

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Faculté de *Technologie*  
Département de *Génie des Procédés*

Thèse présentée par  
*GUEZZOUT Zahir*

Pour obtenir le diplôme de :  
*Doctorat en Sciences*

Spécialité : *Génie des Polymères*

## *Thème*

*Nanocomposites PP/EPR/Oxyde de graphène : Effets de la synthèse par voie chimique et de la fonctionnalisation sur les propriétés physico-chimiques*

Présentée et soutenue publiquement le 12/04/2018

### Devant le jury de Soutenance composé de :

<i>Pr. D. BENACHOUR</i>	Université Ferhat ABBAS Sétif-1	<b>Président</b>
<i>Pr. N. HADDAOUI</i>	Université Ferhat ABBAS Sétif-1	<b>Rapporteur</b>
<i>Pr. H. DJIDJELLI</i>	Université Abderrahmane Mira Bejaia	<b>Examineur</b>
<i>Pr. F. REZGUI</i>	Université Abderrahmane Mira Bejaia	<b>Examineur</b>
<i>Dr. A. HELLATI</i>	Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi BBA	<b>Examineur</b>

A la mémoire de  
notre cher et regretté  
" Professeur Brahim  
DJELLOULI "

# *Dédicaces*

*A mon défunt père qui n'a cessé de vénérer la science et  
le savoir en toute dévotion jusqu'à son dernier souffle.*

*A ma chère mère, qui n'a ménagé aucun effort  
pour faire de moi ce que suis aujourd'hui.*

*A ma femme et mes enfants 'Nourhane', 'Rym',  
'Anis' et 'Abdennour' sans eux tout cela  
n'aurait jamais été possible.*

*A mon frère et compagnon de tous les jours 'Salim',  
qui n'a cessé de me soutenir à tout moment  
et tout au long de mes études.*

*A mes frères et sœurs.*

## REMERCIEMENTS

Ce travail est le résultat d'une collaboration entre le Laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (**LPCHP**) et l'Equipe de Valorisation des Polymères de l'Unité de Recherche sur les Matériaux Emergents-Sétif (**URMES**) de l'Université Ferhat ABBAS Sétif -1.

Je désire exprimer ma sincère reconnaissance et ma profonde gratitude à **Monsieur Le Professeur HADDAOUI Nacerddine** pour m'avoir admis dans son laboratoire et accepté de m'encadrer. Je le remercie vivement d'avoir gardé en toutes circonstances un œil critique et bienveillant sur mes travaux, pour sa gentillesse, sa disponibilité et sa rigueur dans ses enseignements. Je ne manquerais pas de citer ses nombreuses remarques et corrections marquées au stylo rouge et qui me marqueront à vie.

Je le remercie aussi de m'avoir donné un aperçu du rôle et du travail (ingrat) d'un directeur de laboratoire.

Par ailleurs, je tiens aussi à exprimer mes sincères remerciements à M. le Professeur **HAMIDOUCHE Mohamed** et Mme le Professeur **DOUFNOUNE Rachida**, respectivement directeur et chef d'équipe à l'URMES pour l'accueil qu'ils m'ont réservé au sein de l'unité. J'exprime également ma gratitude à Monsieur Le Professeur **BENACHOUR Djafer** pour avoir accepté de présider ce jury de thèse. Je remercie également Messieurs les membres du jury Pr. **DJIDJELLI Hocine**, Pr. **REZGUI Farouk** et Dr. **HELLATI Abdelhak** de m'avoir fait l'honneur d'accepter de faire partie de ce jury.

Je n'oublierais pas de remercier tous mes professeurs pour tout le savoir et les connaissances qu'ils m'ont transmis durant tout mon cursus.

Je tiens particulièrement à remercier Messieurs Les Professeurs **BENCHEIKH Lahcène, BENACHOUR Djafer, HADDAOUI Nacerddine** et **DOUIBI Abdelmalek**, pour les moments inoubliables, pleins de bonne humeur et d'anecdotes, passés en leur compagnie.

J'adresse aussi mes remerciements à tous le personnel, administratif et technique, de notre département.

Je ne remercierais jamais assez, ma femme, sans laquelle, ce retour aux études n'aurait jamais été possible. Je salue sa patience, sa disponibilité, sa sollicitude, son infaillible soutien ainsi que les longs moments passés devant l'ordinateur où elle me tenait compagnie et écoutait mes incompréhensibles charabias.

Merci enfin à tous ceux qui, sans le savoir, m'ont aidé et soutenu afin que ce modeste travail voit le jour.

*Z. QUEZZOUT*

# SOMMAIRE

<i>Dédicaces</i>	ii
<i>Remerciements</i>	iv
<i>Sommaire</i>	vi
<i>Listes des figures</i>	x
<i>Listes des tableaux</i>	xiii

## **Partie théorique**

<i>Introduction générale</i>	1
<b>Chapitre I: Contexte général et problématique</b>	
<i>Introduction</i>	8
<b>I.1. Le carbone et ses formes allotropiques</b>	9
I.1.1. Formes "classiques" du carbone	9
I.1.1.1. Le graphite	10
I.1.1.2. Le diamant	13
I.1.1.3. Le carbone "amorphe"	14
I.1.1.4. Les carbynes	15
I.1.2. Les nouvelles formes du carbone	16
I.1.2.1. Les fullerènes	16
I.1.2.2. Les nanotubes de carbone	17
<b>I.2. Le graphène</b>	19
I.2.1. Les propriétés du graphène	21
I.2.2. Méthodes d'obtention du graphène	22
I.2.2.1. Dépôt par voie chimique en phase vapeur sur films métalliques (CVD)	24
I.2.2.2. Exfoliation micromécanique	30
I.2.3. Quelques applications du graphène	33
I.2.3.1. Le graphène dans les dispositifs de stockage d'hydrogène	35
I.2.3.2. Le graphène dans les batteries	36
I.2.3.3. Le graphène dans les matériaux composites	37

<b><i>I.3. L'oxyde de graphène</i></b>	<b>38</b>
I.3.1. Obtention de l'oxyde de graphène	40
I.3.2. Propriétés de l'oxyde de graphène	44
I.3.2.1. Dégradation thermique de l'oxyde de graphène	45
I.3.2.2. Propriétés mécaniques de l'oxyde de graphène	46
I.3.2.3. Propriétés électroniques de l'oxyde de graphène	47
I.3.2.4. Propriétés optiques de l'oxyde de graphène	48
I.3.3. Applications de l'oxyde de graphène	49
I.3.3.1. Transistors à effet de champ	49
I.3.3.2. Capteurs	50
a) Capteurs de gaz	51
b) Capteurs d'humidité	51
c) Capteurs biologiques	52
<b><i>Chapitre II: Fonctionnalisation de l'oxyde de graphène</i></b>	
<b><i>Introduction</i></b>	<b>53</b>
<b><i>II.1. Réactivité chimique</i></b>	<b>54</b>
<b><i>II.2. Oxydation du graphite : Oxyde de graphène</i></b>	<b>54</b>
<b><i>II.3. Nanocomposites Polymère / Graphène</i></b>	<b>56</b>
<b><i>II.4. Le rôle des acides carboxyliques du GO</i></b>	<b>57</b>
<b><i>II.5. Fonctionnalisation organique à travers la formation de liaison Amide</i></b>	<b>57</b>
a) Dérivés lipophiles	57
b) Dérivés hydrophiles - Dérivés biocompatibles	59
<b><i>II.6. Estérification du GO</i></b>	<b>60</b>
<b><i>II.7. Fonctionnalisation du GO par formation de cycle hétérocyclique</i></b>	<b>61</b>
<b><i>II.8. Réaction des époxydes avec les acides carboxyliques ou les groupes hydroxyles</i></b>	<b>63</b>
<b><i>II.9. Interaction de l'ammoniac avec les acides carboxyliques et les époxydes du GO</i></b>	<b>64</b>
<b><i>II.10. Addition nucléophile d'amine aux époxydes</i></b>	<b>64</b>

### **Chapitre III : Nanocomposites polymère / graphène**

<b><i>Introduction</i></b>	<b>68</b>
<b><i>III.1. Les nanotubes de carbone contre l'oxyde de graphène</i></b>	<b>69</b>
<b><i>III.2. Pourquoi mélanger les polymères et le GO ?</i></b>	<b>71</b>
<b><i>III.3. Fabrication de polymères plus forts (Propriétés mécaniques)</i></b>	<b>73</b>
<b><i>III.4. Nanocomposites à base d'oxyde de graphène</i></b>	<b>79</b>
<b><i>III.5. Quelques travaux de recherches</i></b>	<b>80</b>

## **Partie expérimentale**

### **Chapitre IV: Synthèse et fonctionnalisation de l'oxyde de graphène**

<b><i>Introduction</i></b>	<b>86</b>
<b><i>IV.1. Méthodologie expérimentale</i></b>	<b>89</b>
IV.1.1. Matériaux	89
IV.1.2. Traitement de purification	89
IV.1.3. Traitement d'oxydation de type I	89
IV.1.4. Traitement d'oxydation de type II	90
IV.1.5. Intercalation de l'oxyde de graphène avec le n-hexadécylamine	90
IV.1.6. Fonctionnalisation de l'oxyde de graphène avec des silanes	90
IV.1.7. Méthodes de caractérisation	91
<b><i>IV.2. Résultats et discussions</i></b>	<b>92</b>
IV.2.1. Caractérisation des GOs	92
IV.2.1.1. Identification et quantification de la réaction d'oxydation par la méthode de Boehm	92
IV.2.1.2. Analyses IRTF	94
IV.2.1.3. Analyses XPS	98
IV.2.1.4. Analyses DRX	100
IV.2.2. Caractérisation des GOs intercalés et silanisés	102
IV.2.2.1. Analyses FTIR	102
IV.2.2.2. Analyses DRX	107
IV.2.2.3. Absorption UV-vis	109
IV.2.2.4. Solubilité et dispersibilité dans l'eau et les solvants organiques	110



<b>Chapitre V: Préparation, mise en forme et caractérisation des nanocomposites</b>	
<b><i>Introduction</i></b>	<b>112</b>
<b><i>V.1. Méthodologie expérimentale</i></b>	<b>116</b>
V.1.1. Matériaux	116
V.1.2. Synthèse de l'oxyde de graphène	117
V.1.3. Intercalation et fonctionnalisation de l'oxyde de graphène	118
V.1.4. Préparation du polypropylène fonctionnalisé	118
V.1.5. Elaboration des nanocomposites	119
V.1.6. Méthodes de caractérisation	120
<b><i>V.2. Résultats et discussions</i></b>	<b>122</b>
V.2.1. Analyses IRTF des agents compatibilisants	122
V.2.2. Propriétés mécaniques des nanocomposites	123
V.2.3. Analyses thermogravimétrique des nanocomposites	129
V.2.4. Analyses MEB des nanocomposites	131
<b><i>Conclusion générale et perspectives</i></b>	<b>133</b>
<b><i>Références bibliographiques</i></b>	<b>136</b>

## Listes des figures

<b>Figure 1</b>	Structure du graphite (a) et d'un empilement de deux feuillets (b)	<b>10</b>
<b>Figure 2</b>	Schéma du cristal hexagonal de graphite	<b>11</b>
<b>Figure 3</b>	Schéma du cristal rhomboédrique de graphite	<b>12</b>
<b>Figure 4</b>	Structure du diamant cubique	<b>14</b>
<b>Figure 5</b>	Structure des carbynes : 1. Structure de type 'polyyne', 2. Structure de type 'cumulène'	<b>16</b>
<b>Figure 6</b>	Structure du fullerène C60	<b>17</b>
<b>Figure 7</b>	Modèles de nanotubes de carbone : (a) nanotube à paroi unique et (b) nanotube à parois multiples	<b>18</b>
<b>Figure 8</b>	Représentation schématique des orbitales sp <sup>2</sup> obtenues par combinaison linéaire des orbitales s et p	<b>19</b>
<b>Figure 9</b>	Le graphène et ses variantes, (a) graphène enveloppé = fullerènes ; (b) graphène roulé = nanotubes ; et (c) graphène empilé = graphite	<b>20</b>
<b>Figure 10</b>	Vue d'ensemble des différentes applications du graphène	<b>35</b>
<b>Figure 11</b>	Modèles structurels chimiques de feuillets à base de graphène (a), de GO (b) et (c) de graphène chimiquement modifié ou réduit (rGO)	<b>40</b>
<b>Figure 12</b>	Courbes ATG du graphite (a) GO (b) GO-ODA et (c) sous air	<b>58</b>
<b>Figure 13</b>	Fonctionnalisation du GO par le chitosan	<b>60</b>
<b>Figure 14</b>	Diagrammes DRX du (a) GO, (b) BO-rGO et (c) BI-rGO	<b>62</b>
<b>Figure 15</b>	Schéma de fonctionnalisation du GO par l'oligothiophène via la silanisation des groupes hydroxyles	<b>63</b>
<b>Figure 16</b>	Fonctionnalisation du GO par l'ANS suivie d'une réduction par l'hydrazine	<b>65</b>
<b>Figure 17</b>	Spectres DRX des (a) GO et GO-ODA et FTIR des (b) GO, ODA et GO-APD et XPS des (c) GO et GO-ODA	<b>67</b>
<b>Figure 18</b>	Origine de la réactivité chimique du graphène et stratégies possibles pour sa fonctionnalisation	<b>70</b>
<b>Figure 19</b>	Illustrations pour trois valeurs du paramètre d'ordre, S = -1/2, 0 et 1	<b>75</b>

<b>Figure 20</b>	Développement d'une barrière contre les super-gaz à base de composites GO par l'intermédiaire d'un assemblage couche par couche sur un substrat en plastique, produisant une barrière avec les performances des barrières à gaz en céramique commerciales	<b>76</b>
<b>Figure 21</b>	Spectres ATR-IRTF dans les régions entre 4000-3400 $\text{cm}^{-1}$ (a) et 2000-800 $\text{cm}^{-1}$ (b) du graphite brut et purifié	<b>95</b>
<b>Figure 22</b>	Spectres ATR-IRTF dans les régions entre 4000-3400 $\text{cm}^{-1}$ (a) et 2000-800 $\text{cm}^{-1}$ (b) du graphène fonctionnalisé via une oxydation chimique par différent réactifs	<b>97</b>
<b>Figure 23</b>	Spectres XPS du graphite brut et purifié ainsi que du GO	<b>99</b>
<b>Figure 24</b>	Spectres DRX du graphite brut et purifié ainsi que du GO	<b>101</b>
<b>Figure 25</b>	Spectres ATR-IRTF de l'oxyde de graphène intercalé avec l'hexadécylamine (HDA-SNGO), de l'amine pure (HDA) et du SNGO	<b>103</b>
<b>Figure 26</b>	Schéma des réactions possibles entre le GO et le n-hexadécylamine (HDA)	<b>104</b>
<b>Figure 27</b>	Spectres ATR-IRTF du silane pur (MPTMS), du SNGO et du HDA-SNGO silanisé par le MPTMS (HDA-MPTMS-SNGO)	<b>105</b>
<b>Figure 28</b>	Spectres ATR-IRTF du silane pur (APTS), du SNGO et du HDA-SNGO silanisé par l'APTS (HDA-APTS-SNGO)	<b>106</b>
<b>Figure 29</b>	Schéma du processus de silanisation du HDA-SNGO avec l'aminosilane (APTS)	<b>107</b>
<b>Figure 30</b>	Spectres DRX du SNGO, du HDA-SNGO, du HDA-MPTMS-SNGO et de l'HDA-APTS-SNGO	<b>108</b>
<b>Figure 31</b>	Spectres UV-Vis de 10 mg/L des échantillons SNGO, HDA-SNGO, HDA-MPTMS-SNGO et HDA-APTS-SNGO dans du THF.	<b>109</b>
<b>Figure 32</b>	Photographies de la dispersions des échantillons (a) Graphite brut, (b) SNGO, (c) HDA-SNGO et (d) HDA-APTS-SNGO dans l'eau et dans des solvants organiques.	<b>111</b>
<b>Figure 33</b>	Formules chimiques des agents de couplage silane (a) GPTMS et (b) AMPTES	<b>117</b>

<b>Figure 34</b>	Spectres FTIR dans la gamme 2000-1500 cm <sup>-1</sup> de (a) PP-g-MAH, (b) PP-g-NH <sub>2</sub> et (c) PP-g-OH	<b>122</b>
<b>Figure 35</b>	Résistance aux chocs et allongement à la rupture de (1) PP, (2) PP/EPR, (3) PP/EPR/PP-g-NH <sub>2</sub> , (4) PP/EPR/PP-g-OH, (5) PP/EPR/GO, (6) PP/EPR/PP-g-NH <sub>2</sub> /GO et (7) PP/EPR/PP-g-OH/GO	<b>126</b>
<b>Figure 36</b>	Courbes de contrainte-déformation typiques de (a) PP/EPR, (b) PP/EPR/PP-g-OH, (c) PP/EPR/GO, (d) PP/EPR/PP-g-NH <sub>2</sub> /GPTMS-GO et (e) PP/EPR/PP-g-OH/GPTMS-GO	<b>127</b>
<b>Figure 37</b>	Résistance aux chocs et allongement à la rupture de (1) PP/EPR/GPTMS-GO, (2) PP/EPR/APTMS-GO, (3) PP/EPR/PP-g-NH <sub>2</sub> /GPTMS-GO, (4) PP/EPR/PP-g-NH <sub>2</sub> /AMPTES-GO, (5) PP/EPR/PP-g-OH/GPTMS-GO et (6) PP/EPR/PP-g-OH/AMPTES-GO	<b>129</b>
<b>Figure 38</b>	Courbes TGA du PP/EPR (F1), PP/EPR/PP-g-OH (F3), PP/EPR/GO (F4), PP/EPR/GPTMS-GO (F5), PP/EPR/AMPTES-GO (F6), PP/EPR/PP-g-OH/GO (F10), PP/EPR/PP-g-OH/GPTMS-GO (F11) et PP/EPR/PP-g-OH/AMPTES-GO (F12)	<b>130</b>
<b>Figure 39</b>	Images MEB du (a) PP, (b) PP/EPR et du (c) PP/EPR/PP-g-OH	<b>132</b>
<b>Figure 40</b>	Images MEB des nanocomposites (a) PP/EPR/PP-g-OH/OG, (b) PP/EPR/PP-g-OH/GPTMS-OG et (c) PP/EPR/PP-g-OH/AMPTES-OG	<b>132</b>

## Listes des tableaux

<b>Tableaux 1</b>	Avantages et inconvénients des techniques actuellement utilisées pour produire du graphène	<b>33</b>
<b>Tableaux 2</b>	Résultats de la quantification des groupes fonctionnels pour les différents échantillons selon la méthode de titrage de Boehm	<b>93</b>
<b>Tableaux 3</b>	Résumé des résultats DRX des échantillons du graphite bruts, purifiés et fonctionnalisés par oxydation chimique par différents réactifs	<b>102</b>
<b>Tableaux 4</b>	Résumé des résultats de DRX de l'oxyde de graphène après intercalation avec l'alkylamine et après silanisation	<b>107</b>
<b>Tableaux 5</b>	Matériaux utilisés	<b>116</b>
<b>Tableaux 6</b>	Composition et désignation des nanocomposites Polymère/GO	<b>120</b>
<b>Tableaux 7</b>	Propriétés en traction du PP, du PP/EPR et des mélanges compatibilisés	<b>123</b>
<b>Tableaux 8</b>	Propriétés en traction du PP/EPR/GO et des nanocomposites compatibilisés	<b>124</b>
<b>Tableaux 9</b>	Propriétés en traction du PP/EPR/GO et des nanocomposites compatibilisés avec et sans agents de couplage	<b>128</b>

## INTRODUCTION GENERALE

Depuis sa découverte en 2004, le graphène n'a cessé d'attirer l'attention des communautés scientifique et industrielle. En effet, il est à la fois sensiblement plus résistant aux forces mécaniques que l'acier ( $\sim 1$  TPa), souple, transparent dans le domaine du visible (98%), doté d'une conductivité thermique ( $\sim 5000 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ ) et électrique remarquables ( $0,96.10^6 \Omega^{-1}\text{.cm}^{-1}$ ) si on exclue les supraconducteurs [1, 2].

Actuellement, le graphène représente un des axes de recherche les plus dynamiques dans le monde. Les scientifiques envisagent de multiples applications dans des secteurs variés tels que : écrans tactiles, puces à haut débit, composants électroniques, capteurs et biosenseurs utiles pour les technologies propres et biotechnologiques, stockage d'hydrogène, les cellules solaires, les nanocomposites, etc. [3-5].

Le cristal de graphène est une couche infinie à deux dimensions (2D) constituée d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$ . Sa couche est formée d'un pavage régulier d'hexagones à l'image d'un nid d'abeilles. Chaque atome de carbone est relié dans le plan des hexagones à trois atomes voisins par des liaisons faisant entre elles des angles de  $120^\circ$ . Ces liaisons planes sont fortes et caractérisées par une distance entre atomes de  $0,142 \text{ nm}$  [6].

Bien que des connaissances très avancées sur le graphène avait été accumulées dès les années 1970-1990, celles-ci s'étaient heurtées à la difficulté d'obtenir des feuillets monocouches en raison des limites technologiques qui rendaient inaccessibles toutes les manipulations des matériaux à l'échelle atomique [7].

Désormais, plusieurs technologies ont été développées pour synthétiser ce matériau. La première ayant permis d'isoler un plan unique de graphène repose sur l'exfoliation micromécanique d'un cristal de graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) par un ruban adhésif.

Cette technique est très utilisée notamment parce qu'elle est simple, peu onéreuse et permet d'obtenir des feuillets monocouches avec une excellente qualité cristalline [8]. Cela est rédhibitoire pour toute exploitation industrielle et rend difficile toute étude systématique.

Une autre méthode très prometteuse pour les applications industrielles consiste à faire croître du graphène par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur des films métalliques à partir d'hydrocarbures. Le craquage des molécules en surface est catalysé par le substrat métallique et le carbone ainsi déposé se réarrange pour former des couches de graphène [9, 10]. Cependant, la découverte d'imperfections comme la formation quasi-systématique de multicouches à inciter les scientifiques à réviser cette méthode par une approche désormais mieux ciblée. L'emploi d'un catalyseur métallique nickel ou cuivre ainsi que le développement de méthodes astucieuses permettent d'obtenir des nanofeuillets de graphène de haute qualité [11-13].

Dans un autre mode d'obtention, le graphène est produit suite à un processus de graphitisation thermique du carbure de silicium (*SiC*). Lorsqu'un tel cristal est chauffé à plus de 1000°C, les atomes de silicium seront alors sublimés, tandis que les atomes de carbone se réarrangent pour former une ou plusieurs couches de graphène quasiment découplées et ce pour des échelles équivalentes à la taille de l'échantillon [14].

Actuellement, les méthodes les plus prometteuses pour la production de nanofeuillets de graphène sont basées sur l'exfoliation en phase liquide. De nombreux solvants tels que le diméthyle formamide (*DMF*), le N-méthylpyrrolidone (*NMP*) et le polyvinyl pyrrolidone (*PVP*) ont été identifiés comme étant d'excellents candidats pour disperser des nanofeuillets de graphène individuels ou multiples de dimensions latérales de quelques micromètres [15].

L'exfoliation du graphite via l'oxydation chimique a été développée comme une voie efficace pour produire des nanofeuillets de graphène fonctionnalisés en quantité importante [16]. De nombreux oxydants peuvent être utilisés, on peut citer :  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ , ... [17].

Les réactions d'oxydation confèrent aux feuillets une variété de fonctions oxygénées principalement carboxyliques, mais aussi des groupes phénols, lactones, quinones, hydroxyles et époxydes [18-20]. D'autre part, l'exfoliation électrochimique du graphite en présence des liquides ioniques a le potentiel de produire des nanofeuillets de graphène hautement fonctionnalisés. En effet, cette fonctionnalisation se traduit par une augmentation de l'espace interfoliaire et confère au matériau un caractère hydrophile particulièrement utile [21, 22]. Toutefois, cette approche de synthèse entraîne des dégradations structurelles importantes notamment lorsque le matériau est soumis à des conditions d'oxydations très sévères (température élevée ou temps prolongé). En conséquence, les surfaces effectives sont limitées à quelques micromètres carrés avec des dimensions latérales relativement importantes [23]. Ainsi, dans le but de conserver les dimensions des feuillets engagés, **M. Phaner-Goutorbe et al.** [24] ont proposé une nouvelle approche. Elle consiste à exfolier le graphite oxydé dans des conditions très douces en utilisant une solution d'acide nitrique. Les auteurs mettent en évidence la formation de groupes oxygénés répartis d'une façon régulière sur la surface des feuillets mais évoquent également que cette oxydation n'altère pas les plans graphitiques.

Très récemment, et afin de rendre l'exfoliation plus efficace en terme de nombre et de taille de feuillets, une nouvelle voie a été développée, à savoir, une sonification optimisée de particules graphitiques dans des solvants organiques appropriés ou en solution aqueuse a permis de solvater les feuillets d'oxyde de graphène [25, 26]. Dans ce contexte, **J. N Coleman** [27] a montré qu'une simple ultrasonication dans un solvant adéquat permet d'exfolier et de disperser de 10 à 20% du matériau de départ.



Plusieurs autres travaux <sup>[28, 29]</sup> ont confirmé l'efficacité des ultrasons à produire des suspensions colloïdales très stables d'oxyde de graphène. Les concentrations atteignables en milieu aqueux sont de l'ordre de 7 mg/ml, tandis que celles obtenues dans les solvants organiques sont d'environ 1mg/ml. Cependant, le rendement en feuillets monocouches est faible et l'utilisation de longues périodes de sonication est préjudiciable à l'obtention de feuillets de plus de 1  $\mu\text{m}^2$  (la plus grande dimension dépassant rarement le micromètre) <sup>[30]</sup>. De plus, les feuillets de graphène obtenus après réduction précipitent sous la forme d'agrégats insolubles dans l'eau et dans les solvants organiques <sup>[31]</sup>. Il devient alors primordial de stabiliser les suspensions au moyen de certaines catégories de polymères et de surfactants, ce qui empêche de produire des feuillets de graphène de bonne qualité. Sur ce point, **M. Bourlinos et al.** <sup>[32]</sup> ont montré qu'il est possible d'obtenir des colloïdes aqueux stables sans aucun ajout. Les auteurs ont exploité les propriétés électrostatiques des feuillets de graphène reconvertis de manière à ce qu'ils se repoussent mutuellement au lieu de s'attirer. En effet, les suspensions de graphène obtenues sont électrostatiquement stabilisées par les charges négatives qui peuvent être éventuellement générées par les groupes carboxyliques et hydroxyles persistants après une réduction partielle des feuillets. En stabilisant cette charge électrostatique, il est alors possible d'obtenir des feuillets de graphène individuels en solution. L'exfoliation du graphite oxydé peut également être effectuée par agitation mécanique dans des solutions permettant notamment de conserver au mieux les dimensions des feuillets graphitiques engagés. Des dimensions d'environ 100  $\mu\text{m}$  en moyenne ont été obtenues après oxydation et exfoliation mécanique d'un graphite de dimension 300  $\mu\text{m}$  <sup>[33]</sup>.

Le graphite oxydé peut être aussi exfolié par voie thermique <sup>[34]</sup>. Une première approche à haute température et sous pression atmosphérique permettant d'obtenir des feuillets de graphène monocouches. Une seconde approche à basse température (200°C) et sous ultravide mène à l'obtention de feuillets de graphène oxydés.

Actuellement, des procédés multi-étapes sont adoptés dans le but de bénéficier de façon complémentaire des avantages des approches chimiques et thermiques. Typiquement, le graphite est intercalé par l'acide sulfurique puis soumis à un traitement de recuit rapide (Rapid Thermal Annealing, RTA) suivi de plusieurs étapes d'intercalation supplémentaires et d'exfoliation par sonication [35].

La méthode d'obtention du graphène la plus spectaculaire est l'ouverture des nanotubes de carbone. En fait, un traitement d'oxydation du matériau avec des oxydants puissants engendre des groupes oxygénés sur les parois des nanotubes. Les carbones les plus proches des fonctions carbonylées formées se trouvent affaiblies et s'oxydent à leur tour. Ce phénomène crée des points de fragilisation qui se propage le long de l'axe du nanotube et conduit à son ouverture [36-39].

Dans le cadre de ce travail, diverses stratégies de purification et de fonctionnalisation du graphite ont été développées. L'objectif, étant de réduire les interactions responsables de la cohésion du solide, d'améliorer sa solubilité et son affinité vis-à-vis des milieux polaires et apolaires et de le doter de fonctions chimiques qui élargissent son domaine d'utilisation.

Le matériau brut est dans un premier temps soumis à un processus de purification. Il comporte une étape principale d'oxydation par voie sèche sous air dans un four classique. Ce traitement est suivi par une seconde étape d'oxydation en phase liquide dans  $H_2O_2$  complétée par un lavage de l'échantillon avec HCl peu concentré. En effet, l'approche proposée représente un intérêt qui va au-delà de la purification. Les traitements oxydatifs mis en œuvre peuvent également introduire des défauts cristallins et des fonctions oxygénées, rendant de ce fait la surface plus réactive pour d'éventuelles réactions chimiques. La fonctionnalisation de surface via l'oxydation chimique est réalisée sur les échantillons de graphite purifiés avec des solutions concentrées d'acides de  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4/HNO_3$  et de  $H_2SO_4/H_2O_2$ .

En parallèle avec les différentes approches proposées, trois principales techniques de fonctionnalisation rencontrées dans la littérature ont été utilisées. Il s'agit des méthodes élaborées par **B. C. Brodie**, **L. Staudenmaier** et **W. S. Hummers**. D'autre part, une deuxième version de la méthode de **W. S Hummers** a été développée, basée sur de légères modifications notamment aux niveaux des réactifs utilisés ou des étapes de traitement. En effet, les différentes approches proposées utilisent une variété d'agents oxydants et diverses conditions qui vont inévitablement engendrer des mécanismes complexes [40].

Dans un autre contexte où le graphite oxydé peut répondre à certains critères dans plusieurs secteurs technologiques notamment pour des applications dans le domaine des nanocomposites polymères, de nouvelles fonctionnalités peuvent être introduites grâce aux groupements acides carboxyliques et hydroxyles formés lors des réactions d'oxydation.

Pour cela, une série de modifications chimiques par greffage avec des molécules d'alkylamine et des organosilanes a été effectuée. L'idée étant qu'un caractère organophile plus marqué favorise l'exfoliation et la dispersion des feuillets dans les milieux polaires et apolaires.

Dans le but d'étudier la nature et la quantité des fonctions à la surface de l'oxyde de graphène et d'évaluer les propriétés physico-chimiques des oxydes de graphène fonctionnalisés, plusieurs techniques ont été utilisées : titration chimique selon la méthode proposée par **Boehm** [20], spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**IRTF**), spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (**XPS**), diffraction des rayons X (**DRX**), absorption UV-visible (**UV-vis**), et la solubilité et dispersibilité dans l'eau et les solvants organiques.

Des nanocomposites PP/EPR/GO ont été préparés par un procédé en deux étapes. Tout d'abord, des mélanges-maître à base de GO prédispersé et fonctionnalisés ont été préparés puis ont été ensuite dilués dans la matrice PP/EPR. Des agents compatibilisants (PP-g-NH<sub>2</sub> et PP-g-OH) ont été ajoutés aux mélanges.

Plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées afin d'étudier les nanocomposites, à savoir : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*IRTF*), propriétés mécaniques (*résistance à la traction et aux chocs*), analyse thermogravimétrique (*ATG*), et microscopie électronique à balayage (*MEB*).

# **CHAPITRE I**

*Contexte général et problématique*

## Introduction

Le mot carbone est dérivé du latin "*carbo*" qui, pour les romains, signifie charbon de bois (ou braise). Dans le monde moderne, le carbone est, bien sûr, beaucoup plus que le charbon de bois. Du carbone viennent les fibres les plus résistantes, l'un des meilleurs lubrifiants (graphite), le cristal le plus dur et le plus solide (diamant), l'un des meilleurs adsorbants de gaz (charbon actif) et l'une des meilleures barrières à gaz d'hélium (carbone vitreux). Il reste encore beaucoup à apprendre du carbone et de nouvelles formes de carbone sont encore quotidiennement découvertes, telles que les fullerènes et les polytypes hexagonaux du diamant.

Ces matériaux très divers, avec de si grandes différences de propriétés, ont tous le même élément constitutif - l'élément carbone - [41].

La capacité extraordinaire de l'élément chimique 'carbone' à se combiner avec lui-même et avec d'autres éléments chimiques de différentes manières est la base de la chimie organique et de la vie. Cette polyvalence chimique donne aussi naissance à une riche diversité de formes structurales de carbone solide. [42]

L'atome de carbone [configuration électronique de l'état fondamental ( $1s^2$ ) ( $2s^2$   $2p_x$ ,  $2p_y$ )] peut former des liaisons hybrides  $sp^3$ ,  $sp^2$  et  $sp^1$  à la suite de la promotion et de l'hybridation. Il y a quatre orbitales hybrides  $2sp^3$  équivalentes qui sont orientées d'une manière tétraédrique sur l'atome de carbone qui peut former quatre liaisons  $\sigma$  tétraédriques équivalentes par chevauchement avec des orbitales d'autres atomes.

Un deuxième type d'hybridation des électrons de valence dans l'atome de carbone peut se produire pour former trois orbitales hybrides  $2sp^2$  laissant une orbitale  $2p$  non hybridée.

Les orbitales  $sp^2$  sont équivalentes, coplanaires et orientées à  $120^\circ$  l'une de l'autre afin de former des liaisons  $\sigma$  par chevauchement avec des orbitales d'atomes voisins. [42]

Dans le troisième type d'hybridation des électrons de valence du carbone, deux orbitales linéaires  $2sp^1$  sont formées laissant deux orbitales  $2p$  non hybridées. Des liaisons  $\sigma$  linéaires sont formées par chevauchement des orbitales hybrides  $sp$  avec des orbitales des atomes voisins.

Il est également utile de considérer la liaison carbone-carbone aromatique illustrée par la molécule aromatique 'benzène,  $C_6$ ', où les atomes de carbone sont disposés dans un hexagone régulier idéal pour la formation de liaisons  $\sigma$  ( $sp^2$ ) sans contraintes. Les orbitales  $\pi$  de l'état fondamental dans le benzène sont toutes des orbitales liées et sont entièrement occupées et il possède une grande énergie de délocalisation qui contribue à la stabilité du composé. [42]

Les hydrocarbures aromatiques polynucléaires sont constitués d'un nombre 'n' de noyaux benzéniques fusionnés ; des exemples sont le coronène,  $C_{24}H_{12}$  ( $n = 7$ ) et l'ovalène,  $C_{32}H_{14}$  ( $n = 10$ ), où la délocalisation des électrons  $\pi$  s'étend sur toute la molécule.

La condensation déshydrogénante des composés aromatiques polynucléaires est une caractéristique du processus de carbonisation et conduit finalement à un réseau hexagonal étendu d'atomes de carbone, comme dans le plan basal du graphite. [42]

## **I.1. Le carbone et ses formes allotropiques**

### **I.1.1. Formes "classiques" du carbone**

Il existe diverses façons selon lesquelles les atomes de carbone se lient ensemble pour former des solides dénommés les allotropes (ou polymorphes) du carbone, c'est-à-dire qu'ils ont le même élément constitutif - l'élément carbone - mais avec des configurations hybrides atomiques différentes:  $sp^3$  (tétraédrique),  $sp^2$  (trigonale) ou  $sp$  (digonale). [41]

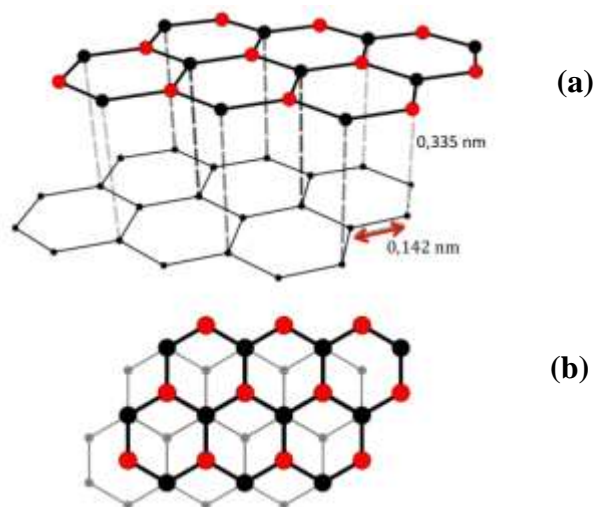
Ces allotropes peuvent être classés en trois catégories principales: (i) les structures  $sp^2$  qui incluent le graphite, les matériaux graphitiques, le carbone amorphe et d'autres matériaux carbonés, (ii) les structures  $sp^3$  qui incluent le diamant et la lonsdaléite (une forme détectée dans les météorites), et (iii) les Fullerènes. [41]

### I.1.1.1. Le graphite

L'origine du mot "graphite" est le mot grec "graphein" qui signifie "écrire". En effet, le graphite a été utilisé pour écrire (et dessiner) depuis l'aube de l'histoire et les premiers crayons ont été fabriqués en Angleterre au 15<sup>ème</sup> siècle. Au 18<sup>ème</sup> siècle, il a été démontré que le graphite est en fait un allotrope du carbone. [41].

Le graphite est composé de séries de plans de couches parallèles empilées représentées schématiquement sur la figure 1, avec la liaison  $sp^2$  trigonale. Dans chaque plan de couche, l'atome de carbone est lié à trois autres atomes de carbone, formant une série d'hexagones continus dans ce qui peut être considéré essentiellement comme une molécule bidimensionnelle infinie. L'électron de la quatrième valence hybridé est associé à un autre électron délocalisé du plan adjacent par une liaison de Van der Waals beaucoup plus faible.

Tel qu'illustré sur la **figure 1**, l'espacement entre les plans de couche est relativement grand (0,335 nm) et peut aller jusqu'à deux fois cette valeur. En effet, l'espacement entre les atomes dans le même plan de base et environ deux fois le rayon de Van der Waals du carbone. L'empilement de ces plans de couches se fait de deux manières légèrement différentes: hexagonale et rhomboédrique. [41]

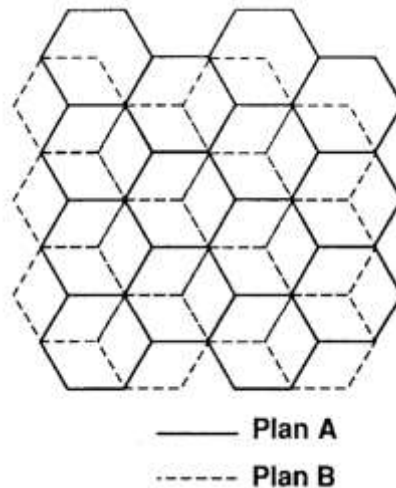


**Figure 1** : Structure du graphite (a) et d'un empilement de deux feuillets (b). [43]



### Graphite hexagonal :

La séquence d'empilement la plus commune du cristal de graphite est hexagonale (alpha) avec un ordre d'empilement -ABABAB-, autrement dit, les atomes de carbone de chaque couche sont superposés l'un sur l'autre tel qu'illustré sur la **figure 2**.



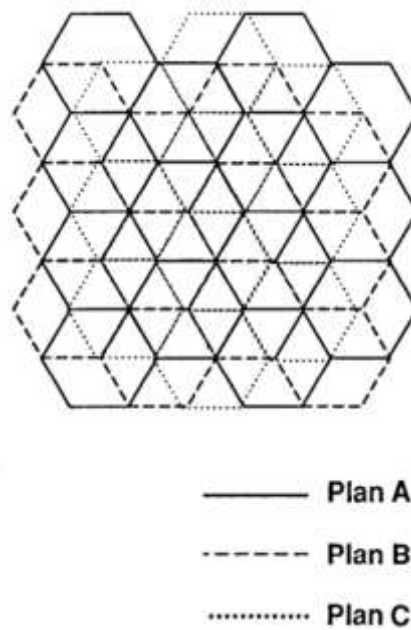
**Figure 2.** Schéma du cristal hexagonal de graphite.

(La vue est perpendiculaire au plan de base) <sup>[41]</sup>.

### Graphite rhomboédrique :

L'autre structure du graphite est rhomboédrique avec l'ordre d'empilement -ABCABCABC-. Les atomes de carbone de chaque troisième couche sont superposés. Une vue de la séquence d'empilement perpendiculaire au plan de base est donnée dans la **figure 3** <sup>[41]</sup>.

Le graphite rhomboédrique est thermodynamiquement instable et peut être considéré comme un défaut d'empilement étendu du graphite hexagonal. Il n'est jamais trouvé sous forme pure mais toujours en combinaison avec du graphite hexagonal, parfois jusqu'à 40% dans certains matériaux naturels et synthétiques. Il revient généralement à la forme hexagonale par un traitement thermique au-dessus de 1300°C.



**Figure 3.** Schéma du cristal rhomboédrique de graphite.

(La vue est perpendiculaire au plan de base) <sup>[41]</sup>.

### Les diverses formes polycristallines du graphite

La structure du graphite hexagonale idéale décrite ci-dessus est composée de plans basaux théoriquement infinis avec un empilement parfait -ABAB-, sans aucun défaut. Une telle structure idéale n'est, bien sûr, jamais trouvée, que ce soit dans le graphite naturel ou synthétique <sup>[41]</sup>.

### Graphite polycristallin

Les matériaux graphitiques, tels que le graphite pyrolytique, les composites -fibre-carbone-matrice carbonée (carbone-carbone), le carbone vitreux, le noir de carbone, et bien d'autres, sont en fait des agrégats de graphites cristallins, autrement dit, des graphites polycristallins. Ces cristallites peuvent varier considérablement en taille. Par exemple, la taille apparente des cristallites perpendiculaires aux plans de couche ( $L_c$ ) de certains carbones vitreux peut être aussi faible que 1,2 nm, soit la longueur de quelques atomes ou jusqu'à 100 nm dans les graphites pyrolytiques hautement ordonnés.

Les plans de couche peuvent être parfaitement parallèles ou non les uns aux autres, selon que le matériau est du carbone graphitique ou non graphitique. Les agrégats de cristallites ont également des tailles et des propriétés très différentes. Certains, comme la suie, sont extrêmement petits et ne contiennent que quelques petites cristallites. Dans de tels cas, les propriétés sont principalement liées à la surface [41].

D'autres agrégats peuvent être relativement grands et exempts de défauts et essentiellement parallèles les uns aux autres, auquel cas la structure et ses propriétés correspondent étroitement à celles du cristal de graphite idéal. De tels grands agrégats sont souvent présents dans le graphite pyrolytique.

Dans d'autres agrégats, les cristallites ont une orientation essentiellement aléatoire. Cela se produit dans un carbone turbostratique (c'est-à-dire ne présentant aucun ordre tridimensionnel) ou amorphe. Dans de tels cas, les propriétés globales sont essentiellement isotropes [41].

### **I.1.1.2. Le diamant**

On pense que les diamants naturels se sont formés profondément dans la terre à haute pression et à haute température; puis les processus tectoniques les ont amenés à certains endroits plus près de la surface. Chaque cristal de diamant est une molécule avec des dimensions macroscopiques.

Le diamant a un réseau tridimensionnel dans lequel chaque atome de carbone, hybridé en  $sp^3$ , a une configuration tétraédrique avec des longueurs de liaison de 1,54 Å et des angles de liaison  $\alpha = 109,5^\circ$  [44].

Dans le réseau de diamant, chaque atome de carbone est coordonné tétraédriquement, formant des liaisons très fortes avec ses quatre voisins en utilisant des orbitales hybrides  $sp^3$ , avec des angles identiques de  $109,28^\circ$  (**figure 4**). Chaque tétraèdre se combine avec quatre autres tétraèdres formant une structure cristalline fortement liée, uniforme, tridimensionnelle, entièrement covalente avec une longueur de liaison de  $0,154 \text{ nm}$  <sup>[44]</sup>.



**Figure 4** : Structure du diamant cubique <sup>[43]</sup>.

### **I.1.1.3. Le carbone "amorphe"**

Le carbone ne présente pas toujours une organisation cristalline. Des formes de carbone amorphe ou mal organisées peuvent exister. Généralement, il s'agit d'un réseau désordonné d'atomes de carbone, présentant des états d'hybridation  $sp^2$  et  $sp^3$ . A l'état naturel, le carbone amorphe est rare. Il faut aller le chercher dans les particules présentes dans les couches extérieures de l'atmosphère des étoiles froides, appelées poussières d'étoiles. Et encore, le carbone amorphe n'est présent que dans les poussières d'étoiles carbonées, étoiles particulières à la composition chimique anormale, où le carbone est en quantité supérieure à l'oxygène. Sur la terre, le carbone amorphe est synthétisé sous forme de couches minces, obtenues généralement par dépôt plasma. Il sert de revêtement et apporte une tenue mécanique supplémentaire à des pièces industrielles. Dans ce cas, le carbone amorphe n'est jamais pur, mais légèrement hydrogéné. Notons aussi qu'il est facile de synthétiser du carbone amorphe en laboratoire, en pyrolysant du sucre purifié à  $900^\circ\text{C}$ , en l'absence d'air <sup>[43]</sup>.

