



**HAL**  
open science

# Graphène fonctionnalisé pour des applications de capteurs de gaz et de réduction catalytique de polluants dans les eaux

Mbaye Dieng

► **To cite this version:**

Mbaye Dieng. Graphène fonctionnalisé pour des applications de capteurs de gaz et de réduction catalytique de polluants dans les eaux. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Gustave Eiffel, 2023. Français. NNT : . tel-04526590v1

**HAL Id: tel-04526590**

**<https://hal.science/tel-04526590v1>**

Submitted on 29 Mar 2024 (v1), last revised 25 Jun 2024 (v2)

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# Graphène fonctionnalisé pour des applications de capteurs de gaz et de réduction catalytique de polluants dans les eaux

**Thèse de doctorat de l'Université Gustave Eiffel**

École doctorale n° 531, École doctorale : Sciences, Ingénierie et Environnement

Sciences des matériaux

Thèse préparée dans les unités de recherche **Nacre**, une équipe commune entre le Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces de l'École Polytechnique et le Laboratoire d'Instrumentation Modélisation Simulation Expérimentale de l'Université Gustave Eiffel, sous la direction de **Fatima BOUANIS**, Chargé de recherches, HDR, et de l'**Institut de Chimie des Matériaux Paris-Est de l'Université Paris-Est Créteil**, sous la co-direction de **Benjamin CARBONNIER**, Professeur des universités.

**Thèse soutenue à l'Université Gustave Eiffel, le 27 novembre 2023, par**

## Mbaye DIENG

### Composition du jury

Membres du jury avec voix délibérative :

<b>Pedro ALPUIM</b>	PR, Université Ninho	Président
<b>Abdelkarim OUERGHI</b>	DR CNRS, Université Paris Saclay	Rapporteur
<b>Julien VIEILLARD</b>	MCF, Université Rouen Normandie	Rapporteur
<b>Tarik BOUROUINA</b>	PR, Université Gustave Eiffel	Examinateur
<b>Samia MAHOUCHE-CHERGUI</b>	MCF, Université Paris-Est Créteil	Examinatrice
<b>Abderrahim YASSAR</b>	DR CNRS, Université Paris Saclay	Examinateur
<b>Benjamin CARBONNIER</b>	PR, Université Paris-Est Créteil	Co-directeur de thèse
<b>Fatima Zahra BOUANIS</b>	CR, Université Gustave Eiffel	Directrice de thèse

*Ad Magnum Magister*

Mawlana Cheikh Al Islam El Hadji Ibrahima NIASS

*« Et je sais les prières des [parents] comme régates d'alizés sur les longs sirocos de nos jours »*

Modou Kara FAYE, *Œuvre posthume*, 2003.

Je dédie ce travail spécialement à :

Aissatou DIAKHATE, *ma mère*

Goumba DIENG, *mon père*

Walimata Gueye, *ma tante*

Fatou DJITE, *ma femme*

*Mes frères et sœurs*

## Remerciements

---

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de mon projet de thèse financé par le LABEX MMCD. Cette recherche s'est déroulée dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut de Chimie des Matériaux Paris-Est (ICMPE) de l'Université Paris-Est Créteil, au sein du département Chimie Moléculaire et Matériaux Macromoléculaires (C3M) ou je suis encadré par le Pr. Benjamin CARBONNIER (co-directeur de thèse), la Dr. Samia MAHOUCHE-CHERGUI, le Dr. Daniel GRANDE, et l'équipe Nacre, une équipe commune entre le Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces (LPICM) de l'École Polytechnique et le Laboratoire d'Instrumentation Modélisation Simulation Expérimentale (IMSE) de l'Université Gustave Eiffel (UGE), sous la direction de la Dr. Fatima BOUANIS (directrice de thèse) et du Dr. Abderrahim YASSAR.*

*Après trois années de recherche qu'il me soit permis, je tiens tout d'abord à remercier fortement ma directrice de thèse, Fatima BOUANIS, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser mon projet de thèse. Je vous remercie pour votre présence physique et humaine, ainsi que pour le partage de vos connaissances scientifiques.*

*Je souhaite également exprimer ma gratitude envers le Pr. Benjamin CARBONNIER pour avoir accepté de co-diriger mes travaux de thèse. Merci pour votre esprit critique et votre rigueur scientifique lors de nos échanges.*

*Je tiens à remercier chaleureusement mes autres encadrants de thèse, Samia MAHOUCHE-CHERGUI, Abderrahim YASSAR et Daniel GRANDE. Merci Samia pour votre persévérance, vos propositions scientifiques solides et votre gentillesse tout au long de la thèse. Merci à Abderrahim d'avoir accepté de rejoindre mon projet et de contribuer tant sur le plan scientifique que social. J'apprécie votre écoute attentive et votre générosité à partager vos connaissances. Merci Daniel pour votre écoute et encouragements.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude envers le Dr. Gautier Mark Arthur NDONG qui m'a apporté un soutien moral considérable tout au long de mes études en France. Je remercie aussi mes professeurs du lycée Mamadou Léna DIOP & de l'école primaire Somone I pour m'avoir enseigné et suscité mon amour pour les études scientifiques. Au cours de ces trois années, j'ai eu la chance de rencontrer de nombreuses personnes qui m'ont beaucoup apporté. Je remercie tous mes collègues de travail et en particulier Thi, Aram, Tamsir, Inass, Pingping, Phan Hien et Issoufou, devenus des amis proches.*

*Je salue et remercie les membres du Pôle PROM de LPICM et du groupe PYHCs de l'ICMPE. Mes remerciements vont également à tous les ingénieurs ayant participé directement ou indirectement à l'avancement de cette thèse. Je souhaite adresser mes remerciements à la famille DIONE, mon oncle Khadime et sa défunte femme Mame Awa FAYE et à la famille SENE. Mention spéciale à Professeur Abdoulaye CONE, Assane NDIAYE, Assane FAYE, Mr NDIAYE, Mr COLY, Mor SARR, Mamadou WADE, Issa DRAME, Amadou Gueye DIOUF, Youssou FAYE, Ousmane FAYE et Abdoulaye NIASS.*

*À Mame Aladji Abdoulaye FALL et Oustaz Mortalla NDOYE, et son école coranique, où j'ai appris à lire et à mémoriser le coran. Je remercie également les associations CEERSO-France, SOMONE-Sama REW, Team THIAYNE de Saclay, Fédération Ansaroudine de France et les dahiras des Tidiane et Mouride de Limoges.*

*Mes remerciements à l'endroit de mes amis d'enfance (Ousseynou, Karim et Babacar) et mes amis en France avec qui j'ai partagé beaucoup d'expériences, de solidarité et de vivre ensemble. Je tiens à mentionner mon frère Balla, Modou SARRY, Cheikh FALL, Demba MAR, Mr et Mme SENE, Mohammed LO, Mame Youssou NDIAYE, Henri DIOUF, Saliou FALL, Malick DIOUF, Daouda BA, Demba DIOUF, Issa DIOUF, Mbengue BANE, Romain, Mamour SECK, Alpha Oumar DIALLO, Abdoulaye SAMBA, Tiémoko KONE, Ben Ibrahima BADJI, Mor DIENG, Mohammed BA, Hamadou BALDE, Cheikh DIENE, Jean Mohamed SAWDOUGOU, Habib, Malick MBOUP, Aïcha KONE, Aminata WAT, Khoury NDIAYE, Rella LO, Bineta DIENG, Maty FALL, Alimatou, Ouraye DIAKHATE, Mami NDIAYE, Fatima THIAM, Pakindame, Chanyboudine CONDRO, Grace, Divine, Wilfrid, Adja Maty THIAM.*

*Enfin, je remercie de tout cœur ma famille, mes sœurs, mes frères, mes parents et ma tante, pour leur éternel soutien et tout leur amour. Un focus particulier à mon père, Goumba et ma mère Aïssatou, pour l'amour et l'énergie qu'ils n'ont cessé de me transmettre. Merci infiniment à ce couple analphabète, n'ayant pas jamais fréquenté l'école française, s'est battu corps et âme pour que je mène mes études jusqu'au bout. Merci Papa pour les ressources financières mises à ma disposition pour la réussite de mes études. Merci Maman, celle qui veillait, veille et veillera toujours sur ma vie, même si l'océan atlantique nous sépare. Je finirai par remercier l'élue de mon cœur, Fatou DJITE, celle qui attend, loin de mes yeux, plus proche de mon cœur. Merci chère épouse et confidente pour ta confiance, ta patience, ta présence et ton soutien moral.*

# Table des matières

---

<b>Remerciements</b> .....	<b>4</b>
<b>Table des matières</b> .....	<b>6</b>
<b>Table des illustrations</b> .....	<b>12</b>
<b>Table des tableaux</b> .....	<b>19</b>
<b>Liste des abréviations</b> .....	<b>21</b>
<b>Résumé</b> .....	<b>24</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>26</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>28</b>
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b> .....	<b>34</b>
I.1. Introduction .....	33
I.2. Généralités sur le graphène .....	34
I.2.1. Carbone et ses allotropes .....	34
I.2.2. Historiques de la découverte du graphène .....	36
I.2.3. Définition et structure cristallographique du graphène .....	38
I.2.4. Dérivés du graphène : oxyde de graphène (GO) et oxyde de graphène réduit (rGO) .....	39
I.2.5. Propriétés du graphène .....	40
I.2.5.1. Propriétés électriques .....	40
I.2.5.2. Propriétés chimiques .....	41
I.2.6. Méthode de synthèse du graphène .....	41
I.2.6.1. Méthodes descendantes : Top down .....	42
I.2.6.2. Méthodes ascendantes : Bottom up .....	43
I.3. Fonctionnalisation du graphène .....	46
I.3.1. Fonctionnalisation covalente par greffage chimique .....	46
I.3.2. Fonctionnalisation non-covalente par physisorption .....	47
I.3.2.1. Fonctionnalisation non-covalente du graphène par des polymères .....	48
I.3.2.2. Fonctionnalisation non covalente du graphène par les métalloporphyrines et métallophthalocyanines .....	48
I.4. Capteurs de gaz à base de graphène .....	50
I.4.1. Composantes d'un capteur de gaz .....	51
I.4.1.1. Couche sensible .....	52
I.4.1.2. Systèmes de transduction .....	52
I.4.2. Mécanisme de détection de gaz .....	57
I.4.2.1. Gaz donneurs .....	58
I.4.2.2. Gaz accepteurs .....	59
I.4.3. Applications à la détection de gaz .....	60

I.4.3.1. Capteurs de gaz à base de graphène non fonctionnalisé .....	60
I.4.3.2. Capteurs de gaz à base de graphène fonctionnalisé .....	62
I.5. Catalyseurs supportés à base d'hétérostructures de 'graphène ou oxyde de graphène-polymères et nanoparticules métalliques' pour la réduction des micropolluants dans les eaux .....	65
I.5.1. Catalyse hétérogène .....	66
I.5.2. Supports catalytiques .....	66
I.5.2.1. Supports catalytiques à base de graphène et GO .....	67
I.5.2.2. Supports catalytiques à base de nanohybrides G-polymères et GO-polymères.....	69
I.5.3. Méthodes de stabilisation de MNPs sur les supports catalytiques à base de graphène ..	70
I.5.3.1 Méthodes ex-situ .....	70
I.5.3.2. Méthode in-situ .....	70
I.5.4. Réduction de molécules organiques toxiques .....	73
I.5.4.1. Réduction catalytique du 4-nitrophénol.....	73
I.5.4.2. Réduction catalytique d'un colorant : Rhodamine B (RhB).....	76
I.6. Objectifs .....	78
<b>Chapitre II : Synthèse, caractérisation et fonctionnalisation du graphène LPCVD : effet de dopage moléculaire sur les propriétés électriques du graphène.....</b>	<b>81</b>
II.1. Introduction .....	82
II.2. Synthèse de graphène par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (PLCVD) .	84
II.3. Fonctionnalisation du graphène par des métalloporphyrines et métallophthalocyanines ..	87
II.4. Caractérisation structurale du graphène avant et après fonctionnalisation.....	90
II.4.1. Caractérisation du graphène par Spectroscopie Raman.....	90
II.4.1.1. Graphène avant fonctionnalisation .....	91
II.4.1.2. Graphène après fonctionnalisation par MPor (Fe-/Co-Por) et MPhc (Fe-Phc) .....	92
II.4.2. Caractérisation du graphène par microscopie à force atomique (AFM).....	95
II.4.3. Caractérisation du graphène par microscopie électronique à balayage (MEB)-spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) .....	97
II.4.4. Caractérisation du graphène par microscopie électronique à transmission (MET), microscope électronique à transmission à balayage- imagerie à champ noir annulaire à angle élevé- spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (STEM) -HAADF-EDS) .....	100
II.4.5. Caractérisation du graphène par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)	102
II.5. Fabrication et caractérisation des transistors à effet de champ à grille électrolytique (EG-GFET) à base du graphène : effet de dopage .....	105
II.5.1. Fabrication des transistors à effet de champ à grille électrolytique (EG-GFET) .....	105
II.5.2. Fonctionnalisation des transistors à effet de champ à grille électrolytique EG-GFET	108
II.5.3. Caractérisations structurales des EG-GFETs fonctionnalisés .....	108
II.5.3.1. Mesures d'angle de contact .....	108

II.5.3.2. Spectroscopie Raman .....	109
II.5.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	110
II.5.4. Caractérisation électriques des EG-GFETs avant et après fonctionnalisation .....	110
II.6. Calculs DFT de la variation de l'énergie de Fermi des matériaux nano-hybrides .....	113
II.7. Conclusion .....	114
<b>Chapitre III : Capteur de gaz résistif à base de graphène fonctionnalisé pour la détection de dioxyde d'azote.....</b>	<b>115</b>
III.1. Introduction .....	117
III.2. Synthèse de films de nanofeuillets de graphène (GNS) .....	118
III.3. Fonctionnalisation de films de nanofeuillets de graphène (GNS).....	119
III.4. Caractérisation de films de nanofeuillets de graphène (GNS) fonctionnalisés .....	120
III.4.1. Caractérisation de GNS par microscopie électronique à balayage couplée avec spectroscopie à dispersion d'énergie .....	120
III.4.2. Caractérisation de GNS par microscopie à force atomique (AFM) .....	122
III.4.3. Caractérisation de GNS par microscopie électronique à transmission couplée avec la spectroscopie à dispersion d'énergie .....	123
III.4.4. Caractérisation de GNS par diffraction des rayons X .....	127
III.4.5. Caractérisation de GNS par Spectroscopie Raman .....	128
III.4.6. Caractérisation de GNS par mesures électriques avant et après fonctionnalisation...	131
III.4.6.1. Fabrication des dispositifs à base de GNS .....	131
III.4.6.2. Mesures de résistance des GNS avant et après fonctionnalisation.....	132
III.5. Capteurs de gaz à base de GNS fonctionnalisés pour la détection de NO <sub>2</sub> .....	135
III.5.1. Dispositif de mesures sous gaz.....	135
III.5.2. Capteur de gaz à base de GNS avant fonctionnalisation.....	137
III.5.2.1. Détection du NO <sub>2</sub> par les capteurs à base de GNS.....	137
III.5.2.2. Mécanisme de détection de NO <sub>2</sub> par les capteurs à base de GNS.....	138
III.5.3. Capteur de gaz à base de GNS après fonctionnalisation .....	139
III.5.3.1. Détection du NO <sub>2</sub> par les capteurs à base de GNS fonctionnalisé par Co-Por .....	139
III.5.3.2. Détection du NO <sub>2</sub> par les capteurs à base de GNS fonctionnalisé par Fe-Phc.....	142
III.5.3.3. Reproductibilité de la détection du NO <sub>2</sub> par les capteurs à base de GNS et de GNS fonctionnalisé .....	144
III.5.4. Sensibilité des capteurs à base de GNS, de Co-Por-GNS et de Fe-Phc-GNS.....	145
III.5.5. Temps de réponse (T <sub>res</sub> ) et temps de récupération (T <sub>rec</sub> ) .....	146
III.5.6. Comparaison des performances de nos capteurs avec les capteurs dans l'état de l'art	147
III.6. Conclusion.....	148
<b>Chapitre IV : Hétérostructures graphène – polyéthylèneimine – nanoparticules métalliques pour la réduction catalytique de polluants.....</b>	<b>151</b>
IV.1. Introduction .....	151

IV.2. Nanohybrides graphène-polyéthylèneimine (G-PEI).....	152
IV.2.1. Étude de la structure du graphène .....	152
IV.2.2. Hypothèse sur la nature des interactions entre le graphène (G) et le polyéthylèneimine (PEI) .....	154
IV.2.3. Synthèse des nanohybrides G-PEI .....	155
IV.2.4. Caractérisation des nanohybrides G-PEI .....	157
IV.2.4.1. Dispersabilité de la suspension du graphène et des nanohybrides G-PEI.....	157
IV.2.4.2. Caractérisation structurale.....	158
IV.2.4.3. Caractérisation thermique .....	162
IV.3. Hétérostructures graphène-polyéthylèneimine-nanoparticules monométalliques d'argent ou d'or (G-PEI-AgNPs ou AuNPs).....	164
IV.3.1. Synthèse des hétérostructures G-PEI-AgNPs et G-PEI-AuNPs .....	165
IV.3.2. Caractérisation des hétérostructures G-PEI-AgNPs et G-PEI-AuNPs .....	166
IV.3.2.1. Caractérisation thermique .....	166
IV.3.2.2. Caractérisation structurale.....	168
IV.3.2.3. Caractérisation microscopique .....	171
IV.4. Evaluation de l'activité catalytique des hétérostructures G-PEI-AgNPs et G-PEI-AuNPs .....	176
IV.4.1. Appareillage et conditions expérimentales pour le suivi de la réaction catalytique ..	176
IV.4.2. Réduction du 4-nitrophénol .....	176
IV.4.2.1. Réduction du 4-nitrophénol par NaBH <sub>4</sub> sans catalyseur.....	177
IV.4.2.2. Adsorption du 4-nitrophénol en absence de NaBH <sub>4</sub> .....	178
IV.4.2.3. Réduction du 4-nitrophénol par NaBH <sub>4</sub> en présence de catalyseur .....	179
IV.4.2.4. Comparaisons des performances des catalyseurs préparés avec ceux de la littérature .....	182
IV.5. Hétérostructures graphène-polyéthylèneimine-nanoparticules bimétalliques Ag/Au (G-PEI-Ag/AuNPs).....	184
IV.5.1. Synthèse des hétérostructures G-PEI-Ag/AuNPs .....	184
IV.5.2. Caractérisation des hétérostructures G-PEI-AgNPs-AuNPs.....	185
IV.5.2.1. Caractérisation structurale.....	185
IV.5.2.2. Caractérisation thermique .....	186
IV.5.2.3. Caractérisation microscopique .....	187
IV.5.3. Evaluation de l'activité catalytique des hétérostructures G-PEI-AgNPs-AuNPs.....	190
IV.5.3.1. Réduction du 4-nitrophénol .....	190
IV.5.3.2. Réduction du Nitrofen.....	191
IV.5. Conclusion .....	193
<b>Chapitre V : Hétérostructures graphène (G) ou oxyde de graphène (GO)-polyéthylèneimine (PEI)- nanoparticules de cuivre (CuNPs) pour la réduction catalytique de différentes familles de polluants toxiques.....</b>	<b>196</b>

V.1. Introduction .....	196
V.2. Hétérostructures G-PEI-CuNPs.....	197
V.2.1. Synthèse des hétérostructures G-PEI-CuNPs.....	197
V.2.2. Caractérisation des hétérostructures G-PEI-CuNPs .....	198
V.2.2.1. Caractérisation structurale .....	198
V.2.2.2. Caractérisation thermique.....	200
V.2.2.3. Caractérisation microscopique .....	200
V.2.3. Activité catalytique des hétérostructures G-PEI-CuNPs.....	204
V.2.3.1. Réduction du 4-nitrophénol.....	204
V.2.3.2. Réduction de la Rhodamine .....	206
V.2.3.3. Réduction du nitropyrrène .....	208
V.2.3.4. Réduction du 2,4-dinitrotoluène (DNT).....	210
V.2.3.5. Nitrofen .....	212
V.3. Hétérostructures GO-PEI-CuNPs, GO-EDA-PEI-CuNPs, GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs	215
V.3.1. Synthèse des hétérostructures.....	215
V.3.1.1. Synthèse de GO .....	215
V.3.1.2. Synthèse des GO-PEI et GO-PEI-CuNPs .....	216
V.3.1.3. Synthèse des GO-EDA-PEI-CuNPs.....	217
V.3.1.4. Synthèse de GO-EDC/NHS-PEI .....	218
V.3.2. Caractérisation des hétérostructures .....	219
V.3.2.1. Caractérisation structural.....	219
V.3.2.2. Caractérisation microscopique .....	223
V.3.3. Activité catalytiques des hétérostructures pour la réduction de DNT.....	224
V.3.3.1. Absorption de DNT par les hétérostructures .....	224
V.3.3.2. Réduction catalytique de DNT .....	225
V.4. Conclusion.....	226
<b>Conclusion générale &amp; Perspectives .....</b>	<b>228</b>
<b>Chapitre VI : Annexe.....</b>	<b>232</b>
VI.1. Réactifs et solvants.....	232
VI.2. Techniques de caractérisation .....	233
VI.2.1. Caractérisation microscopiques et spectroscopiques .....	233
VI.2.1.1. Spectroscopie Raman. ....	233
VI.2.1.2. Spectroscopie infrarouge.....	233
VI.2.1.3. Diffraction des rayons X (DRX) .....	234
VI.2.1.4. Microscopie à force atomique (AFM) .....	234
VI.2.1.5. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	234

VI.2.1.6. Microscopie électronique à transmission haute résolution et microscopie électronique à transmission à balayage (MET /STEM) .....	234
VI.2.1.7. Spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS).....	234
VI.2.1.8. Mesures d'angle de contact .....	235
VI.2.2. Caractérisation thermique .....	235
VI.2.3. Caractérisations électriques.....	235
VI.3. Caractérisation structurale.....	236
VI.3.1. AFM .....	236
VI.3.2. MET .....	237
VI.3.3. XPS .....	238
VI.4. Valorisations des travaux de thèse .....	240
VI.4.1. Publications publiées.....	240
VI.4.2. Publications en préparation .....	240
VI.4.3. Communication orale .....	241
VI.4.4. Participation à des manifestations scientifiques.....	242
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>244</b>

## Table des illustrations

---

Figure 1 : Structures des allotropes du carbone : (a) graphite, (b) diamant, ((c) fullerène, (d) nanotubes de carbone et (e) graphène. (Scarselli et al. (41)).	36
Figure 2 : Historique des études sur le graphène.	38
Figure 3 : Structure cristallographique du graphène.	39
Figure 4 : Structure de GO (a) et de rGO (b).	40
Figure 5 : Figure : Différentes méthodes de synthèses du graphène.	42
Figure 6 : Illustration de la synthèse du graphène par exfoliation en phase liquide.	43
Figure 7 : Illustration schématique de la synthèse de la couche de graphène par CVD.	45
Figure 8 : Différents types de fonctionnalisation covalente du graphène.	47
Figure 9 : Fonctionnalisation non covalente du graphène.	48
Figure 10 : Structure des (a) métalloporphyrines et (b) métallophthalocyanines.	49
Figure 11 : Fonctionnalisation non covalente du graphène par les métalloporphyrines.	50
Figure 12 : Nombre d'articles dans le domaine des capteurs de gaz à base de graphène de 2008 à 2022 (recherche Web of Science, 29 mai 2023). Mots-clés de recherche : Graphène (titre) et détection ou capteur de gaz (titre).	51
Figure 13 : Schéma d'un capteur de gaz.	52
Figure 14 : Capteur chimirésistif à base de graphène transféré sur un substrat de silicium.	53
Figure 15 : Détermination du dopage par mesures de résistance électrique.	54
Figure 16 : Transistors à effet de champs à base de graphène.	56
Figure 17 : Détermination du dopage par mesures de courant sur transistors GFETs.	57
Figure 18 : Dopage de type « p » du graphène par les molécules présentes dans air.	58
Figure 19 : Mécanisme de détection d'un gaz donneur.	59
Figure 20 : Mécanisme de détection d'un gaz accepteur.	59
Figure 21: Réduction du 4-NP en 4-AP catalysée par des catalyseurs à base de graphène immobilisant les MNPs.	68
Figure 22 : Mécanisme de réduction du 4-NP en 4-AP catalysée par des catalyseurs à base de graphène fonctionnalisés par un polymère immobilisant les MNPs.	69
Figure 23 : Développement d'un capteurs résistifs à base de graphène fonctionnalisés pour la détection de NO <sub>2</sub> .	78
Figure 24 : (a) Schéma de synthèse des hétérostructures à base de graphène, polymères et de MPNs. (b) Mécanisme réduction du 4-NP en 4-AP catalysée par les hétérostructures G-PEI-MNPs.	79
Figure 25 : Synthèse du graphène sur des feuilles de cuivre par LPCVD : (a) préparation de la feuille de cuivre, (b) réacteur LPCVD, et (c) la synthèse du graphène sur les feuilles de cuivre.	85
Figure 26: Etapes de transfert du graphène sur un substrat de SiO <sub>2</sub> /Si.	87
Figure 27 : Structures des métalloporphyrines et métallophthalocyanines.	88
Figure 28 : Fonctionnalisation du graphène par Fe-Por à différentes concentrations : 10 <sup>-4</sup> , 10 <sup>-3</sup> et 5 × 10 <sup>-3</sup> mol/L.	89
Figure 29 : Fonctionnalisation du graphène par Por-Fe/Co-Por et Fe-Phc.	90
Figure 30 : Spectres Raman des couches de graphène avant et après fonctionnalisation. (a) graphène monocouche, (b) graphène multicouches, (c) Fe-Por-graphène, (d) Fe-Phc-graphène et (e) Co-Por-graphène (λ <sub>exc</sub> = 532 nm).	92

