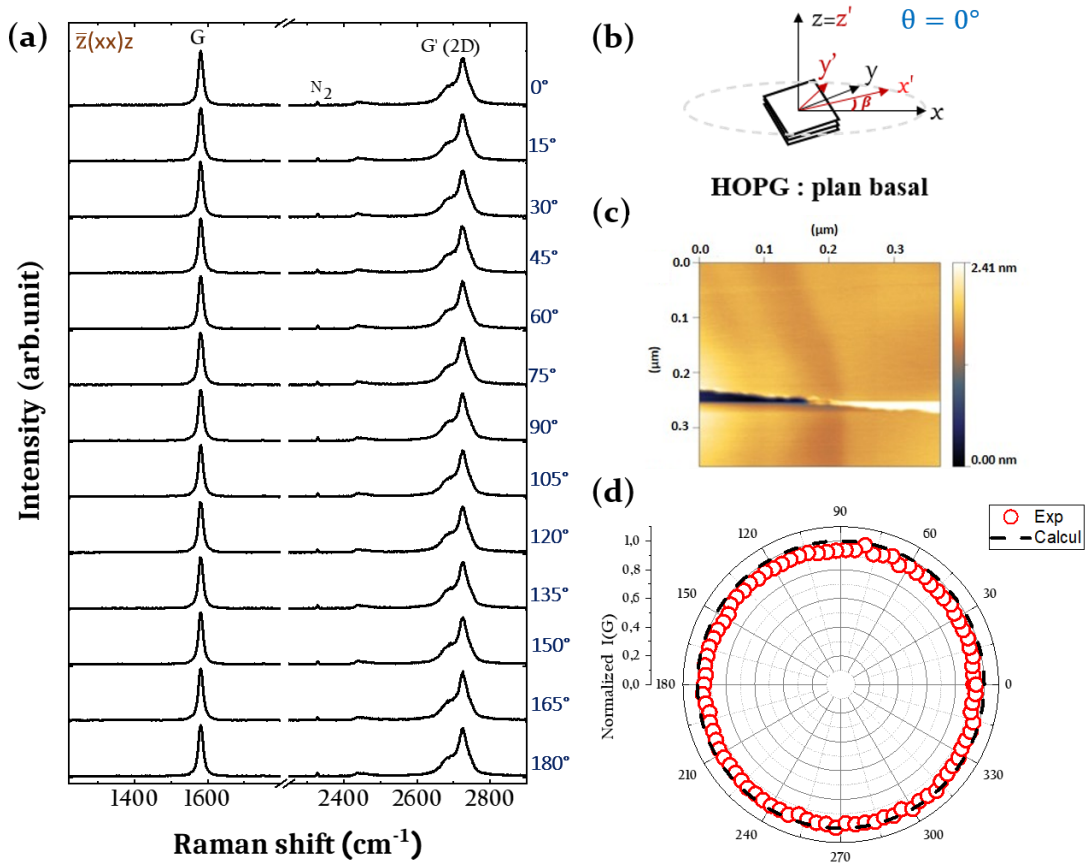


Figure 52 : (a) Spectres Raman obtenus sur le plan basal du HOPG pour différents angles de rotation β . (b) Schéma illustrant la configuration utilisée pour la rotation du HOPG. (c) Image AFM du plan basal et (d) Courbe polaire de l'intensité de la bande G $I(G)$ en fonction de l'angle de rotation β dans la configuration $\bar{z}(xx)z$: la ligne en pointillée représente les résultats théoriques.

Nous observons, dans les spectres Raman, la présence du mode G localisé à 1580 cm^{-1} et le mode 2D sous forme de doublet ($2D_1$ et $2D_2$). Ce doublet de la bande 2D est la signature de l'éclatement de la structure électronique due à l'empilement AB (arrangement de Bernal) des

plans de graphène. Nous remarquons également l'absence des bandes D et D' lorsque les spectres Raman sont enregistrés sur une terrasse plate loin des bordures de graphène similaires à celles observées sur la Figure 52 (c). L'évolution du spectre Raman lors de la rotation horizontale par l'angle β dans la gamme de nombre d'onde 1250 - 2900 cm^{-1} est présentée dans la Figure 52 (a). Ce que nous pouvons retenir de cette figure, c'est le caractère isotrope de la réponse Raman du HOPG sur le plan basal, caractérisée par des intensités similaires des bandes Raman quel que soit l'angle de rotation β . Quantitativement, la courbe polaire de la Figure 52 (d) montre une intensité expérimentale normalisée constante de la bande G indépendamment de l'angle de rotation β . Ce résultat expérimental obtenu pour le plan basal du HOPG peut être confirmé théoriquement. En effet, l'intensité d'un mode actif en Raman peut être calculé par [133] :

$$I \propto \sum_j |\varepsilon_d \cdot M_j \cdot \varepsilon_i^T|^2 \quad (24)$$

Où ε_i et ε_d sont les vecteurs unitaires de polarisation du laser incident et du signal Raman diffusé, et M_j est le tenseur 3×3 de polarisabilité pour un mode actif en Raman, établi en fonction de la symétrie du cristal et du mode de vibration. Pour la bande G, un mode de vibration doublement dégénéré de symétrie E_{2g} , le tenseur de polarisabilité est défini dans le système des coordonnées ($x'y'z'$) du HOPG par :

$$E_{2g}(1) = M_1 = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} ; \quad E_{2g}(2) = M_2 = \begin{pmatrix} 0 & c & 0 \\ c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (25)$$

Lors d'une rotation horizontale du plan basal du HOPG autour de l'axe z du laboratoire avec l'angle β , ses coordonnées ($x'y'z'$) tournent par rapport aux coordonnées du laboratoire (xyz). Par conséquent, les tenseurs Raman doivent être convertis dans le repère du laboratoire (xyz) en utilisant la matrice de rotation $R(\beta)$ autour de l'axe z. Les nouveaux tenseurs Raman deviennent alors :

$$M_j' = R(\beta) \cdot M_j \cdot R(\beta)^T \quad (j=1,2) \quad (26)$$

Avec :

$$R(\beta) = \begin{pmatrix} \cos\beta & -\sin\beta & 0 \\ \sin\beta & \cos\beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (27)$$

Par conséquent, l'intensité de la bande G en fonction de l'angle de rotation β devient :

$$I_G(\beta) \propto |\varepsilon_d \cdot R(\beta) \cdot M_1 \cdot R(\beta)^T \cdot \varepsilon_i^T + \varepsilon_d \cdot R(\beta) \cdot M_2 \cdot R(\beta)^T \cdot \varepsilon_i^T|^2 \quad (28)$$

Dans le cas du HOPG sur le plan basal (avec un angle d'inclinaison de $\theta = 0^\circ$), l'équation (6) donne $I_G(\beta) \propto c^2$. Ce résultat montre que l'intensité calculée de la bande G sur le plan basal du HOPG est une constante indépendante de l'angle de rotation β , ce qui est en bon accord avec la mesure expérimentale présentée dans la Figure 52 (d).

5.1.2. HOPG verticalement aligné : expériences et calcul

Nous analyserons maintenant la réponse Raman d'un HOPG verticalement alignés. Tout d'abord, dans cette configuration, l'HOPG verticalement aligné a été obtenu en tournant le plan basal avec un angle d'inclinaison $\theta = \pm 90^\circ$ autour de l'axe x' (voir Figure 53 (b)).

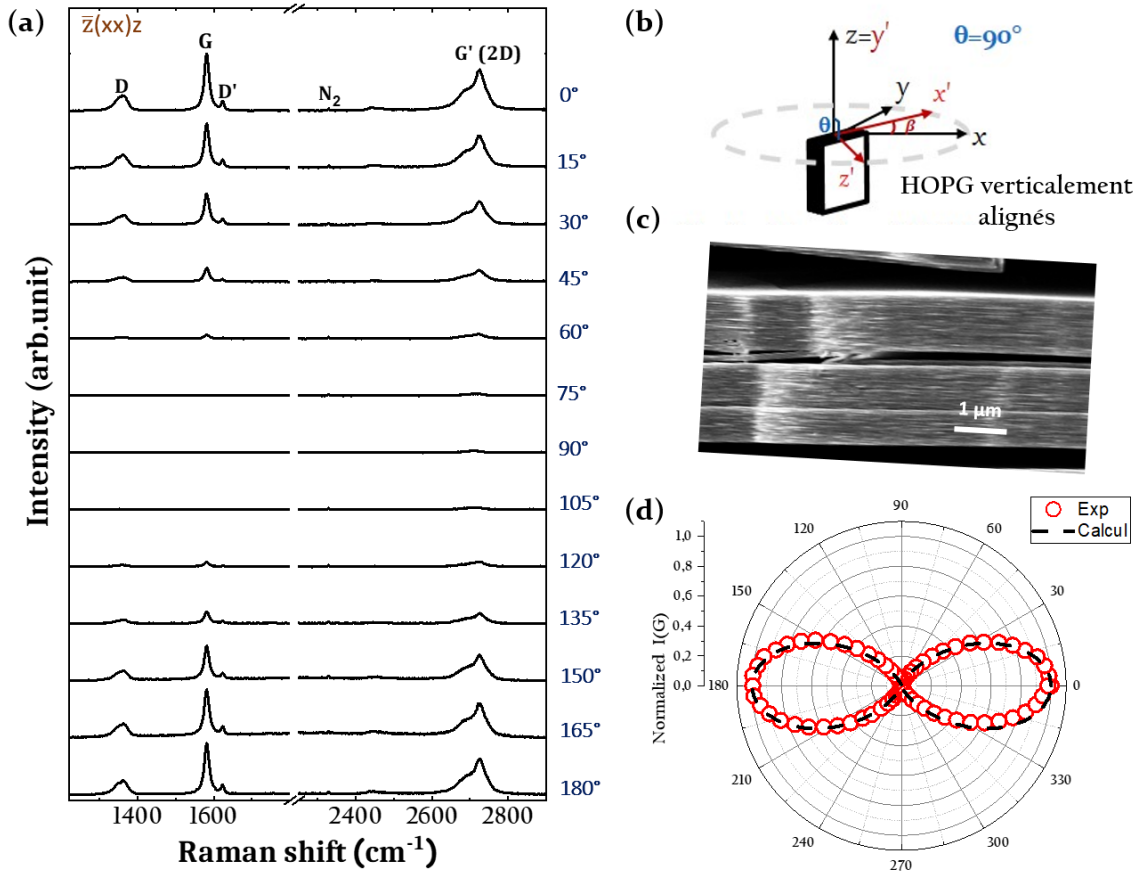


Figure 53 : (a) Spectres Raman d'un HOPG verticalement aligné pour différents angles de rotation β . (b) Schéma illustrant la configuration utilisée pour la rotation du HOPG verticalement aligné. (c) Image MEB de l'HOPG verticalement aligné et (d) Courbe polaire de l'intensité de la bande G en fonction de l'angle de rotation β dans la configuration $\bar{z}(xx)z$: la ligne en pointillés représente les résultats théoriques.

La Figure 53 (c) est une image obtenue par microscopie électronique à balayage sur un HOPG verticalement aligné sur lequel les mesures en Raman polarisé ont été réalisées. Les spectres correspondants sont présentés dans la Figure 53 (a). Dans cette nouvelle orientation cristallographique, les spectres Raman présentent aussi les bandes D et D' qui sont activées ici par toutes les bordures des couches de graphène alignées verticalement et sondées par le spot laser. Ces bordures sont considérées ici, comme des défauts satisfaisant la conservation de la quantité de mouvement. Nous remarquons également que la bande D se présente sous forme de doublet (D_1 et D_2), ce qui s'explique par la même raison mentionnée précédemment pour la bande 2D et son éclatement causé par le changement de la structure électronique. En effet, la bande D' est supposée présenter des caractéristiques similaires, mais la largeur de la bande, son mécanisme d'activation (double résonance intra-bandes) et la résolution spectrale du spectromètre rendent le doublet (D_1' et D_2') difficile à observer. Il convient de noter que la $FWHM(G) \sim 14 \text{ cm}^{-1}$ dans le plan basal est généralement plus faible par rapport à celle du HOPG aligné verticalement, $FWHM(G) \sim 16 \text{ cm}^{-1}$, en raison de la diminution de la durée de vie des phonons par un matériau semi-infini.

L'information principale qui doit être retenue de la Figure 53 (a) est le caractère anisotrope de la réponse Raman de l'HOPG verticalement aligné qui dépend fortement de l'angle de rotation horizontal β dans la configuration $\bar{z}(xx)z$. En effet, le spectre, caractérisé par les intensités des bandes Raman les plus élevées, est collecté lorsque les plans de graphène qui composent l'HOPG sont alignées verticalement le long de l'axe x , c'est-à-dire dans la direction de l'état de polarisation de la lumière excitatrice incidente ($\beta = 0^\circ$), puis les intensités des bandes diminuent à mesure que l'angle de rotation β augmente jusqu'à s'annuler lorsque les plans de graphène deviennent perpendiculaires à l'état de polarisation du laser ($\beta = 90^\circ$). La Figure 53 (d) montre quantitativement, par la courbe polaire, la variation de l'intensité de la bande G de l'HOPG verticalement aligné en fonction de l'angle de rotation β .

En plus des bandes Raman observées dans la Figure 53 (a), il existe un autre mode de vibration, initialement actif en infrarouge, mais qui devient actif en Raman en raison de la rupture de symétrie par translation due à la présence de défauts. Les analyses par diffusion Raman polarisée réalisées sur l'HOPG verticalement aligné, dans la gamme de nombre d'onde 600-2400

cm^{-1} , ont permis de détecter la présence d'un pic très faible en intensité, observé entre 860 et 870 cm^{-1} , comme l'illustrent les Figure 54 (a-b).

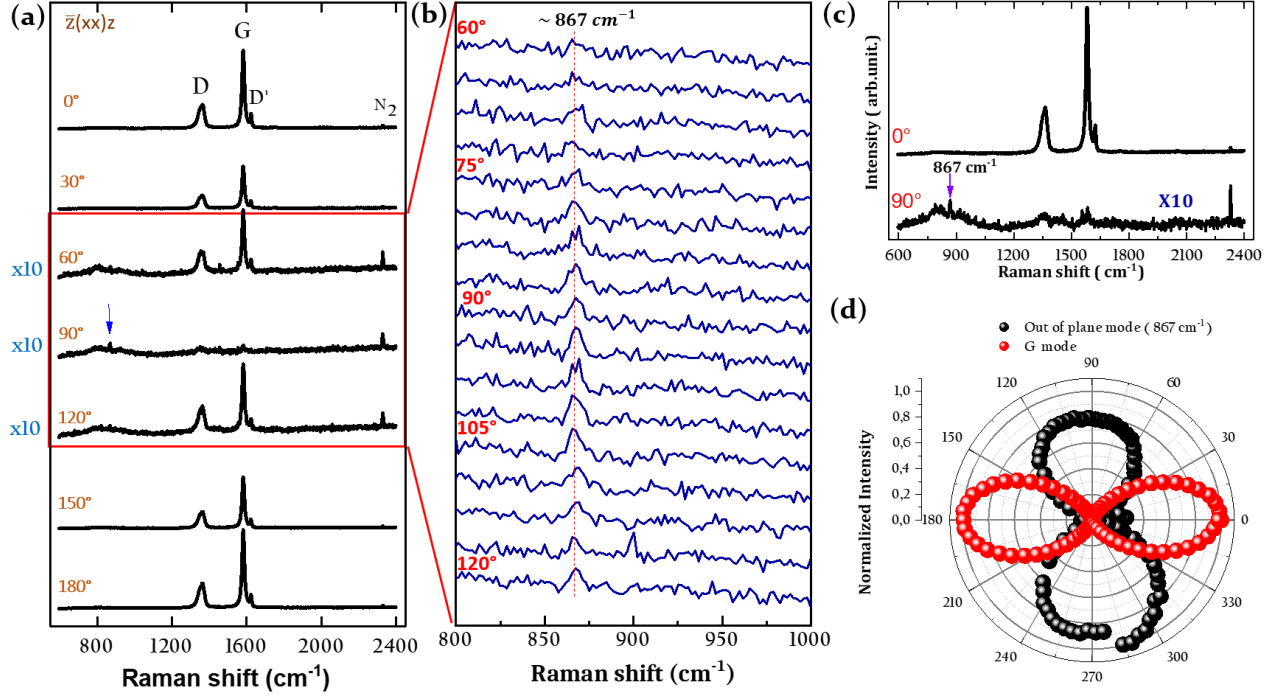


Figure 54 : (a) Spectres Raman de l'HOPG verticalement aligné pour différents angles de rotation β , (b) Zoom sur les spectres Raman entre 60 et 120 °, (c) Comparaison du spectre Raman à 0 et 90 °, (d) Courbe polaire de l'intensité de la bande G et du mode hors plan en fonction de l'angle de rotation β dans la configuration $\bar{z}(xx)z$.

Dans le travail réalisé par Kawashima *et al.* [134] sur un HOPG et un graphite pyrolytique, il a été rapporté que la présence de ce mode est plutôt inattendu par la théorie des groupes. Ce mode, qui peut être attribué à la symétrie A_{2u} , correspond à la vibration des atomes de carbone hors-plan, et provient de la diffusion des phonons situés au centre de la ZB. Cela explique la raison pour laquelle la courbe polaire correspondant à ce mode est perpendiculaire à celle de la bande G qui est un mode de vibration des atomes dans le plan. Il est à rappeler que cette courbe polaire correspond à l'intensité normalisée par rapport au maximum du mode 867 cm^{-1} lorsque l'angle de rotation β varie entre 0 et 360 °. De plus, la présence de ce mode et sa variation en fonction de β est aussi une preuve que la zone analysée correspond bien à des bordures du HOPG verticalement aligné.

L'intensité du mode G pour l'HOPG verticalement aligné peut également être calculée à l'aide de nouveaux tenseurs Raman adaptés, car ceux décrits pour le cas du plan basal ne peuvent pas être utilisés tels quels. Par conséquent, l'introduction de la matrice $S(\theta)$ est nécessaire pour obtenir les nouveaux tenseurs correspondant à l'HOPG verticalement aligné, où $S(\theta)$ est la matrice de rotation autour de l'axe x' :

$$S(\theta) = (\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (29)$$

Pour $\theta = 90^\circ$, les tenseurs Raman peuvent être recalculés par : $M_j' = S(\theta) \cdot M_j \cdot S(\theta)^T$.

$$\text{D'où :} \quad E_{2g}(1) = M_1' = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad ; \quad E_{2g}(2) = M_2' = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{pmatrix} \quad (30)$$

De la même manière que pour le plan basal, la rotation de l'HOPG verticalement aligné autour de l'axe z avec l'angle β , nécessite la conversion des nouveaux tenseurs M_1' et M_2' dans le repère du laboratoire (xyz) en utilisant la même matrice de rotation $R(\beta)$ autour de l'axe z . La variation de l'intensité Raman de la bande G avec l'angle de rotation β devient :

$$I_G(\beta) \propto \left| \varepsilon_d \cdot R(\beta) \cdot M_1' \cdot R(\beta)^T \cdot \varepsilon_i^T + \varepsilon_d \cdot R(\beta) \cdot M_2' \cdot R(\beta)^T \cdot \varepsilon_i^T \right|^2 \quad (31)$$

Nous obtenons : $I_G(\beta) \propto c^2 \cos^4(\beta)$ pour un angle d'inclinaison $\theta = 90^\circ$.

Nos données expérimentales Raman peuvent ensuite être ajustées par l'intensité calculée normalisée de la bande G. La Figure 53 (d) montre le bon accord entre l'intensité calculée et les valeurs expérimentales obtenues sur l'HOPG verticalement aligné.

Il est important de mentionner que si le HOPG a été tourné à partir de son plan basal autour de l'axe y' , les plans de graphène verticalement alignés qui composent l'HOPG seront alors perpendiculaires à l'état de polarisation fixe du laser lorsque $\beta=0$. L'intensité la plus élevée du mode G dans le profil montré dans la Figure 53 (d) sera alors décalée de $\pi/2$. Par conséquent, la valeur de l'angle β correspondant à l'intensité la plus élevée du mode G ($I_{G_{\max}}$) devient une indication de la direction d'alignement des couches de graphène inclinées. Notons que la valeur

de $\frac{I_{G_{\min}}}{I_{G_{\max}}} = 0$ pour un HOPG verticalement aligné reste constante quel que soit l'axe autour duquel le plan basal de l'HOPG est incliné.

D'un point de vue expérimental, seules les trois géométries extrêmes du HOPG (sur son plan basal $\theta = 0^\circ$ et incliné avec un angle $\theta = \pm 90^\circ$) décrites précédemment, permettent de déterminer avec précision $I_G(\beta)$. Or, théoriquement, $I_G(\beta)$ peut être calculée pour n'importe quel angle d'inclinaison θ en utilisant la matrice de rotation $S(\theta)$ autour de l'axe x' suivi de la matrice de rotation $R(\beta)$ autour de l'axe z . L'intensité théorique de la bande G s'écrit alors en fonction de l'angle d'inclinaison θ et de l'angle de rotation β :

$$I_G(\beta, \theta) \propto c^2 (\cos^2(\theta) \sin^2(\beta) + \cos^2(\beta))^2 \quad (32)$$

La courbe polaire de la Figure 55 (a) présente l'évolution de l'intensité $I_G(\beta)$ pour différents angles d'inclinaison θ compris entre 0 et 90° . Dans cet intervalle, quand l'angle d'inclinaison θ augmente, $I_G(\beta)$ s'éloigne progressivement de ses valeurs constantes caractérisées par la forme circulaire des courbes polaires.

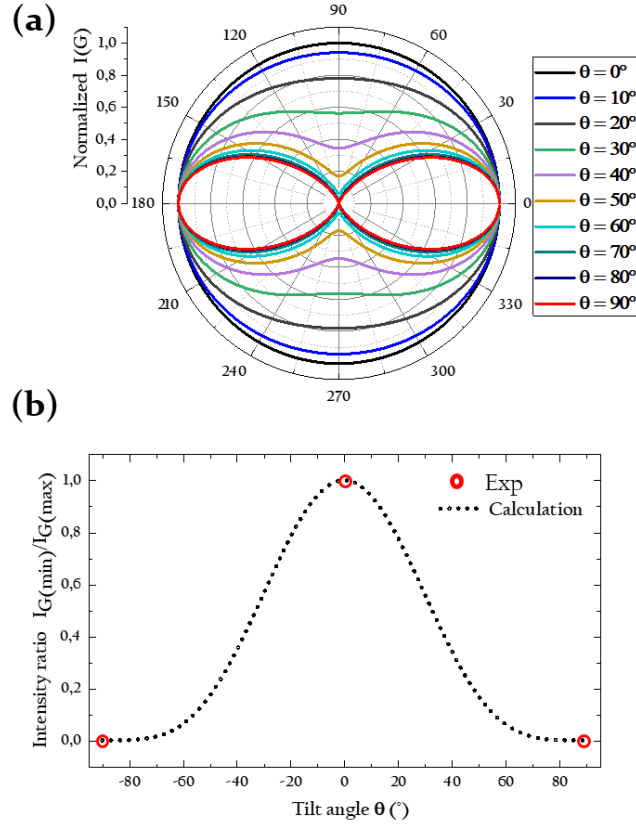


Figure 55 : (a) Courbe polaire de l'intensité calculée de la bande G du HOPG pour différents angles d'inclinaison θ en fonction de l'angle de rotation horizontale β . (b) Evolution du paramètre d'anisotropie $I_{G(\min)}/I_{G(\max)}$ en fonction de l'angle d'inclinaison θ .

Quantitativement, la Figure 55 (b) montre la variation du paramètre d'anisotropie $\frac{I_{G(\min)}}{I_{G(\max)}}$ pour des angles d'inclinaison θ strictement compris entre 0° (plan basal du HOPG) et 90° (HOPG verticalement aligné). Cette variation décrit le passage d'une diffusion Raman isotrope reflétant la réponse du plan basal du HOPG, caractérisé par $\frac{I_{G(\min)}}{I_{G(\max)}}(\theta = 0^\circ) = 1$, jusqu'à une diffusion Raman ayant une anisotropie maximale qui reflète la réponse du HOPG aligné verticalement, caractérisé par $\frac{I_{G(\min)}}{I_{G(\max)}}(\theta = \pm 90^\circ) = 0$. Par conséquent, $\frac{I_{G(\min)}}{I_{G(\max)}}$ peut être utilisé comme une mesure de l'anisotropie de diffusion Raman et informe sur l'angle d'inclinaison θ des couches de graphène.

A partir de ce matériau modèle ayant des orientations cristallographiques, nous apprenons plusieurs choses qui permettront de mieux comprendre la réponse Raman des deux types de

carbone polis (graphitisables et non-graphitisables) et ainsi apporter des réponses aux questions posées au début de ce chapitre.

5.2. Diffusion Raman polarisée : coke d'anthracène traité à 2000 °C

Avant d'étudier le cas du coke d'anthracène poli, regardons tout d'abord la réponse en Raman polarisé d'un grain de poudre avant le polissage. La Figure 56 (b) présente les spectres Raman en fonction de l'angle de rotation horizontale β obtenus à la surface du grain non poli dans la gamme de nombres d'onde 1250-2900 cm^{-1} .

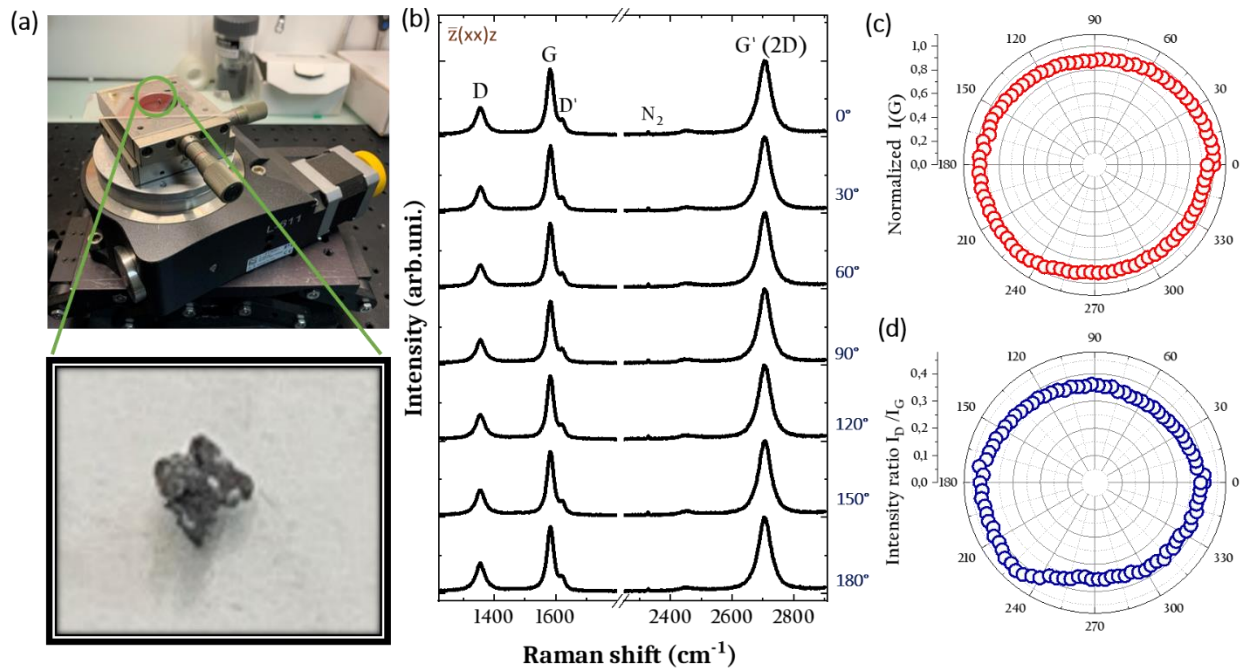


Figure 56 : (a) Image du coke d'anthracène non poli traité à 2000 °C sous forme de grain, (b) Spectres Raman pour différents angles de rotation β , (c) Courbe polaire de l'intensité de la bande G et (d) du rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$ en fonction de l'angle de rotation β dans la configuration $\bar{z}(xx)z$.

Nous observons la présence d'une bande D relativement faible compte tenu de la température de pyrolyse et une bande 2D singulière et intense suggérant un carbone sp^2 bien structuré mais turbostratique, similaire à ce qui a été discuté dans la Figure 43 (b). L'évolution du spectre Raman à la surface du grain semble présenter un comportement isotrope (spectres Raman

similaires) quel que soit l'angle de rotation horizontale β . Cela signifie que la lumière est diffusée à partir du plan basal qui compose ce carbone sp^2 graphitisable.

Quantitativement, il semble y avoir une petite variation dans l'intensité de la bande G, comme le montre la Figure 56 (c). En effet, les mesures en Raman polarisé ont été réalisées sur la surface du coke d'anthracène sous forme de grains, et une planéité parfaite avec un angle d'inclinaison $\theta = 0^\circ$ n'est pas garantie expérimentalement comme nous pouvons le constater par la Figure 56 (a).

La Figure 56 (d) montre un comportement approximativement isotrope du rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$ ($\frac{I_D}{I_G} = 0,38 \pm 0,02$) ayant une variation minimale avec l'angle de rotation horizontale β . Dans un travail réalisé par Cançado *et al.* en 2004 [116], il a été rapporté une forte dépendance de l'intensité de la bande D avec la direction de polarisation de la lumière incidente et la direction des bordures sur le plan basal d'un graphite semi-infini (HOPG). Ces auteurs ont montré que l'intensité de la bande D, associée aux bordures de type « armchair », est la plus élevée lorsque l'angle α entre la direction des bordures de type « armchair » et la direction de polarisation $\vec{P}$ de la lumière incidente et diffusée est nul (directions parallèles) (voir Figure 57 (a)). L'intensité de la bande D semble alors être proportionnelle à $\cos^4(\alpha)$ et présente donc une valeur minimale lorsque ces deux directions sont perpendiculaires entre elles, c'est-à-dire à $\alpha = 90^\circ$.

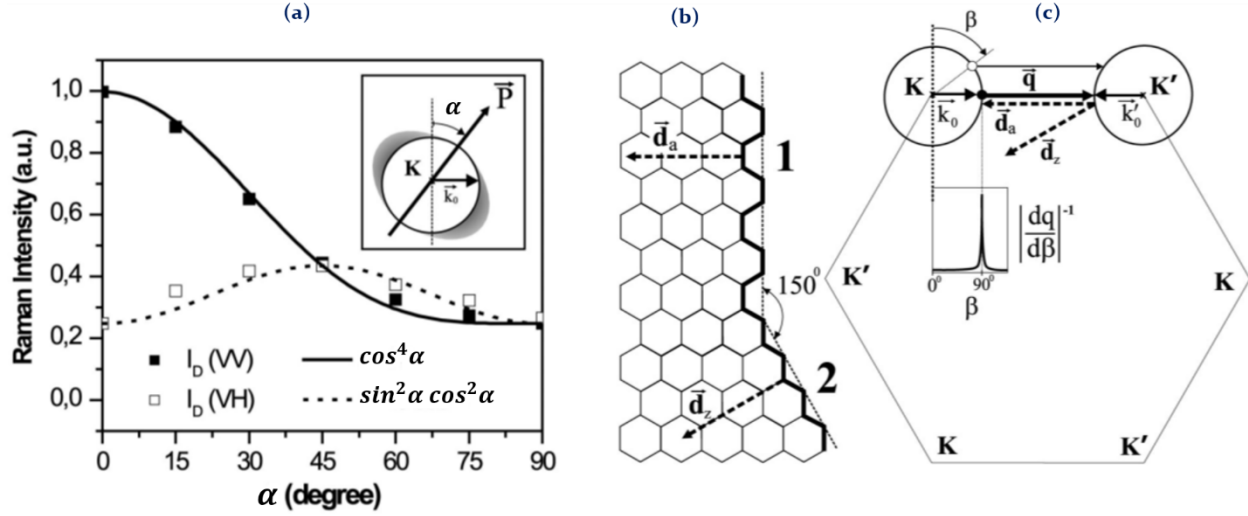


Figure 57 : (a) Dépendance de l'intensité de la bande D avec la direction de polarisation de la lumière incidente et diffusée. Les spectres ont été pris dans la région 1 (bordures de type « armchair ») de la figure (b). L'insert montre une illustration schématique de l'anisotropie de l'absorption optique autour du point K du graphène 2D, où α est l'angle entre la polarisation de la lumière $\vec{P}$ et la direction des bordures de type « armchair ». (c) Première ZB du graphène, montrant le mécanisme de double résonance pour des bordures de type « armchair » et la densité de phonons associée à ce processus [116].

Les auteurs attribuent cette anisotropie de diffusion des défauts de type « armchair » à l'anisotropie de l'absorption optique comme l'illustre l'insert de la Figure 57 (a). Il s'avère que les électrons dont des vecteurs d'onde $\vec{k}$ perpendiculaires à $\vec{P}$ absorbent la lumière de manière maximale et participent efficacement au processus de double résonance inter-bande (Figure 57 (c)). Cependant, dans notre travail, les cristallites qui composent le coke d'anthracène traité à 2000°C ne sont pas supposés être uniformes ni en taille, ni en orientation des bordures de type « armchair ». Par conséquent, lorsque le laser incident illumine le coke à base d'anthracène non poli caractérisé par plusieurs orientations des bordures de type « armchair », la plupart des électrons participent uniformément au processus de double résonance inter-bande et absorbent la lumière incidente de manière équivalente quelle que soit sa direction de polarisation $\vec{P}$ expliquant pourquoi $\frac{I_D}{I_G}$ présente approximativement les mêmes valeurs.

En revanche lorsqu'il s'agit d'analyser le coke d'anthracène poli, nous obtenons une très importante intensité de la bande D comme attendu, et une intensité aléatoire de la bande G selon les endroits comme l'illustre la cartographie Raman de la Figure 58 (b). Cette cartographie

présente une dispersion des couleurs depuis le bleu, caractérisé par la valeur maximale de l'intensité de la bande G, jusqu'à au rouge où l'intensité de la bande G est minimale.

