

Rendre fonctionnels des matériaux carbonés grâce à l'électrochimie

Steven Le Vot, Renaud Cornut et Bruno Jusselme

- Résumé** Avec la raréfaction des métaux et l'augmentation de la demande, le développement de matériaux carbonés fonctionnels devient une nécessité autant pour l'électronique que pour le développement de nouvelles sources d'énergie. Les nanomatériaux carbonés, tels que les nanotubes de carbone ou le graphène, sont des objets de choix qu'il est possible de fonctionnaliser à façon grâce à l'électrochimie. Différentes stratégies peuvent être envisagées, suivant la fonction désirée et la nature du système : électrode poreuse, film fin ou objet individuel.
- Mots-clés** **Electrogreffage, nanotubes de carbone, sels de diazonium, graphène, films minces.**
- Abstract** **Functional carbon materials thanks to electrochemistry**
Because they become scarce and because global needs increase every day, it is now crucial to design new functional carbonaceous materials in order to replace metals commonly used in devices for electronics or energy storage and supply. In particular, carbon nanotubes and graphene are very attractive candidates that have versatility properties that can be tuned on demand thanks to electrochemistry. This technique enables many strategies depending on the desired functionality and the nature of the system: porous electrode, thin film and individual object.
- Keywords** **Electrografting, carbon nanotubes, diazonium salts, graphene, thin film.**

Les nanomatériaux carbonés suscitent un grand intérêt car ils ont des propriétés remarquables de tenue mécanique, de stabilité et de conduction électronique, tout en combinant une grande disponibilité et un faible coût de fabrication. C'est le cas en particulier des nanotubes de carbone et du graphène, de plus en plus incontournables pour de nombreuses applications allant de l'électronique à l'électrocatalyse. Suivant les applications visées, l'électrochimie a ainsi été utilisée pour rendre fonctionnels des matériaux volumiques ou analyser et fonctionnaliser des objets individuels.

Électrodes poreuses à base de nanotubes de carbone

Les électrodes poreuses sont le cœur fonctionnel de nombreux systèmes électrochimiques assurant la conversion de l'énergie (piles à combustible, batteries, supercondensateurs) ou la détection d'espèces (biocapteurs). Ces matériaux doivent avoir une aire développée très importante pour que l'on puisse obtenir des performances spécifiques (volumiques ou massiques) exceptionnelles. Les nanotubes de carbone ont potentiellement toutes les propriétés requises pour la fabrication d'électrodes poreuses, en particulier grâce à leur géométrie (longueur de plusieurs microns pour un diamètre allant typiquement de 1 à 10 nm suivant la nature des nanotubes). La nature et la fonctionnalisation des nanotubes de carbone jouent un rôle primordial sur de nombreux aspects de la fabrication d'électrodes poreuses efficaces. À titre d'illustration, différents paramètres – surface spécifique, conductivité et mouillabilité – ont pu être optimisés pour des matériaux cata-

lytiques à base de phthalocyanines ou porphyrines de cobalt et de fer assurant la réduction de l'oxygène en milieux aqueux [1]. La comparaison des différents catalyseurs montre clairement que d'une part les supports carbonés à base de nanotubes de carbone multi-parois sont plus efficaces, et d'autre part que le traitement chimique par oxydation des nanotubes augmente les performances électrocatalytiques en améliorant les densités de courant.

Un autre défi est lié au transfert de charges au sein de l'électrode. Pour cela, en plus de la nature du site catalytique, la proximité entre ce site et le support carboné s'avère essentielle. Pour cet aspect, l'électrogreffage est une possibilité particulièrement attrayante qui permet de fixer directement les systèmes redox et/ou les sites catalytiques sur le chemin de propagation des électrons dans le réseau 3D des nanotubes de carbone. Le greffage électrochimique de sels de diazonium [2] est une méthode très efficace sur les matériaux carbonés : l'activation du sel de diazonium *via* leur réduction électrochimique permet de greffer le radical formé près des sites d'arrivée des électrons au sein du matériau, ce qui génère rapidement et dans des conditions douces des films robustes constitués de liaisons covalentes. Deux stratégies peuvent alors être adoptées : une première méthode consiste à synthétiser directement la molécule redox comportant des fonctions diazonium. Cette méthode a été appliquée pour l'immobilisation directe sur un réseau de nanotubes de complexes métalliques bipyridines [3], qui conservent leurs propriétés optiques et redox. La deuxième stratégie envisageable se fait en deux étapes : dans un premier temps, une molécule fonctionnelle (comportant une fonction amine, ou

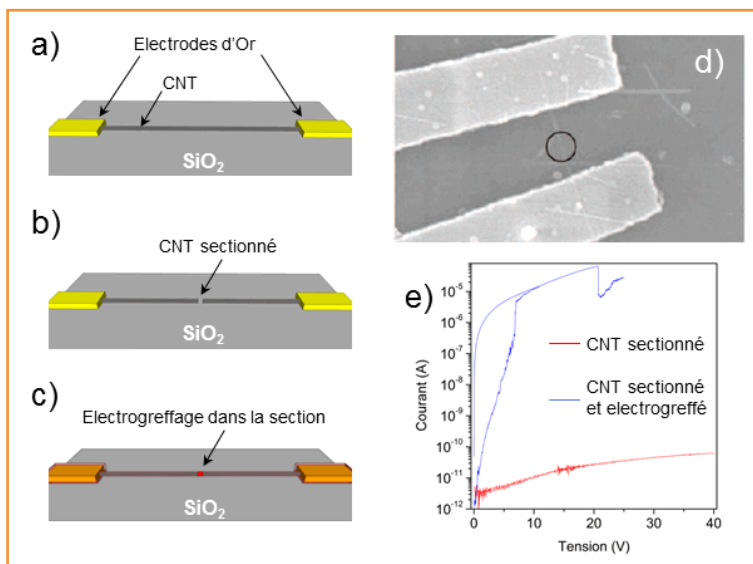


Figure - Schéma d'un nanotube de carbone multi-paroi (CNT) a) connecté à deux électrodes, b) sectionné par passage d'un fort courant, c) sectionné et fonctionnalisé par électrogreffage dans la cavité et sur les deux sections de nanotube. d) Image MEB d'un échantillon fabriqué en greffant le polymère sur un nanotube sectionné (le cercle noir indique la zone sectionnée). e) Caractéristique I(V) pour le même échantillon avec en rouge le nanotube sectionné et en bleu le nanotube sectionné puis greffé [7].