Figure 31 : Spectres Raman des matériaux Fe-Por-SiO <sub>2</sub> /Si, Fe-Phc-SiO <sub>2</sub> /Si et Co-Por-SiO <sub>2</sub> /Si ( $\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$ ). .....	93
Figure 32 : Variation de la Position de la bande 2D (Pos (2D)) en fonction de la position de la bande G (Pos (G)) du graphène avant et après fonctionnalisation par Fe-Por, Co-Por et Fe-Phc .....	95
Figure 33 : (a) Images AFM du graphène. (b) Profil en épaisseur correspondant. ....	96
Figure 34 : (a) Image AFM de Fe-Por- graphène, (b) Profil en épaisseur correspondant, (c) la distribution de la taille des agrégats de Fe-Por formés sur la surface du graphène.....	97
Figure 35 :Images MEB de graphène (a) et de graphène fonctionnalisé par Fe-Phc (c), Co-Por (e) et Fe-Por (g). Spectres EDS du graphène (b), Fe-Por-graphène (d), Co-Por-graphène (f) et Fe-Phc-graphène (h). ....	99
Figure 36 : Images MET du graphène avant et après la fonctionnalisation par Fe-Por. (a) graphène. (b) Fe-Por. (c, d) Fe-Por-graphène. ....	101
Figure 37: Analyses linéaires STEM-EDS sur graphène fonctionnalisé avec Fe-Por. (a) Micrographie STEM- HAADF sur la zone choisie où un balayage linéaire dans la direction indiquée par la flèche verte a été effectué. (b) Spectre de balayage de ligne STEM-EDS correspondant.....	102
Figure 38 :Spectres XPS du graphène et Fe-Phc-graphène .....	103
Figure 39 : Spectres XPS des C1 du graphène (a) et du Fe-Phc-graphène (b). (c) Spectres XPS des N1 de Fe-Phc- graphène. (d) Spectres XPS de Fe2p de Fe-Phc-graphène. ....	104
Figure 40 : Image des transistors EG-GFET .....	105
Figure 41 : Etapes de la fabrication du transistor à grille electrolytique EG-GFET : (a) Préparation accès grille, source et drain. (b) Gravure par plasma O <sub>2</sub> . (c) Passivation de la grille, source et drain. (d) Dissolution du substrat de cuivre après synthèse du graphène. (e) Transfert du graphène sur le substrat de SiO <sub>2</sub> /Si comportant des contacts électriques pré-fabriqués permettant de former un transistor. (f) Gravure par plasma O <sub>2</sub> . (g) EG-GFET fabriqué. .....	108
Figure 42 : Image du EG-GFET analysé pour les mesures d'angle de contact.....	109
Figure 43 : (a) Image optique du graphène déposé entre les deux électrodes de Cr/Au, le carré rouge montre la zone d'acquisition . (b) Cartographie Raman effectuée à une longueur d'onde de 532 nm.....	109
Figure 44: Images MEB du transistor EG-GFET effectuées à différentes zones.....	110
Figure 45: Mesures électriques des GFETs avant et après fonctionnalisation : (a) GFET, (b) Co-Por-graphène, (c) Fe-Por-graphène et (d) Fe-Phc-graphène. ....	112
Figure 46 : Géométrie optimisée du Co-Por adsorbé sur le graphène : (a) vue de face, (b) vue de dessus et (c) niveaux de Fermi de graphène et Co-Por-graphène au niveau théorique PBE-D3/6-31G**. Jaune (atome de cobalt), bleu (atomes d'azote), bleu pigeon (atomes de carbone de Co-Por), gris (atomes d'hydrogène) et marron (atomes de carbone du graphène) .....	114
Figure 47: Méthode de synthèse de GNS par LPE : (a) exfoliation du graphite par les forces de cisaillement. (b) suspension du graphène. (c) filtration sous vide de la suspension sur une membrane PVDF. (d) GNS transféré sur la membrane PVDF.....	119
Figure 48 : Fonctionnalisation du graphène par Co-Por et Fe-Phc. ....	120
Figure 49: Images MEB de (a) GNS, (b) GNS fonctionnalisés avec Co-Por et (c) GNS fonctionnalisés avec Fe- Phc. Cercles blancs présentent les agrégats de Co-Por et Fe-Phc. ....	121
Figure 50 : Spectres d'analyse par EDS du GNS (a) et du GNS fonctionnalisé avec Co-Por (b) et Fe-Phc (c). .	122

Figure 51 : Image AFM des GNS (a), Co-Por-GNS (c) et Fe-Phc-GNS (e). Profil de hauteur de GNS (b), de Co-Por-GNS (d) et de Fe-Phc-GNS (f).....	123
Figure 52 : Images de microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) des GNS transférés sur des grilles de MET avant (a-b) et après fonctionnalisation par Co-Por(c) et Fe-Phc(d). Image FFT (dans l'encart Figure 4(a)).....	124
Figure 53 : Cartographie chimique STEM-HAADF-EDS enregistrée sur la surface de GNS (a) et GNS fonctionnalisé avec Co-Por (b) et Fe-Phc (c). .....	125
Figure 54 : Analyses par balayage linéaire STEM-HAADF-EDS des GNS fonctionnalisés Co-Por : (a) microscopie STEM-HAADF sur la zone choisie où un balayage linéaire dans la direction indiquée par la flèche jaune a été effectué. (b) Spectre de balayage de ligne STEM-EDS .....	126
Figure 55: Analyses par balayage linéaire STEM-HAADF-EDS du GNS fonctionnalisé Fe-Phc : (a) microscopie STEM-HAADF sur la zone choisie où un balayage linéaire dans la direction indiquée par la flèche jaune a été effectué. (b) Profil de balayage de ligne STEM-EDS .....	126
Figure 56 : Diagrammes DRX (de bas en haut) des GNS, Co-Por-GNS, Fe-Phc-GNS et membrane PVDF.. ...	128
Figure 57 : Spectres Raman de nanofeuillets de graphène (GNS), Co-Por-GNS, Fe-Phc-GNS ( $\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$ ). .....	130
Figure 58 : Dépôt des électrodes à la surface des GNS et GNS fonctionnalisés .....	132
Figure 59: (a) Image de la configuration de mesure pour la résistance. (b) échantillons GNS avec électrodes d'Ag à sa surface .....	132
Figure 60: Variation de la résistance des GNS en fonction de différentes valeurs de tensions fixes. ....	133
Figure 61: Courbes I(V) des GNS et GNS fonctionnalisés : (a) GNS et Co-Por-GNS, (b) GNS et Fe-Phc-GNS. ....	134
Figure 62 : les statistiques des mesures de la résistance du GNS avant et après fonctionnalisation par Co-Por et Fe-Phc. ....	135
Figure 63 : (a) Générateur de gaz Owlstone). (b) Configuration du dispositif de détection de gaz. ....	136
Figure 64 : (a) Réponse du capteur GNS en fonction de la concentration de $\text{NO}_2$ , (b) zoom sur la réponse du capteur GNS .....	138
Figure 65 : Mécanisme de détection de $\text{NO}_2$ par les films GNS : (i) exposition à l'air, (ii) exposition au $\text{NO}_2$ . ....	139
Figure 66 : Réponse du capteur GNS (a) avant et (b) après fonctionnalisation par Co-Por. (c) zoom de la réponse du capteur GNS et (d) zoom de la réponse des Co-Por-GNS.....	140
Figure 67: Mécanisme de détection du $\text{NO}_2$ par des films de Co-Por-GNS.....	141
Figure 68: Résultats spectroscopie Raman : (a) GNS et Co-Por-GNS. (b) Co-Por-GNS avant et après détection de $\text{NO}_2$ .....	141
Figure 69: Réponse du capteur GNS (a) avant et (b) après fonctionnalisation par Fe-Phc. (c) zoom de la réponse du capteur GNS et (d) zoom de la réponse des Fe-Phc-GNS.....	142
Figure 70: mécanisme de détection des capteurs Fe-Phc-GNS .....	143
Figure 71 : Spectres Raman des GNS et Fe-Phc-GNS avant (a) et après (b) détection de $\text{NO}_2$ .....	144
Figure 72 : Propriétés de répétabilité des GNS et GNS fonctionnalisés avec capteur Co-Por exposé à 1 ppm de $\text{NO}_2$ . ....	145

Figure 73: Réponse du capteur GNS et des capteurs GNS fonctionnalisés au gaz NO <sub>2</sub> sous différentes concentrations de 0.5 à 2 ppm.....	146
Figure 74 : (a) Spectroscopie Raman du graphène réalisée à différents endroits de l'échantillon. (b) Rapport ID/G des différents résultats Raman des différents échantillons de graphène.....	152
Figure 75 : Résultats de la caractérisation du graphène par : (a) DRX, (b) ATG, (c) spectre et (c et d) XPS....	154
Figure 76 : Hypothèse sur la nature des interactions entre G et PEI pour la formation des hétérostructures .....	155
Figure 77 : Voie de synthèse des nanohybrides G(x%)-PEI et les deux structures possibles .....	157
Figure 78 : images de la suspension dans l'eau du graphène (G) et G(25%)-PEI après 1h d'agitation et 1h de repos .....	158
Figure 79 : Spectres UV-visible du graphène et du nanohybride G(25%)-PEI.....	159
Figure 80 : Spectroscopie Raman de graphène et G(x%)-PEI .....	160
Figure 81 : (a) Résultats DRX du graphène et G(x%)-PEI. (b) Structure obtenue de type nanohybride non exfolié. ....	161
Figure 82 : (a) Spectres XPS de G, G(1%)-PEI, G(3%)-PEI, G(5%)-PEI, G(10%)-PEI et G(25%)-PEI. (b) Rapport de pourcentage atomique N1s/O1s des nanohybrides G(x%)-PEI.....	162
Figure 83 : ATG et courbes dérivées de G, PEI et G(x%)-PEI .....	163
Figure 84: Synthèse des hétérostructures métalliques avec ou sans NaBH <sub>4</sub> .....	166
Figure 85 : Spectre ATG de G-PEI, G-PEI-AgNPs et G-PE-AuNPs.....	167
Figure 86 : Résultats DRX de (a) G-PEI et G-PEI-AgNPs avec et sans NaBH <sub>4</sub> ,et (b) G-PEI et G-PEI-AuNPs avec et sans NaBH <sub>4</sub> .....	168
Figure 87 : (a) Spectres XPS de G-PEI, G-PEI-AgNPs avec et sans NaBH <sub>4</sub> . (b) Zoom sur spectre des Ag3d...	169
Figure 88 : (a) Spectres XPS de G-PEI, G-PEI-AuNPs avec et sans NaBH <sub>4</sub> . (b) Zoom sur les pics caractéristiques de Au4f.....	169
Figure 89 : Image MEB du G-PEI-AgNPs avec (a,c) et sans NaBH <sub>4</sub> (b,d).....	171
Figure 90 : Image MEB du G-PEI-AuNPs avec (a,c) et sans (b,d) NaBH <sub>4</sub> .....	172
Figure 91 : Résultats EDS pour les matériaux G-PEI-AgNPs avec (a) et sans NaBH <sub>4</sub> (b) .....	173
Figure 92 : Résultats EDS G-PEI-AuNPs, avec (a) et sans NaBH <sub>4</sub> (b).....	173
Figure 93 : Image MET de G-PEI-AgNPs avec (a) et sans (b) NaBH <sub>4</sub> . Distribution de la taille des AgNPs avec NaBH <sub>4</sub> (c) et sans NaBH <sub>4</sub> (d).....	174
Figure 94 : Image MET de G-PEI-AuNPs avec (a) et sans (b) NaBH <sub>4</sub> . Distribution de la taille des AuNPs avec NaBH <sub>4</sub> (c) et sans NaBH <sub>4</sub> (d).....	175
Figure 95 : Réduction du 4-NP en 4-AP. ....	177
Figure 96 : (a) Formation de 4-nitrophénolate à partir du 4-NP par ajout de NaBH <sub>4</sub> . (b) Analyse par spectrométrie UV-Visible de solutions de 4-NP et de l'ion 4-nitrophénolate montrant la possibilité de suivre la réaction de réduction du 4-NP en 4-AP par l'enregistrement de l'absorbance à 400 nm .....	178
Figure 97 : Spectres Uv-vis mesurées pour évaluer l'existence de phénomènes d'adsorption du 4-NP par : (a) G-PEI-AgNPs avec NaBH <sub>4</sub> , (b) G-PEI-AuNPs avec NaBH <sub>4</sub> , (c) G-PEI-AgNPs sans NaBH <sub>4</sub> et (d) G-PEI-AuNPs sans NaBH <sub>4</sub> . ....	179
Figure 98 : Spectres Uv-vis mesurées pour évaluer la réduction du 4-NP par NaBH <sub>4</sub> catalysée : (a) graphène et (b) G-PEI .....	180

Figure 99 : Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction du 4-NP par NaBH <sub>4</sub> catalysée G-PEI-AgNPs avec NaBH <sub>4</sub> (a) G-PEI-AgNPs sans NaBH <sub>4</sub> (b). Courbes cinétiques d'ordre 1 de l'activité catalytique de G-PEI-AgNPs avec NaBH <sub>4</sub> (c) et sans NaBH <sub>4</sub> (d).....	181
Figure 100 : Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction du 4-NP par NaBH <sub>4</sub> catalysée G-PEI-AuNPs avec NaBH <sub>4</sub> (a) G-PEI-AuNPs sans NaBH <sub>4</sub> (b). Courbes cinétiques d'ordre 1 de l'activité catalytique de G-PEI-AuNPs avec NaBH <sub>4</sub> (c) et sans NaBH <sub>4</sub> (d).....	182
Figure 101 : Synthèse des hétérostructures G-PEI-AgNPs-AuNPs. ....	185
Figure 102 : Caractérisation XPX des hétérostructures bimétalliques G-PEI-AgNPs-AuNPs .....	186
Figure 103 : Résultats ATG de G-PEI et G-PEI-AgNPs-AuNPs.....	187
Figure 104 : (a, b) Image MEB de G-PEI-AgNPs-AuNPs. (c) Résultats des l'analyse EDS du G-PEI-AgNPs-AuNPs.....	188
Figure 105 : (a) Image MET de G-PEI-AgNPs-AuNPs. (b) Distribution de la taille des AgNPs et d'AuNPs. (c) Résultats EDS de G-PEI-AgNPs-AuNPs. (d) Cartographie et quantification des éléments chimiques à la surface de G-PEI-AgNPs-AuNPs.....	189
Figure 106 : (a) Evaluation par spectroscopie UV-Vis de l'adsorption du 4-NP par G-PEI-AgNPs-AuNPs. (b) Réduction du 4-NP par NaBH <sub>4</sub> catalysée G-PEI-AgNPs-AuNPs. (c) Courbes cinétiques d'ordre 1 de l'activité catalytique de G-PEI-AgNPs-AuNPs.....	191
Figure 107 : Réduction du nitrofen en 'aminofen' .....	192
Figure 108 : (a) spectre UV-Visible du nitrofen. (b) Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction du nitrofen par NaBH <sub>4</sub> sans catalyseur. (c) Suivi réduction catalytique du nitrofen par NaBH <sub>4</sub> catalysée par G-PEI-AgNPs-AuNPs. (d) Spectres Uv-vis mesurées pour évaluer l'existence de phénomènes d'adsorption du nitrofen par G-PEI-AgNPs-AuNPs.....	193
Figure 109 : Synthèse des hétérostructures G-PEI-CuNPs .....	198
Figure 110 : Spectres DRX du graphène, G-PEI et G-PEI-CuNPs.....	199
Figure 111 : (a) Spectres XPS du graphène, G-PEI et G-PEI-CuNPs. (b) Zoom du spectre XPS de Cu2p.....	199
Figure 112 : Spectre ATG de G-PEI, G-PEI-CuNPs .....	200
Figure 113 : Image MEB du G-PEI-CuNPs.....	201
Figure 114 : Résultats EDS du G-PEI-CuNPs dans différents zones (a) et (b).....	202
Figure 115 : (a) Image MET de G-PEI-CuNPs. (b) et (c) Résultats EDS de G-PEI-CuNPs. (d) Cartographie et quantification des éléments chimiques à la surface de G-PEI-CuNPs. ....	203
Figure 116 : Réduction du 4-NP en 4-AP ou 4-aminophénolate.....	205
Figure 117 : (a) Spectres Uv-vis mesurées du 4-NP. (b) Suivi par spectroscopie UV-vis de la formation de l'ion 4-nitrophénolate. (c) Spectres Uv-vis mesurées pour évaluer l'existence de phénomènes d'adsorption du 4-NP par G-PEI-CuNPs. (d) Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction du 4-NP par NaBH <sub>4</sub> catalysée G-PEI-CuNPs. (e) Courbes cinétiques d'ordre 1 de l'activité catalytique de G-PEI-CuNPs pour la réduction du 4-NP.....	206
Figure 118 : Réduction catalytique de la RhB (B) .....	207
Figure 119 : (a) Spectres Uv-vis mesurées de la rhodamine. (b) Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction de la RhB par NaBH <sub>4</sub> en absence de catalyseur. (c) Spectres Uv-vis mesurées pour évaluer l'existence de phénomènes d'adsorption de la RhB par G-PEI-CuNPs. (d) Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction de la RhB par	

NaBH <sub>4</sub> catalysée G-PEI-CuNPs. (e) Courbes cinétiques d'ordre 1 de l'activité catalytique de G-PEI-CuNPs pour la réduction de la RhB.....	208
Figure 120 : Réduction du nitropyrrène en aminopyrrène .....	209
Figure 121 : (a) Spectres Uv-vis mesurées du nitropyrrène. (b) Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction du nitropyrrène par NaBH <sub>4</sub> en absence de catalyseur. (c) Spectres Uv-vis mesurées pour évaluer l'existence de phénomènes d'adsorption du nitropyrrène par G-PEI-CuNPs. (d) Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction du nitropyrrène par NaBH <sub>4</sub> catalysée G-PEI-CuNPs. (e) Courbes cinétiques d'ordre 1 de l'activité catalytique de G-PEI-CuNPs pour la réduction du nitropyrrène.....	210
Figure 122 : Réduction du 2,4-dinitrotoluène en 2,4-diaminotoluène.....	211
Figure 123 : (a) Spectres Uv-vis mesurées du DNT. (b) Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction du DNT par NaBH <sub>4</sub> . (c) Spectres Uv-vis mesurées pour évaluer l'existence de phénomènes d'adsorption du DNT par G-PEI-CuNPs. (d) Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction du DNT par NaBH <sub>4</sub> catalysée G-PEI-CuNPs. (e) Courbes cinétiques d'ordre 1 de l'activité catalytique de G-PEI-CuNPs pour la réduction de DNT.....	212
Figure 124 : Réduction du nitrofen en aminofen .....	213
Figure 125 : (a) Spectres Uv-vis mesurées du nitrofen. (b) Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction du nitrofen par NaBH <sub>4</sub> . (c) Spectres Uv-vis mesurées pour évaluer l'existence de phénomènes d'adsorption du nitrofen par G-PEI-CuNPs. (d) Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction du nitrofen par NaBH <sub>4</sub> catalysée G-PEI-CuNPs. (e) Courbes cinétiques d'ordre 1 de l'activité catalytique de G-PEI-CuNPs pour la réduction du nitrofen.....	214
Figure 126 : Synthèse de GO .....	216
Figure 127 : Synthèse des GO-PEI-CuNPs.....	217
Figure 128 : Synthèse de GO-EDA-PEI-CuNPs.....	218
Figure 129 : Synthèse de GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs .....	219
Figure 130 : Résultats IR de GO et de nanohybrides GO-PEI, GO-EDA-PEI et GO-EDC/NHS-PEI .....	220
Figure 131 : Résultats DRX de GO et Graphite (a) ; GO, GO-PEI et GO-PEI-CuNPs (b), GO-EDA-PEI et GO-EDA-PEI-CuNPs (c) ; et GO-EDC/NSH-PEI et GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs (d) .....	221
Figure 132 : (a) Spectres XPS du graphite, GO, GO-PEI, GO-EDA-PEI et GO-EDC/NHS-PEI. Déconvolution du spectre C1 du GO (b), GO-PEI (c), GO-EDA-PEI (e) et GO-EDC/NHS (f). (d) Rapport de pourcentage atomique N1s/O1s du GO-PEI, GO-EDA-PEI et GO-EDC/NHS-PEI.....	222
Figure 133 : (a) Spectres XPS de GO-PEI-CuNPs. (b) Spectre XPS de GO-EDA-PEI-CuNPs. (c) Spectre XPS de GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs.....	223
Figure 134 : Image MEB de GO-PEI-CuNPs (a), GO-EDA-PEI-CuNPs (c) et GO-EDC/NHS-PEI (e). Résultats d'analyse EDS de GO-PEI-CuNPs (b), GO-EDA-PEI-CuNPs (d) et GO-EDC/NHS-PEI (f) .....	224
Figure 135 : Spectres Uv-vis mesurées pour évaluer l'existence de phénomènes d'adsorption du DNT : (a) GO-PEI-CuNPs, (b) GO-EDA-PEI-CuNPs et (c) GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs .....	225
Figure 136 : Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction du DNT par NaBH <sub>4</sub> catalysée par: (a) GO-PEI-CuNPs, (b) GO-EDA-PEI-CuNPs et (c) GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs.....	225
Figure 137 : ( a ) Image AFM du Co-Por sur graphène CVD. (b) Profil de hauteur du noir ligne dans l'image. (c) Distribution de la taille et de la hauteur des agrégats de Co-Por déposés sur du graphène.....	236

Figure 138 : ( a ) Image AFM du Fe-Phc sur graphène CVD. (b) Profil de hauteur du noir ligne dans l'image. (c) Distribution de la taille et de la hauteur des agrégats de Fe-Phc déposés sur du graphène CVD.....	236
Figure 139 : Images MET -STM du graphène fonctionnalisé Co-Por. ....	237
Figure 140 : Images MET -STM du graphène fonctionnalisé Fe-Phc.....	237
Figure 141 : Analyses linéaires STEM-EDS sur graphène fonctionnalisé avec Co-Por. (a) Micrographie STEM-HAADF sur la zone choisie où un balayage linéaire dans la direction indiquée par la flèche verte a été effectué. (b) Spectre de balayage de ligne STEM-EDS correspondant montrant la variation du signal d'azote (en bleu) et de fer (en orange) enregistré le long du balayage .....	238
Figure 142 : Analyses linéaires STEM-EDS sur graphène fonctionnalisé avec Fe-Phc. (a) Micrographie STEM-HAADF sur la zone choisie où un balayage linéaire dans la direction indiquée par la flèche verte a été effectué. (b) Spectre de balayage de ligne STEM-EDS correspondant montrant la variation du signal d'azote (en bleu) et de fer (en orange) enregistré le long de la direction de balayage indiquée par la flèche verte en (c). (c) Zoom de la zone analysée indiquée par la flèche jaune en (a). ....	238
Figure 143 : (a) Spectres XPS de Fe-Por-graphène. (b) Les spectres XPS des C1 de Fe-Por-graphène. (c) Spectres XPS des N1 de Fe-Por-graphène. (d) Spectres XPS de Fe2p de Fe-Por-graphène .....	239
Figure 144 : (a) Spectres XPS de Co-Por-graphène. (b) Les spectres XPS des C1 du graphène Co-Por. (c) Les spectres XPS des N1 de Co-Por-graphène. (d) Les spectres XPS de Co2p de Co Por-graphène.....	239