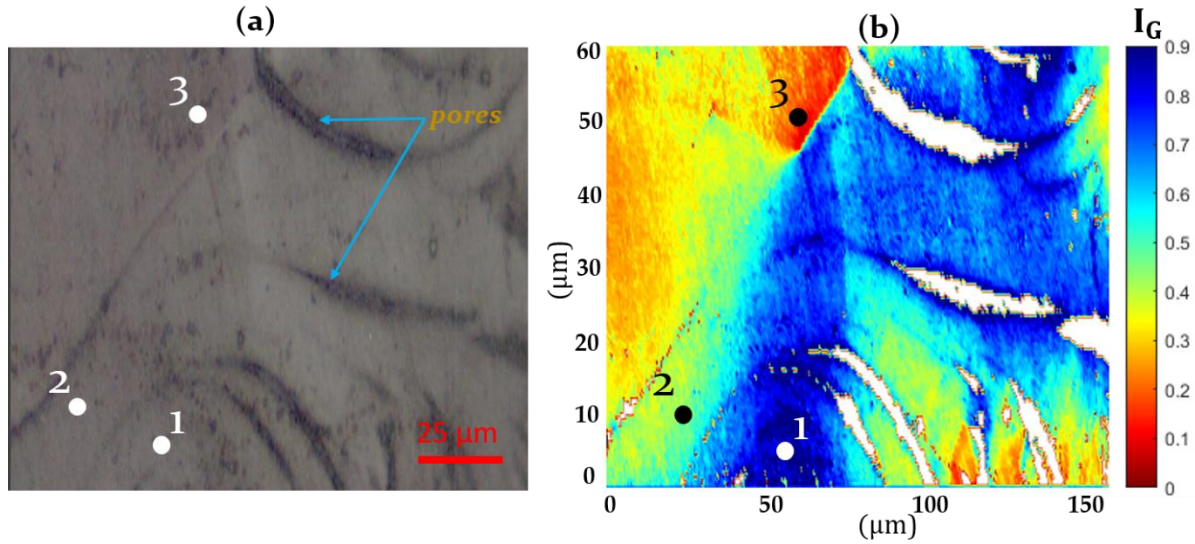


Figure 58 : (a) Image optique du coke d'anthracène poli traité à 2000 °C et (b) Cartographie Raman montrant la variation de l'intensité de la bande G.

Les zones correspondant aux pores (pièges à impuretés) ont été volontairement supprimées en raison de l'apparition, dans leurs spectres, d'une fluorescence plus ou moins élevée qui interfère avec l'intensité de la bande G. Étant donné que le système de suivi de surface « LiveTrack » a été utilisé pour être toujours dans le plan focal de l'objectif lors de l'enregistrement de la cartographie Raman, il est clair que ce changement de couleur est plutôt lié au changement de l'orientation cristallographique. A partir de cette cartographie, trois points sont identifiés sur la Figure 58 (b). Ils présentent des réponses différentes pour l'intensité de la bande G : une réponse maximale (point 1 : couleur bleue), intermédiaire (point 2 : couleur jaune-verte) et minimale (point 3 : couleur rouge). La Figure 59 (a) montre la variation du spectre Raman obtenu sur le point 1 dans la gamme de nombres d'onde allant de 1250 à 2900 cm^{-1} pour différents angles de rotation β .

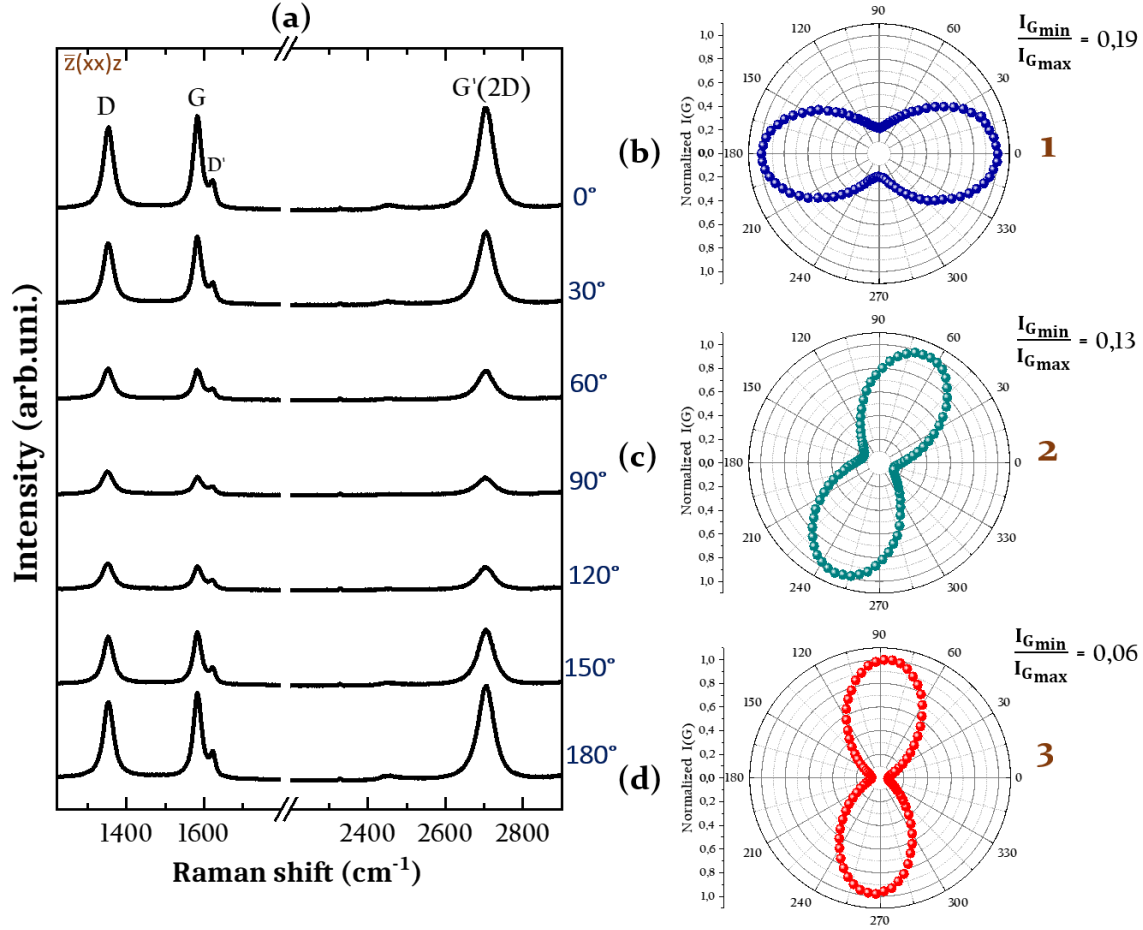


Figure 59 : (a) Evolution du spectre Raman en fonction de l'angle de rotation β sur le point 1. (b-d) Courbes polaires associées à la variation de l'intensité de la bande G en fonction de l'angle de rotation β aux points 1, 2 et 3.

Comme prévu, le spectre Raman obtenu à l'angle $\beta = 0^\circ$ montre une bande D intense comparée à celle du carbone non poli, sans modification significative de FWHM (G), $\bar{\nu}_0(\text{G})$ et $\frac{I_{2D}}{I_G}$. De plus, tous les pics Raman varient en intensité avec l'angle de rotation horizontale β , suggérant un comportement anisotrope de la diffusion Raman, quelque peu similaire à la réponse du HOPG verticalement aligné décrite précédemment.

Les Figure 59 (b-d) montrent les courbes polaires correspondant à ces trois points identifiés dans la cartographie. Le profil de la courbe polaire sur le point 1 présente une intensité maximale normalisée de la bande G, $I_{G_{\max}}$, lorsque l'angle de rotation $\beta = 0^\circ$ sans que $I_{G_{\min}}$ atteigne une valeur nulle pour $\beta = 90^\circ$. Cela signifie que les unités structurales de base (USB) qui composent l'orientation moléculaire locale (LMO) (Figure 60 (a)) ne sont pas analysées sur leurs plans basaux

mais plutôt inclinées avec un angle d'inclinaison strictement compris entre 0° et 90° . Ces USB inclinées semblent être alignées parallèlement à la direction de polarisation fixe du laser incident. D'après le résultat obtenu dans la Figure 59 (b), si le paramètre d'anisotropie $\frac{I_{G_{min}}}{I_{G_{max}}} = 0,19$ sur le point 1, cela correspond à un angle d'inclinaison $\theta = \pm 48^\circ$ des USB.

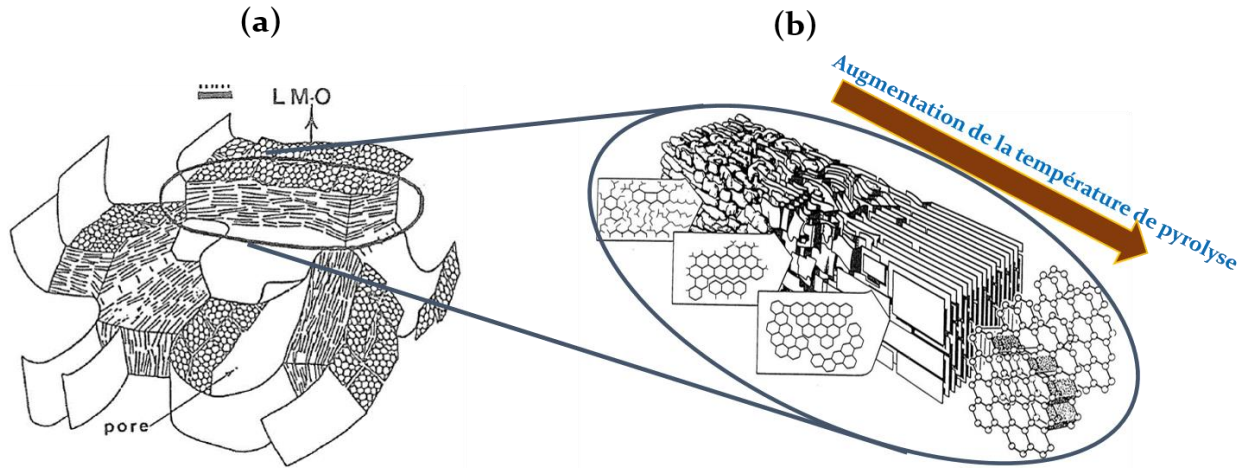


Figure 60 : (a) Modèle textural de la matière carbonée avec les orientations moléculaires locales (LMO) selon Oberlin et al. [54] et (b) formation du carbone en fonction de la température de pyrolyse selon Marsh et al. [135].

De la même manière, l'analyse des courbes polaires associées aux positions des points 2 et 3 sur les Figure 59 (c-d), donnent une intensité maximale de la bande G, $I_{G_{max}}$, au niveau des angles de rotation $\beta = 60^\circ$ (point 2) et $\beta = 90^\circ$ (point 3). Ces angles fournissent en effet une information sur la direction de l'alignement des USBs. De plus, les paramètres d'anisotropie $\frac{I_{G_{min}}}{I_{G_{max}}} = 0.13$ pour le point 2 et $\frac{I_{G_{min}}}{I_{G_{max}}} = 0.06$ pour le point 3, donnent respectivement des angles d'inclinaison des USBs de $\theta = \pm 53^\circ$ et $\theta = \pm 60^\circ$. Ces résultats signifient que chacun de ces trois points analysés appartient à un LMO distinct. Chacun de ces LMOs possède en effet ses propres USBs, caractérisées par une direction d'alignement et un angle d'inclinaison spécifiques, ce qui explique la dispersion des couleurs dans la cartographie Raman.

Les résultats obtenus à partir de la Figure 59 prouvent que le processus de polissage est une simple découpe du matériau en deux morceaux, ce qui conduit à la révélation des bordures de feuillets (avec des orientations et des inclinaisons différentes) associées aux nombreuses régions

actives supplémentaires. Lorsque le carbone poli est éclairé par une excitation laser, la conservation de la quantité de mouvement est entièrement satisfaite et augmente par conséquent l'intensité de la bande D. Cela explique également pourquoi $\text{FWHM}(G)$, $\bar{\nu}_0(G)$ et $\frac{I_{2D}}{I_G}$ subissent une variation minimale puisque le carbone poli a la même structure cristalline que le carbone non poli mais avec une orientation cristallographique différente.

Concernant l'inhomogénéité spatiale de la bande D induit par le processus de polissage, les courbes polaires de la Figure 61 présentent la variation du rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$ pour les trois points analysés.

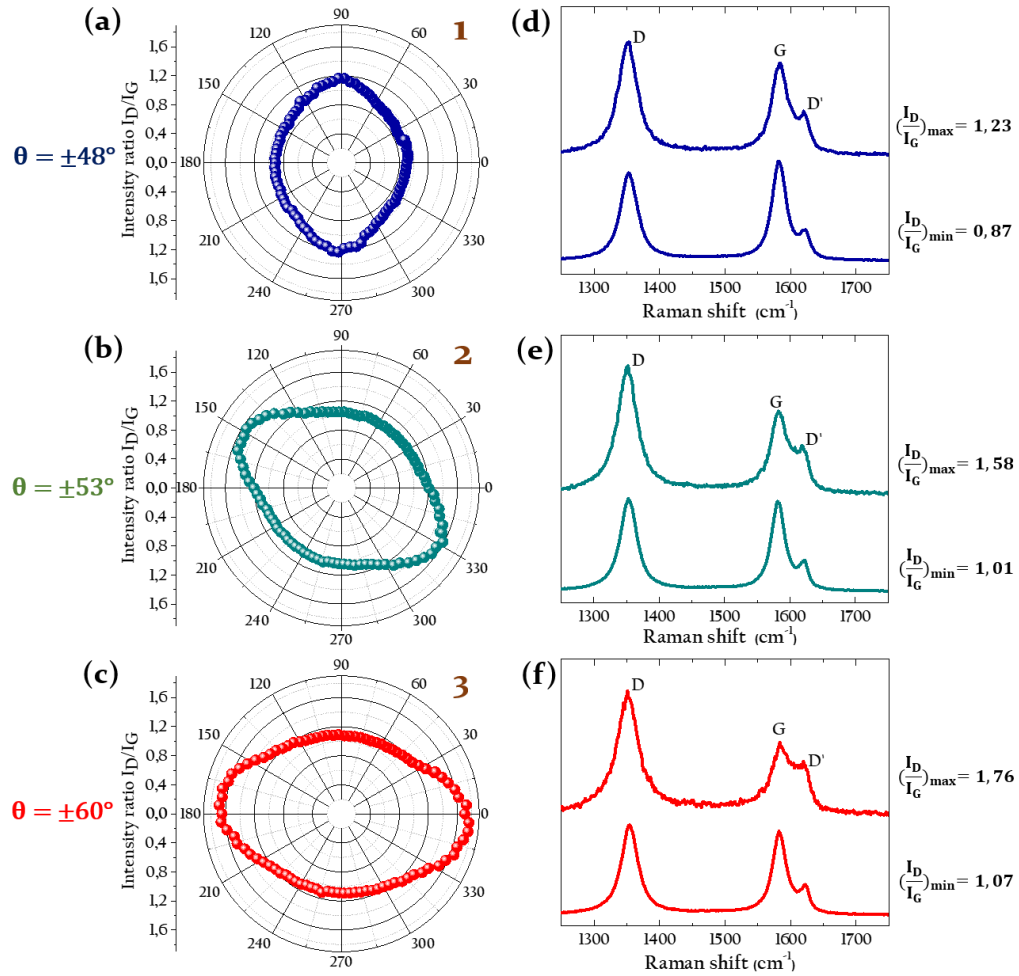


Figure 61 : (a-c) Courbes polaires du rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$ en fonction de l'angle de rotation β aux points 1, 2 et 3. (d-f) Spectres Raman issus des courbes polaires correspondant à $(\frac{I_D}{I_G})_{\max}$ et $(\frac{I_D}{I_G})_{\min}$ pour chaque point.

D'après les Figure 61 (a-c), il apparaît que l'intensité de la bande D présente également un comportement anisotrope avec l'angle de rotation β , et dépend donc de la direction de polarisation de l'excitation laser. Trois caractéristiques importantes sont à souligner à partir de ces figures :

- Le rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$ présente systématiquement une valeur maximale $(\frac{I_D}{I_G})_{max}$ lorsque la direction des USBs inclinés est perpendiculaire à la direction de la polarisation de la lumière incidente et une valeur minimale $(\frac{I_D}{I_G})_{min}$ lorsqu'elles sont parallèles. Les spectres correspondant aux deux valeurs extrêmes du rapport d'intensité, à savoir $(\frac{I_D}{I_G})_{max}$ et $(\frac{I_D}{I_G})_{min}$ pour les points 1,2 et 3 sont représentés sur les Figure 61 (d-f).
- Les valeurs de $(\frac{I_D}{I_G})_{max}$ et $(\frac{I_D}{I_G})_{min}$ sont toutes deux plus élevées lorsque l'angle d'inclinaison θ des USBs est important. Par exemple, $(\frac{I_D}{I_G})_{max} = 1.23$ et $(\frac{I_D}{I_G})_{min} = 0.87$ correspondent à un angle d'inclinaison $\theta = \pm 48^\circ$ alors que $(\frac{I_D}{I_G})_{max} = 1.76$ et $(\frac{I_D}{I_G})_{min} = 1.07$ correspondent à $\theta = \pm 60^\circ$.
- L'écart entre $(\frac{I_D}{I_G})_{max}$ et $(\frac{I_D}{I_G})_{min}$ semble être plus prononcé à mesure que l'angle d'inclinaison θ des USBs est élevé. Par exemple, cet écart est de 0.36, 0.57 et 0.69 pour les points 1, 2 et 3 ayant respectivement un angle d'inclinaison de 48, 53 et 60°.

Afin de généraliser les différentes caractéristiques soulignées sur les Figures 58, 59 et 61, une quarantaine de points ont été analysés par diffusion Raman polarisée sur plusieurs grains du coke d'anthracène poli traité thermiquement à 2000 °C. Chaque point est le résultat d'une rotation horizontale β de 0° à 360°. La Figure 62 montre la variation de $(\frac{I_D}{I_G})_{max}$ et $(\frac{I_D}{I_G})_{min}$ en fonction de l'angle d'inclinaison θ calculé à partir du paramètre d'anisotropie $\frac{I_{G_{min}}}{I_{G_{max}}}$.

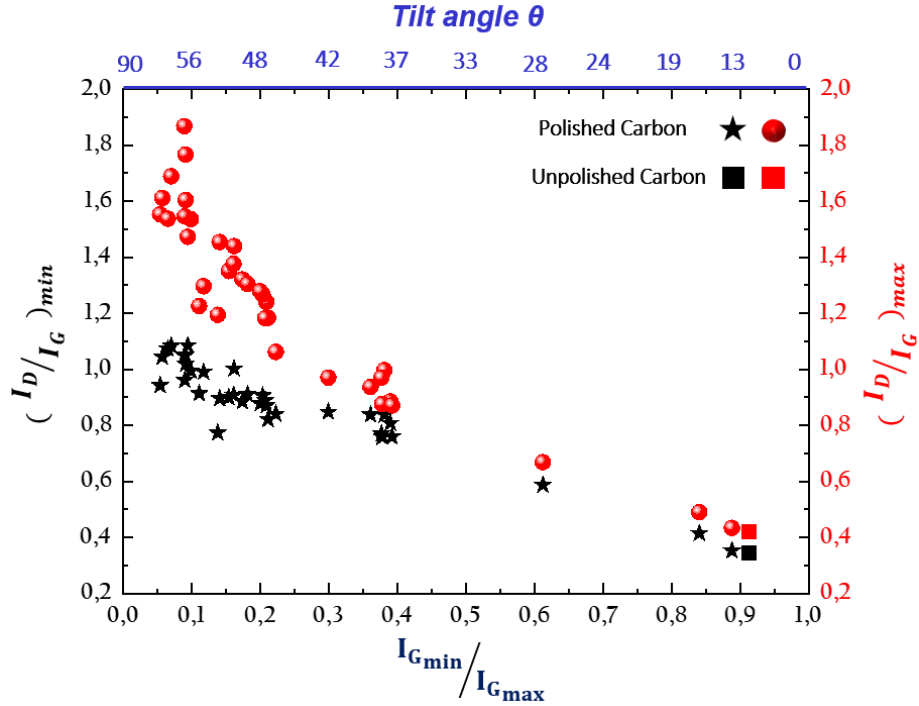


Figure 62 : Evolution des paramètres $(\frac{I_D}{I_G})_{min}$ et $(\frac{I_D}{I_G})_{max}$ en fonction du paramètre d'anisotropie $\frac{I_{Gmin}}{I_{Gmax}}$ du coke d'anthracène poli sur plusieurs points des grains différents. L'angle d'inclinaison θ a été calculé à partir du paramètre d'anisotropie $\frac{I_{Gmin}}{I_{Gmax}}$.

Nous observons sur la Figure 62 que le rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$ du coke d'anthracène pyrolysé à 2000°C et poli présente une large dispersion de valeurs qui varient entre 0.35 et 1.9 selon l'endroit de la zone analysée. La bande D apparaît assez complexe dans le sens où son processus d'activation semble être influencé par l'angle d'inclinaison θ des USBs. Plus cet angle θ augmente, plus le rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$ augmente.

Au vu des différentes informations obtenues jusqu'ici, il est clair que cette augmentation d'intensité ne peut pas être contrôlée ou évitée et explique en partie l'hétérogénéité de l'intensité de la bande D dans les carbones graphitisables. Au moins pour ceux structuralement bien organisés comme le coke d'anthracène traité thermiquement à 2000°C. En effet, une fois qu'il est poli, plusieurs angles d'inclinaison θ imprévisibles des USBs peuvent être présents à l'intérieur d'un LMO. De plus, nous avons vu dans la Figure 62, que plus l'angle d'inclinaison θ augmente, plus l'anisotropie de diffusion de la bande D devient importante. Ce phénomène participe également à l'hétérogénéité de la bande D, puisque la direction d'alignement des USBs inclinées

est généralement inconnue lorsqu'un laser, avec un état de polarisation généralement fixe, illumine la surface d'un carbone poli.

Les résultats obtenus montrent en effet que l'intensité de la bande D est plus faible lorsque la direction de polarisation de la lumière incidente est parallèle à la direction d'alignement des USBs inclinés. Ce comportement de la bande D est, en quelque sorte, inattendu puisqu'il est à l'opposé de ce qui a été rapporté par Cançado *et al.* [116] sur les bordures de type « armchair » du graphite semi-infini sur son plan basal et par Casiraghi *et al.* [136] sur les bordures de graphène. Ceci est probablement dû à l'orientation cristallographique considérée dans notre travail. La plupart des études rapportées dans la littérature ont été réalisées sur les bordures impliquant le plan basal du graphène ou du graphite. Des calculs sont alors nécessaires pour comprendre le comportement de la bande D dans des couches de graphène inclinées.

Afin de conclure sur la structuration interne de nos fibres de carbone à base de coton, des analyses vibrationnelles en Raman polarisé similaires ont été réalisées sur les deux fibres étudiées précédemment, à savoir la fibre pré-traitée à 900 °C puis poli (voir Figure 48) et celle traitée thermiquement à 2000 °C puis poli (voir Figure 49). Les résultats de ces analyses sont présentés sous la forme d'une courbe polaire présentée dans la Figure 63.

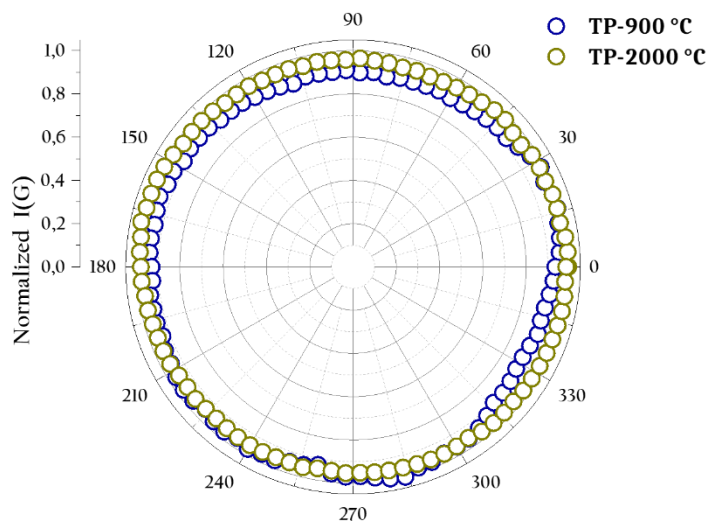


Figure 63 : Courbe polaire de l'intensité de la bande G en fonction de l'angle de rotation β des fibres de carbone à base de coton à 900 et 2000 °C.

Comme nous pouvons le voir, la bande G présente la même réponse pour la fibre de carbone pré-traité à 900 °C et la fibre traitée à 2000 °C. Les courbes polaires montrent des intensités normalisées constantes de la bande G indépendamment de l'angle de rotation β , similaire à la réponse du HOPG sur le plan basal décrite précédemment (Figure 52) même si structuralement, c'est loin d'être le cas. A partir de ces observations, nous retenons le caractère isotrope de l'intensité de la bande G des fibres de carbone quel que soit l'angle de rotation. Cela signifie qu'à l'échelle micrométrique, la fibre de carbone est composée de plans de graphène ou USBs de tailles largement plus petites que la taille du spot laser, mais n'ayant pas des orientations préférentielles, ressemblant à ce que nous pouvons obtenir par une texture isotrope (Figure 47) où les plans sont orientés dans toutes les directions. Ainsi, quel que soit l'angle de rotation, une partie de ces plans permettront de maintenir une intensité Raman constante. Cela explique pourquoi les cartographies Raman de la Figure 48 et la Figure 49 présentent une distribution homogène des couleurs associées à la variation de l'intensité Raman.

D'un autre côté, Il n'est pas surprenant que les carbones structurellement moins ordonnés, soient moins (ou pas du tout pour les carbones très désordonnés : fibre de carbone à base de coton pré-traité à 900 °C) sensibles au processus de polissage. En effet, une fois que la taille L_a des USBs deviennent plus petites que la taille des régions actives (~ 3 nm), la création de régions actives supplémentaires près de la surface, censées participer au processus de double résonance et s'additionner à l'intensité de la bande D lorsque le matériau est poli, n'est plus possible. De plus, la petite taille des USBs combinée à leurs orientations plus ou moins aléatoires fait que l'angle d'inclinaison θ a un effet insignifiant sur l'hétérogénéité spatiale de l'intensité de la bande D. C'est la raison pour laquelle la fibre traitée à 900°C n'a pas subi l'augmentation de la bande D après polissage. En revanche, celle traitée à 2000°C subit une légère augmentation après polissage en raison de la taille L_a des USB qui dépasserait les 3 nm. Cela est en accord avec la discussion menée dans la Figure 44 du chapitre 2, sur les raisons de la diminution de $\frac{I_D}{I_G}$ pour la fibre traitée thermiquement à 2000°C.

6. Conclusion

Ce chapitre a permis, dans un premier temps, la caractérisation par microscopie électronique à transmission, diffraction des rayons X et spectroscopie de diffusion Raman, des fibres de carbone à base de coton avant son traitement thermique à haute température dans un four. Un traitement thermique au four entre 1400 et 2000 °C a été appliqué à ce carbone non-graphitisable et son évolution structurale a été suivie par spectroscopie Raman parallèlement à un carbone graphitisable traité dans la même gamme de température. Cette étude comparative a permis de suivre l'évolution des paramètres structuraux fournis par la spectroscopie Raman en fonction de la température, à savoir, la largeur à mi-hauteur FWHM (D,G), le rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$ et la position de la bande G, $\bar{\nu}_0(G)$.

L'homogénéité structurale des fibres de carbone à l'échelle nanométrique a été vérifiée par cartographie Raman qui a montré une homogénéité en surface des fibres analysées. Compte tenu des différentes textures fibreuses existantes qui impactent fortement les propriétés physico-chimiques du matériau final, nous nous sommes intéressés à l'organisation structurale interne de la fibre à l'échelle micrométrique par des analyses d'imagerie Raman et aussi par des analyses Raman polarisé résolues en angle. Cette caractérisation en section des fibres de carbone passe par le processus de polissage qui a révélé des modifications intrigantes de la réponse Raman selon le degré de désordre du matériau analysé. En particulier l'augmentation de la bande D pour la fibre traitée thermiquement à 2000°C. Cette augmentation notable est connue dans la littérature et nous a conduits à comprendre plus en détail l'origine de ce phénomène souvent évoqué dans la littérature mais jamais expliqué.

Les analyses vibrationnelles par Raman polarisé réalisées sur deux matériaux modèles, à savoir le coke d'anthracène et le HOPG, ont permis d'apporter des éléments clairs et importants conduisant à la compréhension des phénomènes mis en jeu dans la diffusion Raman des carbones polis. D'une part, l'activation de la bande D est due uniquement aux bordures de feuillets, plus ou moins inclinées, permettant de satisfaire la conservation de la quantité de mouvement. Ceci explique pourquoi la largeur à mi-hauteur de la bande G reste quasiment inchangée. D'autre part, ces analyses par Raman polarisé ont permis de corréler la variation du rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$ et

son anisotropie avec l'angle d'inclinaison des unités structurales de base expliquant ainsi la raison de son augmentation imprévisible. L'ensemble de ces résultats a permis de mieux comprendre la réponse Raman de nos fibres caractérisées, pour celle traitée à 900°C, par des USB très petits en taille et aléatoirement orientées, insensible à l'effet de polissage. Aussi, les courbes polaires associées à l'évolution de l'intensité de la bande G en fonction de l'angle de rotation β lors des mesures par Raman polarisé, suggèrent l'existence d'une texture isotrope pour les fibres de carbone à base de coton.

Chapitre 4 :

Modifications structurales des carbones durs par irradiation laser CO₂

1. Introduction

Ce quatrième chapitre sera divisé en deux parties : Dans la première partie, nous discuterons dans un premier temps, des solutions proposées pour l'homogénéisation du traitement thermique par irradiation laser et du choix du précurseur utilisé pour la synthèse des carbones durs parmi les trois précurseurs décrits dans le deuxième chapitre, à savoir le polyacrylonitrile, la résine phénolique et le coton. L'influence de la puissance d'irradiation laser, et par conséquent de la température atteinte par l'échantillon, sur les propriétés structurales et électrochimiques des carbones durs à base de coton sera étudiée. La caractérisation structurale des carbones durs synthétisés sera réalisée principalement par spectroscopie de diffusion Raman avec quelques observations par microscopie électronique en transmission à haute résolution METHR. Ensuite, l'évaluation des propriétés électrochimiques de ces carbones durs est réalisée par cyclage galvanostatique dans le système « pile bouton » face à du sodium métal.

Le temps de résidence, lors de l'irradiation laser, peut également être un paramètre important à prendre en considération dans le développement de l'ordre structural des carbones durs et par conséquent, pour les propriétés électrochimiques associées, notamment pour leur capacité de stockage.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée au développement d'une nouvelle cellule de mesure permettant d'augmenter la surface maximale irradiée par la cellule actuellement utilisée au laboratoire CEMHTI. La conception de cette nouvelle cellule ainsi que les problèmes rencontrés lors de sa mise en place seront discutés. Finalement, les résultats de l'analyse structurale et électrochimique des carbones durs synthétisés seront présentés.

2. Traitement thermique par irradiation laser CO₂

La synthèse des carbones durs par irradiation laser CO₂ est réalisée à l'aide du dispositif expérimental présenté sur la Figure 22 du deuxième chapitre. Nous rappelons qu'il s'agit d'un banc composé principalement d'une chambre de mesure dans laquelle est placée l'échantillon autosupporté, deux lasers CO₂ éclairant le haut et le bas de l'échantillon à une longueur d'onde λ

= 10.64 μm , deux pyromètres pour la mesure de la température atteinte par l'échantillon, une caméra pour le visualiser et un ordinateur qui contrôle l'ensemble du système.

Une fois l'échantillon placé dans la chambre d'irradiation, elle est mise sous vide pendant environ 30 minutes jusqu'à obtenir un vide de 10^{-5} mbar. Un logiciel permet de contrôler séparément la puissance des deux lasers CO_2 dans le but de modifier la température de traitement de la zone irradiée. Dans la suite de ce chapitre, toutes les températures affichées proviennent des mesures par pyrométrie.

2.1. Calibration du banc expérimental d'irradiation par laser CO_2

La zone irradiée doit subir une modification structurale homogène sur les deux faces du film de carbone autosupporté et de préférence, en profondeur aussi. Les deux lasers utilisés dans le cadre de notre travail possèdent des puissances individuelles différentes, à savoir une puissance de 240 W annoncée pour le laser éclairant par le haut et 120 W pour le laser irradiant par le bas. On peut imaginer que le laser éclairant par le bas apporte une puissance similaire à celle du haut si nous multiplions cette puissance par un facteur $F = 2$. Cependant, compte tenu de leurs durées de fonctionnement et utilisation différentes depuis leur acquisition par le laboratoire CEMHTI en 2005, nous pouvons nous attendre à une baisse inégale de l'efficacité du laser et donc de la puissance au cours du temps. Par conséquent, il apparaît important de vérifier cette différence de puissance.

Une manière de vérifier cela est d'utiliser un wattmètre adapté à la gamme de longueur d'onde de fonctionnement du laser CO_2 . Les mesures que nous avons réalisées avec le wattmètre dont nous disposons au laboratoire n'ont pas été concluantes en raison du manque de fiabilité de l'appareil utilisé.

Une deuxième manière permettant d'assurer une irradiation de l'échantillon similaire par les deux lasers CO_2 , et par conséquent, une modification structurale identique sur les deux faces est d'utiliser la spectroscopie de diffusion Raman. Comme le spectre Raman des carbones sp^2 est particulièrement sensible à la modification structurale après un traitement thermique, la comparaison du spectre de la face supérieure et de la face inférieure pour différents facteurs F

permettra de déterminer le bon facteur pour une modification structurale homogène sur les deux faces du film autosupporté.

Les Figure 64 (a) et 64 (c) montrent l'évolution du spectre Raman des deux faces d'un film de carbone à base de coton en fonction du facteur F dans la gamme 0 – 2. Pour chaque facteur F, le spectre présenté dans ces figures est issu du centre de zone d'irradiation correspondant au point le plus modifié structuralement suite au traitement thermique par lasers CO₂.