Le graphite peut également se rencontrer sous une forme partiellement organisée. Le désordre structural est créé par des défauts d'empilement des plans de graphène, ce qui éloigne la structure de ce graphite des formes ordonnées vues précédemment, en perdant l'ordre orientationnel et en augmentant la distance interfeuillet. Pour le différencier des graphites hexagonal et rhomboédrique, on parle de graphite turbostratique.

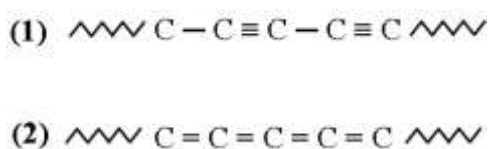
Le noir de carbone, utilisé notamment dans l'encre de chine, ou dans les suspensions de noir de carbone (Carbon Black Suspensions : CBS), est une autre forme de carbone mal organisée. Il est constitué de nanoparticules sphériques carbonées. Ces particules sont constituées de cristallites, de deux à trois plans réticulaires d'épaisseur, d'une structure similaire à celle du graphite. Les cristallites sont liées entre eux par des atomes de carbone non engagés dans les plans cristallins, et formant une phase amorphe. Notons que le carbone amorphe est souvent majoritaire [43].

#### **I.1.1.4. Les carbynes**

À la fin des années 1960, **El Goresy** et **Donnay** [45] découvrent une nouvelle forme de carbone qu'ils appellent le carbone blanc ou chaoïte dans un gneiss riche en carbone dans le cratère de la météorite de Ries en Bavière. La chaoïte a une structure cristalline hexagonale et ils ont pensé qu'elle soit constituée de chaînes de carbone polyène ou polycumulène parallèles à l'axe hexagonal.

Les carbynes sont une forme allotropique de carbone avec des chaînes d'atomes de carbone formés à partir d'une succession de liaisons triples conjuguées  $C(sp^1) \equiv C(sp^1)$  (polyènes) ...-  $C \equiv C - C \equiv C - \dots$  ou une suite de liaisons doubles (polycumulène) ...  $C(sp^2) = C(sp^2) \dots$  [44]

Les deux structures de carbynes sont illustrées sur la **Figure 5**.



**Figure 5** : Structures des carbynes : **1/** Structure de type 'polyyne',  
**2/** Structure de type 'cumulène' [43].

## I.1.2. Les nouvelles formes du carbone

### I.1.2.1. Les fullerènes

Les fullerènes ont été découverts en 1985 par **Kroto et. al** [46] qui, en effectuant une analyse par spectroscopie de masse de la vapeur de carbone, ont observé la présence de groupes d'atomes de carbone dans la gamme moléculaire de C30 - C100.

L'expérience consiste en un faisceau laser pulsé dirigé sur la surface d'un disque de graphite à translation rotative. Des groupes de fullerènes ont été générés spontanément dans la vapeur de carbone de condensation lorsque le plasma chaud a été trempé par un courant d'hélium.

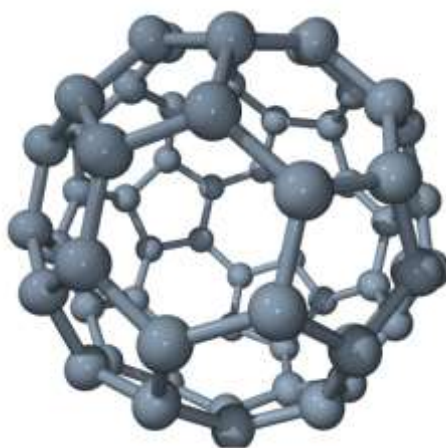
La synthèse pratique des fullerènes comme agrégats solides a été démontrée par **Kratschmer et. al** [47] en 1990, par simple évaporation d'une électrode de graphite.

Les fullerènes peuvent être considérés comme un autre allotrope majeur du carbone et sa première forme moléculaire est stable, finie et discrète. Ils sont différents, à cet égard, des deux autres allotropes, le graphite et le diamant, qui ne sont pas des solides moléculaires mais à réseau infini.

Les fullerènes sont généralement disposés sous la forme d'un sphéroïde géodésique et portent ainsi le nom de l'inventeur du dôme géodésique, l'architecte de renom **Buckminster Fuller**. Ils étaient à l'origine (et sont encore parfois) appelés « Buckminster-fullerènes », un nom raccourci en fullerènes. Ils sont également connus comme "buckyballs".

La structure fullerène est unique dans le sens que les molécules sont sans bordures, sans charges, sans frontières, sans liens pendants et sans électrons non appariés. Ces caractéristiques distinguent les fullerènes des autres structures cristallines telles que le graphite ou le diamant qui ont des bords avec des liaisons pendants et des charges électriques [48].

Il apparaît aussi que la liaison dans les fullerènes C60 (**Figure 6**) est principalement  $sp^2$  avec des électrons  $\pi$  délocalisés, mais avec un certain caractère  $sp^3$  résultant de la courbure des liaisons C-C [42].



**Figure 6** : Structure du fullerène C60 [43].

### I.1.2.2. Les nanotubes de carbone

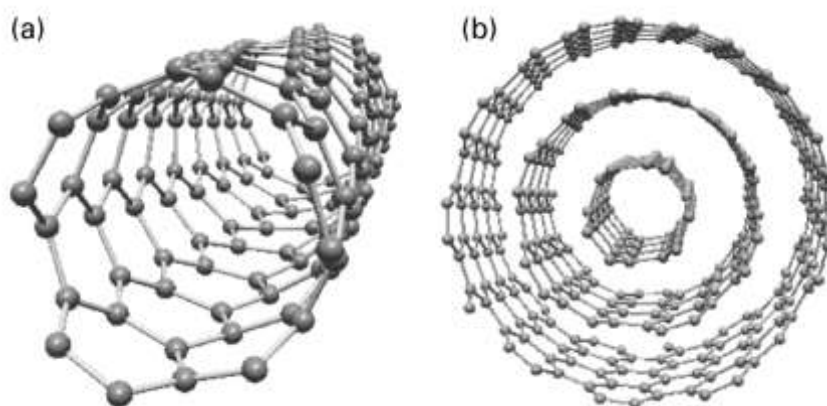
La première observation rapportée de nanotubes de carbone a été faite par **Iijima** [49] en 1991 pour des nanotubes à parois multiples. En effet, il a fallu moins de deux ans avant que des nanotubes de carbone à paroi unique soient découverts expérimentalement par **Iijima et. al** [50] au Laboratoire de recherche NEC au Japon et par **Bethune et. al** [51] au centre de recherche IBM (Almaden Research Center) en Californie.

Les nanotubes de carbone sont des nanostructures uniques avec des propriétés électroniques et mécaniques remarquables, certaines provenant de la relation étroite entre nanotubes et graphite, et certaines de leurs aspects unidimensionnels.

Initialement, les nanotubes de carbone suscitaient un grand intérêt dans la communauté de recherche à cause de leurs structures électroniques exotiques. Comme d'autres propriétés intrigantes ont été découvertes, tels que leur remarquable système de transport électronique, leurs spectres Raman uniques, et leurs propriétés mécaniques exceptionnelles, l'intérêt qui leur est accordé a augmenté pour leur utilisation potentielle dans la nanoélectronique et dans une variété d'autres applications.

Un nanotube idéal peut être considéré comme un réseau hexagonal d'atomes de carbone qui a été enroulé sous forme d'un cylindre creux sans soudure. Ces cylindres creux peuvent avoir des dizaines de micromètres de longueur, des diamètres aussi petits que 0,7 nm, et chaque extrémité du long cylindre est "coiffée d'une demi-molécule de fullerène, c'est-à-dire 6 pentagones" [52].

Les nanotubes à paroi unique, où les atomes de carbone restent dans un état d'hybridation  $sp^2$  et ayant une coque cylindrique d'un seul atome d'épaisseur, peuvent être considérés comme l'unité structurale fondamentale. De telles unités forment, à la fois, les blocs de construction des nanotubes multiparois (**figure 7**), contenant plusieurs cylindres coaxiaux de diamètre toujours croissant autour d'un axe commun, et des tresses de nanotubes, constituées de réseaux ordonnés de nanotubes à paroi unique disposés sur un réseau triangulaire [52].



**Figure 7** : Modèles de nanotubes de carbone : (a) nanotube à paroi unique et (b) nanotube à parois multiples [53].



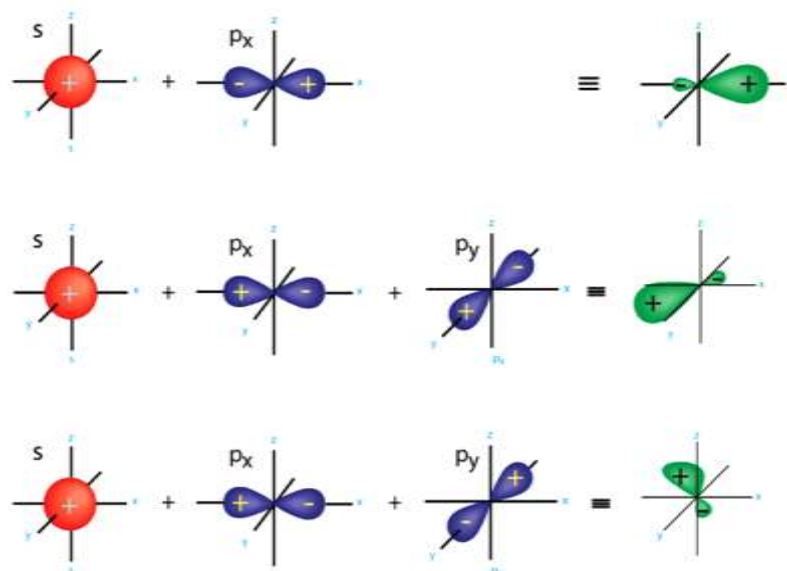
## I.2. Le Graphène

Les communautés académiques impliquées dans l'étude du graphite ont été au courant de la notion de « graphène » depuis les années 1960, quand le chimiste **Hanns-Peter Boehm** <sup>[42]</sup> a inventé le terme "graphène" à partir de "graphite" en y ajoutant le suffixe "ène".

D'un point de vue historique, le graphène a été utilisé depuis l'invention du crayon comme outil d'écriture à la fin du XVI<sup>ème</sup> siècle <sup>[43]</sup>.

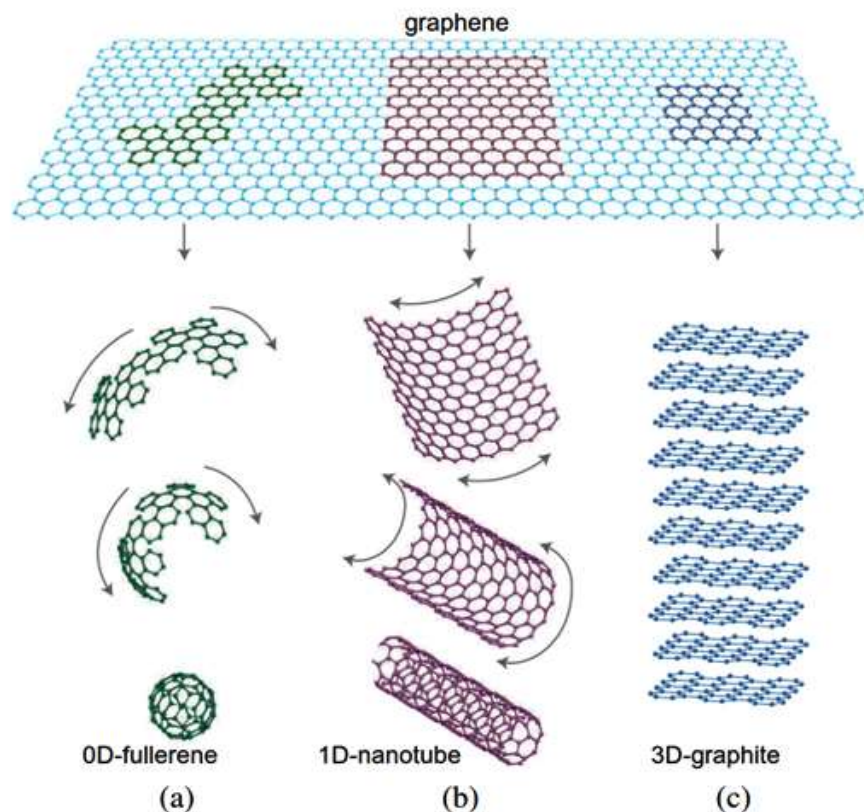
Le graphène est l'entité de base du graphite. Il se définit comme une monocouche plane d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$  liés entre eux de façon covalente dans un réseau bidimensionnel de type "nid-d'abeilles" <sup>[54]</sup>. L'atome de carbone possède six électrons, sa configuration électronique dans l'état fondamental est donc :  $1s^2 2s^2 2p^2$ .

La géométrie hexagonale du graphène est décrite par des orbitales hybrides nommées  $sp^2$ ,  $sp^2$ , et  $sp^2$ , qui sont des combinaisons linéaires des états  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ . Leurs extensions géométriques sont représentées sur la **Figure 8**.



**Figure 8** : Représentation schématique des orbitales  $sp^2$  obtenues par combinaison linéaire des orbitales s et p <sup>[55]</sup>.

Ces orbitales hybrides sont orientées dans le même plan et forment des angles de  $120^\circ$ . La distribution spatiale de probabilité de présence des trois électrons hybridés suggère clairement les liaisons covalentes que forme chaque atome avec ses plus proches voisins dans un plan de graphène. Le quatrième électron ne s'hybride pas et reste dans une orbitale  $p_z$ . Le recouvrement de deux orbitales  $p_z$  voisines est bien plus faible que le recouvrement des orbitales  $sp^2$ . Ainsi, cet électron va participer à l'existence d'une bande de haute énergie responsable de la conduction électronique. C'est la composante de base des différentes nanostructures carbonées d'autre dimension telles les fullerènes (0D), les nanotubes de carbone (1D) et le graphite (3D) (**figure 9**).



**Figure 9** : Le graphène et ses variantes : (a) graphène enveloppé = fullerènes, (b) graphène roulé = nanotubes et (c) graphène empilé = graphite <sup>[56]</sup>.

Fondamentalement, quand quelqu'un écrit avec un crayon, ce qui se passe réellement, c'est que des piles de graphène se déposent lorsque le graphite est pressé contre une surface inscriptible. Le graphite a une structure en couches de graphène collées ensemble par les forces de Van der Waals. Ces forces sont faibles par rapport aux liaisons covalentes entre les atomes de carbone composant un feuillet de graphène ; ce fait permet d'écrire au crayon. Néanmoins, la communauté scientifique ignorait l'existence de cristaux 2D autoportants jusqu'en 2004, date à laquelle **Geim** et **Novoselov** <sup>[19]</sup> ont rapporté l'isolement réussi d'un graphite d'une épaisseur d'un atome (graphène).

L'ingéniosité de **Geim** et **Novoselov** <sup>[19]</sup> permet d'isoler le graphène en utilisant un clivage micromécaniques : cette technique extrait essentiellement une couche de graphène du graphite en utilisant un substrat de SiO<sub>2</sub> mince; la couche épaisse d'un atome est observable par un microscope optique, grâce à l'effet optique que le graphène crée sur le substrat de SiO<sub>2</sub>. Cette découverte a permis aux deux scientifiques d'obtenir le prix Nobel de physique en 2010.

### **I.2.1. Les propriétés du graphène**

La longueur de la liaison C-C dans le graphène est approximativement de 1.42Å, avec une liaison forte au sein même de la couche, mais avec une liaison faible entre les couches. La surface spécifique d'une seule feuille de graphène est ~ 2630 m<sup>2</sup>/g (**Stoller et al.** <sup>[7]</sup>). Le graphène a des propriétés optiques uniques et exceptionnelles (Coefficient de transmission de 97,7%), avec une ouverture de bande de ~ 0 - 0,25 eV (**Zhang et al.** <sup>[25]</sup>). Certaines autres caractéristiques fascinantes comprennent une haute mobilité des électrons (200 000 cm<sup>2</sup>/Vs) (**Geim** et **Novoselov** <sup>[19]</sup>) et un module d'Young élevé (1,0 TPa). Le graphène et ses matériaux composites peuvent être utilisés comme semi-conducteurs en raison de leur extraordinaire conductivité.

**Enoki et al.** <sup>[57]</sup> ont étudié les propriétés magnétiques uniques du nanographène, tels les états ‘verre de spin’, la commutation magnétique, des sondes à gaz, pour des applications possibles comme dispositifs électroniques et magnétiques.

**S. Chen et al.** <sup>[58]</sup> ont rapporté une brève étude expérimentale sur les effets des isotopes sur les propriétés thermiques du graphène et ont constaté que les ratios de  $^{12}\text{C}$  et  $^{13}\text{C}$  jouent un rôle important dans la conductivité thermique du graphène. Tous ces propriétés extraordinaires du graphène ont conduit à son utilisation inhérente pour de vraies applications.

### **I.2.2. Méthodes d’obtention du graphène**

A l’heure actuelle, il existe essentiellement quatre routes différentes pour obtenir le graphène. Historiquement, la première a permis d’isoler un plan unique de graphène par exfoliation micromécanique d’un cristal de graphite par un ruban adhésif. Cette technique est très utilisée notamment parce qu’elle est simple et peu onéreuse. La principale limitation liée au graphène exfolié mécaniquement est la petite taille des feuillets obtenus et leurs distributions aléatoires sur la surface du substrat. Cela est rédhibitoire pour toute exploitation industrielle et rend difficile toute étude systématique.

La seconde méthode très prometteuse pour les applications industrielles consiste à faire croître du graphène par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur des films métalliques à partir d’hydrocarbure. Le craquage des molécules en surface est catalysé par le substrat métallique et le carbone ainsi déposé se réarrange pour former des couches de graphène.

Cependant, la découverte d’imperfections comme la formation quasi systématique de multicouches a incité la communauté scientifique de réviser cette ancienne méthode qui date des années 80 par une approche désormais mieux ciblée <sup>[59]</sup>.

La troisième méthode est basée sur la graphitisation thermique de la surface d'un cristal de carbure de silicium (SiC). Lorsqu'un tel cristal est chauffé à plus de 1000°C, les atomes de silicium seront alors sublimés tandis que les atomes de carbone se réarrangent pour former une ou plusieurs couches de graphène quasiment découplées et ce pour des échelles équivalentes à la taille de l'échantillon. On parle alors de graphène épitaxié par opposition au graphène exfolié décrit plus haut. Le processus de graphitisation se déroule soit sous ultravide en chauffant l'échantillon par bombardement électronique ou dans un four de recuit sous un vide secondaire. Aujourd'hui, il est possible d'obtenir des films de graphène épitaxié sur différents substrats, ce qui permet d'envisager des applications industrielles [59].

La quatrième méthode est l'exfoliation via un traitement chimique en présence des surfactants tels que le polyvinyle pyrrolidone (PVP) et le N-Méthyl pyrrolidone (NMP) [60]. Une exfoliation du graphite dans des superacides permet d'obtenir des nanofeuillets de graphène en large quantité. Ce procédé implique l'oxydation du graphite (GO) à l'aide de réactifs très oxydants suivie d'une réduction par un recuit à température élevée ou au moyen de certaines catégories de réducteurs. Les réactions d'oxydation confèrent aux feuillets une variété de fonctions oxygénées principalement carboxyliques mais aussi des groupes hydroxyles ou époxydes [61]. D'autant plus, une exfoliation électrochimique du graphite en présence des liquides ioniques a été développée pour produire des nanofeuillets de graphène fonctionnalisés. Cependant, cette fonctionnalisation entraîne une perturbation relativement importante du réseau de graphène, en raison des défauts de structure plus au moins importants pouvant se produire à la surface des plans. Ce problème a été résolu par la technique d'ultrasonication dans des solvants appropriés.

### **I.2.2.1. Dépôt par voie chimique en phase vapeur sur films métalliques (CVD)**

La formation de graphène sur couches métalliques a été observée pour la première fois en 1965 lors d'un traitement à haute température d'un substrat monocristallin de platine. Au cours de ce recuit, des impuretés de carbone présente dans le substrat se solidifient à la surface pour former des couches graphitiques et parfois du graphène. Il peut également être obtenu par recuit d'un substrat préalablement dopé avec du carbone. Le dopage est généralement effectué en laissant le substrat dans une atmosphère de monoxyde de carbone ou en contact avec des poudres de graphite, comme il est possible de déposer un film de carbone amorphe en dessous de la couche métallique. L'obtention du graphène s'obtient par dissolution/ségrégation : le carbone formé au cours du craquage thermique pénètre dans le substrat et s'agrège à la surface lors de la phase de refroidissement [59].

Une autre approche consiste à faire croître du graphène en présence d'un hydrocarbure. Le principe repose sous la décomposition à haute température d'un précurseur carboné dilué dans un gaz inerte ou réactif à la surface d'un film métallique. Une grande variété de substrats métalliques sont utilisés avec succès tels que : nickel, cuivre, cobalt, ruthénium, rhodium, palladium, iridium et platine.

Par ailleurs, de nombreuses études expérimentales ont montrées que la force de l'interaction graphène-substrat est très variable selon le métal considéré. La densité, la nature et les propriétés de surface du film métallique contrôlent la qualité de l'interaction et affectent la morphologie du dépôt. En effet, les métaux sont utilisés grâce à leur capacité à décomposer catalytiquement des hydrocarbures (propriétés électroniques du métal), à former des carbures métastables, à solubiliser et faire diffuser le carbone formé aux températures de travail de la CVD.

De très bons résultats sont obtenus sur l'iridium, le platine et le ruthénium mais aussi sur le nickel et le cuivre. Une monocouche de graphène a été obtenue sur du cuivre et du platine alors que du graphène multifeuillets est obtenu sur le nickel.

Les gaz précurseurs rencontrés dans la littérature sont l'éthylène, le propène, le méthane ou le monoxyde de carbone. Il faut cependant noter que très peu de travaux ont été réalisés sur l'effet d'utiliser différents gaz précurseurs pour des conditions de synthèse identiques. Mais, globalement il a été montré que la structure et la taille des couches sont fortement affectées par la nature du gaz utilisé. Par ailleurs, le choix du gaz précurseur dépend entre autre de la température de synthèse, étant donné que l'autopyrolyse du gaz entraîne une formation de carbone non contrôlée, susceptible de gêner la croissance des plans de graphène. En ce qui concerne le choix du débit, un compromis doit être trouvé entre une quantité de carbone trop importante qui produirait beaucoup de carbone amorphe ou turbostratique et une quantité trop faible qui pourrait ralentir ou même rendre impossible la croissance des couches de graphène [59].

Les gaz de dilution sont le plus souvent l'argon, l'azote, l'hydrogène et l'ammoniac. Ils servent principalement à éliminer le carbone amorphe nuisible à l'activité catalytique du métal. La pression joue un rôle important dans la structuration et l'ordre local du carbone au sein de la structure. Cependant, elle n'est pas contrôlable directement mais par l'intermédiaire des débits de gaz et de la vitesse de pompage.

Enfin, il faut noter que ces processus de croissance et de graphitisation sont fortement dépendants de la température. Celle-ci assure bien évidemment la décomposition du gaz précurseur carboné mais aussi la diffusion du carbone atomique résultant à la surface ou en volume du substrat métallique [59].

Dans un procédé d'élaboration par voie chimique en phase vapeur, le substrat est chauffé et exposé à un flux gazeux (préalablement chauffé ou non). Les molécules réagissent et se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Des sous-produits de réactions sont formés et évacués par le flux gazeux qui traverse en continu la chambre de réaction.

Les procédés CVD sont réalisés soit dans des réacteurs à parois chaudes ou à parois froides. Les premiers sont caractérisés par un chauffage externe où le substrat, les gaz ainsi que les parois du réacteur sont chauffés par rayonnement et par conduction. Une zone chaude est créée autour du substrat favorisant ainsi une transformation homogène du gaz avec les processus de dépôt. Dans le cas des réacteurs à parois froides, seul le substrat est chauffé et les gaz arrivant sur la préforme ne subissent pas de transformation chimique importante depuis leur injection [61].

D'un point de vue mécanistique, trois processus physico-chimiques de nature différente peuvent intervenir lors d'un procédé CVD. La première étape est le transport des espèces gazeuses introduites, ceci implique la convection vers le substrat et la diffusion des espèces gazeuses à travers les couches limites environnantes les surfaces de dépôt. Dans la zone chaude du four, les réactions chimiques entre les espèces gazeuses mènent à la formation des précurseurs du dépôt. Enfin, le dépôt du film solide est réalisé selon des processus physico-chimiques hétérogènes décrit par :

1/ la collision des atomes du gaz avec la surface du dépôt ;

2/ la désorption des atomes vers la phase gazeuse ou l'adsorption sur la couche de dépôt (ils peuvent être aussi diffusés dans le substrat ou former une liaison avec les autres espèces présentes sur la surface) [61].



Tous ces processus interagissent de manière complexe et, suivant les conditions d'élaboration. Ils peuvent posséder une influence plus ou moins importante sur la structure et la composition des dépôts.

Les études montrent que la cinétique de dépôt évolue selon deux régimes différents caractérisés par une cinétique contrôlée par les réactions chimiques lorsque celles-ci sont limitantes vis-à-vis de l'apport de matière (aux températures inférieures à 1000°C) ou par un régime de transfert de masse lorsque l'apport de matière est limitant (aux températures élevées).

Les recherches dans le domaine d'obtention du graphite par CVD sont souvent axées sur la croissance à haute température (1000°C) et les conditions expérimentales sont difficilement transposables à l'industrie. Dans un travail réalisé par **A. Delamoreanu et. al.** [62], une méthode catalytique dite méthode par ségrégation a été proposée. Cette méthode consiste à déposer une source de carbone sur la surface d'un substrat typiquement SiO<sub>2</sub>/Si suivi d'un dépôt métallique. Ainsi, un cycle à haute température permet, à travers le métal, de créer des couches superficielles de graphène. Le graphène se forme par ségrégation lors de la phase de refroidissement. L'obtention d'une couche de graphène nécessite le contrôle précis de la température, de la quantité de carbone dans la source et de l'épaisseur du catalyseur utilisé.

**Reina et. al.** [63] ainsi que **K. S. Kim et. al.** [64] ont réalisé de façon indépendante la croissance du graphène sur un substrat de SiO<sub>2</sub>/Si couvert d'un film de nickel d'environ 300 nm d'épaisseur. Le métal évaporé par faisceau d'électron se dépose sous forme de motifs de grains polycristallins d'une taille variant entre 1 et 20 µm. L'ensemble des substrats sont ensuite placés dans le système de croissance qui utilise le méthane comme source de carbone. Ils sont chauffés à une température variant entre 900 et 1000°C pendant 7 à 10 minutes en présence d'argon ou d'un mélange d'argon et d'hydrogène.

Les résultats montrent que l'utilisation du nickel comme support de croissance permet d'obtenir un film de graphène dont les dimensions maximales sont celles des cristallites du substrat métallique. Les mesures microscopiques ont d'ailleurs montré que le film de graphène obtenu est de bonne qualité cristalline à l'échelle d'une épaisseur de plusieurs couches atomiques (1 à 12 couches de graphène). De plus, Les observations aux microscopes montrent que le film de graphène présente des plis en sa surface, ce qui est vraisemblablement dû à la différence du coefficient de dilatation thermique entre le graphène et le nickel. Les auteurs expliquent le phénomène comme le résultat d'une relaxation de contraintes mécaniques se produisant lors de la phase de refroidissement du dépôt.

**X. Li et. al.** <sup>[23]</sup> ont étudié la croissance CVD du graphène sur des feuillets de cuivre de 25 µm d'épaisseur. La croissance est effectuée pendant un temps d'exposition d'environ 30 minutes sous un flux de méthane. Les échantillons sont par la suite refroidis jusqu'à la température ambiante en présence du mélange de gaz. Une analyse optique des échantillons a montré qu'environ 95% de la surface est couverte de graphène monocouche tandis qu'environ 4% de la surface est constituée de graphène bicouche. En effet, des croissances pendant 60 minutes ont produits des résultats similaires à des croissances de 10 minutes, ce qui permet d'avancer avec certitude que la croissance du graphène sur le cuivre est un procédé CVD catalysé en surface, contrairement à la croissance sur nickel qui est plutôt un procédé de précipitation du carbone lors du refroidissement. Ceci a d'ailleurs été confirmé dans une autre étude par l'utilisation de différents isotopes de carbone et de la spectroscopie Raman qui ont permis de suivre l'évolution du carbone lors des croissances <sup>[23]</sup>.

Suite à ces résultats, de nombreux travaux ont été consacrés à la description des mécanismes de croissance du graphène sur le cuivre. **Wofford et. al** <sup>[65]</sup> ainsi que **Nie et. al** <sup>[66]</sup> ont montré que la germination de graphène commence à se produire sur les défauts de surface du cuivre tels que les groupes de marches atomiques ou des hétérogénéités sur la surface.

Dans une autre étude menée par **Wang et. al.** <sup>[67]</sup>, l'application d'un recuit à haute température pendant trois heures au substrat de cuivre a permis de diminuer la densité de germination et favoriser l'obtention de graphène avec des grains cristallins de grandes dimensions. Des résultats similaires ont été également obtenus par **X. Li et. al.** <sup>[23]</sup> en utilisant un feuillet de cuivre replié sur lui-même, ce qui aurait pour conséquence de diminuer la pression partielle et de contaminants à l'intérieur de l'enceinte de cuivre. En effet, il est bien admis que la taille des grains et la qualité des substrats de cuivre affectent les propriétés catalytiques ainsi que la structure et la morphologie du dépôt de graphène.

Plusieurs études expérimentales ont montré que la croissance de graphène est fortement influencée par les conditions de déposition. Une étude cinétique du processus de croissance à pression atmosphérique a été réalisée par **S. Bhaviripudi et. al.** <sup>[68]</sup>.

Il ressort des résultats obtenus que ce type de croissance ne produise pas nécessairement du graphite monocouche. Des croissances à haute pression ont permis d'obtenir des densités élevées de graphène multicouches. De plus, il a été montré que l'augmentation de la température de croissance favorise la formation d'îlots multicouches par coalescence. Il faut cependant noter qu'il existe une fenêtre de pression et de température où il est possible d'obtenir du graphène monocouche sur plus de 95% de la surface totale <sup>[57]</sup>.

Dans une autre étude systématique portant sur la croissance à basse pression, **Regmi et. al.** <sup>[69]</sup> ont montré qu'il est possible de limiter la formation de multicouches en optimisant les paramètres gouvernant la synthèse dont les plus importants sont : la concentration de la source de carbone, la température et la pression.

Ainsi, une croissance avec un ratio méthane/hydrogène  $< 0,2$  dans des conditions telles que la température est de  $1000^{\circ}\text{C}$  et la pression totale est de 660 Pa a permis d'obtenir un dépôt de graphène monocouche de très bonne qualité.

**P. W. Sutter** <sup>[70]</sup> a été déclencheur d'une vague de résultats prometteurs par la croissance épitaxiale du graphène sur des métaux. Il a trouvé que la face (0001) du ruthénium permettait, dès 850°C en présence d'éthylène, de nucléer des domaines monocristallins de graphène monocouche de plus de 200 µm de taille latérale. Une particularité est que le monofeuillet de graphène, chimisorbé et donc en forte interaction avec le substrat, ne peut pas croître en direction des marches montantes mais seulement descendantes.

Ceci n'est pas le cas lorsque le ruthénium est remplacé par l'Iridium (111), comme l'ont montré **Coraux et. al.** <sup>[71]</sup>. Dans ce cas, le graphène n'est que faiblement physisorbé et donc moins contraint spatialement. La cohérence cristalline n'en est pas pour autant amoindrie et le graphène ainsi obtenu est monocristallin à l'échelle de plusieurs microns, à travers plusieurs marches atomiques.

#### **I.2.2.2. Exfoliation micromécanique**

D'un point de vue théorique, les cristaux bidimensionnels ne devraient pas exister sous forme isolée dans la nature, à moins qu'ils soient de taille limitée ou qu'ils contiennent de nombreux défauts cristallins <sup>[72]</sup>. Une telle évidence est basée sur des démonstrations mathématiques en physique du solide connu sous le nom de démonstrations de **Mermin-Wagner**. La description théorique a montré qu'un cristal 2D devrait fondre sous l'effet des fluctuations thermiques dans le plan <sup>[73]</sup>.

En effet, dans les années 1934 et 1937 **Peierls** <sup>[74]</sup> et **Landau** <sup>[75]</sup> ont démontré que tout système strictement 2D est instable thermodynamiquement. La divergence des fluctuations thermiques conduit à des déplacements atomiques du même ordre de grandeur que la distance interatomique, interdisant de fait la permanence d'un ordre à longue distance, prérequis pour l'existence d'un cristal.

Ce raisonnement ne tient pas compte d'une possible stabilisation par des interactions tridimensionnelles : la présence du substrat ou de déformations spatiales conjugués au caractère aromatique du graphène doivent suffire à stabiliser la structure.

Dès 1947, **Wallace** <sup>[76]</sup> a étudié la structure théorique du graphite. Néanmoins, la recherche sur le graphène a connu un véritable retard en raison des limites technologiques qui rendaient inaccessibles toutes les manipulations des matériaux à l'échelle atomique. Dans les années 1960, une couche fine a été observée sur des substrats métalliques après réaction avec des hydrocarbures. En 1975, une nanocouche de graphène a été identifiée en chauffant le carbure de silicium (SiC) à une température élevée sous ultraviolet. Dès 1990, des travaux ont été menés pour rendre le graphène accessible expérimentalement mais sans succès. A partir de 1990, des techniques ont été proposées pour isoler quelques plans de graphène.

**Lu et al.** <sup>[22]</sup> ont utilisé un AFM pour disperser des feuillets sur des piliers de graphite définis par gravure plasma. Au sommet d'un cristal HOHG (Highly Oriented Hydrolytic Graphite), la méthode proposée a permis de produire des feuillets de graphène de très faible épaisseur avec des empilements d'environ 600 couches. Le transfert des piliers sur un cantilever sans pointe a conduit à obtenir des nanofeuillets comprenant une trentaine de couches.

En 2004, **Geim** et **Novoselov** <sup>[19]</sup> ont réussi à isoler quelques plaques de graphène par clivage micrométrique des feuillets de graphène à partir d'un graphite HOPG. Les couches sont ensuite transférées sur un substrat isolant SiO<sub>2</sub>/Si. L'identification des nanoplans de graphène est effectuée à l'aide d'un microscope optique. Il se trouve que par endroit le film peut être très fin jusqu'à atteindre l'épaisseur d'un unique plan atomique. Cette observation est rendue possible grâce à un effet d'interférence optique causé par le support en SiO<sub>2</sub>. Le contraste ainsi obtenu a permis non seulement de distinguer la feuille de graphène des autres feuillets plus épais, mais aussi d'évaluer le nombre de couches de graphène.

Notons aussi que d'autres équipes [56] ont réussi à perfectionner cette technique, en produisant des feuillets de graphène de taille latérale importante et de bonne qualité structurale. La méthode est inspirée de la technique dite « Anodic Bonding » dans laquelle les deux substrats de verre et de silicium sont accrochés d'une manière covalente. Soumis à un champ électrique, les ions sodium ( $\text{Na}^+$ ), issues de la dissolution de l'oxyde de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) dans le verre, vont migrer vers la cathode générant une interface fortement chargée. En appliquant le même principe au graphène, les feuillets peuvent être fortement accrochés au support sans formation de liens covalents et ce en raison des effets électrostatiques produits au moment de l'exfoliation mécanique.

Récemment, une autre technique originale a été proposée dans le but de découpler physiquement le graphène d'un éventuel effet du substrat et d'améliorer ces propriétés. Elle repose sur la suppression d'une partie de la surface de  $\text{SiO}_2$  par destruction dans une solution chimique. En effet, la feuille de graphène se trouve alors suspendue au-dessus de la surface du substrat. Les premières couches suspendues ont été obtenues par **Meyer et. Al** [77], ouvrant des perspectives de recherches pouvant être aussi intéressantes que les propriétés électroniques.

Des études très récentes sur les feuillets suspendus montrent qu'elles sont très planes avec des corrugations de faibles dimensions. De telles cannelures ont été également observées sur le graphène soutenu par un substrat à partir des mesures STM, AFM et LEED.

Les études rapportent que l'amplitude des cannelures est fortement dépendante des forces de liens avec le substrat. Des interactions fortes entre la couche et le support stabilisent la structure bidimensionnelle et donne un feuillet plat de haute qualité. Il a été ainsi constaté que pour une monocouche de graphène sur  $\text{SiO}_2$ , on a une longueur de corrélation entre 5 et 20 nm et une amplitude pic à pic de 1 nm. Il apparaît que la déviation standard de l'angle du feuillet par rapport au plan du substrat est d'autant plus faible que le nombre de couches est élevé.

Les avantages et les inconvénients des différentes techniques de production de graphène sont illustrés sur le **tableau 1**.

**Tableau 1** : Avantages et inconvénients des techniques actuellement utilisées pour produire du graphène [59]

	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
<i>Exfoliation mécanique</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Coût faible et facile</li> <li>✓ Pas d'équipements spéciaux</li> <li>✓ L'épaisseur du SiO<sub>2</sub> est réglé pour un meilleur contraste</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Hasardeux</li> <li>✓ Films impaires</li> <li>✓ Travail intensif (ne convient pas pour la production à grande échelle)</li> </ul>
<i>Croissance épitaxiale</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ La plupart des films pairs (de n'importe quelle méthode)</li> <li>✓ Surface à grande échelle</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Contrôle de la morphologie et de l'énergie d'adsorption difficile</li> <li>✓ Procédé à haute température</li> </ul>
<i>Oxydes de graphène</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Mise à l'échelle simple</li> <li>✓ Manipulation polyvalente de la suspension</li> <li>✓ Procédé rapide</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Stabilité fragile de la suspension colloïdale</li> <li>✓ La réduction en graphène est partielle</li> </ul>

### I.2.3. Quelques applications du graphène

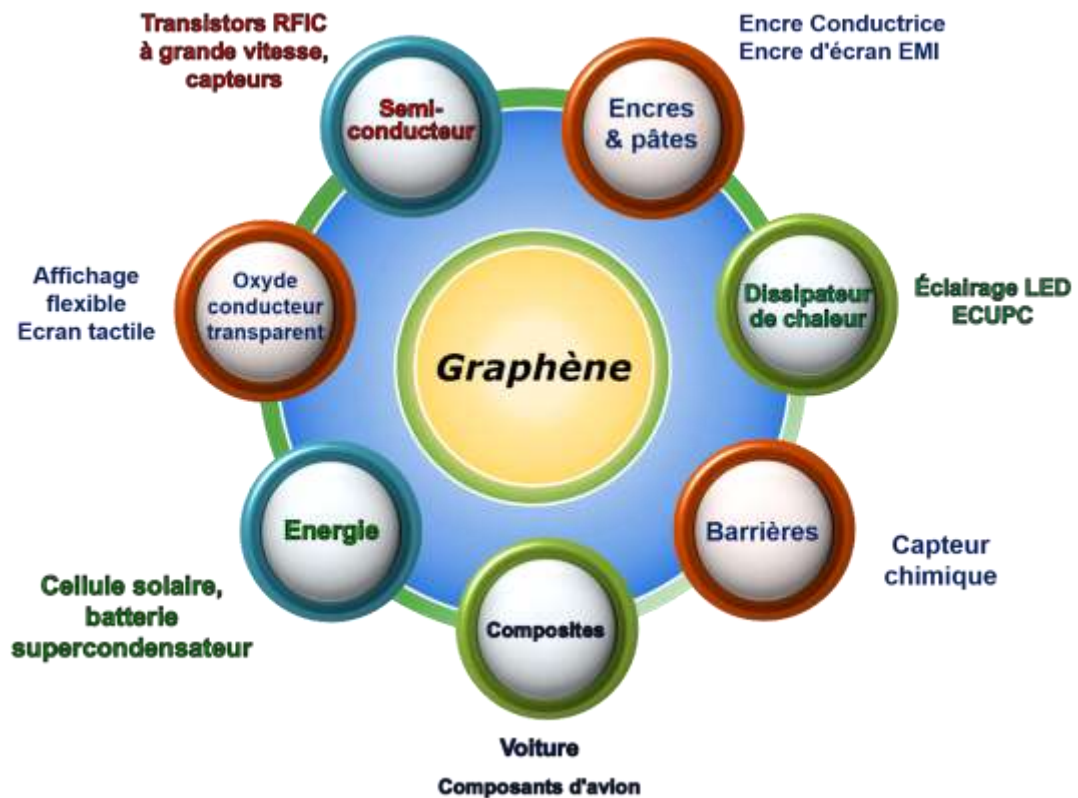
La stupéfiante polyvalence du graphène donne lieu à de multiples applications commerciales. De fait, celles-ci sont pratiquement illimitées. La liste ne cesse de s'allonger. En voici quelques exemples :

- ✓ Disques durs capables d'emmagasiner 1 000 fois plus d'information.
- ✓ Les semi-conducteurs sur lesquels s'appuient les ordinateurs ultrarapides de l'avenir (et qui remplacent le silicium).
- ✓ Des écrans flexibles (enroulables et pliables, servant de base à plusieurs dispositifs) extrêmement fins, qui peuvent s'intégrer à des systèmes de type « paiement sans contact ».
- ✓ Des appareils photos et des caméscopes à vision nocturne.

- ✓ Des batteries à durée de vie plus longue pour les téléphones portables, les ordinateurs et les voitures électriques (des batteries aux électrodes à base de graphène sont dix fois plus durables que celles que nous utilisons aujourd'hui pour recharger nos mobiles).
- ✓ De nouveaux réseaux de télécommunication ultrarapides.
- ✓ Des ultra-condensateurs (pour les automobiles et les trains électriques, et pour améliorer le rendement des lignes de distribution électrique).
- ✓ Des applications aéronautiques : pour des avions qui voleront bien plus vite et émettront moins de gaz nocifs dans l'atmosphère.
- ✓ De puissants panneaux solaires, d'une efficacité de 42 % (actuellement, leurs cellules ne convertissent en électricité que 16 % de l'énergie qu'elles reçoivent).
- ✓ Des téléviseurs OLED (Organic LED) qui seront fabriqués avec des matériaux organiques, plus respectueux de l'environnement.
- ✓ Des membranes efficaces, du point de vue énergétique, dans la production de gaz naturel et, de plus, dans la réduction des émissions de dioxyde de carbone des cheminées thermiques et des tuyaux d'échappement des véhicules.
- ✓ Baisse du coût du processus de séparation du gaz dans la fabrication de plastiques et de combustibles.
- ✓ Des applications médicales, comme la mise au point de nouveaux vaccins contre le cancer et de capteurs à tatouer sur les dents pour détecter des pathologies <sup>[59]</sup>.

Le schéma suivant (**figure 10**) illustre quelques applications du graphène classées par secteur d'activité et agrémentées de quelques exemples.





**Figure 10 :** Vue d'ensemble des différentes applications du graphène [59].

### I.2.3.1. Le graphène dans les dispositifs de stockage d'hydrogène

L'hydrogène, le principal concurrent des carburants actuels, est un élément abondant pour développer le carburant propre de la prochaine génération. Les piles à combustible à base d'hydrogène sont des solutions prometteuses pour la livraison efficace et propre de l'électricité.

L'hydrogène peut réagir avec l'oxygène ambiant pour libérer de l'énergie, laissant seulement l'eau en tant que déchet. Surmonter les principaux obstacles concernant les applications pratiques et les problèmes du stockage et du transport, en particulier pour une utilisation dans des applications mobiles, doit être accompli avant que l'hydrogène puisse devenir une source d'énergie répandue. Parce que l'hydrogène est un vecteur d'énergie, une étape clé pour le développement d'une technologie à base d'hydrogène nécessite de résoudre les problèmes de stockage et de transport. À cet égard, le matériau graphène a récemment attiré l'attention en tant que milieu de stockage prometteur.

Le graphène, qui a une très grande surface spécifique en combinaison avec son faible poids, sa robustesse, son inertie, et ses propriétés physico-chimiques attrayantes, est parmi les matériaux les plus appropriés pour le stockage de l'hydrogène. Ce dernier peut réagir avec la surface du graphène selon un processus de physisorption (forces de Van der Waals) et chimisorption (formant une liaison chimique avec les atomes de carbone), et l'efficacité de la capacité de stockage est généralement mesurée par deux paramètres: la densité gravimétrique (GD), à savoir le pourcentage en poids d'hydrogène stocké dans le poids total du système, et la densité volumétrique (VD), qui est la masse d'hydrogène stockée par unité de volume du système. L'interaction entre l'hydrogène et le graphène peut être réglé en ajustant la distance entre des couches adjacentes ou par fonctionnalisation chimique du matériau qui pourrait être ajusté afin d'améliorer les propriétés d'adsorption/désorption d'atomes d'hydrogène sur le graphène. La liaison de l'hydrogène moléculaire est faible et nécessite donc des températures basses et une pression élevée pour assurer une stabilité de stockage raisonnable.

Dans les conditions les plus favorables (température élevée et basse pression), l'hydrogène peut former une monocouche compacte uniforme sur le feuillet de graphène [59].