## Table des tableaux

---

Tableau 1 : Capteurs de gaz à base de graphène non fonctionnalisé.....	61
Tableau 2 : Capteurs de gaz à base de graphène fonctionnalisé par des métalloporphyrines et métallophthalocyanines.....	64
Tableau 3: Quelques exemples d'étude de la réduction catalytique du 4-NP. ....	76
Tableau 4 :Quelques exemples d'étude de la réduction catalytique de la RhB en rhodamine B hydrazine (Leuco RhB).....	77
Tableau 5 : Décalage Raman des bandes G et 2D du graphène avant et après fonctionnalisation par Fe-Por à différentes concentrations. ....	89
Tableau 6 : Mobilités des électrons et des trous des GFETs avant et apres fonctionnalisation.....	112
Tableau 7: Comparaison des performances de nos capteurs par rapport à ceux de la littérature. ....	148
Tableau 8 : Comparaison des intensité et largeurs à mi-hauteur du pic caractéristique du graphène et des G(x%)-PEI. ....	161
Tableau 9 : Quantité de PEI greffée dans les nanocomposites G(x%)-PEI.....	164
Tableau 10 : Pourcentages atomiques des éléments chimiques présentes dans les hétérostructures à base d'AgNPs. ....	170
Tableau 11 : Comparaison des activités catalytiques de nos catalyseurs par rapport à ceux de la littérature. ....	183

# Liste des abréviations

## Liste des abréviations

---

**AFM** : Microscopie à force atomique

**AgNO<sub>3</sub>** : Nitrate d'argent

**AgNPs** : Nanoparticules d'argent

**Al** : Aluminium

**ATG** : Analyse thermogravimétrique

**AuNPs** : Nanoparticules d'or

**C** : Carbone

**CH<sub>4</sub>** : Méthane

**Co** : Cobalt

**CO** : Monoxyde de carbone

**CO<sub>2</sub>** : Dioxyde de carbone

**Cr** : Chrome

**CTAB** : bromure de cetyltriméthylammonium

**Cu** : Cuivre

**CuNPs** : Nanoparticules de cuivre

**CVD** : Dépôt chimique en phase vapeur

**DCM** : Dichlorométhane

**DFT** : Théorie fonctionnelle de la densité

**DMSO** : Diméthyle sulfoxyde

**DNT** : 2,4-dinitrotoluène

**Drain** : D

**DRX** : Diffraction des rayons X

**EDS** : Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

**E<sub>f</sub>** : Énergie de Fermi

**EG-GFET** : Transistors à effet de champs à grille électrolytique en graphène

**EtOH** : Ethanol

**Fe** : Fer

**FeCl<sub>3</sub>** : Chlorure ferrique

**FTIR** : Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier)

**G** : Grille, Graphène

**GFET** : Transistors à effet de champ en graphène

**GNS** : Nanofeuillets de graphène

**GO** : Oxyde de graphène

**H** ou **h** : Heure

**H<sub>2</sub>** : Dihydrogène

**H<sub>2</sub>O** : Eau  
**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** : Peroxyde d'hydrogène  
**HAuCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O** : Acide tétrachloroaurique(III) trihydraté  
**HCl** : Acide chlorhydrique  
**HRTEM** : Microscopie électronique à transmission haute résolution  
**Ids** : Courant source - drain  
**INL** : International Iberian Nanotechnology Laboratory  
**LPCVD** : Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression  
**LPE** : Exfoliation en phase liquide  
**MEB** : Microscopies électroniques à balayage  
**MET** : Microscopie électronique à transmission  
**Min** : Minutes  
**MNPs** : Nanoparticules métalliques  
**MPhc** : Métallophthalocyanines  
**MPor** : Métalloporphyrines  
**MSME** : Modélisation et Simulation Multi Echelle  
**MWNT** : Multiple-walled nanotube  
**N** : azote  
**NaBH<sub>4</sub>** : Borohydrure de sodium  
**NiNPs** : Nanoparticules de nickel  
**NH<sub>3</sub>** : Ammoniac  
**NPs** : Nanoparticules  
**NO** : Monoxyde d'azote  
**NO<sub>2</sub>** : Dioxyde d'azote  
**O<sub>2</sub>** : dioxygène  
**PBE** : Perdew Burke-Ernzerhof  
**PdNPs** : Nanoparticules de Paladium  
**PEI** : Polyéthylèneimine  
**Phc** : Phtalocyanine  
**PMMA** : Polyméthacrylate de méthyle  
**Por** : Porphyrine  
**PVDF** : Polyfluorure de vinylidène  
**PVD** : Dépôt physique en phase vapeur  
**RhB** : Rhodamine  
**S** : Source  
**Si** : Silicium  
**SiO<sub>2</sub>** : Oxyde de silicium

**SO<sub>2</sub>** : Dioxyde de soufre

**STEM** : Microscopie électronique à transmission à balayage

**SWNT** : Single-walled nanotube

**TA** : Température ambiante

**Trec** : Temps de récupération

**Tres** : Temps de réponse

**UV-vis** : Spectrométrie UV-Visible

**Vgs** : Potentiel source - grille

**XPS** : Spectroscopie photoélectronique à rayons X

**Zn** : Zinc

$\lambda$  : Longueur d'onde

$\theta$  : Thêta

**4-NP** : 4-nitrophénol

**4-AP** : 4-aminophénol

## Résumé

---

La surveillance de l'environnement est une préoccupation sociétale majeure pour la sécurité publique, la préservation de l'environnement et la santé publique. Les capteurs chimiques et les catalyseurs suscitent un intérêt croissant en vue d'assurer la qualité de l'air et de l'eau. Par exemple, les capteurs chimiques, en particulier ceux conçus pour détecter les gaz, jouent un rôle essentiel dans le suivi de la qualité de l'air, tandis que les catalyseurs accélèrent la réduction des polluants dans les eaux. Parmi les matériaux prometteurs pour ces applications, le graphène se distingue par sa conductivité électrique élevée, sa grande surface spécifique, son faible bruit électrique et sa capacité à transporter des électrons. Le graphène a été identifié comme une meilleure plateforme pour la détection chimique à différents gaz avec une meilleure sensibilité. Par conséquent, le graphène est devenu un matériau privilégié pour le développement des capteurs de gaz de faible coût et fonctionnant à température ambiante et de catalyseurs hétérogènes visant à améliorer la réduction des polluants.

Dans ce contexte, cette thèse a pour objectif de développer un capteur de gaz ultrasensible et sélectif à base du graphène fonctionnalisé pour la détection du dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ). Le graphène a été préparé selon deux approches : i) graphène (mono- et multi-couches) synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur et à basse pression et ii) graphène (multi-couches) préparé par exfoliation chimique en phase liquide. Les couches de graphène ainsi obtenues ont été utilisées pour la fabrication des capteurs de gaz résistif sur papier poreux. Afin d'améliorer la sensibilité, la sélectivité et le temps de réponse et de remise à zéro de ces capteurs, la surface du graphène a été fonctionnalisée de manière non-covalente avec des porphyrines (Co/Fe-porphyrine) et des phtalocyanines (Fe-phtalocyanine). Les capteurs de gaz à base du graphène sur papier, présentent une sensibilité élevée (de l'ordre de quelques ppb (parties par milliard)) à  $\text{NO}_2$ . La fonctionnalisation non-covalente du graphène augmente la sensibilité, la sélectivité, le temps de réponse et de remise à zéro. Ces capteurs sont répétables, stables, reproductibles, flexibles et compatible avec une fabrication à grande échelle.

Parallèlement à cette étude, nous avons développé des hétérostructures à base de 'graphène-polyéthylèneimine-nanoparticules métalliques', lesquelles ont été utilisées comme catalyseurs hétérogènes pour la réduction de divers polluants organiques. Ces hétérostructures 'graphène-polyéthylèneimine-nanoparticules métalliques' ont révélé une activité catalytique exceptionnelle pour la réduction complète de divers micropolluants organiques dangereux. Parmi ces micropolluants, citons le 4-nitrophénol, la rhodamine B, le nitropyrene, le nitrofen et

le dinitrotoluène. Ces réactions ont été réalisées en présence d'un excès de borohydrure de sodium, et elles ont été achevées en seulement quelques minutes.

**Mots clés :** graphène, porphyrine, phtalocyanine, polyéthylèneimine, capteur, NO<sub>2</sub>, catalyseur.

## Abstract

---

Environmental monitoring is a major societal concern for public safety, environmental preservation and public health. There is growing interest in chemical sensors and catalysts to ensure air and water quality. For example, chemical sensors, particularly those designed to detect gases, play an essential role in monitoring air quality, while catalysts accelerate the reduction of pollutants in water. Among the promising materials for these applications, graphene stands out for its high electrical conductivity, large specific surface area, low electrical noise and ability to transport electrons. Graphene has been identified as a better platform for chemical detection of different gases, with enhanced sensitivity. As a result, graphene has become a preferred material for the development of low-cost, room-temperature gas sensors and heterogeneous catalysts aimed at improving pollutant reduction.

In this context, the aim of this thesis is to develop an ultrasensitive and selective gas sensor based on functionalized graphene for the detection of nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>). Graphene was prepared using two approaches: i) graphene (mono- and multilayer) synthesized by low-pressure chemical vapor deposition and ii) graphene (multilayer) prepared by liquid-phase chemical exfoliation. The graphene layers thus obtained were used to develop resistive gas sensors on porous paper. To improve the sensitivity, selectivity, response and recovery times of these sensors, the graphene surface was non-covalently functionalized with porphyrins (Co/Fe-porphyrin) and phthalocyanines (Fe-phthalocyanine). Graphene-based gas sensors on paper exhibit high sensitivity (in the order of a few ppb (parts per billion)) to NO<sub>2</sub>. Non-covalent functionalization of the graphene increases sensitivity, selectivity, response and reset times. These sensors are repeatable, stable, reproducible, flexible and compatible with large-scale manufacturing.

In parallel with this study, we developed 'graphene-polyethyleneimine-metal nanoparticle' heterostructures, which were used as heterogeneous catalysts for the reduction of various organic pollutants. These 'graphene-polyethyleneimine-metal nanoparticles' heterostructures revealed exceptional catalytic activity for the complete reduction of various hazardous organic micropollutants. These included 4-nitrophenol, rhodamine B, nitropyrene, nitrofen and dinitrotoluene. These reactions were carried out in the presence of excess sodium borohydride, and were completed in just a few minutes.

**Keywords:** graphene, porphyrin, phthalocyanine, polyethyleneimine, sensor, NO<sub>2</sub>, catalyst.

# Introduction générale

## Introduction générale

---

La pollution de l'atmosphère et des eaux constitue l'un des problèmes les plus préoccupants du monde moderne, causée principalement par les activités humaines et les déchets industriels (1,2). Ces problématiques entraînent l'émission des gaz toxiques, inflammables ou explosifs tels que l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) (3), les monoxyde et dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) (4), le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) (5) et le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) (6) dans l'air, ainsi que des polluants toxiques tels que des pesticides (7), des médicaments (8) et des hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP) (9), etc., dans l'eau. Ces substances ont un impact considérablement négatif sur la santé humaine et sur l'environnement. Par conséquent, Il est donc essentiel de développer des techniques de détection sélective des gaz toxiques et de purification de l'eau pour surveiller la qualité de l'air, contrôler les émissions de gaz dans des domaines tels que la sécurité industrielle, la santé, la surveillance environnementale, les lieux domestiques et publics, ainsi que pour assurer la réutilisation des eaux contaminées afin de faire face à la crise mondiale de l'eau. Dans cette thèse, nous examinerons deux applications majeures : la détection des gaz toxiques et la réduction catalytique des polluants.

Plusieurs techniques de détection de gaz ont été décrites dans la littérature, notamment la chromatographie et les spectrométries de masse, qui sont des méthodes conventionnelles fiables pour détecter de manière sensible et sélective les gaz toxiques. Néanmoins, ces techniques présentent plusieurs inconvénients, tels que : elles nécessitent des personnels qualifiés pour effectuer les mesures, elles ne permettent pas d'effectuer les mesures en temps réel, elles sont coûteuses et encombrantes (10,11). Tous ces inconvénients limitent leurs utilisations à grande échelle. D'où l'intérêt de développer de nouveaux outils analytiques capables de détecter des gaz toxiques avec une sensibilité et une sélectivité élevée, sans prétraitement supplémentaire des échantillons. Plusieurs familles de capteurs sont décrites dans la littérature. Parmi elles, on trouve les capteurs chimirésistifs qui présentent plusieurs avantages par rapport aux autres familles des capteurs. Les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques semi-conducteur sont les plus étudiés dans les capteurs chimirésistifs. Ces derniers ont suscité un grand intérêt dans de nombreux domaines, tels que la surveillance de l'environnement, la sécurité domestique, la sécurité publique, ainsi que l'industrie automobiles, etc. Cependant, la surveillance de l'environnement de façon efficace et à grande échelle nécessite le développement de capteurs de gaz bas coût, miniature, de faible consommation d'énergie et fiables (12,13). Ces capteurs sont opérationnels à des températures entre 100-400°C pour l'adsorption et la désorption des molécules de gaz, ce qui entraîne une consommation

d'énergie élevée. De plus, ces capteurs souffrent d'une faible sensibilité à des températures ambiantes (14–16). Cet inconvénient devient de plus en plus problématique dans les nouvelles applications émergentes.

Le graphène s'est avéré être très sensible à plusieurs gaz, le rendant particulièrement adapté au développement de nouveaux capteurs de gaz. En effet, ce matériau possède une grande surface (c'est-à-dire un grand nombre de sites d'adsorption), une conductivité électrique très élevée, un faible bruit électrique (une petite variation de la surface lors de l'exposition à un gaz induit un changement significatif de la conductivité électrique) (17–19). De plus, le graphène peut être utilisé à température ambiante, ce qui est impossible dans le cas des semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques (20).

Dans cette thèse, nous avons étudié le développement d'un nouveau capteur ultrasensible et sélectif à base du graphène pour détecter des polluants atmosphériques dans différents environnements. Il a été montré dans la littérature que les capteurs de gaz à base de graphène possèdent d'excellentes caractéristiques, telles que par exemple la haute sensibilité (quelques ppb), la réponse rapide (en quelques secondes) et la bonne stabilité. En revanche, ces capteurs ne peuvent pas être sélectifs à un gaz spécifique ; ils mesurent la variation de la teneur globale de gaz. Ce qui peut poser problème pour leurs utilisations dans le milieu urbain où les polluants sont nombreux et présents à des niveaux de concentrations variables dans l'espace et dans le temps. Différentes approches ont été étudiées pour améliorer la sélectivité des capteurs de gaz à base de graphène. Parmi ces approches, la détection par fonctionnalisation chimiques par des espèces bien définies. Afin d'améliorer la sélectivité, nous avons étudié une nouvelle approche basée sur une fonctionnalisation non covalente par des complexes organométalliques tels que des métalloporphyrines et des métallophthalocyanines. Ce type de fonctionnalisation (par l'empilement  $\pi - \pi$ ) permet l'immobilisation de complexes organométalliques sur le graphène sans endommagement afin d'assurer une détection très sensible et spécifique au gaz. Ainsi, les métalloporphyrines et les métallophthalocyanines présentent un large système  $\pi$ , une structure planaire, ils peuvent chélater avec plusieurs métaux du tableau périodique, ils sont stables chimiquement et ils forment un dipôle lors de l'interaction avec le gaz (21).

Pour remédier aux problèmes de la pollution des eaux, plusieurs techniques simples et peu coûteuses ont été mises en évidence pour éliminer les polluants, notamment l'adsorption (22), la coagulation (23), filtration membranaire (24), le traitement biologique, l'incinération, la dégradation photocatalytique (25), la réduction catalytique, etc. Cependant, ces différents procédés présentent quelques inconvénients. Pour les techniques d'adsorption, de coagulation

et de filtration membranaire, la nature du polluant est conservée après le traitement (26). En revanche, les méthodes de réduction catalytique dégradent le polluant, modifiant ainsi sa structure chimique en une molécule moins toxique pour l'environnement. De plus, elles se distinguent par leur simplicité de préparation, leur rendement élevé, leur faible coût de production et leur efficacité énergétique (27). Pour ces raisons, la réduction catalytique a retenu notre attention et fera l'objet d'une partie de notre étude.

La méthode de réduction par hydrogénation, catalysée par des métaux supportés, est l'une des méthodes les plus anciennes pour éliminer les polluants. En revanche, son utilisation est limitée par les conditions de production. Elle se déroule sous haute pression en présence de métaux nobles, ce qui entraîne des problèmes de sécurité et de coûts pour une application à grande échelle. Par conséquent, d'autres catalyseurs ont été développés tels les nanoparticules métalliques (MNPs), en raison de leurs excellentes propriétés catalytiques liées à leur potentiel de transfert d'électrons. Parmi ces nanoparticules, on peut citer les nanoparticules d'argent (AgNPs) (28), d'or (AuNPs) (29), de zinc (ZnO) (30), de cuivre (CuNPs) (31), etc. (32). Cependant, ces MNPs ont tendance à s'agréger en surface en raison de leur tension superficielle élevée et des forces de van der Waals, ce qui réduit leur activité catalytique et rend la récupération du catalyseur en milieu réactionnel fastidieuse (33). Pour résoudre ce problème, des supports à base de graphène fonctionnalisés ont été proposés et développés, stabilisant ainsi les MNPs et empêchant leur lixiviation. Cela conduit à la création de catalyseurs hétérogènes stables et réutilisables, présentant des performances catalytiques pour la réduction des polluants dans les eaux, tels que le 4-nitrophénol (4-NP), la rhodamine (RhB), etc.

C'est dans ce contexte que ma thèse s'articule autour de deux principaux objectifs. Le premier objectif est de développer des capteurs chimirésistifs sensibles et sélectifs à base de graphène fonctionnalisés pour la détection du dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) à faibles concentrations. Le deuxième objectif consiste à créer des catalyseurs hétérogènes à base d'hétérostructures graphène-polymère-MNPs pour la réduction des polluants présents dans l'eau.

Ce manuscrit est structuré en cinq chapitres :

- Le chapitre 1 présente les généralités du graphène, incluant son historique, les méthodes de synthèse, ses propriétés et ses applications notamment la détection de gaz ainsi que la réduction catalytique des polluants dans l'eau.
- Le chapitre 2 aborde une étude expérimentale portant sur la synthèse et la fonctionnalisation du graphène. Ce dernier est synthétisé par dépôt chimique en phase

vapeur à basse pression (LPCVD), puis fonctionnalisé de manière non-covalente par des métalloporphyrines et des métallophthalocyanines en utilisant la méthode « drop-casting ». Ces études expérimentales sont complétées par des calculs théoriques basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) réalisées en collaboration avec le laboratoire MSME-UGE sous la direction du Professeur Céline Léonard.

- Le chapitre 3 porte sur le développement de capteurs de gaz résistifs à base de graphène fonctionnalisé sur papier poreux. Le graphène est synthétisé par exfoliation en phase liquide sur papier (membranes en PVDF), puis fonctionnalisés avec des métalloporphyrines et des métallophthalocyanines de manière non-covalente afin de préserver ses propriétés. Ensuite, nous avons étudié la mise au point et l'optimisation d'un processus de fabrication de capteurs résistifs sur papier poreux. La dernière partie de ce chapitre porte sur l'étude des propriétés de détection de NO<sub>2</sub>. Cette étude a été réalisée en collaboration avec le laboratoire International Iberian Nanotechnology (INL-Braga) sous la direction du Professeur Pedro Alpuim.
- Le chapitre 4 aborde l'élaboration et la caractérisation d'hétérostructures graphène-polymère-AgNPs et/ou AuNPs en vue de leur utilisation dans la réduction catalytique du 4-NP.
- Le chapitre 5 traite de l'utilisation des hétérostructures graphène-polymère-CuNPs pour la réduction de diverses familles de polluants toxiques dans l'eau.

# **Chapitre I :**

## **Etude bibliographique**

# Chapitre I : Etude bibliographique

---

## I.1. Introduction

Ce chapitre présente une étude bibliographique portant sur l'utilisation du graphène fonctionnalisé par des métalloporphyrines et métallophthalocyanines pour le développement des capteurs de gaz. En outre de cette application électronique, nous avons valorisé ces matériaux fonctionnels dans le domaine de l'environnement, notamment pour la réduction de polluants toxiques dans l'eau.

Dans un premier temps, nous aborderons les notions générales concernant le graphène, notamment son historique, ses propriétés physicochimiques, les méthodes utilisées pour sa synthèse, ainsi que ses applications. Nos efforts seront focalisés sur deux applications : la détection des gaz et la réduction des polluants dans l'eau.

Ensuite, nous évoquerons les différentes approches utilisées pour la fonctionnalisation du graphène : fonctionnalisation covalente et fonctionnalisation non covalente. Nous approfondirons en particulier la fonctionnalisation non covalente du graphène à l'aide des métalloporphyrines et des métallophthalocyanines. Nous examinerons également le choix de ces molécules fonctionnalisantes et les avantages qu'elles offrent. Une revue bibliographique sur les capteurs à base de graphène fonctionnalisé par les métalloporphyrines et métallophthalocyanines pour la détection de gaz sera présentée.

Enfin, nous aborderons le développement des catalyseurs hétérogènes à base de graphène ou de GO fonctionnalisé par des polymères immobilisant des MNPs pour la réduction catalytique des polluants dans l'eau. Nous discuterons des techniques d'immobilisation des NPs à la surface des hétérostructures à base de graphène ou GO fonctionnalisé et leur utilisation pour la réduction des polluants tels que le 4-NP, le nitrofen, le DNT, etc., sera également présentée.

## I.2. Généralités sur le graphène

### I.2.1. Carbone et ses allotropes

Le carbone est un élément chimique de numéro atomique 6, de masse atomique 12,01u et de symbole C. Il est le quatrième élément le plus abondant dans l'univers, après l'hydrogène (H), l'hélium (He) et l'oxygène (O<sub>2</sub>). Grâce à sa structure électronique et son électronégativité, le carbone peut s'hybrider et se lier avec d'autres éléments chimiques pour former différentes molécules vitales telles que l'acide désoxyribonucléique (ADN), l'acide ribonucléique (ARN), les protéines, les lipides et les glucides qui sont essentielles à la vie humaine.

La configuration électronique du carbone à l'état fondamental s'écrit Z (6) :  $1s^2 2s^2 2p^2$  et il possède quatre électrons de valence (les électrons situés sur les orbitales  $2s^2 2p^2$ ) répartis sous trois hybridations différentes :  $sp$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$ . Ces électrons de valence sont importants pour les propriétés chimiques et physique du carbone et pour les différentes géométries qu'il peut prendre. Les liaisons hybridées  $sp^3$  ont une géométrie tétraédrique, avec un angle entre orbitales de  $109^\circ$ . L'hybridation  $sp^2$  présente une géométrie trigonale avec un angle de  $120^\circ$ . Enfin, l'hybridation  $sp$  se caractérise par une configuration linéaire. Ces trois types de liaisons possibles donnent lieu à l'existence d'une très large gamme de matériaux carbonés, cristallins ou non.

Le carbone présente plusieurs formes allotropiques (matériaux composés uniquement d'atomes de carbone), naturelles et synthétiques. Parmi les formes allotropiques naturelles, on peut citer le graphite (3D) et le diamant (3D). Parmi les formes synthétiques, on peut citer le fullerène (0D), le graphène (2D), les nanotubes de carbone (1D) et le diamant (3D).