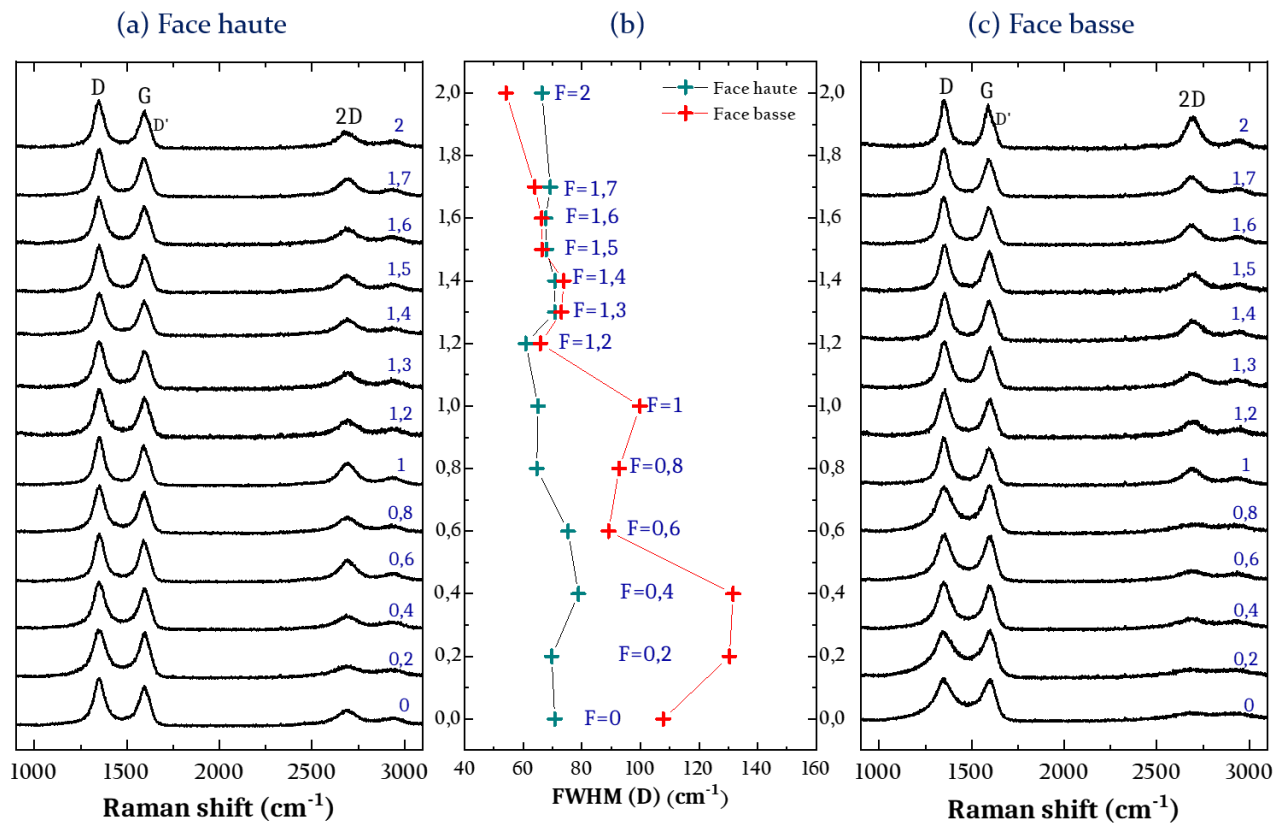


Figure 64 : Spectres Raman de (a) la face haute et (c) la face basse d'un film de carbone à base de coton en fonction du facteur F régissant la puissance des lasers (objectif X20 et un temps d'acquisition de 20 secondes).

Si nous nous basons sur les puissances annoncées par le constructeur (cf. paragraphe 2.1), il apparaît clairement que l'utilisation d'un facteur 2 induit une différence importante entre les spectres Raman des deux faces. La face inférieure présente des bandes moins larges et une bande 2D plus intense comparée à la surface supérieure. Ce résultat peut être expliqué par une perte progressive de puissance lors de l'utilisation des lasers depuis leur mise en service. La Figure 64 (b) présente l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande D, FWHM(D), suite à un ajustement

par le logiciel Focus, en fonction du facteur F pour les deux faces du film de carbone analysé. La comparaison du paramètre FWHM (D) sur les deux faces montre des valeurs proches de FWHM (D) pour des valeurs de F comprise entre 1.2 et 1.7 alors qu'une déviation significative est observée pour les autres valeurs.

A partir de ces résultats, nous avons choisi d'utiliser le facteur $F = 1.5$ dans l'ensemble des expériences d'irradiation afin de compenser cette différence de puissance entre le laser du haut et le laser du bas du banc expérimental.

La Figure 65 (a) illustre l'irradiation d'un film de fibres de carbone tissées par le laser CO_2 . La zone modifiée a été structuralement caractérisée par spectroscopie Raman le long d'une section présentée par la ligne orange. Les spectres collectés (Figure 65 (b)) montrent l'évolution de la réponse Raman des fibres de carbone issus de la résine phénolique traitée à $1800\text{ }^{\circ}C$ (AC- $1800\text{ }^{\circ}C$) en fonction de leur position.

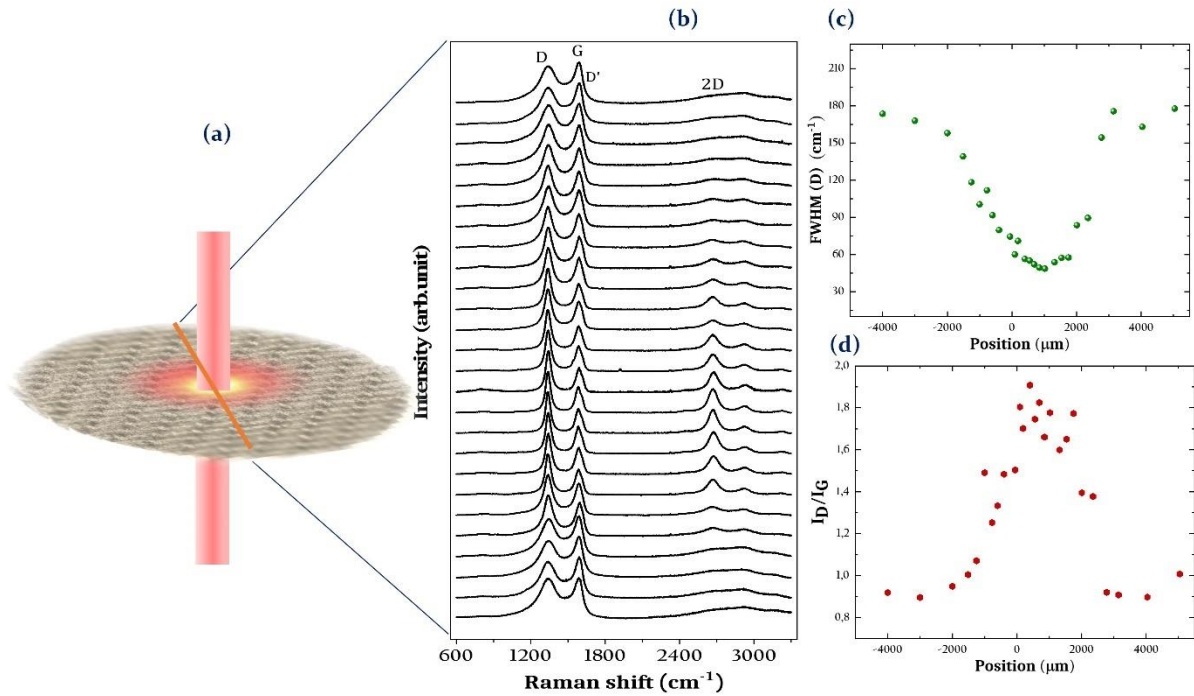


Figure 65 : (a) Image optique d'un film de carbone à base de la résine phénolique (AC) traitée par laser CO_2 à $1800\text{ }^{\circ}C$ (AC- $1800\text{ }^{\circ}C$). (b) Spectres Raman enregistrés le long de la ligne rouge. (c) et (d) Evolution de la largeur à mi-hauteur de la bande D, FWHM(D) et du rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$ en fonction de la position y sur la ligne orange.

Nous observons sur la Figure 65 (b) une amélioration progressive de l'ordre structurale au fur et à mesure qu'on s'approche de la zone irradiée par les lasers CO₂. Cette amélioration se traduit par un rétrécissement graduel des bandes D et G dans les spectres Raman. Dans cette zone, il est également observé une augmentation significative de l'intensité de la bande 2D due à l'augmentation du nombre de cycles polyaromatiques formés suite au traitement thermique. Quantitativement, les Figure 65 (c-d) montrent l'évolution du paramètre FWHM (D) et le rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$ en fonction de la position y sur la ligne orange. La distribution des valeurs de FWHM (D) et $\frac{I_D}{I_G}$ montre l'existence d'un décalage par rapport au centre de l'échantillon, ce qui signifie que le spot laser n'est pas focalisé exactement au centre de l'échantillon. Nous aurons l'occasion de discuter de ce point un peu plus tard dans ce chapitre.

2.2. Effet du temps de résidence sur les propriétés structurales et électrochimiques

Le temps de résidence pendant l'irradiation laser peut avoir un impact sur les propriétés structurales et électrochimiques des carbones durs synthétisés. Deux temps d'irradiation ont donc été utilisés, 2 et 5 minutes, afin d'étudier l'effet de ce paramètre sur le développement de l'ordre structural des carbones durs et par conséquent sur les propriétés électrochimiques.

Deux films de carbone issus du coton ont été traités thermiquement à 1600 °C pendant 2 et 5 minutes. Des spectres Raman ont été enregistrés le long d'une ligne, similaire à ce qui a été montré sur la Figure 65 (a). Les résultats du traitement des spectres des deux films sont présentés dans la Figure 66 (a-b) et montrent l'évolution spatiale de la largeur à mi-hauteur de la bande D et G le long du diamètre du film.

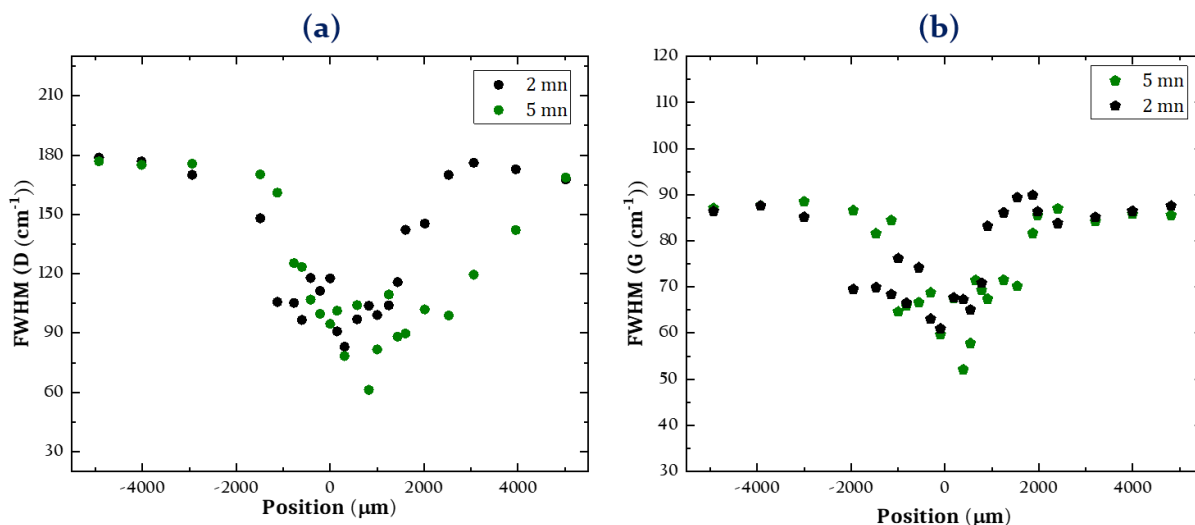


Figure 66 : (a-b) Evolution de la largeur à mi-hauteur de la bande D et G en fonction de la position y pour deux temps de résidence différents du film de carbone à base de coton irradié aux lasers CO_2 à $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Les Figure 66 (a) et 66 (b) montrent que les valeurs de la largeur à mi-hauteur de la bande D et de la bande G sont très proches pour les deux temps de résidence 2 min et 5 min. Par conséquent, ce paramètre semble avoir un effet négligeable sur le développement de l'ordre structural des carbones synthétisés. D'autres carbones irradiés à différentes températures ($T < 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$) ont confirmé ce résultat. En revanche, des temps d'irradiation plus court peuvent avoir un effet sur les propriétés structurales et électrochimiques des carbones durs. Les travaux d'Abrahamson *et al.* [57], portant sur l'évolution structurale pendant le traitement thermique par laser CO_2 pulsé d'un carbone graphitisable et d'un carbone non-graphitisable, montrent qu'un temps de résidence qui varient entre 1 et 20 secondes impacte fortement l'ordre structural des carbones analysés.

Les carbones durs synthétisés à $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 2 et 5 minutes ont été testés face au sodium métal afin de voir l'impact de ce paramètre sur leur capacité de stockage. La Figure 67 montre les résultats obtenus pour les carbones durs testés pendant un cyclage galvanostatique face au sodium métal.

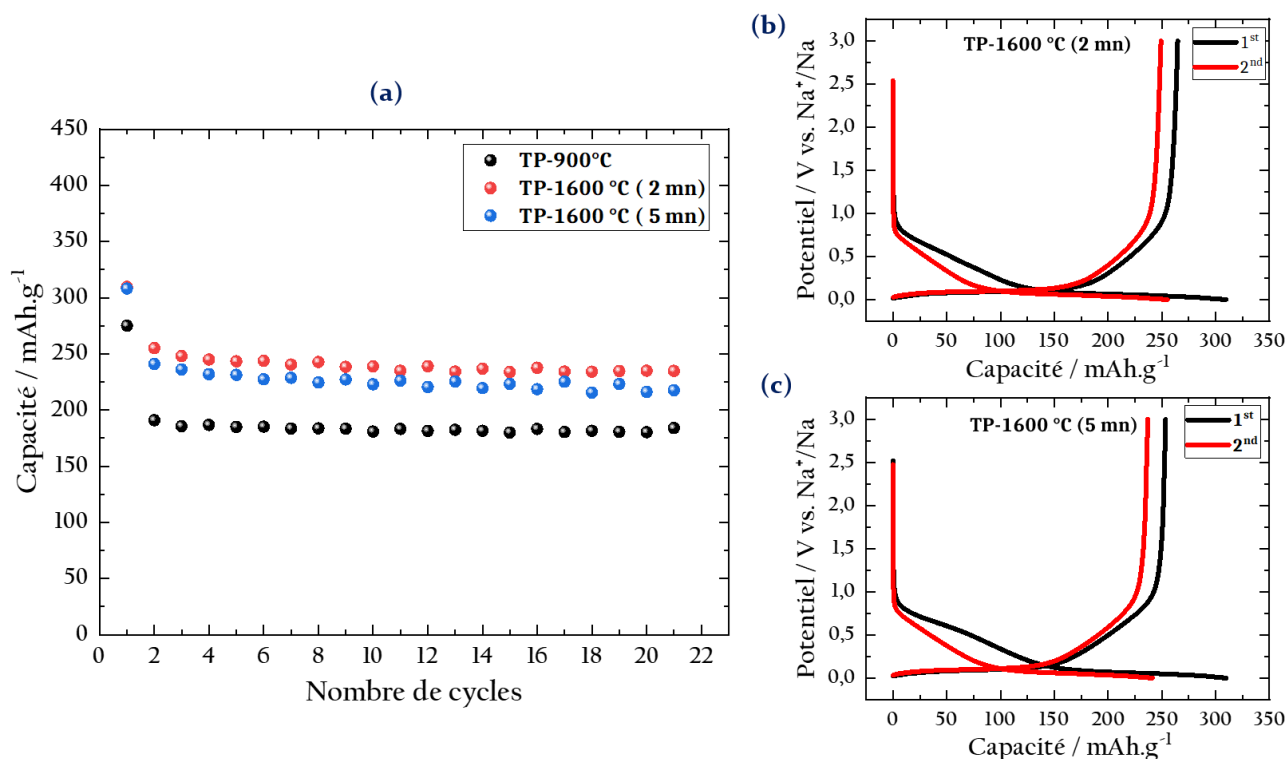


Figure 67 : (a) Stabilité en cyclage des carbones durs à base du coton TP-1600 °C irradiés pendant 2 et 5 minutes testés en pile bouton entre 0 et 3 V vs. Na/Na⁺. (b-c) Courbes électrochimiques de charge/décharge du 1er et du 2ème cycle pour ces deux carbones; avec l'électrolyte 1M NaPF₆ dans EC : DMC (1 : 1).

Les carbones TP-1600 °C irradiés pendant 2 et 5 minutes présentent des capacités très proches comme le montre la Figure 67 (a). Au 20^{ème} cycle, la capacité de décharge pour le carbone irradié pendant 2 min est de 234 mAh/g et d'environ 220 mAh/g pour le carbone irradié pendant 5 min. Les courbes électrochimiques au premier et au deuxième cycle (Figure 67 (b-c)) montrent des profils de charge/décharge à peu près similaires pour les deux temps de résidence étudiés. Ces résultats confirment donc que les temps de résidence utilisés dans ce travail ont peu d'impact sur les propriétés électrochimiques et structurales des carbones durs.

2.3. Choix du précurseur pour la synthèse des carbones durs

Les premiers résultats que nous présenterons permettront de montrer l'évolution de la capacité de décharge ainsi que l'efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles des trois carbones non-graphitisables présentés dans le tableau 4 du chapitre 2. Il s'agit d'un tissu avec des fibres de carbone à base de coton carbonisé à 900 °C (TP-900 °C), d'un film à base de nanofibres

en polyacrolonitrile carbonisé à 800 °C (PAN-800 °C) et d'un tissu à base de fibres de résine phénolique carbonisé à 800 °C (AC-800 °C).

Pour des questions de reproductibilité des mesures électrochimiques, cinq échantillons sont utilisés pour chaque condition expérimentale (ou matériau). Comme décrit dans le deuxième chapitre, les carbones durs synthétisés sont montés dans des piles boutons face au sodium métal et les cycles de charge/décharge sont réalisés dans une fenêtre de potentiel comprise entre 0 et 3V vs. Na/Na⁺. Le cyclage est réalisé en régime C/20 pour le premier cycle, suivi de 20 cycles réalisés en régime C/10. Le but du premier régime plus lent à C/20 est de réaliser une SEI (de l'anglais, solid-electrolyte interphase) uniforme et d'évaluer la capacité irréversible associée à cette SEI.

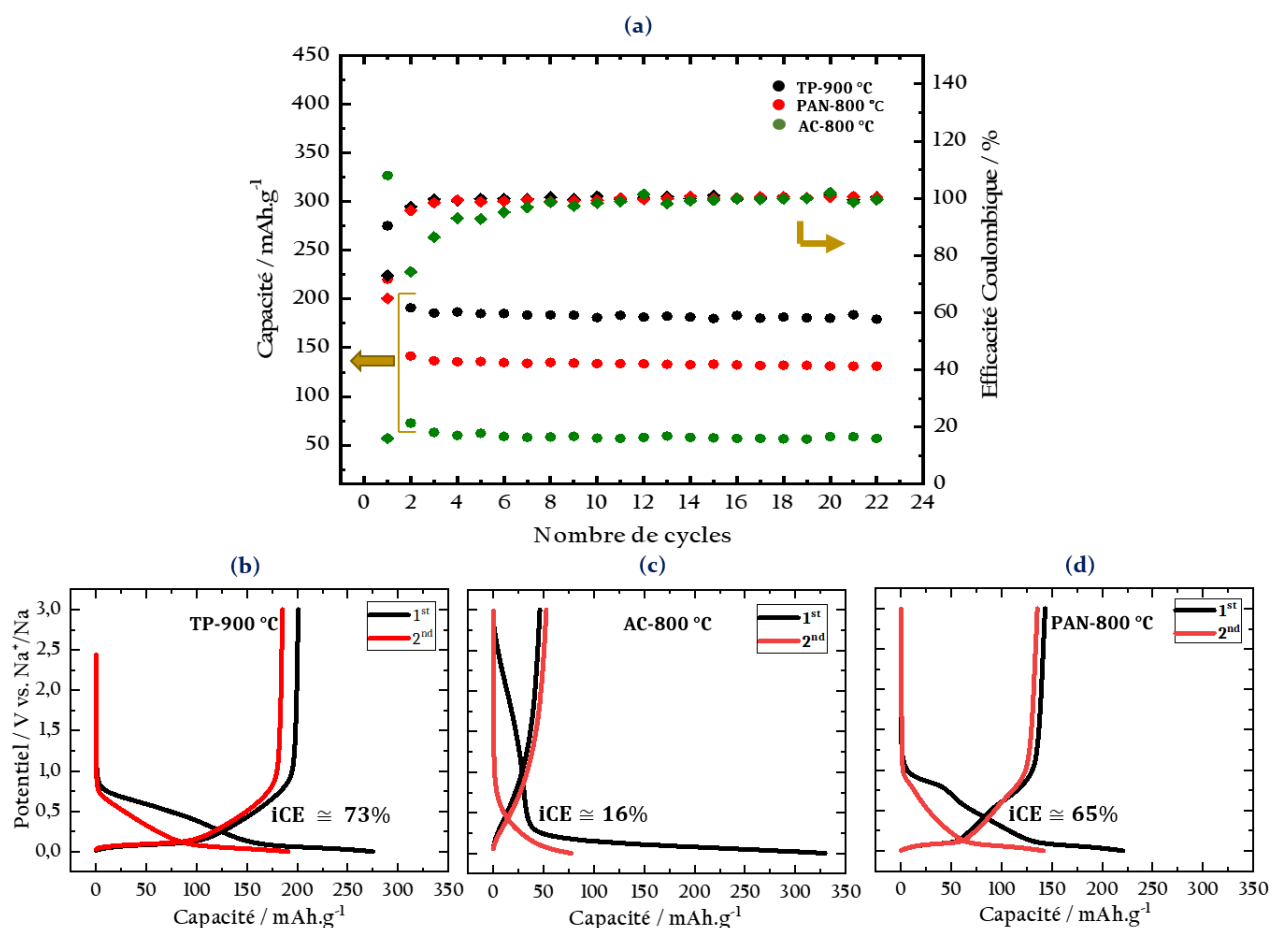


Figure 68 : (a) Performances de cyclage des carbones testés dans une pile bouton entre 0 et 3 V vs. Na/Na⁺ et (b-d) Courbes électrochimiques de charge/décharge au 1^{er} et au 2^{ème} cycle du TP-900 °C, PAN-800 °C et AC-800 °C; l'électrolyte utilisée : 1M NaPF₆ dans EC : DMC (1 : 1).

La Figure 68 (a) montre des capacités qui varient selon le précurseur utilisé tout en conservant une bonne stabilité au cours du cyclage entre le 2^{ème} et le 22^{ème} cycle. Parmi les trois précurseurs étudiés, le carbone à base de coton présente les valeurs de capacité les plus élevées. Nous constatons également une diminution de la capacité de décharge au deuxième cycle pour les trois carbones étudiés. Cette diminution s'explique par la consommation irréversible d'ions sodium au 1^{er} cycle due à la formation de la SEI. Cette dernière est en effet une couche de passivation, qui résulte de la réaction entre l'électrode négative en carbone, les ions sodium et les molécules organiques de l'électrolyte. Elle joue un rôle crucial dans les performances et la sécurité d'une batterie.

Les courbes de charge-décharge galvanostatique au 1^{er} et au 2^{ème} cycle présentées dans les Figure 68 (b-d) semblent avoir une forme similaire pour les trois carbones et confirment les pertes de capacité observées dans la Figure 68 (a). Par exemple, le carbone à base de coton (TP-900 °C) montre une capacité de décharge d'environ 190 mA/g au 2^{ème} cycle alors qu'elle était d'environ 275 mA/g au 1^{er} cycle. Pour le carbone à base de PAN (PAN-800 °C), la capacité obtenue au 1^{er} cycle est d'environ 220 mA/g et diminue à environ 140 mA/g. Cependant, la diminution de la capacité la plus importante est obtenue avec le carbone à base de la résine phénolique (AC-800 °C). La Figure 68 (d) montre que ce dernier présente une capacité au 2^{ème} cycle 5 fois inférieure à sa capacité au premier cycle. De plus, la Figure 68 (a) montre que les carbones TP-900 et PAN-800 présentent une efficacité de 100% pendant les 2-3 premiers cycles, alors que l'efficacité coulombique du carbone AC-800 est inférieure à 100% pendant au moins 8 cycles. Si pour les carbones TP-900 et PAN-800, cela correspond à la formation d'une SEI stable, pour l'AC-800, cette faible efficacité et la perte de capacité ne peuvent pas être attribuée uniquement à la formation de la SEI.

Afin de comprendre l'origine de cette perte de capacité pour le carbone à base de la résine phénolique (AC-800 °C), nous avons examiné sa réponse électrochimique après une irradiation laser pendant 2 minutes à des températures comprises entre 1200 et 2000 °C. Tous les carbones durs testés, soit une quarantaine d'échantillons, ont montré un comportement similaire à celui observé pour le carbone AC-800 °C, c.-à-d. une diminution considérable de la capacité au 2^{ème} cycle et une faible efficacité coulombique pendant plusieurs cycles. Des observations en

microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur ces carbones avant et après irradiation laser afin de comprendre ce qui pouvait être à l'origine de ce comportement. La Figure 69 montre les images obtenues pour les échantillons observés.

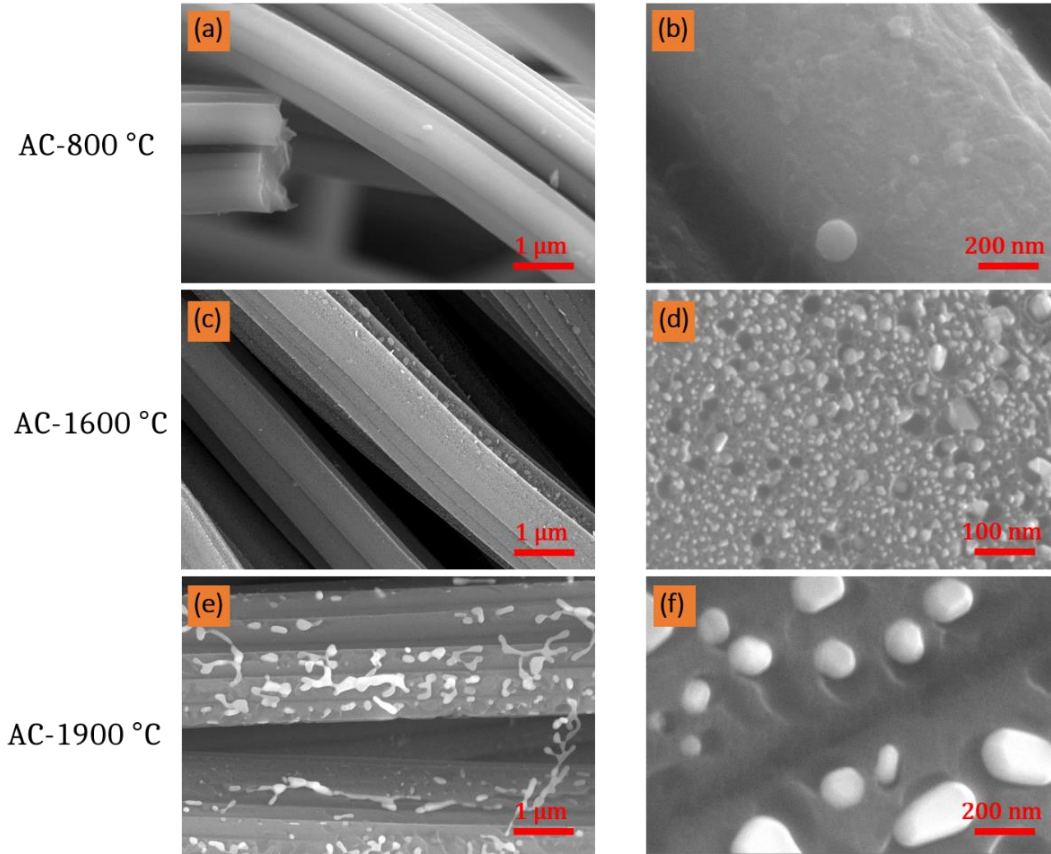


Figure 69 : Images obtenues en microscopie électronique à balayage en contraste topographique (mode SE) du (a-b) carbone dur vierge AC-800 °C, (c-d) carbone dur AC-1600 °C et (e-f) carbone dur AC-1900 °C.

Les images MEB de la Figure 69 (a) et 69 (b) montrent des fibres de carbones AC-800 °C qualifiées de vierges, c.-à-d. avant l'irradiation laser CO₂. Nous observons à travers l'image 4 (b) la présence d'une petite tache blanche de forme sphérique déposée sur une fibre de carbone. Le traitement thermique de ces fibres à 1600 et 1900 °C semble augmenter la quantité de ces tâches blanches qui se déposent tout au long des fibres. La composition chimique de ces zones marquées par les taches blanches a pu être déterminée en réalisant une cartographie EDX (Figure 70), qui a montré la présence de l'aluminium, de l'oxygène et du carbone.

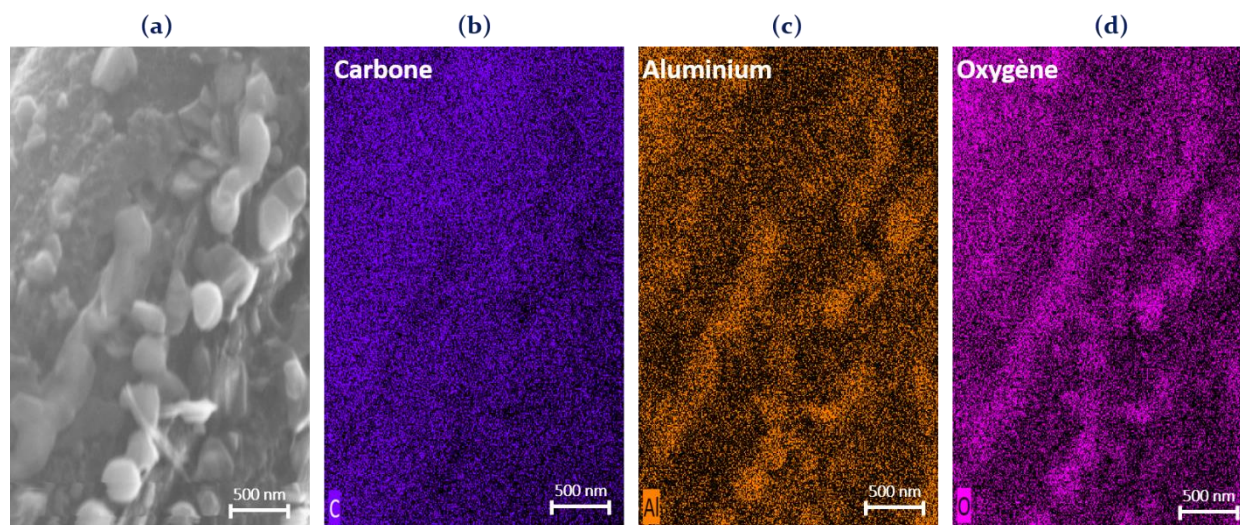


Figure 70 : (a) Image MEB du carbone dur AC-1900 °C et (b-d) Cartographies EDX montrant la présence du carbone, de l'aluminium et de l'oxygène.

Malgré la difficulté de quantifier le taux d'oxygène en EDX, sa détection en présence de l'aluminium laisse supposer la présence d'oxydes comme les oxydes d'aluminium AlO , Al_2O ou le plus connu Al_2O_3 . Ce dernier, appelé alumine, est un matériau de couleur blanche qui existe sous plusieurs formes : α , β , γ , θ ... La détermination de la phase cristalline de l'alumine est souvent réalisée par diffraction aux rayons X mais peut aussi se faire par spectroscopie de diffusion Raman. Nos essais n'ont pas pu conduire à la détermination de cette phase cristalline en raison de sa faible quantité pour qu'elle soit détectée par DRX ou en spectroscopie Raman. Il est peu probable que l'alumine soit présent dans le précurseur initial ou après la carbonisation et l'activation à 800 °C. Comme il s'agit d'un carbone commercial, il est possible que le précurseur initial ait été accidentellement mis en contact pendant le procédé de carbonisation avec des éléments d'origine inconnue.

D'un autre côté, malgré les bonnes performances électrochimiques affichées par le carbone à base de PAN (Figure 68), celui-ci présente néanmoins de mauvaises propriétés mécaniques. En effet, la structure en feuillet des films de PAN, comme nous avons pu le constater par MEB au deuxième chapitre (figure 17), conduit à sa délamination après irradiation par laser CO_2 ce qui rend difficile la récupération, par un emporte-pièce métallique, des électrodes à partir des pastilles irradiées. La tenue mécanique est par conséquent un paramètre important à prendre en

considération lors du choix du précurseur à utiliser pour la synthèse des carbones durs par irradiation laser CO₂.

La perte de capacité obtenue avec les carbones à base de la résine phénolique AC et la mauvaise tenue mécanique du PAN nous ont contraints à abandonner ces deux précurseurs. Le coton sera donc le seul matériau utilisé dans la suite de ce travail pour la synthèse des carbones durs. Dans la partie suivante, les résultats de l'étude des propriétés structurales et électrochimiques des carbones durs à base du coton synthétisés à différentes températures d'irradiation seront présentés.

3. Effet de la température atteinte lors de l'irradiation laser sur les propriétés structurales et électrochimiques des carbones durs

3.1. Propriétés structurales des carbones durs synthétisés

Comme mentionné au début de ce chapitre, nous avons identifié l'existence d'un décalage entre le centre du spot laser CO₂ et le centre des échantillons irradiés. Nous pensons que ce décalage peut éventuellement induire des erreurs liées à la caractérisation par microscopie électronique en transmission ou par spectroscopie Raman de la zone réellement irradiée et aurait un impact direct sur les propriétés électrochimiques de l'électrode utilisée. A l'œil nu ou même avec un microscope optique, il est difficile d'identifier la zone irradiée en raison d'une très faible variation dans les propriétés optiques des carbones durs à base de coton après irradiation laser. En effet, dans certains matériaux comme les carbones graphitisables, il est plus facile d'observer l'impact laissé par dépôt d'énergie. Dans les travaux publiés par Rouzaud et Oberlin [56], il est montré que le coefficient de réflexion augmente avec l'augmentation de la température de pyrolyse. Cette augmentation est plus importante pour les carbones graphitisables (comme le coke d'anthracène) par rapport aux carbones non-graphitisables (comme le coke de saccharose) et par conséquent le carbone dur reste noir et ne facilite pas l'identification claire de la zone irradiée.