### **I.2.3.2. Le graphène dans les batteries**

Le graphène s'avère être un matériau extrêmement intéressant et innovant dans des dispositifs de stockage d'énergie portables. Les batteries sont largement utilisées dans les automobiles (voitures et motos), avions, bateaux, navires et les équipements électroniques (**Zhang et al.** [25]). Les batteries lithium-ion conventionnelles sont l'un des dispositifs de stockage d'énergie les plus prometteurs qui peut être utilisé dans des applications électroniques portables (**Chen et al.** [58]). L'accent mis actuellement sur les piles rechargeables a rendu raisonnable des améliorations en termes de capacité supérieure et de taille compacte pour une utilisation pratique.

Le graphène et ses matériaux composites ont été utilisés comme nouvelles électrodes pour les batteries lithium-ion (**Atabaki et al.** <sup>[78]</sup>). La capacité spécifique des batteries Li-C est assez faible (370 mAh/g) car six atomes de carbone ne peuvent accueillir qu'un seul ion lithium en formant un composé d'intercalation ( $\text{LiC}_6$ ) (**Liang et al.** <sup>[79]</sup>).

Les excellentes propriétés du graphène et la facilité de fabrication de composites à base de graphène avec du métal, des oxydes métalliques, et des polymères en font des matériaux extraordinaires dans le domaine des batteries. Des batteries Li-ion avec du  $\text{LiFePO}_4$  comme cathode et un composite  $\text{TiO}_2$ /graphène comme anode ont été expérimentés par **Choi et al.** <sup>[80]</sup> avec une dégradation négligeable, même après 700 cycles à 1 C<sub>m</sub>.

### **I.2.3.3. Le graphène dans les matériaux composites**

Il a déjà été établi que l'ajout de NTC aux matrices polymère améliorent les propriétés mécaniques, électriques et thermiques (**Coleman et al.** <sup>[81]</sup>).

Maintenant, le défi est pour le graphène monocouche d'être utilisé à grande échelle comme un substitut peu coûteux et commode pour les NTC. Il a été démontré que l'incorporation de feuillets de graphène bien dispersés au sein de nanocomposites hybrides (polymères / graphène - nanométaux – Polymère) à une teneur en charge extraordinairement faible se traduit par un remarquable impact non seulement sur les propriétés mécaniques du polymère (**Ramanathan et al.** <sup>[82]</sup>) mais aussi sur la conductivité électrique et thermique, caractéristiques fondamentales pour l'avionique/espace, et les applications de sécurité intérieure. On peut citer différentes applications des composites et encres à base de graphène, à savoir :

- ✓ Revêtements de réservoirs de carburant ;
- ✓ Polymères avec des capacités de blindage EMI ou RFI ;
- ✓ Composites pour l'automobiles ;

- ✓ Boîtiers électroniques ;
- ✓ Composites pour la photoniques ;
- ✓ Composite aérospatial et blindage EMI ;
- ✓ Dissipateur de chaleur dans les appareils électriques ;
- ✓ Articles de sport <sup>[59]</sup>.

### I.3. L'oxyde de graphène

L'oxyde de graphène (GO) est devenu l'un des matériaux les plus étudiés durant la dernière décennie. Il a facilité la recherche interdisciplinaire massive dans les domaines de la chimie, de la physique et de la science des matériaux. En raison de ses propriétés uniques, le GO a été testé avec succès pour de nombreuses applications. Ces recherches fructueuses ont abouti à un nombre énorme de publications <sup>[59]</sup>.

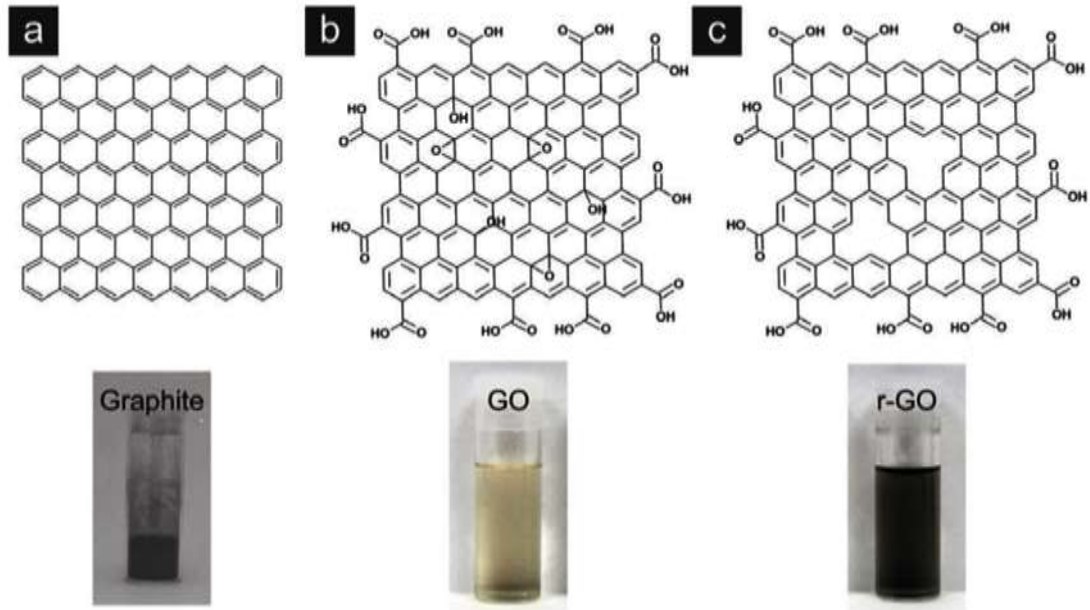
L'oxyde de graphène (GO) a une structure en couches similaire à celle du graphite, mais le plan des atomes de carbone dans l'oxyde de graphène est fortement orné par des groupes oxygénés, qui non seulement élargissent la distance mais aussi peuvent rendre les couches d'épaisseur atomique hydrophiles. Ces oxydes peuvent s'exfolier dans l'eau sous ultrasonication. Si les feuilles exfoliées contiennent seulement une ou quelques couches d'atomes de carbone comme le graphène, alors ces feuilles sont dénommées oxyde de graphène (GO) (**Novoselov et al.** <sup>[19]</sup>). Ainsi, L'oxyde de graphène est un matériau à couche atomique unique comprenant du carbone, de l'hydrogène et des molécules d'oxygène par l'oxydation des cristaux de graphite (**Stergiou et al.** <sup>[83]</sup>), qui est peu coûteux et abondant. Il est dispersible dans l'eau et facile à traiter. Plus important, le GO peut être (en partie) réduit en feuilles de graphène en éliminant les groupes oxygénés et en récupérant une structure conjuguée. Les feuillets de GO réduits (rGO) sont généralement considérés comme un dérivé chimique du graphène et sont connus comme rGO.

D'autres noms ont également été donnés au rGO, tels que : graphène fonctionnalisé, graphène chimiquement modifié, graphène chimiquement transformé, ou graphène réduit (**Eda et al.** <sup>[84]</sup>).

Le GO a deux caractéristiques importantes:

- (i) Il peut être produit en utilisant du graphite peu coûteux comme matériau de base et en utilisant des méthodes chimiques rentables avec un rendement élevé ;
- (ii) Il est hautement hydrophile et peut former des colloïdes aqueux stables afin de faciliter l'assemblage de structures macroscopiques selon des processus en solution simples et peu coûteux.

Le feuillet de graphène se compose seulement de trigone d'atomes de carbone  $sp^2$  collés et est parfaitement plat <sup>[19]</sup>, exception faite de ses ondulations microscopiques. Les feuillets de GO lourdement greffés se composent, en partie, d'atomes de carbone  $sp^3$  liés en tétraèdre, qui sont déplacés légèrement au-dessus ou en-dessous du plan du graphène (**Schniepp et al.** <sup>[85]</sup>). En raison de la déformation de la structure et de la présence de groupes fonctionnels liés par des liaisons covalentes, les feuilles de GO sont atomiquement rugueuses <sup>[47]</sup>. Plusieurs chercheurs <sup>[85, 86, 88]</sup> ont étudié la surface du GO et observé des régions hautement défectueuses, probablement en raison de la présence d'oxygène. Par contre, d'autres zones restent presque intactes. Une étude <sup>[53]</sup> montre que le réseau en nid d'abeille de type graphène dans le GO est préservés, bien qu'avec le désordre (c'est-à-dire, les atomes de carbone attachés aux groupes fonctionnels sont légèrement déplacés), mais la taille globale de la cellule dans le GO reste similaire à celle du graphène. Par conséquent, le GO peut être décrit comme une distribution aléatoire de zones oxydées avec des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène combinés avec des régions non oxydées où la plupart des atomes de carbone conservent leur hybridation  $sp^2$  <sup>[85]</sup>. Les Modèles structurels chimiques de feuillets à base de graphène, de GO et de graphène chimiquement modifié ou réduit (rGO) sont illustrés sur la **figure 11**.



**Figure 11** : Modèles structurels chimiques de feuillets à base de graphène (a), de GO (b) et (c) de graphène chimiquement modifié ou réduit (rGO) [35].

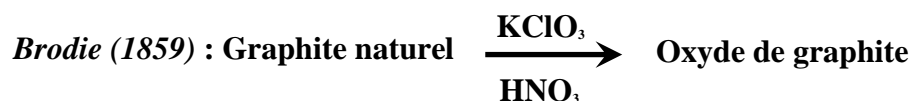
### I.3.1. Obtention de l'oxyde de graphène

Le graphite est un matériau à base de carbone tridimensionnel (3D) sous forme de millions de couches de graphène, par contre, l'oxyde de graphite en diffère un peu. Par oxydation du graphite avec des oxydants forts, des fonctionnalités oxygénées sont introduites dans la structure du graphite, qui non seulement étendent la séparation des couches, mais aussi rendent le matériau hydrophile (ce qui signifie qu'il peut être dispersé dans l'eau).

Cette propriété permet d'exfolier l'oxyde de graphite dans l'eau par sonication, produisant finalement du graphène monocouche ou du graphène avec quelques couches, connu sous le nom de 'GO' [59].

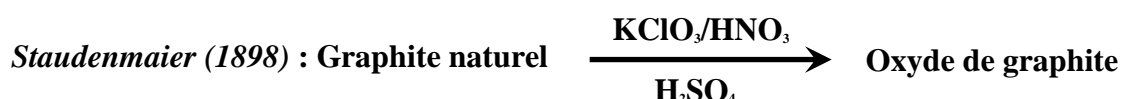
La synthèse de l'oxyde de graphite remonte à 1859 quand **Benjamin Brodie**, un chimiste anglais, a effectué des recherches sur l'oxydation du graphite dans le but d'en élucider la structure [59].

Dès lors, il a utilisé un mélange de chlorate de potassium (KClO<sub>3</sub>) dans l'acide nitrique fumant (HNO<sub>3</sub>) pour effectuer l'oxydation du graphite [59].



**Brodie** a déterminé par analyse élémentaire que le produit était composé de carbone, d'oxygène et d'hydrogène et que dans ces conditions, l'oxyde de graphite obtenu avait une formule moléculaire évaluée à C<sub>2,19</sub>H<sub>0,80</sub>O<sub>1</sub>. Aussi, **Brodie** a remarqué que le produit était soluble dans l'eau pure ou basique, tandis qu'il avait tendance à flocculer en milieu acide. Pour cette raison, Brodie a donné le terme "acide graphique" pour faire référence à son matériau.

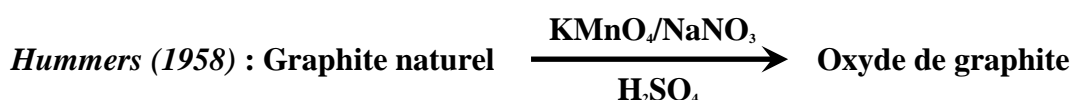
Près de 40 ans après la découverte de **Brodie**, **L. Staudenmaier** [19], un chimiste allemand, a amélioré cette procédure en modifiant la façon d'ajouter les réactifs pour rendre le processus moins dangereux. Contrairement à la procédure de **Brodie**, **Staudenmaier** a ajouté le chlorate de potassium par petites doses tout au long de la réaction pour éviter les dangers reliés à l'exothermie de la réaction. Aussi, il a additionné l'acide sulfurique pour garder le milieu très acide. Cette simple modification lui a permis d'obtenir de l'oxyde de graphite ayant des propriétés très similaires à celles obtenues par la méthode de **Brodie** [30].



Les méthodes de **Brodie** et de **Staudenmaier** utilisent toutes deux le chlorate de potassium KClO<sub>3</sub> et l'acide nitrique fumant HNO<sub>3</sub> comme réactifs. L'acide nitrique est un agent oxydant commun et est connu pour réagir fortement avec les molécules aromatiques, incluant les nanotubes de carbone. L'oxydation par HNO<sub>3</sub> résulte en la libération gazeuse de NO<sub>2</sub> et/ou de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (vapeurs jaunâtres). Le chlorate de potassium est aussi un agent oxydant puissant utilisé typiquement comme source in situ d'oxygène moléculaire qui réagit comme espèce active.

Ces réactifs étaient connus parmi les agents oxydants les plus forts de l'époque, et ces conditions sont toujours utilisées pour synthétiser le GO à l'échelle préparatoire [30].

La percée la plus marquée dans la chimie de l'oxydation du graphite a été réalisée en 1958, presque cent ans après la découverte initiale de **Brodie**, par les chimistes **Hummers** et **Offeman** [86]. Ces derniers ont développé un processus alternatif de l'oxydation du graphite nature en utilisant un excès de permanganate de potassium et d'acide sulfurique en présence d'une petite quantité de nitrate de sodium pour générer l'acide nitrique de façon in situ. De cette façon, les dégagements gazeux et toxiques du dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) et du dimère du monoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) formés en réaction secondaire étaient évités. Les méthodes d'oxydation de **Brodie**, de **Staudenmaier** et de **Hummers** pour préparer l'oxyde de graphite demeurent aujourd'hui les procédures les plus sécuritaires et par conséquent, les plus utilisées pour effectuer l'oxydation du graphite [30].



Depuis, les travaux de ces pionniers, les méthodes d'oxydation du graphite ont été très peu modifiées jusqu'aux travaux récents de **Zhang et al.** [25] qui a éliminé complètement le nitrate de sodium ou de potassium de la procédure. Pour effectuer la transformation, il a plutôt utilisé l'acide phosphorique, plus sécuritaire, qui, en présence d'un agent oxydant fort comme le permanganate de potassium dans un mélange d'acide sulfurique, permet de favoriser davantage l'exfoliation chimique oxydante du graphite. Cette méthode permet aussi de contrôler le niveau d'oxydation du GO en faisant varier l'excès de KMnO<sub>4</sub> et la durée de la réaction [25].





L'hydrazine est généralement utilisée pour la réduction du GO. Cependant, l'hydrazine est hautement toxique et peut potentiellement fonctionnaliser le GO avec des hétéroatomes d'azote ; à cause de ces questions, des alternatives à l'hydrazine, y compris le  $\text{NaBH}_4$ , l'acide ascorbique et le HI, entre autres, ont été utilisés pour la réduction du GO. Le GO peut être réduit en un film mince ou dans une solution aqueuse. Le GO est effectivement un sous-produit de cette oxydation, car lorsque les agents oxydants réagissent avec le graphite, l'espacement interplanaire entre les couches du graphite est agrandi. Le composé complètement oxydé peut ensuite être dispersé dans une solution basique telle que l'eau, et le GO est ensuite produit. L'oxyde de graphite et le GO sont des produits similaires chimiquement mais, structurellement, ils sont très différents. La principale différence entre l'oxyde de graphite et le GO est l'espacement interplanaire entre les couches atomiques individuelles des composés, qui est causée par l'intercalation de l'eau. Cet espacement accru, causé par le processus d'oxydation, perturbe également le réseau de liaison  $\text{sp}^2$ , ce qui signifie que l'oxyde de graphite et le GO sont souvent décrits comme des isolants électriques. Le GO est un mauvais conducteur mais son traitement avec la lumière, la chaleur ou la réduction chimique peut restaurer la plupart des propriétés du graphène vierge <sup>[30]</sup>.

Pour transformer l'oxyde de graphite en GO, quelques méthodes sont possibles. Les techniques les plus courantes consistent à utiliser la sonication, l'agitation ou une combinaison des deux. La sonication peut être un moyen très efficace pour exfolier l'oxyde de graphite, et il est extrêmement efficace pour l'exfoliation du graphène; cependant, il peut aussi endommager gravement les feuillets de graphène, les réduisant en taille de leur surface de microns à nanomètres, et également produit une grande variété de tailles de plaquettes de graphène. La principale différence entre l'oxyde de graphite et le GO est le nombre de couches <sup>[30]</sup>.

### **I.3.2. Propriétés de l'oxyde de graphène**

L'un des avantages du GO est sa facilité de dispersion dans l'eau et d'autres solvants organiques, ainsi que dans différentes matrices, en raison de la présence de fonctionnalités oxygénées. Cela reste un facteur très important lors du mélange du matériau avec des matrices en céramique ou en polymère afin d'essayer d'améliorer leurs propriétés électriques et/ou mécaniques.

La fonctionnalisation du GO peut fondamentalement changer ses propriétés. Les graphènes chimiquement modifiés résultants pourrait alors devenir beaucoup plus adaptable pour de nombreuses applications. Le GO peut être fonctionnalisé de plusieurs façons, en fonction de l'application souhaitée. Pour l'optoélectronique, les bio dispositifs, ou en tant que moyen d'administration de médicaments, il est possible de substituer les amines par une fonctionnalisation covalente organique pour augmenter la dispersibilité des graphènes chimiquement modifiés dans les solvants organiques. Il a aussi été prouvé que les amines primaires fonctionnalisées par la porphyrine et des amines secondaires à fonction fullerène pourraient être greffées aux plaquettes de GO, augmentant ainsi les performances optiques non linéaires. Pour que le GO puisse être utilisable comme intermédiaire dans la création de graphène monocouche ou à très peu de couches, il est important de développer des processus d'oxydation et de réduction qui sont capables de séparer les couches carbonées individuelles et puissent les isoler sans modifier leur structure. Jusqu'à présent, bien que la réduction chimique du GO est actuellement considérée comme la méthode la plus appropriée de production de masse de graphène, il a été difficile pour les scientifiques d'accomplir la tâche de produire des feuilles de graphène de la même qualité que ceux obtenus par exfoliation mécanique mais à une échelle beaucoup plus grande. Une fois ce problème résolu, nous pouvons nous attendre à voir le graphène devenir beaucoup plus largement utilisé dans les applications commerciales et industrielles <sup>[57]</sup>.

### I.3.2.1. Dégradation thermique de l'oxyde de graphène

Dans les années 1850, **Brodie** décrit la décomposition vigoureuse du GO pendant le chauffage. Afin de mieux contrôler le processus, il a effectué les réactions de décomposition dans le naphta purifié. Dans la plage de température de 100-200°C, des quantités considérables d'eau et de CO<sub>2</sub> sont libérées. Le résidu noir obtenu après chauffage de GO dans ce fluide pendant quelques heures à 240°C contient de l'oxygène, et **Brodie** a déterminé sa composition en tant que C<sub>22</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. En chauffant cet échantillon dans un courant d'azote, plus de CO<sub>2</sub> et de CO ont été libérés, mais même après l'avoir chauffé à feu rouge un peu d'oxygène et d'hydrogène sont restés dans l'échantillon [50].

**Kohlschütter** et **Haenni** [87] ainsi que d'autres chercheurs [85] ont confirmé les observations de **Brodie** et ont déclaré que la forme des produits de décomposition noirs est étroitement liée à la forme de l'acide graphitique et aux matériaux de graphite de départ. Les résidus de décomposition deviennent plus volumineux avec la répétition des cycle d'oxydation et de nettoyage.

Ils ont également constaté que plus les matériaux sont chauffés lentement plus la température de déflagration est basse. La décomposition sous pression a entraîné la formation d'un composé résiduel de type graphitique avec une densité plus élevée. Lorsque les échantillons sont chauffés en présence d'acide sulfurique concentré, ils se décomposent à nouveau en matériau semblable au graphite, sans déflagration. **Hofmann** [88] en 1928 trouva par analyse DRX (c'est la première application de la DRX dans les recherches sur le GO) que les produits de décomposition obtenus sous pression ou dans l'acide sulfurique sont plus cristallins que les produits de décomposition obtenus à pression normale.

**Hofmann et al.** <sup>[89]</sup> ont souligné plus tard qu'aucun oxygène ne peut être détecté dans les produits de la décomposition gazeuse et a conclu que l'oxygène libéré avait réagi avec du carbone aux bords du cristal, formant du CO<sub>2</sub> et du CO. Plus tard, **De Boer et al.** <sup>[90]</sup> ont rapporté avoir découvert une quantité importante d'oxygène issue de la décomposition des peroxydes présents dans le GO. Ce résultat contradictoire n'a pas été confirmé par **Boehm** et ses collègues.

**Boehm** et **Scholz** <sup>[91]</sup> ont montré en plus que le point de déflagration du GO diminue dans l'ordre GO<sub>Brodie</sub> > GO<sub>Staudenmaier</sub> > GO<sub>Hummers-Offeman</sub>. La basse température de décomposition des échantillons Hummers-Offeman pourraient être causés par la catalyse à partir d'ions manganèse résiduels. Cette conclusion est basée sur le fait qu'un échantillon GO trempé dans une solution aqueuse de FeCl<sub>3</sub> explose sous le feu. En général, toute impureté entraîne une diminution du point de déflagration <sup>[50]</sup>.

### **I.3.2.2. Propriétés mécaniques de l'oxyde de graphène**

Explorer les propriétés mécaniques du GO est d'une grande importance car ils sont étroitement liés à la fiabilité et à la durée de vie des nano dispositifs à base de GO. En raison des divers types et à la couverture différente des groupes fonctionnels, les propriétés mécaniques du GO sont ajustables. En 2007, **Stankovich et al.** <sup>[29]</sup> ont mesuré les propriétés mécaniques des feuilles de GO, qui sont des films d'épaisseur micrométrique obtenus par évaporation lente de solution de GO ou par méthode de filtration. Après analyse de 31 échantillons, le module moyen des feuilles de GO était de 32 GPa, le plus élevé étant de  $42 \pm 2$  GPa, et la résistance intrinsèque variait de 15 à 133 MPa. Les deux sont plus élevés que ceux rapportés pour la feuille de graphite souple et le buckypaper. Généralement, les valeurs du module d'Young et de la force intrinsèque des feuilles de GO exhibent une large distribution allant de 6 à 42 GPa et de 76 à 293 MPa, respectivement.

De plus, les propriétés mécaniques des feuilles de GO peuvent être réglées par dopage ou par mélangeage. En dopant une petite quantité (moins de 1% en poids) d'ions  $Mg^{2+}$  et de  $Ca^{2+}$ , **Park et al.** [92] ont démontré une amélioration significative de la rigidité (10-200%) et la résistance à la rupture (~ 50%) de l'oxyde de graphène. Il est à noter qu'en traction, les ions métalliques liés aux bords peuvent résister aux déformations entre les feuilles qui sont sur le même plan. Parallèlement, les petites perturbations mécaniques peuvent amener les ions métalliques liés aux bords à adopter plus d'interactions chimiques favorables avec les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène les feuilles de GO, qui amélioreront également la rigidité et la solidité des feuilles de GO.

En plus des ions de métaux alcalino-terreux, ils ont suggéré que la rigidité et la résistance mécanique des feuilles de GO peuvent également être augmentées par le greffage de poly-allylamine (PAA). De plus, l'introduction de glutaraldéhyde ou de molécules d'eau dans les régions interfoliaires ajustera efficacement l'adhésion intercouche les ions de GO. Le module en traction et la résistance aux chocs montrent tous les deux des améliorations pour le GO traité au glutaraldéhyde, par contre les propriétés mécaniques du GO traité à l'eau baissent d'une manière significative [93].

### **I.3.2.3. Propriétés électroniques de l'oxyde de graphène**

Les échantillons de GO fabriqués expérimentalement sont généralement isolants. Le GO a une résistance de feuille de  $\sim 10^{10} \Omega \text{ sq}^{-1}$  ou plus en raison de la grande population de carbones hybridés  $sp^3$  liés aux groupes contenant de l'oxygène. Cependant, la résistance de feuille peut être réduite par réduction du GO. **Gilje et al.** [93] ont rapporté que la résistance du film de GO mesurée est de  $\sim 4 \times 10^{10} \Omega \text{ sq}^{-1}$  et la valeur de rGO de  $\sim 4 \times 10^6 \Omega \text{ sq}^{-1}$ . En utilisant la méthode de filtration sous vide, **Eda et al.** [84] ont pu fabriquer des films minces uniformes avec un nombre contrôlable de couches de GO sur de grandes surfaces.

Pour les films minces de GO traités à l'hydrazine, la résistance du feuillet est presque indépendante du volume de filtration, sauf à très hautes valeurs (> 300 ml). Cependant, après recuit à 200°C sous azote (ou vide), celle-ci diminue considérablement (de  $\sim 10^{11}$  à  $\sim 10^5 \Omega \text{ sq}^{-1}$ ) avec le volume de filtration réduit. **Becerril et al.** <sup>[94]</sup> ont caractérisé la résistance du feuillet et la transparence optique des films minces de GO obtenus selon différents traitements de réduction. Comparé au GO non réduit, le produit chimique et les traitements de réduction thermique vont diminuer la résistance du feuillet, où une procédure de graphitisation thermique était la plus efficace, produisant des films avec des résistances de feuillets aussi faibles que  $10^2$ - $10^3 \Omega \text{ sq}^{-1}$  avec une transmittance de 80% pour 550 nm de lumière. De plus, la résistance des feuillets de rGO est étroitement liée à la température de recuit.

La conductivité électrique est un paramètre important pour caractériser les propriétés électroniques des feuillets de GO. Comme l'ont montré **Becerril et al.** <sup>[94]</sup>, la conductivité du film de GO augmente pendant la réduction. **Mattevi et al.** <sup>[95]</sup> ont étudié le rôle de l'oxygène résiduel et de la fraction de liaison  $\text{sp}^2$  sur la conductivité du GO. Au fur et à mesure que le GO est réduit, la concentration en oxygène diminue en raison de l'élimination des groupements fonctionnels, mais la fraction de carbone  $\text{sp}^2$  augmente, ce qui conduit en outre à une conductivité améliorée. De plus, la conductivité électrique dépend aussi du temps et de la température de réduction. Comme le temps de réduction et la température augmentent, la conductivité du GO augmente et atteint finalement une valeur maximale.

#### **I.3.2.4. Propriétés optiques de l'oxyde de graphène**

Généralement, la monocouche de GO est transparente avec une transmittance optique élevée dans la région du spectre visible due à sa nature atomiquement mince. Les films de GO fabriqués à partir de 0,5 mg/ml de suspensions ont une valeur de transmission optique de 96% à une longueur d'onde de 550 nm.

De plus, la transmittance optique des films de GO peut être réglée en continu en variant l'épaisseur du film ou l'étendue de la réduction. Il a été rapporté que les films minces de GO (avec une épaisseur inférieure à 30 nm) sont semi-transparents, tandis que le GO atomiquement mince peut être très transparent. **Becerril et al.** <sup>[94]</sup> ont étudié l'effet de l'épaisseur sur la transmittance. Lorsque l'épaisseur des films de GO diminue de 41 à 6 nm, la transmittance optique augmente nettement de ~ 20 à ~ 90%.

En outre, la réduction du GO diminuera la transmittance optique. Le GO non réduit de 9 nm d'épaisseur a une transmittance de ~ 98%, mais le rGO d'une épaisseur de 6 nm a une valeur inférieure à ~ 90%. Parallèlement, comme la résistance du feuillet de rGO augmente, sa transmittance à  $\lambda = 550$  nm augmente d'une manière significative au début (avec la résistance du feuillet inférieure à  $10^7 \Omega \text{ sq}^{-1}$ ) et puis atteindre progressivement une valeur maximale lorsque la résistance du feuillet augmente <sup>[70]</sup>.

### **I.3.3. Applications de l'oxyde de graphène**

#### **I.3.3.1. Transistors à effet de champ**

Le graphène a été suggéré comme un candidat idéal pour la fabrication de canaux dans la prochaine génération de transistors à effet de champ (FET), en raison de leur structure de bande particulière et de leurs propriétés électroniques, comme le fait que les porteurs (électrons et cavités) peuvent être ajustés par un champ électrique de grille <sup>[88]</sup>, et se comportent comme des particules pouvant effectuer des trajets libres jusqu'à 300 nm même à température ambiante.

De plus, en raison de ses deux caractéristiques dimensionnelles, les dispositifs à l'échelle nanométrique peuvent être configurés pour créer des transistors à électron unique ou à faible nombre d'électrons, ce qui rend le graphène adapté également pour les transistors à très haute fréquence.

En particulier, l'oxyde de graphène réduit (rGO) peut être utilisé pour ces dispositifs, en raison de la simplicité de dépôt et de traitement, à partir de techniques en solutions en utilisant des dispersions de GO et des traitements réducteurs subséquents [84].

En principe, en raison de la nature intrinsèque du graphène vierge, qui est essentiellement un conducteur électrique, les dispositifs FET fabriqués à partir de graphène vierge présentent généralement un faible rapport de courant marche/arrêt. L'introduction d'une ouverture de bande d'énergie dans le graphène peut être conçue par plusieurs routes afin d'obtenir un comportement semi-conducteur du matériau, ce qui le rend plus adapté à la fabrication de dispositifs électroniques tels que les transistors [84].

### **I.3.3.2. Capteurs**

Le graphène et les matériaux à base de GO ont exhibés une importance exceptionnelle dans la science actuelle des capteurs. Sur la base des données de SCOPUS, en 2016, plus de 1500 articles de recherche ont été publiés dans des revues internationales dans ce domaine en moins de 10 ans, positionnant le GO pas si loin du graphène lui-même [61].

L'une des raisons de cette explosion réside dans le fait que de nombreux capteurs sont en fait basés sur le rGO, qui pour certains aspects pourrait être considéré comme un analogue du graphène, et donc utilisé dans les capteurs pour sa conductivité électrique exceptionnelle et sa résistance mécanique supérieure. Néanmoins, le GO non réduit représente une importante alternative pour certaines applications en raison de son nombre élevé de groupes réactifs pouvant interagir facilement avec l'environnement. De plus, la capacité de traitement de la solution de GO répond aux exigences de la plupart des technologies à couches minces [61].

Ces types d'appareils trouvent leur application principalement dans trois domaines: gaz, humidité et détection biologique.



### **a) Capteurs de gaz**

Le graphène est connu pour être sensible à la fois aux gaz accepteurs d'électrons (NO<sub>2</sub>, humidité, etc.) et donneurs d'électrons (CO, alcools, ammoniac, etc.). Depuis que les GO et rGO préparés en solution représentent une alternative relativement bon marché au graphène épitaxiale et CVD, ils sont largement utilisés comme matériaux à détection de gaz. Contrairement au graphène, le rGO possède des défauts d'oxygène qui, en interagissant avec les gaz, pourraient améliorer sa sensibilité envers de telles molécules.

Dès les premiers stades de la détection basée sur le graphène, beaucoup d'attention a été portée sur le niveau de réduction afin d'optimiser l'efficacité des dispositifs. Par exemple, le GO traité thermiquement peut présenter des caractéristiques semi-conductrices de type *p*, et donc l'interaction avec un oxydant fort tel que le NO<sub>2</sub> conduit à l'enrichissement de la concentration de cavités et donc à une augmentation de la conductance électrique [61].

Dans ce contexte, Ces appareils ont été fabriqués par réduction laser directe: en réglant l'exposition laser, les électrodes et le matériel de détection peuvent être confectionnés, contrôlant ainsi le niveau de réduction. Le comportement des semi-conducteurs peut être encore amélioré par le traitement à l'ozone sur du graphène cultivé par CVD pour ajuster l'oxydation de surface [61].

### **b) Capteurs d'humidité**

Parmi les différents types de gaz pour lesquels le GO peut être utilisé comme capteur, l'humidité est certainement l'un des plus importants. Cette propriété est intrinsèquement liée à la chimie du GO : puisque le GO, différemment du graphène, est un matériau hydrophile, son interaction avec les molécules d'eau pourrait modifier ses propriétés de conduction et ainsi être un moyen pour fabriquer des capteurs d'humidité.

Il a été démontré que le rapport entre les fractions d'humidité réduites et oxydées est une question clé pour la réalisation de capteurs d'humidité. Une réduction sélective a été récemment effectuée via la réduction induite par laser. En utilisant cette technique, il est possible de fabriquer un capteur complet à partir d'un seul dépôt de GO: le GO non réduit est utilisé comme partie sensible et le rGO comme électrode. Par cette technique il est possible de produire un gradient de profil de réduction dans la couche induisant un comportement réactif à l'humidité liée à la différence d'hydrophobicité/hydrophilie le long de l'épaisseur du matériau [61].

### **c) Capteurs biologiques**

Le GO est un matériau particulièrement intéressant pour le développement de biocapteurs car d'une part, il exhibe des propriétés électriques ajustables (isolant, semi-conducteur ou semi-métallique) selon le degré de réduction, et d'autre part, de nombreuses fractions chimiquement actives à la surface peuvent être exploitées pour l'ancrage de molécules réactives appropriées. De plus, il présente des propriétés optiques particulières en termes de photoluminescence, ce qui le rend très prometteur comme biocapteur [61].

Une technique très répandue pour le développement des biocapteurs est basée sur le phénomène de Transfert d'Énergie de Résonance de Forster 'FRET' (ou fluorescence), qui se produit lorsque la photo-excitation est transférée d'un fluorophore donneur à une molécule accepteuse. Le FRET est aujourd'hui appliqué à différents domaines tels que la surveillance in vivo dans la recherche cellulaire, l'élucidation structurale des molécules biologiques et de leurs interactions, l'analyse des acides nucléiques, la transduction du signal et la collecte de la lumière. L'efficacité de ce processus est six fois inversement proportionnelle à la distance des molécules donneur/accepteur et dépend aussi du chevauchement spectral d'excitation/émission et de l'orientation des colorants [59].

## **CHAPITRE II**

### *Fonctionnalisation de l'oxyde de graphène*

## Introduction

Le graphène est une nanostructure de carbone qui a, en général, une haute stabilité chimique. Il possède un caractère aromatique étendu du réseau graphitique. En pratique, cette stabilité est généralement associée à l'influence de substances chimiques : gaz, acides ou bases dans des conditions spécifiques déterminées par des processus chimiques tels que les réactions catalytiques. D'autre part, plusieurs réactions organiques ont été appliquées sur le graphène et ont conduit à un grand nombre de dérivés. En général, les réactions avec le graphène sont divisées en deux catégories principales. La première comprend les réactions des groupes carboxyle, hydroxyle et époxy étalés sur une couche d'oxyde de graphène (GO) en raison de leur procédure de préparation. La deuxième comprend le greffage covalent de groupes fonctionnels organiques directement sur les atomes de carbone  $sp^2$  du graphène vierge ou du GO [6].

L'une des premières fonctionnalisations organiques sur les nanostructures de carbone a été le greffage covalent d'une amine aliphatique à travers une liaison amide. Cette dernière est formée entre les groupes amines et le chlorure d'acyle qui sont créés sur une surface de nanotubes de carbone par un puissant processus d'oxydation. Un grand nombre de fonctionnalisations organiques suivra plus tard. Ces fonctionnalisations se basent sur la chimie organique riche principalement de carboxyle ainsi que de groupes hydroxyle et époxy qui existent normalement sur le carbone oxydé des nanotubes. Inspiré par la fonctionnalisation réussie des nanotubes de carbone, amidation, estérification et autres réactions organiques impliquant des espèces d'oxygène tels que les groupes carboxyle, hydroxyle et époxy ont été appliqués avec succès sur la surface du graphène [8].

## II.1. Réactivité chimique

La réactivité chimique des atomes de carbone  $sp^2$  du graphène provient de diverses sources qui sont décrites ci-dessous.

On sait qu'un certain nombre d'atomes de carbone des sites de défauts et sur les bords ont une hybridation  $sp^3$ . L'existence de ces atomes de carbone  $sp^3$  diminue le caractère aromatique dans les zones autour des défauts et près des bords. Ils augmentent par conséquent la réactivité des atomes de carbone  $sp^2$  voisins ou des doubles liaisons carbone-carbone (C=C). De plus, l'addition covalente directe aux atomes de carbone graphitiques modifie leur hybridation de  $sp^2$  à  $sp^3$ . Ainsi, au fur et à mesure que la réaction se déroule, le nombre d'atomes de carbone  $sp^3$  de la couche de graphène augmente. En conséquence, au cours de la réaction, le caractère aromatique du graphène est diminué en continu et la réactivité chimique augmente. De plus, bien que théoriquement le graphène ait une structure plane, la combinaison de la grande surface 2D avec l'épaisseur minimale crée un certain nombre de plis et de rides analogues à des domaines anormaux, planaires et incurvés. Ce qui induit une contrainte locale et donc une réactivité chimique aux liaisons C=C analogues à la réactivité induite des nanotubes de carbone en raison de la courbure de la forme cylindrique <sup>[44]</sup>.

## II.2. Oxydation du graphite : Oxyde de graphène

Il a été établi que le traitement oxydatif sévère du graphite conduit à son exfoliation et la formation de monocouches d'oxyde de graphène (GO) qui sont hautement dispersible dans l'eau. Les groupes oxygénés qui restent sur la surface du graphène après le processus d'oxydation sont des groupes carboxyle à proximité des bords et hydroxyle et époxy à la surface. Ces groupes sont les centres réactifs du GO pour le développement d'un certain nombre de dérivations organiques. Le GO peut être partiellement réduit donnant du graphène chimiquement converti (ccG) ou des nanofeuillets d'oxyde de graphène réduit (rGO).

Cependant, en comparant la réactivité du GO et du rGO, les fonctionnalisations organiques des nanofeuillets graphitiques qui impliquent les groupes oxygénés fonctionnent mieux avant la réduction car le nombre de sites réactifs oxygénés disponibles sont beaucoup plus élevés et, par conséquent, le rendement de la réaction est plus élevé.

Après la fonctionnalisation organique, le caractère graphitique du graphène modifié peut-être en partie restauré par un processus réducteur qui supprime l'excès de groupes oxygénés, en fonction de l'objectif de la fonctionnalisation. Par exemple, si l'objectif est la conductivité électrique ou les propriétés mécaniques du produit final, la restauration du caractère graphitique est souhaitée. Toutefois, il est préférable de conserver les groupes oxygénés si le caractère hydrophile du graphène est recherché [84].

Les GO fonctionnalisés sont caractérisés par Microscope Electronique à Transmission (**MET**), Microscope à Force Atomique (**MFA**), UV-visible, spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (**IRTF**), Spectroscopie de Photoélectrons X (**XPS**), et par Analyse ThermoGravimétrique (**ATG**). Les techniques microscopiques sont généralement utilisées pour vérifier la présence de monocouches ou de quelques couches de graphènes dans le produit. Les groupes fonctionnels organiques ne sont pas visibles sous microscopie. Le spectre UV-vis d'un GO fonctionnalisé est différent de celui du GO car il exhibe des bandes d'absorption des groupes fonctionnels qui se superposent à la bande d'absorption du GO. Ceci peut être considéré comme une indication de la fonctionnalisation. Dans les cas où le chromophore est un groupe ajouté sur le GO, l'UV-vis et la PhotoLuminescence (PL) sont des outils nécessaires à la caractérisation des produits composites. Par exemple, l'émission de fluorescence d'un groupe actif est généralement éteinte par l'interaction de ce groupe avec la surface graphitique. Le degré de cette extinction indique le caractère et la qualité de cette interaction [96].

La spectroscopie IRTF est un outil puissant pour la caractérisation du produit puisque les groupes impliqués (carboxyle, époxy, hydroxy) et les liaisons covalentes formées (amide, ester, éther, liaison sililoxy, etc.) exhibent des bandes d'absorption caractéristiques dans les spectres infrarouges. De même l'XPS est souvent utilisé pour évaluer les liaisons covalentes qui se forment pendant la fonctionnalisation.

Enfin, les spectres Raman du graphène fonctionnalisé sont moins importants lorsque la fonctionnalisation n'inclut pas la transformation  $sp^2/sp^3$  de l'hybridation des atomes de carbone du graphène comme dans les réactions impliquant des groupes oxygénés.

Cependant, très souvent, la spectroscopie Raman est utilisée pour indiquer le degré de réduction partielle du GO, qui suit généralement la fonctionnalisation à travers le rapport des intensités des bandes D/G [97].

### **II.3. Nanocomposites Polymère / Graphène**

L'un des problèmes les plus étudiés concernant le rôle des nanostructures de carbone dans les applications est la formation de nanocomposites à base de polymères, principalement des nanotubes de carbone et du graphène ou des nanoparticules graphitiques. Les avantages de ces nanostructures de carbone dans les matériaux composites sont liés à leurs propriétés mécaniques remarquables ainsi que leur propriétés optique et électrique. La dispersion du graphène dans une matrice de polymère pourrait augmenter la résistance mécanique et la conductivité électrique du composite. Habituellement, les films minces de composites polymère/graphène sont transparents. Ce qui signifie qu'ils peuvent être utilisés comme électrodes (film conducteur transparent) dans les applications optoélectroniques.

Le composite polymère/graphène peut être formé par un simple mélange d'une matrice polymère avec du graphène vierge ou fonctionnalisé ou du GO en fonction de la capacité à disperser les deux composants dans des solvants communs.

Une technique bien étudiée pour la formation de nanocomposites polymères est le greffage covalent de chaînes polymères sur la surface du graphène ou du GO. Cette fixation covalente assure généralement plus de dispersion homogène des nanofeuillets de graphène dans la matrice polymère et de meilleurs résultats en ce qui concerne les interactions mécaniques ou électroniques entre les deux composants.

Généralement, il existe deux types principaux de procédures de greffage covalent. Le premier est connu sous l'appellation '*greffé à partir de*' et comprend les réactions où les chaînes polymériques commencent et sont développées à partir de la surface du graphène. Ce qui signifie que les polymérisations sont réalisées en présence de nanofeuillets de graphène. Le second est connu sous l'appellation '*greffé sur*' et comprend les réactions où le polymère est pré-synthétisé et est lié par covalence sur la surface du graphène par le biais des groupes fonctionnels qui sont situés au niveau des chaînes latérales ou aux extrémités des chaînes de polymère [97].

#### **II.4. Le rôle des acides carboxyliques du GO**

La surface du GO est ornée d'un grand nombre de groupes d'acide carboxylique généralement situés près des bords des nanofeuillets graphitiques. Les acides carboxyliques peuvent réagir:

- (i) Avec des amines ou des molécules organiques et des polymères qui portent des groupes amines à travers la formation de liaisons amides ;
- (ii) Avec des alcools, des phénols et des époxydes formant des esters ;
- (iii) Plusieurs autres composés réactifs organiques résultant de la fonctionnalisation organique du GO [61].

#### **II.5. Fonctionnalisation organique à travers la formation de liaison amide**

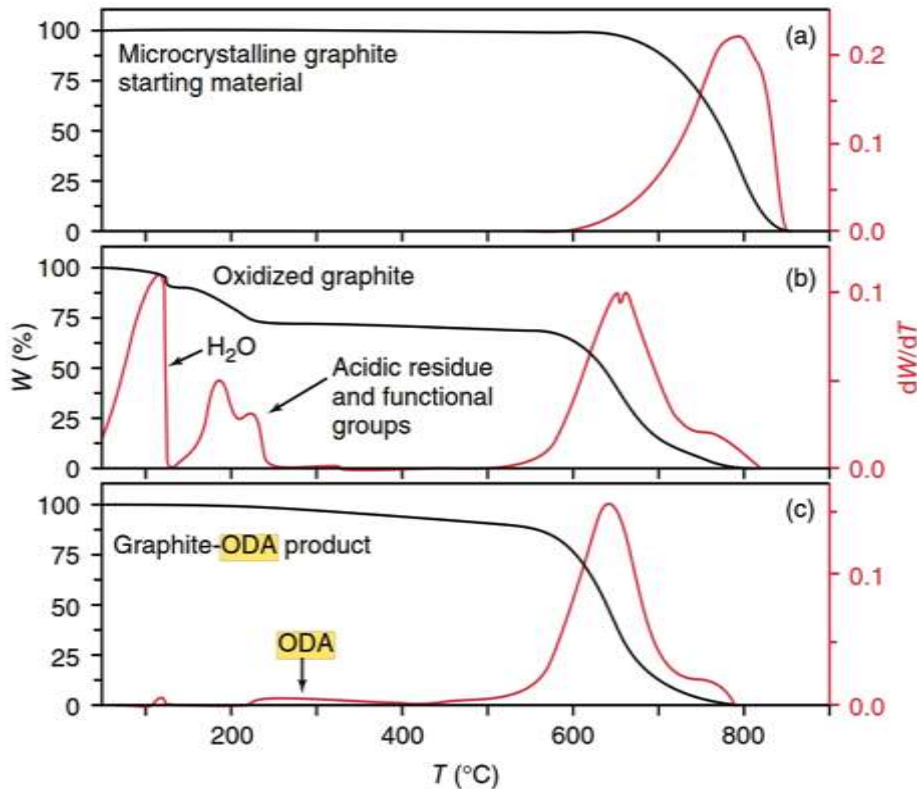
##### **a) Dérivés lipophiles**

Un des premiers exemples de cette réaction a été présenté par Haddon et al. et comprend la fixation de l'OctaDécylAmine (ODA) sur le GO à travers la formation de



liaisons amides avec ses groupes carboxyliques. Le GO a été utilisé tel quel à partir de l'oxydation du graphite sans réduction supplémentaire et donc un grand nombre des espèces d'oxygène étaient disponibles pour la fonctionnalisation covalente. La première étape de la fonctionnalisation comprenait la transformation des groupes d'acide carboxylique du GO en chlorures d'acyle par le chlorure de thionyle et la seconde étape est la réaction directe entre l'alkylamine et le chlorure d'acyle du GO et la formation d'une liaison amide.