- Le graphite est un matériau en 3 dimensions (3D) découvert par John Desmond en 1924 (34). C'est un matériau cristallin tridimensionnel composé de plans de carbone hybridés  $sp^2$ . Les atomes de carbone au sein d'un même plan sont fortement liés, tandis que les liaisons entre les plans sont faibles.
- Le diamant est un matériau carboné en 3 dimensions dans lequel les atomes de carbone sont hybridés  $sp^3$ . Il est l'un des matériaux carbonés les plus rares et les plus chers sur terre. Le diamant existe sous forme naturelle et synthétique. James B. Hannay est le premier à avoir tenté de synthétiser le diamant en 1880 (35), suivi de Moissan en 1894, qui a préparé des films de diamant. En 1955, General Electric a synthétisé une quantité substantielle de diamant (36). Par la suite, plusieurs sociétés ont maîtrisé la synthèse du

diamant dans les années 1960, notamment dans les laboratoires de l'armée américaine (37).

- Les fullerènes (0D) ont été découverts par Harold Kroto, Richard Smalley et Robert Curl en 1985 (38), ce qui leur a valu le prix Nobel de chimie en 1996. Les fullerènes sont des matériaux de forme sphérique ou ellipsoïdale.
- Les nanotubes de carbone sont des nanomatériaux en une dimension (1D) découverts par Sumio IJIMA en 1991 (39). Ils sont des nanomatériaux monodimensionnel et cristallins composés uniquement d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$ . Ils ont une forme cylindrique et sont constitués d'un ou plusieurs feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes. On distingue deux types de nanotubes de carbone : les nanotubes de carbone mono-paroi (en anglais Single Walled NanoTubes, SWNT) constitués d'une seule couche de graphène et les nanotubes de carbone multiples parois (en anglais Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWNT) composés de plusieurs couches de graphène.
- Le graphène est le dernier allotrope de carbone découvert à ce jour, en 2004, par André Geim et Konstantin Novoselov (40). Il est constitué d'une monocouche d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$ . Il constitue la brique élémentaire de certains des allotropes de carbone mentionnés ci-dessus, tels que le graphite, les fullerènes et les nanotubes de carbone. La suite de ce manuscrit étudiera spécifiquement le graphène.

La Figure 1 présente un schéma des différents allotropes de carbone mentionné ci-dessus. Ce schéma a été illustré par Scarselli et *al.* (41) dans leur étude des propriétés électroniques et optoélectroniques des dispositifs à base de nanotubes de carbone.

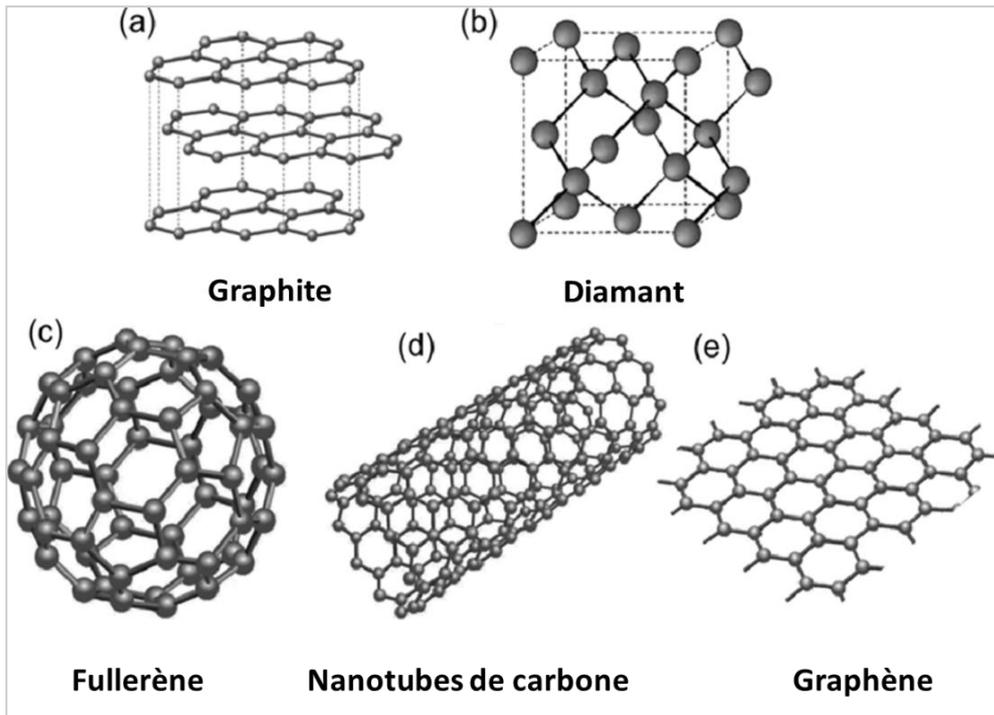


Figure 1 : Structures des allotropes du carbone : (a) graphite, (b) diamant, ((c) fullerène, (d) nanotubes de carbone et (e) graphène. (Scarselli et al. (41)).

### I.2.2. Historiques de la découverte du graphène

Depuis plus de 50 ans, la recherche scientifique s'est concentrée sur l'étude de la structure électronique du graphite (3D), découvert en 1924 par J. Desmond (34). Cette structure est composée d'une superposition de plusieurs couches de graphène reliées entre elles par des interactions de Van der Waals (40). Dans ce contexte, nous présentons quelques études préliminaires et complémentaires menant à la découverte du graphène, inspirées d'une revue publiée par Z. Zhen et H. Zhu (42).

Dans un premier temps, nous décrivons les études théoriques préliminaires qui ont mené à la découverte du graphène. En 1947, P. Wallace fut le premier chercheur à mener des études théoriques sur le graphène en se concentrant sur la description de sa structure électronique. Il a conclu que la conduction électronique se déroule dans les plans de base individuels du graphite (43). Ensuite, en 1956, P. R. McClure a proposé une équation de la fonction d'onde permettant d'écrire la structure du graphène (44). En 1960, L. C. Pauling a mis en évidence les propriétés électriques du graphène (45). En 1984, G. W. Semenoff a proposé l'équation de Dirac (46). Enfin, en 1987, S. Mouras a montré que le graphite est en réalité une superposition de monocouches de carbone, qu'il a appelé par la suite graphène. Ce terme a été repris plus tard par Haas-Peter Boehm (47).

Une fois que les études théoriques sur le graphène ont été bien documentées dans la littérature, les chercheurs se sont intéressés à la synthèse et à l'isolation d'une couche de graphène. Professeur R. S. Rouff a été l'un des premiers à proposer une méthode de synthèse du graphène déposé sur du silicium (Si) à partir du graphite, mais avec un rendement négligeable (48). En effet, R. S. Rouff et *al.* ont déposé un film de SiO<sub>2</sub> de 200 nm d'épaisseur sur une couche fraîchement clivée de graphite pyrolytique hautement orienté (Highly oriented pyrolytic graphite (HOPG)) à l'aide d'une technique de dépôt en phase vapeur assistée par plasma (en anglais Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD). Ensuite, les couches de SiO<sub>2</sub> sur les îlots de HOPG obtenus ont été éliminées en utilisant une solution diluée d'acide fluorhydrique (HF). Les îlots de HOPG ont été transférés sur des substrats de silicium (001) et caractérisés par la suite par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM) (48).

Ensuite, Kim et *al.* (49) ont réussi à synthétiser 10 couches de graphène en utilisant une méthode simple consistant d'abord à extraire du graphite extrêmement fin par une technique micromécanique. Ensuite, des réseaux de micropiliers en graphite ont été fabriqués sur la surface de graphite HOPG en utilisant un procédé de « micro-patterning » suivi d'une gravure par plasma d'oxygène. Ensuite, un pilier individuel a été retiré de la surface à l'aide d'un micromanipulateur de précision au-dessus d'un microscope optique inversé. Le bloc de graphite détaché a ensuite été transféré sur un substrat de silicium (49). Enfin, en 2004 A. Geim et K. Novoselov ont réussi pour la première fois à isoler une monocouche de graphène par la méthode d'exfoliation mécanique du graphite. Pour cette découverte majeure, ils ont été récompensés du prix Nobel de physique en 2010 (40). La Figure 2 résume les différentes études menées sur le graphène, allant de la théorie à son isolation expérimentale.

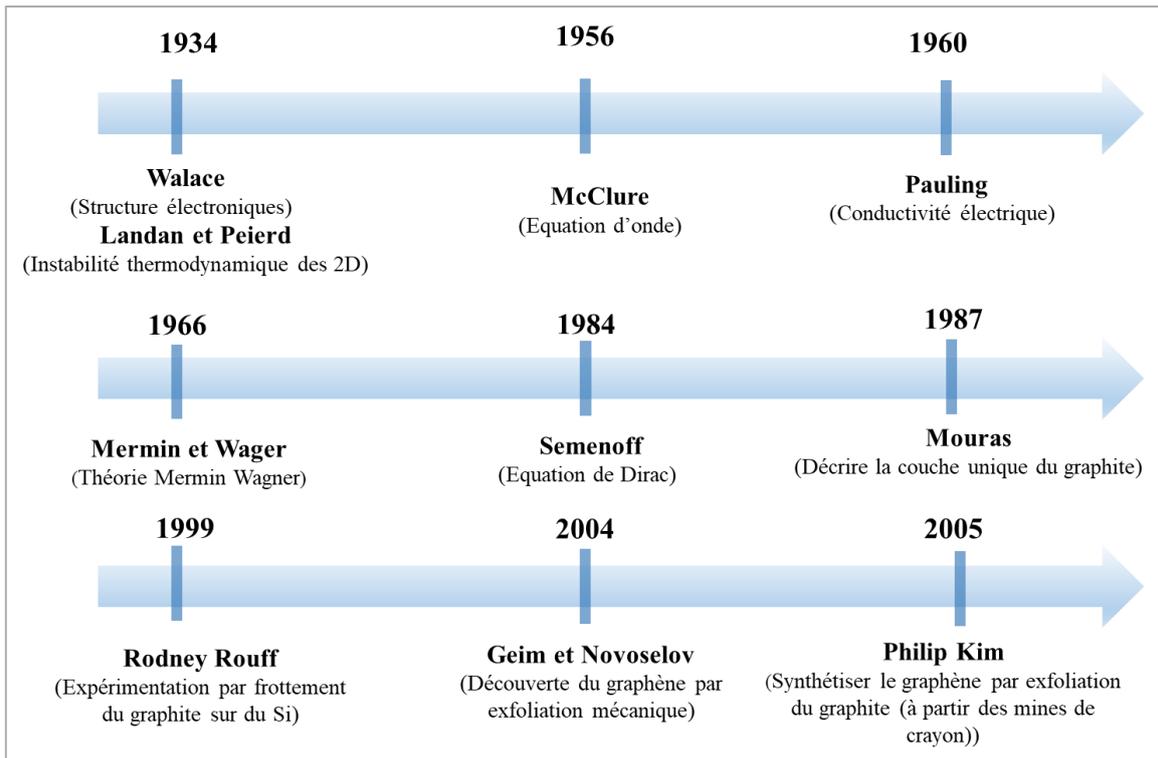


Figure 2 : Historique des études sur le graphène.

### I.2.3. Définition et structure cristallographique du graphène

Le graphène est un nanomatériau bidimensionnel cristallin constitué d'une feuille d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$  disposés dans un réseau cyclique hexagonal poly-aromatique en forme de nid d'abeille. Chaque atome de carbone hybridé  $sp^2$  se lie de manière covalente à trois autres atomes de carbone avec un angle de liaison de  $120^\circ$  (50).

Grâce à sa structure cristallographique, constituée uniquement d'atomes de carbone  $sp^2$  reliés par des liaisons  $\pi$ , le graphène présente une forte mobilité des porteurs de charge, qu'il s'agisse d'électrons ( $e^-$ ) ou de trous (*en anglais*, hole ( $e^+$ )) (Figure 3). De plus, les électrons circulent librement dans le matériau, ce qui lui confère un transport balistique (51).

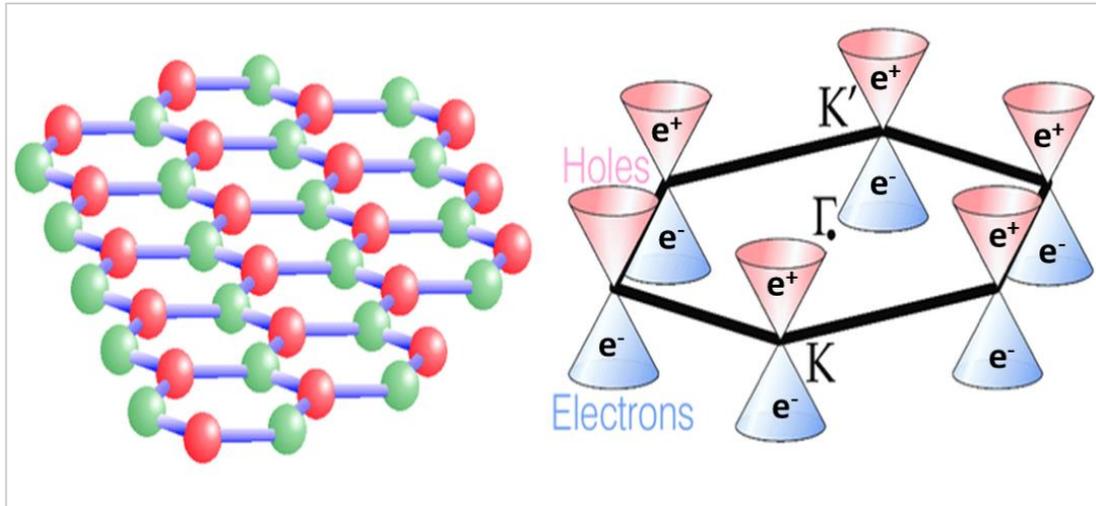


Figure 3 : Structure cristallographique du graphène.

#### I.2.4. Dérivés du graphène : oxyde de graphène (GO) et oxyde de graphène réduit (rGO)

L'oxyde de graphène (GO) est un matériau bidimensionnel dérivé de feuilles de graphène avec un grand nombre de groupes fonctionnels contenant de l'oxygène tels que les groupes époxy, hydroxyle et carboxylique sur le plan de base du graphène ou aux extrémités (52). En revanche, l'oxyde de graphène réduit (rGO) est une forme réduite du graphène qui présente des groupements alcools à sa surface. Pour obtenir du GO, on utilise différentes méthodes d'oxydation du graphite telles que celles développées par Brodie (53), Staudenmaier (54), Hummers (55), Hummers modifiée, etc. (56). Pour obtenir du rGO, on utilise une procédure de réduction thermique, chimique, photochimique et électrochimique du GO. Par exemple, on peut utiliser des agents de réduction tels que l'acide iodhydrique (HI) (57), l'hydrazine ( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ) (58) ou la méthode de recuit thermique (59).

Bien que la synthèse du graphène nécessite des conditions expérimentales parfois sophistiquées et un coût de fabrication élevé, le GO et le rGO sont plus simples à synthétiser chimiquement. La Figure 4 montre la structure chimique du GO (Figure 4 (a)) et du rGO (Figure 4 (b)) (60). Le GO présente d'excellentes propriétés telles que la stabilité thermique et chimique, une grande surface spécifique, une résistance mécanique élevée, etc. (61). Il se disperse facilement dans l'eau et dans de nombreux solvants organiques et il possède également des groupements fonctionnels sur ses bords et sur le plan basal, tels que carbonyle ( $-\text{C}=\text{O}$ ), hydroxyle ( $-\text{OH}$ ), époxyde ou alcoxyle ( $-\text{COC}$ ) et carboxyle ( $-\text{COOH}$ ), capables de réagir avec d'autres molécules (62,63). Cependant, le GO présente une faible conductivité électrique, ce qui

peut limiter son utilisation. En revanche, sa réduction en rGO permet de préserver sa bonne conductivité électrique (64).

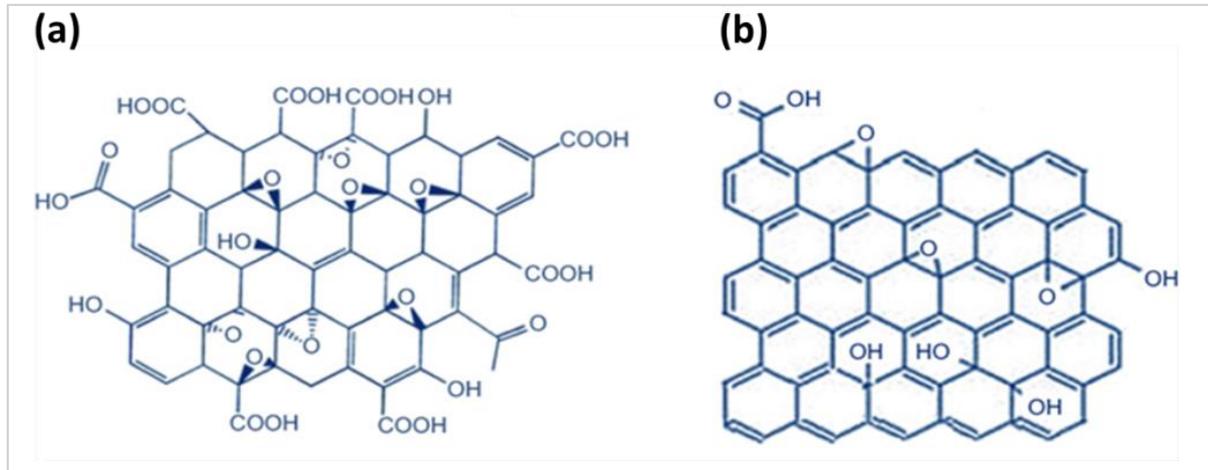


Figure 4 : Structure de GO (a) et de rGO (b).

### I.2.5. Propriétés du graphène

Le graphène possède des propriétés physico-chimiques uniques et intéressantes, telles que des propriétés électriques, optiques, chimiques et mécaniques (65). Il est doté d'une grande mobilité des porteurs de charge, avec une mobilité des électrons d'environ  $200\,000\text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  (66). Il présente également une grande flexibilité mécanique, avec un module Young de 1 TPa et une résistance à la rupture de 130 GPa (67). En outre, il présente une conductivité thermique élevée ( $\sim 4000\text{ W/mK}$ ) (68), une transparence optique intéressante avec une absorption lumineuse de 2,3% (30), une faible densité (40), une très bonne flexibilité, une stabilité chimique (en tant que matériau inerte qui ne réagit pas initialement avec d'autres matériaux), et une grande surface spécifique de  $2600\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  (69).

Dans ce chapitre, nous allons nous focaliser plus sur les propriétés électriques et les propriétés chimiques du graphène qui seront exploitées par la suite pour le développement des capteurs de gaz.

#### I.2.5.1. Propriétés électriques

Le graphène a un gap nul, et une mobilité élevée de porteurs de charge près de son point de Dirac (70) estimée à  $200\,000\text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  (66), alors que celle des nanotubes de carbone est de  $100\,000\text{ cm}^2.\text{V}^{-1}$  (71). En effet, le transport des porteurs de charges du graphène montre des manifestations de transport presque balistique à température ambiante (72,73), ce qui lui

confère son caractère semi-métal et le rend très intéressant comme élément actif pour la fabrication des capteurs de gaz.

### **I.2.5.2. Propriétés chimiques**

Sur le plan chimique, le graphène est un nanomatériau 2D extrêmement stable (74). Outre le caractère bidimensionnel du graphène, sa flexibilité et sa grande surface spécifique de 2600 m<sup>2</sup>/g lui permettent d'adsorber des molécules de gaz à sa surface (69). Chaque atome de carbone du graphène peut interagir avec un atome de gaz. La structure chimique du graphène lui confère également des propriétés d'interactions physico-chimiques avec d'autres molécules, riches ou pauvres en électrons, capables de transférer des électrons par des interactions  $\pi$ - $\pi$ , formant ainsi un nouveau matériau nano-hybride.

Le rapport élevé entre le volume et la surface ainsi que la grande mobilité des électrons sont les deux caractéristiques qui ont conduit au choix du graphène comme couche sensible pour le développement d'un capteur de gaz.

### **I.2.6. Méthode de synthèse du graphène**

Les méthodes de synthèse du graphène peuvent être classées en deux grandes familles : méthodes descendantes et méthodes ascendantes (Figure 5). Ces deux méthodes sont communément appelées "Top down" et "Bottom up", respectivement (75,76). Les méthodes "Bottom up" se regroupent en trois catégories : dépôt chimique en phase vapeur (en anglais Chemical Vapor Deposition, CVD) (77) & dépôt physique en phase vapeur (en anglais Physical Vapor Deposition, PVD) (78), méthodes de pyrolyse (79) et méthode de croissance épitaxiale (80). Les méthodes "Top down", quant à elles, incluent l'exfoliation mécanique (40) et chimique (81). La Figure 5 illustre les différentes méthodes de synthèse du graphène.

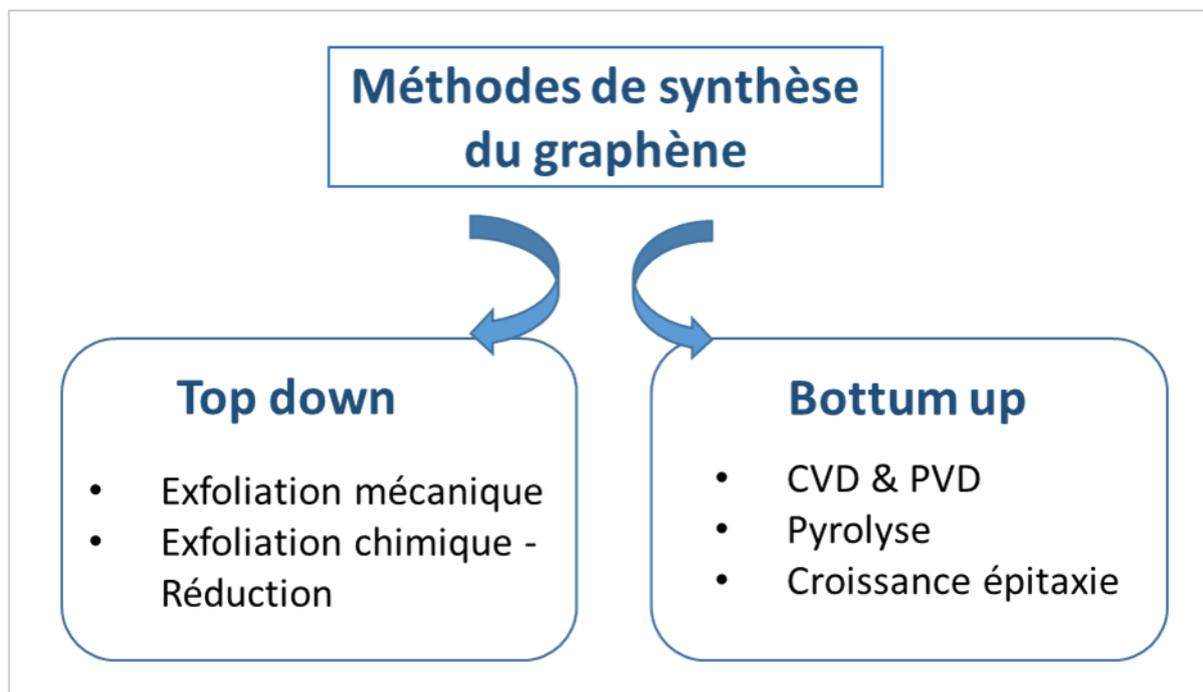


Figure 5 : Figure : Différentes méthodes de synthèses du graphène.

