

Spécialité : CHIMIE / Chimie organique

Laboratoire : IRAMIS/NIMBE/LICSEN

Synthèse et Etudes de Matériaux Graphéniques

Responsable de stage : CAMPIDELLI Stéphane

stephane.campidelli@cea.fr

Tel : +33 1 69 08 51 34

Stage pouvant se prolonger en thèse : Oui

Durée du stage : 6 mois

Résumé:

Le terme graphène regroupe toute une famille de matériau. Dans ce stage, nous proposons de construire par des méthodes synthèses organiques des nanoparticules de graphène pour l'étude de leurs propriétés optiques et qui peuvent servir de brique de base pour la réalisation de matériaux graphéniques.

Sujet :

Le graphène est un matériau bidimensionnel issu, à l'origine, du graphite. Une des limites majeures à l'utilisation du graphène notamment en optique et en électronique est l'absence de bande interdite (gap ou bandgap) ; en effet le graphène est un semi-métal. Un des moyens pour ouvrir un "gap" dans le graphène consiste à réduire une ou ses deux dimensions jusqu'aux échelles nanométriques ; on forme ainsi des nanorubans ou des nanoparticules de graphène. Une autre méthode consiste à former un réseau régulier de trous dans le graphène, ces matériaux sont appelés "Nanomesh de graphène". Depuis une dizaine d'année, plusieurs groupes se sont intéressés à la réalisation et à l'étude de ces structures en utilisant l'approche "top-down", c'est-à-dire par la formation de nanostructures à partir du matériau macroscopique par des processus d'oxydation chimique, des attaques plasma, etc...[1-3] L'inconvénient de la méthode "top-down" est qu'elle ne permet pas de contrôler précisément la structure du matériau final. De plus il a été démontré que les propriétés optiques et électroniques sont largement influencées par les effets bords et leur état d'oxydation. Par opposition, la synthèse de matériaux graphéniques par synthèse chimique (approche "bottom-up") permet de contrôler les structures à l'atome près. [4,5]

Ce projet s'inscrit dans ce contexte et le but est donc de synthétiser des matériaux graphéniques (nanoparticules de graphène, nanomesh de graphène) par l'approche "bottom-up", c'est-à-dire via des réactions de chimie organique (couplage au palladium, Diels-Alder, réaction de Scholl, etc?) Dans le cadre d'une collaboration avec l'ENS Paris-Saclay (laboratoire LUMIN), nous avons synthétisé plusieurs nanoparticules au LICSEN et leurs propriétés d'ensembles et sur molécules individuelles ont été étudiées au LUMIN. Nous avons montré que ces particules possèdent à la fois les propriétés intéressantes des molécules (petite taille, grande section efficace d'absorption, possibilité d'accorder leurs propriétés grâce à la chimie organique) et celles d'émetteurs solides comme les centres colorés du diamant (haute brillance et bonne photostabilité).[6-8]

Lors de ce stage de nouvelles familles de nanoparticules de graphène seront synthétisées et nous nous intéresserons également à la synthèse de précurseurs de nanomesh de graphène. Ce stage est principalement un stage de chimie moléculaire, les techniques classiques de chimie seront utilisées (chimie en sorbonne, travail sous atmosphère inerte, rampe vide/argon, etc). Les techniques classiques de caractérisation : spectroscopie RMN, abs. UV-Vis-NIR,

photoluminescence ainsi que la spectrométrie de masse (MALDI-TOF) seront utilisées.

Pour ce projet le/la candidat(e) devra posséder une solide formation en chimie organique. Le projet sera réalisé en collaboration avec des physiciens ; le/la candidat(e) doit également avoir un goût prononcé pour le travail multidisciplinaire. Ce travail pourra donner lieu à une poursuite d'étude en thèse.

Références :

- [1] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour, *Nature* 2009, 458, 872-877.
- [2] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, *Nature* 2009, 458, 877-880.
- [3] L. Li, G. Wu, G. Yang, J. Peng, J. Zhao, J.-J. Zhu, *Nanoscale* 2015, 5, 4015-4039.
- [4] A. Narita, X. Y. Wang, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 6616-6643.
- [5] J. Pijeat, J.-S. Lauret, S. Campidelli. "Bottom-up approach for the synthesis of graphene nanoribbons", (Eds.: L. Brey, P. Seneor, and A. Tejada), Graphene Nanoribbons, IOP Publishing Ltd, 2020, p. 2.1-2.25.
- [6] S. Zhao, J. Lavie, L. Rondin, L. Orcin-Chaix, C. Diederichs, P. Roussignol, Y. Chassagneux, C. Voisin, K. Müllen, A. Narita, S. Campidelli, J.-S. Lauret, Nat. Commun. 2018, 9, 3470
- [7] T. Liu, C. Tonnelé, S. Zhao, L. Rondin, C. Elias, D. Medina-Lopez, H. Okuno, A. Narita, Y. Chassagneux, C. Voisin, S. Campidelli, D. Beljonne and J.-S. Lauret, *Nanoscale*, 2022, 14, 3826-3833.
- [8] D. Medina-Lopez, T. Liu, S. Osella, H. Levy-Falk, N. Rolland, C. Elias, G. Huber, P. Ticku, L. Rondin, B. Jusselme, D. Beljonne, J.-S. Lauret and S. Campidelli, *Nat. Commun.*, 2023, 14:4728.