Le GO fonctionnalisé par l'octadécyl (GO-ODA) était dispersible dans le tétrachloréthane (CCl<sub>4</sub>), le 1,2 dichlorométhane et TetraHydroFurane (THF) (0,5 mg/ml). Le diagramme ATG du graphite a montré que ce dernier est stable sous chauffage et est brûlé seulement à plus de 700°C dans l'air. En revanche, le GO et le GO-ODA sont totalement brûlés en dessous de 600°C (**Figure 12**). Une perte de masse faible entre 200 et 400°C est attribuée à l'élimination des groupes d'ODA [97].



**Figure 12** : Courbes ATG du graphite (a) GO (b) GO-ODA et (c) sous air [97].

Le rGO-ODA préparé de manière similaire a été dispersé de façon homogène dans des polymères lipophiles tels que le polypropylène isotactique en se mélangeant dans un solvant apolaire commun tel que le xylène. Le GO brut dans cette réaction est partiellement réduit par l'hydrazine et l'amidation a été effectuée par le rGO, l'ODA et le N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) dans le diméthylformamide (DMF). Le composite a montré une stabilité thermique améliorée et une forte adhérence des nanofeuillets de graphène avec la matrice polymère. Le dérivé GO-ODA a également montré une dispersibilité stable dans l'hexadécane et une lubrification améliorée. Un comportement lipophile a également été observé dans le graphène fonctionnalisé par le 4,4'-diamino-diphényléther [96].

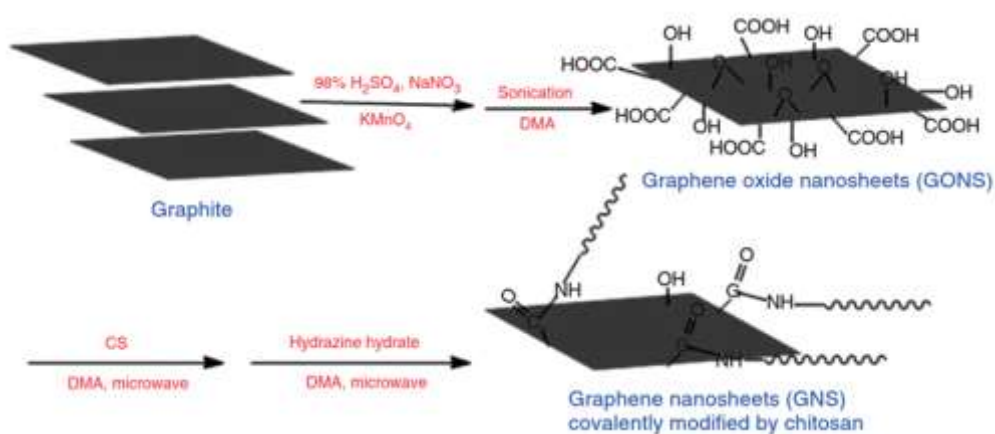
#### **b) Dérivés hydrophiles - Dérivés biocompatibles**

Le GO a été fonctionnalisé par des liaisons amides avec plusieurs polymères biocompatibles tels que le polyéthylène glycol, le dextrane et le chitosane, pour être utilisé en bio-applications. Le polyéthylène glycol (PEG) biocompatible est greffé sur les groupes carboxyliques du graphène par des liaisons amides en utilisant un PEG à terminaison de chaînes amines. En raison du caractère hautement hydrophile du PEG, le GO-PEG est hautement dispersible dans l'eau ainsi que dans d'autres solutions telles que le sérum et peut être utilisé comme transporteur pour médicaments hydrophobes dans les systèmes biologiques.

Le GO a aussi été fonctionnalisé par un polymère dextrane (Dex) qui est également biocompatible. Puisqu'il ne peut pas réagir directement avec les groupes carboxyles, il est principalement modifié par des groupes à terminaison amine à plusieurs endroits de la chaîne polymère. Le composite GO-Dex, ainsi préparé, exhibe une stabilité accrue aux solutions physiologiques et une toxicité cellulaire remarquablement réduite [97].

En outre, des expériences in vivo sur des souris ont montré que le GO-Dex administré en intraveineuse dans un corps animal est presque totalement enlevé après une semaine sans causer de toxicité perceptible à court terme chez les animaux traités.

Le chitosane peut former directement des liaisons amides avec des groupes carboxyle puisque son monomère contient six cycles membranaires substitués entre autres par des groupes aminés. La réaction est effectuée sous irradiation micro-ondes et le GO modifié par le polymère peut ensuite être partiellement réduit par l'hydrazine produisant du rGO modifié par le chitosane qui est très soluble dans l'eau [97] (**figure 13**).



**Figure 13** : Fonctionnalisation du GO par le chitosane [61].

## II.6. Estérification du GO

Les alcools ou les molécules organiques et les polymères porteurs de groupes hydroxyles ou phénoliques peuvent réagir avec les acides carboxyliques dans les réactions d'estérification. Ainsi, le GO peut être impliqué dans des réactions d'estérification par son acide carboxylique ou des groupes hydroxyle avec une variété d'espèces organiques telles que la cyclodextrine, des polymères hydroxylés, des polymères conjugués et le fullerène à terminaison carboxyle.

Les cyclodextrines sont des oligomères cycliques fortement hydrophiles du glucose. Leurs structures forment une cavité hydrophobe pouvant héberger des molécules organiques, des biomolécules ou des espèces inorganiques pouvant être utilisées dans les biocapteurs, la délivrance de médicaments, l'électronique, etc. En raison du grand nombre de groupes hydroxyle, l'hydroxypropyle $\beta$ -cyclodextrine (HPCD) peut être greffée par estérification sur le GO formant un matériau composite (HPCD-GO) qui se disperse bien dans l'eau et les solvants organiques polaires [97].

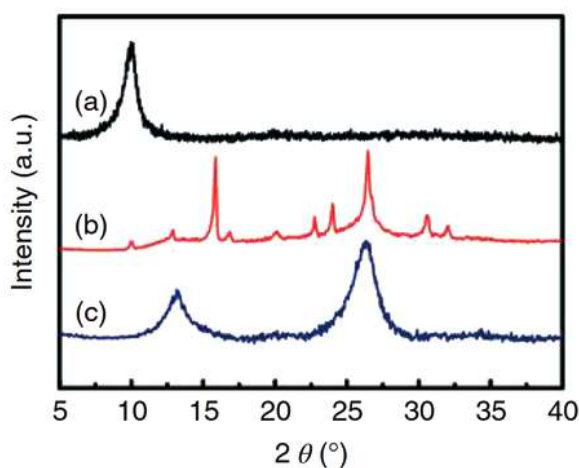
Le produit final HPCD-rGO est obtenu après la réduction partielle du HPCD-GO par le borohydrure de sodium et il a montré une dispersibilité similaire.

La haute hydrophilie du HPCD-rGO est attribuée au caractère hydrophile de la partie externe de la  $\beta$ -cyclodextrine qui est couverte par des groupes hydroxyles. D'autre part, la cavité de la cyclodextrine est moins hydrophile et peut contenir des molécules organiques hydrophobes pouvant s'adapter à la taille de la cavité agissant comme un support pour ces molécules dans un environnement hostile tel que l'eau. Les molécules hôtes sont maintenues dans la cavité par des interactions de Van der Waals ou par des liaisons hydrogène. Le TriPhenyl Phosphate (TPP) est un excellent candidat en tant que molécule hôte car c'est une molécule hydrophobe qui s'adapte très bien aux dimensions de la cavité. De plus, il s'agit d'un donneur d'électrons photo-induit qui offre l'opportunité d'étudier le transfert d'électrons entre le donneur TPP et l'accepteur le GO ou le rGO dans le cadre de ce système hôte-invité [61].

## **II.7. Fonctionnalisation du GO par formation de cycle hétérocyclique**

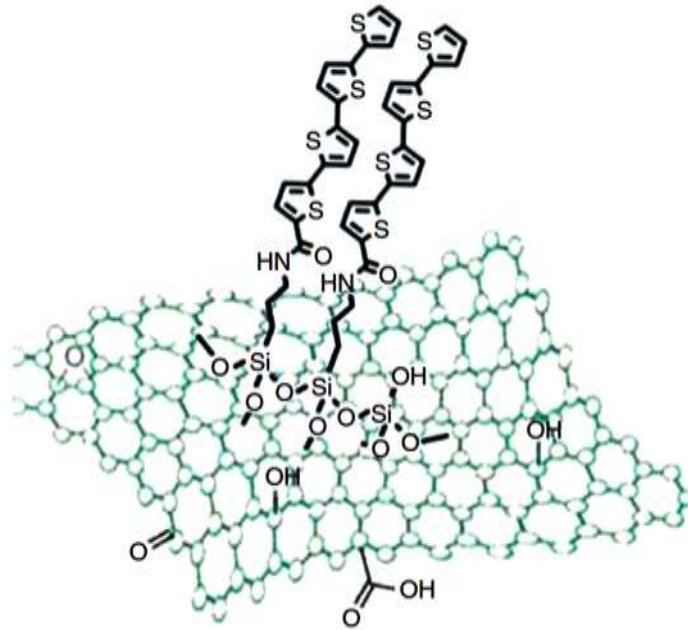
La présence du groupe carboxyle à la surface du GO offre l'opportunité de réaliser diverses réactions organiques telles que la formation de cycle hétérocycliques benzoxazole et benzimidazole par condensation de l'acide carboxylique et un phénol o-amino ou une diamine o-phényle, respectivement, en présence de l'acide polyphosphorique comme catalyseur.

La fonctionnalisation est alors suivie d'une réduction qui supprime les groupes oxygénés n'ayant pas réagi et restaure le caractère aromatique du graphène. Le GO réduit par le benzoxazole (BO-rGO) et le GO réduit par le benzimidazole (BI-rGO) ont été caractérisés entre autres par spectroscopie DRX. Le diagramme DRX du GO vierge présente un pic caractéristique intense à  $9,98^\circ$  correspondant à une distance inter-couche de 0,88 nm qui est attribué aux fonctionnalités oxygénées du GO (**Figure 14**).



**Figure 14** : Diagrammes DRX du (a) GO, (b) BO-rGO et (c) BI-rGO <sup>[97]</sup>

Les spectres DRX des échantillons fonctionnalisés (BO-rGO et BI-rGO) présentent un pic à  $13-16^\circ$  correspondant à un plus grand espacement ' $d$ ' et est attribué à l'intercalation des anneaux hétérocycliques entre les couches graphitiques (**Figure 15**). Un deuxième pic à environ  $26,3^\circ$  indique l'existence de nanofeuillets de GO n'ayant pas réagi mais réduites qui ont été reconstituées. Les deux produits ont montré une capacité spécifique élevée ( $730 \text{ F.g}^{-1}$  pour le BO-rGO et  $781 \text{ F.g}^{-1}$  pour le BI-rGO, respectivement) et une bonne stabilité quand ils sont utilisés comme électrodes dans les super condensateurs.



**Figure 15:** Schéma de fonctionnalisation du GO par l'oligothiophène via la silanisation des groupes hydroxyles [97].

## II.8. Réaction des époxydes avec les acides carboxyliques ou les groupes hydroxyles

Les époxydes peuvent réagir avec le GO soit par des groupes carboxyles formant des esters  $\alpha$ -hydroxyliques ou par des hydroxyles formant des  $\alpha$ -hydroxyléthers. L'addition de l'époxyde de méthyl oléate est un exemple typique de cette procédure produisant du GO fonctionnalisé oléate (oléo-GO) par un simple chauffage du mélange des deux composants sans solvants et sans catalyseurs. Le processus de chauffage contribue aussi à la réduction partielle du GO pendant l'action de l'époxyde. Le produit 'oléo-rGO', exhibant un caractère amphiphilique car les groupes fonctionnels se composent à la fois de longues chaînes aliphatiques et de groupes hydroxyles, a été mélangé de manière homogène avec l'acide polylactique offrant un nanocomposite polymère-graphène avec des propriétés mécaniques améliorées [61].

Les acides carboxyliques du GO peuvent être fixés par covalence sur le ferrocène selon une réaction d'acylation.

Dans cette réaction, les groupes acides carboxyliques du GO sont impliqués dans une monoacylation sélective de type Friedel-Crafts en utilisant de l'alumine acide activée et de l'anhydride trifluoroacétique comme catalyseur.

## **II.9. Interaction de l'ammoniac avec les acides carboxyliques et les époxydes du GO**

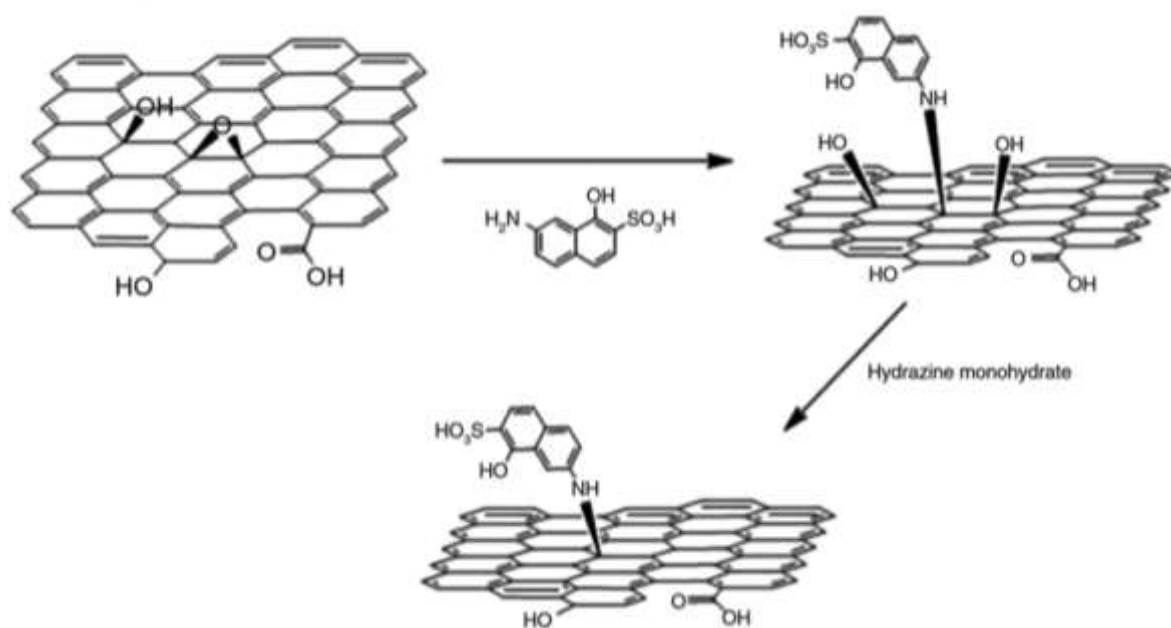
Le traitement du GO avec de l'eau ammoniacale (solution aqueuse d'ammoniaque) à haute température (180°C, dans un solvant à point d'ébullition élevé tel que l'éthylène glycol) provoque à la fois la réduction partielle du GO et la fonctionnalisation du graphène avec des groupes amide et amine. La réduction partielle du GO a été directement observée par le changement de couleur caractéristique lorsque la couleur brunâtre de la dispersion de GO a été changée en couleur gris foncé du rGO. Les groupes amides (-CONH<sub>2</sub>) produits par la réaction de l'ammoniac avec les acides carboxyliques alors que la substitution nucléophile de l'ammoniac en époxyde a entraîné l'ouverture du cycle et la formation d'une amine et d'un groupe hydroxyle à la place d'un cycle époxyde.

L'amine modifiée rGO (rGO-NH<sub>2</sub>) a montré une meilleure dispersibilité dans l'eau et les solvants organiques polaires (DMF, THF) et une surface BET améliorée dans la forme solide en comparaison avec le GO. L'étendue de la substitution globale de l'oxygène du GO par l'azote est révélée par Spectroscopie XPS. Le rapport carbone-oxygène a été augmenté de ~1,7 dans le GO et de ~ 10,6 dans le produit final rGO-NH<sub>2</sub> montrant une procédure de réduction réussie. Le rapport carbone-azote subséquent dépend de la quantité d'ammoniac pendant la réaction et varie entre ~ 10 et ~ 52 [97].

## **II.10. Addition nucléophile d'amine aux époxydes**

En dehors des groupes d'acide carboxylique qui sont situés sur les bords des couches de GO, les époxydes existent également et sont situés principalement au cœur des couches.

Les composés organiques aminés, à partir de l'alkylamines simples et d'arylamines à des molécules organiques plus spécifiques, des chromophores et des polymères, réagissent avec ces époxydes et s'attachent simultanément de manière covalente par ouverture du cycle des groupes époxy. L'acide 6-amino-4-hydroxy-naphtalène-sulfonique (ANS) est une molécule organique qui est attachée par son groupe aminé au GO. L'ANS possède des groupes sulfonique et hydroxyle qui offrent une grande hydrophilie à cette molécule ainsi qu'au GO fonctionnalisé par l'ANS. Après la réaction de l'ANS avec le GO et la formation du GO organiquement modifié (ANS-GO), ce dernier a été réduit par l'hydrazine afin de restituer au produit son caractère graphitique. Bien que l'élimination des groupes oxygénés du graphène fonctionnalisé influence le caractère hydrophile négativement, l'ANS-rGO est très hydrophile ( $3 \text{ mg.ml}^{-1}$ ) en raison de la présence de groupes hydroxyle et sulfonique de l'ANS (Figure 16) [97].



**Figure 16 :** Fonctionnalisation du GO par l'ANS suivie d'une réduction par l'hydrazine [97].

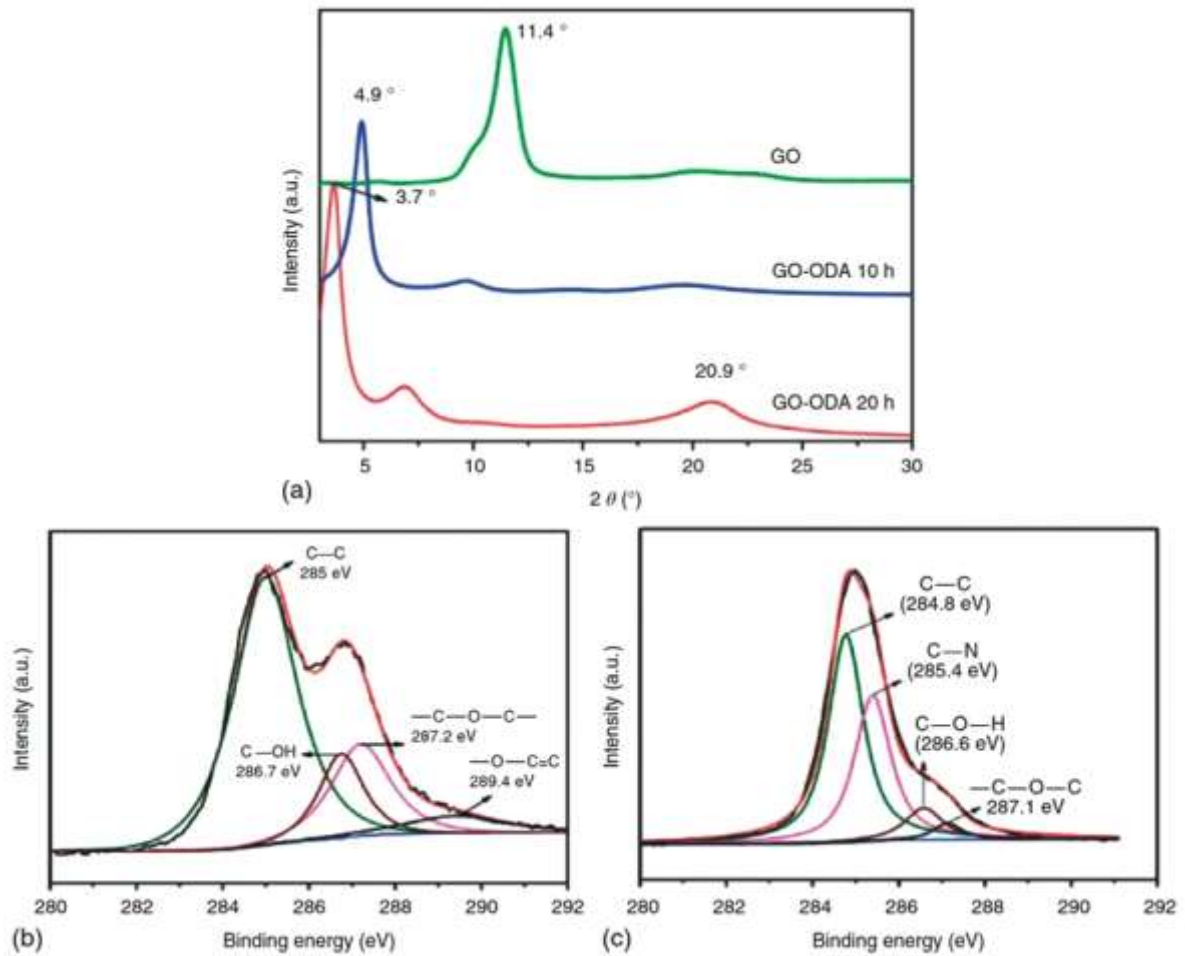


Le GO a été fonctionnalisé par l'AminoPropylTriéthoxySilane (APTS) par la même réaction. Les groupes silane greffés ont ensuite été lentement hydrolysés dans un excès d'APTS formant un monolithe de GO incorporé de silice, avec des propriétés mécaniques améliorées. En dehors de la réaction d'amidation vue précédemment, ces derniers réagissent également avec les groupes époxyde du GO dans certaines conditions. En plus de l'addition nucléophile aux époxydes, l'ODA joue un rôle d'agent réducteur pour le GO. En conséquence, un simple réchauffement du GO dans un excès d'ODA conduit à la formation de GO partiellement fonctionnalisé par l'ODA (rGO-ODA). Au cours de la réaction, le profil DRX du rGO-ODA stratifié a montré un pic de diffraction à  $4,9^\circ$  qui correspond à un espacement de 1,8 nm entre les couches graphitiques après 10 h de reflux, qui est ensuite porté à 2,3 nm (Angle de Bragg ' $2\theta$ ' de  $3,7^\circ$ ) après 20 h de reflux. La distance accrue entre les couches est une indication supplémentaire de l'intercalation des chaînes oléylamine.

La présence de l'ODA dans le produit final est caractérisée par l'apparition de deux pics à 2919 et 2848  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre FTIR résultant de l'étirement des  $-\text{CH}_2$  de la chaîne octadécyle ensemble avec le pic à 720  $\text{cm}^{-1}$  [97].

Dans le spectre XPS du GO-ODA, les pics correspondant aux groupes C-O et C-O-C sont affaiblies par rapport au GO, indiquant la réduction simultanée du GO lors de l'addition de l'alkylamine, alors qu'un nouveau pic correspondant aux liaisons C-N apparaît [97] (**Figure 17**).

Le produit final a exhibé un caractère hautement lipophile et est dispersible d'une manière homogène dans le PS en raison de la présence de longues chaînes aliphatiques, et à cause de la réduction partielle du GO sa couleur devient noire contrairement à la couleur brunâtre du GO.



**Figure 17** : Spectres DRX des (a) GO et GO-ODA et IRTF des (b) GO, ODA et GO-APD et XPS des (c) GO et GO-ODA [97].

Le composite produit (PS-GO-ODA) a montré une transition nette du caractère isolant au caractère conducteur avec un faible seuil de percolation à 0,45 vol% et une conductivité finale de  $4,6 \times 10^{-1} \text{ S.m}^{-1}$  pour une concentration de 0,92 vol%.

Un comportement similaire en ce qui concerne l'addition et le caractère réducteur a été présenté par l'éthylamine et le diéthylamine.

L'addition nucléophile des aminés aux époxydes peut également être utilisée afin de fonctionnaliser le GO par des liquides ioniques qui offrent au GO une dispersibilité remarquable à cause de leur caractère ionique [97].

## **CHAPITRE III**

### *Nanocomposites polymère/graphène*

## Introduction

La découverte des propriétés extraordinaires des matériaux bidimensionnels (2D), en particulier ceux du graphène en 2004 a bousculé la communauté des physiciens et peu après le monde de la science des matériaux. La récente recherche en chimie liée au graphène a été inspirée par les recherches antérieures sur les NanoTubes de Carbone (NTC) et le graphite. L'approfondissement de ces études a conduit les lauréats du prix Nobel 2010, *Geim* et *Novoselov* à la première observation concrète d'une couche de graphène aussi mince qu'un atome. Un matériau similaire avait été rapporté bien avant 2004 par des chimistes qui travaillaient sur l'oxyde de graphite. A ce moment-là, l'importance de leurs travaux était non reconnue. La recherche chimique sur le graphène a environ 150 ans d'histoire, mais ce n'est que depuis une dizaine d'années que la recherche dans ce domaine a explosé [1-3].

Bien que la fabrication de composites polymère-graphite a commencé au milieu du XX<sup>ème</sup> siècle, ce fut le regain d'intérêt et de recherche du début des années 1990, inspiré par les percées de Toyota dans les nanocomposites qui ont introduit un nouveau modèle aux composites à base de polymères. Dans le but d'une exfoliation et d'une dispersion parfaites de monocouche de graphite, c'est-à-dire le graphène, dans des matrices polymères, de nombreuses études ont été menées principalement par intercalation chimique et exfoliation du graphite [47, 48]. Au même moment, la découverte des NTC a déclenché le deuxième coup de pouce pour le développement de la science et de la technologie nécessaire pour les nanocomposites polymères [76]. En conséquence, et au début des années 2000, les raisons de l'étude des composites à base de NanoFeuillets de Graphite (NFG) a été motivée par les faits suivants: les NFG sont stratifiés et peu coûteux, comme l'argile, et en même temps ils sont conducteurs thermoélectriques comme les NTC [98].

Cependant, malgré quelques résultats prometteurs, la performance des composites basés sur les NFG n'excluait pas l'utilisation de ses deux parties en raison de l'absence de

voies systématiques pour désintégrer les couches de graphite en graphène et y incorporer des polymères [59, 60, 98]. En fait, nombre de ces travaux récents sur les NFG, ont emprunté les stratégies de dispersion et de fonctionnalisation des deux parties.

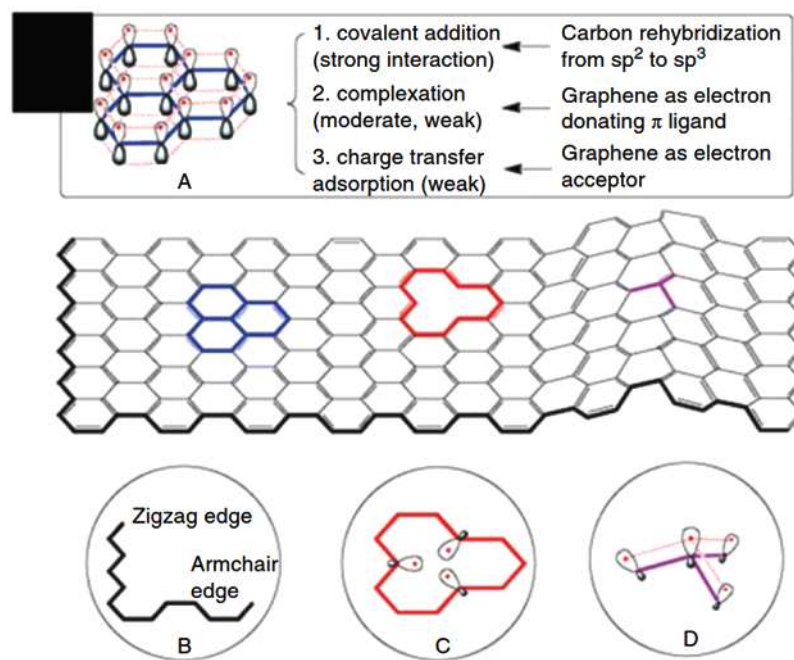
Au cours des années 1960, une équipe allemande dirigée par **Ulrich Hofmann** a effectué des études systématiques sur une ancienne forme de graphite, l'oxyde de graphite [19-20]. Ces études qui portaient sur la fabrication de matériaux composites, ont à peine attiré l'attention. Elle aurait encore été oubliée sans la « découverte » du graphène [3, 4, 57]. En réalité, le graphène est un exemple dans l'histoire de la science où sa première observation était trop précoce pour être accepté par la communauté scientifique [3].

### **III.1. Les nanotubes de carbone contre l'oxyde de graphène**

Dès le début, le graphène a été introduit comme un concurrent des NTC, avec de nombreuses applications potentielles [1]. Au moment de l'arrivée du graphène en 2004, la recherche sur les NTC s'était établie dans différents domaines, de la nanoélectronique à la photonique, aux applications biomédicales et matériaux avancés [72]. Malgré le fait que les pionniers de la recherche sur le graphène, **Geim** et **Novoselov** étaient des nouveaux venus dans le domaine des nanomatériaux de carbone, les chercheurs sur les nanomatériaux à base de carbone suivirent peu après [73]. Beaucoup d'idées et de méthodes développées pour la synthèse, l'analyse et l'application ont été empruntées, ou au moins inspiré par, la recherche sur les NTC [59, 72].

L'un des défis majeurs dans le domaine des composites particuliers est la fonctionnalisation et la dispersion des particules dans les matrices [61, 62, 72]. D'un point de vue spécifique, c'était la découverte d'une voie systématique de "dissolution" des feuillets de carbone, c'est-à-dire du graphène, qui a animé le domaine des composites à base de graphène [59].

Selon la science et la technologie de dispersion de CNT, afin de disperser les feuillets de graphène, il est nécessaire de les greffer avec des groupes fonctionnels, en fonction de la matrice cible, pour les garder séparés et compatibles avec la matrice hôte <sup>[59]</sup>. Peu de temps après, en raison de la chimie de surface similaire des NTC et du graphène (et aussi du GO), de nombreux protocoles chimiques utilisés pour la fonctionnalisation des nanotubes ont été essayés pour leur homologue 2D <sup>[1, 81, 82]</sup> (**figure 18**). Cela inclut, d'une manière non-exhaustive, la fonctionnalisation de l'aryle diazonium, l'acylation des groupes carboxyle et l'estérification subséquente <sup>[82]</sup>, l'addition radicalaire <sup>[43, 61]</sup>, le greffage de polymères <sup>[60]</sup>, l'amidation <sup>[87]</sup>, les liaisons  $\pi$ - $\pi$  non-covalentes <sup>[99, 100]</sup>, l'halogénéation <sup>[61]</sup> ainsi que la modification ultérieure et l'oxydation <sup>[101]</sup>. On peut adapter la polarité de surface et la fonctionnalité des nanomatériaux à base de carbone à presque tous les degrés.



**Figure 18** : Origine de la réactivité chimique du graphène et stratégies possibles pour sa fonctionnalisation <sup>[61]</sup>.

### III.2. Pourquoi mélanger les polymères et le GO?

Dans le domaine de la science des matériaux, la découverte et le développement de polymères synthétiques a fait un bond dans la conception de nouveaux matériaux fonctionnels. Les polymères sont en général moins chers que les céramiques et les métaux. Ils sont faciles à fabriquer, chimiquement résistants et légers, et leurs propriétés mécaniques et physiques peuvent être modifiées à souhait <sup>[60]</sup>. La structure moléculaire du squelette polymérique donne aux chimistes les moyens de contrôler systématiquement les propriétés finales des polymères. Par exemple, les polymères avec un squelette "souple et flexible " (comme les hydrocarbures) exhibent un comportement semblable à celui du caoutchouc (si les molécules du polymère ne cristallisent pas), tandis que les polymères à squelette "rigide" (comme les cycles aromatiques) sont durs, tels que les polyimides <sup>[59]</sup>. Les polymères avec des chaînes conjuguées peuvent être électriquement conducteurs, alors que les polymères typiques sont isolants. De grandes avancées dans la chimie des polymères au XX<sup>ème</sup> siècle ont rendu les principes de manipulation moléculaire accessibles pour la conception des polymères <sup>[60]</sup>. Cependant, ce genre de manipulations structurelles des matériaux polymères sont coûteuses, inefficaces, et surtout ne peuvent assurer la multitude des fonctionnalités.

A titre d'exemple, rendre les polymères conducteurs à travers la voie chimique (par conjugaison) conduit à des composés fragiles difficiles à traiter <sup>[43]</sup>. Par conséquent, l'incorporation de nouvelles fonctionnalités dans des matrices polymères sans changements significatifs de leur chimie devient intéressante.

En règle générale, dans un cas idéal, mélanger deux (ou plusieurs) composés devrait produire un "composite" qui possède les propriétés des deux (ou de tous les) ingrédients au moins partiellement. Dans le cas le plus simple, si la règle de mélange est valide, la propriété finale du composite est linéairement liée au contenu de la phase de renforcement, même si, en réalité, ce n'est pas souvent le cas.

Dans le but d'approcher ce cas idéal, le mélange de polymères avec d'autres matériaux devient un centre d'intérêt majeur pour les acteurs de la science des matériaux pour développer des composites fonctionnels aux propriétés améliorées tout en préservant les avantages des matrices [60]. Il ressort, à partir des exemples ci-dessus, qu'une autre voie est possible pour fabriquer des polymères conducteurs électriques. Elle consiste à les mélanger avec des matériaux conducteurs tels que des métaux ou des nanomatériaux à base de carbone [61].

Les propriétés supérieures du graphène et de ses dérivés en font une option prometteuse pour la fabrication de matériaux composites [60]. Être le matériau le plus résistant, le plus dur et le plus mince, étant imperméable (même à l'hélium) et ayant une très haute conductivité thermoélectrique sont quelques-unes des caractéristiques les plus importantes du graphène [7, 57]. Cependant, mettre ces propriétés exceptionnelles dans des matrices polymériques n'est pas simple et exige le développement de nouvelles voies de production, et plus important encore, l'assemblage délicat des feuillets d'épaisseur atomique dans des matrices polymériques. La chimie idéale et l'arrangement des feuillets graphéniques dépendent beaucoup des fonctionnalités. Par exemple, une dispersion parfaite et un alignement parfait des nanofeuillets, sont souhaités lors du renforcement des matrices [116]. Afin d'améliorer la conductivité électrique, il peut être plus efficace d'avoir des réseaux séparés de graphène et pas nécessairement une dispersion homogène [61, 102].

Le GO est nommément considéré comme le meilleur candidat pour synthétiser chimiquement des monocouches de graphène à grande échelle [30, 103]. En conséquence, la plupart des tentatives d'incorporer du graphène dans des matrices polymériques tournent autour de l'oxyde de graphite et du GO [58, 60]. La méthode utilisée pour disperser et fonctionnaliser l'oxyde de graphite dépend beaucoup de la chimie de la matrice, la procédure de mélangeage et la morphologie souhaitée du composite final [38, 61].



### III.3. Fabrication de polymères plus résistants (Propriétés mécaniques)

Les polymères ont de larges gammes de propriétés mécaniques, du matériau souple et élastique (par exemple les caoutchoucs), au matériau solide et résistant (par exemple le polyéthylène à haut poids moléculaire), en passant par dur et cassant (par exemple le polystyrène) <sup>[60]</sup>. Ces propriétés donnent naissance à différentes classes de polymères en fonction des besoins. Par exemple, lorsqu'un amortissement de charges continues est souhaité, on emploie des caoutchoucs; considérant que, pour des applications structurelles, des résines résistantes et solides telles que les époxy sont utilisées. Indépendamment de l'application finale, si les propriétés mécaniques sont le paramètre clé afin d'assurer un bon usage, l'amélioration de ces propriétés devient une nécessité. Cela devient plus significatif si cette amélioration pousse la limite de l'état actuel de la technique. Par exemple, augmenter la ténacité des résines époxy, qui ont déjà une haute ténacité, est intéressant car il pousse plus loin l'état de l'art dans la conception des matériaux <sup>[9]</sup>. Par exemple, cela peut conduire à la fabrication de polymères renforcés de fibres de carbone avec des performances mécaniques plus élevées <sup>[61]</sup>. Atteindre cet objectif est difficile dans la mesure où les composites renforcés par des fibres de carbone occupent déjà la première place sur le podium des performances mécaniques de tous les matériaux, et une performance plus élevée signifie pousser plus loin cette limite <sup>[60]</sup>.

Dans le même sens, la conception d'une sorte de « matériau de rêve » est le but final de ce genre d'effort. En effet, les composites à base de fibres sont difficiles à fabriquer et coûteux. Du point de vue des propriétés mécaniques, un composite non fibreux avec les mêmes propriétés mécaniques pourraient ouvrir de nouvelles perspectives pour fabriquer des substituts rentables. En assumant la loi de mélange, une liaison parfaite et une dispersion unidirectionnelle, avec 10% en volume de graphène, on obtient un composite avec un module de l'ordre de 100 GPa.

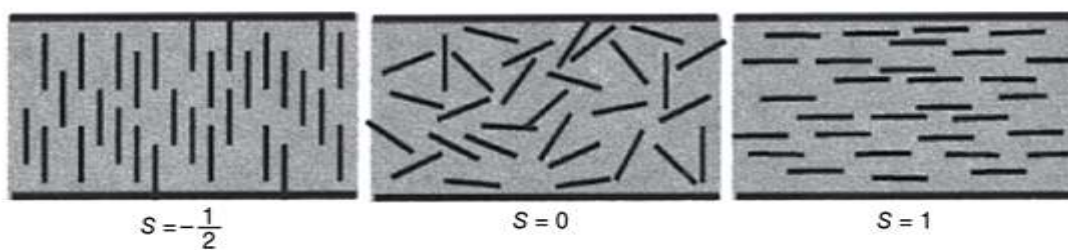
C'est bien au-delà du module des polymères conventionnels (> 5 GPa) et proche de ceux de l'usage général des composites à base de fibres [61,97]. Un autre objectif pour renforcer les polymères (plus proche de la réalisation) est la réduction du coût de fabrication et/ou l'amélioration des performances des polymères en terme de support de charges et de contraintes mécaniques. En fait, en augmentant la contrainte critique qu'une matrice polymérique peut supporter, on peut réduire la taille, le poids et le coût du produit final [98]. Cependant, il est indispensable que l'hybridation du polymère avec un nanomatériau soit économique. Cette exigence a en effet été remplie dès le début de la recherche sur les composites renforcés par le GO, car le GO semble être une solution de remplacement efficace en terme de coût par rapport aux NTC coûteux [98]. Cela devient plus crucial si l'on peut considérablement améliorer les propriétés mécaniques de polymères peu coûteux tels que les polyoléfinés intrinsèquement faibles mécaniquement. Dans ce cas, améliorer la rigidité sans dégrader la ténacité est très favorable. Une autre tâche difficile serait d'augmenter les performances mécaniques des polymères déjà considérés comme performants, tels que les polyimides et les époxydes [61,97].

Le transport de molécules liquides et gazeuses à travers un film polymère est un phénomène vital pour de nombreuses applications, telles que les membranes, les revêtements protecteurs, les polymères chimiquement résistifs, etc. L'ingénierie du transport de petites molécules à travers un polymère est cruciale pour ces applications. Le GO montre des propriétés de transport fascinantes, en particulier le transport sélectif [61-104].

Imaginez qu'une molécule essaie de pénétrer à travers une matrice, et que les feuillets de graphène bloquent son chemin [61].

Cela fait un "chemin tortueux" pour la diffusion d'un pénétrant [71]. C'est le cas lorsque les feuillets graphéniques n'ont aucune affinité avec le pénétrant; sinon, une diffusion du pénétrant encore plus rapide (voire ultra-rapide) est possible [104].

Dans le cas d'une trajectoire tortueuse, un modèle analytique simple suggère l'imperméabilité la plus élevée en alignant les charges en couches perpendiculaires au chemin de diffusion du pénétrant (une morphologie en « phase nématique ») [104] (**Figure 19**). En outre, le rapport d'aspect des feuilles de graphène a un effet énorme sur le coefficient de diffusion des composites, et un rapport d'aspect de  $10^3$  (rapport longueur à l'épaisseur) est montré pour avoir des performances élevées.



**Figure 19** : Illustrations pour trois valeurs du paramètre d'ordre,  $S = -1/2$ , 0 et 1 [104]

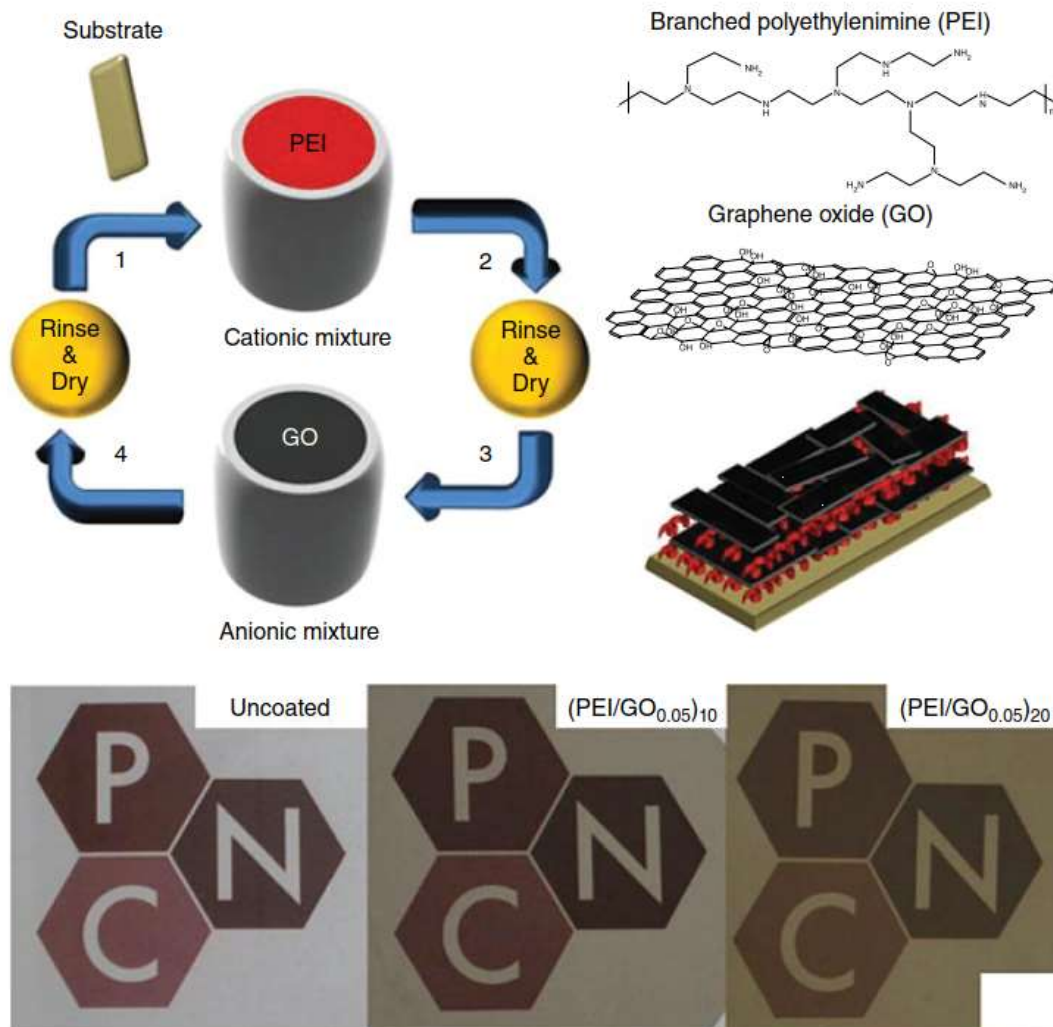
Le GO et ses dérivés ont de grandes chances d'être utilisés dans les composites pour les applications barrière, car leur orientation et leur taille peuvent être facilement contrôlées. Par exemple, **Kim et al.** [105] ont rapporté une diminution de 80 fois de la perméabilité à l'azote d'une matrice de polyuréthane après addition de 1,6 Vol.% de GO fonctionnalisé.

Outre les applications polyvalentes comme barrière aux gaz (comme les revêtements protecteurs ou les emballages), il est nécessaire de fabriquer des barrières de super-gaz transparentes principalement pour l'industrie des diodes électroluminescentes organiques (OLED) et en particulier pour les OLED flexibles [61].

La technologie actuelle est basée sur des charges à base de céramique et ces films sont généralement fragiles et non flexibles. Les composites à base de graphène devraient respecter

la limite d'environ  $10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ jour}^{-1} \text{ atm}^{-1}$  pour que la perméabilité à l'oxygène atteigne l'acceptation industrielle [61].

La conception de tels composites a toutefois défié les chercheurs pendant des années; Des résultats récents ont fait espérer que les composites stratifiés utilisant des charges 2D, y compris le GO, pourraient servir de barrières de super-gaz flexibles [64-69] (**figure 20**). À côté de ces avancées, les principes fondamentaux du transport moléculaire et même des ions à travers des membranes minces atomiques remettent en question nos connaissances actuelles sur les propriétés de transport des matériaux [61, 102].