### I.2.6.1. Méthodes descendantes : Top down

Les méthodes de synthèse descendantes sont des procédés de production du graphène à partir d'un précurseur d'atome de carbone, généralement le graphite, le plus étudié dans la littérature scientifique. Nous pouvons les regrouper en deux catégories : l'exfoliation mécanique et l'exfoliation en phase liquide (appelée aussi exfoliation chimique), incluant les méthodes d'oxydation et de réduction du graphite (82). L'exfoliation mécanique est la première méthode utilisée pour isoler le graphène à partir du graphite, par clivage micromécanique consistant à coller puis retirer le ruban adhésif de la surface d'un cristal de graphite, pour enlever les couches de graphène (40). Les méthodes de synthèse chimique consistent à séparer les couches de graphène contenues dans le graphite par des réactions chimiques (oxydation, réduction, etc.) (55). Les agents oxydants les plus couramment utilisés dans la littérature sont  $H_2SO_4$  ou  $KMnO_4$ . Cette méthode permet d'obtenir une quantité suffisante de graphène avec des qualités cristallines satisfaisantes. Elles s'apparentent à l'exfoliation chimique nécessitant des réactions chimiques (dispersion colloïdale, traitement chimique de réduction et sonication de l'oxyde de graphène). Plusieurs méthodes d'exfoliation ont été proposées pour produire du graphène exfolié, notamment l'exfoliation électrochimique, la réduction de GO et l'exfoliation en phase liquide (LPE) du graphite en vrac, en utilisant différents solvants organiques, etc. La méthode de Hummers pour produire du graphène à partir de flocons de GO est la plus populaire pour l'exfoliation des nanofeuilles de GO (55). Cependant, les nanofeuilles de GO réduits

contiennent de l'oxygène fonctionnel résiduel ou des défauts structuraux qui perturbent les atomes de carbone  $sp^2$ , ce qui entraîne une baisse des propriétés électriques (83). L'exfoliation en phase liquide (LPE), est basée sur l'application de forces de cisaillement élevées sur les feuillets des matériaux-2D de départ pour les séparer. Cette méthode inclut la sonication, la microfluidisation, le broyage à billes, (84). La sonication est la technique d'exfoliation la plus couramment utilisée pour exfolier les matériaux 2D, mais elle peut provoquer des défauts chimiques, qui sont préjudiciables pour des applications en électronique, mais bénéfiques pour d'autres applications notamment la détection (85).

Par rapport à la sonication, la technique des forces de cisaillement est la mieux adaptée pour produire une dispersion de solution à haut rendement de matériaux 2D (86). Cette méthode utilise l'homogénéisateur rotor-stator pour produire des forces de cisaillement sur la surface du matériau, ce qui provoque l'exfoliation du matériau 2D, en grande quantité et avec un bon rendement. Par exemple, cette méthode permet de produire plusieurs centaines de litres de dispersion de matériau 2D en une seule fois (87). Enfin, la centrifugation séquentielle de la dispersion est couramment utilisée pour séparer les matériaux 2D avec une taille de feuille relativement uniforme. Cette procédure de purification est la mieux adaptée à la fabrication de dispositifs pour des applications optoélectroniques en tenant compte de la relation étroite entre les performances du dispositif et les tailles de nanofeuillets de matériaux 2D. Lee et *al.* (88) ont développé dans leur étude la synthèse du graphène par LPE à partir du graphite (Figure 6).

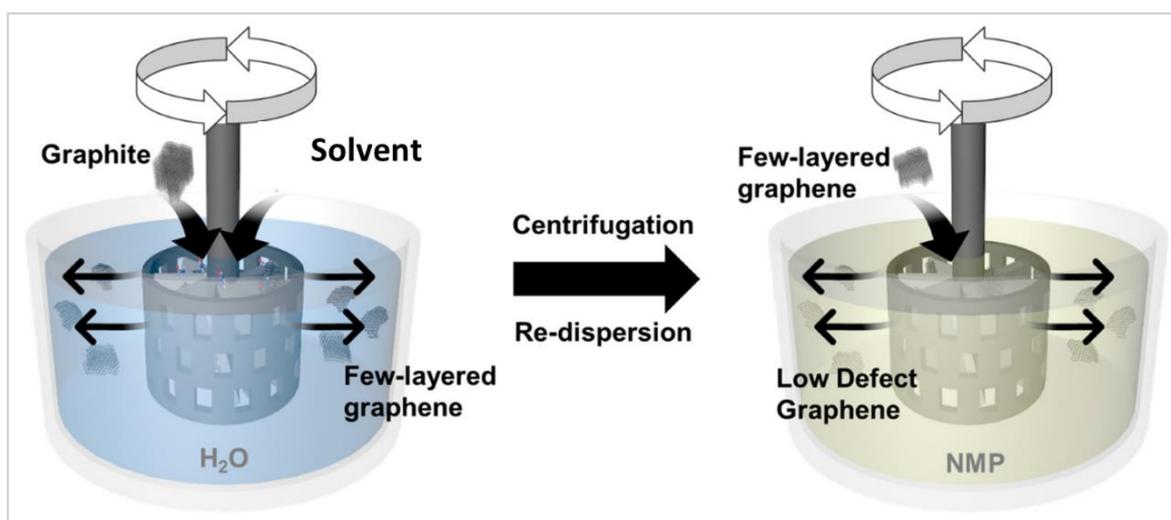


Figure 6 : Illustration de la synthèse du graphène par exfoliation en phase liquide.

### I.2.6.2. Méthodes ascendantes : Bottom up

Les méthodes de synthèse du graphène « Bottom up » consistent le dépôt d'atomes de carbone à partir d'un précurseur jusqu'à l'obtention d'une couche de graphène. Ces méthodes

sont généralement classées en trois catégories : la croissance par dépôt chimique ou physique en phase vapeur (CVD ou PCV), la croissance épitaxiale et la pyrolyse.

La méthode CVD est considérée comme la plus prometteuse pour produire du graphène en quantité suffisante avec une bonne structure cristalline à grande échelle (89). Elle consiste à faire croître du graphène sur un substrat soit une feuille métallique, ou un substrat contenant une couche métallique de nickel (90), de cuivre (91), de cobalt (92), de platine (93), de fer (94), etc., utilisée comme catalyseur, et d'un précurseur de carbone tels que le méthane, l'acétylène ou l'éthylène. La croissance du graphène s'effectue dans des réacteurs fermés (Figure 7) et l'activation de la source de carbone se fait par deux procédés CVD : le CVD thermique (à haute température de 1050-1200 °C) et le CVD assisté par plasma (PECVD) (95).

Une fois la croissance terminée, le graphène est transféré sur un substrat, généralement un wafer de silicium. Plusieurs techniques de transfert existent, telles que le transfert humide, électrochimique, à sec, sans support, etc. (96). En général, le process est similaire et suit ces étapes : tout d'abord, une couche de polymère de transfert, comme le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), est appliquée sur le graphène, puis la feuille de métal de transition est sélectivement éliminée à l'aide d'un agent de gravure approprié. Ensuite, le polymère de transfert contenant le graphène est placé sur une plaquette de silicium. Enfin, le polymère est éliminé par des réactions chimiques (93).

Singh *et al.* ont proposé une méthode de synthèse du graphène par CVD en utilisant de l'éthylène comme précurseur de carbone et en chauffant le substrat contenant une couche de nickel comme catalyseur dans un four CVD à une température comprise entre 750 °C et 1200 °C pour obtenir une fine couche de graphène. La Figure 7 illustre le processus de synthèse du graphène (90). Dans la première partie de notre étude expérimentale, nous avons étudié le graphène synthétisé par CVD à basse pression (LPCVD). Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec INL-Braga sous la direction de Pr. Pedro Alpuim. L'intérêt de travailler à basse pression est de diminuer les hautes températures utilisées lors de la synthèse du graphène.

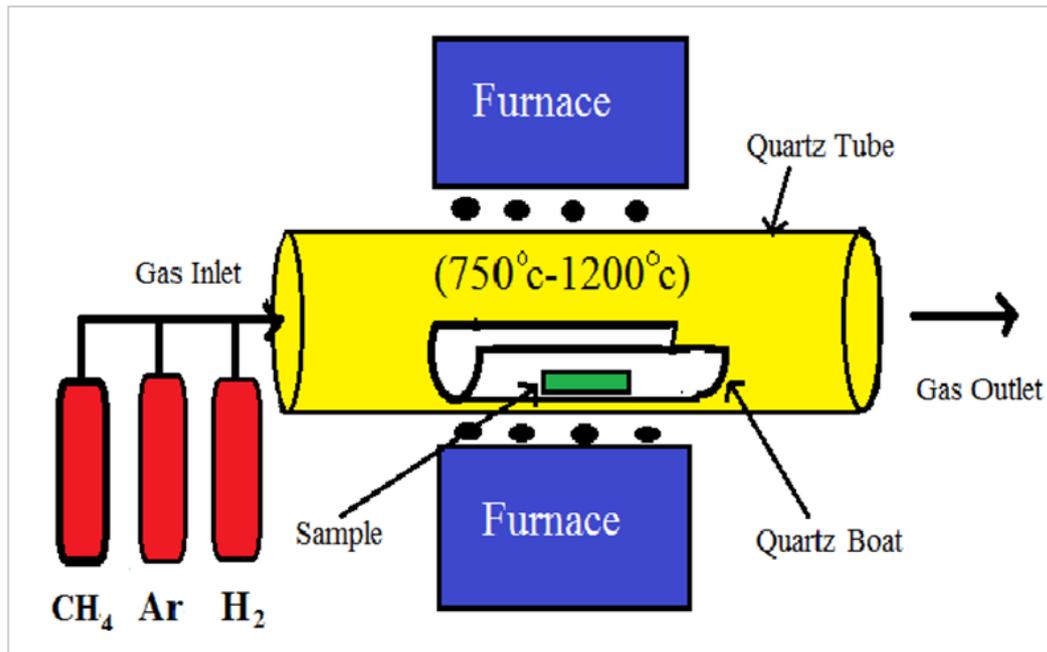


Figure 7 : Illustration schématique de la synthèse de la couche de graphène par CVD.

La croissance épitaxiale est une méthode de décomposition thermique utilisée sous atmosphère inerte ou sous vide, similaire à la CVD. Cette technique utilise le carbure de silicium (SiC) comme précurseur, l'un des matériaux les plus étudiés pour cette méthode. Elle consiste à synthétiser le graphène par la décomposition thermique du SiC. À haute température, les atomes de silicium se désorbent et les atomes de carbone restants se réorganisent pour former quelques couches de graphène (97).

Cette méthode permet la synthèse de films continus de graphène à l'échelle millimétrique, mais ne permet pas la synthèse à grande échelle (66). De plus, les substrats de SiC sont très coûteux.

D'autre part, la pyrolyse est également une méthode de décomposition thermique ou chimique d'un précurseur d'atomes de carbone, pouvant être une biomasse ou une source non-graphitique. Elle implique la décomposition du précurseur de carbone à haute température (1000 K). Bien que cette méthode nécessite beaucoup d'énergie, elle présente l'avantage de produire des monocouches de graphène de haute pureté et de valoriser les déchets de biomasse.

Dans le paragraphe suivant, on présente la fonctionnalisation du graphène selon deux approches : fonctionnalisation covalente et fonctionnalisation non-covalente.

### **I.3. Fonctionnalisation du graphène**

Bien que le graphène présente des propriétés physicochimiques intéressantes et des méthodes de synthèse maîtrisées, il présente des limitations dans diverses applications. Toutefois, on peut surmonter ces limitations grâce à la fonctionnalisation chimique du graphène, qui permet de développer et de concevoir des matériaux fonctionnels avec des propriétés demandées.

La fonctionnalisation permet d'introduire de nouvelles fonctions chimiques à la surface du graphène. Par exemple, l'introduction de groupes hydrophiles améliore la dispersibilité du graphène dans l'eau. La fonctionnalisation permet la création de nouveaux sites sélectifs rendant ainsi la surface du graphène sensible et sélective à d'autres molécules. Une autre avancée intéressante réside dans la capacité de la fonctionnalisation chimique à modifier la bande interdite du graphène, ce qui élargit ses possibilités d'utilisation dans des domaines tels que les capteurs de gaz.

Dans la littérature, deux types de fonctionnalisation du graphène sont décrites : la fonctionnalisation covalente et la fonctionnalisation non covalente.

#### **I.3.1. Fonctionnalisation covalente par greffage chimique**

La fonctionnalisation covalente, également appelée greffage chimique, consiste à former une ou plusieurs liaisons covalentes entre le graphène et une autre molécule, ce qui modifie sa structure électronique. Cela implique de passer d'un carbone  $sp^2$  à un carbone  $sp^3$ . La fonctionnalisation covalente peut être divisée en deux catégories principales (Figure 8) : (a) la formation de liaisons covalentes entre les groupes fonctionnels des molécules organiques et les groupes oxygène (y compris les groupes hydroxyle et carboxylique) et les sites de défauts du graphène (98–100) ; (b) la formation de liaisons covalentes entre des radicaux libres ou des diénophiles et les liaisons C=C du graphène. Autrement dit, il s'agit d'une réaction d'addition au carbone hybridé  $sp^2$  de la surface du graphène (101–104). Toutefois, la fonctionnalisation covalente présente des limites d'utilisation en raison de la dégradation des propriétés électroniques du graphène. En effet, le changement d'hybridation du carbone de  $sp^2$  à  $sp^3$  perturbe la mobilité des électrons et a un impact négatif sur les propriétés électroniques du graphène. Par conséquent, cette thèse n'étudiera pas la fonctionnalisation covalente dans le but de préserver les propriétés électriques du graphène et d'obtenir des dispositifs performants.

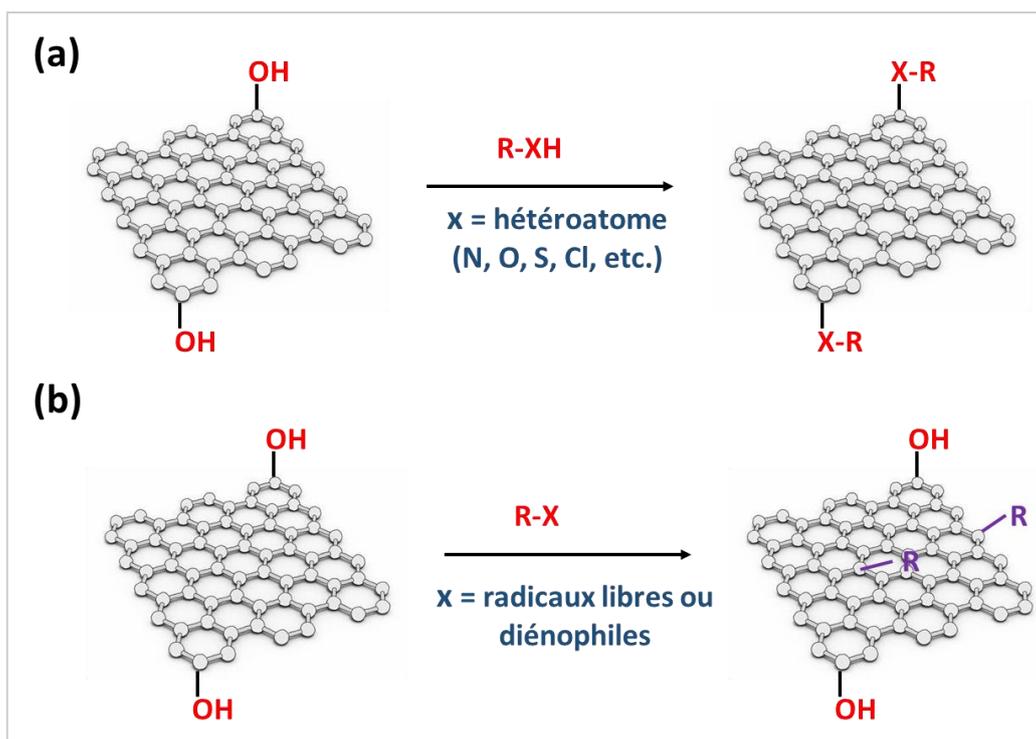


Figure 8 : Différents types de fonctionnalisation covalente du graphène.

### I.3.2. Fonctionnalisation non-covalente par physisorption

La fonctionnalisation non-covalente, contrairement à la fonctionnalisation covalente, ne modifie pas la structure chimique du graphène lorsqu'elle est réalisée entre le graphène et une autre molécule. Cela signifie que l'hybridation des carbones  $sp^2$  du graphène reste inchangée avant et après la fonctionnalisation (Figure 9). Cette méthode permet de préserver les propriétés électroniques et de maintenir la forte mobilité des électrons du graphène. Il existe plusieurs méthodes pour réaliser la fonctionnalisation non-covalente, telles que l'interaction  $\pi$ - $\pi$ , l'interaction électrostatique, van der Waals et l'interaction hydrogène entre le graphène et les molécules fonctionnalisantes (105).

Dans la littérature, diverses molécules sont étudiées pour la fonctionnalisation du graphène. Parmi elles, on trouve les composés aromatiques (106) tels que les porphyrines (107), les phtalocyanines (108), les pyrènes (109), etc., ainsi que les polymères (110) tels que le chitosane (111) et la polyéthylèneimine (112), qui sont les molécules les plus étudiées. La Figure 9 illustre la fonctionnalisation non-covalente du graphène par des polymères ou des molécules organiques.

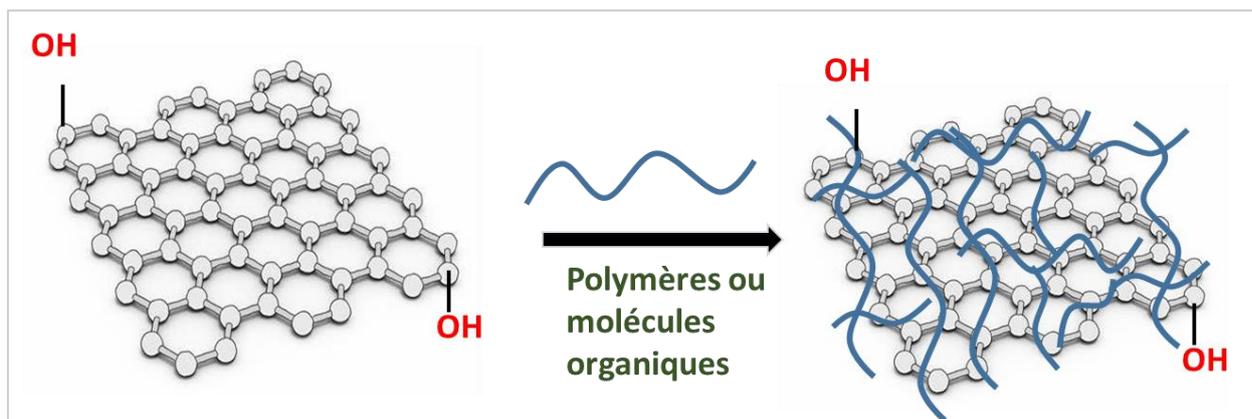


Figure 9 : Fonctionnalisation non covalente du graphène.

Dans cette étude, nous nous concentrerons par la suite sur la fonctionnalisation du graphène par les polymères, les métalloporphyrines et métallophthalocyanines.

### **I.3.2.1. Fonctionnalisation non-covalente du graphène par des polymères**

Les polymères peuvent être classés en deux catégories : les polymères conducteurs, capables de conduire le courant, et les polymères isolants. Les polymères conducteurs tels que le polypyrrole (PPy) (113–118) et la polyaniline (PANI) (119–123) les plus étudiés pour la fonctionnalisation du graphène pour des applications de détection de gaz, en raison de leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques, optiques et électroniques.

Les polymères isolants tels le PMMA (124–127), polycaprolactone (128,129) et le polyéthylèneimine (PEI) (130–133), le chitosane (CS) (134), etc., sont également utilisés pour la fonctionnalisation du graphène afin de lui conférer de nouvelles propriétés.

Dans cette étude, nous utiliserons la PEI riche en groupements amine pour fonctionnaliser le graphène afin d'immobiliser des MNPs dans le but de réduire les polluants.

### **I.3.2.2. Fonctionnalisation non covalente du graphène par les métalloporphyrines et métallophthalocyanines**

#### **a. Définition, structure chimique et propriétés des métalloporphyrines et des métallophthalocyanines**

Les porphyrines et les phthalocyanines ont des structures similaires et sont des macrocycles polypyrroliques constitués de quatre unités de pyrroles jointes en position  $\alpha$  par un atome de carbone  $sp^2$  (groupement méthylène) (Figure 10). Elles possèdent d'une part un réseau électronique conjugué qui leur permet d'avoir des propriétés aromatiques, une solubilité, et des propriétés photophysiques. Cette forte délocalisation des électrons leur confère une

grande stabilité thermodynamique ainsi qu'une forte absorption dans le domaine visible, responsable de leur couleur intense. D'autre part, elles ont des sous-unités pyrroles interconvertibles amine-imine, responsables des états électroniques  $\pi$ -variables du macrocycle, de la coordination des métaux, et des interactions intra- et/ou intermoléculaires de liaison hydrogène. Ces molécules sont planes et riches en densité électronique, ce qui leur confère la capacité à réagir avec le graphène par des interactions  $\pi$ - $\pi$ . Elles ont la facilité à complexer des métaux à leur centre, ce qui permet de varier le centre métallique afin de jouer sur la nature du métal pour augmenter l'affinité vis-à-vis d'un gaz. Ces macrocycles polypyrroliques sont présents dans plusieurs domaines d'applications tels que la catalyse, la détection de gaz, la médecine, la science des matériaux, ou le développement de modèles biomimétiques (135).

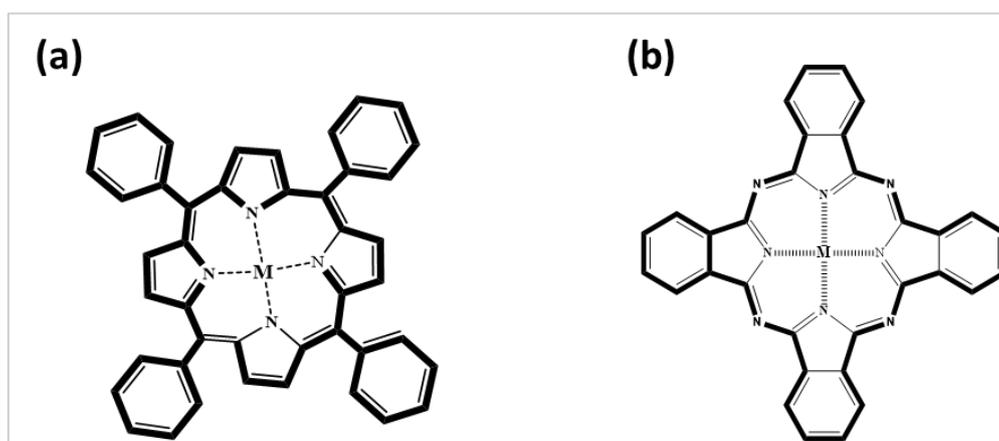


Figure 10 : Structure des (a) métalloporphyrines et (b) métallophthalocyanines.

## **b. Fonctionnalisation non-covalente du graphène par les métalloporphyrines et les métallophthalocyanines**

La fonctionnalisation non covalente du graphène avec de petites molécules organiques aromatiques représente une approche intéressante pour adapter ses propriétés électronique telles que l'ouverture de la bande interdite (136). Parmi ces molécules, les métalloporphyrines et les métallophthalocyanines sont particulièrement étudiées en raison de leur structure planaire avec des atomes métalliques (Co, Fe, Zn, Ni...) au centre et de leurs propriétés physiques et chimiques remarquables (137). Ces molécules interagissent avec le graphène via les forces de van der Waals, les liaisons hydrogène, les interactions  $\pi$ - $\pi$  (Figure 11), et la répulsion électronique (138).

Leur capacité à chélater différents éléments du tableau périodique pour former une grande variété de familles organométalliques est bénéfique pour les applications en électroniques, particulièrement pour la détection. En effet, Arramel *et al.* (136) ont démontré

que la fonctionnalisation non covalente du graphène avec métalloporphyrines permettent l'ouverture de la bande gap, en changeant le métal central de la porphyrine. De plus, pour les applications de détection de gaz, après la fonctionnalisation du graphène, les métalloporphyrines et les métallophthalocyanines présentent de fortes interactions dipolaires avec les analytes à détecter, qui modifient la concentration des principaux porteurs de charge et, par conséquent, modulent la conductivité du graphène (139–141). Par exemple Mackin et *al.* (142) ont montré que le graphène fonctionnalisé par le porphyrines de cobalt avait une bonne sensibilité à détecter  $\text{NH}_3$  (limite de détection : 20 ppm), en comparaison du graphène non fonctionnalisé.