Avant de présenter les résultats correspondant aux analyses par spectroscopie Raman, la microstructure des carbones durs synthétisés a d'abord été caractérisée par microscopie électronique en transmission. La Figure 71 montre les images obtenues pour les quatre températures de traitement thermique appliquées entre 1400 et 2000 °C.

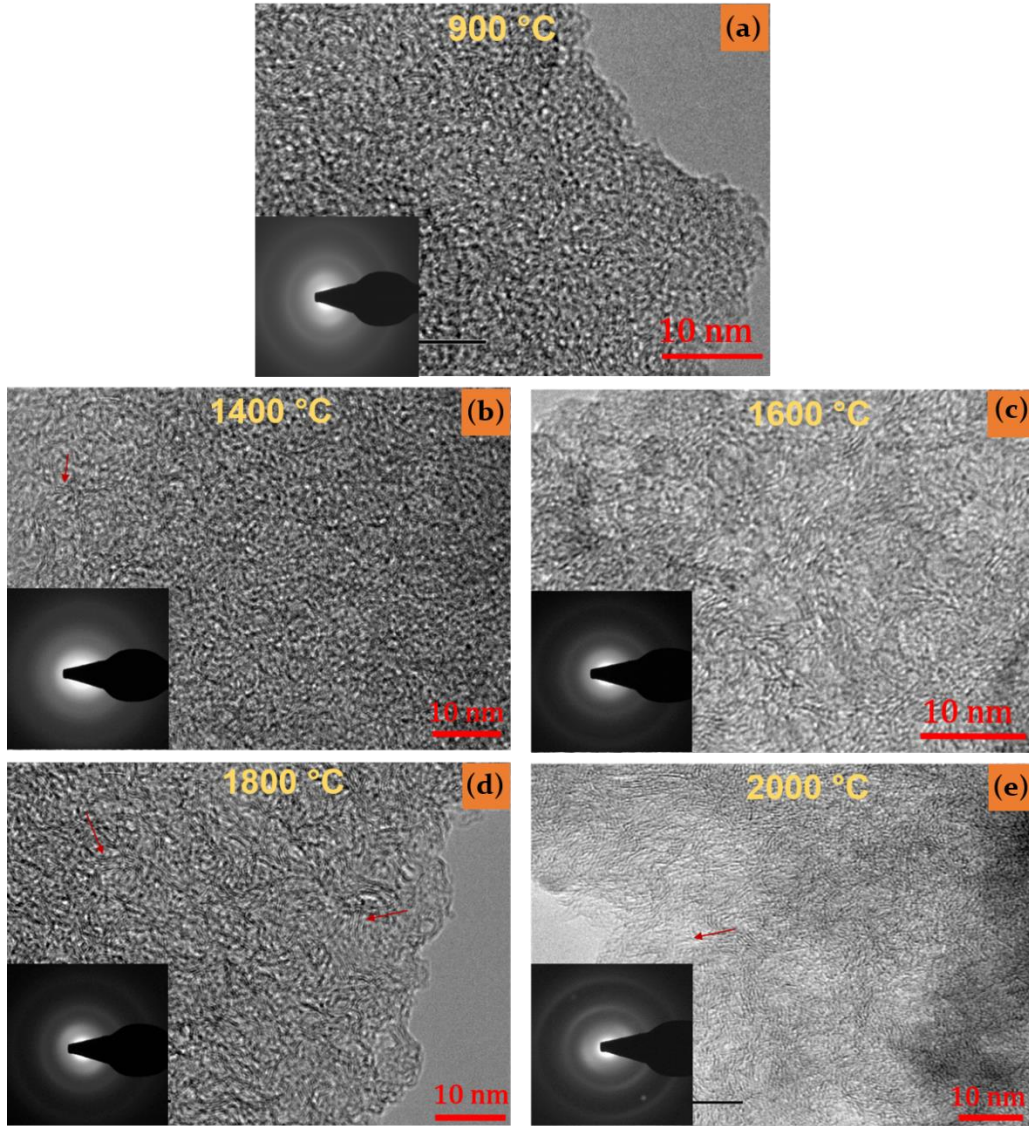


Figure 71 : (a-e) Observations par microscopie électronique en transmission des fibres de carbone à base de coton issues du matériau vierge et des échantillons irradiés à 1400, 1600, 1800 et 2000 °C.

Lorsque les fibres de carbone à base de coton sont irradiées au laser CO₂ à 1400 °C, l'image MET de la Figure 71 (a) montre le début du développement des nanodomaines graphitiques ou USBs. Ces derniers deviennent légèrement plus grands en taille à 1800 °C, et toujours aléatoirement orientés. Ce résultat est confirmé par l'affinement des anneaux de diffraction. Lors de l'irradiation au laser à 1800°C ou 2000°C, nous nous attendions à assister à une augmentation aussi significative que celle observée pour les fibres traitées aux mêmes températures dans le four. Or, ce n'est pas ce qui a été constaté, ni sur les images MET ni sur leur diagramme de diffraction.

L'absence d'amélioration similaire au traitement au four est probablement due au manque de précision sur les zones prélevées et observées en METHHT. Cela peut être également dû à l'hétérogénéité de l'amélioration structurale en profondeur.

En parallèle, des cartographies Raman ont été réalisées pour chaque température de traitement thermique. Un objectif 20X, un réseau de 600 traits/mm, une puissance de 4 mW et un temps d'acquisition de 0.5 s/spectre ont été utilisés, sur le spectromètre Witec, pour collecter environ 360000 spectres. La durée de chaque cartographie est à un peu plus de 50 heures. Les Figure 72 (a-b) montrent les images optiques des deux faces du film des fibres de carbone tissées à base de coton. Le tissage des fibres laisse apparaître une architecture différente sur chaque face du film comme le montrent les deux images optiques et en particulier les cartographies associées à la topographie (Figure 72 (c-d)) des deux faces et réalisées sur les carrés blancs. En effet, le mode de suivi de surface semble suivre presque parfaitement l'architecture complexe de ce matériau, à savoir le tissage assez particulier et différent sur les deux faces ainsi que la courbure du film. Pour cette dernière, la Figure 72 (c) montre une forme concave du film sur sa face 1, alors que la Figure 72 (d) montre une forme convexe du même film sur sa face 2. Cette forme convexe peut être visualisée à deux dimensions sur la Figure 72 (f) qui représente l'évolution de la hauteur de la platine motorisée le long de la ligne en pointillés de la Figure 72 (d). La courbe montre la présence de plusieurs accidents qui reflètent la forme des fibres tissées le long de la ligne analysée. La Figure 72 (e) montre la cartographie Raman associée à l'évolution de la largeur de la bande D pour ce carbone vierge, présentant une homogénéité en couleur. Cela signifie que le système a pu collecter des spectres en tout point de la surface analysée. Le spectre présenté dans la Figure 72 (g) est issue de cette cartographie chimique.

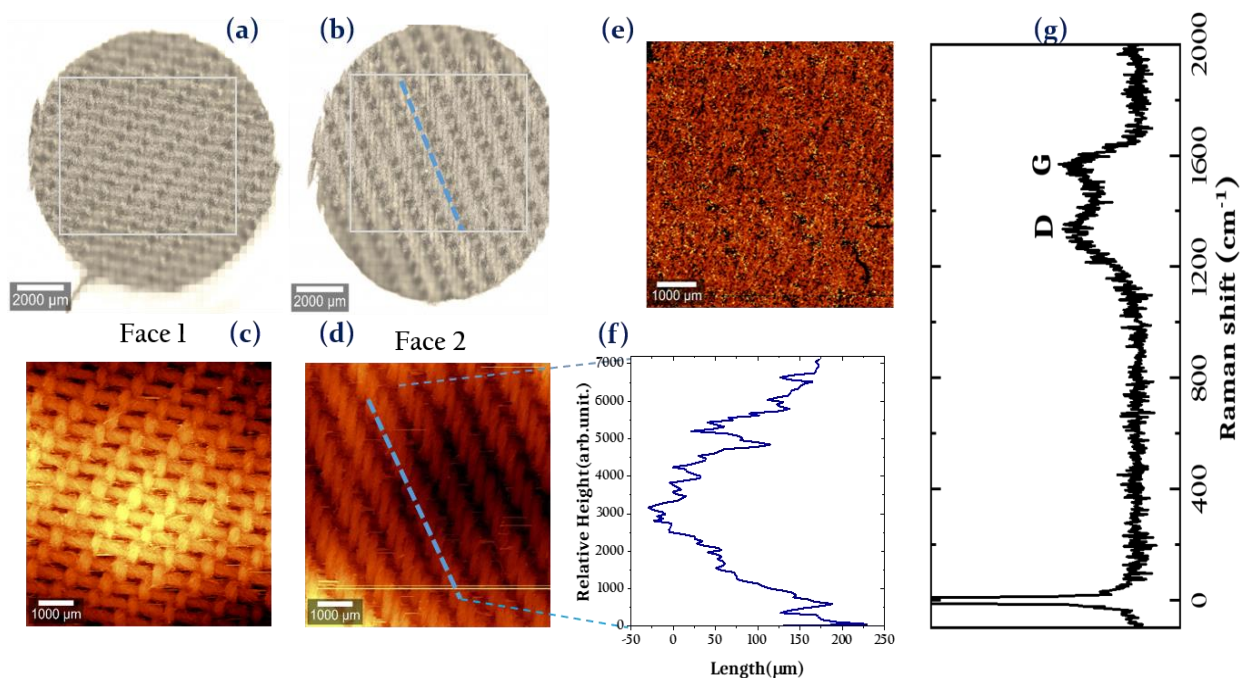


Figure 72 : (a-b) Images optiques du film à base des fibres de carbone tissées vierge (900 °C) sur les deux faces, (c-d) Cartographies associées au suivi de la topographie sur les deux faces. (e) Cartographie chimique Raman réalisée sur la face 2 et représente l'évolution de la largeur de la bande D, (f) Variation de la platine en z en fonction de la position analysée sur la face 2 et (g) Spectre Raman issu de la cartographie chimique.

La Figure 73 (a) montre les cartographies associées au suivi de la topographie des films à base des fibres de carbone tissées, depuis le film vierge carbonisé à 900 °C jusqu'à ceux traités thermiquement par irradiation laser CO₂ pendant 2 min, de 1400 °C à 2000 °C. La Figure 73 (b) illustre leurs cartographies chimiques associées à l'évolution de la largeur de la bande D. Les histogrammes de la Figure 73 (c) montrent la distribution des valeurs de la largeur de la bande D extraites à partir des cartographies chimiques Raman pour chaque température de traitement thermique laser.

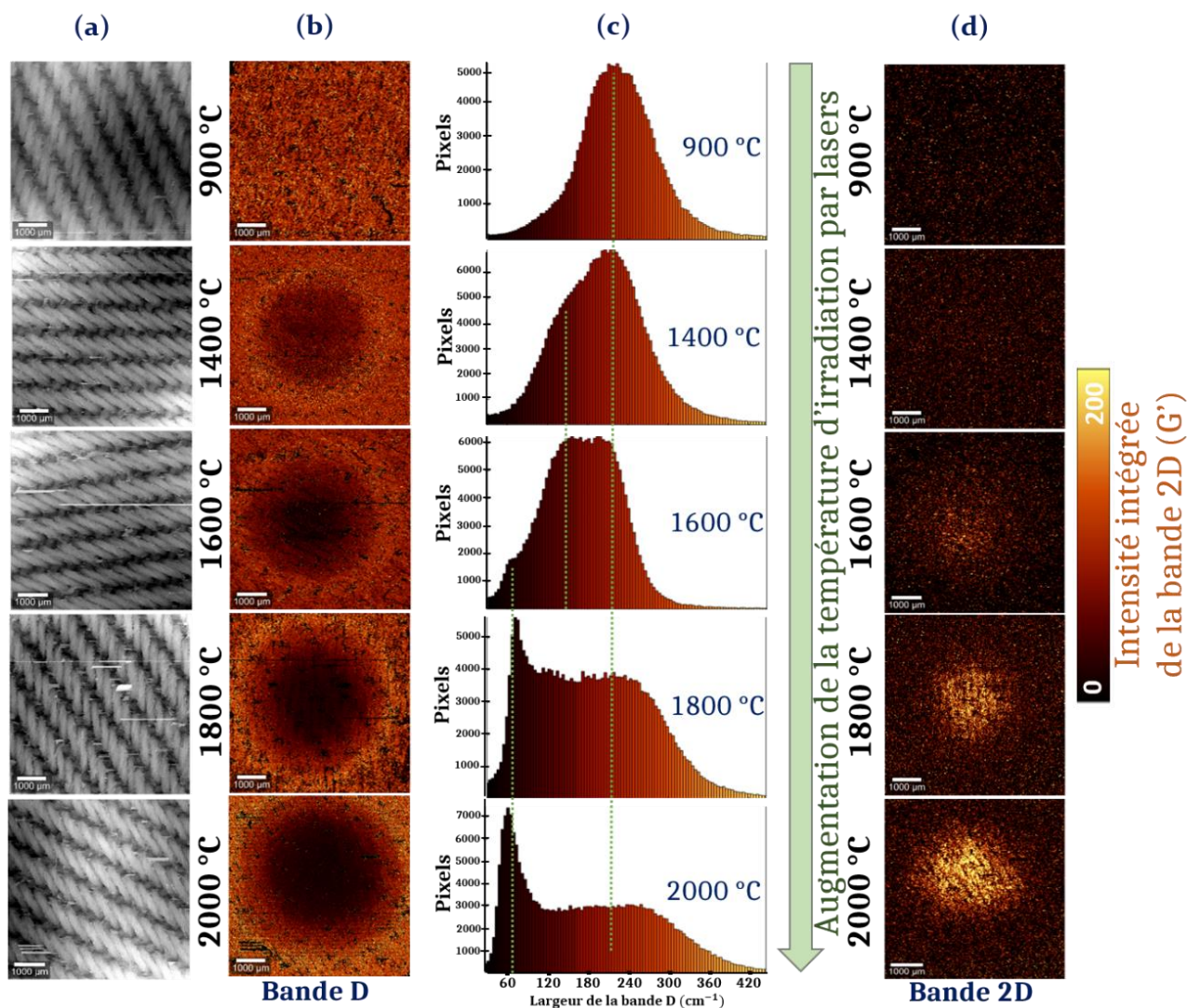


Figure 73 : (a) Cartographies associées au suivi de la topographie de la surface des films de carbone vierge et ceux ayant subi des irradiations laser. (b) Cartographies Raman montrant l'évolution de la largeur de la bande D en fonction de la température apportée par l'irradiation laser CO₂. (c) Histogrammes des valeurs de la largeur de la bande D pour chaque température de traitement thermique. (d) Cartographies similaires à (b) avec une évolution de l'intensité intégrée de la bande 2D.

La cartographie Raman présentant l'évolution de la largeur de la bande D du carbone vierge (TP-900 °C) montre, dans l'ensemble, une coloration rouge-orangée qui signifie une homogénéité structurale dans la zone sondée. Ceci est confirmé par l'histogramme de la Figure 73 (c) à la même température qui montre une distribution gaussienne des valeurs de la largeur de la bande D centrées à 220 cm⁻¹. Cette distribution est légèrement large en raison du caractère bruité des spectres (voir un exemple sur la Figure 72 (g)) de la cartographie obtenue en 0.5 s/spectre. Si nous

nous intéressons au carbone irradié à 1400 °C, une tache circulaire apparaît au milieu de la cartographie Raman. Cette tache correspond à des largeurs de la bande D plus faibles qui reflètent une amélioration de l'organisation structurale due à l'énergie déposée par le laser CO₂. Sur l'histogramme correspondant à 1400 °C, nous remarquons la présence de deux populations, une première population majoritaire issue de la zone non-irradiée (largeur moyenne de 220 cm⁻¹ : zone rouge-orangée dans la cartographie) et une deuxième population minoritaire correspondant à la zone légèrement modifiée structuralement. En effet, l'irradiation laser, associée à la température 1400 °C, conduit à la diminution de la largeur de la bande D et se trouve centrée à 170 cm⁻¹. En augmentant la température à 1600 °C, cette deuxième population devient de plus en plus marquée par rapport à la première population, ce qui montre qu'il y'a de plus en plus de spectres de la cartographie ayant une largeur de la bande D de 170 cm⁻¹. De plus, ce même traitement fait apparaître aussi un épaulement, suggérant l'apparition d'une nouvelle population de largeurs de la bande D centrées à environ 70 cm⁻¹. L'accroissement de la température permet d'augmenter progressivement cette population par rapport aux autres populations qui deviennent clairement minoritaires à haute température comme le montre l'histogramme à 2000 °C. En effet, cette augmentation de la population des largeurs de la bande D centrée à 70 cm⁻¹ au détriment des autres populations est la signature d'une part de l'amélioration significative de l'organisation structurale des fibres de carbone due à l'énergie apporté à 2000°C par le spot laser, et d'autre part à l'élargissement important de la zone modifiée dont le diamètre est supérieur à la taille du spot laser CO₂. Cet élargissement progressif de la zone modifiée avec la température atteinte induit une augmentation de la conductivité thermique du carbone sp². Cette augmentation s'explique par une amélioration progressive de l'organisation structurale de carbones dans ces zones. Il faut rappeler aussi que la distribution de l'histogramme associée aux largeurs de la bande D à 2000°C est beaucoup plus étroite que les populations précédentes en raison de l'amélioration importante de l'organisation structurale. Cette dernière conduit à une augmentation importante dans l'intensité des bandes Raman pour le même temps d'acquisition (0.5 s/spectre) permettant ainsi une définition plus fiable de l'évolution des largeurs de la bande D dans la cartographie.

Un comportement identique est observé sur les cartographies Raman correspondant à l'évolution de l'intensité de la bande 2D comme montré sur la Figure 73 (d). Avant 1400 °C, le signal correspondant à la bande 2D est très faible et augmente progressivement lorsque ces fibres sont irradiées à 1600 °C. Au milieu de la cartographie apparaît une tache de couleur jaune qui augmente en intensité entre 1800 °C et 2000 °C. Ceci s'explique par l'augmentation des cycles polyaromatiques formés suite au traitement thermique.

Les valeurs associées aux largeurs de la bande D issues des cartographies doivent être prises avec précaution en raison du caractère bruité des spectres utilisés dans la construction des cartographies. Afin de suivre, de point de vue quantitatif cette fois-ci, l'évolution de la largeur de la bande D liée à la modification structurale du carbone dur à base de coton par le laser CO₂, des spectres Raman, avec un très bon rapport signal/bruit, sont enregistrés le long d'une ligne traversant ces zones comme le montre les pointillés jaunes de la Figure 74 (a). Les spectres ont été collectés en utilisant un objectif X20, une puissance de 4 mW, un réseau de 1200 traits/mm et un temps d'acquisition de 60s/spectre. Le pas entre les spectres est de 2 µm.

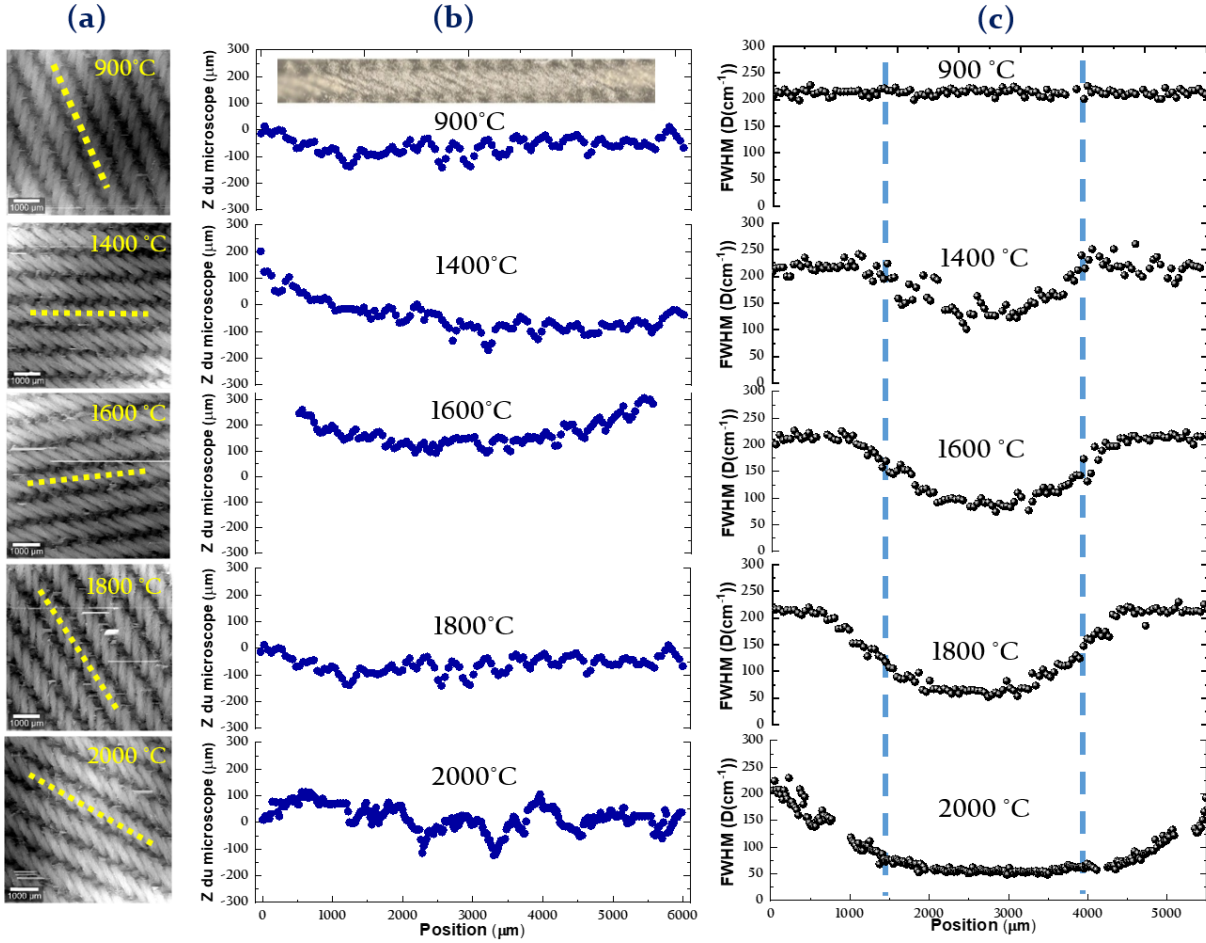


Figure 74 : (a) Lignes en pointillés montrant les endroits où les analyses Raman ont été réalisées. (b) Evolution de la hauteur z du microscope lors de l'acquisition des spectres Raman, (c) variation du paramètre FWHM (D) en fonction de la position y le long de la ligne jaune pour différentes températures.

La Figure 74 (b) représente des évolutions de la hauteur z de la platine similaires à ce qui a été représenté dans la Figure 72 (f). Afin de s'affranchir des artefacts supplémentaires liés aux zones situées entre les fibres de carbone tissées, nous avons choisi les lignes d'analyse Raman le long des fibres de carbone tissées (pointillés jaunes) pour l'ensemble de températures de traitement laser. Les accidents sur les différentes courbes sont causés, comme mentionné précédemment, par la morphologie de la surface analysée.

Quantitativement, tous les spectres Raman obtenus ont été ajustés à l'aide de logiciel Focus. Les bandes de diffusion Raman à un phonon ont été ajustées à l'aide de la fonction Voigt pour la bande D et la fonction BWF pour la bande G. La Figure 74 (c) est le résultat de l'ajustement de 120 spectres pour chaque température de traitement. Pour le carbone dur vierge (carbonisé à 900 °C),

la valeur moyenne de la largeur à mi-hauteur de la bande D, FWHM(D) , est de $214 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$. Cela montre une excellente homogénéité structurale du carbone dur carbonisé à 900 °C sur l'ensemble du film. Suite à l'irradiation par laser CO_2 à 1400 °C , FWHM(D) atteint une valeur minimale d'environ 120 cm^{-1} au centre de la zone. Cette valeur minimale diminue à mesure que la puissance des lasers augmente et atteint environs 55 cm^{-1} pour une température mesurée de 2000 °C . L'élargissement de la zone modifiée de plus de 6 mm que nous avons observé sur les cartographies Raman se voit également à travers cette figure.

La Figure 75 (a) présente les spectres Raman enregistrés aux points les plus ordonnés pour chaque température d'irradiation. A partir de 1600 °C , une bande additionnelle ($\text{D}' \sim 1615 \text{ cm}^{-1}$) a été nécessaire pour un meilleur ajustement de la bande G.

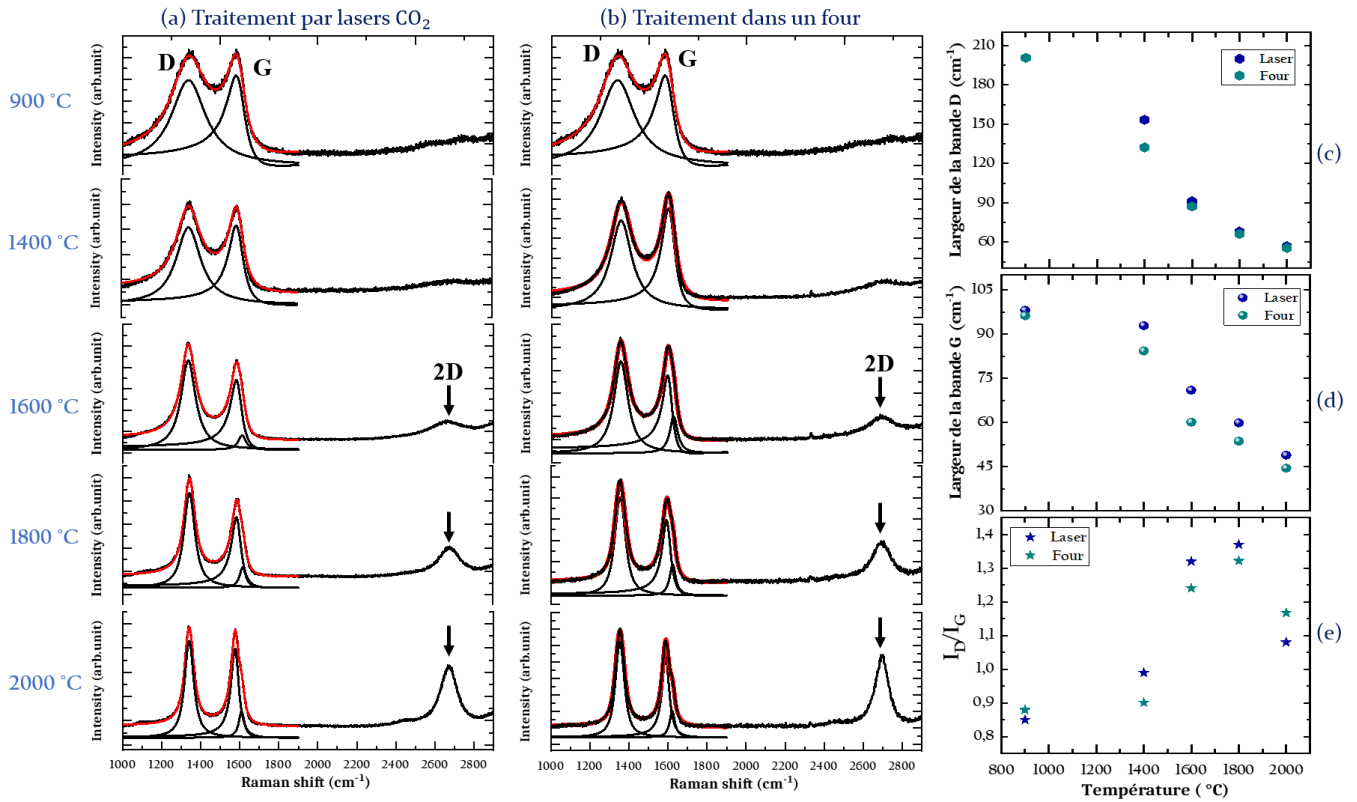


Figure 75 : Spectres Raman des fibres de carbone à base de coton traité thermiquement par (a) lasers CO_2 et (b) dans un four. (c-e) Evolution de la largeur à mi-hauteur de la bande D et G et du rapport d'intensité en fonction de la température pour les deux voies de synthèse.

Une bande 2D relativement importante est obtenue à 2000 °C , ce qui confirme les observations réalisées sur les cartographies de la Figure 73 (d). Le mode G se comporte de la même

manière que le mode de respiration D : rétrécissement des bandes avec l'augmentation de la température de traitement (Figure 75 (a)). Afin de confirmer cette évolution structurale induite par irradiation laser CO₂, nous pouvons la comparer avec la réponse Raman de ces carbones durs synthétisés dans un four (Figure 75 (b)).

Les Figure 75 (a) et 75 (b) montrent visuellement que l'organisation structurale obtenue par irradiation lasers CO₂ en 2 min est globalement similaire à celle apportée par le traitement thermique au four pendant 30 min. Une légère différence est néanmoins observée sur les spectres Raman collectés sur les films ayant subi un traitement de 1800 °C et 2000 °C. En effet, la bande 2D semble plus importante pour les carbones traités dans un four. D'un point de vue quantitatif, l'évolution des paramètres FWHM (D,G) et $\frac{I_D}{I_G}$ pour ces fibres de carbone à base de coton traitées thermiquement par laser ou dans le four montrent des valeurs assez proches. Nous remarquons également que les fibres de carbone traitées au four présentent des valeurs de FWHM un peu plus faibles que celles correspondant aux fibres traitées par laser, ce qui est probablement due aux températures affichées légèrement surestimées par le pyromètre.

3.2. Propriétés électrochimiques des carbones durs à base de coton obtenus à différentes températures

Les propriétés électrochimiques des carbones durs (TP-T) obtenus à partir du traitement thermique du coton par laser entre 1400 °C et 2000 °C sont évaluées par cyclage galvanostatique en pile bouton face au sodium métal. Le premier cycle est réalisé au régime C/20, correspondant à une densité de courant comprise entre 0,0020 et 0,003 mA/g, suivi des 20 cycles réalisés à C/10 en appliquant une densité de courant entre 0,0045 et 0,0055 mA/g.

La Figure 76 montre les courbes électrochimiques du premier et du deuxième cycle de charge/décharge des carbones durs synthétisés à différentes températures de traitement thermique.

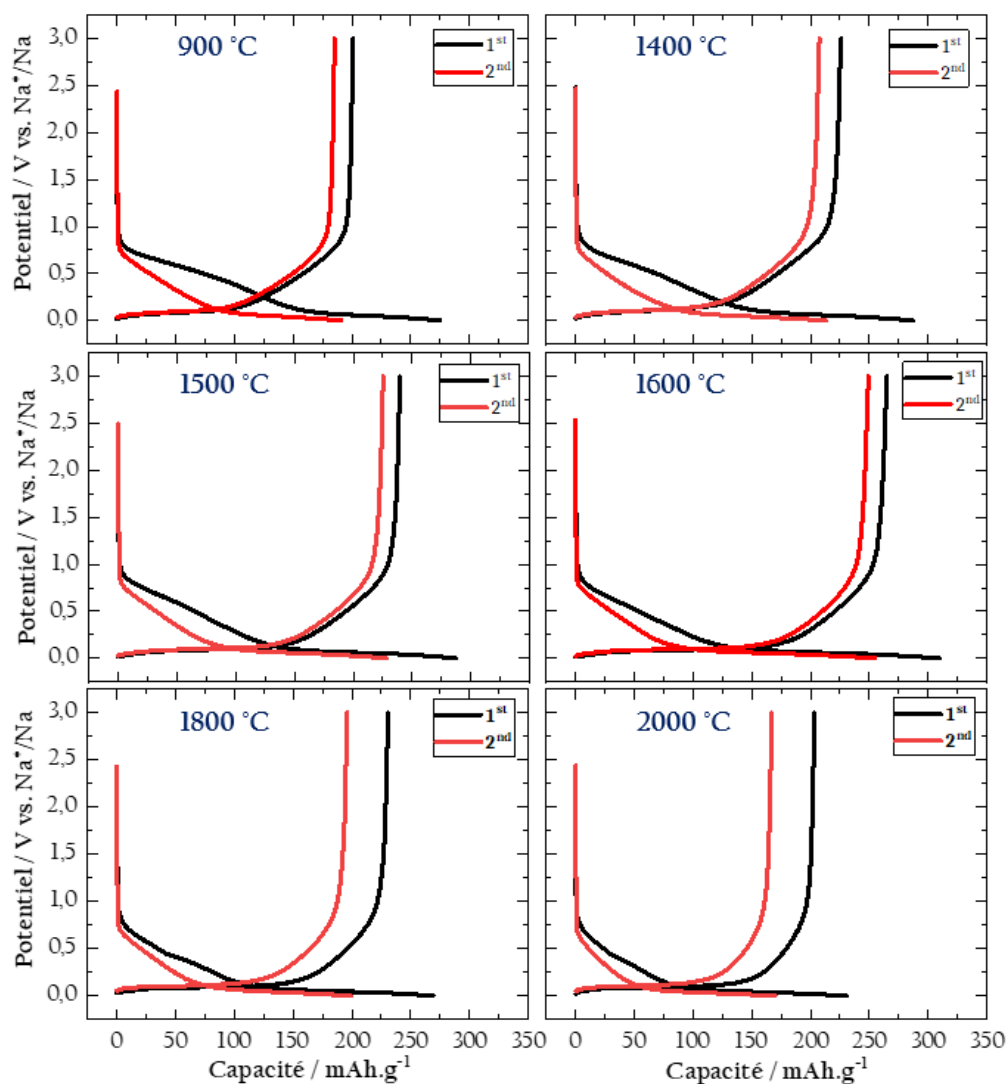


Figure 76 : Les deux premières courbes électrochimiques de charge/décharge des carbones durs testés en pile bouton entre 0 et 3 V vs. Na/Na⁺; l'électrolyte utilisé : 1M NaPF₆ dans EC : DMC (1 : 1).