**Figure 20 :** Développement d'une barrière contre les super-gaz à base de composites GO par l'intermédiaire d'un assemblage couche par couche sur un substrat en plastique, produisant une barrière avec les performances des barrières à gaz en céramique commerciales [61]

Comme expliqué auparavant, l'oxyde de graphène peut être facilement exfolié/dispersé dans l'eau ou dans des solvants organiques par l'intermédiaire des liaisons hydrogène.

Plusieurs systèmes nanocomposites polymères/GO ont été développés par l'utilisation de la technique de mélange en solution. Des nanocomposites ont été réalisés avec du GO et les polymères solubles dans l'eau tels que le poly (alcool de vinyle) (PVA) [59] et le chitosan [59, 60]. Après une modification chimique du GO avec l'isocyanate, des molécules d'amine et d'autres agents de modifications, des nanocomposites en utilisant le GO modifié ont été préparés dans des solvants aprotiques avec des polymères hydrophobes [59, 61]. Cette approche via le mélange en solution, représente aussi une voie efficace pour la préparation des nanocomposites polymères avec le graphène chimiquement réduit. Cependant, le GO peut être réduit chimiquement en présence du polymère dans une solution aqueuse ou organique. A titre d'exemple, juste après la découverte expérimentale du graphène, **Stankovitch et al.** [29] ont été les premiers à avoir développé des nanocomposites polymère/graphène par un mélange en solution du GO avec le polystyrène (PS) suivi par une réduction chimique, in-situ, du GO en graphène en utilisant l'hydrate d'hydrazine. Après cette étude, une variété de systèmes nanocomposites, en utilisant des matrices polymères, ont été développées grâce à la méthode de réduction chimique in-situ [33].

En utilisant la méthode de mélange dans des solvants organiques, le graphène thermiquement réduit a été aussi largement incorporé dans une variété de matrices polymères [34, 58, 59]. Ceci, est possible, parce que le graphène thermiquement réduit est dispersible dans plusieurs solvants organiques; ce qui facilite son mélange avec les polymères qui partagent de tels solvants.

Les nanocomposites à base de graphène ou l'un de ses dérivés peuvent être fabriqués par la méthode de polymérisation in-situ. En effet, le graphène ou l'un de ses dérivés est premièrement ajouté à une solution du monomère. Un initiateur approprié est alors diffusé et la polymérisation est initiée, soit par la chaleur ou par le rayonnement [87, 102]. Grâce à cette technique, une variété de nanocomposites polymères a été préparée en utilisant les différents types de nanocharges à base de graphène [87, 102].

Il a été démontré que les techniques de mélange en solution, représentent les méthodes les plus efficaces pour la dispersion des nanofeuillets de graphène dans des matrices polymères afin de fabriquer de nouveaux systèmes nanocomposites de hautes performances. Cependant, les limites économiques et environnementales rendent ces méthodes moins attrayantes [101].

La méthode la plus économique et la plus intéressante pour disperser des nanoparticules dans des polymères, est la méthode de mélange à l'état fondu. Cette technique est aussi utilisable pour l'incorporation des nanofeuillets de graphène dans des matrices polymères. Ceci est possible, depuis que le graphène est obtenu sous forme de poudre en large quantité. Par l'utilisation de micro-extrudeuse bi-vis, **Kim et al.** [105] ont développé de nouvelles stratégies pour fabriquer de nouveaux systèmes nanocomposites par l'incorporation des nanofeuillets de graphène thermiquement réduit dans une variété de matrices polymères tels que le poly (naphtalate d'éthylène) (PEN), le polycarbonate (PC) [59], le polyuréthane (PU) [105] et le polyéthylène (PE) [60]. Ils ont démontré que les propriétés de ces nanocomposites ont été largement améliorées par l'addition de faibles fractions de graphène. D'autres systèmes nanocomposites ont été développés grâce à cette technique en utilisant le graphène thermiquement réduit [59]. Par l'utilisation de la méthode d'extrusion, le graphite naturel a été exfolié directement dans une matrice polypropylène (PP) via un processus de pulvérisation sous cisaillement à l'état solide [106].

### III.4. Nanocomposites à base d'oxyde de graphène

Les nanocomposites à base de GO utilisent ces feuillets comme charge minoritaire incorporée dans un polymère ou une matrice inorganique. Compte tenu de leur haute teneur en oxygène, les feuillets de GO sont les analogues carbonés des feuillets d'argile lamellaire 2D, telles que la montmorillonite (MMT), dont les nanocomposites avec des polymères ont été soigneusement étudiés pour un large éventail d'applications [61]. Le traitement de nanocomposites polymère-argile est souvent réalisée via extrusion et intercalation forcée du polymère dans de l'argile pure, qui produit des agrégats microscopiques et multifeuillets [107]. En revanche, le rapport surface/volume élevé du GO conjointement avec sa forte dispersibilité à la fois dans l'eau et les solvants organiques et sa large gamme de réactivité lié aux groupes fonctionnels de surface, empêche l'agrégation, facilite le processus en solution et promeut une interaction significative entre les charges et les polymères.

Une variété de nanocomposites à base de GO a été préparés sous forme de films minces, bien qu'ils soient généralement réduits en graphène pour des études de conductivité. Des films de silice contenant jusqu'à 11% en poids d'oxyde de graphène ont été préparés par roto-moulage et réduits pour donner des couches transparentes et conductrices [61]. Des films minces semblables à du papier avec jusqu'à 1,4% en poids de polystyrène ont été fabriqués par co-filtration d'une solution contenant à la fois du GO et des nanoparticules de polystyrène [60]. Lors de la réduction photo-thermique de ces films, leur épaisseur augmente de près d'un ordre de grandeur, mais peuvent encore conduire des électrons ( $\approx 1 \text{ S.m}^{-1}$ , en supposant une épaisseur de film de 100  $\mu\text{m}$ ). Dans un troisième exemple, des monolithes composites macroporeux 3D ont été fabriqués par assemblage auto-induit par ségrégation de la glace (ISISA) [99], où les récipients contenant du poly (vinyle alcool) (PVA) et une dispersions aqueuses contenant jusqu'à 13% en poids de GO ont été lentement immergés dans l'azote

liquide, établissant des structures macroporeuses qui restaient intact après lyophilisation. Cependant, les analogues réduits de ces matériaux PVA/GO n'ont pas exhibé de conductivité.

Plus récemment, des films de polyuréthane obtenu par moulage par coulée contenant de petites quantités d'oxyde de graphène (4,4% en poids) ont augmenté le module d'Young de  $\approx 900\%$  par rapport aux films à base de polymère vierge, avec seulement une diminution minime de la résistance à la traction [105]. Ce niveau d'augmentation du module est particulièrement impressionnant par rapport à celui observé pour les composites polyuréthane-MMT, où des charges similaires d'argile (4-5% en poids) a seulement augmenté le module d'Young de  $\approx 150\%$ , avec une amélioration simultanée de 200% de la résistance à la traction [43, 59].

### III.5. Quelques travaux de recherches

D'Orazio et al. [106] ont étudié les mélanges à base de polypropylène (PP) contenant comme second composant non cristallisable des copolymères éthylène-propylène (EPR) ayant différentes teneurs en C3 (wt./wt.) et différentes distributions de poids moléculaire (MWD), et pour une teneur fixe en C3 et MWD presque constante, différentes masses moléculaires moyennes. L'étude a été entreprise pour établir l'influence de la structure moléculaire de l'EPR et sa composition sur la rhéologie à l'état fondu, sur le mode et l'état de dispersion du composant minoritaire dans la masse fondue ainsi qu'à l'état solide et sur les propriétés d'impact des échantillons moulés par injection. Une tentative de corréler la structure moléculaire de l'EPR avec le comportement rhéologique, la taille des particules caoutchouteuses et la résistance à l'impact. Ils ont remarqué que les valeurs de la viscosité à zéro cisaillement du mélange ( $\mu_0$ ) et le paramètre  $\alpha_{\text{(mélange)}}$ , obtenu en appliquant l'équation de Cross, diminue avec la croissance de la dispersion grossière du composant minoritaire en comparaison des résultats déjà obtenus en étudiant les différents mélanges incompatibles à base de copolymères de polyamide-6 et d'éthylène-acétate de vinyle.



La taille et la distribution des tailles des domaines EPR est déterminée par la valeur du rapport de viscosité de phase ( $\mu$ ) indépendamment de la teneur en C3 le long de la chaîne EPR. La tendance du diamètre moyen des particules ( $D_n$ ) par rapport à  $\log \mu$  a montré que ' $D_n$ ' diminue avec la diminution du  $\log \mu$ , en accord avec les attentes sur la base de la théorie de **Taylor-Tomotika**. La gamme de taille des particules efficace pour le durcissement du PP dépendait du test de température; pour une température supérieure à  $T_g$  de l'EPR et proche de  $T_g$  du PP, cette plage est plus étroite que celle assurant une efficacité à température ambiante [106].

**Chou et. al.** [108] ont étudiés le comportement en déformation des mélanges du polypropylène (PP) avec le caoutchouc éthylène-propylène (EPR) en fonction de la température et de la composition sous tension. Les dégâts devant survenir du défaut délibérément introduit ont été tracés quantitativement en fonction de la charge externe à l'aide de l'analyse de l'intensité. Pour le cas du PP non modifié ou pour les mélanges modifiés au caoutchouc, aucune croissance stable des fissures n'a été observée jusqu'à 99% de la contrainte maximale. Cependant, une hiérarchie des événements des défaillances a été observée. Premièrement, il y a eu une l'apparition graduelle d'une zone de dommages en forme d'éventail. Puis une zone de dégâts intense a été initiée. Enfin, un mode de déchirement lent de la croissance de la fissure s'est produit à la contrainte maximale et l'échantillon a rompu. La taille et la forme de la zone endommagée ont été influencé par la température, la composition et le concentrateur de contraintes artificiellement introduit. Les vides étaient dominant dans la zone en forme d'éventail avec quelques craquelures près de la zone très endommagée qui se regroupent pour former un réseau de bandes de déformation. La description de la zone en forme d'éventail a été réalisée par une approche de rupture non linéaire ou élasto-plastique, analogue au formalisme **Hilton-Hutchinson**, et l'analyse de la zone à endommagement intense selon un critère d'instabilité de contrainte critique.

Il y avait aussi une corrélation correcte avec le modèle de **Dugdale** pour la croissance des zones d'endommagement intense en forme de coin dans le cas spécifique du PP non modifié à  $-40^{\circ}\text{C}$  [108].

Les mélanges à base de polypropylène isotactique (iPP) représentent des compositions de polymères qui ont fait l'objet d'études très poussées au cours des dernières décennies [83]. Comme deuxième composant de la plupart de ces mélanges, le caoutchouc éthylène-propylène (EPR), le terpolymère éthylène-propylène-diène (EPDM), les élastomères de butyle et de poly isobutylène, etc. sont généralement utilisés. Pour de faibles teneurs en élastomère, on obtient du polypropylène résistant aux chocs, tandis que les élastomères thermoplastiques sont produits à des teneurs en élastomère plus élevées. Les deux classes de matériaux ont une large application qui exige une étude détaillée de différents facteurs, tels que l'influence des structures chimiques et moléculaires de l'élastomère, la distribution des poids moléculaires, etc., dont dépendent les propriétés des produits finis [109].

Un facteur important affectant les caractéristiques d'un matériau est la structure de la couche d'interphase. Auparavant, il a été montré que lors de la fabrication d'un élastomère thermoplastique, une huile introduite dans l'EPDM va non seulement considérablement améliorer ses propriétés rhéologiques mais aussi modifier la structure de la couche d'interphase. Cependant, dans ce cas, la vulcanisation de la phase de caoutchouc a été observée simultanément.

**Baranov et. al.** [109] ont étudié l'influence de la couche d'interphase, formée par l'introduction d'une huile dans le caoutchouc éthylène-propylène(EPR), sur la structure et les propriétés des mélanges de polypropylène isotactique (iPP/EPR). Dans leur étude, ils ont choisi l'EPR afin d'éliminer l'effet de réticulation pendant le mélange. De plus, en raison de l'absence d'unités insaturées dans la chaîne, ces copolymères possèdent une haute stabilité

thermique, une résistance à l'oxygène et à l'ozone, une photostabilité ainsi qu'une grande résistance au vieillissement et aux environnements agressifs.

Les mélanges élastomère-thermoplastique ont récemment suscité beaucoup d'intérêt car ils offrent la voie la plus simple pour obtenir des propriétés exceptionnelles à faible coût. Les principales améliorations de propriétés recherchées à travers le mélange caoutchouc / polymère comprennent la résistance aux chocs et la dureté. Bien que les polyoléfines aient une combinaison remarquable de propriétés physiques, leurs températures de transition vitreuse intrinsèquement élevées et leur cristallinité élevée limitent leur utilisation dans les applications à basse température. Les propriétés d'impact du polypropylène (PP) peuvent être améliorées par l'utilisation de copolymères séquencés de polyoléfine, par l'addition d'élastomères ou par une copolymérisation avec l'éthylène <sup>[110]</sup>.

Les modificateurs d'impact les plus couramment utilisés et les plus efficaces pour le PP sont les copolymères éthylène / propylène (EPM) ou le terpolymère éthylène / propylène / diène (EPDM). Des mélanges avec 10-40% d'élastomère appelé "impact PPs"; où la phase d'élastomère étant dispersée dans la matrice polymère. Il a été établi que l'augmentation la plus élevée de la résistance aux chocs du PP a été obtenue en utilisant un copolymère éthylène-propylène (EPR) et un terpolymère éthylène-propylène-diène (EPDM). Des effets modérés ont été obtenus avec le copolymère séquencé de styrène (SBS) et le caoutchouc butyle, tandis que le polybutadiène, le polyisoprène et le polyisobutylène n'ont pas beaucoup augmenté la résistance aux chocs du PP. En pratique, l'EPR et l'EPDM sont principalement inclus dans les matrices PP comme modificateurs d'impact, tandis que le styrène-butadiène est utilisé comme matrice à base d'élastomères thermoplastiques <sup>[110]</sup>.

L'amélioration de la dureté des plastiques et en particulier le polypropylène isotactique est un sujet de grande importance en raison de sa faible résistance aux chocs intrinsèque, en particulier dans les applications à des températures inférieures à la température ambiante [111].

Le polypropylène peut être durci en incorporant de faibles teneurs en éthylène pendant sa copolymérisation, résultant en des copolymères statistiques ou séquencés ou par la méthode in-situ, à l'intérieur d'un réacteur, où sont formés des domaines élastomères dispersés d'éthylène-propylène élastomère (EPR) dans la matrice en polypropylène, appelée polypropylène hétérophase. Le procédé industriel le plus utilisé est l'incorporation d'un composant élastomère, qui modifie la répartition des contraintes dans la matrice et contribue au contrôle de la propagation et de la terminaison des fissures. Ceci est effectué par mélange mécanique à l'état fondu avec divers types d'élastomères, tels que des élastomères oléfiniques à base d'éthylène et de propylène. L'utilisation de ce type d'élastomères est très pratique en raison de la similarité de la composition chimique, ce qui peut aider l'interaction interfaciale et aussi à cause de son coût compétitif. Même en ayant une faible adhérence interfaciale, ces mélanges non miscibles sont largement utilisés car ils produisent suffisamment de dureté pour répondre aux exigences de l'industrie automobile [111].

La présence de particules de caoutchouc dispersées dans une matrice de polypropylène n'affecte normalement pas sa cristallinité, mais peuvent agir comme agent de nucléation de la matrice, en réduisant la taille des sphérolites. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des mélanges PP/EPR (y compris EPDM), un polymère semi-cristallin modifié avec un élastomère, dans lequel la morphologie cristalline devrait également interférer dans les mécanismes de renforcement, afin de justifier la forte augmentation de la résistance aux chocs exhibé par ces mélanges.

L'utilisation d'élastomères oléfiniques en tant que modificateurs de choc du polypropylène dans lequel le comonomère est passé du -propylène (C2-C3) au butène (C2-C4) au carbone (C2-C8) a considérablement augmenté la résistance à l'impact et la soudabilité, avec un avantage avéré pour cette dernière. Il faut également considérer que la présence de moins d'hydrogène tertiaire dans ces élastomères améliore leur stabilité thermique par rapport aux EPR <sup>[111]</sup>.

## **CHAPITRE IV**

### *Synthèse et fonctionnalisation de l'oxyde de graphène*

## Introduction

Actuellement, la recherche sur les matériaux à base de graphène est l'un des domaines de recherche les plus dynamiques au monde. Depuis sa découverte en 2004, l'attention des communautés scientifiques et industrielles s'est focalisée sur ses applications possibles [1,2].

Le cristal de graphène a une couche infinie en deux dimensions (2D) composée d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$ . La couche est formée d'un pavage régulier d'hexagones semblable à un nid d'abeilles. Chaque atome de carbone dans le plan est relié à trois atomes d'hexagones voisins par des liaisons formant entre eux des angles de  $120^\circ$ . Ces connexions plates sont fortes et caractérisées par une distance entre les atomes de 0,142 nm [3].

Les difficultés d'obtention de feuillets monocouches de graphène dues à des limitations technologiques ont rendu toutes les manipulations du matériau à l'échelle atomique inaccessibles [4,5]. Néanmoins, de nombreuses technologies ont été développées pour synthétiser ce matériau telles que l'exfoliation mécanique et le clivage, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et la graphitisation thermique des cristaux de carbure de silicium (SiC) [2,3].

Actuellement, les méthodes les plus prometteuses pour la production de nanofeuillets de graphène sont basées sur l'exfoliation du graphite par oxydation chimique [27]. De nombreux agents oxydants peuvent être utilisés tels que  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$  et  $KClO_3$  [29]. Les réactions d'oxydation dotent les nanofeuillets de graphène d'une variété de fonctions oxygénées: principalement carboxyliques mais aussi des phénols, des lactones, des quinones, des hydroxyles et des groupes époxy [32]. D'autre part, l'exfoliation électrochimique du graphite en présence de liquides ioniques présente l'avantage de produire des nanofeuillets de graphène hautement fonctionnalisés.

En effet, cette fonctionnalisation conduit à une augmentation de l'espace intercouche et confère au matériau un caractère hydrophile particulièrement utile [43].

Cependant, cette approche synthétique induit des dommages structuraux importants au matériau lorsqu'il est soumis à des conditions d'oxydation sévères (température élevée et/ou longue durée). En conséquence, la surface effective est limitée à quelques microns carrés avec des dimensions latérales relativement grandes.

Récemment, afin de rendre l'exfoliation plus efficace en termes de nombre et de taille des feuilles, une nouvelle voie a été développée, à savoir une sonication optimisée des particules graphitiques dans des solvants organiques appropriés tels que le diméthylformamide (DMF), le tétrahydrofurane (THF), le méthylpyrrolidone (NMP) et la polyvinyl pyrrolidone (PVP) ou en solution aqueuse qui solvate les feuillets d'oxyde de graphène [43].

Plusieurs autres études [32, 35, 37] ont confirmé l'efficacité de cette technique par ultrasons pour produire des suspensions colloïdales stables d'oxyde de graphène. Habituellement, des concentrations de l'ordre de 7 mg/ml sont obtenues en milieu aqueux, alors que celles obtenues dans les solvants organiques sont d'environ 1 mg/ml [19]. Cependant, le rendement en feuillets monocouches est faible et l'utilisation de longues périodes de sonication ne donne pas de glissements supérieurs à  $1\mu\text{m}^2$  (la plus grande dimension dépassant rarement 1 micromètre) [37]. De plus, les feuillets de graphène obtenues après réduction se précipitent sous forme d'agrégats insolubles dans l'eau et dans des solvants organiques [92].

Une autre approche à haute température et sous pression donne des monocouches de feuillets d'oxydes de graphène [22]. En outre, une seconde approche à basse température (200°C) et sous ultravide (UHV) conduit à la production de feuillets d'oxydes de graphène [24].

Des processus en plusieurs étapes sont également adoptés afin de tirer parti des avantages complémentaires des approches thermiques et chimiques. Dans ce cas, le graphite est intercalé avec de l'acide sulfurique et est ensuite soumis à un traitement de recuit thermique



rapide (RTA) suivi de plusieurs étapes supplémentaires d'intercalation et d'exfoliation par sonication [32].

Dans ce travail, nous rapportons diverses stratégies pour la purification et la fonctionnalisation de l'oxyde de graphène. L'objectif est de réduire les interactions responsables de la cohésion des nanofeuillets, d'améliorer sa solubilité et son affinité vis-à-vis des milieux polaires et de le doter de fonctions chimiques qui élargissent son champ d'application notamment dans le domaine des nanocomposites.

Pour ce faire, différentes oxydations chimiques avec des solutions acides concentrées de  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4/HNO_3$  et  $H_2SO_4/H_2O_2$  sont réalisées sur des échantillons de graphite purifié.

Des molécules d'alkylamine et de silane sont ensuite greffées à travers les groupes époxy, hydroxyle et carboxyle formés lors des réactions d'oxydation.

Dans le but d'étudier la nature et la quantité des fonctions à la surface de l'oxyde de graphène et d'évaluer les propriétés physico-chimiques des oxydes de graphène fonctionnalisés, plusieurs techniques ont été utilisées : titration chimique selon la méthode proposée par **Boehm** [20], spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**IRTF**), spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (**XPS**), diffraction des rayons X (**DRX**), absorption UV-Visible (**UV-VIS**), et la solubilité et dispersibilité dans l'eau et les solvants organiques.

## ***IV.1. Méthodologie expérimentale***

### **IV.1.1. Matériaux**

Des particules de poudre de graphite naturel (10 µm) ont été fournies par QINGDAO XINGHE GRAPHITE Co. Ltd., Chine. Les produits chimiques utilisés pour la synthèse des oxydes de graphène tels que l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 98%), l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>, 68%), le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%) et l'acide chlorhydrique (HCl 38%) ont été obtenus auprès de SIGMA-ALDRICH sans autre purification. Les solutions de NaOH, NaHCO<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> utilisées pour la neutralisation par adsorption ont été préparées en utilisant des réactifs de qualité chimique fournis par MERCK et utilisés sans autre purification. Tous les autres réactifs et produits chimiques ont été achetés chez SIGMA-ALDRICH et utilisés tels quels.

L'amine intercalaire utilisée dans cette étude est la n-hexadécylamine fournie par FLUKA. Les silanes γ-méthacryloxypropyl triméthoxysilane (MPTMS) et γ-aminopropyl triéthoxysilane (APTS) ont été généreusement offerts par WITCO Corp. (USA).

### **IV.1.2. Traitement de purification**

Avant l'oxydation, le graphite a été purifié en deux étapes consécutives: un traitement oxydant à l'air à 350°C pendant 30 minutes suivi d'un traitement chimique au peroxyde d'hydrogène et à l'acide chlorhydrique. Dans la suite de ce travail, l'échantillon purifié a été nommé Pox-Gr.

### **IV.1.3. Traitement d'oxydation de type I**

5 g de graphite purifié ont été dispersés dans 300 ml d'acide concentré (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HNO<sub>3</sub>) et agités au reflux en continu pendant 72 heures. Les dispersions résultantes ont été diluées dans 200 ml d'eau distillée et ensuite agitées pendant encore 5 heures. Les GO obtenus ont été isolés par filtration et lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH atteigne la valeur de 7.

Ils ont ensuite été séchés à 65°C pendant 36 heures et broyés en fines particules. Les GO obtenus par oxydation des acides sulfurique et nitrique ont été désignés par SAGO et NAGO respectivement.

#### **IV.1.4. Traitement d'oxydation de type II**

5 g de graphite purifié ont été ajoutés à un mélange de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans un rapport de 60:40 (180:120 ml). Les mélanges résultants ont été chauffés au reflux sous agitation magnétique pendant 72 heures. Ensuite, 200 ml d'eau distillée ont été ajoutés au récipient de réaction. Les solutions diluées ont été agitées pendant 5 heures supplémentaires. Le solide restant a été lavé avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH devienne proche de la neutralité. Les solides obtenus sur le filtre ont été séchés à 65°C pendant 36 heures puis broyés en fines particules. Les GO obtenus ont été désignés comme SNGO et SPGO respectivement.

#### **IV.1.5. Intercalation de l'oxyde de graphène avec le n-hexadécylamine**

2 g de GO ont été dispersés et gonflés dans 300 ml d'eau distillée. Ensuite, 6 g d'amine ont été dissous dans 100 ml d'éthanol et ajoutés lentement à la suspension pendant 2 heures sous agitation vigoureuse. La réaction d'intercalation a ensuite été conduite à 80°C pendant 24 heures et le GO a été recueilli par filtration à température ambiante. Il a ensuite été lavé trois fois avec un mélange eau/éthanol 1:2 pour éliminer l'excès de tensioactif. Le produit résultant a été séché sous vide à 60°C pendant 72 heures. Le GO intercalé avec HDA a été désigné comme HDA-GO.

#### **IV.1.6. Fonctionnalisation de l'oxyde de graphène avec des silanes**

Le procédé de fonctionnalisation de l'oxyde de graphène avec les silanes MPTMS et APTS a été réalisé dans une solution de méthanol/eau (75:25 V/V). Environ 2 wt. % de silane ont été introduits dans 200 ml du mélange et agités vigoureusement pendant 3 heures à 60°C.

Ensuite, 2 g de HDA-GO ont été ajoutés à la solution précédente et la réaction de greffage a été réalisée sous agitation magnétique à 80°C pendant 5 heures. Le produit a ensuite été séparé par filtration et successivement lavé au méthanol puis avec un mélange (méthanol/eau) chaud (50/50 V/V) afin d'éliminer tout silane résiduel éventuel. Le GO modifié a été séché dans un four à vide à 105°C pendant 24 heures. Les échantillons fonctionnalisés préparés à partir des deux silanes ont été désignés respectivement HDA-MPTMS-GO et HDA-APTS-GO.

#### **IV.1.7. Méthodes de caractérisation**

L'identification et la quantification des fonctions de surface formées lors des différents traitements des GO ont été réalisées par titrage acido-basique selon la procédure décrite par **Boehm** <sup>[112]</sup>. L'analyse IRTF a été réalisée sur un spectromètre JASCO-IR en utilisant la réflectance totale atténuée (ATR). Environ 50 mg de GO ont été compactés en pastilles minces à l'aide d'une presse hydraulique sous une force de 5 tonnes pendant environ 4 min. Les échantillons ont été analysés par une fréquence de signal de 16 balayages à une résolution de 4 cm<sup>-1</sup>. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a été réalisée sur un appareil AXIS HIS (KRATOS ANALYTICAL Ltd., Royaume-Uni) en utilisant un rayonnement Al K $\alpha$  monochromatique comme source de rayons X (1486,7 eV) fonctionnant à 15 kV et 10 mA. L'analyse DRX des échantillons a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre BRUCKER D8 Advance. La fréquence de rayonnement utilisée était la ligne K $\alpha$ 1 de Cu (1,54 Å), avec une alimentation de 40 kV et 40 mA.

Les spectres UV-vis ont été enregistrés grâce à un spectrophotomètre PERKIN-ELMER Lambda avec une fente de 2 nm et une vitesse de balayage de 400 nm/min. Des cuvettes de quartz de 1 cm ont été utilisées. Les évaluations d'absorbance de chaque échantillon ont été effectuées dans une solution de THF à 10 mg/l.

La dispersibilité du GO et de ses dérivés a été étudiée dans sept solvants différents: l'eau, l'éthanol, l'acétone, le N-diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), le toluène et le n-hexane. Les dispersions dans chaque solvant ont été effectuées à une concentration de 0,1 mg/ml par agitation magnétique pendant 72 heures.

## ***IV.2. Résultats et discussions***

### **IV.2.1. Caractérisation des GOs**

#### **IV.2.1.1. Identification et quantification de la réaction d'oxydation par la méthode de Boehm**

L'identification et la quantification des groupes oxygénés à la surface du graphène après oxydation sont établies à l'aide de la méthode de **Boehm**. Cette méthode basée sur la technique de titrage acide-base est utilisée pour neutraliser les fonctions oxygénées de surface en fonction de leur caractère acide ou basique [23, 24]. Le **tableau 2** montre les résultats de la quantification des groupes fonctionnels pour les différents échantillons. Ces résultats montrent que les traitements oxydants conduisent à la formation de matériaux acides. Ceci est principalement dû aux fonctions phénolique et carboxylique produites lors des réactions d'oxydation. En effet, les échantillons de Graphite brut et Pox-Gr fournissent un nombre plus important de fonctions de surface à caractère basique par rapport aux fonctions à caractère acide. La basicité de l'échantillon Graphite brut est légèrement plus élevée (1,98 meq.g<sup>-1</sup>) que celle de l'échantillon Pox-Gr (1,70 meq.g<sup>-1</sup>).

Bien que ce caractère basique des échantillons puisse être associé à certaines fonctions oxygénées de surface (chromènes, pyrones ou fonctions graphèmes), la contribution principale peut être attribuée aux centres basiques de Lewis et aux paires isolées d'atomes d'oxygène présents dans les plans graphitiques de base. En revanche, l'acidité totale de l'échantillon Pox-Gr (2,59 meq.g<sup>-1</sup>) est supérieure à celle de l'échantillon brut (0,10 meq.g<sup>-1</sup>).

Cette augmentation de l'acidité, en particulier avec les groupes carboxyliques (1,01 meq.g<sup>-1</sup>) et phénoliques (1,34 meq.g<sup>-1</sup>) entraîne une diminution de la basicité de l'échantillon.

L'échantillon SAGO présente des groupes fonctionnels de surface à caractère acide plus élevé (4,45 meq.g<sup>-1</sup>) que l'échantillon NAGO (4,29 meq.g<sup>-1</sup>). La plus grande évolution est observée pour les groupes carboxyliques et phénoliques.

**Tableau 2:** Résultats de la quantification des groupes fonctionnels pour les différents échantillons selon la méthode de titrage de **Boehm**.

<i>Echantillons</i>	<i>Groupes Oxygénés (meq.g<sup>-1</sup>)</i>				
	<b>Acide</b>			<i>Total</i>	<b>Base</b>
	<i>Carboxylique</i>	<i>Phénolique</i>	<i>Lactonique</i>		<i>Chromene + Pyrone + Grapheme</i>
Gr. Brut	0.00	0.09	0.01	0.10	1.98
<b>P<sub>ox</sub>-Gr</b>	<b>1.01</b>	<b>1.34</b>	<b>0.24</b>	<b>2.59</b>	<b>1.70</b>
SAGO	3.25	1.15	0.05	4.45	0.87
<b>NAGO</b>	<b>3.18</b>	<b>1.10</b>	<b>0.01</b>	<b>4.29</b>	<b>0.91</b>
SNGO	3.52	1.62	0.24	5.38	0.51
<b>SPGO</b>	<b>3.50</b>	<b>1.21</b>	<b>0.18</b>	<b>4.89</b>	<b>0.7</b>

L'échantillon SNGO a des fonctions acides totales plus élevées (5,38 meq.g<sup>-1</sup>) par rapport à l'échantillon SPGO (4,89 meq.g<sup>-1</sup>). Cela peut s'expliquer en partie par la présence simultanée de nitrates et de sulfates dans le système d'oxydation de l'échantillon SNGO.

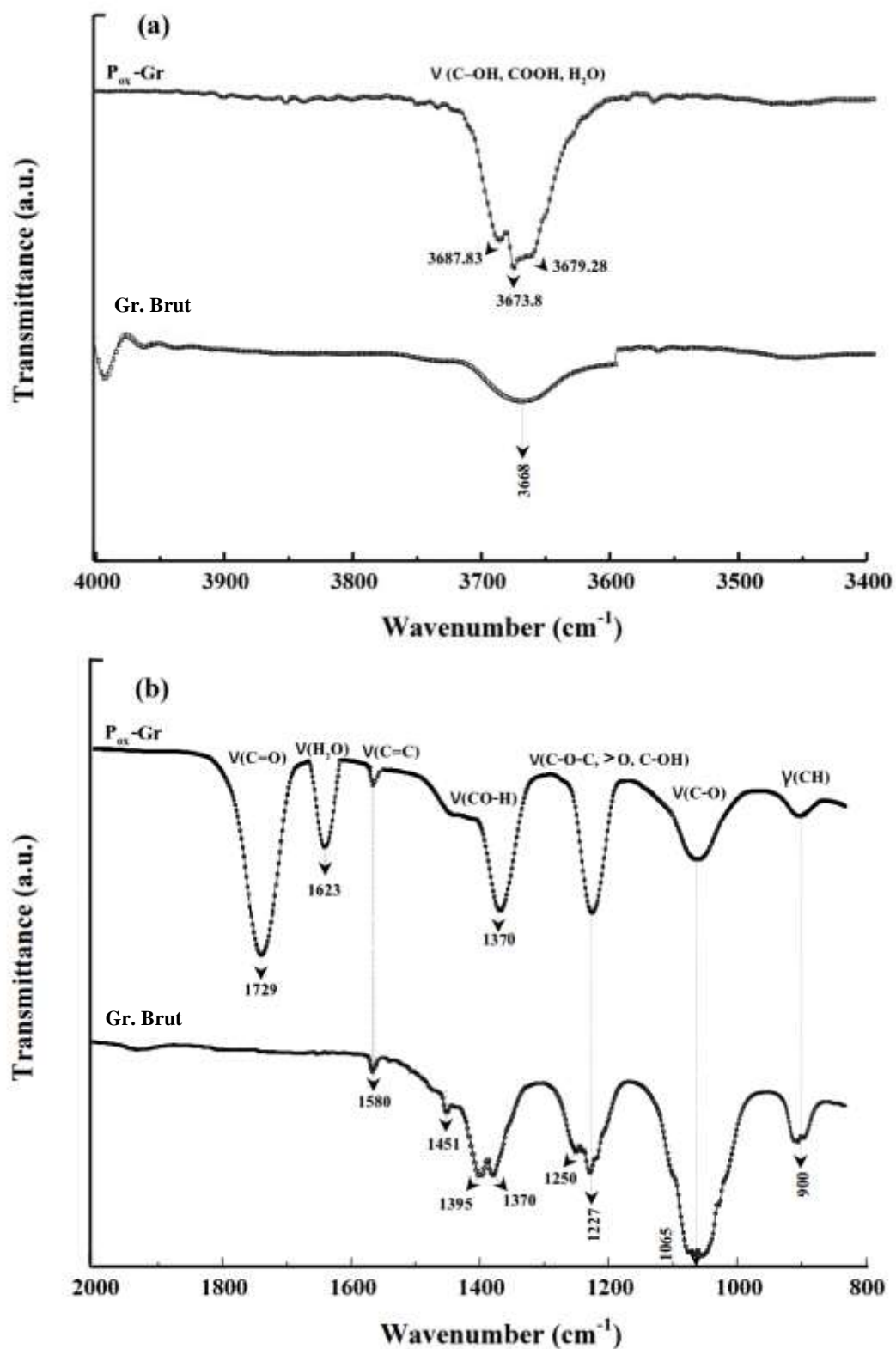
Cette augmentation de l'acidité (acide carboxylique en particulier) entraîne une forte diminution du caractère basique de l'échantillon qui est probablement due à la diminution de la densité électronique des plans de base du graphite provoquée par l'augmentation de la concentration en oxygène dans les fonctions acides essentiellement.

#### IV.2.1.2. Analyses IRTF

Deux régions principales à  $4000\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  et  $2000\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  du spectre infrarouge permettraient de décrire avec précision la structure des GO synthétisés. Les bandes d'absorption dans la région  $4000\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations d'élongation de la liaison O-H ( $\nu_{\text{O-H}}$ ) dans les alcools, les phénols, les acides carboxyliques et l'eau. Le spectre d'absorption entre  $2000$  et  $800\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons C=O ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) et CO ( $\nu_{\text{C-O}}$ ) dans les acides carboxyliques, les anhydrides, les aldéhydes, les lactones, les éthers et les quinones. Les allongements des liaisons C=C ( $\nu_{\text{C=C}}$ ) et C-H ( $\nu_{\text{C-H}}$ ) dans les systèmes polyaromatiques apparaissent également dans cette région [25].

La **figure 21 (a)** montre les spectres IRTF des échantillons graphite brut et Pox-Gr. Les spectres enregistrés montrent une bande large entre  $3720$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$  résultant de plusieurs bandes qui se chevauchent. Cependant, le spectre de l'échantillon Pox-Gr est caractérisé par l'apparition de deux bandes distinctes à  $3687$  et  $3673\text{ cm}^{-1}$  et d'un coude autour de  $3679\text{ cm}^{-1}$ . Cette région spectrale est généralement attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison O-H dans les alcools, les phénols, les acides carboxyliques et l'eau chimisorbée. Cela pourrait signifier que les traitements de purification de la surface de graphite créent des fonctions oxygénées même sur le graphite brut. Ceci n'est en effet pas surprenant dans la mesure où les fonctions de surface sont soit localisées sur les carbones amorphes soit amenées par d'autres phases cristallines sous forme d'impuretés.

L'absorption dans la zone  $2000\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  est présentée sur la **figure 21 (b)**. Plusieurs bandes sont mises en évidence dans les spectres IRTF des deux échantillons. Une bande d'intensité faible autour de  $1580\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations du squelette C=C ( $\nu_{\text{C=C}}$ ) dans les anneaux aromatiques. Dans le spectre du graphite brut, le coude à  $1395\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la déformation dans le plan du O-H ( $\delta_{\text{O-H}}$ ).



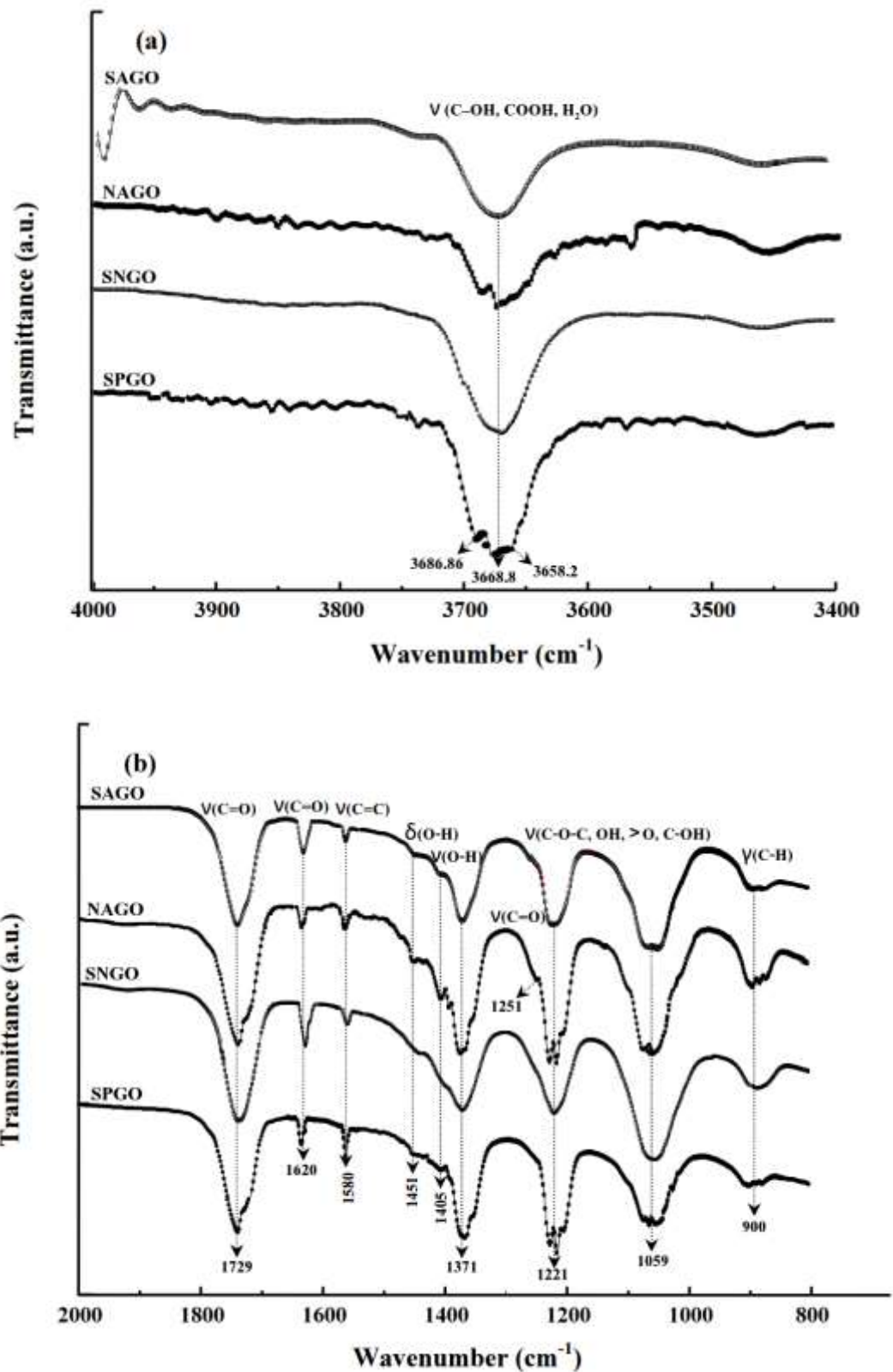
**Figure 21** : Spectres IRTF dans les régions entre 4000-3400 cm<sup>-1</sup> (a) et 2000-800 cm<sup>-1</sup> (b) du graphite brut et purifié.



L'épaulement à  $1250\text{ cm}^{-1}$  et les fortes bandes d'absorption positionnées à  $1227\text{ cm}^{-1}$  et  $1065\text{ cm}^{-1}$  sont affectées à la vibration de déformation de la liaison CO ( $\nu_{\text{C-O}}$ ) des groupes éther ( $\nu_{\text{C-OC}}$ ), des époxydes ( $\nu_{>\text{O}}$ ) et éventuellement des groupes phénoliques ( $\nu_{\text{C-OH}}$ ). La bande à  $900\text{ cm}^{-1}$  peut également correspondre à des vibrations de déformation hors plan des liaisons aromatiques C-H ( $\gamma_{\text{C-H}}$ ).

Les bandes à  $1623$  et  $1370\text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations de déformation des liaisons OH dans l'eau ( $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ ) et les groupes CO-H ( $\nu_{\text{CO-H}}$ ) des fonctions alcool. La forte bande d'absorption à  $1729\text{ cm}^{-1}$  enregistrée sur le spectre de l'échantillon Pox-Gr est la signature des groupes C=O ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) caractéristiques des fonctions acides carboxyliques, esters, anhydrides et aldéhydes [25]. L'absence d'une bande au-delà de  $1600\text{ cm}^{-1}$  pour le graphite brut indique clairement qu'il n'y a pas de groupes fonctionnels contenant des fonctions acides carboxyliques, esters ou anhydrides carbonyle (C=O). Les résultats sont en bon accord avec celles rapportées dans le titrage acido-basique de **Boehm**.

Les spectres IRTF des échantillons oxydés via différents réactifs sont présentés sur la **figure 22**. Il s'avère que les spectres enregistrés sont très similaires, montrant que les différents échantillons ont les mêmes fonctions de surface. Les spectres IRTF de la région comprise entre  $4000$  et  $3400\text{ cm}^{-1}$  sont reportés sur la **figure 22 (a)**. On trouve les bandes d'absorption des liaisons OH ( $\nu_{\text{C-OH}}$ ,  $\nu_{\text{COOH}}$  et  $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ ) probablement dues à la formation de groupes alcool, phénoliques et carboxyliques et d'eau. L'existence de plusieurs bandes d'absorption dans la région  $2000\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  montré sur la **figure 22 (b)** confirme la présence d'une variété de groupes oxygénés sur les bords ainsi que sur les plans graphéniques. La forte bande d'absorption à  $1729\text{ cm}^{-1}$  et la bande à  $1620\text{ cm}^{-1}$  sont indicatives de la présence de groupes carboxyle et carbonyle ( $\nu_{\text{C=O}}$ ). Les bandes de fortes intensités centrées à  $1221\text{ cm}^{-1}$  et  $1059\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la présence d'éthers, de phénols et de fonctions époxy.