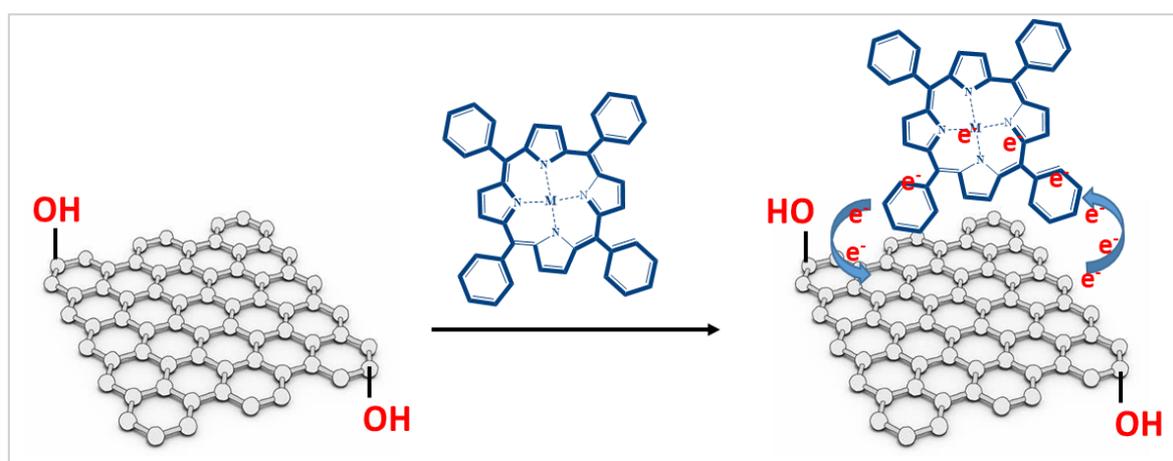


Figure 11 : Fonctionnalisation non covalente du graphène par les métalloporphyrines.

Après avoir étudié la fonctionnalisation du graphène, nous nous sommes penchés sur son utilisation dans deux domaines spécifiques : développement des capteurs de gaz à base du graphène pour la surveillance de la qualité de l'air, et la décontamination des eaux polluées par réduction catalytique hétérogène des polluants en milieu aqueux.

#### I.4. Capteurs de gaz à base de graphène

Le graphène est un matériau polyvalent présent dans de nombreux domaines d'application, allant de la physique à la chimie, en passant par la médecine, la biologie et l'électronique (143–145). Dans cette dernier paragraphe, le graphène est utilisé souvent comme électrode ou canal de conduction. Il est présent dans de nombreux secteurs de l'électronique, tels que les capteurs, les semi-conducteurs, les optoélectroniques, les transistors et les électrodes transparentes, entre autres. Dans cette partie, nous nous focaliserons sur l'utilisation du graphène comme couche sensible pour la détection des gaz.

L'utilisation du graphène pour la détection de gaz a fait l'objet d'une documentation abondante dans la littérature scientifique. Depuis sa découverte en 2004, le nombre de publications sur le graphène, en particulier pour ses applications dans la détection de gaz, a considérablement augmenté. Cette tendance est illustrée par l'histogramme présenté dans la Figure 12, qui utilise des données provenant du site WEB of Science pour représenter l'évolution des études sur les capteurs de gaz à base de graphène.

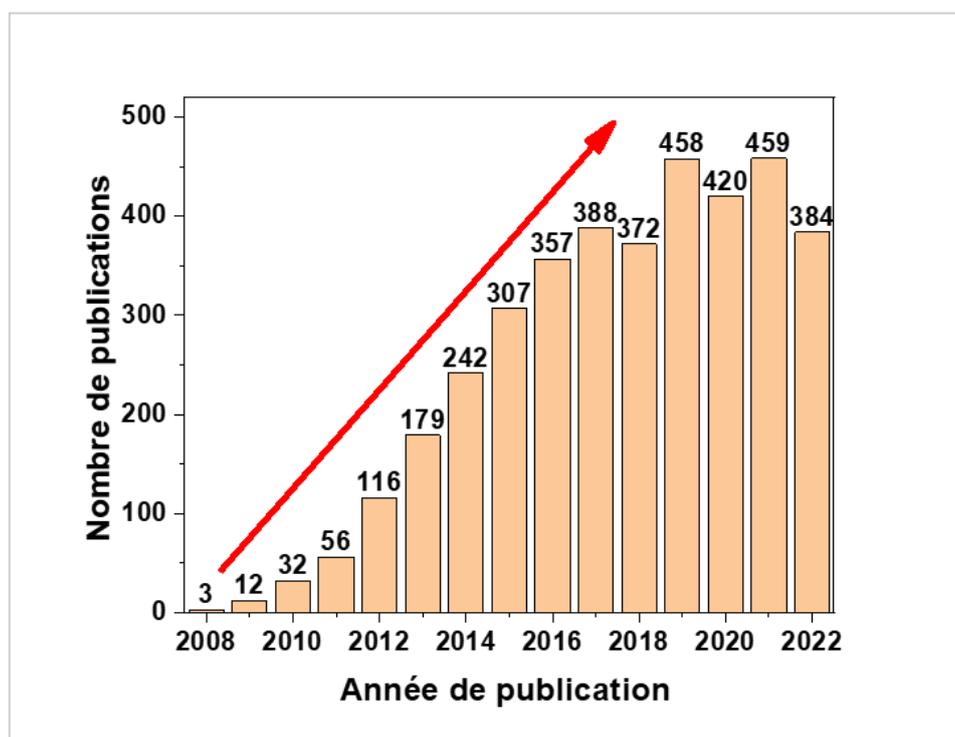


Figure 12 : Nombre d'articles dans le domaine des capteurs de gaz à base de graphène de 2008 à 2022 (recherche Web of Science, 29 mai 2023). Mots-clés de recherche : Graphène (titre) et détection ou capteur de gaz (titre).

#### I.4.1. Composantes d'un capteur de gaz

Un capteur de gaz est un dispositif conçu pour détecter des substances chimiques cibles et transformer cette interaction en une sortie mesurable. Il est généralement composé de deux grandes parties : une couche sensible (appelée aussi matériau de détection) et un système de transduction, comme illustré dans la Figure 13.

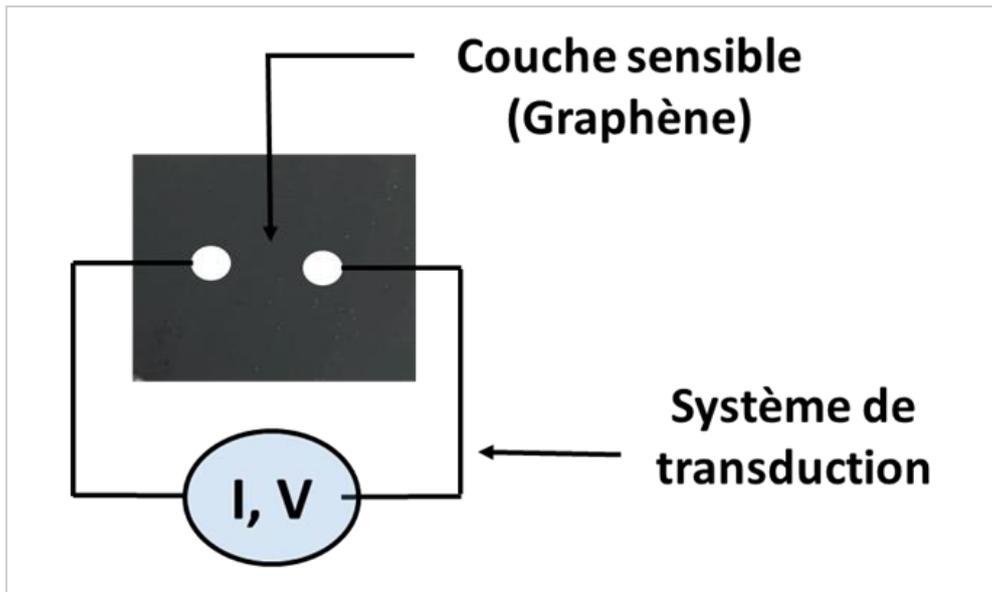


Figure 13 : Schéma d'un capteur de gaz.

#### I.4.1.1. Couche sensible

La couche sensible est en contact direct avec l'environnement extérieur et réagit aux gaz environnants. Elle est généralement composée de matériaux spécifiques capables de se lier aux molécules cibles. C'est le cœur du capteur où se produit tous les types d'interactions entre le matériel de détection et le gaz. Par conséquent, elle caractérise fortement la sensibilité et la sélectivité du capteur. Dans notre étude, la couche sensible étudiée est le graphène. Ce dernier a été largement utilisé comme couche sensible dans les applications de capteurs de gaz, depuis sa découverte en 2004, grâce à sa mobilité élevée des porteurs, un faible bruit intrinsèque et un rapport de surface/volume élevé. Ces propriétés permettent une détection élevée avec un rapport signal sur bruit élevé (19,40,146).

#### I.4.1.2. Systèmes de transduction

Le système de transduction désigne la partie électronique qui permet de traduire la réponse du capteur. En d'autres termes, il transforme l'interaction entre la couche sensible et le gaz à analyser en un signal électrique interprétable. Il existe plusieurs types de systèmes de transduction décrits dans la littérature, en fonction de l'application souhaitée. À noter que les systèmes de transduction sont souvent appelés capteurs de gaz, car ils utilisent souvent une couche sensible commune, comme le graphène. Parmi les différents transducteurs (capteurs), on peut citer les capteurs chimirésistifs (147), les capteurs à transistors à effet de champ (148), les capteurs électrochimiques (149,150), les capteurs optiques (151), les systèmes micro-électromécaniques (152), les capteurs à ondes acoustiques de surface (SAW) (153), les capteurs

de microbalance à quartz (134), etc. Dans cette étude, nous nous focaliserons sur deux systèmes de transduction notamment les capteurs à transistors à effet de champ et les capteurs chimirésistifs.

### a. Capteurs chimirésistifs

#### ➤ Définition et configuration

Les capteurs chimirésistifs (chimirés) sont parmi les plus étudiés dans la littérature. Leur processus de fabrication est simple et peu coûteux (154). Pour fabriquer ces capteurs, on commence par déposer des électrodes métalliques - généralement deux électrodes (une source (S) et un drain (D)) - à la surface du graphène transféré sur un substrat tel que  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Cela peut être réalisé par impression, évaporation thermique ou dépôt direct de solution métallique. Ensuite, en appliquant un courant, une fréquence ou un potentiel, une variation de résistance, de conductivité ou d'impédance peut être observée lorsque le capteur est exposé à un gaz spécifique. Cette variation est due à l'interaction entre la couche sensible et le gaz absorbé. La Figure 14 présente un système de transduction chimirésistif (155).

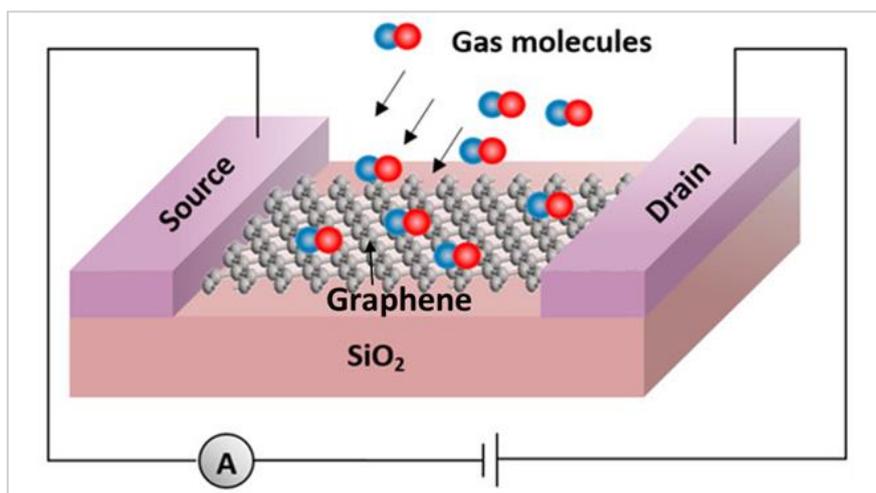


Figure 14 : Capteur chimirésistif à base de graphène transféré sur un substrat de silicium.

Au cours de ma thèse, nous avons étudié le développement des capteurs chimirésistifs en déposant directement des électrodes métalliques d'argent à la surface de films de nanofeuillets de graphène (GNS) synthétisés par LPE et filtrés par la suite sur des membranes PVDF.

#### ➤ Dopage électronique des capteurs résistifs

Le dopage du graphène est un élément clé pour la sensibilité de ces dispositifs à certains gaz (156). Le dopage chimique du graphène est défini comme un transfert de charge entre le graphène et les molécules fonctionnalisantes. Ce transfert de charge a un effet sur la densité

électronique du graphène et donc sur ses propriétés électroniques (157). Il peut être de deux natures :

- Lorsqu'une molécule donne des électrons au graphène, cela crée un surplus d'électrons dans le graphène, ce qui conduit à une augmentation de sa densité électronique. Par conséquent sa résistance électrique augmente. Ce type de dopage du graphène est appelé dopage de type « n ».
- À l'inverse, lorsque le graphène donne des électrons à une molécule, cela conduit à un appauvrissement en électrons dans le graphène, ce qui conduit à une diminution de la résistance électrique. Ce type de dopage est appelé dopage de type « p » (158).

En mesurant la résistance électrique du graphène avant et après la fonctionnalisation avec différentes molécules, on peut déterminer si le dopage est de type « n ou p ». Si la résistance électrique diminue après la fonctionnalisation, cela indique un dopage de type « p ». Si la résistance électrique augmente, cela indique un dopage de type « n » (Figure 15) (158).

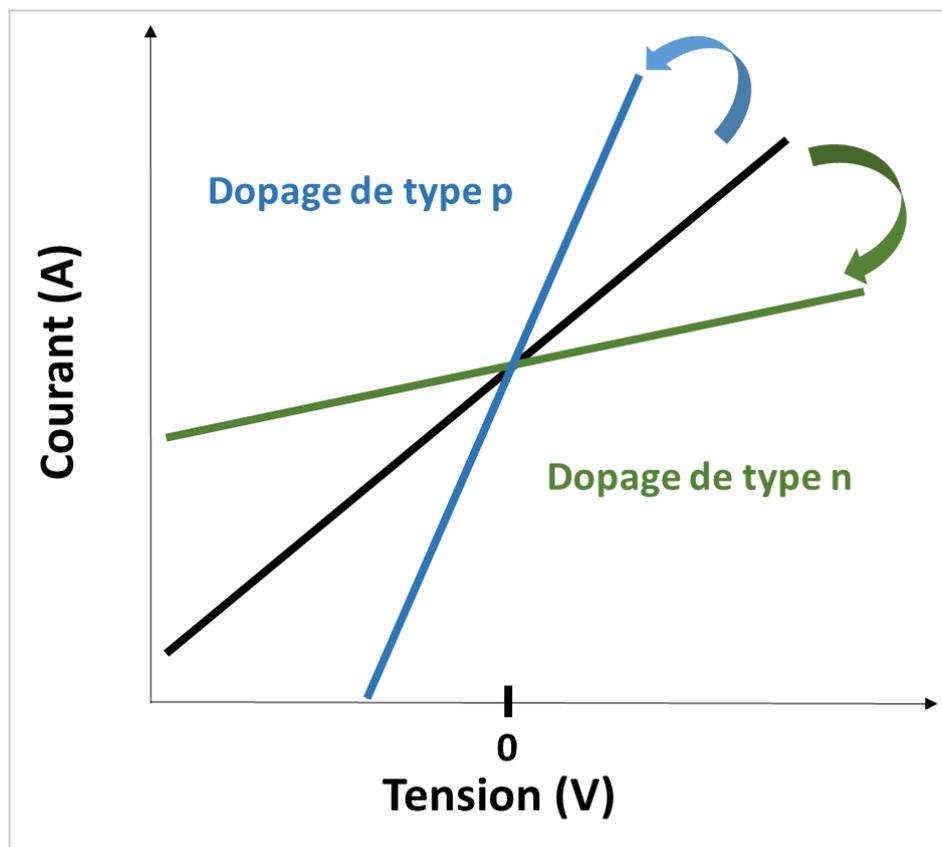


Figure 15 : Détermination du dopage par mesures de résistance électrique

Il est essentiel de noter que la sensibilité des capteurs résistifs à base de graphène envers différents gaz dépend fortement du type de dopage, qu'il soit de type « p » ou « n ». Par exemple,

un dopage de type « n » rend le capteur plus sensible à certains gaz oxydants, tandis qu'un dopage de type « p » le rend plus sensible à certains gaz réducteurs. Ainsi, la capacité des dispositifs à détecter divers gaz peut être ajustée en fonction du type de dopage du graphène utilisé. Une étude réalisée par K. Kwon et *al.* (159) a démontré que le graphène dopé de type « n » avec des fonctions amines (diéthylènetriamine) présentait une excellente sensibilité au NO<sub>2</sub>, qu'est un gaz accepteur d'électrons, par rapport à l'ammoniac (NH<sub>3</sub>), qu'est un gaz donneur d'électrons. En revanche, Tsybalenko et *al.* (160) ont constaté que le graphène dopé de type « p » avec des CuNPs présentait une sensibilité élevée vis-à-vis de NH<sub>3</sub>.

## **b. Transistors à effet de champs à canal en graphène (GFET)**

### ➤ **Définition et configuration des GFET**

Contrairement aux capteurs résistifs à deux ou quatre électrodes, les transistors à effet de champs à base du graphène (en anglais graphene field-effect transistors GFET) sont composés de trois électrodes : source (S), drain (D) et grille (G). Le graphène, utilisé comme canal de conduction pour les porteurs de charge du transistor, est situé entre S et D.

Les GFET présentent un avantage significatif grâce à la synergie des propriétés électriques et thermiques du graphène, qui engendre une faible perte de résistance, permettant un transport rapide et efficace des porteurs de charge, ainsi qu'une meilleure dissipation thermique par rapport aux transistors en silicium. Cela rend les GFETs particulièrement sensibles à de nombreuses applications telles que la détection de gaz.

En présence de gaz, le GFET se comporte de la même manière que les capteurs chimirésistifs, avec les mêmes paramètres de mesure (161). Il y a une variation de la densité électronique du graphène. Les capteurs GFETs ont un mode de fonctionnement simple, mais leur fabrication nécessite des technologies poussées, telles que des procédés de lithographie ou de gravure dans des salles blanches spécifiques pour déposer la couche de graphène sur des substrats de silicium, suivies du dépôt des électrodes (Figure 16).

Par conséquent, leur coût de fabrication est élevé. Ils présentent également des limites liées à leur bandgap (pour un graphène idéal sans défaut à sa surface, les bandes de valence et de conduction se rencontrent à tension nulle, leur conférant un comportement métallique) et leur saturation, qui empêche d'atteindre le gain de tension maximum.

Il existe trois configurations possibles des GFET en fonction de la position de la grille (porte d'entrée qui permet de contrôler le flux des électrons ou des trous à travers le canal) : elle

peut être une porte supérieure (en anglais top gate), une porte arrière (en anglais bottom gate) ou les deux (Figure 16) (162).

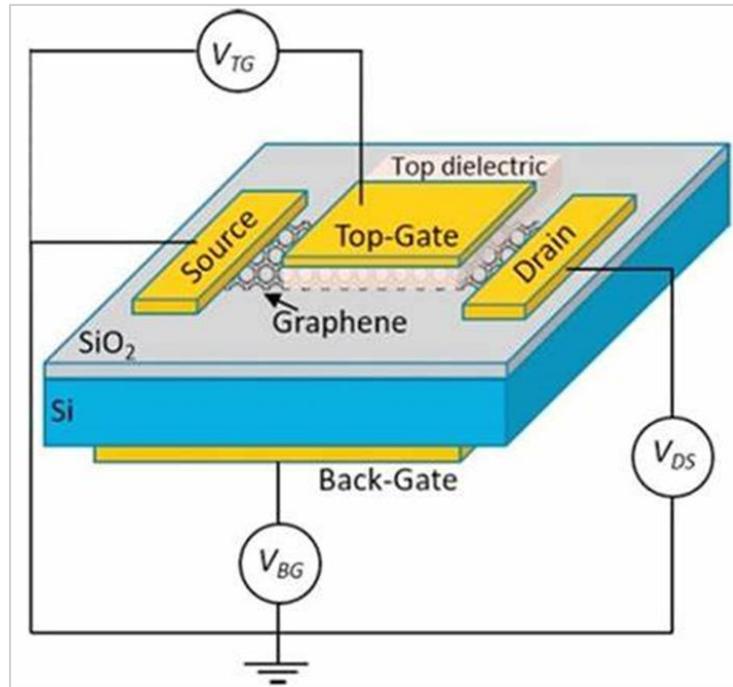


Figure 16 : Transistors à effet de champs à base de graphène

#### ➤ Dopage électronique des GFET

Avec leur mobilité élevée, les transistors GFET offrent des avantages électroniques par rapport aux capteurs résistifs en termes d'efficacité énergétique. Ces GFET nécessitent une faible tension pour leur activation, ce qui permet d'étudier les variations du niveau de Fermi et de la mobilité des électrons du graphène avant et après sa fonctionnalisation avec d'autres molécules. Ces résultats permettront ainsi d'analyser la fonctionnalisation du graphène et l'effet de dopage « p ou n » provoqué par la présence des molécules fonctionnalisantes ou du gaz à sa surface (163).

L'avantage des transistors GFET réside dans la facilité d'étude de l'effet de dopage en observant simplement le déplacement du point de Dirac avant et après la fonctionnalisation ou lors de l'introduction du gaz. Le point de Dirac est un point spécifique dans la structure de bande électronique du graphène où le gap entre la bande de valence et de conduction est nul et où les électrons obéissent à une relation de dispersion linéaire, conférant au matériau des propriétés particulières remarquables (un caractère métallique). À ce point, il y a autant d'électrons que de charges positives dans la structure du graphène. Si le point de Dirac se déplace vers une tension plus basse, il y a un excès d'électrons dans la bande de valence, entraînant une augmentation de l'énergie de la bande de valence par rapport à celle de la bande

de conduction. Par conséquent, il y a une augmentation de la densité électronique suggérant une augmentation de l'énergie de Fermi correspondant à un dopage de type « n » (159,164). À l'inverse, si le point de Dirac se déplace vers une tension plus élevée, il y a une diminution du nombre d'électrons dans la bande de valence, ce qui fait diminuer l'énergie de la bande de valence et par conséquent il y'a une diminution de la densité électronique du graphène suggérant une diminution de l'énergie de Fermi. Par conséquent, le graphène est dopé « p » conférant un dopage de type p (Figure 17) (165).