Le profil des courbes électrochimiques des carbones durs change avec la température atteinte par les films lors de l'irradiation laser. Cependant, toutes les courbes consistent en une région en pente entre 1 et 0.2 V vs. Na/Na⁺ et une région en plateau en dessous de 0.2 V vs. Na/Na⁺, en accord avec les courbes typiques des carbones durs rapportées dans la littérature. Il est important de rappeler ici, avant d'aller plus loin dans l'interprétation de ces résultats, que ces deux régions sont à l'origine des deux mécanismes d'insertion différents responsables du stockage des ions sodium dans les carbones durs.

Malgré les nombreux efforts consacrés à la détermination de ces mécanismes, l'origine de la capacité de stockage des ions de sodium est toujours débattue dans la littérature en raison de la microstructure complexe des carbones durs [137]–[139]. Cependant, la première description rapportée par Stevens et Dahn [74], [140] sur les phénomènes électrochimiques mis en jeu au cours des cycles de charge/décharge des batteries Na-ion, a été largement acceptée pendant plusieurs années par la communauté scientifique comme étant le modèle qui explique le mieux les mécanismes de stockage des ions sodium dans les carbones durs. Ce modèle suggère que les ions sodium s'insèrent dans le carbone de la même manière que les ions lithium par un mécanisme d'insertion-adsorption. Les auteurs affirment que les ions Na^+ s'insèrent d'abord entre les couches de graphène dans la région en pente (entre 0.2 et 1 V vs. Na/Na^+), tandis que la région en plateau (entre 0 et 0.2 V vs. Na/Na^+) serait attribuée à l'adsorption des ions Na dans les micropores. D'autres études ont été réalisées après ce travail pour confirmer ou infirmer ce modèle comme le montre les travaux suivants [11], [139], [141]–[143].

Une étude plus récente publiée en 2018 par Ghimbeu *et al.* [144], propose un mécanisme différent de celui de Stevens & Dahn. Dans ce nouveau mécanisme, la région en pente est attribuée à l'interaction des ions Na avec les sites défectueux du carbone et à l'adsorption des ions dans la microporosité (dont les pores n'excèdent pas 2 nm selon l'IUPAC), tandis que la région en plateau serait plutôt liée à l'intercalation du sodium entre les couches de graphène.

Les performances électrochimiques obtenues à partir des courbes électrochimiques de la Figure 76 sont résumées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Performances électrochimiques des carbones durs synthétisés. La capacité de la région en pente (0 - 0.2 V vs. Na/Na⁺) et la capacité de la région plateau (< 0.2 V vs. Na/Na⁺) sont calculées à partir du deuxième cycle de décharge.

Matériau	Capacité de Décharge (mAh/g)	Capacité de charge (mAh/g)	Efficacité Coulombique (%)	Capacité région en pente (mAh/g)	Capacité région plateau (mAh/g)
TP-900	275	200	73	68	122
TP-1400	287	225	78.6	67	144
TP-1500	286	239	88.5	69	158
TP-1600	309	264	85.5	67	186
TP-1800	269	230	85.7	54	144
TP-2000	230	203	88	37	131

Si nous nous intéressons au deuxième cycle, avec l'augmentation de la température atteinte par l'échantillon lors de l'irradiation laser, la capacité de la région en plateau augmente de 122 mAh.g⁻¹ pour le TP-900 °C à 144 mAh.g⁻¹ pour le TP-1400 °C et atteint un maximum de 186 mAh.g⁻¹ pour le TP-1600 °C puis diminue pour les carbones durs TP-1800 °C et TP-2000 °C. Nous remarquons également un rétrécissement de cette région en pente lorsque la température de traitement thermique augmente, permettant à la région en plateau, de devenir plus importante. La variation de la contribution de chaque région à la capacité totale pendant le deuxième cycle de décharge a été calculée pour les carbones durs étudiés. L'objectif est de mieux comprendre l'évolution des performances électrochimiques obtenues en fonction de la température atteinte par les échantillons. La Figure 77 permet d'illustrer la contribution des deux régions à la capacité totale pour chaque température.

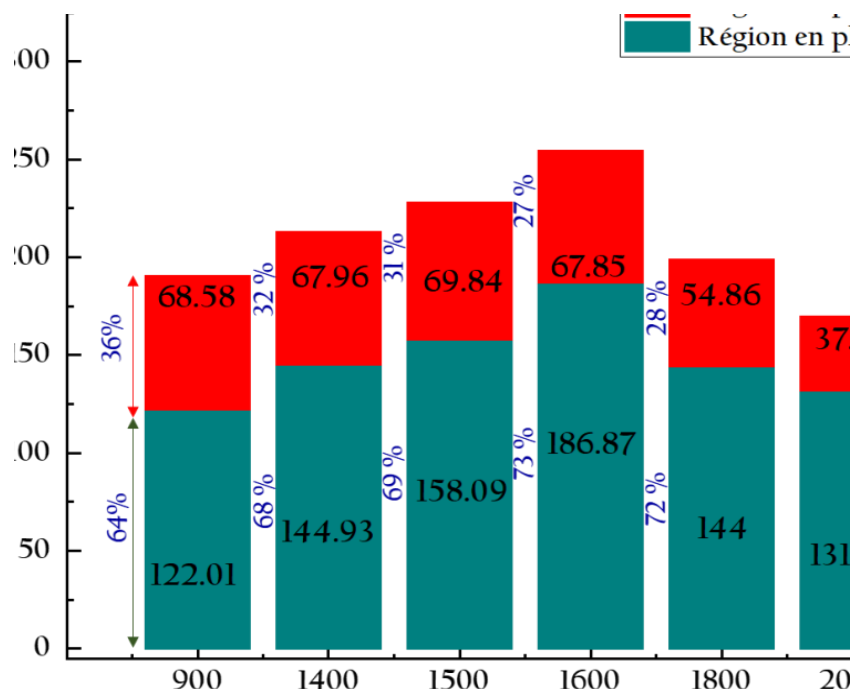


Figure 77 : Evolution de la capacité de la région en pente et en plateau au deuxième cycle de décharge pour les carbones durs synthétisés.

Lorsque la température d'irradiation est comprise entre 900 et 1600 °C, la capacité de la région en pente varie très peu, mais sa contribution à la capacité totale diminue de 36 à 27 %. Cette tendance se poursuit avec l'augmentation de la température pour atteindre 22% à 2000 °C, avec cette fois une diminution considérable de la capacité en pente. En reprenant le mécanisme d'insertion-adsorption dans la région en pente proposé par Stevens & Dahn, le résultat obtenu suggère que l'insertion des ions de sodium se fait de manière identique jusqu'à 1600 °C, ensuite pour des températures supérieures, la distance inter-feuillet du carbone dur devient trop faible, conduisant à une augmentation de la barrière d'énergie pour l'intercalation des ions de sodium d'où une diminution de la capacité.

Pour la région en plateau, la tendance observée pour la région en pente en fonction de la température s'inverse. En effet, la contribution de la région en plateau devient plus importante en augmentant la température mesurée lors de l'irradiation. De la même manière, la capacité de la région plateau passe par un maximum à 1600 °C et diminue pour les carbones durs TP-1800 °C et TP-2000 °C. En se basant sur le mécanisme d'insertion-adsorption dans la région en plateau, ce résultat suggère que la microporosité développée à 1600 °C entre les nanodomains graphitiques,

suite au rapprochement des paquets de plan de graphène, favorise l'adsorption des ions de sodium, permettant ainsi d'obtenir une meilleure capacité. Lorsque la température dépasse 1600 °C, l'abaissement de la capacité de la région plateau est peut-être dû au développement d'une porosité fermée, devenant ainsi inaccessible pour les ions de sodium. Par conséquent, une microporosité importante combinée à une distance inter-feuillet moyenne supérieure à 0,35 nm favoriserait le bon déroulement du mécanisme d'insertion-absorption dans les deux régions, et permettrait d'obtenir une structure optimale pour l'accueil des ions de sodium dans les carbones durs.

Les techniques d'analyses spectroscopiques permettent aussi d'élucider plusieurs aspects importants des mécanismes de stockage des ions sodium. L'étude réalisée par Bommier *et al.* [137] a montré que la réponse Raman des carbones durs à base de saccharose peut apporter des informations importantes comme l'évolution des défauts en fonction de la température de pyrolyse en utilisant le rapport des aires de la bande D et de la bande G, $\frac{A_D}{A_G}$. Dans ce travail, les auteurs montrent que l'augmentation de la température de pyrolyse permet la diminution du rapport $\frac{A_D}{A_G}$, et par conséquent à la diminution de la quantité de défauts présents dans la structure des carbones durs. Ils expliquent que cette diminution de la quantité de défauts serait en quelque sorte responsable de la diminution de la région en pente lorsque la température de traitement augmente.

Afin de vérifier cela, nous avons examiné l'évolution du rapport $\frac{I_D}{I_G}$, $\frac{A_D}{A_G}$ et FWHM (D) pour les carbones durs à base de coton traités entre 1400 °C et 2000 °C. La Figure 78 montre l'évolution du spectre Raman en fonction de la température d'irradiation et de la capacité dans la région en pente en fonction des paramètres $\frac{I_D}{I_G}$, $\frac{A_D}{A_G}$ et FWHM (D).

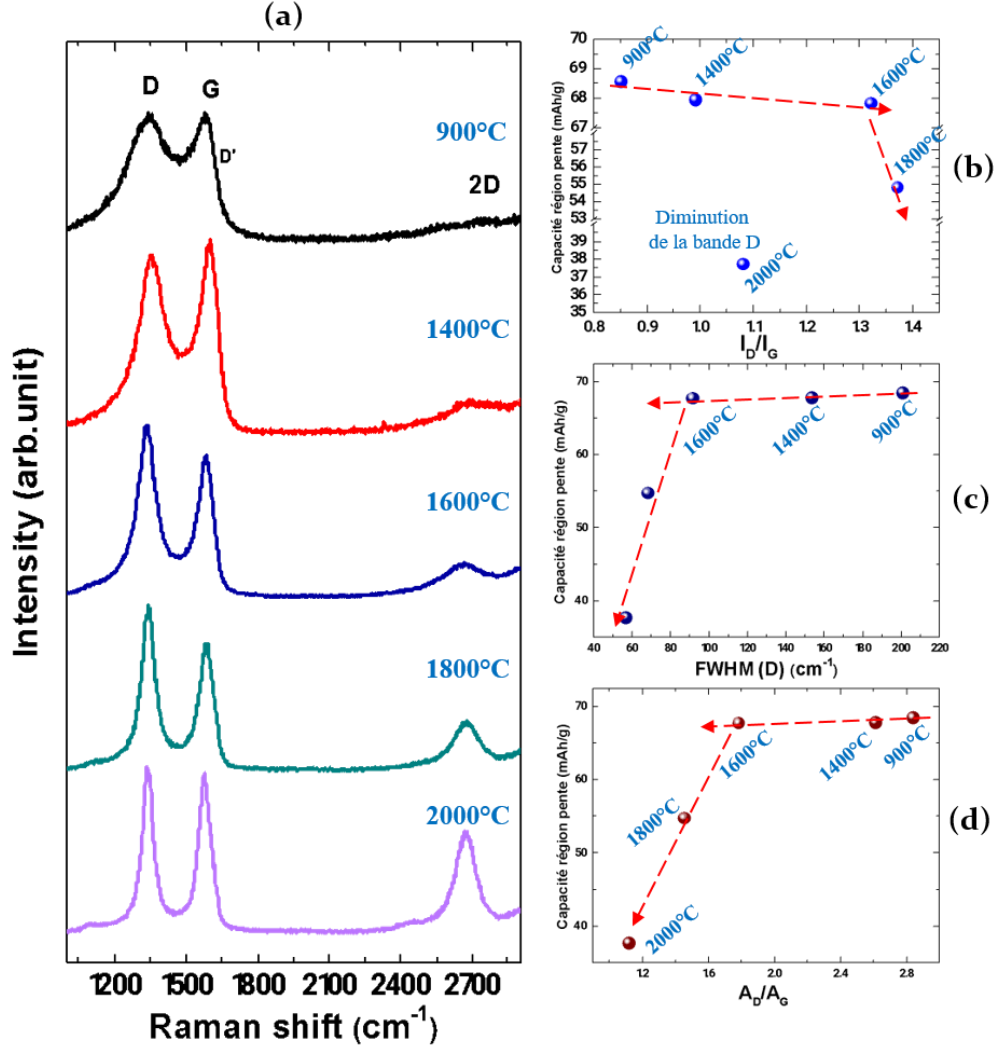


Figure 78 : (a) Spectres Raman des carbones durs synthétisés et (b) évolution de la capacité en pente en fonction du rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$, (c) FWHM (D) et (d) rapport des aires $\frac{A_D}{A_G}$.

L'augmentation de la température mesurée lors d'irradiation permet une amélioration considérable de l'ordre structural, ce qui se traduit par le rétrécissement des bandes Raman (Figure 78 (a)). Comme discuté dans la Figure 75 (e), le rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$ augmente avec la température en raison de la faible taille des domaines cohérents n'excédant pas ~ 3 nm, qui représente la taille moyenne des régions actives à proximité des bordures. La Figure 78 (b) montre que cette augmentation du rapport d'intensité est accompagnée d'une diminution de la capacité dans la région en pente. En revanche, l'utilisation des paramètres FWHM (D) et $\frac{A_D}{A_G}$ montrent une

tendance à l'opposé du comportement de $\frac{I_D}{I_G}$. La largeur à mi-hauteur de la bande D et le rapport $\frac{A_D}{A_G}$ diminuent avec l'augmentation de la température ce qui conduit à la diminution de la capacité dans la région en pente. La variation du rapport $\frac{A_D}{A_G}$ est gouverné par l'évolution de la largeur à mi-hauteur des bandes D et G car l'air des pics Raman dépend fortement de ce paramètre. Par conséquent, une diminution de FWHM(D) suite à l'amélioration de l'ordre structural induit une diminution de $\frac{A_D}{A_G}$, ce qui explique les résultats des Figure 78 (c) et 15 (d). Ces observations sont en accord avec ce qui a été obtenu par Bommier *et al.* [137], permettant de corrélérer la variation de la capacité dans la région en pente avec l'évolution du rapport $\frac{A_D}{A_G}$. Au-delà de 1600 °C, la structure continue à se développer et nous assistons à une diminution importante de la capacité. Il est difficile dans notre étude de pouvoir affirmer ces résultats en se référant à l'un des deux mécanismes présentés. Des mesures complémentaires (surface spécifique, porosité, distribution de la taille des pores...) sont nécessaires pour mieux comprendre ces mécanismes de stockage des ions sodium.

Les Figure 79 (a) et 79 (b) montrent la stabilité en cyclage des carbones durs étudiés ainsi que la variation de la capacité de décharge en fonction de la densité de courant appliquée.

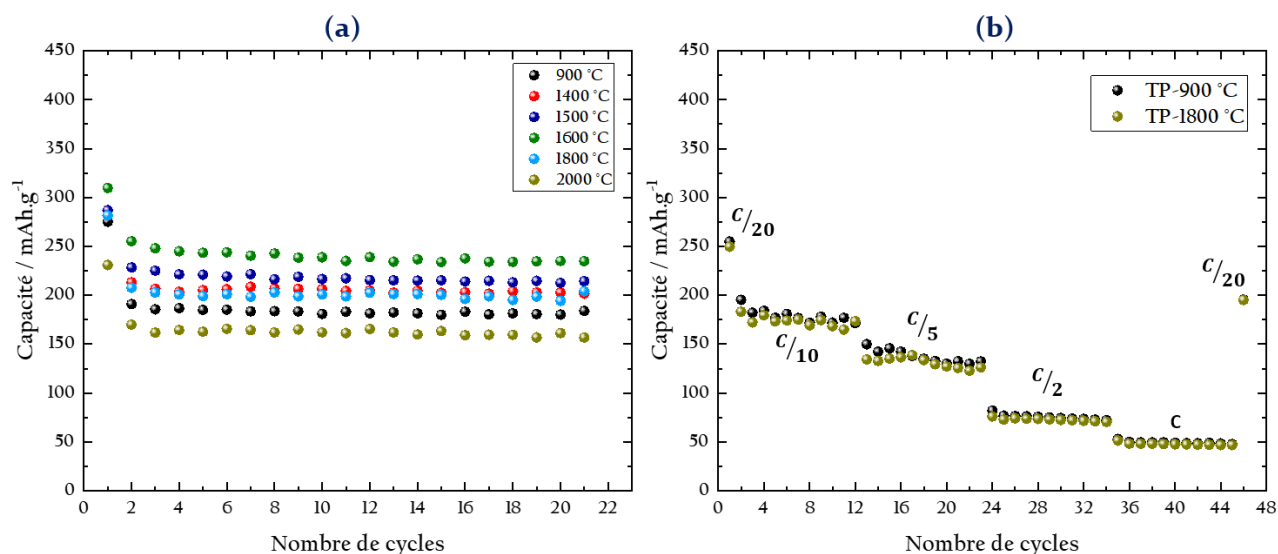


Figure 79 : Stabilité en cyclage des carbones durs testés en pile bouton entre 0 et 3 V vs. Na/Na⁺ en régime C/20 et C/10 (où C= 372 mA/g), et (b) Le taux de performances du carbone vierge (TP-900) et le carbone irradié à 1800 °C (TP-1800).

A partir de la Figure 79 (a), nous observons que l'accroissement de la température de traitement thermique par laser permet l'augmentation progressive de la capacité jusqu'à atteindre un maximum à 1600 °C, ensuite elle décroît fortement pour 1800 °C et 2000 °C. Pour ces différents carbones durs, une stabilité de la capacité de décharge est obtenue pendant 20 cycles en régime C/10. Nous avons ensuite étudié l'évolution de la capacité de décharge des carbones durs TP-900 °C et TP-1800 °C en fonction de la densité de courant appliquée.

Comme le montre la Figure 79 (b), la capacité diminue progressivement en augmentant la densité de courant appliquée pour chacun des carbones testés. Pour le régime C correspondant à une densité de courant de 0.52 mA/g, une importante détérioration de la capacité de décharge est obtenue pour les deux carbones (~50 mAh/g en régime C à comparer avec ~170 mAh/g en régime C/10). Ceci suggère que le transport et le transfert des électrons et des ions de sodium deviennent trop lents à des densités de courant élevées. Pour finir, au 46^{ème} cycle, un retour vers le régime C/20 permet d'augmenter la valeur de la capacité à 195 mAh/g pour les deux carbones, ce qui donne un ΔC ($Capacité_{1er\ cycle} - Capacité_{46ème\ cycle}$) de 59 mAh/g pour le TP-900 °C et 54 mAh/g pour le TP-1800 °C.

Dans la partie suivante de ce chapitre, nous aborderons les modifications apportées au système d'irradiation actuel. En effet, pour s'affranchir du principal inconvénient de cette méthode, qui réside dans la taille limitée de la surface préparée, il est possible de l'élargir en mettant en place un système motorisé permettant de déplacer le spot laser CO₂ au cours de l'irradiation. Cet axe d'amélioration fera donc l'objet de la prochaine partie de ce chapitre.

4. Développement d'une nouvelle chambre de mesure et d'irradiation par laser CO₂

Alors que plusieurs entreprises (Tiamat, Sumitomo Chemical Co, Sharp, Novasis) développent des prototypes commerciaux des SIBs, le géant chinois CATL s'apprête à commercialiser en 2023, la première batterie Na-ion, destinée au transport électrique. Tous ces systèmes reposent sur l'utilisation des carbones durs comme anode. Par conséquent, l'émergence de la technologie Na-ion pendant les années à venir, dépendra de la quantité des carbones durs que nous serons capables de produire, et de l'amélioration des voies de synthèse utilisées actuellement.

La voie de synthèse par irradiation laser dans le système présenté et utilisé jusqu'à présent, permet de gagner un temps considérable dans la préparation des échantillons en évitant les rampes de montée/descente de température, plus lentes dans les fours conventionnels. Cependant, la zone traitée thermiquement limitée par le diamètre du spot laser, justifie le peu d'intérêt accordée actuellement à cette méthode à l'échelle industrielle. Il est donc essentiel d'apporter des modifications à ce procédé de synthèse afin d'améliorer sa capacité à produire une grande quantité de carbone.

L'amélioration du procédé de synthèse passe inévitablement par la conception d'une nouvelle cellule différente de celle utilisée au cours de ce travail. En principe, la nouvelle cellule devrait permettre l'irradiation de larges zones mais également de suivre, *in situ*, l'évolution structurale des carbones par spectroscopie Raman. En effet, le suivi *in situ* aurait permis de gagner un temps considérable dans la mise au point des conditions expérimentales permettant de réaliser une réaction donnée avec un chauffage à une certaine température et pendant un temps donné.

4.1. Conception et optimisation de la nouvelle chambre d'irradiation laser CO₂

Dans cette thèse, nous nous sommes uniquement concentrés sur l'augmentation de la zone irradiée car le suivi *in situ* par spectroscopie Raman nécessitait des équipements dont nous ne disposions pas durant la thèse. L'utilisation d'un système d'irradiation par laser CO₂ équipé d'une platine motorisée et pilotée par un logiciel, nous semble mieux adaptée. D'autant plus que l'utilisation d'un tel procédé, permettant de modifier structurellement de grandes surfaces, pourrait s'étendre à des applications à l'échelle industrielle. Nous pouvons, par exemple, imaginer un procédé industriel basé sur le déplacement motorisé d'un film constitué de fibres de carbone fraîchement carbonisées qui subit une modification structurale par une illumination laser CO₂. De plus, ce dernier peut être également équipé d'un expanseur laser afin d'aider à l'agrandissement de la zone irradiée.

Pour le système développé dans cette thèse, il sera essentiellement constitué d'une platine motorisée et d'un porte-échantillon comme l'illustre la Figure 80. Cependant, l'implémentation du système motorisé nécessite un volume important à l'intérieur de la nouvelle cellule pour le déplacement de l'échantillon. D'autre part, la cellule doit être aussi petite et légère que possible

afin de pouvoir la déplacer facilement en cas de besoin mais surtout afin d'atteindre le niveau de vide souhaité le plus rapidement possible en cas de travail sous vide. C'est pourquoi il est important de concevoir une cellule dont les dimensions optimisées répondent à nos exigences.

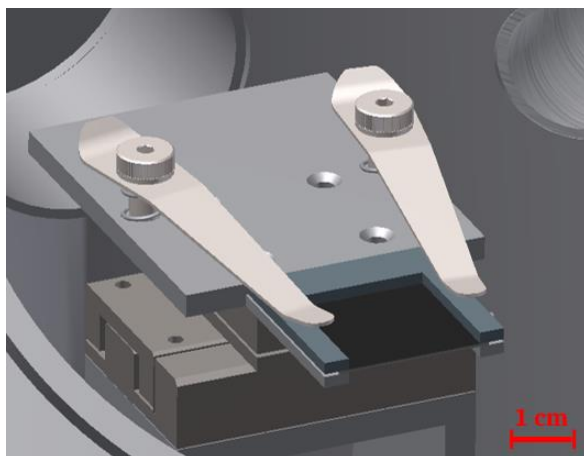


Figure 80 : Modèle du système motorisé.

Après les multiples discussions qui ont été menées dans le cadre du suivi de la thèse, notamment avec le personnel technique du laboratoire il a été décidé de concevoir une cellule cylindrique tronquée comme le montre la Figure 81. Cette configuration prenait aussi en compte la possibilité d'effectuer, ultérieurement, des mesures de spectroscopie Raman *in situ*. Cette option a généré des contraintes sur les distances, à l'origine de la forme particulière de la cellule.

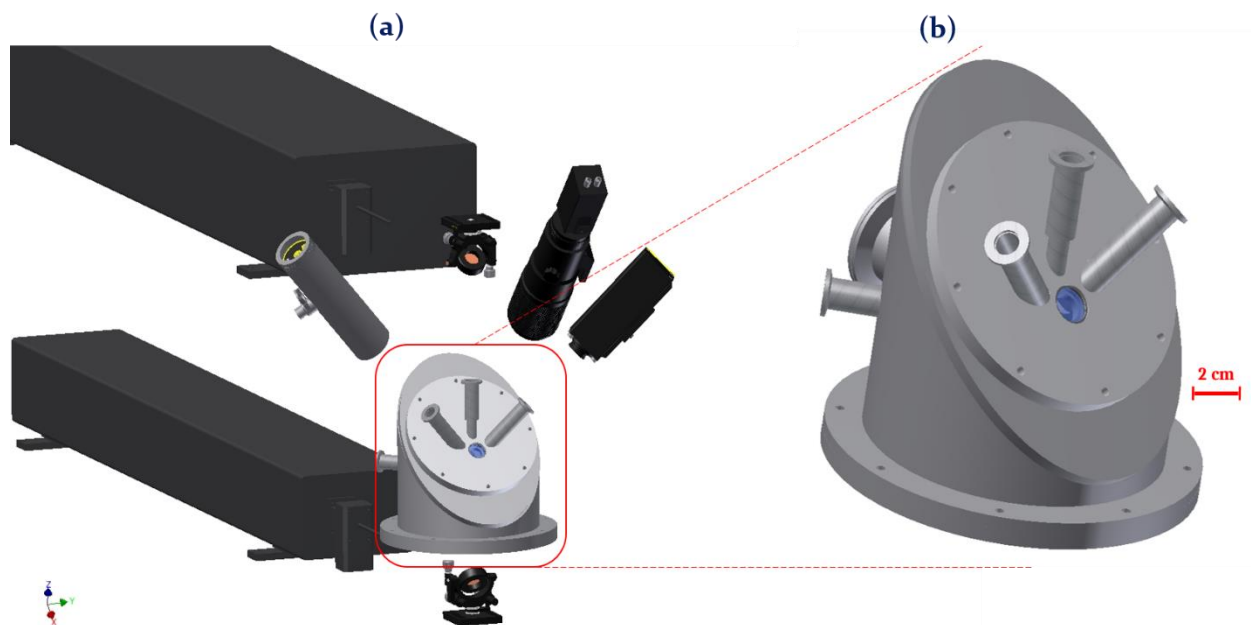


Figure 81 : (a) Vue d'ensemble du système d'irradiation avec (b) un zoom de la cellule nouvellement conçue.

Une fois la nouvelle cellule validée, la fabrication a été réalisée par une entreprise privée spécialisée dans la fabrication d'outils techniques fonctionnant sous vide. Le système de motorisation du porte échantillon a été commandé indépendamment de la cellule de mesure. Il est constitué de deux tables motorisées placées l'une sur l'autre avec un angle de 90° permettant d'effectuer les déplacements de l'échantillon dans les axes x et y. Ces tables motorisées peuvent être contrôlées à l'aide d'une télécommande ou par un programme Labview.

4.2. Essais d'irradiation à hautes températures de la nouvelle cellule

Les premiers essais effectués après la réception de la nouvelle cellule (Figure 82 (a)), avaient pour but de vérifier le bon fonctionnement du système motorisé sous vide et le comportement de la cellule à haute température. Pour cela, nous avons placé un tissu de carbone, de dimensions $30 \times 30 \text{ mm}^2$, sur le porte échantillon comme le montre la Figure 82 (b). Compte tenu du système de fixation, la surface utile qui peut être irradiée n'est que de $16 \times 16 \text{ mm}^2$ pour éviter de chauffer les bords du porte échantillon ou tout matériau autre que le tissu en carbone.

Sous vide, cette opération dure environ 1 heure pour atteindre une pression de 10^{-5} mBar en raison du volume plus important que celui de l'ancienne cellule pour laquelle le pompage

durait ~ 30 mn. Une première expérience d'irradiation a pu être réalisée en augmentant la puissance des lasers et en contrôlant le déplacement du système motorisé. L'augmentation de la puissance des lasers jusqu'à 20% a permis d'atteindre une température de 2000°C au premier point de l'échantillon. Ensuite, nous avons déplacé les moteurs afin de balayer toute la surface à exposer.

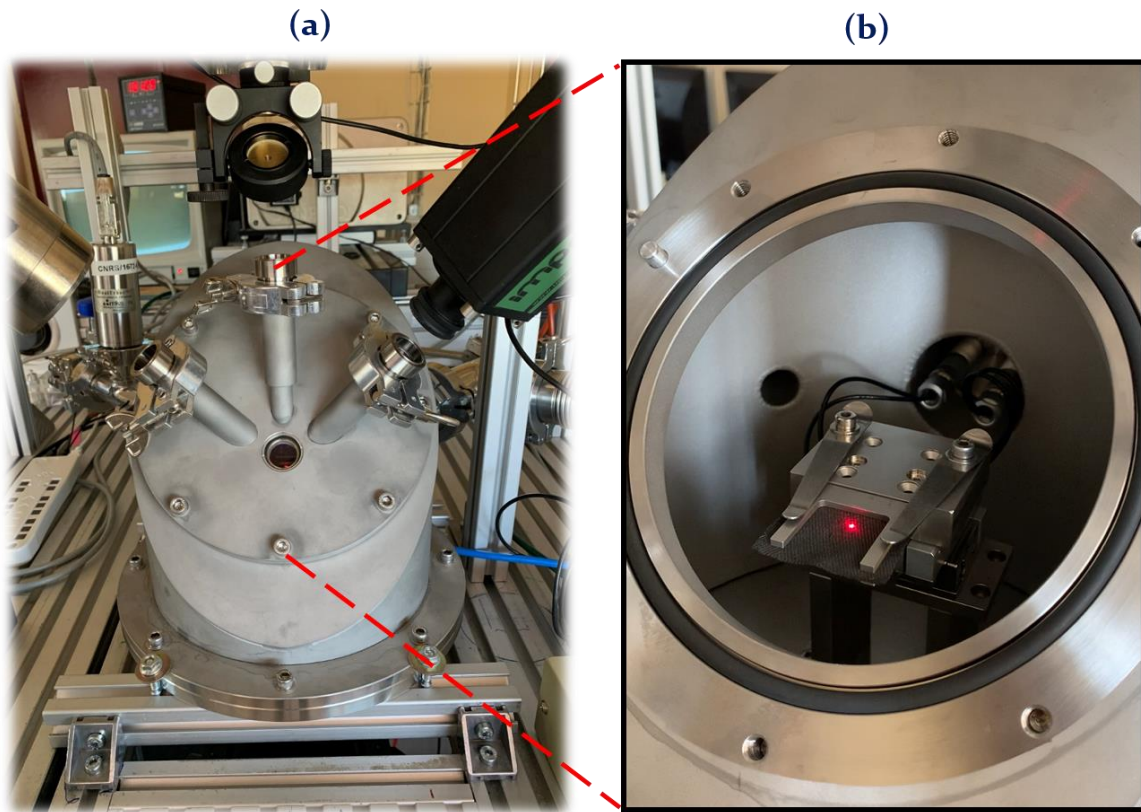


Figure 82 : (a) Image de la cellule de mesure, (b) vue de l'intérieur de la cellule avec le système motorisé.

Lors de ce premier essai d'irradiation à 2000°C , il a été observé une perte de connexion entre le système motorisé et son pilotage à distance pendant environ 10 minutes de chauffage. Nous avons donc cherché à identifier l'origine de l'arrêt de déplacement du système motorisé après la remise à l'air de la chambre d'irradiation. Une fois la cellule remise à la pression atmosphérique, une température assez élevée ($\sim 90^{\circ}\text{C}$) a été mesurée sur toutes les parois de la cellule. Quant au système motorisé, il a cessé de fonctionner par le système de pilotage à distance, même à l'extérieur de la cellule. Ceci est probablement dû à la chaleur excessive stockée à l'intérieur de la cellule pendant l'irradiation laser. Cette chaleur élevée, comme en témoigne la température

mesurée sur les parois de la cellule longtemps après l'arrêt de l'irradiation, est certainement à l'origine de la détérioration des moteurs dont la plage de température de fonctionnement n'excède pas 40 °C. L'échauffement de l'environnement de l'échantillon par la diffusion multiple du laser CO₂ et par le rayonnement de l'échantillon à 2000°C a manifestement été sous-estimé.

Afin de maintenir le système motorisé à des températures inférieures à 40°C pendant l'irradiation, il a été nécessaire d'installer un système de refroidissement pour évacuer la chaleur accumulée sur les moteurs. Le système de refroidissement le mieux adapté à la taille de la chambre est un bloc de cuivre placé sous les moteurs et assurant une circulation d'eau à l'intérieur de la cellule. Ce dernier a pu être usiné rapidement au laboratoire. Avant d'installer le bloc de cuivre sous les moteurs, une étape de nettoyage de celui-ci qui consiste à le placer dans un bain à ultrasons pendant 15 min avant d'être transféré dans une étuve à 90 °C pendant une nuit. Cette étape est importante afin d'apporter un vide le plus poussé possible $\sim 10^{-5}$ mbar.

Un autre aspect important auquel il a fallu prêter attention est la nature des tubes utilisés pour la circulation de l'eau. En effet, le système motorisé a été choisi initialement en fonction de la taille et du poids du porte échantillon uniquement. Ainsi, l'utilisation d'un bloc de cuivre ajoute du poids et impose le choix de tuyaux flexibles pour ne pas générer des contraintes lors du mouvement des moteurs. Une dizaine d'essais de mise sous vide de la cellule avec les tuyaux flexibles n'ont pas permis d'atteindre le niveau de vide souhaité (10^{-5} mbar). D'un autre côté, le remplacement des tuyaux flexibles par des tuyaux rigides a montré une perte de contrôle du mouvement du système motorisé à cause des contraintes appliquées par les tuyaux. Finalement, nous avons décidé d'abandonner l'irradiation sous vide pour chauffer les échantillons sous flux d'argon et de conserver les tuyaux flexibles qui ont tout de même permis d'atteindre un vide de 10^{-3} mbar suffisant pour éliminer l'oxygène potentiellement présent dans la cellule. La Figure 83 (a) montre une image de la cellule d'irradiation avec le système de refroidissement en place.

En plus, les déplacements des moteurs ont été automatisés par le développement d'un programme avec le logiciel LabView. Pour compenser le manque de fiabilité des encodeurs des moteurs lors des mouvements, une calibration temporelle des déplacements a été réalisée. En fonction de la vitesse de déplacement des moteurs, un chronométrage est réalisé pour déterminer

le temps nécessaire (en seconde) pour parcourir une ligne entière (horizontale ou verticale) dans les quatre sens de déplacement. Ensuite, ces temps sont divisés par un facteur pour calculer le temps correspondant à un déplacement de 2 mm. Ainsi, le laser pourra suivre un trajet défini et balayer toute la zone d'intérêt comme l'illustre la Figure 83 (b).