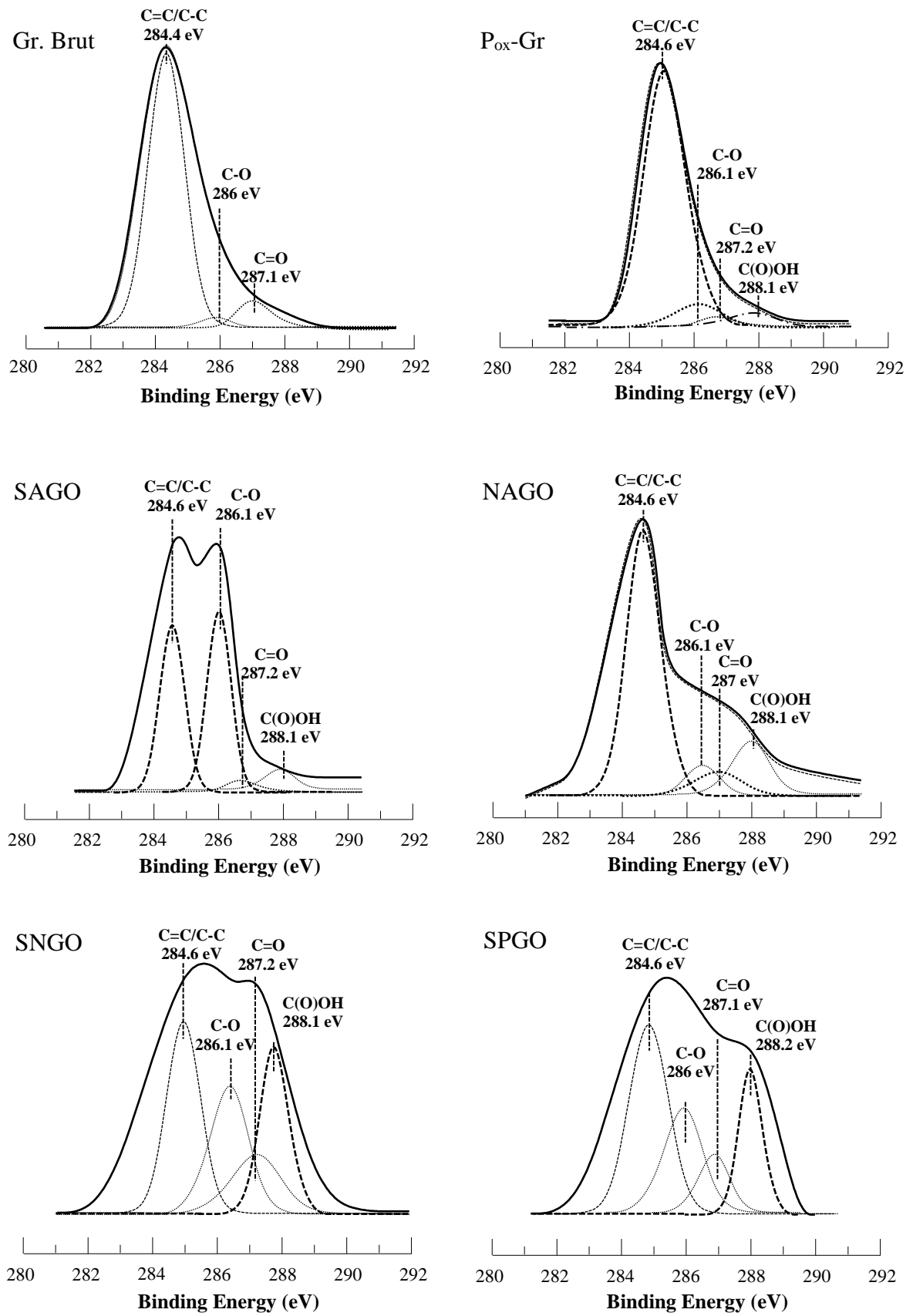
**Figure 22** : Spectres IRTF dans les régions entre 4000-3400 cm<sup>-1</sup> (a) et 2000-800 cm<sup>-1</sup> (b) du graphène fonctionnalisé via oxydation chimique par différent réactifs.

L'épaulement à  $1251\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux fonctions cétones ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ) et phénols ( $\nu_{\text{O-H}}$ ). Le coude à  $1451\text{ cm}^{-1}$  peut également être attribué à l'intercalation de molécules d'eau dans les espaces en treillis. L'absorption de faible intensité située à  $1405\text{ cm}^{-1}$  correspond aux fonctions acide carboxylique ( $\delta_{\text{O-H}}$ ) conjuguées aux électrons  $\pi$  des noyaux aromatiques. La bande forte à  $1371\text{ cm}^{-1}$  est la signature caractéristique des liaisons O-H ( $\nu_{\text{O-H}}$ ) des fonctions alcool.

L'absorption à  $1580\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations du squelette des domaines graphéniques non oxydés ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ). Les résultats confirment qualitativement ceux obtenus dans la détermination des fonctions acide ou basique par la méthode de **Boehm**.

#### IV.2.1.3. Analyses XPS

La **figure 23** montre les spectres C1s XPS de tous les échantillons. Le spectre C1s XPS du graphite brut peut être déconvolué en plusieurs pics à 284,4, 286 et 287,1 eV. Le pic autour de 284,4 eV est attribué à la double liaison graphite hybride  $\text{sp}^2$  (C=C) et à l'hybridation  $\text{sp}^3$  des structures saturées à la surface (C-C). Les pics à 286 eV et 287,1 eV ont été attribués respectivement aux fonctions C-O-C / C-O (époxy/hydroxyle) et C=O (lactone/pyrone/quinone) [26]. Dans les spectres C1s XPS des échantillons purifiés et oxydés, quatre pics principaux déconvolués ont été localisés à 284,6 eV (C=C/C-C), 286,1 eV (C-O), 287,2 eV (C=O) et 288,1 eV (C(O)OH (carboxylate)), tandis que les intensités des pics C(O)OH et C-O-C/C-O sont considérablement élevées pour les échantillons SNGO et SPGO. L'analyse élémentaire des spectres XPS a montré que l'échantillon SNGO a des teneurs en carbone et en oxygène respectivement de 50,6 et 49,4%. Le rapport des atomes (C/O) était de 1,02 et ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par la méthode de **Boehm**.



**Figure 23 :** Spectres XPS du graphite brut et purifié ainsi que des différents GO.

#### IV.2.1.4. Analyses DRX

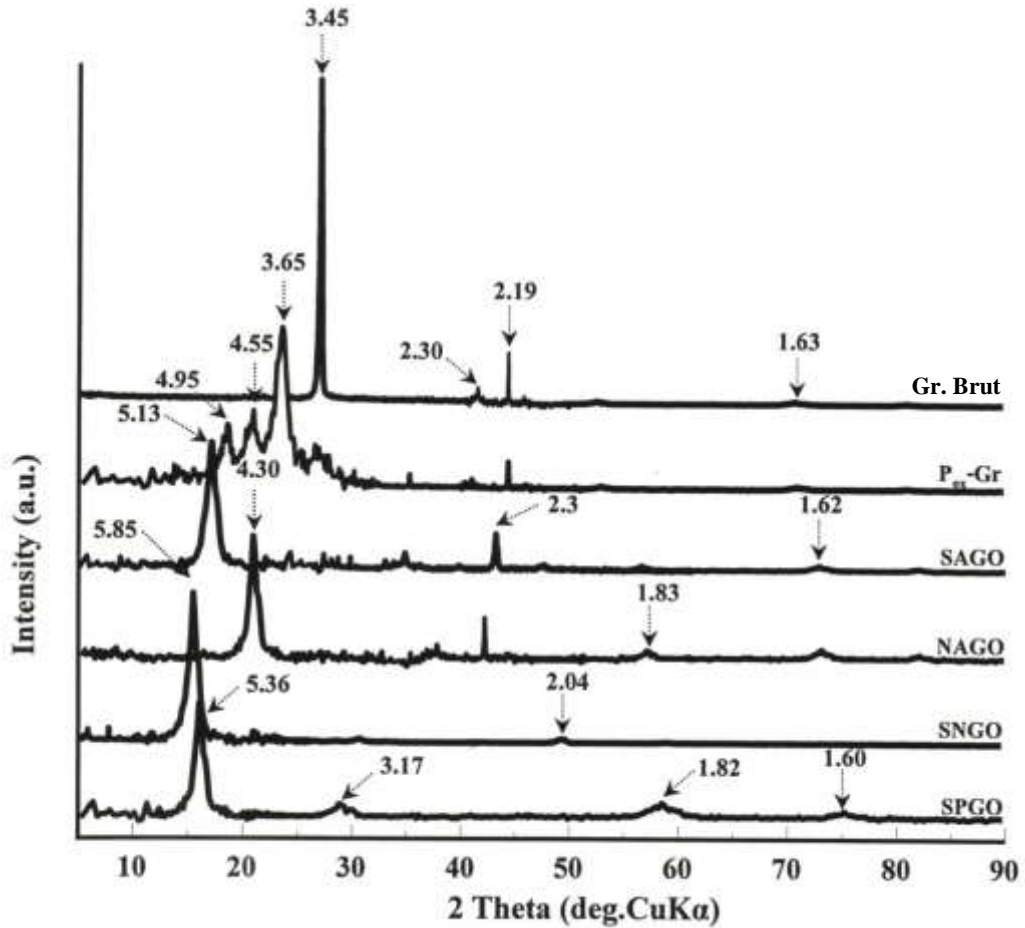
La **figure 24** montre les spectres DRX des échantillons graphite brut, Pox-Gr et des différents GO. Un pic étroit et intense associé à la phase cristalline du graphite est identifié sur les diffractogrammes enregistrés pour l'échantillon graphite brut. Ce pic est situé à un angle  $2\theta=26,5^\circ$ . La distance interplanaire, calculée à partir de la loi de Bragg, est de  $3,45\text{\AA}$ . En comparant les pics théoriques de  $2\theta$  de la poudre de graphite à ceux obtenus expérimentalement, on identifie l'étape de croissance préférentielle (002) suivant l'axe C correspondant à la phase hexagonale du graphite  $\alpha$ . D'autres phases enregistrées à des positions  $2\theta$  égales à  $42,1^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $71^\circ$ , présentent une intensité relativement faible par rapport au pic principal. Ceux-ci peuvent être attribués respectivement aux plans hexagonaux de structure de graphite (100), (004) et (110) [30, 31].

Le diffractogramme de l'échantillon Pox-Gr montre un déplacement de l'angle  $2\theta$  à une valeur plus faible. Les positions des pics à  $2\theta=24,9^\circ$  correspondent à une nouvelle distance interplanaire de  $3,65\text{\AA}$  dans la structure du graphite. L'augmentation de l'espacement interplanaire est vraisemblablement attribuée à la formation de groupes oxygénés et à l'intercalation de molécules d'eau à l'intérieur des couches de structure. Deux autres pics de faible intensité considérés comme des pics secondaires apparaissent à  $2\theta=19,8^\circ$  et  $18,2^\circ$ . Les espaces correspondants sont respectivement de l'ordre de  $4,55\text{\AA}$  et  $4,95\text{\AA}$ . L'existence de ces pics est révélatrice de la présence d'autres sites d'oxyde de graphène cristallin.

Selon les valeurs de périodicité  $d_{002}$ , on constate que l'oxydation du graphite avec des acides minéraux conduit à un espacement interplanaire plus important. Le pic de diffraction principal (002) se décale à des angles  $2\theta$  inférieurs. La distance interplanaire atteignait respectivement  $5,36\text{\AA}$  et  $5,85\text{\AA}$  pour les échantillons SPGO et SNGO. Cette augmentation est

en grande partie due aux différents groupes fonctionnels greffés sur les surfaces et les bords des feuillets mais également à l'intercalation d'espèces moléculaires entre les plans graphéniques.

Ces résultats concordent avec ceux obtenus par le titrage acide-base de **Boehm**.



**Figure 24** : Spectres DRX des graphites brut et purifié ainsi que des différents GO.

A partir de la largeur à mi-hauteur du pic principal (002) de la phase cristalline, il est possible de déterminer la taille des cristallites (**Lc**) par l'équation de **Debye-Scherrer** <sup>[21]</sup>.

$$Lc = 0,9 \cdot \lambda / FWHM \cdot \text{Cos}\theta$$

Où: **FWHM**, **θ** et **λ** sont respectivement la pleine largeur à mi-hauteur, l'angle de **Bragg** du pic de diffraction et la longueur d'onde de la source de rayons X.

En effet, la taille des cristallites est plus importante lorsque la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction est faible. En outre, l'évaluation du nombre moyen de feuillets formant le cristal est obtenue en calculant le rapport  $Lc/d_{002}$ . Les angles de **Bragg**, l'espacement 'd', la taille des cristallites et le nombre moyen de couches sont rassemblés dans le **tableau 3**.

**Tableau 3** : Résumé des résultats DRX des échantillons graphite brut, purifié et fonctionnalisés par oxydation chimique par différents réactifs

<b>Echantillons</b>	<i>Angle de Diffraction</i> $2\theta$ (°)	<b>distance Interfeuillets</b> <b>d (Å)</b>	<i>Taille de la cristallite</i> <i>Lc (Å)</i>	<b>Nombre moyen de couches</b>
SAGO	17.5	5.13	38.9	7.6
<b>NAGO</b>	<b>21.0</b>	<b>4.3</b>	<b>42.7</b>	<b>9.9</b>
SNGO	15.25	5.85	39.9	6.8
<b>SPGO</b>	<b>16.7</b>	<b>5.36</b>	<b>56</b>	<b>10.4</b>

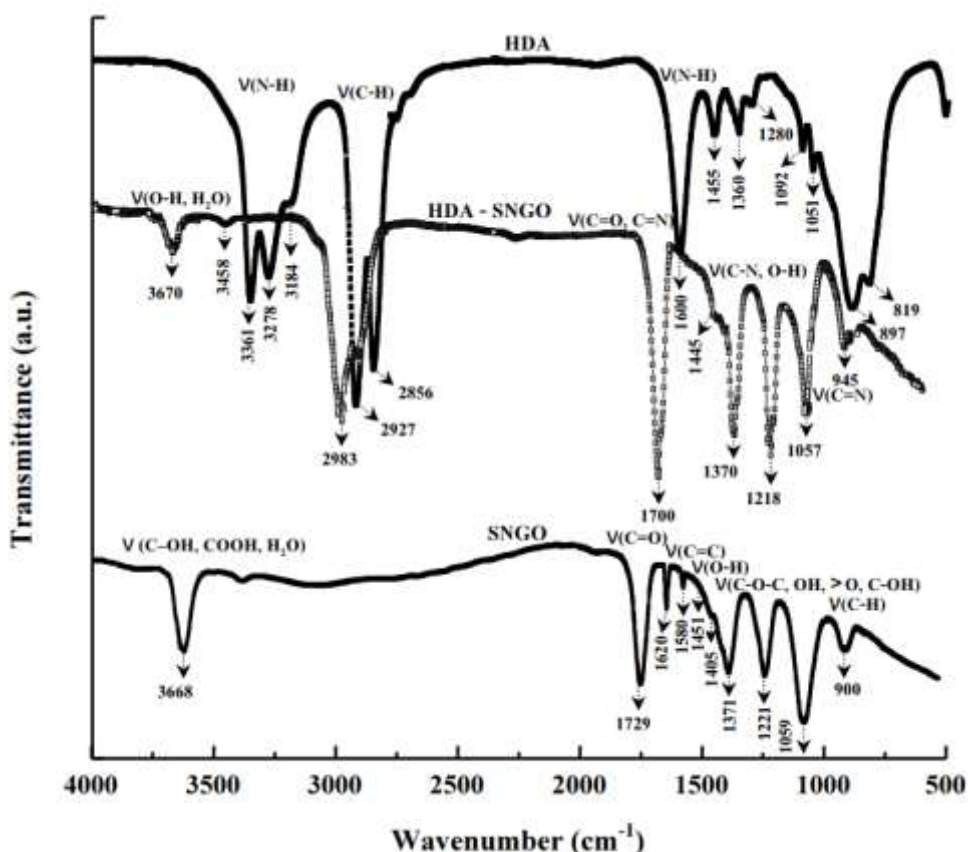
On peut voir que la purification oxydative et la fonctionnalisation du graphite par des voies d'oxydation chimique provoquent une diminution de la taille des cristallites et une réduction notable du nombre de couches graphéniques. L'échantillon SNGO présente une taille moyenne de 39,9Å et un nombre relativement petit de couches (environ une pile de ~ 7 feuillets). Cette réduction du nombre de couches est le résultat de l'intercalation d'une plus grande quantité de groupes oxygénés entre les plans graphéniques, affaiblissant ainsi l'intensité des forces de Van der Waals.

## IV.2.2. Caractérisation des GOs intercalés et silanisés

### IV.2.2.1. Analyses IRTF

L'échantillon SNGO issu du processus d'oxydation avec le mélange acide  $H_2SO_4/HNO_3$  a été sélectionné pour réaliser des réactions chimiques via des molécules fonctionnelles. La **figure 25** montre le spectre IRTF de l'oxyde de graphène intercalé avec l'hexadécylamine (HDA-SNGO) par rapport à ceux de l'amine pure (HDA) et du SNGO.

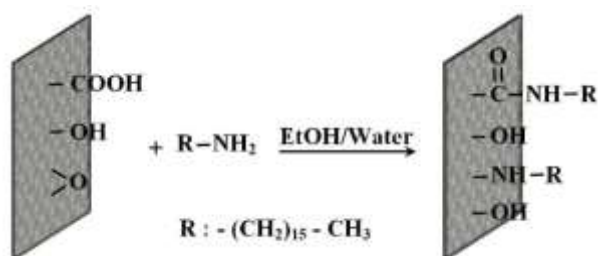
Le spectre de l'échantillon HDA-SNGO montre deux bandes intenses situées à 2983 et 2927  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes pourraient être attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons C-H ( $\nu_{\text{C-H}}$ ) des groupes méthylène et méthyle du segment amine primaire hexadécyle. Les bandes de faible intensité positionnées à 3670 et 3458  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations de déformation de l'hydroxyle résiduel OH ( $\nu_{\text{O-H}}$ ) ou de l'eau adsorbée. La forte bande d'absorption située autour de 1700  $\text{cm}^{-1}$  est la signature des vibrations d'élongation de l'amide secondaire carbonyle C=O ( $\nu_{\text{C=O}}$ ). Les coudes positionnés à 1600 et 1445  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués à des déformations symétriques et asymétriques des liaisons NH ( $\nu_{\text{N-H}}$ ) correspondant aux amines secondaires. L'absorption de la bande des liaisons amines secondaires C-N ( $\nu_{\text{C-N}}$ ) apparaît sur le spectre IRTF à 1370  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 25 :** Spectres IRTF du GO intercalé avec l'hexadécylamine (HDA-SNGO), de l'amine pure (HDA) et du SNGO.



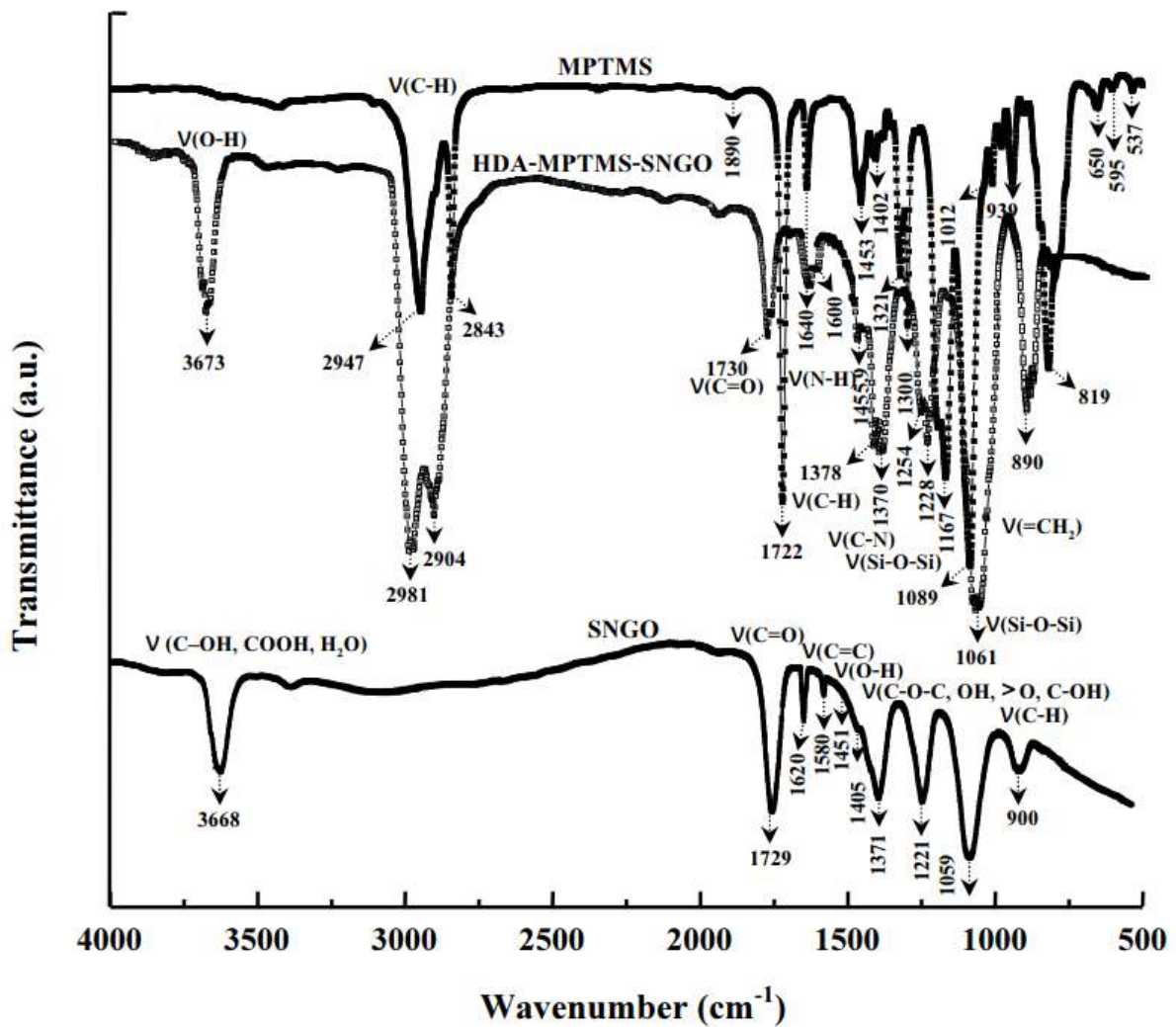
La position et la forte intensité de cette bande reflètent la conjugaison d'une paire d'électrons libres d'azote avec les électrons  $\pi$  du cycle aromatique. La bande à  $1370\text{ cm}^{-1}$  pourrait également correspondre aux vibrations de déformation des fonctions alcool résiduelles des liaisons O-H ( $\nu_{\text{O-H}}$ ). La réaction illustrée sur la **figure 26** donne l'organigramme possible du greffage du n-hexadécylamine sur des plans de graphène oxydés.



**Figure 26** : Schéma des réactions possibles entre le GO et le n-hexadécylamine (HDA)

La **figure 27** montre le spectre IRTF de l'échantillon HDA-SNGO modifié avec le MPTMS (HDA-MPTMS-SNGO) par rapport aux spectres du silane pur (MPTMS) et du SNGO. Des absorptions fortes à  $2981$  et  $2904\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'étirement des liaisons C-H ( $\nu_{\text{C-H}}$ ) des groupes méthylène des segments alkyle de l'organosilane. Les bandes d'absorption situées à  $1378$  et  $1459\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de déformation des groupes méthyle ( $\nu_{\text{CH}_3}$ ) des fragments methacryloxy. La bande à  $1459\text{ cm}^{-1}$  peut être confondue avec la bande de cisaillement du groupe méthylène ( $\delta_{\text{CH}_2}$ ). La bande positionnée à  $890\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la vibration de déformation hors plan de l'oléfine  $=\text{CH}_2$  ( $\nu_{=\text{CH}_2}$ ).

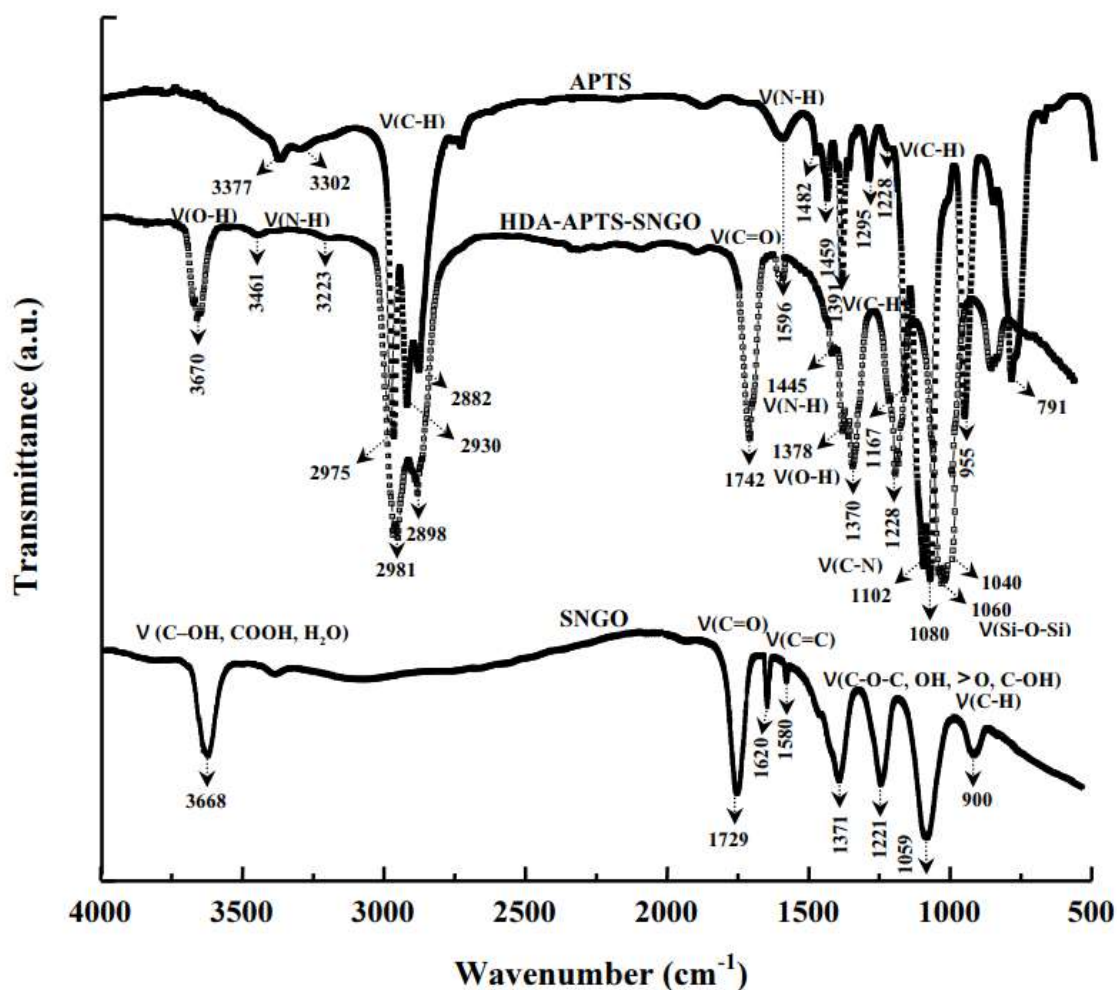
La bande observée à  $1730\text{ cm}^{-1}$  est liée au groupe esters carbonyle C=O ( $\nu_{\text{C=O}}$ ). Cela implique que le silane s'accroche à la surface via des groupes silanol et se condense avec des phénols ou des acides carboxyliques hydroxyles. Les absorptions situées à  $1228$  et  $1061\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des liaisons siloxane Si-O-Si ( $\nu_{\text{Si-O-Si}}$ ). Par conséquent, les molécules de silane peuvent non seulement adhérer à la surface mais aussi se réticuler l'une avec l'autre pour former un réseau siloxane.



**Figure 27 :** Spectres IRTF du silane pur (MPTMS), du SNGO et du HDA-SNGO silanisé par le MPTMS (HDA-MPTMS-SNGO).

La **figure 28** montre le spectre IRTF de l'échantillon HDA-SNGO modifié avec l'APTS (HDA-APTS-SNGO) par rapport à l'aminosilane pur (APTS) et au SNGO.

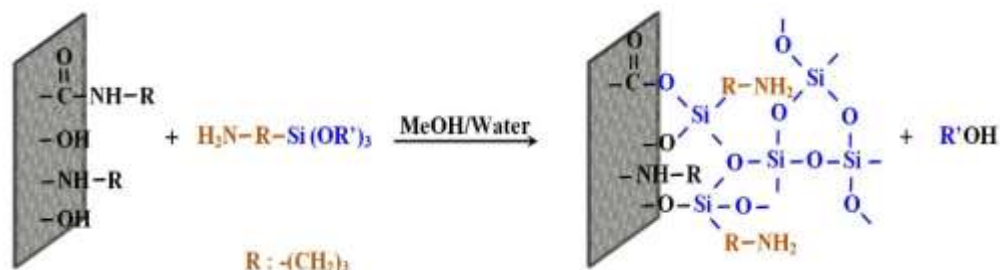
Deux bandes intenses situées à 2982 et 2898 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons C-H des groupes méthylène du segment aminopropyle. Les bandes centrées à 1167 et 1080 cm<sup>-1</sup> sont liées aux vibrations de valence des liaisons C-H des groupes méthylène.



**Figure 28 :** Spectres IRTF du silane pur (APTS), du SNGO et du HDA-SNGO silanisé par l'APTS (HDA-APTS-SNGO).

La bande positionnée à 3670 cm<sup>-1</sup> est associée aux vibrations de déformation des liaisons O-H ( $\nu_{O-H}$ ) des fonctions acides carboxyliques ou aux molécules d'eau. La bande à 1378 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations de déformation des liaisons -O-H des fonctions alcool ( $\nu_{O-H}$ ). Les bandes d'absorption centrées à 1060 et 1040 cm<sup>-1</sup> sont caractéristiques des liaisons siloxanes. La bande observée à 1742 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux vibrations de déformation du groupe carbonyle C=O des esters ( $\nu_{C=O}$ ). Les bandes de faible intensité situées à 3461 et 3223 cm<sup>-1</sup> et la bande positionnée à 1596 cm<sup>-1</sup> sont caractéristiques de la liaison N-H ( $\nu_{N-H}$ ) des fonctions amines primaires.

Ce résultat suggère que le silane réagit plutôt via des groupes fonctionnels silanol avec des groupes hydroxyle de surface formant un réseau polysiloxane. Le processus de silanisation est représenté sur la **figure 29**.



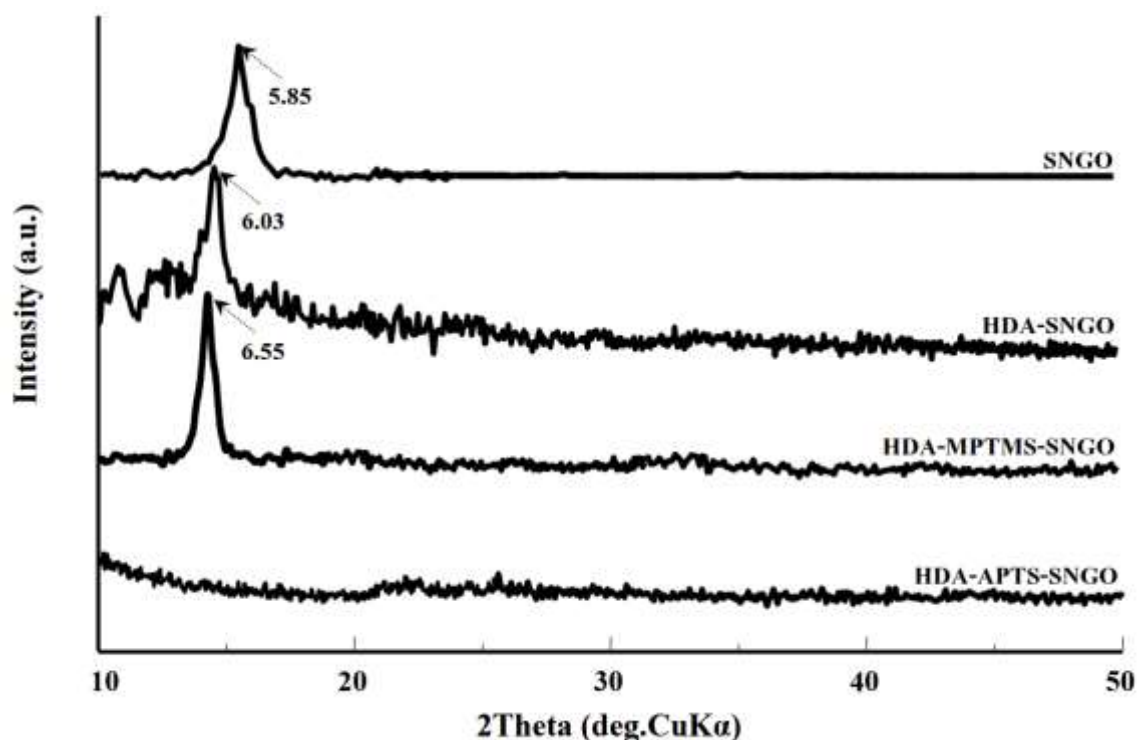
**Figure 29** : Schéma du processus de silanisation du HDA-SNGO avec l'aminosilane (APTS)

#### IV.2.2.2. Analyses DRX

La **figure 30** montre les spectres DRX de tous les échantillons modifiés. A partir des valeurs de périodicité  $d_{002}$ , on constate que la présence de l'alkylamine et du méthacryloxysilane conduit à une augmentation de l'écart interplanaire par rapport au SNGO initial. Les distances interplanaires calculées à partir de la loi de **Bragg** sont rassemblées dans le **tableau 4**. Elles sont respectivement de l'ordre de  $6,03\text{\AA}$  et  $6,55\text{\AA}$  pour les échantillons HDA-SNGO et HDA-MPTMS-SNGO.

**Tableau 4**: Résumé des résultats DRX du GO après intercalation avec l'alkylamine et après silanisation

<i>Echantillons</i>	<b>Angle de Diffraction</b> 2θ (°)	<i>distance Interfeuillets</i> $d$ (Å)	<b>Taille de la cristallite</b> Lc (Å)	<i>Nombre moyen de couches</i>
<i>HDA-SNGO</i>	14.8	6.03	35.8	5.9
<i>HDA-MPTMS-SNGO</i>	13.6	6.55	34.9	5.3
<i>HDA-APTS-SNGO</i>	/	/	/	/

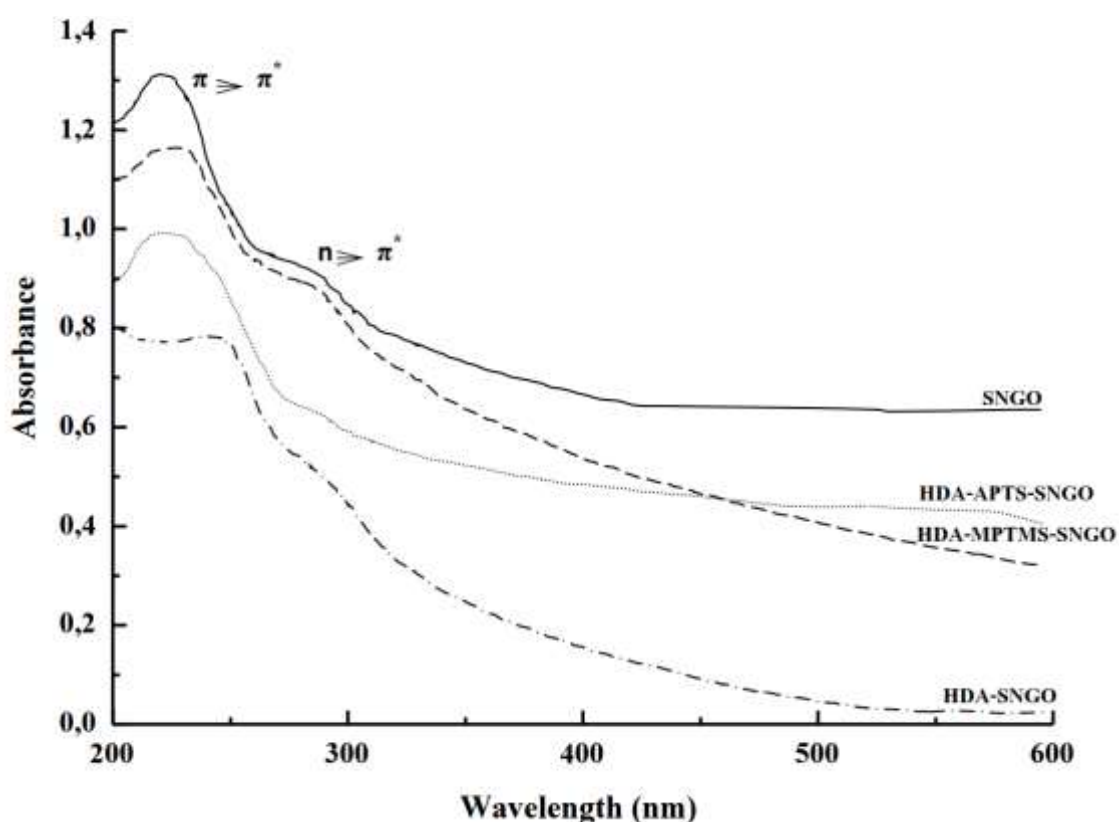


**Figure 30** : Spectres DRX du SNGO, du HDA-SNGO, du HDA-MPTMS-SNGO et de l'HDA-APTS-SNGO

Cependant, le résultat le plus surprenant est obtenu avec l'échantillon HDA-APTS-SNGO. Le spectre DRX enregistré ne montre aucun signal caractéristique de la phase cristalline dans la gamme des petits angles. Ceci explique la capacité à greffer l'aminosilane sur les surfaces internes du SNGO et la polycondensation de ces molécules greffées dans un réseau siloxane tridimensionnel. D'autre part, la disparition de la structure périodique du SNGO indique que l'aminosilane peut éventuellement polycondenser dans l'espace entre les plans. Ceci n'exclut évidemment pas le greffage des organosilanes sur des surfaces externes et des bordures de feuillets. Les résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par analyse spectroscopique IRTF. La taille des cristallites et le nombre moyen de couches sont indiqués dans le **tableau 4**. Les hauteurs d'empilage ( $L_c$ ) moyennes du HDA-SNGO et du HDA-MPTMS-SNGO sont d'environ  $35\text{\AA}$ . Ces échantillons présentent un nombre relativement faible de couches qui sont environ une pile de  $\sim 5-6$  couches.

### IV.2.2.3. Absorption UV-vis

Les spectres d'absorption du SNGO, HDA-SNGO, HDA-MPTMS-SNGO et du HDA-APTS-SNGO sont représentés sur la **figure 31**. Le SNGO affiche une absorption maximale à 230 nm, due à la résonance du plasmon  $\pi \rightarrow \pi^*$  du plan basal (C=C). De plus, une bande épaulée similaire d'environ 270 nm est observée et peut être attribuée à la transition plasmonique  $n \rightarrow \pi^*$  des groupes carbonyle (C=O) [27]. Un décalage de l'absorption maximale à 250 nm est observé pour les échantillons HDA-SNGO, indiquant une augmentation de la conjugaison du plan graphénique par intercalation de l'alkylamine. Les spectres UV-vis du HDA-MPTMS-SNGO et du HDA-APTS-SNGO montrent les mêmes deux bandes observées dans le spectre du SNGO. Ceci indique que la structure électronique du SNGO n'a pas été affectée par la modification avec les silanes.



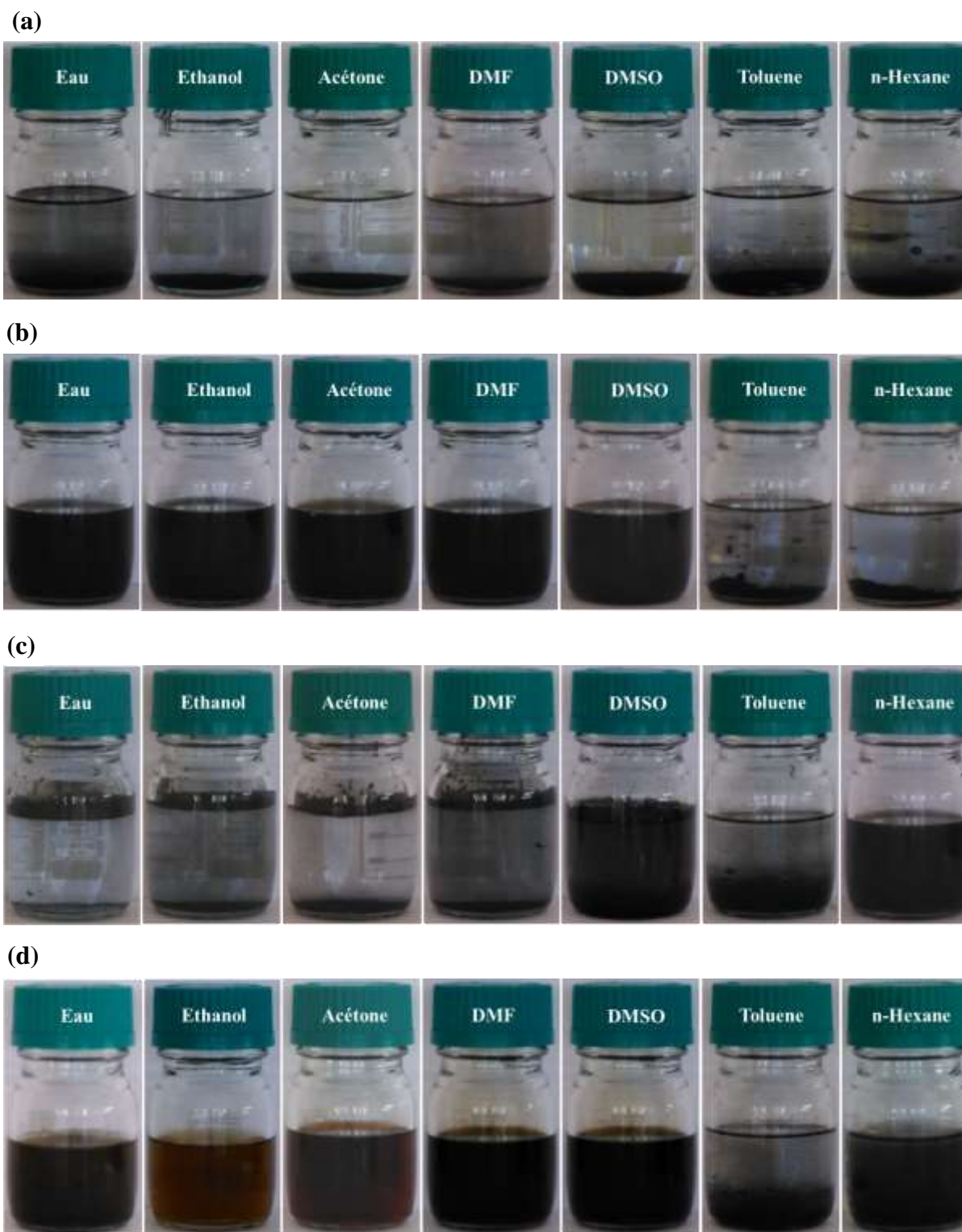
**Figure 31** : Spectres UV-vis de 10 mg/l des échantillons SNGO, HDA-SNGO, HDA-MPTMS-SNGO et HDA-APTS-SNGO dans du THF.

#### IV.2.2.4. Solubilité et dispersibilité dans l'eau et les solvants organiques

Afin de comparer le comportement de dispersion des différents échantillons (graphite brut, SNGO, HDA-SNGO et HDA-APTS-SNGO) dans des environnements différents, des solutions avec une concentration initiale de 0,1 mg/ml ont été préparées. La **figure 32** montre les résultats des états de dispersion dans l'eau, l'éthanol, l'acétone, le N, N-diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), le toluène et le n-hexane.

La **figure 32 (a)** indique que la dispersion du graphite brut dans tous les solvants était faible, qu'il sédimentait facilement en raison de l'agglomération et du manque d'affinité entre le solvant et la surface hydrophobe. Les solutions de SNGO illustrées sur la **figure 32 (b)** ont montré une meilleure solubilité et stabilité dans les solvants polaires (eau, éthanol, acétone, DMF, DMSO). Les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène à la surface de SNGO contribuent à améliorer leurs capacités à établir des liaisons hydrogène. La faible dispersibilité obtenue dans le solvant non polaire (n-hexane, toluène) serait due au caractère hydrophile de la surface du SNGO. Le SNGO intercalée avec l'hexadécylamine (HDA-SNGO) a montré une excellente stabilité dans les solvants non polaires (**Figure 32 (c)**). Les solutions relativement instables du HDA-SNGO dans l'eau et les solvants polaires peuvent être attribuées au manque d'affinité entre le solvant et les longues chaînes hydrocarbonées de l'amine à la surface du GO.

Le HDA-SNGO modifié avec l'aminosilane (HDA-APTS-SNGO) a montré une meilleure stabilité de dispersion dans l'eau et les solvants organiques, sauf dans le toluène (**Figure 32 (d)**). Il est à noter que le HDA-APTS-SNGO présente une dispersibilité faible mais stable dans le n-hexane. Les molécules de silane contenant des groupes terminaux amino ont tendance à former une liaison covalente à la surface par la réaction des groupes époxy et du proton labile des groupes oxygéné (hydroxyle et carboxyle) du SNGO. Cela modifierait à son tour les caractéristiques de surface du SNGO et améliorerait sa compatibilité avec la matrice du polymère.



**Figure 32** : Photographies de la dispersions des échantillons (a) Graphite brut, (b) SNGO, (c) HDA-SNGO et (d) HDA-APTS-SNGO dans l'eau et dans des solvants organiques.