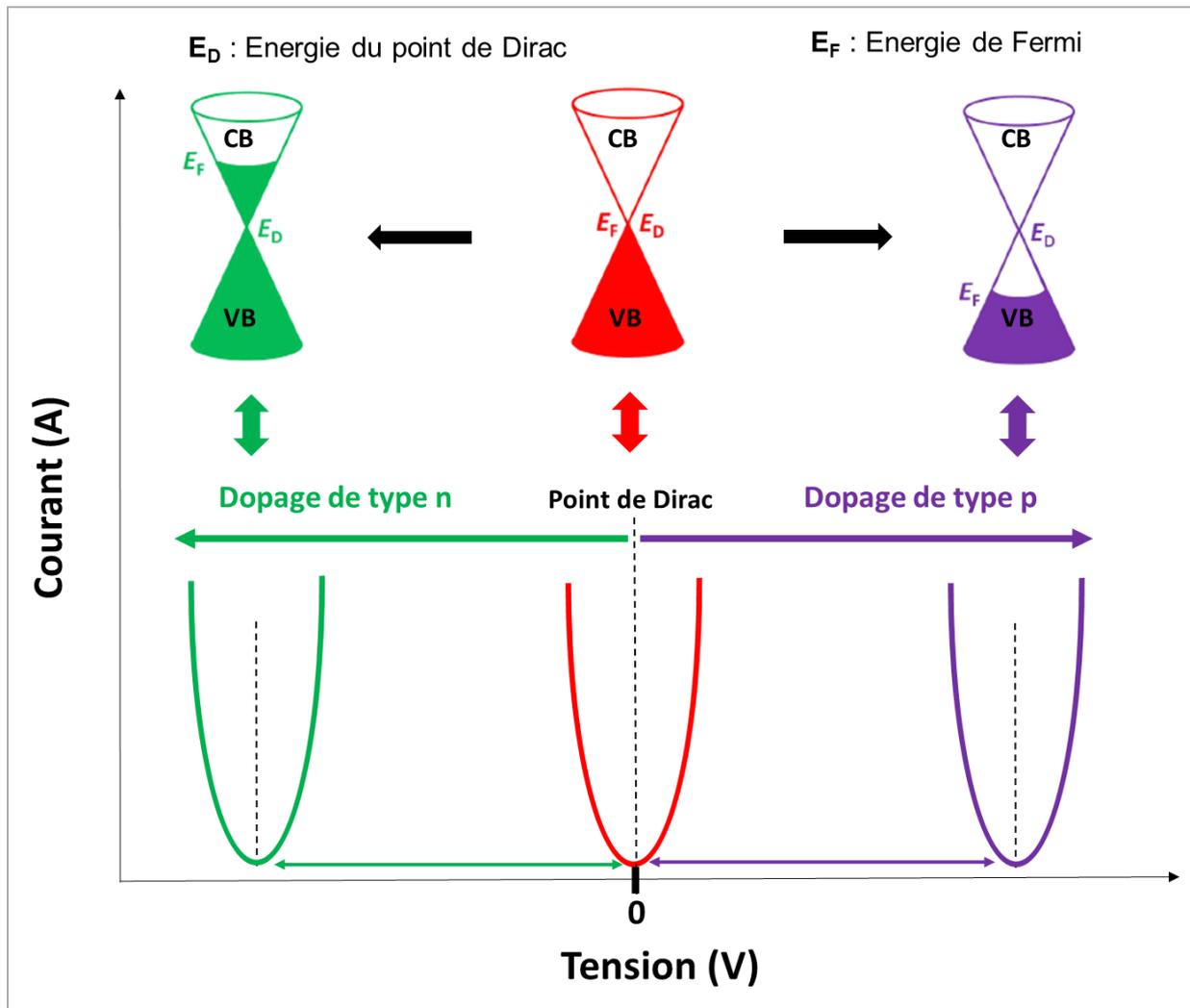


Figure 17 : Détermination du dopage par mesures de courant sur transistors GFETs

#### I.4.2. Mécanisme de détection de gaz

Le mécanisme de détection de gaz peut être expliqué par différents phénomènes, tels que la chimisorption ou la physisorption entre le gaz et le graphène. Dans notre étude, nous nous intéressons en particulier au mécanisme de détection par physisorption, qui implique un

transfert de charge (d'électrons) entre le graphène et les molécules de gaz ciblées (166). En effet, il a été démontré que le graphène est initialement dopé de type « p » dans des conditions ambiantes, en raison des molécules présentes dans l'air, groupements hydroxyles, des anions stabilisés ( $O_2^-$ ), etc. disponibles à sa surface (Figure 18). Ces groupements reçoivent des électrons de la bande de valence du graphène (167), diminuant l'énergie de Fermie, ce qui induit son dopage par les trous. En présence d'un gaz, en fonction de sa nature, qu'il soit donneur ou accepteur d'électrons, il peut y avoir une interaction par échange de charges entre les électrons du graphène et ceux de la molécule de gaz.

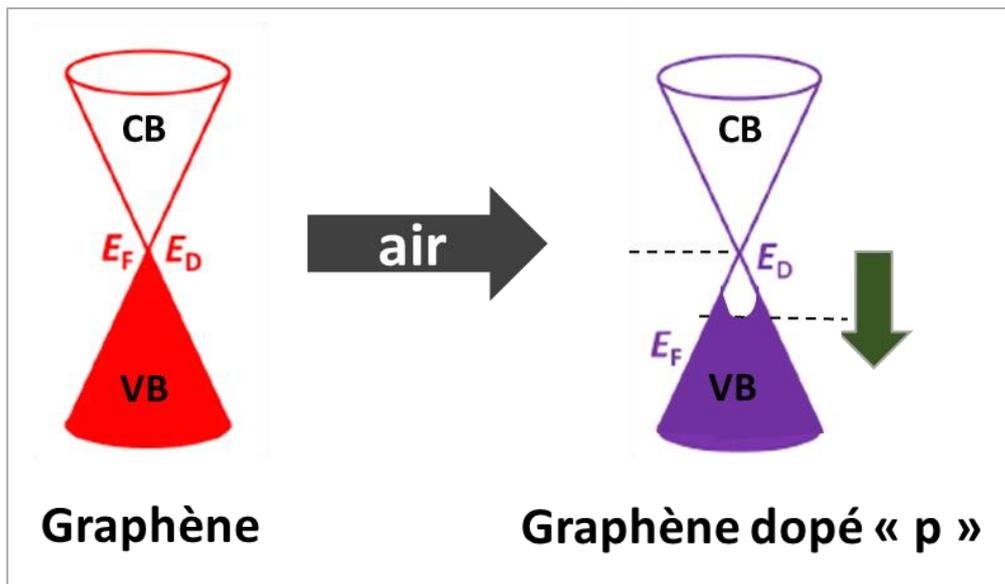


Figure 18 : Dopage de type « p » du graphène par les molécules présentes dans air

#### I.4.2.1. Gaz donneurs

La Figure 19 montre l'illustration du mécanisme de détection en fonction de l'énergie de Fermi pour un gaz donneur. Lorsque la couche sensible est exposée à un gaz donneur tel que l'ammoniaque ( $NH_3$ ), le monoxyde de carbone (CO), le monoxyde d'azote (NO), etc., les électrons du gaz sont transférés au graphène, entraînant une augmentation de la densité d'électrons dans la bande de conduction du graphène, ce qui modifie la position de l'énergie de Fermi. Cette modification de l'énergie de Fermi conduit à une augmentation de la conductance du transistor GFET, qui peut être mesurée et utilisée pour détecter la présence du gaz (168).

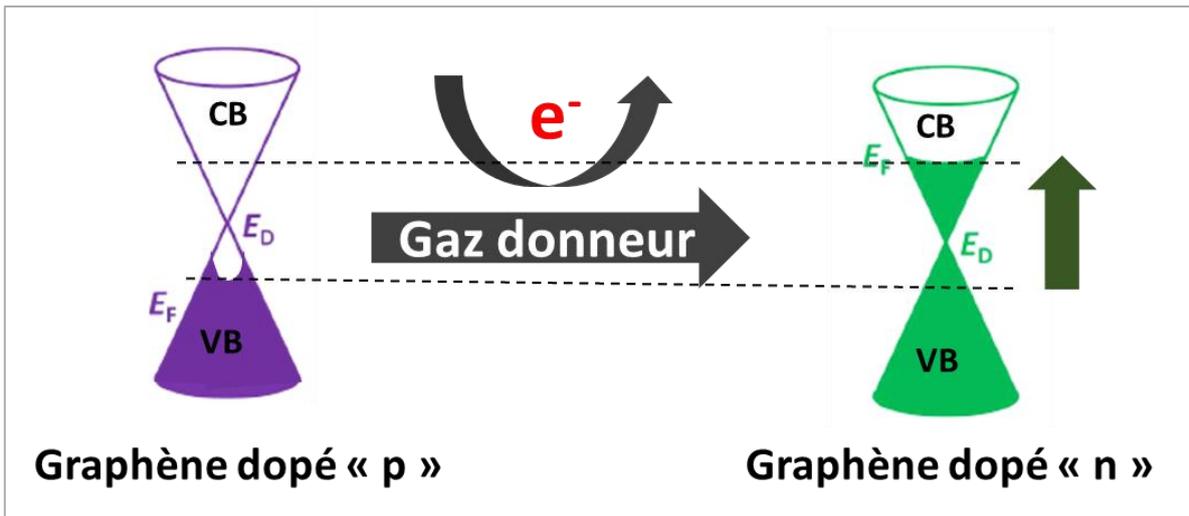


Figure 19 : Mécanisme de détection d'un gaz donneur

#### I.4.2.2. Gaz accepteurs

Un gaz accepteur est un gaz qui contient des groupes accepteurs d'électrons. Lorsque le graphène est exposé à un tel gaz, il donne ses électrons au gaz, ce qui le dope de type « p ». Parmi les exemples de gaz accepteurs, on peut citer le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et le dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ), qui est l'objet d'étude de cette thèse. Le mécanisme de dopage est le suivant : initialement dopé de type « p » (Figure 18), le graphène transfère une partie de sa charge au gaz accepteur, ce qui conduit à un dopage de type « p » plus important du graphène (Figure 20), (169).

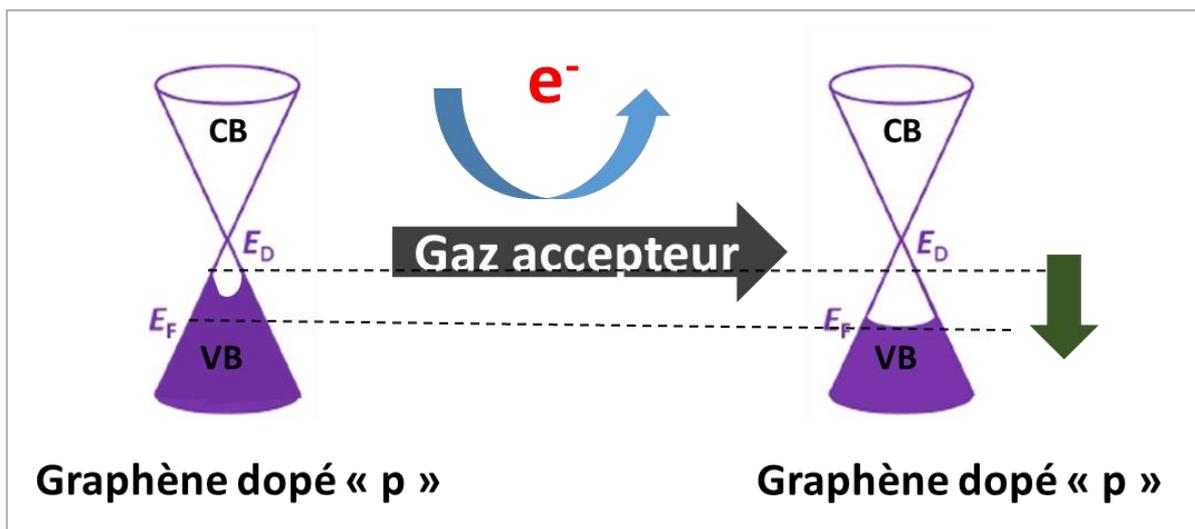


Figure 20 : Mécanisme de détection d'un gaz accepteur

### I.4.3. Applications à la détection de gaz

#### I.4.3.1. Capteurs de gaz à base de graphène non fonctionnalisé

En 2007, Schedin *et al.* (19) ont rapporté les premiers capteurs de gaz à base de graphène synthétisé par clivage micromécanique. Ils ont démontré que la conductivité élevée et le faible bruit du graphène, résultant de sa structure cristalline bidimensionnelle unique, étaient utiles pour une détection de gaz très sensible (19). Les résultats de leur étude ont montré que leur capteur présentait une sensibilité à l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), au monoxyde de carbone (CO) et à l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Utilisant la même méthode de synthèse, Yoon *et al.* (170) ont fabriqué des capteurs de gaz à base de graphène pour la détection du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et ont démontré que la conductivité du capteur augmentait linéairement avec la concentration en  $\text{CO}_2$  (de 10 à 100 ppm). D'autres chercheurs ont également étudié l'utilisation de capteurs à base de graphène pour détecter d'autres gaz tels que  $\text{NH}_3$ , CO,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  et les composés organiques volatils (COV) (124,171–173). Par exemple, Chen *et al.* (172) ont étudié l'utilisation du graphène CVD pour la détection de l'oxygène ( $\text{O}_2$ ), tandis qu'Arsat *et al.* (174) ont utilisé du rGO pour détecter le dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) et le monoxyde de carbone (CO). Ces travaux illustrent le potentiel du graphène dans le développement de capteurs de gaz hautement sensibles et sélectif.

Le Tableau 1 présente une synthèse des résultats d'une étude non exhaustive sur l'utilisation du graphène et de ses dérivés pour la détection de différents gaz. Cette étude a pris en compte plusieurs paramètres afin de comparer les différents capteurs, tels que les matériaux de détection, les méthodes de synthèse, les systèmes de transduction, la nature des gaz, les concentrations de gaz introduites, les limites de détection (LOD), les temps de réponse ( $T_{\text{res}}$ ), et les temps de récupération ( $T_{\text{rec}}$ ).

Tableau 1 : Capteurs de gaz à base de graphène non fonctionnalisé

Graphène & ses dérivés	gaz	Méthodes de synthèse	Système de transduction	Conc (ppm)	LOD (ppm)	T <sub>res</sub> /T <sub>rec</sub>	Réf.
Graphène	NO <sub>2</sub>	Clivage micromécanique	GFET	1	1	-	(19)
	NO <sub>2</sub>	CVD	Chimirés	1	< 0,2	-	(175)
	NO <sub>2</sub>	Exfoliation mécanique	Chimirés	100-500	(1%)	-	(176)
	CO <sub>2</sub>	Clivage mécanique	Chimirés	10-100	-	8 s/10 s	(170)
	NO <sub>2</sub>	CVD	Chimirés	200-0,1	0,1	-	(177)
	NH <sub>3</sub>	CVD	Chimirés	1000-0.5	0,5	-	(177)
	O <sub>2</sub>	CVD	Chimirés	0-400	1,25%	-	(172)
	NH <sub>3</sub>	CVD	GFET	9-2400	0,13	33 s	(178)
	NH <sub>3</sub>	Exfoliation	Chimirés	5	-	-	(179)
	NO <sub>2</sub>	Exfoliation	Chimirés	5	-	-	(179)
	NH <sub>3</sub>	CVD	Chimirés	17-100	17	4 min/20 min	(180)
	NO <sub>2</sub>	CVD	Chimirés	0,24 - 1,44	0,240	4 min/20 min	(180)
rGO	NH <sub>3</sub>	Exfoliation et synthèse chimique	Chimirés	200-2800	200	30 min/90 min	(181)
	NO <sub>2</sub>	Réduction GO par NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	Chimirés	8-22	8,2	-	(182)
	SO <sub>2</sub>	Exfoliation et synthèse chimique	Chimirés	5-50	5	110 s/ 145 s	(183)
GO	NO <sub>2</sub>	CVD et traitement ozone	Chimirés	0,2-200	0,0013	70 s/30 min	(184)
	NO <sub>2</sub>	Exfoliation chimique	Chimirés	0,02-10	0,020	-	(185)

	NH <sub>3</sub>	Impression electrospray	Chimirés	500 - 7300	500	-	(186)
--	-----------------	-------------------------	----------	------------	-----	---	-------

L'analyse de ces données démontrent la capacité du graphène à détecter divers types de gaz, bien que les limites de détection varient en fonction de la méthode de synthèse de ce dernier et du système de transduction utilisé. Toutefois, il convient de noter que ces capteurs ne sont pas spécifiques à un gaz particulier.

#### I.4.3.2. Capteurs de gaz à base de graphène fonctionnalisé

Les capteurs à base de graphène présentent des limites en termes de sensibilité aux gaz à température ambiante (187), de sélectivité, de temps de réponse et de temps de remise à zéro lent pour la désorption de gaz (188). Afin de remédier à ces limitations, plusieurs stratégies ont été étudiées. Parmi celles-ci, on trouve le dopage chimique par d'autres atomes (166,189), l'introduction de défauts dans sa structure chimique (190–192), la fonctionnalisation du graphène par des polymères (190–192), par des oxydes métalliques (193,194), par des MNPs (195) ou par des petites molécules organiques (196,197).

Dans ce paragraphe, on va se focaliser sur la présentation des capteurs de gaz à base de graphène fonctionnalisé par des métalloporphyrines et des phtalocyanines. En effet, ces molécules offrent une meilleure performance pour la détection spécifique de molécules de gaz. Cette amélioration de performance est due à la présence d'un centre métallique qui permet aux analytes d'être adsorbés de manière sélective. Lorsque l'analyte est adsorbé, il modifie la mobilité et la densité du porteur, entraînant des modifications de la conductance du graphène et améliorant ainsi les propriétés de détection. Par conséquent, les métalloporphyrines et métallophtalocyanines améliorent non seulement la sensibilité, mais peuvent également améliorer la sélectivité du capteur.

Par exemple, une étude réalisée par Zhou X. et *al.* a montré que le matériau hybride composé de rGO et de phtalocyanine de cuivre présente une excellente réponse, réversibilité et sélectivité vis-à-vis du NH<sub>3</sub> par rapport au rGO (21). Une autre étude a démontré que le graphène fonctionnalisé avec la porphyrine de cobalt présente une excellente sélectivité vis-à-vis des composés interférents tels que l'eau et les solvants organiques courants (21). En outre, une étude a montré que le graphène fonctionnalisé avec de la porphyrine présentait une plus grande détection vis-à-vis du dinitrotoluène, du 2,4,6-trinitrotoluène, du 1,3,5-trinitrobenzène et du 1,3-dinitrobenzène et une bonne reproductibilité par rapport au graphène vierge (198). T.

Ikuta et *al.* (199) ont démontré que la sélectivité vis-à-vis du NO<sub>2</sub> peut être obtenue en utilisant des molécules de métalloporphyrines.

Le Tableau 2 présente quelques exemples d'applications de nanohybrides à base de graphène-métalloporphyrines ou de métalophtalocyanines pour la détection de gaz. Les paramètres étudiés comprennent les matériaux hybrides utilisés, les gaz spécifiques détectés, les méthodes de synthèse et de fonctionnalisation (Syn & Fonc), les systèmes de transduction (Sys. Trans), les concentrations (Conc), les limites de détection (LOD), les temps de réponse (Tres) et les temps de récupération (Trec).

Tableau 2 : Capteurs de gaz à base de graphène fonctionnalisé par des métalloporphyrines et métallophthalocyanines

Matériaux	Gaz	Syn. & fonc.	Sys. Trans	Conc (ppm)	LOD (ppm)	T <sub>res</sub> /T <sub>rec</sub>	Réf
Co-Por-G	NH <sub>3</sub>	Epitaxial	GFET	0,1-7	0,1	-	(139)
Co-Por-G	NH <sub>3</sub>	CVD spin-coated	Chimirés (Ti/Au)	0-1	0,04	-	(107)
Co-Phc-G	NH <sub>3</sub>	Sonication	Chimirés	0,1-200	0,1	2,5-45 s/ 180s	(200)
Cu- Phc/PED OT-PSS-G	NH <sub>3</sub>	Sonication	Chimirés	1-1000	200	5-53 s	(201)
Mg-Por-G	NO <sub>2</sub>	CVD	GFET	-	0,0003		(199)
3-Cu-Phc- rGO	NH <sub>3</sub>	Hummers modifié	Chimirés	-	50 – 3200		(21)
Ni-Por-rGO	Nitrobenz.	Hummers modifié	Chimirés	-	0,14 μ M		(202)
TIPOMPc- rGO avec M= Cu, Ni, Pb	NH <sub>3</sub>	Sonication	Chimirés	-	0,3		(203)
Cu-phc- rGO	Cl <sub>2</sub>	Hummer	Chimirés	-	0,0019 7		(204)
Cu-Phc-Rgo Ni-Phc-rGO Pb-Phc-rGO	NH <sub>3</sub>	Hummer modifié	Chimirés	-	0,4		(205)
Eu(TPyP)(P c)-rGO Aérogels	NO <sub>2</sub>	in situ self- assembly method	Chimirés	0,5-100	0,080	172/828 s (20 ppm)	(206)

4-carboxyphenylporphyrin-GO	SO <sub>2</sub>	Sonication	Chimérés	-	0,001	-	(207)
4-carboxy-por-GO	H <sub>2</sub> S	Sonication	Chimérés	-	0,1	-	(207)

Les résultats de synthèse présentés dans le Tableau 2 démontrent que la fonctionnalisation du graphène avec des métalloporphyrines et des métallophthalocyanines conduit à une augmentation de la sensibilité et de la sélectivité des capteurs vis-à-vis d'un gaz spécifique.

Après avoir discuté l'utilisation du graphène pour le développement de capteurs de gaz à base de graphène et l'importance de la fonctionnalisation du graphène pour améliorer sa sensibilité et sa sélectivité à un gaz spécifique. Nous allons par la suite présenter l'utilisation du graphène dans des applications de décontamination des eaux par des réactions de réduction catalytique de polluants toxiques. Le graphène ou graphène fonctionnalisé, pour ces applications, est utilisé comme support catalytique.

### **I.5. Catalyseurs supportés à base d'hétérostructures de 'graphène ou oxyde de graphène-polymères et nanoparticules métalliques' pour la réduction des micropolluants dans les eaux**

Les MNPs suscitent un intérêt en catalyse en raison de leur large surface spécifique, capacité de transfert d'électrons et excellente activité catalytique, lesquelles dépendent de plusieurs facteurs, notamment leur taille, leur forme, leur structure électronique, leur géométrie, leurs propriétés de surface, etc (208). Il est essentiel de noter que différentes tailles et formes de MNPs présentent diverses capacités catalytiques. En effet, à mesure que ces NPs réduisent leur taille jusqu'à atteindre l'échelle nanométrique, leur rapport surface/volume augmente, ce qui renforce leur activité catalytique (209). Cependant, en raison de leur énergie de surface élevée, elles sont sujettes à l'agrégation, entraînant une diminution de leur activité catalytique. Cette limitation peut être surmontée en stabilisant les NPs à l'aide de supports catalytiques appropriés, ce qui augmente leur surface et prévient leur agrégation, améliorant ainsi leurs performances catalytiques (208). Ces supports permettent au catalyseur hétérogène à base de

MNPs de présenter une activité catalytique améliorée, une stabilité, une résistance mécanique, une possibilité de régénération et une reproductibilité lors de la préparation du catalyseur.

### **I.5.1. Catalyse hétérogène**

Les catalyseurs sont généralement classés en deux catégories distinctes : les catalyseurs homogènes et les catalyseurs hétérogènes. Dans la catalyse homogène, le catalyseur et les réactifs se trouvent dans la même phase, tandis que dans la catalyse hétérogène, le catalyseur est présent dans une phase différente de celle des réactifs (210). Les catalyseurs homogènes ont montré d'excellentes activités catalytiques, mais leur récupération par séparation pose des problèmes majeurs. En revanche, les catalyseurs hétérogènes permettent d'éviter ces problèmes de récupération (211). Ces derniers présentent de nombreux avantages, tels que la facilité de manipulation, la simplicité de traitement et la recyclabilité (26). De plus, la catalyse hétérogène présente un intérêt économique notable. En effet, les métaux utilisés en catalyse sont coûteux, et immobiliser ces métaux sur un support permet de réduire leur quantité. Par conséquent, cette catalyse favorise une économie d'atomes et d'énergie, ce qui est bénéfique pour le développement durable. Cependant, les catalyseurs hétérogènes souffrent souvent d'une activité catalytique relativement faible en raison de la faible densité des sites de stabilisation des MNPs (212,213). Pour remédier à cette limitation, divers matériaux tels que les zéolithes, les matériaux carbonés, la silice, etc., ont été utilisés comme supports de catalyseurs (210).

### **I.5.2. Supports catalytiques**

Dans le cas des catalyseurs hétérogènes, les MNPs sont immobilisées sur des supports. Ces derniers présentent plusieurs avantages, notamment la stabilisation et la répartition des MNPs à leur surface (214,215). Par exemple, l'immobilisation des MNPs sur un substrat empêche leur agglomération augmentant ainsi leur stabilité, leur surface spécifique et leur efficacité catalytique (216). Plusieurs matériaux ont été utilisés comme supports catalytiques, tels que les polymères (217,218), les structures organométalliques (MOF) (32,219), le papier (220), le verre (221), les nanotubes de carbone (CNT) (222), le nitrure de carbone ( $C_3N_4$ ) (223), la magnétite ( $Fe_3O_4$ ) (224), la silice (225), l'argile (226), les nanocristaux de cellulose (227), le graphène, le GO et le rGO (28,31,228–232).

### **I.5.2.1. Supports catalytiques à base de graphène et GO**

La qualité du support catalytique dépend de manière significative de sa surface spécifique et de sa capacité à immobiliser et stabiliser des MNPs. Les nanomatériaux carbonés présentent des avantages prometteurs en tant que supports catalytiques en raison de leur grande surface spécifique, de leur stabilité et de leur résistance mécanique, qui facilitent la régénération des supports catalytiques (233,234). De plus, ils peuvent être fonctionnalisés grâce à leur surface, qui comporte des groupement fonctionnels tels que des groupements OH et COOH générés lors de la synthèse du graphène, afin d'améliorer leurs performances catalytiques (233). Parmi ces matériaux carbonés, le graphène et ses dérivés (GO et rGO) ont retenu notre attention, et nous nous intéressons particulièrement aux supports à base de graphène ou GO pour améliorer les performances des catalyseurs métalliques dans la réduction des polluants.