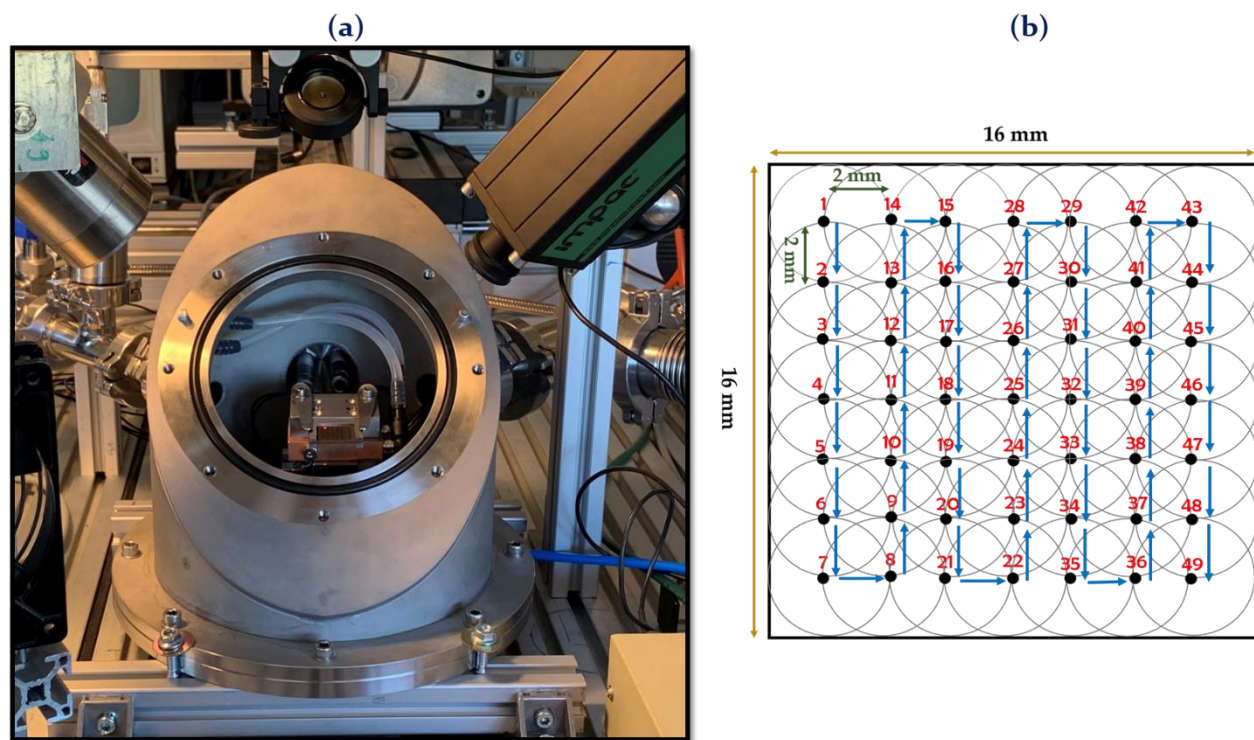


Figure 83 : (a) Image de la cellule d'irradiation avec le système de refroidissement et (b) illustration du mode de balayage suivi pour l'irradiation du matériau. Les zones irradiées sont représentées par les cercles.

Afin de garantir une modification structurale d'une zone de $16 \times 16 \text{ mm}^2$, une irradiation laser CO_2 verticale ligne par ligne et en mode « serpent » est assurée par le déplacement des tables motorisées avec un pas de 2 mm et une durée totale d'environ 45 min.

4.3. Propriétés structurales et électrochimiques des carbones durs synthétisés

Des cartographies Raman ont été réalisées sur trois films à base de fibres de carbone tissées irradiés à 1800°C en adaptant deux modes de balayage différents. Le premier mode permet un balayage laser CO_2 continu et le deuxième mode consiste à maintenir un temps de résidence laser de 20 ou 60 secondes pour chaque point de la zone irradiée comme le montre la Figure 83 (b).

La grande taille (16 mm x 16 cm) de la zone irradiée a nécessité l'utilisation du mode d'imagerie par ligne au lieu du mode point-par-point pour la réalisation de ces cartographies qui ont une durée moyenne de 60 heures pour chacune. Un objectif 50X- long focale, un réseau de 1800 traits/mm, une puissance de 20 mW et un temps d'acquisition de 60 s/spectre ont été utilisés pour la réalisation de chaque cartographie.

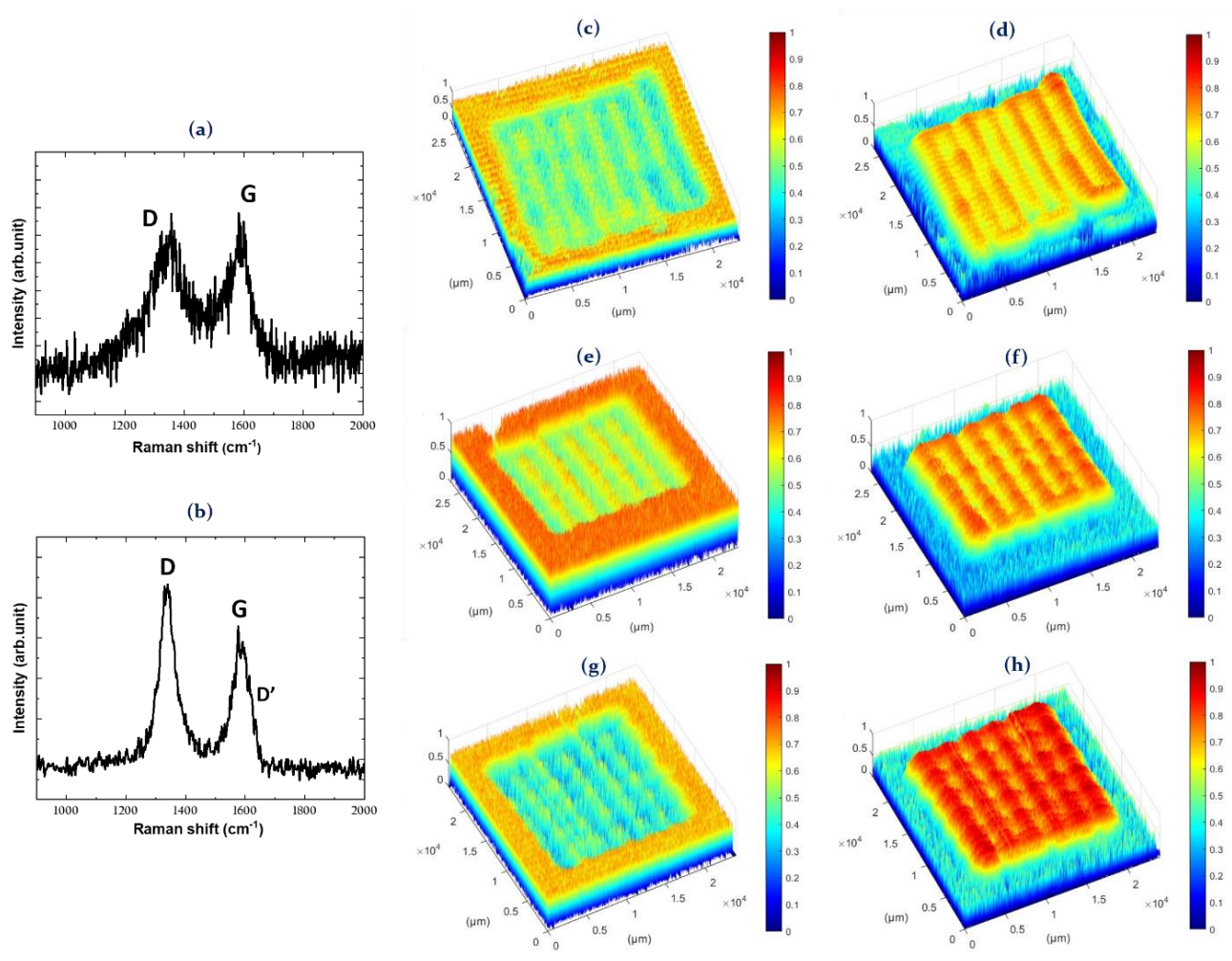


Figure 84 : (a-b) Spectres de référence obtenus par la méthode PCA pour le traitement des cartographies de la zone non irradiée (c,e,g) et de la zone irradiée (d,f,h). (c-d) Cartographies Raman des films de carbone à base de coton irradiés par balayage laser continu, (e-f) pendant 20 secondes de temps d'arrêt et (g-h) pendant 60 secondes.

La Figure 84 montre des exemples de cartographies Raman réalisées sur des films de carbone à base du coton irradiés à 1800 °C en adaptant trois mode de balayage laser CO₂. Les cartographies sont toutes obtenues par la méthode des moindres carrés classique directe (DCLS)

et la distribution des couleurs représente « la ressemblance » avec les spectres de référence dans le jeu de données spectrales (figure 84 (a-b)). Nous rappelons que ces spectres sont obtenus par la méthode PCA et correspondent au spectre Raman du coton non traité comme le montre la figure 84 (a) et au spectre Raman du coton irradié par laser CO₂ à 1800 °C (figure 84 (b)).

Suite au balayage laser CO₂ continu, la cartographie Raman de la Figure 84 (d) montre que la majorité des spectres Raman dans la zone irradiée ont une ressemblance de 50% à 70% avec le spectre de référence. La Figure 84 (f) montre la cartographie obtenue en adaptant le deuxième mode de balayage qui consiste à maintenir un temps de résidence de 20 secondes sur chaque point de la zone irradiée. Ce mode de balayage permet alors d'augmenter le taux de ressemblance des jeux de données spectrales avec le spectre de référence. Nous remarquons également que le chemin parcouru par le laser CO₂ est mieux défini sur ce mode. En augmentant le temps de résidence laser à 60 secondes, nous obtenons une distribution homogène des spectres Raman dans la zone irradiée comme le montre la cartographie de la Figure 84 (h). En effet, une coloration rouge-orange est obtenue un peu partout dans la zone modifiée qui signifie que le temps de résidence laser est un paramètre important à prendre en considération dans ce nouveau système.

Une série de carbones durs préparés, avec les mêmes puissances qui ont permis auparavant (section 3.2) d'atteindre des températures comprises entre 1400 et 1800 °C, en utilisant le deuxième mode de balayage laser (20 secondes), ont été testés dans le système pile bouton face au sodium métal. Les propriétés électrochimiques de ces carbones sont évaluées par cyclage galvanostatique comme le montre la Figure 85. Nous sommes conscients que ces températures ne sont pas semblables à celles mesurées avec l'ancienne cellule car nous ignorons à quel moment un régime stationnaire est atteint pour un temps de résidence inférieure à 2 min dans cette nouvelle cellule d'irradiation.

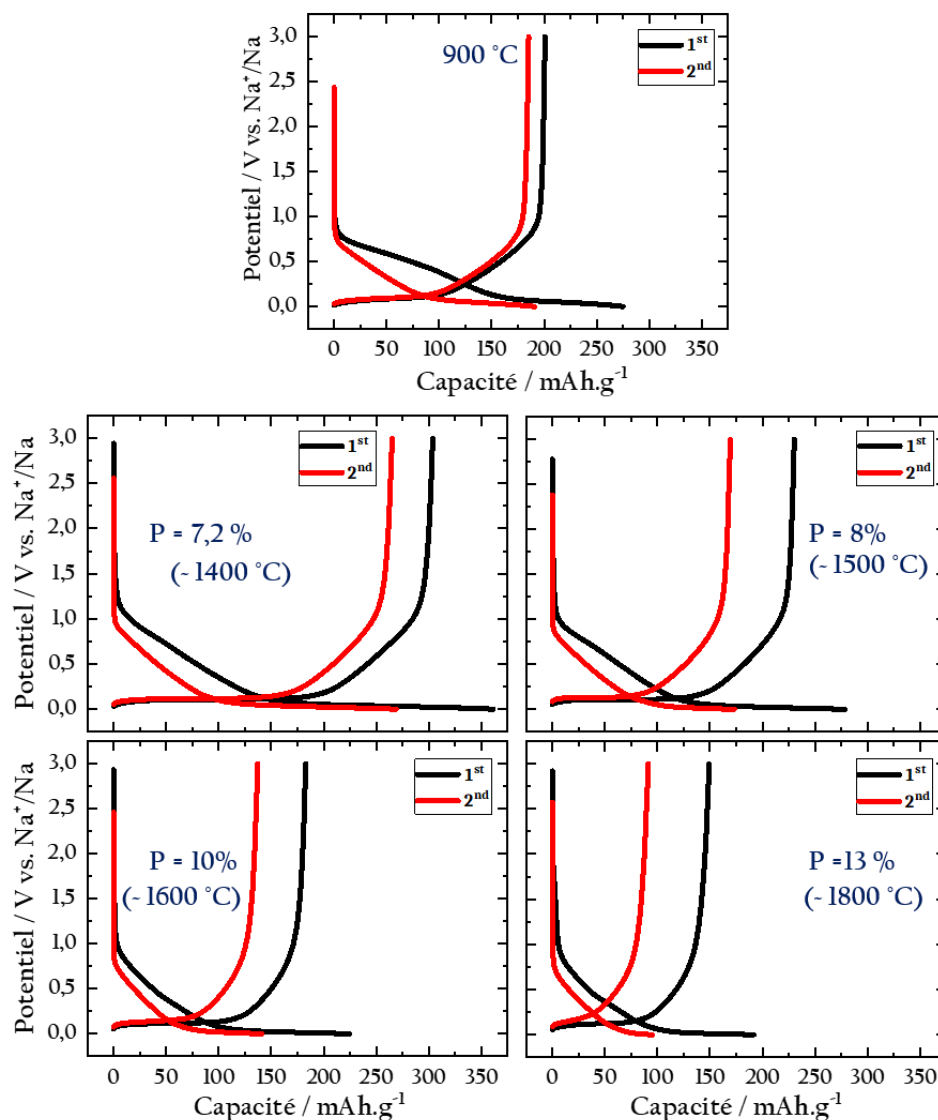


Figure 85 : Les deux premières courbes électrochimiques de charge/décharge des carbones durs testés en pile bouton entre 0 et 3 V vs. Na/Na⁺ ; l'électrolyte utilisée : 1M NaPF₆ dans EC : DMC (1 : 1).

La Figure 85 montre que toutes les courbes de décharge contiennent une première région en pente entre 1 et 0.2 V vs. Na/Na⁺ et une deuxième région en plateau en dessous de 0.2 V vs. Na/Na⁺ comme discuté dans la section 3.2 de ce chapitre. Dans cette nouvelle version de traitement thermique par laser, le profil de ces courbes électrochimiques permettant de déterminer la capacité de charge/décharge montre un changement associé à la température supposée atteinte sur des zones d'irradiation individuelles. Au cours du premier cycle, les capacités de décharge/charge sont de 275/200 mAh.g⁻¹ (TP-900 °C), 361/303 mAh.g⁻¹ (TP-1400 °C), 278/230

mAh.g⁻¹ (TP-1500 °C), 224/182 mAh.g⁻¹ (TP-1600 °C) et 191/149 mAh.g⁻¹ (TP-1800 °C), ce qui donne des efficacités coulombiques respectives de 73%, 84%, 82.7%, 81.5% et 77.8%.

Dans la Figure 86 sont présentées les évolutions de la capacité de décharge et de l'efficacité coulombique en fonction de la température mesurée pour les carbones synthétisés.

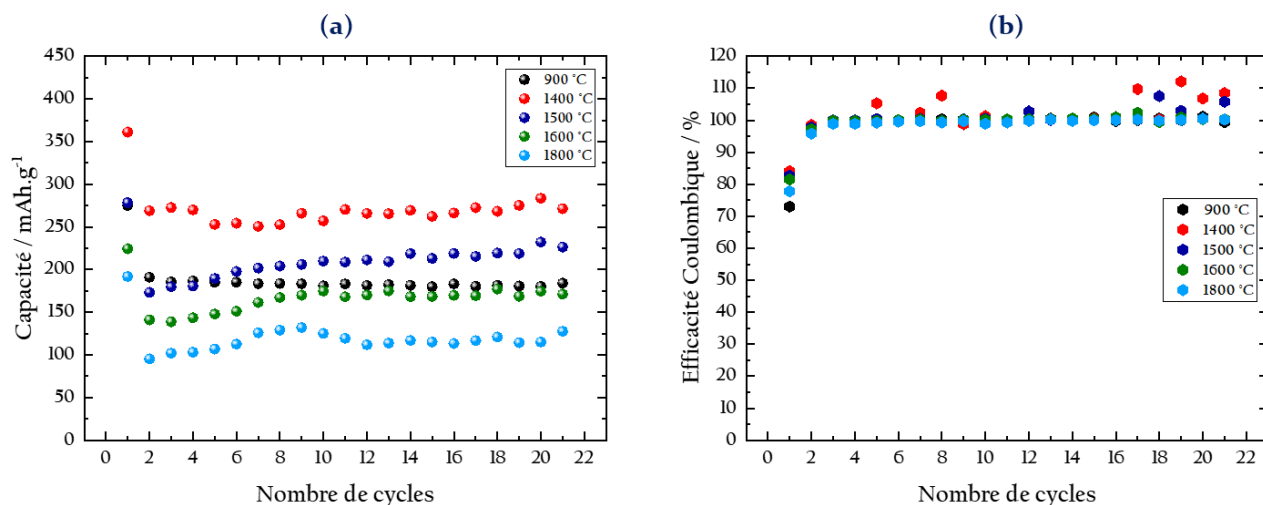


Figure 86 : (a) Stabilité en cyclage et (b) l'efficacité coulombique des carbones durs synthétisés entre 1400 et 1800 °C testés en pile bouton entre 0 et 3 V vs. Na/Na⁺.

La Figure 86 (a) montre que l'augmentation de la température d'irradiation permet d'améliorer la capacité de décharge jusqu'à 1500 °C, ensuite elle diminue pour 1600 °C et 1800 °C. Contrairement à ce qui a été obtenu pour les carbones synthétisés avec l'ancienne cellule (Figure 79 (a)), la capacité maximale est atteinte lorsque ces carbones durs sont préparés à une puissance de 7,2 % (~1400 °C).

Ces résultats permettent en effet de montrer la possibilité d'apporter un changement structural à grande échelle. En augmentant la puissance des lasers tout en gardant le même temps de résidence (20 s), nous obtenons une évolution de la capacité un peu semblable mais décalée. Plusieurs paramètres peuvent expliquer cela à commencer par le mode de balayage utilisé pendant l'irradiation qui n'est pas totalement maîtrisé. D'un autre côté, il est aussi possible que ce changement de propriétés électrochimiques provienne de l'électrolyte préparée pendant la fin de la présente thèse. Par manque de temps, il n'a pas été possible d'aller plus loin dans cette étude pour répondre à ces questions.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons discuté plusieurs expériences basées sur l'irradiation par laser CO₂ sur trois précurseurs carbonés. Pour cela, une calibration du banc expérimental a été préalablement effectuée à l'aide de spectres Raman afin de s'assurer d'une modification structurale homogène sur les deux faces des films de carbone. Suite à une perte considérable de la capacité observée sur les films de carbone issu de la résine phénolique (AC-800), et une mauvaise tenue mécanique des carbones issus du polyacrylonitrile (PAN-800) notamment après leur irradiation laser, le coton (TP-900) a été finalement choisi pour la suite des travaux.

Le mode d'imagerie Raman combiné à la technologie de suivi de surface a permis d'identifier clairement les zones réellement irradiées par laser CO₂, ce qui offre la possibilité de suivre l'évolution des propriétés structurales provenant de la zone d'impact des carbones durs préparés. L'effet de la température atteinte par nos échantillons lors de l'augmentation de la puissance laser CO₂ et du temps de résidence, sur les propriétés structurales et électrochimiques des carbones durs synthétisés à partir du coton a été étudié. Les propriétés structurales ont été principalement caractérisées par la spectroscopie de diffusion Raman, mais aussi par la microscopie électronique en transmission. Nos résultats montrent qu'un temps de résidence de plus 2 min ne semble pas influencer les propriétés structurales et électrochimiques des carbones durs, d'où le choix de cette durée pour nos études en fonction de la température dans la gamme allant de 900° à 2000°C. Il est évident, que pour une durée inférieure à 2 min, ce temps de résidence peut avoir une influence sur les propriétés structurales dès lors que le régime stationnaire n'est pas atteint. Les performances électrochimiques des carbones durs synthétisés ont été évaluées par cyclage galvanostatique dans des piles boutons face au sodium métal. Les résultats de cette étude ont été expliqués en référence aux mécanismes proposés dans la littérature. Le carbone dur à base de coton synthétisé à 1600 °C (temps de résidence de 2 min) a montré la meilleure performance électrochimique avec une capacité de décharge stable pendant 21 cycles à environ 309 mAh/g et une efficacité coulombique initiale à 85.5%. Pour les températures supérieures à 1600 °C, de faibles capacités de décharge ont été obtenues pour les carbones durs synthétisés malgré une amélioration évidente de l'ordre structural local. Ceci a été attribué à une plus faible distance inter-

feuillet et au développement possible de la microporosité fermée empêchant l'insertion des ions de sodium.

Le développement d'une nouvelle cellule d'irradiation permettant d'élargir la zone irradiée a été présenté et validé. Les difficultés rencontrées lors de l'implémentation de ce nouveau système et les solutions apportées ont été discutées. Les cartographies Raman ont à nouveau montré leur potentiel pour suivre l'évolution structurale des zones de taille centimétrique modifiées. Les résultats électrochimiques montrent des modifications notables lorsque la puissance laser est augmenté. Ces résultats ne sont pas à comparer à ceux obtenus dans l'ancienne cellule en raison du faible temps de résidence 20s utilisé.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce manuscrit de thèse est le résultat d'un travail de recherche caractérisé par une approche interdisciplinaire mêlant des études fondamentales et d'ingénierie pour le développement des outils et la compréhension fine des matériaux pour la conversion et le stockage de l'énergie. En effet, ce travail a été consacré à l'étude des modifications structurales des carbones sp^2 durs sous forme de films autosupportés, composés de fibres de carbone de différents diamètres, par une nouvelle voie de synthèse qui se veut éco-efficace. Cette synthèse repose sur un traitement thermique par irradiation laser CO_2 , permettant d'atteindre, en un temps réduit, des températures assez élevées difficilement atteinte dans les fours conventionnels. Le dispositif utilisé, dans ce travail, est basé sur l'irradiation par lasers, des deux faces de l'échantillon, placé dans une chambre permettant de travailler sous vide et/ou sous un environnement inerte. Les propriétés structurales des carbones durs préparés ont été étudiées principalement par spectroscopie de diffusion Raman alors que les propriétés électrochimiques ont été évaluées par cyclage galvanostatique dans le système Na-ion.

Pour mieux comprendre les modifications structurales des carbones durs induites par laser CO_2 , une première étude a été réalisée sur un ensemble de carbone dur (coton) et mou (coke d'anthracène) traités dans un four dont la température est connue et homogène. Les résultats de cette étude comparative ont montré des évolutions complètement différentes en fonction de la nature du précurseur mais aussi de la température maximale atteinte. Les images obtenues par microscopie électronique en transmission montrent que le carbone à base du coton ayant subi une température de traitement de 2000 °C présente une structuration locale, caractérisée par la présence des petits nanodomaines (un peu plus de 3 nm en moyenne), composés de 4-5 couches de graphène empilées. En revanche, le coke d'anthracène présente des nanodomaines plus larges (> 10 nm) et des plans de graphène plus importants, tant en termes d'empilement que de taille. Ces observations ont été confirmées par la spectroscopie de diffusion Raman, qui a montré une diminution de la largeur des différentes bandes présentes au fur et à mesure que la température de recuit augmente, indiquant ainsi une amélioration du degré d'ordre structural. La présence d'une bande D très intense pour les fibres de carbone à base de coton, comparée à celle du coke

d'anthracène, lorsque les deux sont portés à hautes températures, est due à la non-graphitisabilité du précurseur de départ, qui ne favorise pas une augmentation significative du domaine cohérent. Par conséquent, une grande densité de bordures de feuillets ou des régions actives (estimées à ~3 nm depuis le défaut) participent au processus de la double résonance conduisant à l'activation de la bande D contrairement au carbone graphitisable à la même température de pyrolyse.

Le carbone dur à base de coton a fait l'objet d'une étude de l'organisation structurale de ses fibres à l'échelle nanométrique et micrométrique, dans le but d'examiner leurs homogénéités structurales en surface et en volume et de déterminer leurs textures. La caractérisation des fibres de carbone en section après le processus de polissage a montré une augmentation importante de la bande D. Ce fut l'occasion d'étudier et de comprendre plus en détail l'origine physique de ce phénomène souvent mentionné dans la littérature mais jamais expliqué. Les résultats des analyses vibrationnelles par spectroscopie Raman polarisée résolue en angle réalisées sur les fibres de carbone à base de coton et sur deux matériaux modèles, à savoir, le coke d'anthracène et le HOPG, ont montré que l'augmentation de cette bande D après polissage est due uniquement aux bordures de feuillets, plus ou moins inclinées, permettant de satisfaire la conservation de la quantité de mouvement. D'autre part, l'hétérogénéité du rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$ observée pour le coke d'anthracène traité à 2000 °C a été corrélée avec l'angle d'inclinaison des unités structurales de base (USB). Toutefois, ces observations ont montré un comportement à l'opposé des travaux rapportés dans la littérature sur les bordures impliquant le plan basal du graphène ou du graphite. Ainsi, des calculs théoriques (par exemple la DFT) sont alors nécessaires pour comprendre le comportement de la bande D dans des couches de graphène inclinées. Il serait également intéressant dans le futur de se pencher à l'effet du changement de la longueur d'onde sur l'anisotropie observée du rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$.

Les résultats obtenus sur les deux matériaux modèles nous ont permis de conclure quant à l'effet de polissage sur les fibres de carbone à base de coton. En effet, les analyses vibrationnelles par Raman polarisé ont montré l'existence d'une texture isotrope et un effet moins prononcé du processus de polissage pour les carbones structuralement moins ordonnés tels que celui carbonisé à 900 °C en raison de leur petite taille du domaine cohérent comparé à la région active. Le carbone

dur pyrolysé à 2000 °C montre une sensibilité au polissage que nous attribuons à l'augmentation de la taille du domaine cohérent qui excède 3 nm en moyenne et qui contribuera à l'apparition des régions actives supplémentaires et à l'augmentation de la bande D.

Le choix du précurseur en fibres de coton pour la synthèse de carbones durs a été dicté par la nécessité d'avoir un matériau présentant une bonne tenue mécanique et des propriétés électrochimiques acceptables.

La spectroscopie de diffusion Raman a montré que le traitement thermique par irradiation laser CO₂ des carbones durs à base de coton a permis d'apporter des modifications structurales identiques à celles obtenues dans un four. Cependant, les observations par MET n'ont pas pu confirmer ces résultats. Cela est peut-être dû au manque de précision sur les zones échantillonnées et observées en METHR. En effet, les films de carbone à base de coton ont une épaisseur de 350–400 µm, ce qui rend probablement difficile d'obtenir une température homogène à l'intérieur du film. Il serait important d'apporter plus d'informations sur ce point en étudiant la profondeur de pénétration des lasers CO₂ dans les carbones durs. Cette étude pourrait être réalisée par des analyses en diffusion Raman sur les tranches.

L'influence de la température mesurée pendant l'irradiation sur les propriétés structurales et électrochimiques des carbones durs synthétisés a permis de déterminer les conditions optimales pour obtenir une capacité de stockage maximale des ions de sodium. Le carbone dur synthétisé à 1600 °C (pour un temps de résidence de 2 min ou plus) a montré les meilleures performances électrochimiques avec une capacité de décharge stable pendant 21 cycles à environ 309 mAh/g et une efficacité coulombique initiale à 85.5%. L'attribution des capacités dans la région en pente (entre 1 et 0.2 V vs. Na/Na⁺) et la région en plateau (en dessous de 0.2 V vs. Na/Na⁺) a été discutée sur la base de deux mécanismes de stockage des ions de sodium proposés dans la littérature. Des mesures complémentaires (surface spécifique, porosité, distribution de la taille des pores...) sont nécessaires pour caractériser entièrement notre système et mieux interpréter les résultats obtenus.

Finalement, notre système d'irradiation par laser CO₂ a été modifié par l'implémentation d'une nouvelle cellule d'irradiation permettant d'élargir la surface irradiée. Les premiers résultats obtenus par ce nouveau système pour la synthèse de carbones durs sont prometteurs et montrent

la possibilité d'apporter de modifications structurales à grande échelle (2 cm x 2 cm) avec deux modes de balayage. Ces modifications structurales ont permis de montrer des performances électrochimiques intéressantes qui ne sont pas nécessairement comparables à celles obtenues et étudiées sur l'ancienne cellule.

Ce travail a montré la puissance de la spectroscopie Raman et son mode d'imagerie pour l'étude des matériaux carbonés. Elle a permis à plusieurs reprises d'apporter des réponses et des solutions claires à des problèmes rencontrés au cours de ce travail de thèse. Par exemple, l'évolution du spectre Raman a été utilisé pour la calibration du système d'irradiation par laser CO₂ pour une modification homogène sur les deux faces de l'échantillon. Le mode d'imagerie a joué un rôle important dans l'identification de la zone irradiée ce qui a permis de suivre l'évolution structurale des carbones durs en fonction de la température. Bien sûr, cela n'aurait pas été possible sans la technologie de suivi de surface sur un matériau présentant une architecture complexe et de forme courbée comme le nôtre. Par manque de temps, les mesures Raman *in situ* n'ont pas pu être réalisées avec la nouvelle cellule d'irradiation qui a été à la base conçue dans ce but.

ANNEXE

Annexe 1 : Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale couramment utilisée qui permet d'analyser la structure cristalline (l'arrangement des atomes) au sein de la maille d'un matériau. Plusieurs informations peuvent être déduites à partir d'un diffractogramme : la position des pics de diffraction permet de déterminer les paramètres de maille (a,b,c) et d'en déduire la structure, l'intensité, quant à elle, est proportionnelle au nombre de plans diffractant, alors que la largeur des pics est un indicateur de la microstructure (i.e. taille de cristallite).

La mesure consiste à collecter le rayon monochromatique diffracté par une famille de plans réticulaires de l'échantillon à analyser à chaque fois que la loi de Bragg est vérifiée. La loi de Bragg est donnée par la relation suivante (figure A1 (a)) :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

λ correspond à la longueur d'onde du faisceau de rayons X (Å), d est la distance interréticulaire (Å) qui dépend de l'organisation structurale du matériau, θ est l'angle d'incidence du faisceau de rayons X et n représente l'ordre de diffraction.

Les analyses par diffraction de rayons X ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance (figure A1 (b)) muni d'une anticathode à base de cuivre. Lorsque cette dernière est soumise à une différence de potentiel, elle se comporte comme une source de rayonnements discrets caractérisée, entre autres, par le doublet $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ ayant pour longueurs d'onde $\lambda(K\alpha_1) = 1.54060 \text{ Å}$ et $\lambda(K\alpha_2) = 1.54439 \text{ Å}$. Le diffractomètre utilisé fonctionne en géométrie Bragg-Brentano (θ - θ), il est équipé d'un détecteur LynEye qui permet d'observer les raies diffractées.

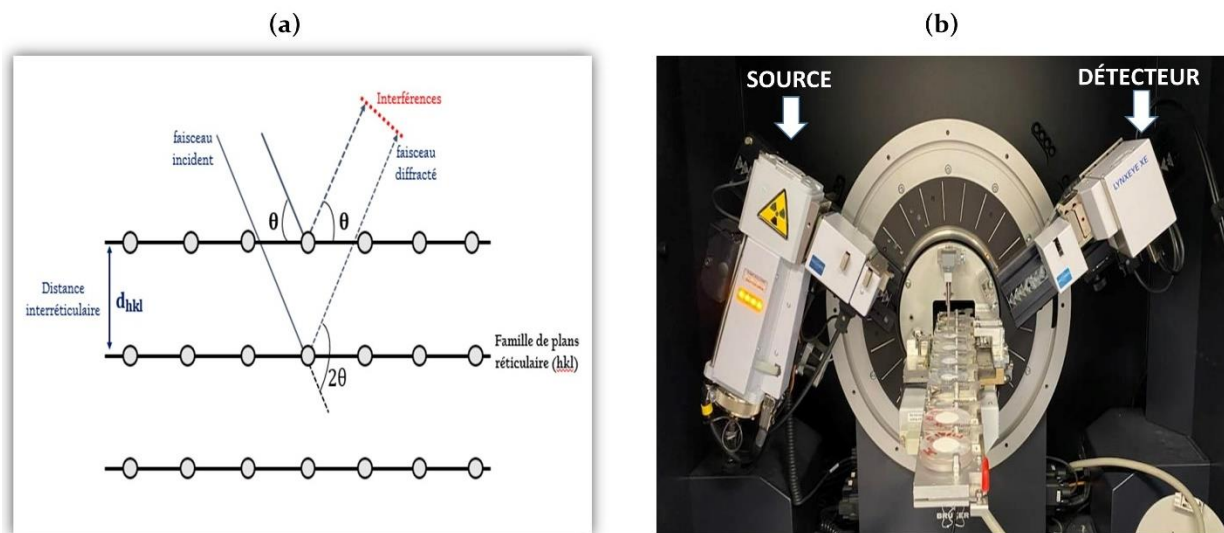


Figure A1 : (a) Illustration de la loi de Bragg, (b) Diffractomètre Bruker D8 Advance

Les diffractogrammes sont enregistrés dans la gamme angulaire 15° - 60° avec un pas de 0.021 toutes les 6 secondes. Cette gamme angulaire permettrait de suivre l'évolution des bandes (002) et (100), caractéristique des matériaux carbonés, situées respectivement aux angles $2\theta = 24^\circ$ et 44° .