## **CHAPITRE V**

### *Préparation, mise en forme et caractérisation des nanocomposites*

## Introduction

Au cours des dernières décennies, l'intérêt pour une nouvelle classe de nanomatériaux à base de carbone, comme les nanotubes de carbone (CNT) et le fullerène, ont rapidement attiré plus d'attention en tant que nanocharges pour les nanocomposites polymères. Ceci est dû à leur potentiel d'amélioration des propriétés physiques et structurelles par rapport aux polymères traditionnellement remplis de noir de carbone [46, 49].

Le graphène est l'ajout le plus récent aux membres de la famille du carbone. En tant que blocs de construction pour les CNT et autres nanomatériaux de carbone, la structure du graphène se compose d'une monocouche plate d'atomes de carbone hybrides  $sp^2$ , disposés en hexagone. Cette structure unique fournit à ce matériau des propriétés exceptionnelles, en particulier une résistance maximale élevée (130 GPa) et un module d'Young de 1TPa. En outre, le graphène possède également une surface spécifique élevée de 2630-2965  $m^2/g$ , un rapport d'aspect élevé et une faible densité massique. La dispersion d'une petite quantité de ces matériaux dans des matrices polymères produit des nanocomposites à propriétés mécaniques supérieures [113, 114]. Cependant, de nos jours, il existe encore de grands défis techniques, par exemple, le coût élevé de la fabrication du graphène monocouche pur. De plus, en raison de la forte densité des interactions van der Waals et de sa surface spécifique élevée, il est très difficile de disperser une grande quantité de graphène dans des matrices polymères. Alors que l'oxyde de graphène constitué de feuilles dérivées de graphène et d'autres groupes fonctionnels à l'oxygène, présente plus de potentiel pour des applications pratiques [115].

L'oxyde de graphène peut être produit par l'oxydation et l'exfoliation du graphite avec des oxydants forts tels que  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $KClO_3$ ,  $NaNO_3$  ... [116]. L'oxyde de graphène se compose de groupes fonctionnels oxygénés sur le plan basal et sur les bords.

Dans la majorité des cas, on pense que les groupes époxy et hydroxyle se situent sur le plan basal, tandis que les groupes carbonyle et acide carboxylique se situent sur les bords <sup>[116, 117]</sup>. Les fonctionnalités sur la surface de l'oxyde de graphène peuvent favoriser l'exfoliation complète des feuilles d'oxyde de graphène dans les matrices polymères et améliorer l'interaction interfaciale notamment <sup>[115, 118]</sup>.

L'oxyde de graphène a été utilisé dans de nombreux nanocomposites à matrice polymère (PNC) car il a un renfort potentiellement efficace. Cependant, l'oxyde de graphène est hautement hydrophile et la plupart des polymères d'ingénierie sont hydrophobes. La dispersion de l'oxyde de graphène dans la plupart des cas n'est pas facilement réalisée en raison de l'incompatibilité intrinsèque de l'oxyde de graphène et des polymères d'ingénierie <sup>[119, 120]</sup>. Afin d'obtenir des PNC, il est nécessaire de modifier l'oxyde de graphène afin qu'il soit compatible avec une matrice polymère donnée.

A cause de la chimie riche des groupes hydroxyle, carboxyle et époxy, l'oxyde de graphène a été choisie très souvent comme matériau de départ pour la formation de matériaux dérivés à travers les groupes organiques covalents greffés sur leur surface <sup>[101, 116]</sup>. De nombreux dérivés peuvent ainsi être obtenus en fonction de la réaction avec des groupes époxy et acide carboxylique sur des feuillets de l'oxyde de graphène.

La substitution nucléophile, l'acylation et l'estérification sont fréquemment utilisées comme des approches pour modifier le l'oxyde de graphène. *Yuan* <sup>[121]</sup> a utilisé la p-phénylène diamine (PPD) pour la modification de l'oxyde de graphène à travers la réaction avec des groupes époxy générant un GO-PPD. Ensuite, le GO-PPD est modifié avec du chlorure de cyanure (CC) et greffé avec de l'anhydride maléique-g-polypropylène pour produire des nanocomposites fonctionnalisés GO/PP (fGO/ PP).

Il a été démontré que la conductivité, la stabilité thermique et les propriétés mécaniques des nanocomposites sont améliorées efficacement par l'ajout du fGO.

*Ren et al.* <sup>[122]</sup> ont rapporté une méthode pour convertir efficacement les groupes hydrophiles du GO et l'oxyde de graphène réduit (RGO) en groupes alkyle par substitution nucléophile et réaction d'amidation avec la dodécylamine (DA). Les nanomatériaux fonctionnalisés (DA-GO) et (DA-RGO) résultants peuvent être dispersés de manière homogène dans du polyéthylène haute densité (PEHD). Les propriétés mécaniques dynamiques, la cristallinité, les propriétés barrière aux gaz et de la stabilité thermique du PEHD ont été considérablement améliorées par l'ajout d'une faible concentration de DA-GO ou de DA-RGO.

Les nanocomposites de polyoléfine (PO) basés sur des feuillets de GO offrent des possibilités d'amélioration avec des quantités relativement faibles de nanocharge <sup>[123-126]</sup>.

Le polypropylène (PP) est le polymère qui offre probablement le meilleur rapport qualité / prix parmi toutes les polyoléfines. Avec un tonnage représentant plus de 21% du total des plastiques, on estime avoir un taux de croissance annuel moyen de 4% pour la période de 2010 à 2020 <sup>[127]</sup>. C'est l'un des matériaux les plus utilisés après le polyéthylène, le polystyrène et le chlorure de polyvinyle. Il est utilisé pour de grandes applications extérieures (automobiles) nécessitant une durabilité et des propriétés d'impact ductile à basse température.

Les applications comprennent des pare-chocs et d'autres grandes pièces extérieures en raison de sa faible densité, de son traitement facile, de sa stabilité thermique, de sa résistance à la corrosion et de sa bonne résistance à l'impact <sup>[128]</sup>.

Le polypropylène est souvent produit et commercialisé sous la forme de mélanges PP/élastomères tels que les PP/EPR (Éthylène-Propylène-Rubber), PP/EPDM (éthylène-propylène diène monomère) et PP / POE (polyéthylène-octène). Ils se caractérisent par une résistance aux chocs accrue dans une large plage de température allant de l'ambient à -40°C.

Cependant, leur utilisation est limitée lorsque les propriétés thermomécaniques combinées à une forte rigidité et une résistance à la température sont nécessaires. Il semble souhaitable de combiner les avantages des deux systèmes et d'élaborer des nanocomposites ternaires, qui contiennent à la fois un élastomère et une nanocharge [129, 130].

Cependant, le principal défi dans la fabrication des nanocomposites est la dispersion des feuillets individuels de GO dans les mélanges de polymères, en raison de l'incompatibilité de la matrice hydrophobe avec le GO hydrophile. Par conséquent, les modifications de surface des nanoparticules de GO et l'ajout de compatibilisants fonctionnels sont souvent nécessaires pour réaliser des morphologies d'intercalation et d'exfoliation nécessaires pour atteindre les meilleures performances mécaniques.

L'objectif principal de ce travail est d'examiner l'effet des nanoparticules de GO et des compatibilisants sur les propriétés des nanocomposites PP/EPR/GO préparés par le procédé de mélange en masse à l'état fondu (technique de dilution par mélange maître) à l'aide d'un mélangeur Brabender. L'influence du GO et de ses modifications de surface avec des agents de couplage hexadécylamine et silane sur les propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques des nanocomposites ont été étudiées.

## V.1. Méthodologie expérimentale

### V.1.1. Matériaux

Les matériaux utilisés dans ce travail sont présentés dans le tableau ci-dessous (**tableau 5**).

**Tableau 5 : Matériaux utilisés**

Matériaux	Nom commercial	Fournisseur	Propriétés
Graphite	Graphite naturel	Qingdao Xinghe Graphite Co.	$d_{50} = 10 \mu\text{m}$
PP	ISPLEN PP040 G1E	Repsol Quimica S.A.	$MFI = 3 \text{ g}/10\text{min}$ , $d = 0,902 \text{ g}/\text{cm}^3$
EPR	VISTALON 785	Exxon Mobil Chemical	$M_{L(1+4)} = 30$ à $125 \text{ }^\circ\text{C}$ , $d = 0,88 \text{ g}/\text{cm}^3$
MAH	Anhydride maléique	Sigma-Aldrich	$T_{\text{éb}} = 202 \text{ }^\circ\text{C}$ , $d = 1,48 \text{ g}/\text{cm}^3$
DCP	Peroxyde de dicumyl	Sigma-Aldrich	$T_{\text{éb}} = 31 \text{ }^\circ\text{C}$ , $d = 1,56 \text{ g}/\text{cm}^3$
HDA	n-Hexadécylamine	Fluka	$T_{\text{éb}} = 232 \text{ }^\circ\text{C}$ , $T_f = 52 \text{ }^\circ\text{C}$
GPTMS	GLYMO	Sigma-Aldrich	$d = 1,069 \text{ g}/\text{cm}^3$ , $T_{\text{éb}} = 120 \text{ }^\circ\text{C}$
APTS	Silquest A-1100	Witco Corp.	$d = 0,95 \text{ g}/\text{cm}^3$ , $T_{\text{éb}} = 92 \text{ }^\circ\text{C}$
Diamine	1,12-Dodécanediamine	Sigma-Aldrich	$T_{\text{éb}} = 67 \text{ }^\circ\text{C}$
Dialcool	1,12-Dodécane-1,12-diol	Sigma-Aldrich	$T_{\text{éb}} = 79 \text{ }^\circ\text{C}$

Les particules naturelles de poudre de graphite (10  $\mu\text{m}$ ) ont été fournies par Qingdao Xinghe Graphite co. Ltd., Chine. Les produits chimiques utilisés pour la synthèse de l'oxyde de graphène : l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98%), l'acide nitrique fumé ( $\text{HNO}_3$ , 68%), le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%), l'acide fluorhydrique (HF, 48%), le  $\gamma$ -glycidoxytriméthoxysilane (GPTMS, > 98%), l'anhydride maléique (MAH, 99%), le peroxyde de dicumyle (DCP, 98%) ainsi que le diamine (1,12-dodécanediamine, 99%) et le dialcool (1,12-dodécane-1,12-diol 99%) utilisés pour fonctionnaliser le PP ont été fournis par Sigma-Aldrich et ont été utilisés sans autre purification.

L'hexadécylamine (HDA, 98%) a été fournie par Fluka. Le  $\gamma$ -aminopropyl triéthoxysilane (APTS, > 99%) a été généreusement offert par WITCO Corp. (USA).

Les formules chimiques des agents de couplage ‘silanes’ sont représentées sur la **figure 33**. Le polypropylène (ISPLEN PP040 G1E) utilisé comme matrice est un homopolymère isotactique obtenu auprès de Repsol Quimica S.A. (Espagne). Le caoutchouc éthylène-propylène (EPR) employé dans cette étude est un produit de qualité commerciale (VISTALON) d'Exxon Mobil Chemical. Le rapport éthylène / propylène de ce matériau est de 70/30. Les compatibilisants fonctionnalisés anhydride maléique, aminé et alcool ont été préparés dans notre laboratoire.



**Figure 33** : Formules chimiques des agents de couplage silane (a) GPTMS et (b) APTS

### V.1.2. Synthèse de l'oxyde de graphène

Tel que spécifié dans le chapitre précédent, le graphite naturel a d'abord été purifié après deux étapes consécutives: un traitement oxydatif à l'air à 350°C pendant 30 minutes suivi d'un traitement chimique en utilisant une solution aqueuse mixte contenant 30% en masse de peroxyde d'hydrogène et 30% en masse d'acide chlorhydrique à une température de 80°C.

Les poudres de GO ont été préparées selon une approche chimique selon la procédure suivante: 5 g de graphite en poudre purifié ont été dispersés dans un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique fumant dans un rapport de 60:40. Le mélange obtenu a été chauffé au reflux sous agitation vigoureuse pendant 72 h.

Ensuite, 200 ml d'eau distillée ont été ajoutés au récipient de réaction. La suspension diluée a été agitée pendant 5 h supplémentaires. Le produit a été filtré et lavé avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés. Le GO résultant a ensuite été séché dans un four à vide à 65°C pendant 36 h puis broyé en fines particules.

### **V.1.3. Intercalation et fonctionnalisation de l'oxyde de graphène**

L'intercalation du GO avec l'hexadécylamine a été effectuée selon la procédure suivante: 6 g d'hexadécylamine dissouts dans 100 ml d'éthanol ont été ajoutés goutte à goutte à une suspension de 2g de GO dans 300 ml d'eau sous agitation vigoureuse pendant 24 h à 80°C.

Le GO intercalé a été recueilli par filtration puis lavé avec des mélanges eau chaude/éthanol 25:75 trois fois. Le produit obtenu a été filtré puis séché à 60°C pendant 72 h avant la caractérisation. Le GO modifié qui a été broyé en de fines particules a été nommé HDA-GO.

Pour fonctionnaliser le GO, les agents silane ont été dissous dans un mélange de 200 ml d'eau / méthanol suivant un rapport de 75:25, puis 2 g de l'HDA-GO ont été ajoutés au récipient et la suspension a été agitée pendant 5 h à 80°C. Les particules fonctionnalisées ont été filtrées, lavées avec du méthanol puis avec des mélanges eau/méthanol 50:50 au moins trois fois pour éliminer tous les silanes n'ayant pas réagi. Enfin, les particules modifiées ont été séchées dans un four à vide à 105°C pendant 24 h, puis broyées, pulvérisées et stockées pour une utilisation ultérieure. Les GO fonctionnalisés par des silanes ont été désignés par APTS-GO et GPTMS-GO.

### **V.1.4. Préparation du polypropylène fonctionnalisé**

La réaction de modification a été réalisée à l'état fondu au sein d'un mélangeur Brabender PL2100. 50 ml de PP, 2% en poids de MAH et 0,1% en poids de DCP ont été introduits dans le mélangeur préchauffé à 180°C et mélangés mécaniquement à 30 tr/min pendant 10 min. Le produit a été granulé et maintenu à l'écart de l'humidité dans des sacs plastiques étanches. La fraction de greffage a été déterminée par titrage des groupes acides à partir des fonctions anhydride selon la procédure rapportée par **Sánchez-Valdes et. al.** <sup>[131]</sup>. On a trouvé que la fraction de greffage était de 1% en poids de groupes anhydride maléique.



Le polypropylène fonctionnalisé par l'aminé et l'alcool a été préparé par la réaction du PP-g-MAH avec 1,12-dodécanediamine et 1,12-dodécanediol, respectivement. En premier lieu, le PP-g-MAH a été fondu dans un mélangeur Brabender pendant 3 min à 190°C et 40 tr/min, puis 2% en masse de la diamine ou du dialcool ont été ajoutés. Après avoir mélangé pendant encore 7 min, des échantillons ont été retirés du Brabender, solidifiés, broyés et mises sous forme de pastilles.

Le matériau obtenu a été dissous et purifié dans du xylène pendant 24 h afin d'éliminer toute diamine ou dialcool restant. Enfin, le produit a été séché sous vide à 60°C jusqu'à obtenir une masse constante. Les PP fonctionnalisés préparés à partir de la diamine et du dialcool ont été désignés respectivement par PP-g-NH<sub>2</sub> et PP-g-OH.

#### **V.1.5. Elaboration des nanocomposites**

Les différentes formulations utilisées dans cette étude et leurs désignations respectives sont illustrées dans le **tableau 6**. Les nanocomposites ont été préparés par un procédé en deux étapes. Tout d'abord, des mélanges-maîtres à base de GO prédispersé et fonctionnalisés ont été préparés à l'aide d'un mélangeur Brabender à 190°C et 30 tr/min. Les mélanges-maîtres ont ensuite été dilués dans la matrice PP/EPR dans une proportion de 95/5 et ont été mélangés pendant 8 min à 200°C et 60 tr/min dans le mélangeur Brabender PL2100.

Le nanocomposite PP/EPR/GO qui en résulte est donc composé de 1% en poids de GO et de 15% en poids de compatibilisants (PP-g-NH<sub>2</sub> et PP-g-OH). Après broyage, les granulés ont été moulés par compression à l'aide d'une presse hydraulique à 200°C et 200 Kg/cm<sup>2</sup> pendant 6 min.

**Tableau 6** : Compositions et désignations des nanocomposites polymère/GO

<i>Formulations</i>	<i>PP/EPR (%)</i>	<i>PP-g-NH<sub>2</sub> (%)</i>	<i>PP-g-OH (%)</i>	<i>GO (%)</i>	<i>GPTMS-GO (%)</i>	<i>APTS-GO (%)</i>	<i>Désignation</i>
<b>PP</b>	100	0	0	0	0	0	F0
<i>PP/EPR</i>	100	0	0	0	0	0	F1
<b>PP/EPR/PP-g-NH<sub>2</sub></b>	85	15	0	0	0	0	F2
<i>PP/EPR/PP-g-OH</i>	85	0	15	0	0	0	F3
<b>PP/EPR/GO</b>	99	0	0	1	0	0	F4
	99	0	0	0	1	0	F5
	99	0	0	0	0	1	F6
<i>PP/EPR/PP-g-NH<sub>2</sub>/GO</i>	84	15	0	1	0	0	F7
	84	15	0	0	1	0	F8
	84	15	0	0	0	1	F9
<b>PP/EPR/PP-g-OH/GO</b>	84	0	15	1	0	0	F10
	84	0	15	0	1	0	F11
	84	0	15	0	0	1	F12

### V.1.6. Méthodes de caractérisation

La spectroscopie ATR-FTIR a été utilisée pour confirmer la formation et la fonctionnalisation du GO. L'analyse FTIR a également été effectuée pour confirmer la réaction de greffage de MAH, d'amine et d'alcool sur le PP. Des films minces ont été obtenus à partir des échantillons par moulage par compression entre deux feuilles de Téflon en utilisant une machine de compression à 200°C et 180 kg/cm<sup>2</sup>. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre SHIMATZU dans un mode de transmission à 4 cm<sup>-1</sup> avec la co-addition de 32 scans avec une plage spectrale de 4000-400 cm<sup>-1</sup>.

Les propriétés mécaniques des nanocomposites ont été évaluées par des mesures de résistance à la traction et à l'impact. Les propriétés de traction ont été mesurées à l'aide d'une machine INSTRON MTC 500 à une vitesse de traverse de 20 mm/min. La résistance à la traction, le module d'Young, l'allongement à la rupture et la résistance aux chocs ont été déterminés à partir des courbes contrainte-déformation selon les spécifications ASTM D 638.

Les essais d'impact ont été effectués à l'aide d'un mouton pendule de type CEAST avec une énergie d'impact de 7,5 kJ selon la norme ASTM D 256-88. La vitesse du marteau a été réglée à 2,88 m/s alors que son poids était de 1,8 kg.

Toutes les mesures ont été répétées cinq fois et les valeurs moyennes ont été retenues.

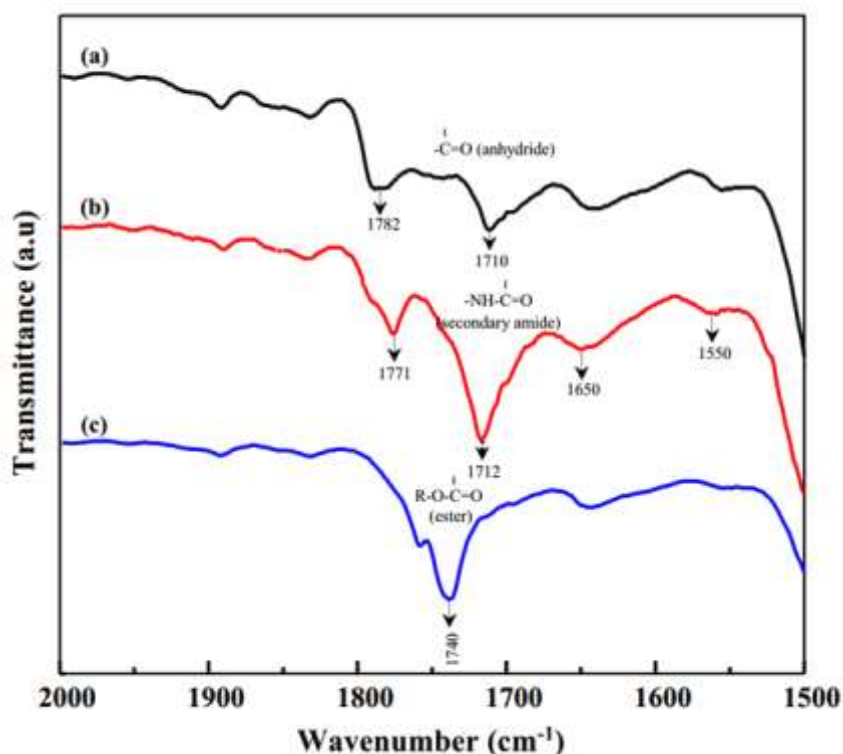
La morphologie des nanocomposites a été analysée à l'aide d'un microscope électronique à balayage QUANTA 200 à une tension d'accélération de 10 kV. Les échantillons d'essai, produits par moulage par compression à 200°C et 180 Kg/cm<sup>2</sup>, ont été immergés dans de l'azote liquide afin d'obtenir une cryofracture nette.

L'analyse thermogravimétrique (TGA) des échantillons de nanocomposite a été effectuée à l'aide d'un analyseur thermique SETARAM SETSYS TG-DTA sous atmosphère d'azote à un débit de 20 ml/min. Environ 10 à 20 mg de chaque échantillon ont été chauffés de 30 à 500°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

## V.2. Résultats et discussions

### V.2.1. Analyses IRTF des agents compatibilisants

Le greffage du PP a également été confirmé en utilisant la spectroscopie ATR-FTIR. Les spectres du PP-g-MAH, PP-g-NH<sub>2</sub> et du PP-g-OH sont représentés sur la **figure 34**. Le spectre du PP-g-MAH (**figure 34a**) montre deux bandes à 1782 et 1710 cm<sup>-1</sup> caractéristiques des groupes anhydride cycliques. Celui du PP-g-NH<sub>2</sub> (**figure 34b**) montre quatre bandes en raison de la formation de groupes imide. La bande à 1771 cm<sup>-1</sup> est affectée à l'élongation asymétrique des groupes carbonyle dans l'imide. La bande à 1712 cm<sup>-1</sup> est attribuée à l'élongation des groupes carbonyle dans l'acide carboxylique. La forte intensité de cette bande est attribuée à l'élongation symétrique des groupes carbonyle dans l'imide. Les deux bandes apparaissant à 1650 et 1550 cm<sup>-1</sup> correspondent à la vibration des groupes amide secondaire. Le spectre du PP-g-OH (**figure 34c**) montre une bande à 1740 cm<sup>-1</sup> caractéristique des carboxyles des groupes ester.



**Figure 34** : Spectres FTIR dans la gamme 2000-1500 cm<sup>-1</sup>  
du (a) PP-g-MAH, (b) PP-g-NH<sub>2</sub> et (c) PP-g-OH

## V.2.2. Propriétés mécaniques des nanocomposites

Parmi les principales lacunes du PP, sa faible rigidité à haute température, ainsi qu'une faible résistance aux chocs à basse température et ce en raison de sa température de transition vitreuse relativement élevée par rapport aux élastomères. Une alternative a été développée afin d'améliorer la résistance aux chocs du PP en ajoutant des particules souples et rigides [132-134].

Les résultats de la résistance à la traction et aux chocs Izod des différents nanocomposites sont présentés dans le **tableau 7**. Comme prévu, il est démontré que l'addition d'EPR a entraîné une amélioration substantielle de la ductilité. Cela a été établi par l'augmentation de l'allongement à la rupture du PP de 180%, alors que le module d'Young et la résistance à la traction ont diminué respectivement de 92% et 44%.

**Tableau 7** : Propriétés en traction du PP, du PP/EPR et des mélanges compatibilisés

<i>Propriétés</i>	<i>Matériaux</i>			
	<i>PP</i>	<i>PP/EPR</i>	<i>PP/EPR/PP-g-NH<sub>2</sub></i>	<i>PP/EPR/PP-g-OH</i>
<i>Résistance à la traction, <math>\sigma_b</math> (MPa)</i>	<b>36 ± 0,2</b>	20 ± 0,3	<b>19 ± 0,5</b>	20 ± 0,4
<i>Module, E (MPa)</i>	<b>1500 ± 23</b>	1015 ± 25	<b>1112 ± 21</b>	1125 ± 27
<i>Allongement à la rupture, <math>\varepsilon_b</math> (%)</i>	<b>39 ± 12</b>	109 ± 9	<b>70 ± 14</b>	78 ± 7
<i>Résistance aux chocs, <math>a_k</math> (kJ/m<sup>2</sup>)</i>	<b>4,6 ± 2</b>	6,8 ± 1,4	<b>6,2 ± 1</b>	6,4 ± 1,6

La résistance aux chocs Izod est passée de 4,6 kJ/m<sup>2</sup> à 6,8 kJ/m<sup>2</sup>, ce qui correspond à une augmentation d'environ 47% par rapport au PP pur.

Ces résultats ont été généralement observés dans différents mélanges et ont été attribués à l'effet de ramollissement suite à l'addition de particules élastomères [135, 136].

On peut noter que l'introduction des compatibilisants dans le mélange PP/EPR a augmenté légèrement la valeur du module, réduit l'allongement à la rupture tout en maintenant la résistance aux chocs constante. On pense que la réduction de l'allongement à la rupture peut résulter d'une meilleure adhérence à l'interface entre les deux phases PP et EPR.

Le **tableau 8** présente les résultats de la résistance à la traction et aux chocs Izod des nanocomposites modifiés par l'ajout du GO et des compatibilisants. On constate une amélioration de la résistance à la traction et du module d'Young (environ 7% et 14%, respectivement). En outre, l'allongement à la rupture et à la résistance aux chocs (**figure 35**) ont diminué d'environ 50% et 20% respectivement par rapport au mélange non chargé.

Cela s'explique par le manque d'adhésion interfaciale entre la matrice PP/EPR non polaire et les couches polaires du GO.

**Tableau 8** : Propriétés en traction du PP/EPR/GO et des nanocomposites compatibilisés

<i>Propriétés</i>	<i>Matériaux</i>		
	<i>PP/EPR/GO</i>	<i>PP/EPR/PP-g-NH<sub>2</sub>/GO</i>	<i>PP/EPR/PP-g-OH/GO</i>
<i>résistance à la traction, <math>\sigma_b</math> (MPa)</i>	<b>21,4 ± 0,1</b>	23 ± 0,4	<b>27 ± 0,2</b>
<i>Module, E (MPa)</i>	<b>1155 ± 20</b>	1225 ± 25	<b>1454 ± 23</b>
<i>allongement à la rupture, <math>\varepsilon_b</math> (%)</i>	<b>51.4 ± 7</b>	49 ± 9	<b>41 ± 5</b>
<i>Résistance aux chocs, <math>a_k</math> (kJ/m<sup>2</sup>)</i>	<b>5,44 ± 1,8</b>	5,4 ± 1,2	<b>4,9 ± 1</b>

L'ajout de compatibilisants a entraîné une amélioration de la résistance à la traction et du module d'Young. On a également constaté que si la résistance à la traction et le module du mélange PP/EPR/PP-g-OH/GO augmentaient d'environ 35% et 30%, ceux du PP/EPR/PP-g-NH<sub>2</sub>/GO ont augmenté seulement de 21% et 10%, respectivement par rapport au mélange non chargé.

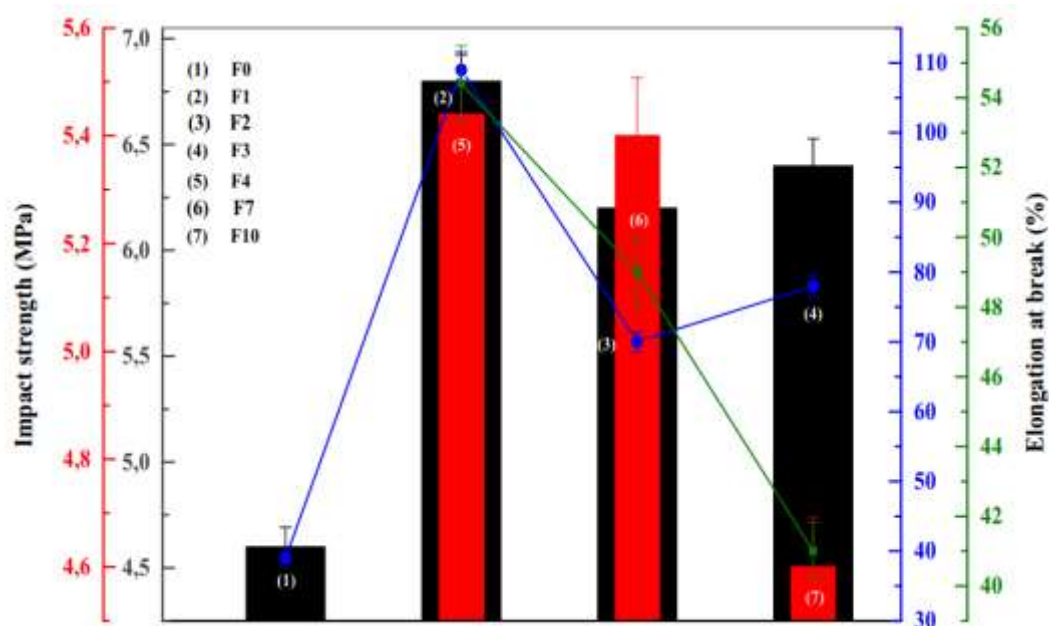
Cependant, il est important de noter que les nanocomposites compatibilisés avec le PP-g-NH<sub>2</sub> ont montré un allongement à la rupture et une résistance aux chocs plus élevés par rapport aux nanocomposites compatibilisés avec du PP-g-OH (**figure 35**). On a également observé que l'incorporation de compatibilisants dans les nanocomposites provoque une légère augmentation de l'allongement à la rupture et de la résistance aux chocs Izod.

L'amélioration des propriétés mécaniques par addition de compatibilisants ; En particulier le PP-g-OH, engendre une plus grande adhérence à l'interface entre PP, EPR et GO.

L'interface serait la base d'interactions importantes entre les deux phases en raison de la présence du compatibilisant qui se concentre préférentiellement à ce niveau lors du développement des phases du mélange.

Il est à noter que les facteurs le plus importants qui peuvent contribuer à l'amélioration des propriétés mécaniques des matériaux chargés sont la dispersion et l'interaction de la matrice polymère avec les nanoparticules. Une meilleure dispersion de la charge dans la matrice et une forte interaction nanocharge-matrice assure un transfert de charge efficace entre les différents composants. Il est clair que les performances d'un nanocomposite GO/polymère dépendent de la dispersion du GO dans la matrice et des interactions interfaciales entre le GO et la matrice polymère.

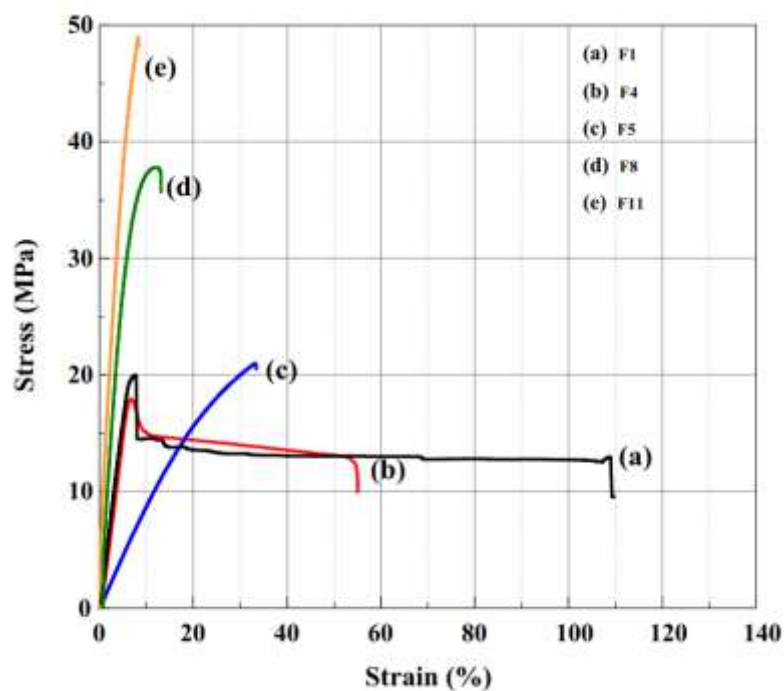
Cependant, plusieurs études n'ont pas été en mesure de fournir un consensus sur les facteurs qui régissent l'interface nanocharges/matrice des composites. La fonctionnalisation du GO en utilisant des méthodes non covalentes et covalentes peut fournir des groupes fonctionnels utiles qui rendent le GO soluble dans différents solvants organiques. En ce qui concerne les composites polymères renforcés par des nanocharges, le comportement de déformation de la charge illustre les propriétés intrinsèques du matériau. L'efficacité du transfert de charge dépend des liaisons interfaciales entre la charge et la matrice polymère.



**Figure 35** : Résistance aux chocs et allongement à la rupture de (1) PP, (2) PP/EPR, (3) PP/EPR/PP-g-NH<sub>2</sub>, (4) PP/EPR/PP-g-OH, (5) PP/EPR/GO, (6) PP/EPR/PP-g-NH<sub>2</sub>/GO et (7) PP/EPR/PP-g-OH/GO

La **figure 36** représente les courbes de contrainte-déformation typiques du mélange PP/EPR et ses nanocomposites compatibilisés avec le PP-g-OH et renforcés par des GO vierges et fonctionnalisés. Les données détaillées des essais mécaniques des matériaux sont résumées dans le **tableau 9**. On observe que l'incorporation du GO améliore la résistance à la traction et le module d'Young ; le renforcement le plus prononcé a été observé avec les nanocomposites de GO modifiés. La déformation plastique avec striction a été observée uniquement dans la matrice PP/EPR et dans le PP/EPR/GO. La limite élastique a été observé à une déformation plus faible pour tous les nanocomposites compatibilisés par rapport aux systèmes non compatibilisés. Une telle évolution est évidente et pourrait être une indication que la nanocharge rigide était incapable de se déformer et qu'une adhérence interfaciale entre les composants du nanocomposite a eu lieu.





**Figure 36** : Courbes de contrainte-déformation typiques de (a) PP/EPR, (b) PP/EPR/PP-g-OH, (c) PP/EPR/GO, (d) PP/EPR/PP-g-NH<sub>2</sub>/GPTMS-GO et (e) PP/EPR/PP-g-OH/GPTMS-GO

Les résultats montrent que la fonctionnalisation du GO au moyen du GPTMS améliore la résistance à la traction de 18,6 MPa à 21 MPa, ce qui correspond à une augmentation d'environ 12% pour ce nanocomposite non compatibilisé. Dans le cas des nanocomposites compatibilisés, la résistance à la traction a aussi montré une amélioration importante. Par exemple, elle a augmenté de 82% pour le PP/EPR/PP-g-OH/GPTMS-GO par rapport au même système sans les agents de couplage. Des améliorations semblables dans le module d'Young ont également été observées avec tous les matériaux.

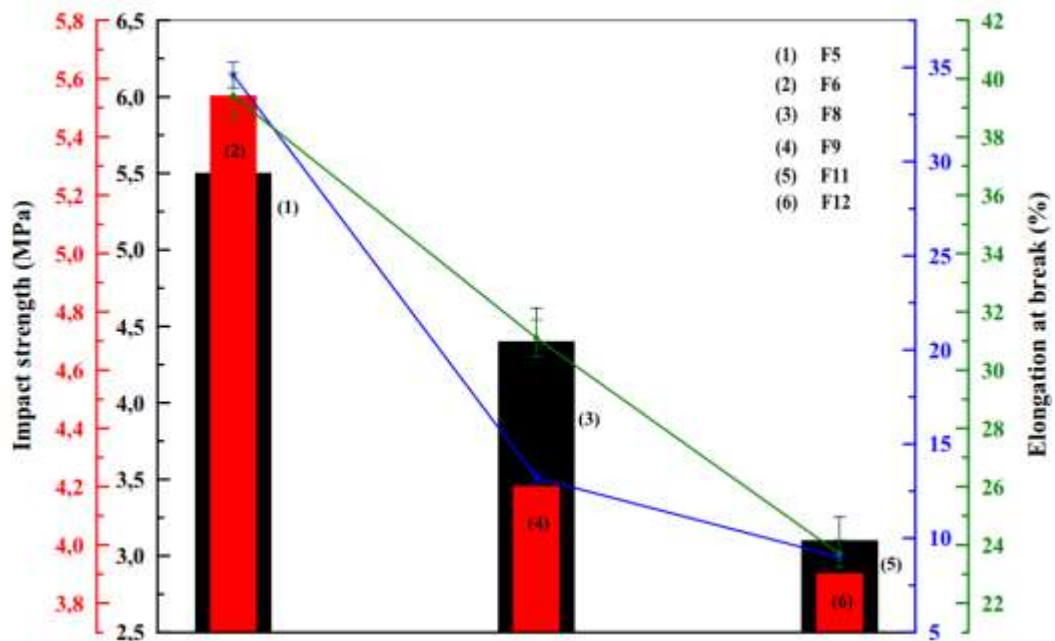
Les valeurs du module obtenues pour les nanocomposites compatibilisés avec du PP-g-OH étaient supérieures à celles des autres compositions. Dans ces systèmes, le module d'Young a augmenté d'environ 20% et 16% pour les nanocomposites avec GPTMS-GO et APTMS-GO, respectivement par rapport aux nanocomposites sans agents de couplage silane.

Plusieurs études ont attribué le renforcement obtenu dans les hybrides polymères-nanocharge à la restriction de la mobilité des chaînes polymères à la suite de fortes interactions interfaciales [137-140].

Dans le **tableau 9**, on observe également que la résistance aux chocs et l'allongement à la rupture (**figure 37**) ont montrés une diminution pour tous les systèmes de nanocomposite avec des agents de couplage par rapport à ceux sans agents de couplage. L'allongement à la rupture et la résistance aux chocs les plus bas ont été observés avec les nanocomposites compatibilisés avec PP-g-OH. L'allongement à la rupture et la résistance aux chocs du PP/EPR/PP-g-OH/ GPTMS-GO ont diminué d'environ 78% et 30%, respectivement par rapport aux nanocomposites sans agents de couplage. La raison de ce comportement s'explique par l'amélioration des interactions entre la matrice polymère et les particules de GO en raison des agents compatibilisants et de l'action de l'agent de couplage silane. Les groupes glycidoxy et amino ancrés sur la surface GPTMS-GO et APTS-GO ont dû réagir avec les groupes fonctionnels des compatibilisants, ce qui a permis une compatibilité améliorée du GO avec la matrice polymère.

**Tableau 9** : Propriétés en traction du PP/EPR/GO et des nanocomposites compatibilisés avec et sans agents de couplage

<i>Propriétés</i>	<i>Matériaux</i>					
	<i>PP/EPR/GO</i>		<i>PP/EPR/PP-g-NH<sub>2</sub>/GO</i>		<i>PP/EPR/PP-g-OH/GO</i>	
	<i>GPTMS</i>	<i>APTS</i>	<i>GPTMS</i>	<i>APTS</i>	<i>GPTMS</i>	<i>APTS</i>
<i>Résistance à la traction, <math>\sigma_b</math> (MPa)</i>	<b>18,8 ± 0,2</b>	16,3 ± 0,5	<b>37 ± 0,5</b>	33 ± 0,2	<b>49,2 ± 0,1</b>	42,6 ± 0,4
<i>Module, E (MPa)</i>	<b>879,4 ± 10</b>	875,7 ± 12	<b>1315 ± 15</b>	1283 ± 20	<b>1740 ± 12</b>	1679 ± 10
<i>Allongement à la rupture, <math>\varepsilon_b</math> (%)</i>	<b>34,6 ± 6</b>	39,4 ± 3	<b>13,2 ± 6</b>	31,1 ± 8	<b>9 ± 3</b>	23,7 ± 4
<i>Résistance aux chocs, <math>ak</math> (kJ/m<sup>2</sup>)</i>	<b>5,5 ± 1,8</b>	5,54 ± 1,1	<b>4,4 ± 1</b>	4,2 ± 1,2	<b>3,1 ± 1,6</b>	3,9 ± 1,1

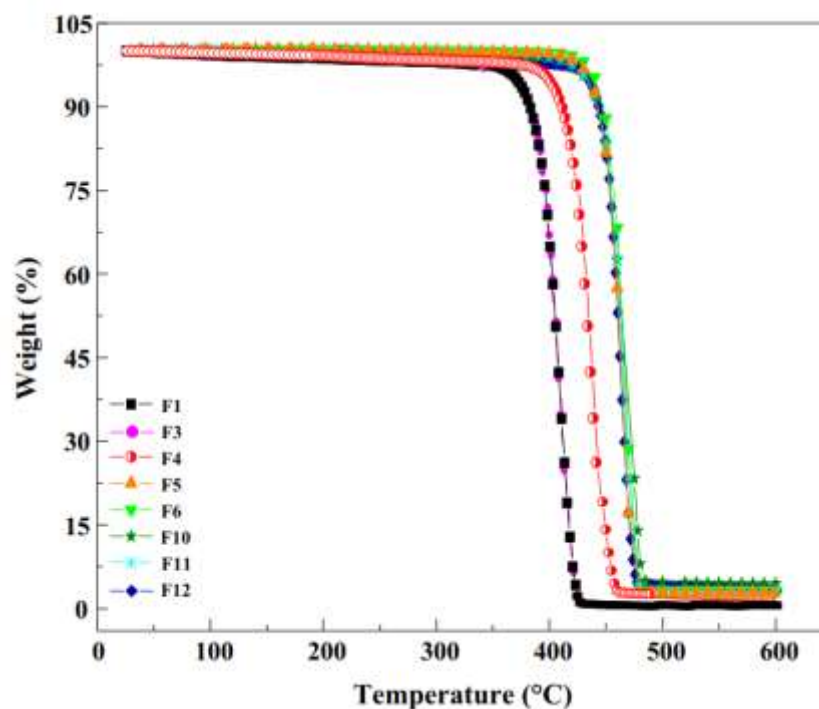


**Figure 37** : Résistance aux chocs et allongement à la rupture de (1) PP/EPR/GPTMS-GO, (2) PP/EPR/APTS-GO, (3) PP/EPR/PP-g-NH<sub>2</sub>/GPTMS-GO, (4) PP/EPR/PP-g-NH<sub>2</sub>/APTS-GO, (5) PP/EPR/PP-g-OH/GPTMS-GO et (6) PP/EPR/PP-g-OH/APTS-GO

### V.2.3. Analyses thermogravimétriques des nanocomposites

La **figure 38** illustre les thermogrammes des PP purs, des mélanges et des nanocomposites avec et sans agents compatibilisants et de couplage. On constate que l'addition du compatibilisant n'induit aucune variation significative en termes de décomposition par rapport à la matrice traitée. Ce résultat est bien illustré avec deux températures caractérisant ces thermogrammes. La première est la température de la décomposition de départ ( $T_{onset}$ ) qui a lieu à 360°C. Le second est celui qui marque le poids constant atteint qui correspond à la température maximale de décomposition ( $T_{max}$ ) d'environ 455°C.

Pour l'échantillon PP/EPR/GO,  $T_{onset}$  et  $T_{max}$  se sont déplacés vers des températures plus élevées, ce qui indique que l'ajout du GO peut améliorer considérablement la stabilité thermique.



**Figure 38 :** Courbes ATG du PP/EPR (F1), PP/EPR/PP-g-OH (F3), PP/EPR/GO (F4), PP/EPR/GPTMS-GO (F5), PP/EPR/APTS-GO (F6), PP/EPR/PP-g-OH/GO (F10), PP/EPR/PP-g-OH/GPTMS-GO (F11) et PP/EPR/PP-g-OH/APTS-GO (F12)

Les résultats montrent que les températures  $T_{\text{onset}}$  et  $T_{\text{max}}$  de l'échantillon PP/EPR/GO sont de 400°C et 465°C, correspondant respectivement à une augmentation de 40°C et 10°C par rapport à la matrice traitée. Le processus de décomposition dans l'échantillon PP/EPR/GPTMS-GO et pour tous les autres matériaux contenant des compatibilisants et des agents de couplage au silane présente un comportement similaire. Les  $T_{\text{onset}}$  et  $T_{\text{max}}$  se sont déplacés à 430°C et 490°C, respectivement avec une augmentation de 40°C et 35°C respectivement par rapport à la matrice traitée. La stabilité thermique améliorée est due à l'effet barrière des particules de GO contre les gaz volatils formés lors de la dégradation thermique. Cet effet est amplifié en présence des agents compatibilisant et de couplage. Cela peut être attribué à une dispersion et une répartition uniformes des particules de GO dans la matrice. On peut également l'attribuer à un effet d'adsorption sur la surface de remplissage des gaz dégagés qui ralentissent la décomposition du polymère.