Synthesis and Study of Graphenic Materials

Abstract:

The term graphene covers a whole family of materials. In this internship, we propose to build by organic synthesis methods graphene nanoparticles for the study of their optical properties and which can serve as a basic brick for the realization of graphene materials.

Subject :

Graphene is a two-dimensional material originally derived from graphite. One of the major limitations to the use of graphene, particularly in optics and electronics, is the absence of a bandgap; graphene is in fact a semi-metal. One way to open a "gap" in graphene is to reduce one or both of its dimensions to nanometric scales, thus forming graphene nanoribbons or nanoparticles. Another method is to form a regular network of holes in graphene, known as "graphene nanomesh". Over the last ten years or so, several groups have been interested in building and studying these structures using the "top-down" approach, i.e. by forming nanostructures from the macroscopic material via chemical oxidation processes, plasma etching, etc.[1-3] The drawback of the "top-down" method is that it does not allow precise control of the structure of the final material. Moreover, it has been shown that optical and electronic properties are largely influenced by edge effects and oxidation states. In contrast, the synthesis of graphene materials by chemical synthesis ("bottom-up" approach) enables the structures to be controlled down to the atom. [4,5]

The aim of this project is to synthesize graphene materials (graphene nanoparticles, graphene nanomesh) using the bottom-up approach, i.e. via organic chemistry reactions (palladium coupling, Diels-Alder, Scholl reaction, etc.). As part of a collaboration with ENS Paris-Saclay (LUMIN laboratory), several nanoparticles has been synthesized at LICSEN, and their ensemble and single-molecule properties studied at LUMIN. These particles are shown to exhibit both the interesting properties of molecules : small size, large effective absorption cross-section, possibility of tuning their properties through organic chemistry, and those of solid emitters like the colored centers of diamond : high brilliance and

good photostability [6-8].

During this internship, new families of graphene nanoparticles will be synthesized, and we'll also be looking at the synthesis of graphene nanomesh precursors. This is primarily a molecular chemistry internship, and we will be using conventional chemistry techniques (fume cupboard chemistry, inert atmosphere work, vacuum/argon ramp, etc.). Classical characterization techniques: NMR spectroscopy, abs. UV-Vis-NIR, photoluminescence and mass spectrometry (MALDI-TOF).

For this project, the candidate should have a solid background in organic chemistry. The project will be carried out in collaboration with physicists; the candidate should also have a good feeling for multidisciplinary work. This work may be continued in a PhD thesis.

References :

- [1] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour, *Nature* 2009, 458, 872-877.
 - [2] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, *Nature* 2009, 458, 877-880.
 - [3] L. Li, G. Wu, G. Yang, J. Peng, J. Zhao, J.-J. Zhu, *Nanoscale* 2015, 5, 4015-4039.
 - [4] A. Narita, X. Y. Wang, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 6616-6643.
 - [5] J. Pijeat, J.-S. Lauret, S. Campidelli. "Bottom-up approach for the synthesis of graphene nanoribbons", (Eds.: L. Brey, P. Seneor, and A. Tejada), <https://doi.org/10.1088/978-0-7503-1701-6ch2> Graphene Nanoribbons, IOP Publishing Ltd, 2020, p. 2.1-2.25
 - [6] S. Zhao, J. Lavie, L. Rondin, L. Orcin-Chaix, C. Diederichs, P. Roussignol, Y. Chassagneux, C. Voisin, K. Müllen, A. Narita, S. Campidelli, J.-S. Lauret, <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05888-w> Nat. Commun. 2018, 9, 3470
 - [7] T. Liu, C. Tonnelé, S. Zhao, L. Rondin, C. Elias, D. Medina-Lopez, H. Okuno, A. Narita, Y. Chassagneux, C. Voisin, S. Campidelli, D. Beljonne and J.-S. Lauret, *Nanoscale*, 2022, 14, 3826-3833.
 - [8] D. Medina-Lopez, T. Liu, S. Osella, H. Levy-Falk, N. Rolland, C. Elias, G. Huber, P. Ticku, L. Rondin, B. Jousset, D. Beljonne, J.-S. Lauret and S. Campidelli, *Nat. Commun.*, 2023, 14:4728.
-