Annexe 2 : Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'obtenir des images de très hautes résolutions de la surface du matériau. Elle a été utilisée dans ce travail pour observer la morphologie des carbones durs avant et après l'irradiation par laser CO_2 et pour déterminer le diamètre des fibres de carbone constituant le matériau. Son principe de fonctionnement est basé sur la détection des signaux provenant de l'interaction entre un faisceau d'électron et la matière. Le faisceau forme en effet une sonde électronique qui va balayer la surface de l'échantillon à une énergie donnée et interagir avec la matière selon plusieurs manières dans un volume appelé la poire d'interaction (figure A2) dont la profondeur dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon.

Différents détecteurs sont utilisés afin d'analyser les électrons générés : Auger, secondaires, rétrodiffusés et également les rayons X. Ces détecteurs fournissent des informations complémentaires en fonction du type de la particule collectée. Le détecteur des électrons

rétrodiffusés donnerait par exemple des informations sur le contraste chimique alors qu'un détecteur des rayons X (Energy Dispersive X-ray EDX) permet de déterminer la composition chimique de l'échantillon. Les électrons secondaires, quant à eux, une fois rassemblés vont former une image topologique qui permet d'observer la morphologie de l'échantillon.

Vu la nature conductrice des matériaux carbonés, aucune étape de préparation (Exemple : métallisation, polissage) n'est requise avant une observation au MEB. Ces observations ont été réalisées en utilisant un microscope Zeiss équipé d'une colonne GEMINI au laboratoire ISTO du CNRS d'Orléans. La résolution du MEB utilisé est d'environ 0.8 – 1.6 nm.

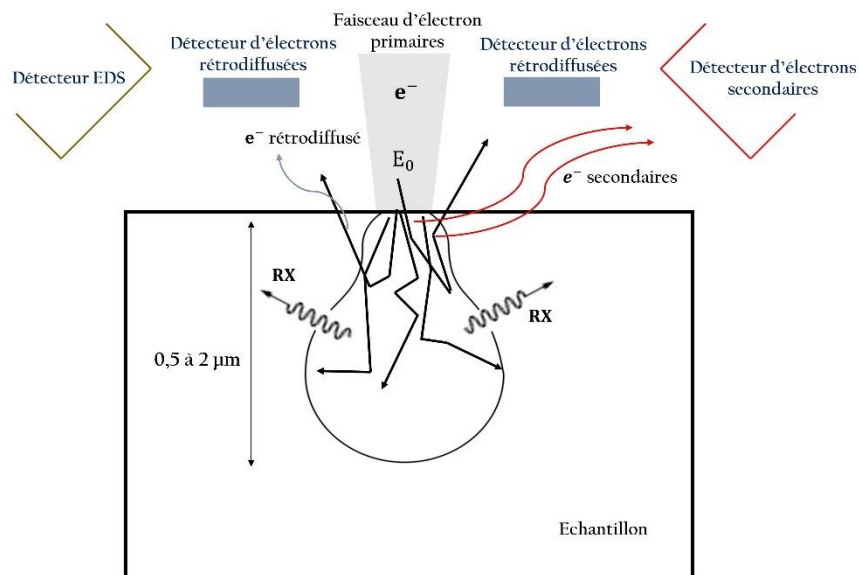


Figure A2 : Représentation schématique de la poire d'interaction

Annexe 3 : Microscopie électronique en transmission

Les observations ont été réalisées sur un Microscope Electronique par Transmission CM20 du laboratoire ICMN du CNRS d'Orléans. Il est équipé d'un canon à émission thermoélectronique à cathode LaB_6 , fonctionne à une tension d'accélération de 200 kV et peut atteindre une résolution de 0.14 nm.

C'est une technique complémentaire aux mesures réalisées par diffraction des rayons X. Si cette dernière permet uniquement de déterminer la structure moyenne des échantillons, les

observations au MET permettent de visualiser de façon plus fine la structure et l'arrangement des atomes au sein du matériau.

Le principe de fonctionnement est similaire aux microscopes optiques : le faisceau d'électrons prend le rôle du faisceau de photons. En effet, un faisceau d'électrons, de hautes énergies (60 kV à 3 MeV), est envoyé sur l'échantillon cible, qui doit être très fin (10 à 80 nm) pour être transparent aux électrons. Le faisceau transmis contiendra alors des électrons diffusés élastiquement et inélastiquement ainsi que des électrons n'ayant pas interagis avec le milieu. Ces différents types de faisceau donnent lieu à plusieurs modes d'imagerie, à savoir, des images en champ clair, en champ sombre, en mode STEM-HAADF (Scanning Transmission Electron Microscopy – High Angle Annular Dark Field). Cette technique de microscopie, en particulier son mode d'imagerie en champs clair, a été utilisée ici pour suivre l'évolution structurale à l'échelle nanométrique des différents carbones ayant subi des traitements thermiques par le four et par le laser CO₂.

La microscopie électronique à transmission permet aussi de faire de la microanalyse grâce à l'interaction des électrons avec le nuage électronique des atomes de l'échantillon. En effet, la dispersion en énergie des rayons X (EDX) est une méthode d'analyse chimique qui peut être utilisée afin de déterminer la composition élémentaire de petites zones observées par MET.

Pour réaliser nos observations, les échantillons ont été broyés dans un mortier en agate avec de l'éthanol. La solution obtenue a été placée dans un bain à ultrasons pendant 5-10 mn pour l'homogénéisation de la suspension avant de déposer, à l'aide d'une pipette, une goutte de cette solution sur une grille de microscope en cuivre.

Annexe 4 : Fichier GCPL et courbes électrochimiques du coton

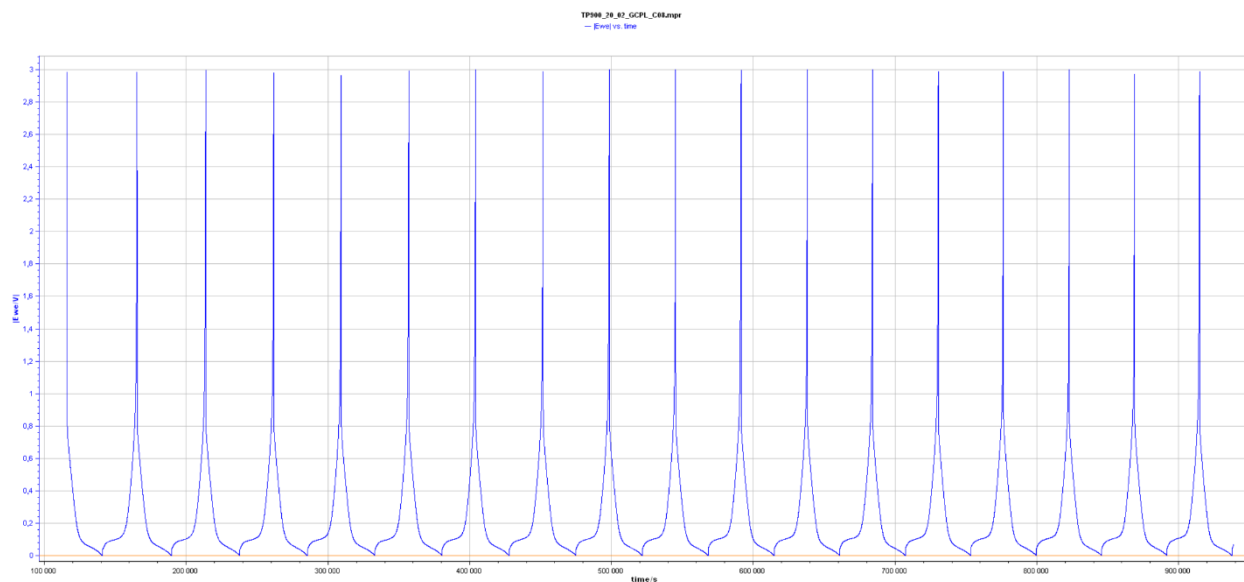


Figure A4-1 : Fichier GCPL du cyclage du coton irradié par laser CO₂ à 1600 °C pendant 2 minutes en régime C/10.

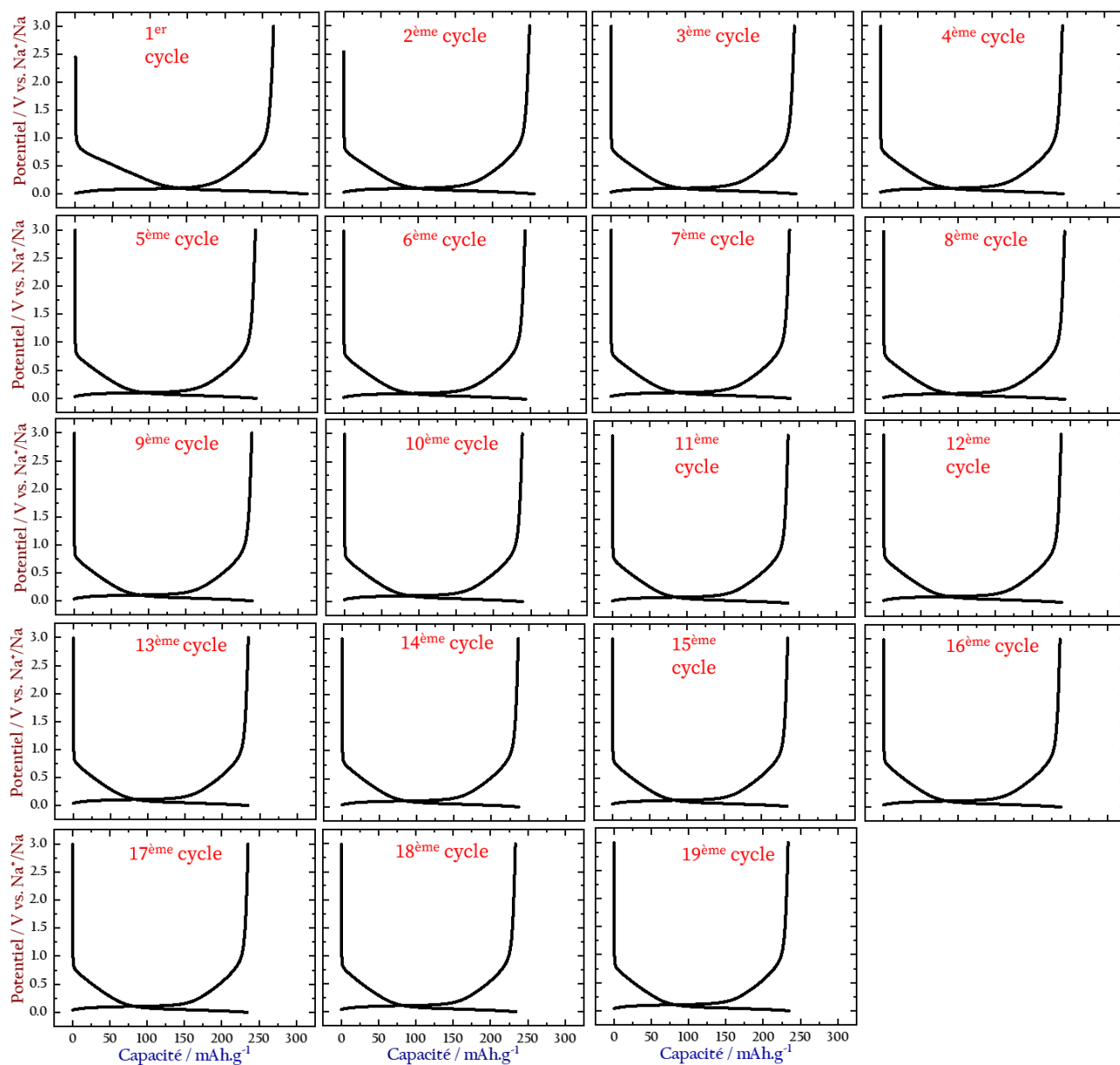


Figure A4-2 : Courbes électrochimiques de charge/décharge du coton irradiée ($T=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 2 minutes) en régime C/10, testés en pile bouton entre 0 et 3 V vs. Na/Na^+ ; l'électrolyte utilisé : 1M NaPF_6 dans EC : DMC (1 : 1)

Références bibliographiques

- [1] « Le lithium dans la transition énergétique : au-delà de la question des ressources ? | IFPEN ». <https://www.ifpennergiesnouvelles.fr/article/lithium-transition-energetique-au-dela-question-des-ressources#produit> (consulté le 29 octobre 2022).
- [2] D. Larcher et J.-M. Tarascon, « Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage », *Nat. Chem.*, vol. 7, n° 1, p. 19-29, janv. 2015, doi: 10.1038/nchem.2085.
- [3] J.-M. Tarascon, « Na-ion versus Li-ion Batteries: Complementarity Rather than Competitiveness », *Joule*, vol. 4, n° 8, p. 1616-1620, août 2020, doi: 10.1016/j.joule.2020.06.003.
- [4] M. Yoshio, R. J. Brodd, et A. Kozawa, Éd., *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*. New York: Springer-Verlag, 2009. doi: 10.1007/978-0-387-34445-4.
- [5] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, et P. Novák, « Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries », *Adv. Mater.*, vol. 10, n° 10, p. 725-763, juill. 1998, doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z.
- [6] H. Ambrose et A. Kendall, « Understanding the future of lithium: Part 1, resource model », *J. Ind. Ecol.*, vol. 24, n° 1, p. 80-89, 2020, doi: 10.1111/jiec.12949.
- [7] A. H. Tkaczyk, A. Bartl, A. Amato, V. Lapkovskis, et M. Petranikova, « Sustainability evaluation of essential critical raw materials: cobalt, niobium, tungsten and rare earth elements », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 51, n° 20, p. 203001, mai 2018, doi: 10.1088/1361-6463/aaba99.
- [8] E. A. Olivetti, G. Ceder, G. G. Gaustad, et X. Fu, « Lithium-Ion Battery Supply Chain Considerations: Analysis of Potential Bottlenecks in Critical Metals », *Joule*, vol. 1, n° 2, p. 229-243, oct. 2017, doi: 10.1016/j.joule.2017.08.019.
- [9] P. Nelson, K. Gallagher, I. Bloom, et D. Dees, « Modeling the performance and cost of lithium-ion batteries for electric-drive vehicles. », ANL-11/32, 1027714, oct. 2011. doi: 10.2172/1027714.
- [10] B. Scrosati, J. Garche, et Y. K. Sun, « Recycling lithium batteries », in *Advances in Battery Technologies for Electric Vehicles*, Elsevier, 2015, p. 503-516. doi: 10.1016/B978-1-78242-377-5.00020-0.
- [11] S. Komaba *et al.*, « Electrochemical Na Insertion and Solid Electrolyte Interphase for Hard-Carbon Electrodes and Application to Na-Ion Batteries », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, n° 20, p. 3859-3867, oct. 2011, doi: 10.1002/adfm.201100854.
- [12] C. Delmas, « Sodium and Sodium-Ion Batteries: 50 Years of Research », *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, n° 17, p. 1703137, juin 2018, doi: 10.1002/aenm.201703137.
- [13] K. Kubota, S. Kumakura, Y. Yoda, K. Kuroki, et S. Komaba, « Electrochemistry and Solid-State Chemistry of NaMeO₂ (Me = 3d Transition Metals) », *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, n° 17, p. 1703415, juin 2018, doi: 10.1002/aenm.201703415.
- [14] Y. Xu, M. Zhou, et Y. Lei, « Organic materials for rechargeable sodium-ion batteries », *Mater. Today*, vol. 21, n° 1, p. 60-78, janv. 2018, doi: 10.1016/j.mattod.2017.07.005.
- [15] V.-A. Oltean, S. Renault, M. Valvo, et D. Brandell, « Sustainable Materials for Sustainable Energy Storage: Organic Na Electrodes », *Materials*, vol. 9, n° 3, Art. n° 3, mars 2016, doi: 10.3390/ma9030142.
- [16] H. Wang et X. Zhang, « Organic Carbonyl Compounds for Sodium-Ion Batteries: Recent Progress and Future Perspectives », *Chem. – Eur. J.*, vol. 24, n° 69, p. 18235-18245, déc. 2018, doi: 10.1002/chem.201802517.
- [17] A. Rudola, K. Du, et P. Balaya, « Monoclinic Sodium Iron Hexacyanoferrate Cathode and Non-Flammable Glyme-Based Electrolyte for Inexpensive Sodium-Ion Batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, n° 6, p. A1098-A1109, 2017, doi: 10.1149/2.0701706jes.
- [18] J. Wu *et al.*, « Modification of Transition-Metal Redox by Interstitial Water in Hexacyanometalate Electrodes for Sodium-Ion Batteries », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, n° 50, p. 18358-18364, déc. 2017, doi: 10.1021/jacs.7b10460.

- [19] P. Barpanda, L. Lander, S. Nishimura, et A. Yamada, « Polyanionic Insertion Materials for Sodium-Ion Batteries », *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, n° 17, p. 1703055, juin 2018, doi: 10.1002/aenm.201703055.
- [20] Y. Fang, J. Zhang, L. Xiao, X. Ai, Y. Cao, et H. Yang, « Phosphate Framework Electrode Materials for Sodium Ion Batteries », *Adv. Sci.*, vol. 4, n° 5, p. 1600392, mai 2017, doi: 10.1002/advs.201600392.
- [21] C. Zhao *et al.*, « Novel Methods for Sodium-Ion Battery Materials », *Small Methods*, vol. 1, n° 5, p. 1600063, mai 2017, doi: 10.1002/smt.201600063.
- [22] « Asher Nature 1958.pdf ».
- [23] S. Y. Hong, Y. Kim, Y. Park, A. Choi, N.-S. Choi, et K. T. Lee, « Charge carriers in rechargeable batteries: Na ions vs. Li ions », *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, n° 7, p. 2067, 2013, doi: 10.1039/c3ee40811f.
- [24] F. Linsenmann, D. Pritzl, et H. A. Gasteiger, « Comparing the Lithiation and Sodiation of a Hard Carbon Anode Using In Situ Impedance Spectroscopy », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 168, n° 1, p. 010506, janv. 2021, doi: 10.1149/1945-7111/abd64e.
- [25] L. Speyer, S. Fontana, S. Cahen, et C. Hérold, « Intercalation of sodium and heavy alkali metals into graphenic foams », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 306, p. 110344, oct. 2020, doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110344.
- [26] A. Metrot, D. Guerard, D. Billaud, et A. Herold, « New results about the sodium-graphite system », *Synth. Met.*, vol. 1, n° 4, p. 363-369, sept. 1980, doi: 10.1016/0379-6779(80)90071-5.
- [27] D. P. DiVincenzo et E. J. Mele, « Cohesion and structure in stage-1 graphite intercalation compounds », *Phys. Rev. B*, vol. 32, n° 4, p. 2538-2553, août 1985, doi: 10.1103/PhysRevB.32.2538.
- [28] D. A. Stevens et J. R. Dahn, « The Mechanisms of Lithium and Sodium Insertion in Carbon Materials », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, n° 8, p. A803, 2001, doi: 10.1149/1.1379565.
- [29] K. Nobuhara, H. Nakayama, M. Nose, S. Nakanishi, et H. Iba, « First-principles study of alkali metal-graphite intercalation compounds », *J. Power Sources*, vol. 243, p. 585-587, déc. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.057.
- [30] Y. Cao *et al.*, « Sodium Ion Insertion in Hollow Carbon Nanowires for Battery Applications », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 7, p. 3783-3787, juill. 2012, doi: 10.1021/nl3016957.
- [31] Y. Wen *et al.*, « Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries », *Nat. Commun.*, vol. 5, n° 1, p. 4033, sept. 2014, doi: 10.1038/ncomms5033.
- [32] W. Yuping, « Lithium-Ion Batteries: Fundamentals and Applications », *Routledge & CRC Press*. <https://www.routledge.com/Lithium-Ion-Batteries-Fundamentals-and-Applications/Wu/p/book/9781466557338> (consulté le 18 octobre 2021).
- [33] M. R. Palacín, « Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, n° 9, p. 2565, 2009, doi: 10.1039/b820555h.
- [34] M. V. Reddy, G. V. Subba Rao, et B. V. R. Chowdari, « Metal Oxides and Oxyalts as Anode Materials for Li Ion Batteries », *Chem. Rev.*, vol. 113, n° 7, p. 5364-5457, juill. 2013, doi: 10.1021/cr3001884.
- [35] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, et S. Komaba, « Research Development on Sodium-Ion Batteries », *Chem. Rev.*, vol. 114, n° 23, p. 11636-11682, déc. 2014, doi: 10.1021/cr500192f.
- [36] F. Klein, B. Jache, A. Bhide, et P. Adelhelm, « Conversion reactions for sodium-ion batteries », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, n° 38, p. 15876, 2013, doi: 10.1039/c3cp52125g.
- [37] P. K. Nayak, L. Yang, W. Brehm, et P. Adelhelm, « From Lithium-Ion to Sodium-Ion Batteries: Advantages, Challenges, and Surprises », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 57, n° 1, p. 102-120, janv. 2018, doi: 10.1002/anie.201703772.
- [38] H. Kang *et al.*, « Update on anode materials for Na-ion batteries », *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n° 35, p. 17899-17913, 2015, doi: 10.1039/C5TA03181H.
- [39] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, et R. E. Smalley, « C60: Buckminsterfullerene », *Nature*, vol. 318, n° 6042, Art. n° 6042, nov. 1985, doi: 10.1038/318162a0.
- [40] S. Iijima, « Helical microtubules of graphitic carbon », *Nature*, vol. 354, n° 6348, Art. n° 6348, nov. 1991, doi: 10.1038/354056a0.

- [41] K. S. Novoselov *et al.*, « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films », *Science*, vol. 306, n° 5696, p. 666-669, oct. 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [42] P. R. Wallace, « The Band Theory of Graphite », *Phys. Rev.*, vol. 71, n° 9, p. 622-634, mai 1947, doi: 10.1103/PhysRev.71.622.
- [43] « VD2_DENG_CHENXING_26052015_Synthese_en_francais_Annexes.pdf ». Consulté le: 1 avril 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01288205/file/VD2_DENG_CHENXING_26052015_Synthese_en_francais_Annexes.pdf
- [44] F. Hiebel, « Etude de l'interface graphène - SiC(000-1) (face carbone) par microscopie à effet tunnel et simulations numériques ab initio ».
- [45] E. Riccardi, « Spectroscopie Raman des excitations électroniques du Graphène », Sorbonne Paris Cité, 2017.
- [46] « VD2_MORAN_MEZA_JOSE_ANTONIO_16102013.pdf ».
- [47] « THESE_METTEN_Dominik_2016_ED182_Probing the opto-electronic and mechanical.pdf ».
- [48] O. A. Maslova, M. Ammar, C. Fantini, S. A. Barannikova, et M. A. Pimenta, « Resonant Raman scattering of anthracene-based carbons in the secondary carbonization stage », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 52, n° 3, p. 670-677, mars 2021, doi: 10.1002/jrs.6051.
- [49] M. R. AMMAR, « HDR : Les matériaux carbonés sous conditions ' "extrêmes" ' : Apport de la spectroscopie Raman ». 2014.
- [50] O. A. Maslova, « Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes », 2015.
- [51] E. Charon, « Géochimie et nanostructures des carbones des achondrites primitives: recherche de signatures pré-accrétionnelles par SIMS, Raman et METHR », 2014.
- [52] J. N. Rouzaud, A. Oberlin, et C. Beny-Bassez, « Carbon films: Structure and microtexture (optical and electron microscopy, Raman spectroscopy) », *Thin Solid Films*, vol. 105, n° 1, p. 75-96, juill. 1983, doi: 10.1016/0040-6090(83)90333-4.
- [53] C. Beny-Bassez et J. N. Rouzaud, « Characterization of Carbonaceous Materials by Correlated Electron and Optical Microscopy and Raman Microspectroscopy », *Scan. Electron Microsc.*, p. 119-132, 1985.
- [54] A. Oberlin, « CARBONIZATION AND GRAPHITIZATIONt », p. 21.
- [55] A. Oberlin, « High-Resolution TEM Studies of Carbonization and Graphitization », in *Chemistry and Physics of Carbon*, CRC Press, 1989.
- [56] J. N. Rouzaud et A. Oberlin, « Structure, microtexture, and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons », *Carbon*, vol. 27, n° 4, p. 517-529, 1989, doi: 10.1016/0008-6223(89)90002-X.
- [57] J. Abrahamson, A. Jain, A. van Duin, et R. Vander Wal, « Trajectories of Graphitizable Anthracene Coke and Non-Graphitizable Sucrose Char during the Earliest Stages of Annealing by Rapid CO₂ Laser Heating », *C*, vol. 4, n° 2, p. 36, juin 2018, doi: 10.3390/c4020036.
- [58] P. J. F. Harris, « New Perspectives on the Structure of Graphitic Carbons », *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 30, n° 4, p. 235-253, oct. 2005, doi: 10.1080/10408430500406265.
- [59] R. E. Franklin, « The structure of graphitic carbons », *Acta Crystallogr.*, vol. 4, n° 3, p. 253-261, mai 1951, doi: 10.1107/S0365110X51000842.
- [60] R. E. Franklin, « Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons », *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, vol. 209, n° 1097, p. 196-218, oct. 1951, doi: 10.1098/rspa.1951.0197.
- [61] P. Ouzilleau, « Développement thermodynamique de la graphitisation pour la réduction des émissions primaires de CO₂ et de CO lors de l'électrolyse de l'aluminium », p. 254.
- [62] J. Mering et J. Maire, « Le processus de la graphitisation », *J. Chim. Phys.*, vol. 57, p. 803-814, 1960, doi: 10.1051/jcp/1960570803.
- [63] W. Ruland, « X-ray studies on the structure of graphitic carbons », *Acta Crystallogr.*, vol. 18, n° 6, p. 992-996, juin 1965, doi: 10.1107/S0365110X65002414.
- [64] S. Ergun, « Structure of carbon », *Carbon*, vol. 6, n° 2, p. 141-159, mai 1968, doi: 10.1016/0008-6223(68)90299-6.

- [65] D. B. FISHBACH, « The Kinetics and mechanism of graphitization », *Chem. Phys. Carbon*, vol. 7, p. 1-106, 1971.
- [66] H. Wang, Z. Shi, J. Jin, C. Chong, et C. Wang, « Properties and sodium insertion behavior of Phenolic Resin-based hard carbon microspheres obtained by a hydrothermal method », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 755, p. 87-91, oct. 2015, doi: 10.1016/j.jelechem.2015.07.032.
- [67] J. Ye, J. Zang, Z. Tian, M. Zheng, et Q. Dong, « Sulfur and nitrogen co-doped hollow carbon spheres for sodium-ion batteries with superior cyclic and rate performance », *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, n° 34, p. 13223-13227, 2016, doi: 10.1039/C6TA04592H.
- [68] A. Beda, P.-L. Taberna, P. Simon, et C. Matei Ghimbeu, « Hard carbons derived from green phenolic resins for Na-ion batteries », *Carbon*, vol. 139, p. 248-257, nov. 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2018.06.036.
- [69] Z. Wei *et al.*, « Insights into the pre-oxidation process of phenolic resin-based hard carbon for sodium storage », *Mater. Chem. Front.*, vol. 5, n° 10, p. 3911-3917, 2021, doi: 10.1039/D1QM00077B.
- [70] P. Thomas et D. Billaud, « Electrochemical insertion of sodium into hard carbons », *Electrochimica Acta*, vol. 47, n° 20, p. 3303-3307, août 2002, doi: 10.1016/S0013-4686(02)00250-5.
- [71] J. Jin, Z. Shi, et C. Wang, « Electrochemical Performance of Electrospun carbon nanofibers as free-standing and binder-free anodes for Sodium-Ion and Lithium-Ion Batteries », *Electrochimica Acta*, vol. 141, p. 302-310, sept. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.07.079.
- [72] J. Jin, B. Yu, Z. Shi, C. Wang, et C. Chong, « Lignin-based electrospun carbon nanofibrous webs as free-standing and binder-free electrodes for sodium ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 272, p. 800-807, déc. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.119.
- [73] B. Zhang *et al.*, « Laser Synthesis of Hard Carbon for Anodes in Na-Ion Battery », *Adv. Mater. Technol.*, vol. 2, n° 3, p. 1600227, mars 2017, doi: 10.1002/admt.201600227.
- [74] D. A. Stevens et J. R. Dahn, « High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, n° 4, p. 1271, 2000, doi: 10.1149/1.1393348.
- [75] K. Tang *et al.*, « Hollow Carbon Nanospheres with Superior Rate Capability for Sodium-Based Batteries », *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, n° 7, p. 873-877, juill. 2012, doi: 10.1002/aenm.201100691.
- [76] A. Ponrouch, A. R. Goñi, et M. R. Palacín, « High capacity hard carbon anodes for sodium ion batteries in additive free electrolyte », *Electrochem. Commun.*, vol. 27, p. 85-88, févr. 2013, doi: 10.1016/j.elecom.2012.10.038.
- [77] C. Bommier, W. Luo, W.-Y. Gao, A. Greaney, S. Ma, et X. Ji, « Predicting capacity of hard carbon anodes in sodium-ion batteries using porosity measurements », *Carbon*, vol. 76, p. 165-174, sept. 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2014.04.064.
- [78] W. Luo *et al.*, « Carbon nanofibers derived from cellulose nanofibers as a long-life anode material for rechargeable sodium-ion batteries », *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, n° 36, p. 10662, 2013, doi: 10.1039/c3ta12389h.
- [79] V. Simone, A. Boulineau, A. de Geyer, D. Rouchon, L. Simonin, et S. Martinet, « Hard carbon derived from cellulose as anode for sodium ion batteries: Dependence of electrochemical properties on structure », *J. Energy Chem.*, vol. 25, n° 5, p. 761-768, sept. 2016, doi: 10.1016/j.jechem.2016.04.016.
- [80] H. Yamamoto *et al.*, « Synthesizing higher-capacity hard-carbons from cellulose for Na- and K-ion batteries », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, n° 35, p. 16844-16848, 2018, doi: 10.1039/C8TA05203D.
- [81] S. Qiu *et al.*, « Manipulating Adsorption-Insertion Mechanisms in Nanostructured Carbon Materials for High-Efficiency Sodium Ion Storage », *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, n° 17, p. 1700403, sept. 2017, doi: 10.1002/aenm.201700403.
- [82] J.-B. Kim *et al.*, « Microstructural Investigation into Na-Ion Storage Behaviors of Cellulose-Based Hard Carbons for Na-Ion Batteries », *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, n° 27, p. 14559-14566, juill. 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c03984.

- [83] Y. Li, Y.-S. Hu, M.-M. Titirici, L. Chen, et X. Huang, « Hard Carbon Microtubes Made from Renewable Cotton as High-Performance Anode Material for Sodium-Ion Batteries », *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, n° 18, p. 1600659, sept. 2016, doi: 10.1002/aenm.201600659.
- [84] H.-Y. Lü *et al.*, « Flexible P-Doped Carbon Cloth: Vacuum-Sealed Preparation and Enhanced Na-Storage Properties as Binder-Free Anode for Sodium Ion Batteries », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 14, p. 12518-12527, avr. 2017, doi: 10.1021/acsami.7b01986.
- [85] « Na-ion Batteries - ISTE ». <https://iste.co.uk/book.php?id=1735> (consulté le 18 octobre 2021).
- [86] C. Pillot, « The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2011-2020 », p. 69, 2015.
- [87] L. Hennet *et al.*, « Melting behavior of levitated Y_2O_3 », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, n° 16, p. 3305, oct. 2003, doi: 10.1063/1.1621090.
- [88] M. Boyer *et al.*, « Enhanced Transparency through Second Phase Crystallization in $BaAl_4O_7$ Scintillating Ceramics », *Cryst. Growth Des.*, vol. 16, n° 1, p. 386-395, janv. 2016, doi: 10.1021/acs.cgd.5b01374.
- [89] M. Boyer *et al.*, « Transparent polycrystalline $SrREGa_3O_7$ melilite ceramics: potential phosphors for tuneable solid state lighting », *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, n° 15, p. 3238-3247, 2016, doi: 10.1039/C6TC00633G.
- [90] C. Genevois *et al.*, « Emergence of A-Site Cation Order in the Small Rare-Earth Melilites $SrREGa_3O_7$ ($RE = Dy-Lu, Y$) », *Inorg. Chem.*, vol. 60, n° 16, p. 12339-12354, août 2021, doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c01565.
- [91] K. Machado, D. Zanghi, V. Sarou-Kanian, M. Burbano, M. Salanne, et C. Bessada, « Study of NaF-AlF₃ Melts by Coupling Molecular Dynamics, Density Functional Theory and NMR Measurements », *J. Phys. Chem.*, p. 28.
- [92] A. Zhadan, V. Sarou-Kanian, L. Del Campo, L. Cosson, M. Malki, et C. Bessada, « Transport properties in molten carbonates: self-diffusion and conductivity measurements at high temperature », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 46, n° 28, p. 15059-15065, avr. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.294.
- [93] E. S. Fotso Gueutue, A. Canizares, P. Simon, N. Raimboux, L. Hennet, et M.-R. Ammar, « Nanosecond time-resolved Raman spectroscopy for solving some Raman problems such as luminescence or thermal emission », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 49, n° 5, p. 822-829, mai 2018, doi: 10.1002/jrs.5345.
- [94] Y. Pan, X.-J. Wu, Z.-Q. Zhang, Z.-W. Fu, et Y.-N. Zhou, « Binder and carbon-free SbSn-P nanocomposite thin films as anode materials for sodium-ion batteries », *J. Alloys Compd.*, vol. 714, p. 348-355, août 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.04.240.
- [95] X. Xu *et al.*, « Black BiVO₄: size tailored synthesis, rich oxygen vacancies, and sodium storage performance », *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, n° 4, p. 1636-1645, janv. 2020, doi: 10.1039/C9TA13021G.
- [96] A. Rambabu, B. Senthilkumar, K. Sada, S. B. Krupanidhi, et P. Barpanda, « In-situ deposition of sodium titanate thin film as anode for sodium-ion micro-batteries developed by pulsed laser deposition », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 514, p. 117-121, mars 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2017.12.023.
- [97] C. Mercader, « Filage continu de fibres de nanotubes de carbone: de la solidification aux propriétés finales », Bordeaux I, 2010.
- [98] J.-L. Sanchez, « Design, synthesis and characterization of a bioanode for microbial fuel cell », p. 301.
- [99] H. Talmoudi, « Elaboration et caractérisation de nanofibres obtenues par l'électrofilage de mélanges polymère/nano-objet », p. 179.
- [100] « Matières premières en textile », *Le Chemin Des Oliviers*. <https://lechemindesoliviers.ca/matieres-premieres-en-textile/> (consulté le 7 avril 2022).
- [101] M. R. Ammar *et al.*, « Characterizing various types of defects in nuclear graphite using Raman scattering: Heat treatment, ion irradiation and polishing », *Carbon*, vol. 95, p. 364-373, déc. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.07.095.
- [102] C. V. Raman et K. S. Krishnan, « A New Type of Secondary Radiation », *Nature*, vol. 121, n° 3048, p. 501-502, mars 1928, doi: 10.1038/121501c0.