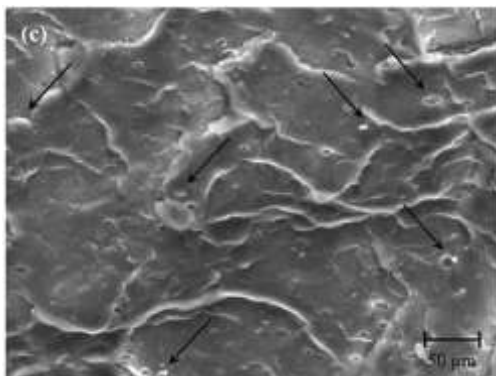
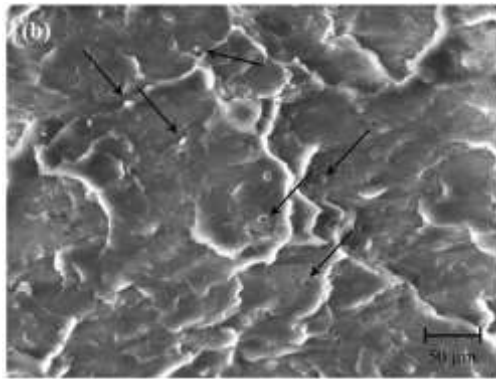
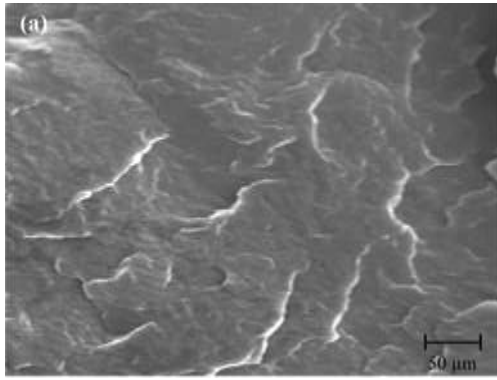
Des résultats similaires ont été obtenus pour les composites polymère / nanofeuillets et polymère / CaCO<sub>3</sub> [141, 142]. La raison de l'amélioration de la stabilité thermique peut également être attribuée à une meilleure adhérence entre la matrice polymère et les particules de GO en raison des effets de l'agent compatibilisant et de l'agent de couplage silane.

#### V.2.4. Analyses MEB des nanocomposites

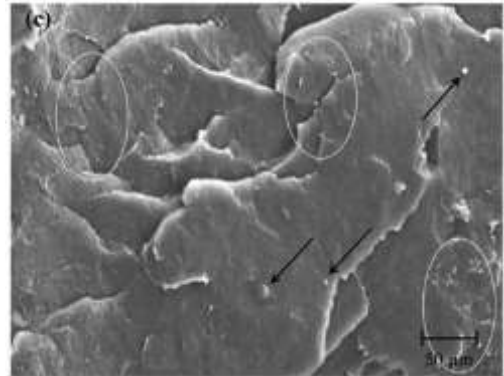
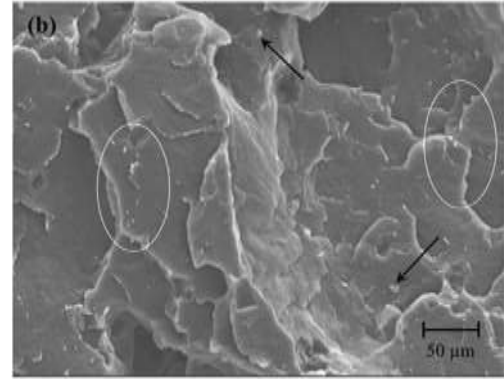
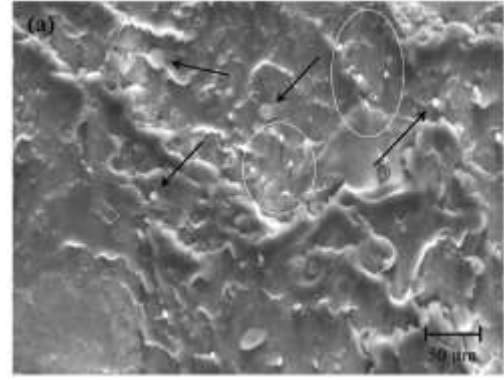
La **figure 39** montre les photomicrographies MEB du PP et des mélanges PP/EPR et PP/EPR/PP-g-OH purs. La **figure 39a** montre que le PP présente une fracture fragile puisque la surface est plutôt lisse. La photomicrographie MEB du mélange PP/EPR (**figure 39b**) montre clairement la formation d'une microstructure matrice-particule à deux phases. Le mélange du PP avec l'EPR conduit à deux systèmes non miscibles dans lesquels la phase mineure de l'élastomère se disperse comme des particules sphériques dans tout le PP.

Plusieurs études sur les mélanges PP / Elastomère rapportent une séparation de phase entre les phases PP et EPR, bien évidemment lorsque le PP est la phase majoritaire [143-145]. En outre, les vides observés dans le mélange PP/EPR sont dus aux particules élastomères délogées de la surface fracturée, ce qui reflète une mauvaise adhérence avec la matrice. Une morphologie similaire a été observée dans le mélange PP/EPR/PP-g-OH, mais avec une dispersion plus fine des particules élastomères dans la matrice.

Les photomicrographies MEB des nanocomposites sont illustrées dans la **figure 40**. On observe une agglomération des particules lorsque le GO non modifié est incorporé dans la matrice (**figure 40a**). Ce phénomène est visiblement réduit lorsque le GO modifié avec les agents de couplage silane a été incorporé (**figure 40b et 40c**). Ceci peut être expliqué par la réduction de la surface d'attraction entre les particules.



**Figure 39 :** Images MEB du (a) PP, (b) PP/EPR et du (c) PP/EPR/PP-g-OH



**Figure 40 :** Images MEB des nanocomposites (a) PP/EPR/PP-g-OH/GO, (b) PP/EPR/PP-g-OH/GPTMS-GO et du (c) PP/EPR/PP-g-OH/APTS-GO

## ***Conclusion générale et perspectives***

## *Conclusion générale*

La quantification des fonctions oxygénées par titrage chimique montre que les surfaces résultantes présentent un caractère fortement acide. D'autre part, le taux de fonctions acides et basiques, calculé en utilisant le titrage de **Boehm**, varie avec les voies d'oxydation appliquées au matériau.

L'étude FTIR a permis une évaluation qualitative des groupes de surface via différentes bandes d'absorption. Les résultats obtenus montrent que les différents produits étudiés ont la même composition chimique de surface. Les études XPS ont indiqué que la teneur en oxygène de surface augmente après les traitements de purification et d'oxydation. L'analyse structurale DRX a révélé un changement d'intensité et de position de la réflexion (002) du graphite, ce qui signifie qu'une augmentation de la distance basale des feuillets est attribuée non seulement à la fonctionnalisation mais aussi à l'intercalation des molécules d'eau dues aux liaisons hydrogène potentielles. Cela conduit simultanément à un nombre réduit de couches graphéniques.

En plus de rendre le graphite hautement hydrophile, l'oxydation peut également être une étape intermédiaire pour synthétiser de nouveaux matériaux hybrides. La présence de fonction époxy et du proton labile des fonctions oxygénées (hydroxyle et carboxyle) à la surface présentent un intérêt particulier dans la mesure où elles peuvent jouer le rôle de sites réactifs pour capter des molécules par des réactions chimiques.

Dans ce contexte, des modifications chimiques par greffage de molécules d'alkylamine et d'organosilane ont été réalisées. Les matériaux hybrides résultants ont été caractérisés par FTIR, DRX et UV-Vis. D'un point de vue fondamental, les données spectroscopiques (FTIR et DRX) de ces matériaux illustrent les mécanismes d'interactions et de dépôt des dites molécules sur la surface active du carbone graphénique.



De plus, les mesures UV-vis ont révélé la restauration du cycle aromatique par intercalation du GO avec l'alkylamine. En revanche, la structure électronique du GO n'a pas été affectée par le traitement de silanisation.

Enfin, la fonctionnalisation du GO avec des molécules de silane donne des dispersions homogènes et stables dans l'eau et les solvants organiques polaires.

Des mélanges de polypropylène (PP) et de caoutchouc éthylène-propylène (EPR) ont été étudiés pour déterminer l'influence du GO et de ses dérivés sur les propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques. Les effets de compatibilité apportés par le polypropylène greffé à l'alcool et à l'aminé sur les nanocomposites PP / EPR ont également été étudiés. Des systèmes à base de polypropylène fonctionnalisés par l'amine et l'alcool ont été élaborés en utilisant du polypropylène fonctionnalisé à l'anhydride maléique avec de la 1,12-dodécanediamine et du 1,12-dodécanediol en présence de peroxyde de dicumyle (DCP). Une amélioration significative de la résistance à la traction et du module d'Young a été observée lorsque le GO est incorporé dans la matrice.

Par ailleurs, on observe que l'effet de renforcement est plus prononcé pour les nanocomposites compatibilisés et renforcés par le GO fonctionnalisés. Ces nanocomposites présentent une résistance à la traction et un module plus élevés accompagnés par une diminution de l'allongement à la rupture et de la résistance aux chocs. Cela a été expliqué comme la conséquence de l'amélioration de l'adhérence à l'interface en raison d'une meilleure dispersion du GO fonctionnalisé et de la liaison chimique entre les groupes organofonctionnels dans le GO et le polypropylène fonctionnalisé. Le comportement thermique déterminé par ATG a montré une stabilité thermique plus élevée pour les nanocomposites avec le GO fonctionnalisé par rapport au GO vierge. On a également constaté que les nanocomposites compatibilisés présentaient la plus grande stabilité thermique par rapport aux nanocomposites non compatibilisés.

Les photomicrographies MEB des surfaces fracturées des nanocomposites ont confirmé une bonne dispersion du GO fonctionnalisé dans la matrice polymère, ce qui a permis d'améliorer les propriétés mécaniques.

### ***Perspectives***

Les travaux menés au cours de cette thèse ont abouti à de nombreux résultats prometteurs, ouvrant la voie à plusieurs perspectives dans les domaines des nanomatériaux à base de GO pour l'amélioration des propriétés multifonctionnelles des nanocomposites.

- ✓ Premièrement, il serait intéressant d'évaluer l'effet d'une réduction (partielle et/ou totale) du GO et voir son influence sur la compatibilité et la dispersion des nanocharges au sein du polymère.
- ✓ Il serait également intéressant d'utiliser d'autres matrices élastomériques pour la fabrication de nouveaux nanocomposites polymères aux propriétés mécaniques améliorées en utilisant les nanofeuillets de GO comme nanocharges de renforcement.
- ✓ On pourra éventuellement utiliser d'autres agents compatibilisants afin d'améliorer l'interface polymère/nanocharge.
- ✓ Une étude sur les conséquences d'une variation des pourcentages de charge et de compatibilisants sur la dispersion et sur les propriétés pourra être envisagée.

## ***Références Bibliographiques***

## Références bibliographiques

- [1] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar et J. Hone, «Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene», *Science*, **321**, 385-388, (2008).
- [2] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z.Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim et H.L. Stormer, «Ultrahigh electron mobility in suspended graphene», *Solid-state Commun.*, **146**, 351-355, (2008).
- [3] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres et A.K. Geim, «Fine structure constant defines visual transparency of graphene», *Science*, **320**, 1308, (2008).
- [4] E.L. Wolf, «Applications of graphene», *Springer Briefs in Materials*, New York, (2014).
- [5] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Tewelderhan, F. Miao et C.N. Lau, «Superior thermal conductivity of single-layer graphene», *Nano Lett.* , **8**, 902-907, (2008).
- [6] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morosov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigoriya et A.A. Firsov, «Electric field effect in atomically thin carbon films», *Science*, **306**, 666-669, (2004).
- [7] M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu et R.S. Ruoff, «Graphene-based ultracapacitors», *Nano Lett.*, **8**, 3498-3502, (2008).
- [8] R.R. Nair, P. Blake, J.R. Zan, S. Anissimova, H. Bangert, A.P. Golovanov, S.V. Morozov, A.K. Geim, K.S. Novoselov et T. Latychevskaia, «Graphene as a transparent conductive support for studying biological molecules by transmission electron microscopy», *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 153102-1 – 153102-3, (2010).
- [9] R.J. Young, I.A. Kinloch, L. Gong et K.S. Novoselov, «The mechanics of graphene nanocomposites: A review», *Comp. Sci. Technol.*, **72**, 1459-1476, (2012).
- [10] E. Stratakis, K. Savva, D. Konios, C Petridis et E. Kymakis, «Improving the efficiency of organic photovoltaic by tuning the work function of graphene oxide hole transporting layers», *Nanoscale*, **6**, 6925-6931, (2014).
- [11] G. Kakavelakis, D. Konios, et E. Stratakis, «Enhancement of the efficiency and stability of organic photovoltaic devices via the addition of a lithium-neutralized graphene oxide electron-transporting layer», *Chem. Mater.*, **26**, 5988-5993, (2014).
- [12] D. Konios, C. Petridis, G. Kakavelakis, M. Sygletou, K. Savva, et E. Stratakis, «Reduced graphene oxide micromesh electrodes for large area, flexible, organic photovoltaic devices», *Advanced Functional Materials*, **25**, 2213-2221, (2015).
- [13] N. Balis, D. Konios, E. Stratakis et E. Kymakis, «Ternary organic solar cells with reduced graphene oxide-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> hybrid nanosheets as the cascade material», *Chem. Nano. Mat.*, **1**, 346-352, (2015).
- [14] J. Hassoun, F. Bonaccorso, M. Agostini, M. Angelucci, M.G. Betti, R. Cingolari, M. Gemmi, C. Mariani, S. Panero, V. Belligrini et B. Scrosati, «An advanced Lithium-Ion battery based on a graphene anode and a lithium iron phosphate cathode», *Nano Lett.*, **14**, 4901-4906, (2014).

- [15] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos et A.A. Firsov, «Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene», *Nature*, **438**, 197-200, (2005).
- [16] C. Chung, K. Kim, D. Shin, S.-R. Ryoo, B. Hee Hong et D.-H. Min, «Biomedical applications of graphene and graphene oxide», *Acc. Chem. Res.*, **46**, 2211-2224, (2013).
- [17] V. Tozzini et V. Belligrini, «prospects for hydrogen storage in graphene», *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, 80-89, (2013).
- [18] G. Viskadourous, D. Konios, E. Kymakis et E. Stratakis, «Direct laser writing of flexible graphene field emitters», *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 203104-1 – 203104-5, (2014).
- [19] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov et A.K. Geim, «Two dimensional atomic crystals», *Proceedings of the National Academy of Science -USA- (PNAS)*, **102**, 10451-10453, (2005).
- [20] H.P. Boehm, A. Clauss, G.O. Fischer et U. Hofmann, «Surface properties of extremely thin graphite lamellae», **in** : *Proceedings of the Fifth Conference on Carbon*, Pergamon Press, Oxford, **1**, 73-80, (1962).
- [21] X.K. Lu, H. Huang, N. Nemchuk et R.S. Ruoff, «Patterning of highly oriented pyrolytic graphite by oxygen plasma etching», *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 193-195, (1999).
- [22] X.K. Lu, M.F. Yu, H. Huang et R.S. Ruoff, «Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets», *Nanotechnology*, **10**, 269-272, (1999).
- [23] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo et R.S. Ruoff, «Large-Area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils», *Science*, **324**, 1312-1314, (2009).
- [24] M. Phaner-Goutorbe, A. Sartre et L. Porte, «Soft oxidation of graphite studied by XPS and STM», *Microscopy Microanalysis Microstructures*, **5**, 283-290, (1994).
- [25] Y. Zhang, L. Zhang et C. Zhou, «Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications», *Accounts of Chemical Research*, **46**, 2329-2339, (2013).
- [26] J. Lahiri, T.S. Miller, A.J. Ross, L. Adamska, I.I. Oleynik et M. Batzill, «Graphene growth and stability at nickel surfaces», *New Journal of Physics*, **13**, 1-19, (2011).
- [27] J.N. Coleman, «Liquid exfoliation of defect-free graphene», *Accounts of Chemical Research*, **46**, 14-22, (2013).
- [28] L.I. Johanson et C. Virojanadara, «Properties of epitaxial graphene grown on C-face SiC compared to Si-face», *Journal of Materials Research*, **29**, 426-438, (2014).
- [29] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen et R.S. Ruoff, «Synthesis of graphene based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide», *Carbon*, **45**, 1558-1565, (2007).
- [30] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski et R.S. Ruoff, «The chemistry of graphene oxide», *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 228-240, (2010).
- [31] H.Y. He, J. Klinovski, M. Forster et A. Lerf, «A new structural model for graphite oxide», *Chem. Phys. Lett.*, **287**, 53-56, (1998).
- [32] A.B. Bourlinos, V. Georgakilas, R. Zboril, T.A. Steriotis et A.K. Stubos, «Liquid-phase exfoliation of graphite towards solubilized graphenes», *Small*, **5**, 1841-1845, (2009).

- [33] S. Stankovitch, R. Piner, T. Nguyen et R.S. Ruoff, «Synthesis and exfoliation of isocyanate treated graphene oxide nanoplatelets», *Carbon*, **44**, 3342-3347, (2006).
- [34] H.C. Navarr, J.L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud'Homme, R. Car et D.A. Saville, «Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide», *J. Phys. Chem. B*, **110**, 8535-8539, (2006).
- [35] L.J. Cote, J. Kim, V.C. Tung, J. Luo, F. Kim et J. Huang, «Graphene oxide as surfactant sheets», *Pure Appl. Chem.*, **83**, 95-110, (2011).
- [36] C. Pham-Huu, I. Janowska, O. Ersen, M.J. Le Doux et D. Begin, «Procédé de préparation de graphènes», Brevet d'invention N° WO 2010079291 A2, (2010).
- [37] Z.Y. Xia, S. Pezzini, E. Treossi, G. Giambastiani, F. Corticelli, V. Morandi, A. Zanemmi, V. Bellani et V. Palermo, «The exfoliation of graphene in liquids by electrochemical, chemical and sonication assisted techniques: A nanoscale study», *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 4684-4693, (2013).
- [38] M. Sametband, U. Shimanovitch et A. Gedanken, «Graphene oxide microspheres prepared by a simple one-step ultrasonication method», *New Journal of Chemistry*, **36**, 36-39, (2012).
- [39] D.V. Kosynkin, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, J.R. Lomeda, A. Dimiev, B.K. Price, et J.M. Tour, «Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons», *Nature*, **458**, 872-877, (2009).
- [40] F. Pendolino et N. Armata, «Graphene oxide in environmental remediation process», Springer (SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology), Cham (Suisse), (2017).
- [41] H.O. Pierson, «Handbook of carbon graphite diamond and fullerenes: Properties, processing and applications», Noyes Publications, New Jersey, (1995).
- [42] T.D. Burchell, «Carbon materials for advanced technologies», Elsevier Science, Oxford, (1999).
- [43] H. Bares, « Fonctionnalisation chimique du graphène : Vers des matériaux bidimensionnels photo-actifs pour la reconnaissance et l'électronique moléculaire», Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France, (2015).
- [44] M.V. Diudea et C.L. Nagy, «Carbon materials: chemistry and physics, Vol. 6: Diamond and related nanostructures», Springer, Dordrecht (Pays-Bas), (2013).
- [45] A. El. Goresy et G. Donnay, «A new allotropic form of carbon from the Ries crater», *Science*, **161**, (1968).
- [46] H.W. Kroto, J. R. Heath, S.C. O'Brien, Ft.F. Curl et R.E. Smalley, «C60: buckminsterfullerene», *Nature*, **318**, 162-163, (1985).
- [47] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos et D. R. Huffman, «Solid C60: A new form of carbon», *Nature*, **347**, 354-358, (1990).
- [48] R.E. Smalley, «Self-assembly of the fullerenes», *Acc. Chem. Res.*, **25**, 98-105, (1992).
- [49] S. Iijima, «Helical microtubules of graphitic carbon», *Nature*, **354**, 56-58, (1991).
- [50] S. Iijima et T. Ichihashi, «Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter», *Nature*, **363**, 603-605, (1993).

- [51] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. DeVries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez et R. Beyers, «Cobalt catalysed growth of carbon nanotube with single atomic layer walls», *Nature*, **363**, 605-607, (1993).
- [52] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, «Carbon nanotubes: Synthesis, structure, properties, and applications», Springer-Verlag, Berlin, (2001).
- [53] H.-S. Philip Wong et D. Akinwande, «Carbon nanotube and graphene device physics», Cambridge University Press, Cambridge, (2011).
- [54] G. Li, A. Luican et E.Y. Andrei, «Scanning tunneling spectroscopy of graphene on graphite», *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 176804-1 – 176804-5, (2009).
- [55] G. Albert, «Transport mésoscopique dans des nanostructures hybrides supraconducteur-graphène», Thèse de doctorat, Université de Grenoble, France, (2011).
- [56] V.H. Crespi, L.X. Benedict, M.L. Cohen et S.G. Louie, «Prediction of a pure-carbon planar covalent metal», *Phys. Rev. B*, **53**, R13 303-R13 305, (1996).
- [57] T. Enoki, Y. Kobayashi et K.-I. Fukui, «Electronic structures of graphene edges and nanographene», *Intern. Reviews in Phys. Chem.*, **26**, 609–645, (2007).
- [58] S. Chen, Q. Wu, C. Mishra, J. Kang, H. Zhang, K. Cho, W. Cai, A.A. Balandin et R.S. Ruoff, «Thermal conductivity of isotopically modified graphene», *Nature Materials*, **11**, 203-207, (2012).
- [59] S.C. Ray, «Application and uses of graphene **in**: Applications of graphene and graphene-oxide based nanomaterials», Elsevier, Oxford, (2010).
- [60] M. El Achaby, «Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques», Thèse de doctorat, Université Mohammed V–AGDAL, Rabat, Maroc, (2012).
- [61] M.D. Ayrat et S. Eigler, «Graphene oxide: Fundamentals and applications», Wiley & Sons, Chichester (UK), (2017).
- [62] A. Delamoreanu, C. Rabot, C. Vallee et A. Zenasni, «Wafer scale catalytic growth of graphene on nickel by solid carbon source», *Carbon*, **66**, 48-56, (2014).
- [63] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus et J. Kong, «Layer area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition», *Nano Lett.*, **9**, 3087–3087, (2009).
- [64] K.S. Kim, H.J. Lee, C. Lee, S.K. Lee, H. Jang, J.H. Ahn, J.H. Kim et H.J. Lee, «Chemical vapor deposition-grown graphene: The thinnest solid lubricant», *ACS nano*, **5**, 5107-5114, (2011).
- [65] J. M. Wofford, S. Nie, K. F. McCarty, N. C. Bartelt et O. D. Dubon, «Graphene islands on Cu foils : The interplay between shape, orientation, and defects», *Nano letters*, **10**, 4890-4896, (2010).
- [66] S. Nie, J. M. Wofford, N. C. Bartelt, O. D. Dubon et K. F. McCarty, «Origin of the mosaicity in graphene grown on Cu(111)», *Physical Review B*, **84**, 155425-1 – 155425-7, (2011).

- [67] H. Wang, G. Wang, P. Bao, S. Wang, W. Zhu, X. Xie et W.-J. Zhang, «Controllable synthesis of submillimeter single-crystal monolayer graphene domains on copper foils by suppressing nucleation», *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 3627-3630, (2012).
- [68] S. Bhaviripudi, X. Jia, M.S. Dresselhaus, et J. Kong, «Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst», *Nano Lett.*, **10**, 4128–4133, (2010).
- [69] M. Regmi, M.F. Chisholm et G. Eres, «The effect of growth parameters on the intrinsic properties of large-area single layer graphene grown by chemical vapor deposition on Cu», *Carbon*, **50**, 134-141, (2012).
- [70] P.W. Sutter, P.M. Albrecht et E.A. Sutter, «Graphene growth on epitaxial Ru thin films on sapphire», *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 1-3, (2010).
- [71] J. Coraux, A.T N'Diaye, M. Engler, C. Busse, D. Wall, N. Buckanie, F.-J. Meyer zu Heringdorf, R. Van Gastel, B. Poelsema et T. Michely, «Growth of graphene on Ir(111)», *New Journal of Physics*, **11**, 023006-1 – 023006-22, (2009).
- [72] W. Lv, D.M. Tang, Y.B. He, C.H. You, Z.Q. Shi, X.C. Chen, P.X. Hou, C. Liu et Q.H. Yang, «Low temperature exfoliated graphene: Vacuum promoted exfoliation and electrochemical energy storage», *ACS Nano*, **3**, 3730-3736, (2009).
- [73] J. Wang, L. Ma, Q. Yuan, L. Zhu et F. Ding, «Transition-metal catalyzed unzipping of single walled carbon nanotubes into narrow graphene nanoribbons at low temperature», *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 8041-8045, (2011).
- [74] R.E. Peierls, «Remarks on transition temperatures», *Helv. Phys. Acta*, **7**, 81-83, (1934).
- [75] L.D. Landau, «Zur Theorie der phasenumwandlungen II», *Phys. Z. Sowjetunion*, **11**, 26-35, (1937).
- [76] P.R. Wallace, «The Band Theory of Graphite», *Phys. Rev.*, **71**, 622, (1947).
- [77] J.C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth et S. Roth, «The structure of suspended graphene sheets», *Nature*, **446**, 60-63, (2007).
- [78] M.M. Atabaki et R. Kovacevic, «Graphene composites as anode materials in Lithium-Ion batteries», *Electronic Materials Letters*, **9**, 133-153, (2013).
- [79] M. Liang et L. Zhi, «Graphene-based electrode materials for rechargeable lithium batteries», *J. Mater. Chem.*, **19**, 5871-5878, (2009).
- [80] W.M. Choi, K.-S. Shin, H.S. Lee, D. Choi, K. Kim, H.-J. Shin, S.-M. Yoon, J.-Y. Choi et S.-W. Kim, «Selective growth of ZnO nanorods on SiO<sub>2</sub>/Si substrates using a graphene buffer layer», *Nano Res.*, **4**, 440-447, (2011).
- [81] J.N. Coleman, U.K. Werner, J.B. Yurii et K. Gun'kob, «Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites», *Carbon*, **44**, 1624-1652, (2006).
- [82] T. Ramanathan, A.A. Abdala, S. Stankovich, D.A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, X. Chen, R.S. Ruoff, S.T. Nguyen, I. A. Aksay, R.K. Prud'homme, et L.C. Brinson, «Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites», *Nature Nanotechnology*, **3**, 327-331, (2008).



- [83] A. Stergiou, G. Pagona et N. Tagmatarchis, «Donor–acceptor graphene-based hybrid materials facilitating photo-induced electron-transfer reactions», *Beilstein J. Nanotechnol.*, **5**, 1580-1589, (2014).
- [84] G. Eda et M. Chhowalla, «Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics», *Adv. Mater.*, **22**, 2392-2415, (2010).
- [85] H.C. Schniepp, J.-L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville et I.A. Aksay, «Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide», *J. Phys. Chem. B*, **110**, 8535-8539, (2006).
- [86] W.S. Hummers et R.E. Offeman, «Preparation of graphite oxide», *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339, (1958).
- [87] V. Kohlschütter et P. Haenni, «Zur kenntnis des graphitischen kohlenstoffs und der graphitsäure», *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **105**, 121-144, (1919).
- [88] U. Hofmann, «Über graphitsäure und die bei ihrer zersetzung entstehenden kohlenstoffarten», *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **61**, 435-441, (1928).
- [89] U. Hofmann et A. Frenzel, «Quellung von graphit und die bildung von graphitsäure», *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **63**, 1248-1262, (1930).
- [90] J.H. De Boer et A.B.C. Van Doorn, «Graphitic oxide III. The thermal decomposition of graphitic oxide», *Proc. K. Ned. Akad. Wetensch. B*, **61**, 17-21, (1958).
- [91] H.P. Boehm et W. Scholz, «Vergleich der darstellungsverfahren für graphitoxyd», *Liebigs Ann. Chem.*, **691**, 1-8, (1966).
- [92] S. Park, K.-S. Lee, G. Bozoklu, W. Cai, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, «Graphene oxide papers modified by divalent ions-enhancing mechanical properties via chemical cross-linking», *ACS Nano*, **2**, 572-578, (2008).
- [93] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K.L. Wang et R.B. Kaner, «A chemical route to graphene for device applications», *Nano Lett.*, **7**, 3394-3398, (2007).
- [94] H.A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R.M. Stoltenberg, Z. Bao et Y. Chen, «Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors», *ACS Nano*, **2**, 463-470, (2008).
- [95] C. Mattevi, H. Kim et M. Chhowalla, «A review of chemical vapour deposition of graphene on copper», *J. Mater. Chem.*, **21**, 3324-3334, (2011).
- [96] V. Georgakilas, «Functionalization of graphene», Wiley & Sons, Weinheim (Germany), (2014).
- [97] J. Zhao, L. Liu et F. Li, «Graphene oxide: Physics and applications», Springer (Springer Briefs in Physics), London, (2015).
- [98] W-S. Ma, J. Li, B-J. Deng et X-S. Zhao, «Preparation and characterization of long-alkylsilane-functionalized graphene film», *J. Mater. Sci.*, **48**, 156-161, (2013).
- [99] Z.R. Yue, W. Jiang, L. Wang, S.D. Gardner et J.C.U. Pittman, «Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers», *Carbon*, **37**, 1795-1796, (1999).

- [100] S.D. Gardner, C.S.K. Singamsetty, G.L. Booth, G. He et J.C.U. Pittman, «Surface characterization of carbon fibers using angle-resolved XPS and ISS», *Carbon*, **33**, 587-595, (1995).
- [101] H. Yang, F. Li, C. Shan, D. Han, Q. Zhang, L. Niu et A. Ivaska, «Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement», *J. Mater. Chem.*, **19**, 4632-4638, (2009).
- [102] C. Mauguin, «Structure du graphite», *Bull. Soc. Fr. Miner.*, **49**, 32-61, (1926).
- [103] Y. Matsuo, T. Tabata, Y. Fukunaga, T. Fukutsuka et Y. Sugie, «Preparation and characterization of silylated graphite oxide», *Carbon*, **43**, 2875-2882, (2005).
- [104] H. Lipson et A.R. Stokes, «The structure of graphite», *Proc. Roy. Soc.*, **181**, 101-105, (1943).
- [105] H. Kim, Y. Miura, et C.W. Macosko, «Graphene/Polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity», *Chem. Mater.*, **22**, 3441–3450, (2010).
- [106] L. D'Orazio, C. Mancarella, E. Martuscelli et F. Polato, «Polypropylene/Ethylene-co-Propylene blends: Influence of molecular structure and composition of EPR on melt rheology, morphology and impact properties of injection-molded samples», *Polymer*, 1186-1194, **32**, (1991).
- [107] W.I.F. David, K. Shankland, L.B. McCusker et C. Baerlocher, «Structure determination from powder diffraction data», Oxford Science Publications, Oxford, (2002).
- [108] C.J. Chou, K. Vijayan, D. Kirby, A. Hiltner et E. Baer, «Ductile-to-brittle transition of rubber-modified polypropylene», *J. Mater. Sci.*, **23**, 2521-2532, (1988).
- [109] A.O. Baranov, N.A. Erina, S.A. Kuptsov, T.I. Medintseva et E.V. Prut, «Interphase layer formation in isotactic Polypropylene/Ethylene–Propylene rubber blends», *Journal of Applied Polymer Science*, **89**, 249-257, (2003).
- [110] B.P. Pandaa, S. Mohantya et S.K. Nayaka, «Mechanism of toughening in rubber toughened polyolefin—A review», *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **54**, 462-473, (2015).
- [111] C. Lotti, C.A. Correa et S.V. Canevarolo, «Mechanical and morphological characterization of polypropylene toughened with olefinic elastomer», *Materials Research*, **3**, 37-44, (2000).
- [112] H.P. Boehm, «Chemical identification of surface groups» in D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds.), «Advances in Catalysis», Academic Press, New York, **16**, (1966).
- [113] D. Galpaya, M. Wang, M. Liu, N. Motta, E. Waclawik et C. Ya, «Recent advances in fabrication and characterization of graphene-polymer nanocomposites», *Graphene*, **1**, 30-49, (2012).
- [114] L.M. Viculis, J.J. Mack, O.M. Mayer, H.T. Hahn et R. Kaner, «Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets», *J. Mater. Chem.*, **15**, 974–978, (2005).
- [115] Y. Cui, S.I. Kundalwal et S. Kumar, «Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites», *Carbon*, **98**, 313-333, (2016).
- [116] A. Lerf, H.Y. He, M. Forster et J. Klinovski, «Structure of graphite oxide revisited», *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4477-4482, (1998).

- [117] H. He, J. Klinowski, M. Forster et A. Lerf, «A new structural model for graphite oxide», *Chem. Phys. Lett.*, **287**, 53–56, (1998).
- [118] P. Bhawal, S. Ganguly, T.K. Chakia, N.C. Das, «Synthesis and characterization of graphene oxide filled ethylene methyl acrylate hybrid nanocomposites», *RSC Adv.*, **6**, 20781–20790, (2016).
- [119] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen et R.D. Ruoff, «Graphene-based composite materials», *Nature*, **442**, 282–286, (2006).
- [120] A. Alireza, R. Hossein et B. Reza, «Preparation and characterization of functionalized graphene oxide/carbon fiber/epoxy nanocomposites», *Polym. Test.*, **48**, 82-88, (2015).
- [121] B. Yuan, C. Bao, L. Song, N. Hong, K.M. Liew et Y. Hu, «Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties», *Chem. Eng. J.*, **237**, 411-420, (2014).
- [122] P.G. Ren, H. Wang, H.D. Huang, D.X. Yan et Z.M. Li, «Characterization and performance of dodecyl amine functionalized graphene oxide and dodecyl amine functionalized graphene/high-density polyethylene nanocomposites: a comparative study», *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 39803-39812, (2014).
- [123] S.N. Tripathi, G.S. Srinivasa Rao, A.B. Mathur et R. Jasra, «Polyolefin/graphene nanocomposites: a review», *RSC Adv.*, **38**, 23615-23632, (2017).
- [124] W. Hu, J. Zhan, X. Wang, N. Hong, B. Wang, L. Song, A.A. Stec, T.R. Hull et J. Wang «Effect of functionalized GO with hyper-branched flame retardant on flammability and thermal stability of cross-linked PE», *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 3073-3083, (2014).
- [125] P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann et R. Mulhaupt, «Functionalized graphenes and thermoplastic nanocomposites based upon expanded graphite oxide», *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 316-327, (2009).
- [126] Y. Chen, Y. Qi, Z. Tai, X. Yan, F. Zhu et Q. Xue, «Preparation, mechanical properties and biocompatibility of graphene oxide/ultrahigh molecular weight polyethylene composites», *Eur. Polym. J.*, **48**, 1026-1033, (2012).
- [127] E.M. Aizenshtein, «Polypropylene fibers and yarns in the current state of development», *Fiber Chem.*, **40**, 399-405, (2008).
- [128] N. Stumberger, A. Gospocic et C. Bratulic, «Polymeric materials in automobiles», *Promet. Traffic Traffico*, **17**, 149-160, (2005).
- [129] S. Mehta, F.M. Mirabella, K. Rufener et A. Bafna, «Thermoplastic olefin/clay nanocomposites: morphology and mechanical properties», *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 928-936, (2004).
- [130] J.W. Lim, A. Hassan, A.R. Rahmat et M.U. Wahit, «Rubber-toughened polypropylene nanocomposite: effect of polyethylene octene copolymer on mechanical properties and phase morphology», *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 3441-3450, (2006).
- [131] S. Sánchez-Valdes, A.G. Zapata-Domínguez, J.G. Martínez-Colunga, J. Mendez-Nonell, L.F. Ramos de Valle, A.B. Espinoza-Martínez, A. Morales-Cepeda, T. Lozano-Ramírez, P.G. Lafleur et E. Ramírez-Vargas, «Influence of functionalized polypropylene on polypropylene/graphene oxide nanocomposite properties», *Polym. Compos.*, <http://www.chemeurope.com>, Consulté le 12/10/2016, (2016).

- [132] I.N. Hidayah, M. Mariatti, H. Ismail et M. Kamarol, «Evaluation of PP/EPDM nanocomposites filled with SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZnO nanofillers as thermoplastic elastomeric insulators», *Plast. Rub. Compos., Macromol. Eng.*, **44**, 259-264, (2015).
- [133] M.S. Hamzah, M. Jaafar et M.K. Mohd Jamil, «Electrical insulation characteristics of alumina, titania, and organoclay nanoparticles filled PP/EPDM nanocomposites», *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 41184-41184, (2014).
- [134] A.V. Ranel et V.K. Abitha, «Study of mechanical, thermal and micro structural properties of EPDM/polypropylene/Nanoclay composites with variable compatibilizer dosage», *J. Mater. Environ. Sci.*, **6**, 60-69, (2015).
- [135] W.Y. Tam, T. Cheung et R.K.Y. Li, «An investigation on the impact fracture characteristics of EPR toughened polypropylene», *Polym. Test.*, **15**, 363-379, (1996).
- [136] A. Van der Wal, R. Nijhof et R.J. Gaymans, «Polypropylene-rubber blends: 2. The effect of the rubber content on the deformation and impact behaviour», *Polymer*, **40**, 6031-6044, (1999).
- [137] R. Doufnoune, N. Haddaoui et F. Riahi, «Elaboration and characterization of an organic/inorganic hybrid material: effect of the interface on the mechanical en thermal behavior of PP/CaCO<sub>3</sub> composites», *Int. J. Polym. Mater.*, **55**, 815-834, (2006).
- [138] R. Doufnoune, «Contribution à l'étude du comportement des mélanges Polymères/charges en présence d'agents de couplage», thèse de doctorat d'état, Université Ferhat-ABBAS, Sétif, Algeria, (2005).
- [139] T. Hanemann et D. Vinga Szabó, «Polymer-nanoparticle composites: From synthesis to modern applications», *Materials*, **3**, 3468-3517, (2010).
- [140] R.K. Layek et A.K. Nandi, «A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene», *Polymer*, **54**, 5087-5103, (2013).
- [141] M. Frounchi, S. Dadbin, Z. Salehpour et M. Noferesti, «Gas barrier properties of PP/EPDM blend nanocomposites», *J. Membrane Sci.*, **282**, 142-148, (2006).
- [142] R. Doufnoune, N. Haddaoui et F. Riahi, «The effects of coupling agents on the mechanical, rheological and thermal properties of calcium carbonate-filled LDPE compatibilized with maleic anhydride-g-LDPE (part II)», *Int. J Polym. Mater.*, **57**, 690-708, (2008).
- [143] L. Gong, B. Yin, L.P. Li et M.B. Yang, «Morphology and properties of PP/EPDM binary blends and PP/EPDM/Nano-CaCO<sub>3</sub> ternary blends», *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 510-519, (2012).
- [144] R.R. Babu, N.K. Singha et K. Naskar, «Interrelations of morphology, thermal and mechanical properties in uncrosslinked and dynamically crosslinked PP/EOC and PP/EPDM blends», *Express Polym. Lett.*, **4**, 197-209, (2010).
- [145] N. Da Silva Ana Lúcia, C.G. Rocha Marisa, M.B. Coutinho Fernanda, B. Rosário et C. Scuracchio, «Rheological, mechanical, thermal, and morphological properties of Polypropylene/Ethylene-octene co-polymer blends», *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 692-704, (2000).

**ملخص :** تتعلق الدراسة بتحضير أكاسيد الجرافين (GOs) بواسطة أكسدة في الحالة السائلة باستخدام أحماض عالية التركيز مثل  $H_2SO_4$  و  $HNO_3$  و  $H_2SO_4/HNO_3$  و  $H_2SO_4/H_2O_2$ . تم تحديد معدلات الأكسدة وطبيعة المجموعات الوظيفية السطحية وفقا لطريقة بوهم (Boehm)، XPS و XRD. كشفت تقنيات FTIR أن علاجات الأكسدة أدخلت مجموعة متنوعة من المجموعات الوظيفية الأكسجينية إلى سطح الجرافيت. أظهرت دراسة XRD للهيكلة زيادة في المساحة البينية بسبب إقام المجموعات الوظيفية الأكسجينية داخل الهيكل الرقائقي. تم ربط جزيئات ألكيلامين وسيلان على مجموعات الأيبوكسي، الهيدروكسيلية والكربوكسيلية الناتجة عن تفاعلات أكسدة الجرافيت. وتشير النتائج إلى تحسين كبير في تباعد مستويات الجرافين. كشف توصيف الأشعة فوق البنفسجية/ المرئية استعادة البنية المترافقة للجرافين جراء إقام الألكيلامين مع أكسيد الجرافين. أيضا، تم دراسة تأثير أكسيد الجرافين ومشتقاته على الخصائص الميكانيكية والحرارية والمورفولوجيا للمواد النانوية PP/EPR. من أجل الحصول على تقرييق أفضل لل-nanofiller وتحسين تفاعلها مع البوليمر، تم استخدام compatibilizers البولوي بروبلين المعدل بالأمين والكحول. تم تحضير المواد النانوية عن طريق عملية خلط/ذوبان في خلاط Brabender. يجدر الإشارة الى ان إضافة أكسيد الجرافين (GO) و compatibilizers functionalized حسن من قوة الشد ومعامل Young للمادة النانوية PP / EPR. في حين تأثرت استطالة ومقاومة تأثير "Izod" سلبا. وبالإضافة إلى ذلك، قد أظهرت تحليل TGA أن دمج أكسيد الجرافين و compatibilizers حسن بشكل كبير الاستقرار الحراري. أظهرت صور SEM لسطوح الكسر للمواد النانوية تشتتا جيدا لأكسيد الجرافين functionalized في مصفوفة البوليمر.

**الكلمات المفتاحية :** PP، EPR، أكاسيد الجرافين، تحضير كيميائي، خصائص حرارية، وكيل اقتران، المواد النانوية.

**Résumés :** La présente étude concerne la synthèse des oxydes de graphène (GOs) par oxydation en phase liquide en utilisant des acides fortement concentrés tels que  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4/HNO_3$  et  $H_2SO_4/H_2O_2$ . Les vitesses d'oxydation et la nature des groupements fonctionnels de surface ont été déterminées selon la méthode de **Boehm**, par XPS et par DRX. Les techniques de Boehm et FTIR ont révélé que les traitements d'oxydation ont introduit une variété de groupements fonctionnels oxygénés à la surface du graphite. L'étude de la structure par DRX a montré une augmentation de l'espace interfoliaire due à l'intercalation des groupes oxygénés à l'intérieur de la structure lamellaire. Des molécules d'alkylamine et de silane ont été greffées sur les groupes époxy, hydroxyle et carboxyle résultant des réactions d'oxydation du graphite. Les résultats indiquent un espacement amélioré significatif des plans du graphène. La caractérisation UV-vis a révélé la restauration de la structure conjuguée graphénique par intercalation de l'oxyde de graphène avec l'alkylamine. Aussi, l'effet de l'oxyde de graphène et de ses dérivés sur les propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques des nanocomposites PP/EPR a aussi été étudié. Afin d'obtenir une meilleure dispersion de la nanocharge et d'améliorer son interaction avec la matrice polymère, on a utilisé comme compatibilisants des polypropylènes greffés à l'amine et à l'alcool. Les nanocomposites ont été préparés via un procédé de mélange à l'état fondu dans un mélangeur de type Brabender. L'ajout de l'oxyde de graphène (GO) et des compatibilisants fonctionnalisés a amélioré la résistance à la traction et le module d'Young des nanocomposites PP/EPR, alors que l'allongement et la résistance aux chocs 'Izod' ont été affectés négativement. En outre, l'analyse par ATG a montré que l'incorporation du GO et les compatibilisants améliorent de manière significative la stabilité thermique. Les micrographes MEB des surfaces fracturées des nanocomposites ont révélé une bonne dispersion de l'oxyde de graphène fonctionnalisé dans la matrice polymère.

**Mots clés :** PP, EPR, oxyde de graphène, synthèses chimiques, propriétés thermiques, agents de couplage, nanocomposites.

**Abstract :** This study concerns the synthesis of graphene oxides (GOs) by liquid phase oxidation using highly concentrated acids such as  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4 / HNO_3$  and  $H_2SO_4 / H_2O_2$ . The oxidation rates and the nature of the surface functional groups were determined according to the Boehm method, XPS and by XRD. **Boehm** and FTIR techniques revealed that oxidation treatments introduced a variety of oxygenated functional groups to the surface of graphite. The study of the XRD structure showed an increase in the interfoliar space due to the intercalation of oxygen groups within the lamellar structure. Alkylamine and silane molecules have been grafted onto epoxy, hydroxyl and carboxyl groups resulting from graphite oxidation reactions. The results indicate a significantly improved spacing of graphene planes. UV-vis characterization revealed the restoration of the graphene conjugated structure by intercalation of graphene oxide with alkylamine. Also, the effect of graphene oxide and its derivatives on the mechanical, thermal and morphological properties of PP / EPR nanocomposites has also been investigated. In order to obtain a better dispersion of the nanocharge and to improve its interaction with the polymer matrix, amine and alcohol-grafted polypropylenes have been used as compatibilizers. The nanocomposites were prepared via a melt blending process in a Brabender mixer. The addition of graphene oxide (GO) and functionalized compatibilizers improved the tensile strength and Young's modulus of PP / EPR nanocomposites. While elongation and 'Izod' impact resistance were negatively affected. In addition, TGA analysis has shown that incorporation of GO and compatibilizers significantly improve thermal stability. The SEM micrographs of the fractured surfaces of the nanocomposites revealed good dispersion of the functionalized graphene oxide in the polymer matrix.

**Keywords :** PP, EPR, graphene oxide, chemical synthesis, thermal properties, coupling agents, nanocomposites.