acide carboxylique, ou aldéhyde...) est greffée sur la surface carbonée grâce à la fonction diazonium ; puis dans un deuxième temps, le système redox d'intérêt est fixé en utilisant la seconde fonction de la molécule. Cette méthode a notamment permis d'immobiliser des complexes bio-inspirés de nickel [4], conduisant à un matériau électrocatalytique sans métaux nobles qui assure la production et la consommation de l'hydrogène.

Localisation de la fonctionnalisation sur le graphène

Le graphène suscite actuellement une attention croissante. En plus des avantages habituels des matériaux carbonés – disponibilité, conductivité électronique importante, bonne tenue mécanique, stabilité... –, il a la propriété d'être transparent. Cependant, sa production à grande échelle est difficile, et il est de plus compliqué à manipuler. Au contraire, l'oxyde de graphène est facile à produire *via* l'exfoliation du graphite après oxydation, et forme une suspension stable en solution, ce qui facilite son intégration dans les dispositifs (biodétection, électronique). Ainsi, à partir d'un film d'oxyde de graphène (isolant à l'état natif), il est possible de créer des pistes conductrices par une réduction localisée initiée par la présence d'une microélectrode à proximité du substrat [5]. Ceci a permis de créer des pistes conductrices qui peuvent par la suite être fonctionnalisées par électrogreffage de sel de diazonium.

Analyse et fonctionnalisation de nano-objets individuels

L'électrochimie peut enfin servir à augmenter ou à étudier les fonctionnalités d'objets carbonés individuels, feuillets de

graphène oxydés ou nanotubes. Dans ce domaine, la microscopie électrochimique offre des opportunités uniques pour caractériser les propriétés de transports de feuillets de graphène oxydés individualisés [6].

Il est enfin possible d'induire individuellement une fonctionnalité à un objet unique. Par exemple, après avoir connecté des électrodes métalliques à un nanotube multi-paroi, on peut couper le nanotube par effet joule et remplir la cavité ainsi créée par des complexes de trisbipyridine de fer en utilisant l'électrogreffage des sels de diazonium [7]. On obtient alors un composant à deux bornes qui a différents états de conduction (memristor) et qui peut être utilisé pour le stockage de l'information ou le calcul neuromorphique (voir figure).

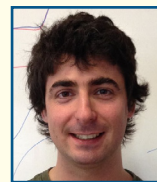
En conclusion, les différents exemples présentés ici illustrent la diversité qu'offre l'électrochimie pour l'analyse et la modification de matériaux carbonés. Les substrats qui peuvent bénéficier de l'électrochimie vont des matériaux tridimensionnels poreux à des nano-objets individualisés.

Références

- [1] Morozan A., Campidelli S., Filoramo A., Jusselme B., Palacin S., Catalytic activity of cobalt and iron phthalocyanines or porphyrins supported on different carbon nanotubes towards oxygen reduction reaction, *Carbon*, **2011**, *49*, p. 4839.
- [2] Belanger D., Pinson J., Electrografting: a powerful method for surface modification, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, p. 3995.
- [3] Jusselme B., Bidan G., Billon M., Goyer C., Kervella Y., Guillerez S., Hamad E.A., Goze-Bac C., Mevellec J.-Y., Lefrant S., One-step electrochemical modification of carbon nanotubes by ruthenium complexes via new diazonium salts, *J. Electroanal. Chem.*, **2008**, *621*, p. 277.
- [4] Le Goff A., Artero V., Jusselme B., Tran P.D., Guillet N., Métayé R., Fihri A., Palacin S., Fontecave M., From hydrogenases to noble metal-free catalytic nanomaterials for H₂ production and uptake, *Science*, **2009**, *326*, p. 1384.
- [5] Azevedo J., Fillaud L., Bourdillon C., Noël J.-M., Kanoufi F., Jusselme B., Derycke V., Campidelli S., Cornut R., Localized reduction of graphene oxide by electrogenerated naphthalene radical anions and subsequent diazonium electrografting, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, p. 4833.
- [6] Bourgeteau T., Le Vot S., Bertucchi M., Derycke V., Jusselme B., Campidelli S., Cornut R., New insights into the electronic transport of reduced graphene oxide using scanning electrochemical microscopy, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, *5*, p. 4162.
- [7] Cabaret T., *Étude, réalisation et caractérisation de memristors organiques électro-greffés en tant que nanosynapses de circuits neuro-inspirés*, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, **2014**.



S. Le Vot



R. Cornut



B. Jusselme

Steven Le Vot est post-doctorant, Renaud Cornut et Bruno Jusselme, chercheurs, au Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences (LICSEN), CEA-Saclay*.

* LICSEN, CEA-Saclay, IRAMIS, NIMBE/UMR 3685, F-91191 Gif-sur-Yvette. Courriels : steven.le-vot@cea.fr ; renaud.cornut@cea.fr ; bruno.jusselme@cea.fr