- [103] J. Cabannes, « Un nouveau phénomène d'optique: Les battements qui se produisent lorsque des molécules anisotropes en rotation et vibration diffusent de la lumière visible ou ultraviolette », *CR Acad Sci*, p. 772, 1928.
- [104] G. Landsberg et L. Mandelstam, « A new appearance in the light diffusion in crystals », *Naturwissenschaften*, 1928.
- [105] G. Landsberg, « Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen », p. 558, 1928.
- [106] Lord Rayleigh, « XXXIV. On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky », *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 47, n° 287, p. 375-384, avr. 1899, doi: 10.1080/14786449908621276.
- [107] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntix, M. Delhayé, P. Dhamelincourt, et F. Fillaux, « Spéctrométrie Raman », *Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation*, p. 865:1, 1999.
- [108] A. Anderson, *The Raman Effect: Principles*. M. Dekker, 1971.
- [109] D. A. Long, *The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*. Chichester Weinheim: Wiley, 2002.
- [110] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, et A. Jorio, « Raman spectroscopy of carbon nanotubes », *Phys. Rep.*, vol. 409, n° 2, p. 47-99, mars 2005, doi: 10.1016/j.physrep.2004.10.006.
- [111] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio, et R. Saito, « Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy », *Phys Chem Chem Phys*, vol. 9, n° 11, p. 1276-1290, 2007, doi: 10.1039/B613962K.
- [112] « Width-Dependent Conductance of Graphene Nanoribbons - MSE 5320 ». <http://electronicstructure.wikidot.com/yasmin> (consulté le 20 octobre 2022).
- [113] C. Thomsen et S. Reich, « Double Resonant Raman Scattering in Graphite », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, n° 24, p. 5214-5217, déc. 2000, doi: 10.1103/PhysRevLett.85.5214.
- [114] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, et M. S. Dresselhaus, « Raman spectroscopy in graphene », *Phys. Rep.*, vol. 473, n° 5-6, p. 51-87, avr. 2009, doi: 10.1016/j.physrep.2009.02.003.
- [115] F. Tuinstra et J. L. Koenig, « Raman Spectrum of Graphite », *J. Chem. Phys.*, vol. 53, n° 3, p. 1126-1130, août 1970, doi: 10.1063/1.1674108.
- [116] L. G. Cançado, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, M. S. S. Dantas, et A. Jorio, « Influence of the Atomic Structure on the Raman Spectra of Graphite Edges », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, n° 24, p. 247401, déc. 2004, doi: 10.1103/PhysRevLett.93.247401.
- [117] D. S. Knight et W. B. White, « Characterization of diamond films by Raman spectroscopy », *J. Mater. Res.*, vol. 4, n° 2, p. 385-393, avr. 1989, doi: 10.1557/JMR.1989.0385.
- [118] A. C. Ferrari et J. Robertson, « Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon », *Phys. Rev. B*, vol. 61, n° 20, p. 14095-14107, mai 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.14095.
- [119] L. G. Cançado, A. Jorio, et M. A. Pimenta, « Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size », *Phys. Rev. B*, vol. 76, n° 6, p. 064304, août 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.064304.
- [120] L. Gustavo Cançado *et al.*, « Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials », *2D Mater.*, vol. 4, n° 2, p. 025039, févr. 2017, doi: 10.1088/2053-1583/aa5e77.
- [121] M. M. Lucchese *et al.*, « Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene », *Carbon*, vol. 48, n° 5, p. 1592-1597, avr. 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2009.12.057.
- [122] L. G. Cançado *et al.*, « Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies », *Nano Lett.*, vol. 11, n° 8, p. 3190-3196, août 2011, doi: 10.1021/nl201432g.
- [123] Y. Nishi, « Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future », *J. Power Sources*, vol. 100, n° 1-2, p. 101-106, nov. 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00887-4.

- [124] J. D. Pasteris, « *In Situ* Analysis in Geological Thin-Sections by Laser Raman Microprobe Spectroscopy: A Cautionary Note », *Appl. Spectrosc.*, vol. 43, n° 3, p. 567-570, mars 1989, doi: 10.1366/0003702894202878.
- [125] D. G. McCulloch, S. Prawer, et A. Hoffman, « Structural investigation of xenon-ion-beam-irradiated glassy carbon », *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 9, p. 5905-5917, sept. 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.5905.
- [126] « Focus - Curve fitting software ». Consulté le: 17 octobre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/pot/software/focus.html>
- [127] *Fibres de Carbone*. Ed. Techniques Ingénieur.
- [128] Y. Perrot, « Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matériaux composites verre/polyester utilisés en construction navale de plaisance - Cas des résines polyester limitant les émissions de styrène », p. 236.
- [129] M. R. Ammar, E. Charon, J.-N. Rouzaud, J. Aleon, G. Guimbretière, et P. Simon, « On a Reliable Structural Characterization of Polished Carbons in Meteorites by Raman Microspectroscopy », *Spectrosc. Lett.*, vol. 44, n° 7-8, p. 535-538, oct. 2011, doi: 10.1080/00387010.2011.610417.
- [130] O. A. Maslova, M. R. Ammar, G. Guimbretière, J.-N. Rouzaud, et P. Simon, « Determination of crystallite size in polished graphitized carbon by Raman spectroscopy », *Phys. Rev. B*, vol. 86, n° 13, p. 134205, oct. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.86.134205.
- [131] S. Mostefaoui, C. Perron, E. Zinner, et G. Sagon, « Metal-associated carbon in primitive chondrites: structure, isotopic composition, and origin », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 64, n° 11, p. 1945-1964, juin 2000, doi: 10.1016/S0016-7037(99)00409-3.
- [132] M. R. Ammar et J.-N. Rouzaud, « How to obtain a reliable structural characterization of polished graphitized carbons by Raman microspectroscopy: Structural characterization of polished graphitized carbons », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 43, n° 2, p. 207-211, févr. 2012, doi: 10.1002/jrs.3014.
- [133] R. Loudon, « The Raman effect in crystals », *Adv. Phys.*, vol. 50, n° 7, p. 813-864, nov. 2001, doi: 10.1080/00018730110101395.
- [134] Y. Kawashima et G. Katagiri, « Observation of the out-of-plane mode in the Raman scattering from the graphite edge plane », *Phys. Rev. B*, vol. 59, n° 1, p. 62-64, janv. 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.62.
- [135] G. G. Marsh H, « Proc. Int. Symp. on Carbon », Toyohashi, Japan, 1982, p. 81.
- [136] C. Casiraghi *et al.*, « Raman Spectroscopy of Graphene Edges », *Nano Lett.*, vol. 9, n° 4, p. 1433-1441, avr. 2009, doi: 10.1021/nl8032697.
- [137] C. Bommier, T. W. Surta, M. Dolgos, et X. Ji, « New Mechanistic Insights on Na-Ion Storage in Nongraphitizable Carbon », *Nano Lett.*, vol. 15, n° 9, p. 5888-5892, sept. 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b01969.
- [138] P. Tsai, S.-C. Chung, S. Lin, et A. Yamada, « Ab initio study of sodium intercalation into disordered carbon », *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n° 18, p. 9763-9768, 2015, doi: 10.1039/C5TA01443C.
- [139] X. Chen *et al.*, « Electrochemical Insight into the Sodium-Ion Storage Mechanism on a Hard Carbon Anode », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, n° 16, p. 18914-18922, avr. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c03748.
- [140] D. A. Stevens et J. R. Dahn, « An In Situ Small-Angle X-Ray Scattering Study of Sodium Insertion into a Nanoporous Carbon Anode Material within an Operating Electrochemical Cell », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, n° 12, p. 4428, 2000, doi: 10.1149/1.1394081.
- [141] E. M. Lotfabad *et al.*, « High-Density Sodium and Lithium Ion Battery Anodes from Banana Peels », *ACS Nano*, vol. 8, n° 7, p. 7115-7129, juill. 2014, doi: 10.1021/nn502045y.
- [142] J. Ding *et al.*, « Carbon Nanosheet Frameworks Derived from Peat Moss as High Performance Sodium Ion Battery Anodes », *ACS Nano*, vol. 7, n° 12, p. 11004-11015, déc. 2013, doi: 10.1021/nn404640c.
- [143] B. Zhang, C. M. Ghimbeu, C. Laberty, C. Vix-Guterl, et J.-M. Tarascon, « Correlation Between Microstructure and Na Storage Behavior in Hard Carbon », *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, n° 1, p. 1501588, janv. 2016, doi: 10.1002/aenm.201501588.

- [144] C. Matei Ghimbeu, J. Górka, V. Simone, L. Simonin, S. Martinet, et C. Vix-Guterl, « Insights on the Na⁺ ion storage mechanism in hard carbon: Discrimination between the porosity, surface functional groups and defects », *Nano Energy*, vol. 44, p. 327-335, févr. 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.12.013.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Production et réserves mondiales de lithium en 2020 (tonne) [1].....	13
Figure 2 : Schéma montrant le principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion au cours de la charge.....	19
Figure 3 : Exemple d'incident d'une voiture électrique.....	20
Figure 4 : (a) Représentation schématique du fonctionnement d'une batterie Na-ion [11]. (b) Comparaison de l'évolution du nombre de publications par an pour les batteries au lithium et au sodium [12].	21
Figure 5 : Tensions de fonctionnement en fonction des capacités spécifiques des matériaux cathodiques pour les batteries Na-ion [21].	23
Figure 6 : Propriétés électrochimiques des matériaux anodiques étudiés pour les batteries Na-ion [33]. ...	25
Figure 7 : Le cristal de graphène : (a) structure atomique, $\vec{a}_{1,2}$ sont les vecteurs primitifs du réseau de Bravais hexagonal. Les $\vec{\delta}_{1,2,3}$ sont les vecteurs reliant un atome de type A à ses premiers voisins de type B. (b) Espace réciproque du cristal : $\vec{b}_{1,2}$ sont les vecteurs primitifs de l'espace réciproque [44].	29
Figure 8 : (a) Structure de la bande électronique du graphène isolé calculée par ab initio le long de la direction Γ -M-K- Γ de la ZB [40]. (b) Représentation 3D des bandes π et π^* du graphène. Le plan rouge correspond au niveau de Fermi. (c) Agrandissement de la structure de bande à proximité d'un des points de Dirac (cône de Dirac) [45].	30
Figure 9 : Dispersion des phonons dans le graphène [47].....	31
Figure 10 : Diagramme ternaire de carbones non cristallins avec un pôle « hydrogène » considéré ici comme le seul élément présent dans le précurseur [49].	32
Figure 11 : Les étapes du processus de transformation structurale d'un carbone mou ou graphitisable en fonction de la température de traitement thermique [56].	34
Figure 12 : Schéma illustrant les différentes étapes de transformation chimique et structurale en fonction de la température de pyrolyse, avec deux exemples : un carbone mou ou graphitisable (coke d'anthracène) et un carbone dur ou non-graphitisable (coke de saccharose). (a-b) Images MET prises de [57], (c-d) prises de [51], (e) représentation d'un carbone mou et (f) d'un carbone dur [58].	36
Figure 13 : (a) Représentation de l'orientation des cristallites d'un LMO [54], (b) Représentation de la structure courbée d'un carbone non-graphitisable par le modèle de Harris [58].	39
Figure 14 : Images MEB et MET des nanofibres de carbone (a), (b) avant et (c), (d) après irradiation laser. Spectre Raman du film de carbone (e) avec et (f) sans traitement laser. (g) Cartographie Raman, où la coloration est un indicateur de l'intensité de la bande G' et (h-i) intensité de la bande 2D au point 1 et 2 [73].	48
Figure 15 : Profil galvanostatique du premier et deuxième cycle de charge-décharge des nanofibres de carbone (a) non traitées et (b) après le traitement laser. (c) Evolution de la capacité et de l'efficacité au cours du cyclage [73].	49
Figure 16 : Filage en solution : (a) voie humide. (b) voie sèche [97].....	54
Figure 17 : Dispositif d'électrofilage du laboratoire LCMCP [98].	55
Figure 18 : Images MEB des fibres de PAN, élaborées par électrofilage et carbonisées à 800°C.	56
Figure 19 : Images MEB des fibres de résine phénolique prétraitées à 800°C.	57
Figure 20 : Images MEB des fibres de coton prétraitées à 900°C.	58
Figure 21 : (a) Image du four à l'institut INCAR en Espagne et (b) du porte échantillon.	59
Figure 22 : (a) Vue d'ensemble du système de chauffage par laser CO ₂ et (b) illustration de la chambre d'irradiation laser.	60

Figure 23 : (a) Interaction lumière-matière. (b) Diffusion Raman et Rayleigh.	62
Figure 24 : Spectre Raman du tétrachlorure de carbone CCl_4 enregistré avec un laser Argon ($\lambda = 487.99 \text{ nm}$) [109].	66
Figure 25 : Représentation schématique des mécanismes de diffusion lors de l'interaction photon-matière.	68
Figure 26 : (a) Schéma de la configuration expérimentale d'un spectromètre et (b) représentation schématique des spectromètres commercialisés par le fabricant Renishaw [50].	71
Figure 27 : (a) Image du spectromètre Qontor du fabricant Renishaw et (b) image du système rotatif à l'extérieur du spectromètre.	73
Figure 28 : (a) Image optique d'un film de carbone à base de fibres de coton tissées, (b) topographie de la zone sélectionnée ($6,5 \times 6,5 \text{ mm}^2$) réalisée en même temps que la cartographie Raman, (c) Cartographie Raman de la zone sélectionnée sans et (d) avec la technologie TrueSurface (WITec), (e) Cartographie Raman des fibres de carbone à base de coton avec la technologie LiveTrack (Renishaw) en mode point-par-point.	75
Figure 29 : En noir, le spectre Raman d'une monocouche de graphène sans défaut et en bleu les bandes Raman supplémentaires dues à la présence des défauts (issu du HDR [49]).	77
Figure 30 : Réseau en nid d'abeille du graphène - (a) dans les deux directions : zigzag (rouge) et armchair (vert), (b) défauts de type « zigzag », (c) défaut de type « armchair » [112].	78
Figure 31 : (a) Processus Raman du 1 ^{er} ordre, (b-c) processus Raman du 2 ^{ème} ordre et double résonance pour la bande D et D', (d) processus Raman de résonance à deux-phonons et double ou triple résonance pour la bande 2D ou G' [114].	79
Figure 32 : (a) Représentation des deux types de défauts au niveau des bordures et (b) première ZB du graphène, montrant le mécanisme de double résonance pour des bordures de type « armchair » et la densité de phonons associée à ce processus [116].	81
Figure 33 : (a) Illustration des défauts « linéaires » [120]. (b) Evolution du spectre Raman du coke d'Anthracène en fonction de la température de traitement thermique et (c) Images de MET en mode fond noir (110) du coke d'Anthracène à 1600, 2000 et 2900 °C [101].	82
Figure 34 : (a) Image STM de la surface d'un échantillon massif du HOPG non-irradié et (b-e) soumis à différentes doses d'irradiation comprise entre 10^{11} et $10^{14} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$. Les encarts de (b) et (d) montrent la structure atomique des zones défectueuses à 10^{11} et $10^{13} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ [121]. (f) Illustration des défauts « ponctuels » [120]. (g) Evolution du spectre Raman (a) d'une monocouche de graphène en fonction de la dose d'irradiation [122].	83
Figure 35 : Variation de la largeur à mi-hauteur de la bande G en fonction du rapport d'intensité I_D/I_G pour les défauts ponctuels et les défauts linéaires [101].	85
Figure 36 : Modèle proposé pour l'évolution du désordre induit par irradiation ionique dans une monocouche de graphène. (a) définition de la région « active » A (vert) et de la région « structuralement désordonnée » S (rouge), (b-e) évolution structurale du graphène pour différentes densités de défauts [121].	86
Figure 37 : Exemple d'une électrode de carbone issue du coton traitée par irradiation laser	87
Figure 38 : Schéma d'une pile bouton constitué d'une électrode en carbone dur et une électrode en sodium métal.	89
Figure 39 : Image des potentiostats utilisés pour les tests électrochimiques	91
Figure 40 : Image METHR de la fibre de carbone à base de coton vierge traité à 900 °C. L'insert correspond à son diffractogramme dans la gamme d'angles 2θ allant de 17 à 55°.	95

Figure 41 : En noir le spectre Raman des fibres de carbone à base de coton vierge traité à 900 °C, dans la gamme des nombres d'onde allant de 600 à 3300 cm ⁻¹ . Les bandes en couleurs sont les résultats de l'ajustement réalisé dans le logiciel Focus.	96
Figure 42 : (a-c) Images METHR des fibres de carbone à base de coton et (d-f) du coke d'anthracène en fonction de la température de recuit. Les flèches jaunes désignent les plans de graphène empilés, orientés dans toutes les directions.	99
Figure 43 : Evolution des spectres Raman : (a) des fibres de carbone à base de coton et (b) du coke d'anthracène en fonction de la température de traitement thermique.	101
Figure 44 : Résultats de la déconvolution des spectres Raman du carbone graphitisable et non-graphitisable en fonction de la température de recuit : (a-b) La largeur à mi-hauteur de la bande D et G, (c) le rapport d'intensité I_D/I_G , et (d) la position de la bande G, $\bar{\nu}_0(G)$	103
Figure 45 : (a) Spectres Raman du carbone vitreux irradié avec des ions Xenon à différentes fluences à température ambiante et (b-c) la variation de FWHM (G) et de la position $\bar{\nu}_0(G)$ en fonction de la fluence des ions Xe [125].	105
Figure 46 : (a) Image optique de fibres de carbone, (b) Cartographie Raman d'une fibre de carbone enregistrée avec une longueur d'onde 514.5 nm, (c) Spectres correspondants aux 3 points de la fibre repérés sur la figure (b).	107
Figure 47 : Vues des coupes transversales illustrant les différentes textures des fibres de carbone les plus répondues, adaptées de [127].	108
Figure 48 : (a) Image optique et (b) cartographie Raman d'une fibre de coton pré-traitée à 900 °C. (c) Spectre Raman de la fibre avant et après polissage (le spectre de la fibre poli est issu de la cartographie Raman).	109
Figure 49 : (a) Image optique et (b) cartographie Raman d'une fibre de coton traitée à 2000 °C. (c) Spectre Raman de la fibre avant et après polissage (le spectre de la fibre poli est issu de la cartographie Raman).	110
Figure 50 : (a) Spectres Raman du coke d'anthracène traité à 2000 °C avant et après le polissage et (b) cartographie Raman montrant l'hétérogénéité du rapport d'intensité I_D/I_G	112
Figure 51 : Schéma de la configuration expérimentale du spectromètre utilisé dans ce travail.	114
Figure 52 : (a) Spectres Raman obtenus sur le plan basal du HOPG pour différents angles de rotation β . (b) Schéma illustrant la configuration utilisée pour la rotation du HOPG. (c) Image AFM du plan basal et (d) Courbe polaire de l'intensité de la bande G $I(G)$ en fonction de l'angle de rotation β dans la configuration zxxz : la ligne en pointillée représente les résultats théoriques.	115
Figure 53 : (a) Spectres Raman d'un HOPG verticalement aligné pour différents angles de rotation β . (b) Schéma illustrant la configuration utilisée pour la rotation du HOPG verticalement aligné. (c) Image MEB de l'HOPG verticalement aligné et (d) Courbe polaire de l'intensité de la bande G en fonction de l'angle de rotation β dans la configuration zxxz : la ligne en pointillés représente les résultats théoriques.	117
Figure 54 : (a) Spectres Raman de l'HOPG verticalement aligné pour différents angles de rotation β , (b) Zoom sur les spectres Raman entre 60 et 120 °, (c) Comparaison du spectre Raman à 0 et 90 °, (d) Courbe polaire de l'intensité de la bande G et du mode hors plan en fonction de l'angle de rotation β dans la configuration zxxz.	119
Figure 55 : (a) Courbe polaire de l'intensité calculée de la bande G du HOPG pour différents angles d'inclinaison θ en fonction de l'angle de rotation horizontale β . (b) Evolution du paramètre d'anisotropie $I_{G_{min}}/I_{G_{max}}$ en fonction de l'angle d'inclinaison θ	122

Figure 56 : (a) Image du coke d'anthracène non poli traité à 2000 °C sous forme de grain, (b) Spectres Raman pour différents angles de rotation β , (c) Courbe polaire de l'intensité de la bande G et (d) du rapport d'intensité I_D/I_G en fonction de l'angle de rotation β dans la configuration xxxz.	123
Figure 57 : (a) Dépendance de l'intensité de la bande D avec la direction de polarisation de la lumière incidente et diffusée. Les spectres ont été pris dans la région 1 (bordures de type « armchair ») de la figure (b). L'insert montre une illustration schématisée de l'anisotropie de l'absorption optique autour du point K du graphite 2D, où α est l'angle entre la polarisation de la lumière P et la direction des bordures de type « armchair ». (c) Première ZB du graphène, montrant le mécanisme de double résonance pour des bordures de type « armchair » et la densité de phonons associée à ce processus [116].	125
Figure 58 : (a) Image optique du coke d'anthracène poli traité à 2000 °C et (b) Cartographie Raman montrant la variation de l'intensité de la bande G.	126
Figure 59 : (a) Evolution du spectre Raman en fonction de l'angle de rotation β sur le point 1. (b-d) Courbes polaires associées à la variation de l'intensité de la bande G en fonction de l'angle de rotation β aux points 1, 2 et 3.	127
Figure 60 : (a) Modèle texturale de la matière carbonée avec les orientations moléculaires locales (LMO) selon Oberlin et al. [54] et (b) formation du carbone en fonction de la température de pyrolyse selon Marsh et al. [135].	128
Figure 61 : (a-c) Courbes polaires du rapport d'intensité I_D/I_G en fonction de l'angle de rotation β aux points 1, 2 et 3. (d-f) Spectres Raman issus des courbes polaires correspondant à $(I_D/I_G)_{\max}$ et $(I_D/I_G)_{\min}$ pour chaque point.	129
Figure 62 : Evolution des paramètres $(I_D/I_G)_{\min}$ et $(I_D/I_G)_{\max}$ en fonction du paramètre d'anisotropie $I_{G\min}/I_{G\max}$ du coke d'anthracène poli sur plusieurs points des grains différents. L'angle d'inclinaison θ a été calculé à partir du paramètre d'anisotropie $I_{G\min}/I_{G\max}$	131
Figure 63 : Courbe polaire de l'intensité de la bande G en fonction de l'angle de rotation β des fibres de carbone à base de coton à 900 et 2000 °C.	132
Figure 64 : Spectres Raman de (a) la face haute et (c) la face basse d'un film de carbone à base de coton en fonction du facteur F régissant la puissance des lasers (objectif X20 et un temps d'acquisition de 20 secondes).	139
Figure 65 : (a) Image optique d'un film de carbone à base de la résine phénolique (AC) traitée par laser CO ₂ à 1800 °C (AC-1800 °C). (b) Spectres Raman enregistrés le long de la ligne rouge. (c) et (d) Evolution de la largeur à mi-hauteur de la bande D, FWHM(D) et du rapport d'intensité I_D/I_G en fonction de la position y sur la ligne orange.	140
Figure 66 : (a-b) Evolution de la largeur à mi-hauteur de la bande D et G en fonction de la position y pour deux temps de résidence différents du film de carbone à base de coton irradié aux lasers CO ₂ à 1600 °C.	142
Figure 67 : (a) Stabilité en cyclage des carbones durs à base du coton TP-1600 °C irradiés pendant 2 et 5 minutes testés en pile bouton entre 0 et 3 V vs. Na/Na ⁺ . (b-c) Courbes électrochimiques de charge/décharge du 1er et du 2ème cycle pour ces deux carbones; avec l'électrolyte 1M NaPF ₆ dans EC : DMC (1 : 1).	143
Figure 68 : (a) Performances de cyclage des carbones testés dans une pile bouton entre 0 et 3 V vs. Na/Na ⁺ et (b-d) Courbes électrochimiques de charge/décharge au 1 ^{er} et au 2 ^{ème} cycle du TP-900 °C, PAN-800 °C et AC-800 °C; l'électrolyte utilisée : 1M NaPF ₆ dans EC : DMC (1 : 1).	144

Figure 69 : Images obtenues en microscopie électronique à balayage en contraste topographique (mode SE) du (a-b) carbone dur vierge AC-800 °C, (c-d) carbone dur AC-1600 °C et (e-f) carbone dur AC-1900 °C..	146
Figure 70 : (a) Image MEB du carbone dur AC-1900 °C et (b-d) Cartographies EDX montrant la présence du carbone, de l'aluminium et de l'oxygène.	147
Figure 71 : (a-e) Observations par microscopie électronique en transmission des fibres de carbone à base de coton issues du matériau vierge et des échantillons irradiés à 1400, 1600, 1800 et 2000 °C.	149
Figure 72 : (a-b) Images optiques du film à base des fibres de carbone tissées vierge (900 °C) sur les deux faces, (c-d) Cartographies associées au suivi de la topographie sur les deux faces. (e) Cartographie chimique Raman réalisée sur la face 2 et représente l'évolution de la largeur de la bande D, (f) Variation de la platine en z en fonction de la position analysée sur la face 2 et (g) Spectre Raman issu de la cartographie chimique.	151
Figure 73 : (a) Cartographies associées au suivi de la topographie de la surface des films de carbone vierge et ceux ayant subi des irradiations laser. (b) Cartographies Raman montrant l'évolution de la largeur de la bande D en fonction de la température apportée par l'irradiation laser CO ₂ . (c) Histogrammes des valeurs de la largeur de la bande D pour chaque température de traitement thermique. (d) Cartographies similaires à (b) avec une évolution de l'intensité intégrée de la bande 2D.	152
Figure 74 : (a) Lignes en pointillés montrant les endroits où les analyses Raman ont été réalisées. (b) Evolution de la hauteur z du microscope lors de l'acquisition des spectres Raman, (c) variation du paramètre FWHM (D) en fonction de la position y le long de la ligne jaune pour différentes températures.	155
Figure 75 : Spectres Raman des fibres de carbone à base de coton traité thermiquement par (a) lasers CO ₂ et (b) dans un four.(c-e) Evolution de la largeur à mi-hauteur de la bande D et G et du rapport d'intensité en fonction de la température pour les deux voies de synthèse.	156
Figure 76 : Les deux premiers courbes électrochimiques de charge/décharge des carbones durs testés en pile bouton entre 0 et 3 V vs. Na/Na ⁺ ; l'électrolyte utilisé : 1M NaPF ₆ dans EC : DMC (1 : 1).	158
Figure 77 : Evolution de la capacité de la région en pente et en plateau au deuxième cycle de décharge pour les carbones durs synthétisés.	161
Figure 78 : (a) Spectres Raman des carbones durs synthétisés et (b) évolution de la capacité en pente en fonction du (b) rapport d'intensité I_D/I_G , (d) FWHM (D) et (d) rapport des aires A_D/A_G	163
Figure 79 : Stabilité en cyclage des carbones durs testés en pile bouton entre 0 et 3 V vs. Na/Na ⁺ en régime C/20 et C/10 (où C= 372 mA/g), et (b) Le taux de performances du carbone vierge (TP-900) et le carbone irradié à 1800 °C (TP-1800).	164
Figure 80 : Modèle du système motorisé.	167
Figure 81 : (a) Vue d'ensemble du système d'irradiation avec (b) un zoom de la cellule nouvellement conçue.	168
Figure 82 : (a) Image de la cellule de mesure, (b) vue de l'intérieur de la cellule avec le système motorisé.	169
Figure 83 : (a) Image de la cellule d'irradiation avec le système de refroidissement et (b) illustration du mode de balayage suivi pour l'irradiation du matériau. Les zones irradiées sont représentées par les cercles..	171
Figure 84 : (a-b) Spectres de référence obtenus par la méthode PCA pour le traitement des cartographies de la zone non irradiée (c,e,g) et de la zone irradiée (d,f,h). (c-d) Cartographies Raman des films de carbone à base de coton irradiés par balayage laser continu, (e-f) pendant 20 secondes de temps d'arrêt et (g-h) pendant 60 secondes.	172
Figure 85 : Les deux premiers courbes électrochimiques de charge/décharge des carbones durs testés en pile bouton entre 0 et 3 V vs. Na/Na ⁺ ; l'électrolyte utilisée : 1M NaPF ₆ dans EC : DMC (1 : 1).	174

Figure 86 : (a) Stabilité en cyclage et (b) l'efficacité coulombique des carbones durs synthétisés entre 1400 et 1800 °C testés en pile bouton entre 0 et 3 V vs. Na/Na⁺ 175

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Exemple de matériaux carbonés résultant des différentes hybridations sp , sp^2 et sp^3 .	27
Tableau 2 : Exemples de quelques précurseurs utilisés pour la synthèse des carbones durs.	40
Tableau 3 : Capacité de stockage des carbones durs issus des polymères synthétiques et des bio-polymères.	41
Tableau 4 : Données correspondantes aux précurseurs utilisés.	53
Tableau 5 : Informations relatives aux différentes bandes Raman observées pour une monocouche de graphène en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 514,5 nm (2,41 eV en énergie)	80
Tableau 6 : Performances électrochimiques des carbones durs synthétisés. La capacité de la région en pente (0 - 0.2 V vs. Na/Na ⁺) et la capacité de la région plateau (< 0.2 V vs. Na/Na ⁺) sont calculées à partir du deuxième cycle de décharge.	160

Modifications structurales des carbones durs par irradiation laser CO₂ : vers des applications dans les batteries Na-ion

Le développement de matériaux de haute performance par des voies de synthèse économes en temps et en énergie est un axe de recherche majeur dans le contexte actuel où la crise énergétique est devenue un défi mondial. Dans ce travail, des carbones durs nanostructurés, sous forme de film constitué de fibres, ont été préparés par irradiation laser CO₂ (sur les deux faces de l'échantillon) qui représente une voie de synthèse éco-efficace et prometteuse. L'objectif de cette méthode de synthèse est de modifier structuralement les matériaux pour leur utilisation possible dans les électrodes négatives des batteries Na-ion. L'intérêt réside dans la rapidité avec laquelle l'échantillon peut être chauffé ou refroidi, et les températures assez élevées (3000 °C) qui peuvent être atteintes. Afin de mieux comprendre les modifications structurales (en surface et en profondeur) des carbones durs induites par laser CO₂, un ensemble de carbones durs et mous traités dans un four (températures connues et contrôlées) a été étudié presque exclusivement par spectroscopie de diffusion Raman. Il a été l'occasion d'aborder certaines questions liées à l'applicabilité de cette technique optique aux carbones (durs et mous) polis. Les résultats obtenus par spectroscopie Raman polarisée résolue en angle apportent une avancée importante dans la compréhension de l'origine et l'évolution homogène ou hétérogène de la bande D, souvent utilisée dans la littérature pour estimer le degré de désordre intrinsèque dans les carbones sp². Le contrôle des conditions d'irradiation laser CO₂ sous vide ou sous un environnement inerte a permis d'apporter les modifications structurales requises en quelques minutes, comme attesté par imagerie Raman, malgré les architectures complexes des films de carbones tissés. Cette modification structurale a un impact clair sur les propriétés électrochimiques. Par exemple, une irradiation de 2 minutes à une température T = 1600 °C permet d'obtenir la capacité maximale de stockage (309.64 mAh.g⁻¹) des ions Na dans la structure carbonée avec une efficacité coulombique initiale de 84.5 %. Enfin, une nouvelle cellule d'irradiation laser a été développée dans le cadre de cette thèse permettant d'élargir la zone irradiée (aussi sur les deux faces de l'échantillon) de manière contrôlée et motorisée, pour une synthèse des carbones durs à grande échelle. **Mots-clés** : carbone sp², irradiation laser CO₂, modifications structurales, spectroscopie Raman polarisée résolue en angle, imagerie Raman, batteries Na-ion, haute température.

Structural modifications of hard carbons using CO₂ laser irradiation : towards applications in Na-ion batteries

The development of high performance materials through time and energy efficient synthesis routes is a major research theme in the current context where the energy crisis has become a global challenge. In this work, nanostructured hard carbons, in the form of a film made of carbon fiber (CF), were prepared by continuous CO₂ laser irradiation (on both sides of the sample) which represents a promising eco-efficient synthesis route. The objective of this synthesis method is to structurally modify the materials for their possible use in negative electrodes of Na-ion batteries. The interest of the thermal treatment by CO₂ lasers lies in the speed with which the sample can be heated or cooled, and the rather high temperatures (3000°C) that can be reached.

In order to better understand the structural modifications (in surface and depth) of hard carbons induced by CO₂ laser, a set of hard and soft carbons treated in a furnace (with known and controlled temperatures) was studied almost exclusively by Raman spectroscopy. It was an opportunity to address some questions related to the applicability of this optical technique to polished carbons (hard and soft). The results obtained by angle-resolved Raman spectroscopy bring an important advance in the understanding of the origin and the homogeneous or heterogeneous evolution of the D band, often used in the literature to estimate the degree of intrinsic disorder in sp² carbons. Controlling CO₂ laser irradiation conditions under vacuum or under an inert environment has allowed the required structural modifications to be made within minutes, as attested by Raman imaging despite the complex architectures of the woven carbon films. This structural modification has a clear impact on the electrochemical properties. For example, a 2 minutes irradiation at a temperature T = 1600 °C allows obtaining the maximum storage capacity (309.64 mAh.g⁻¹) of Na ions in the carbon structure with an initial coulombic efficiency of 84.5 %. Finally, a new laser irradiation cell has been developed in this thesis allowing to increase the irradiated area (also on both sides of the sample) in a controlled and motorized way, for a large scale synthesis of hard carbons.

Keywords : sp² carbon, CO₂ laser irradiation, structural modifications, angle-resolved polarized Raman spectroscopy, Raman imaging, Na-ion batteries, high temperature.