Le graphène, en raison de sa grande surface spécifique ( $S = 2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), de ses excellentes propriétés mécaniques (module de Young  $E = 1 \text{ TPa}$ ), de sa capacité à transporter les électrons de MNPs vers le réactif, ainsi que de sa capacité à adsorber et à répartir de manière homogène les MNPs à leur surface, est considéré comme un bon support catalytique pour améliorer les performances des catalyseurs métalliques. Par exemple, la Figure 21 montre que le graphène facilite le transport d'électrons lors de la réduction du 4-NP en 4-AP (235).

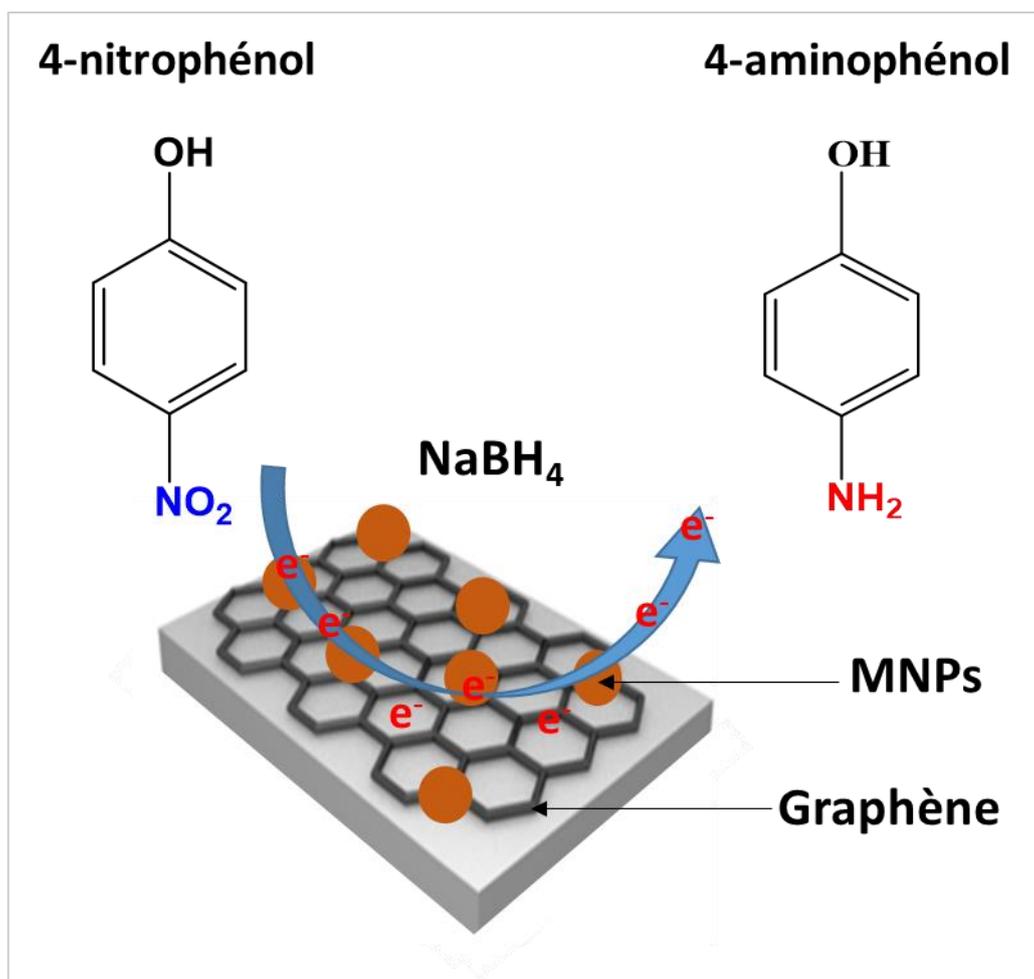


Figure 21: Réduction du 4-NP en 4-AP catalysée par des catalyseurs à base de graphène immobilisant les MNPs

La grande surface spécifique du graphène en tant que support pour les MNPs dans un système catalytique hétérogène est une caractéristique essentielle dans son choix. Le graphène présente généralement des défauts structuraux à sa surface, qui sont utiles pour améliorer les performances des supports catalytiques. Ces défauts confèrent au graphène des fonctionnalités complexantes (groupes OH, COOH, etc.) permettant de stabiliser de MNPs à sa surface (236). Cependant, malgré tous ces avantages mentionnés, le graphène présente des limites dans son utilisation en catalyse en raison de sa tendance à s'agréger par empilement de ses feuilles par des interactions  $\pi - \pi$  entre les cycles aromatiques (237).

Pour éviter l'agrégation des feuilles de graphène, des stratégies telles que le dopage (238) et la fonctionnalisation (239) ont été étudiées dans la littérature. Dans ce travail, nous avons opté pour la fonctionnalisation du graphène et de GO par un polymère doté de bonnes propriétés chélatantes, la PEI.

### I.5.2.2. Supports catalytiques à base de nanohybrides G-polymères et GO-polymères

Les systèmes nanohybrides à base de graphène ou de ses dérivés (GO et rGO) fonctionnalisés par des polymères réactifs et fonctionnels sont utilisés comme supports catalytiques pour immobiliser les MNPs afin d'éviter leur agrégation (240). Grâce aux groupements fonctionnels des polymères et leur capacité à augmenter la surface spécifique, ces nanohybrides offrent davantage de sites de stabilisation de métaux/ MNPs que le graphène. Par conséquent, les nanohybrides permettent d'immobiliser une plus grande densité de MNPs à leur surface tout en étant distribuées de manière homogène améliorant ainsi les performances catalytiques des MNPs (Figure 22). D'autres supports catalytiques, tels que le "graphène/nanotubes de carbone" (228), le "graphène/polyéthylène téréphtalate (PET)" (229) et le "rGO/ polyaniline (PANI)" (241), ont été étudiés et utilisés pour améliorer les performances des catalyseurs métalliques.

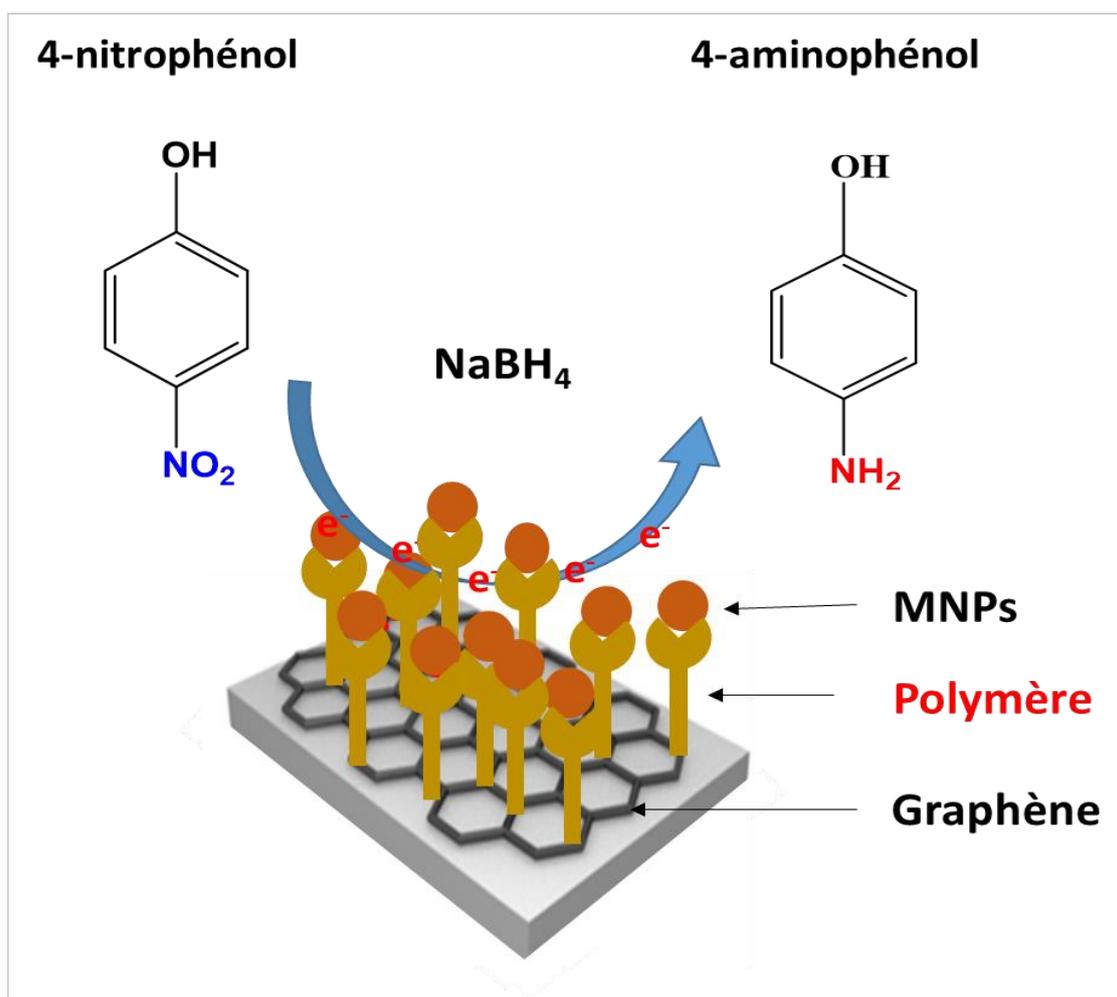


Figure 22 : Mécanisme de réduction du 4-NP en 4-AP catalysée par des catalyseurs à base de graphène fonctionnalisés par un polymère immobilisant les MNPs

### **I.5.3. Méthodes de stabilisation de MNPs sur les supports catalytiques à base de graphène**

Les performances des catalyseurs à base de graphène, supportant les MNPs, sont influencées par plusieurs facteurs. D'une part, la taille, la forme, la composition et la stabilité des MNPs jouent un rôle crucial. D'autre part, les caractéristiques du graphène, comme ses défauts structurels, ainsi que les interactions entre les MNPs et le graphène ou le graphène fonctionnalisé, ont un impact significatif sur ces performances (242). Lors de la synthèse des catalyseurs à base de graphène ou de graphène fonctionnalisé, il peut y avoir des risques de contamination, entraînant des altérations des propriétés électroniques et catalytique du graphène (ou GO) et des MNPs (243,244).

Les méthodes de stabilisation de MNPs à la surface du graphène ou du graphène fonctionnalisé pour former des catalyseurs hétérogènes sont généralement classées en deux catégories, selon une étude menée par Wang *et al.* : les méthodes *ex-situ* (mélange physique de MNPs préalablement synthétisées avec du graphène ou du graphène fonctionnalisé) et les méthodes *in-situ* (réduction chimique, méthodes hydrothermales et électrochimiques) (245).

#### **I.5.3.1 Méthodes *ex-situ***

Les méthodes de synthèse d'hétérostructures à base de graphène ou de GO fonctionnalisé et de MNPs par voie *ex-situ* consistent à assembler des MNPs déjà synthétisées avec du graphène ou du graphène fonctionnalisé. Cet assemblage peut se faire par des interactions covalentes ou non covalentes. Ces méthodes se déroulent en deux étapes : (i) la synthèse de MNPs et (ii) le mélange de la solution de MNPs avec le graphène ou le GO (246). Le mélange est agité physiquement pour permettre l'assemblage de MNPs et du graphène. Cependant, ces méthodes nécessitent des étapes préalables de préparation des MNPs, ce qui peut être coûteux. Par conséquent, ces méthodes *ex-situ* ne seront pas développées dans cette étude.

#### **I.5.3.2 Méthode *in-situ***

Les méthodes de synthèse d'hétérostructures à base de graphène et de MNPs par voie *in-situ* sont nombreuses et peuvent être classées en 5 catégories : les méthodes chimiques en solution, les méthodes hydrothermales, les méthodes de réduction thermique par imprégnation, les méthodes de pyrolyse et les méthodes électrochimiques.

##### **a. Méthode chimique en solution**

Parmi les méthodes de réduction chimique, on peut citer la réduction par des agents réducteurs, la réduction activée physiquement, la double réduction et la réduction par des

réactions redox. Dans cette catégorie, nous nous intéresserons plus particulièrement aux méthodes de réduction chimique en milieu aqueux en présence d'un agent réducteur/stabilisant, ainsi qu'aux méthodes de réduction activée physiquement par ultrasons ou chauffage thermique. Ces méthodes sont préférées en raison de leur facilité d'utilisation et de leur capacité à contrôler la taille et la forme de MNPs (247–249).

#### ➤ **Réduction des ions métalliques par un agent réducteur**

La méthode la plus étudiée dans la littérature est la réduction des ions métalliques par un agent réducteur en solution, en raison de sa simplicité pour générer directement des MNPs à la surface du graphène modifié (247,250). Le processus de synthèse et de stabilisation de MNPs consiste à mélanger une suspension de graphène ou graphène fonctionnalisé, une solution du précurseur de MNPs (par exemple  $\text{HAuCl}_4$  pour les AuNPs,  $\text{AgNO}_3$  pour les AgNPs, etc.) et une solution d'agent réducteur (généralement  $\text{NaBH}_4$ ). Le mécanisme de synthèse comprend la chélation de l'ion métallique suivie de la nucléation et de la croissance des MNPs.

Il est possible d'immobiliser des MNPs à la surface du graphène en utilisant des agents stabilisants tels que le citrate de sodium (249) ou le CTAB (251) pour contrôler leur taille et leur forme. Cependant, cette procédure est coûteuse. En revanche, l'immobilisation de MNPs à la surface du graphène fonctionnalisé offre une grande efficacité et une facilité de récupération et de réutilisation du catalyseur.

#### ➤ **Réduction chimique activée physiquement**

Les méthodes de réduction chimique de MNPs à la surface du graphène fonctionnalisé activées physiquement, telles que l'irradiation par micro-ondes, le chauffage thermique et le traitement par ultrasons, ont également été utilisées. L'avantage de ces méthodes physiques est qu'elles permettent la réduction en présence ou en absence d'agent réducteur ou stabilisant (245). Par exemple, la réduction activée par irradiation par micro-ondes permet un chauffage uniforme et rapide, accélérant ainsi les étapes de réduction des ions métalliques en MNPs (248). Par conséquent, les MNPs présentent une taille ultrafine (inférieure à 20 nm) et une distribution homogène à la surface du graphène (ou graphène modifié). L'utilisation des ultrasons permet également une réduction rapide des ions métalliques en MNPs (252).

### **b. Méthode hydrothermale**

La méthode hydrothermale est similaire à la méthode de réduction activée physiquement, notamment par chauffage thermique. Le processus implique une réaction

chimique à haute température (180 °C), au-dessus du point d'ébullition du solvant réactionnel, avec ou sans un agent réducteur. Cette méthode permet de fixer les MNPs sur le graphène initialement fonctionnalisé, en une étape (253). Cependant, il est important de noter que le chauffage à haute température peut réduire les groupes fonctionnels du graphène, limitant ainsi leur capacité à immobiliser les MNPs, ce qui a pour conséquence de limiter l'activité catalytique de ces dernières.

### **c. Méthode de réduction thermique par imprégnation**

Cette méthode consiste à mélanger du métal précurseur avec du graphène (ou graphène modifié) dans une solution agitée ou soniquée. Ensuite, on filtre, on sèche et on réduit thermiquement les ions métaux en MNPs. L'étape d'imprégnation est utile car elle permet à la solution métallique de se mélanger efficacement avec graphène, ce qui assure une bonne dispersion des MNPs. Cependant, il est important de noter que la taille des particules métalliques obtenues dépend directement de la quantité de métal précurseur utilisée, ce qui peut influencer les propriétés catalytiques des MNPs (254).

### **d. Méthode de pyrolyse**

La méthode de pyrolyse consiste à chauffer (~ 900°C) le précurseur métallique supporté sur le graphène ou le graphène fonctionnalisé dans une atmosphère inerte (255). Cette méthode présente l'avantage de permettre un contrôle fiable de l'orientation des plans de MNPs formées. Cependant, elle nécessite des conditions de pyrolyse à haute température et sous atmosphère contrôlée qui ont pour conséquence la dégradation du graphène ou GO et leurs molécules fonctionnalisantes. Par conséquent, l'utilisation de cette méthode pour l'immobilisation des MNPs sur des supports catalytiques à base de graphène est limitée.

### **e. Méthodes électrochimiques**

Les méthodes électrochimiques consistent à assembler le graphène ou le graphène fonctionnalisé sur des électrodes, puis à immerger ces électrodes dans une solution d'électrolyte contenant des précurseurs métalliques (256). Cela permet de réaliser une synthèse électrochimique pour déposer les MNPs sur le graphène. L'avantage de cette méthode est qu'elle est peu coûteuse, facile à mettre en œuvre, stable et reproductible, et elle permet d'obtenir une immobilisation efficace de MNPs à la surface du graphène fonctionnalisé.

Chaque méthode susmentionnée a ses avantages et inconvénients en termes de coût et de contrôle de la taille, de la forme, etc. Les méthodes ex-situ exigent une préparation préalable des MNPs, tandis que les méthodes in-situ ne le font pas, mais elles peuvent avoir des contraintes expérimentales, comme des réactions chimiques à haute température. Dans cette

thèse, la méthode de réduction chimique en solution a été choisie, car elle est facile à mettre en œuvre et permet d'immobiliser les MNPs à la surface du graphène ou graphène fonctionnalisé.

#### **I.5.4. Réduction de molécules organiques toxiques**

Grâce aux activités catalytiques des MPNs, les catalyseurs à base de MNPs supportés sur graphène (ou graphène fonctionnalisé) sont largement employés pour réduire divers types de polluants, notamment pesticides, colorants, résidus de médicaments, hydrocarbures aromatiques polycycliques, etc. Dans cette partie, Nous nous intéressons spécifiquement à deux molécules modèles, le 4-NP (largement utilisé comme intermédiaire dans l'industrie chimique, pharmaceutique et l'armement) et la rhodamine B (RhB) (colorant abondamment utilisé en microbiologie et en industrie du textile).

##### **I.5.4.1. Réduction catalytique du 4-nitrophénol**

Le 4-NP est une molécule de couleur jaune clair, principalement utilisée comme précurseur dans la synthèse de diverses molécules telles que des herbicides, fongicides, insecticides, matières explosives, teintures, pesticides, et produits pharmaceutiques, entre autres (27,257). Cependant, il s'agit également d'un polluant toxique soluble dans l'eau (30) reconnu comme perturbateur endocrinien pouvant causer diverses maladies telles que des maux de tête, des nausées, ainsi que des dommages au foie, aux reins et au système sanguin des humains et des animaux lorsqu'il est rejeté dans les sources d'eau (228,229).

Il est donc crucial de développer des techniques permettant de l'éliminer directement ou de le transformer en d'autres composés non ou peu toxiques d'une importance capitale, tel que Le 4-AP, afin de protéger l'environnement et les industries. En effet, le 4-AP est une molécule intermédiaire dans la préparation de nombreux composés intéressants tels que les colorants (indophénol, colorants azoïques, etc.), de médicaments ( phénacétine, le paracétamol, etc.), des résines etc.

La réduction catalytique du 4-NP en 4-AP, en utilisant différents agents réducteurs tels que l'hydrate d'hydrazine et le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ), est l'une des meilleures méthodes utilisées pour cette réduction. Cette approche s'avère efficace pour une réduction totale du 4-NP en 4-AP, qui est un composé intermédiaire essentiel dans la synthèse de médicaments analgésiques et antipyrétiques, d'inhibiteurs de corrosion et de révélateurs photographiques (27). La réduction du 4-NP en 4-AP en l'absence de catalyseur s'avère être une réaction chimique relativement lente, dépendant de divers facteurs tels que la concentration des

réactifs, la température et les conditions spécifiques de la réaction. En général, sans utilisation de catalyseur, la réduction du 4-NP en 4-AP peut prendre plusieurs heures, voire plusieurs jours, en fonction des conditions (258). Toutefois, afin d'accélérer significativement cette réaction, l'utilisation de catalyseurs a été étudiée. L'intégration de ces catalyseurs dans la réduction a permis d'obtenir une réduction totale en moins de 10 minutes (min) (231).

Plusieurs études ont été menées dans la littérature sur la réduction du 4-NP en présence de catalyseurs à base de graphène, GO et de MNPs (Tableau 3). Par exemple, Jin et *al.* (231) ainsi que Dan et *al.* (31) ont étudié la réduction totale du 4-NP par NaBH<sub>4</sub>, catalysée par des CuNPs supportées sur du graphène, obtenant respectivement une réduction en seulement 6 et 5 min. Liu et *al.* (28) ont développé des catalyseurs à base de graphène immobilisant des AgNPs pour catalyser la réduction du 4-NP en 24 min, avec une constante apparente de vitesse ( $k_{app}$ ) de 0,1837 min<sup>-1</sup>. X. Cao et *al.* (29), en remplaçant les AgNPs par des AuNPs, ont montré que leur catalyseur présentait une activité catalytique similaire pour une durée de 18 min, avec  $k_{app}$  de 0,189 min<sup>-1</sup>.

Des catalyseurs à base de graphène immobilisant deux types de MNPs différentes ont également été étudiés pour améliorer la réduction catalytique du 4-NP. Par exemple, M. Cao et *al.* (232) ont développé des catalyseurs bimétalliques à base de graphène et de NiNPs et de AuNPs pour la réduction du 4-NP. Ils ont montré que le catalyseur présentait une bonne activité catalytique pour une durée de réduction de 7,5 min, avec  $k_{app}$  de 0,524 min<sup>-1</sup>. Zhu et *al.* (27), quant à eux, ont utilisé les AgNPs et les PdNPs à la place des NiNPs et AuNPs, montrant que le catalyseur rGO-AgNPs-PdNPs présentait une meilleure activité catalytique que le rGO-NiNPs-AuNPs, avec une réduction en 3 min et  $k_{app}$  de 2,19 min<sup>-1</sup>. Kong et *al.* (259) ont montré que les catalyseurs rGO-Co-Fe présentaient une meilleure activité catalytique, permettant une réduction en une minute avec  $k_{app}$  de 4,613 min<sup>-1</sup>.

Grace à leurs multiples groupements fonctionnels, les polymères sont fréquemment utilisés comme supports catalytiques pour améliorer la densité des particules, favoriser leur meilleure dispersion et éviter le phénomène de détachement des particules de la surface. Des études antérieures ont utilisé des supports de graphène fonctionnalisés par des polymères (229,235) et l'immobilisation des MNPs (AgNPs, AuNPs, PdNPs, etc.) pour la réduction catalytique du 4-NP (27,28,217). Par exemple, Sharma et *al.* (235) ont développé des catalyseurs à base de graphène fonctionnalisé par alcool polyvinylique (PVA) immobilisant des AgNPs en surface (GO-PVA-AgNPs) pour la réduction catalytique du 4-NP en 30 min, avec  $k_{app}$  de 0,078 min<sup>-1</sup>. Dans une autre étude, Sharma et *al.* (229) ont développé un catalyseur similaire avec des conditions de synthèse différentes, remplaçant le PVA par du polyester

(PET). Ils ont montré que le rGO-PET-AgNPs avait une meilleure activité catalytique pour la réduction du 4-NP en 20 min, avec  $k_{app}$  de  $0,132 \text{ min}^{-1}$ . Sahu et *al.* (230) ont utilisé les mêmes AgNPs immobilisées à la surface de rGO fonctionnalisé par L-cystéine (L-cys) pour catalyser la réduction du 4-NP en 6 à 7 min, avec une  $k_{app}$  de  $1,190 \text{ min}^{-1}$ .

Ces résultats suggèrent qu'en fonction de la nature du polymère fonctionnalisant le graphène comme support catalytique, on peut améliorer les performances des catalyseurs à base de MNPs.

Dans cette thèse, nous élaborerons des catalyseurs à base de graphène fonctionnalisé par la PEI (polyéthylèneimine) immobilisant des AuNPs, des AgNPs, des AgNPs et des AuNPs, ou des CuNPs, afin d'améliorer la réduction catalytique du 4-NP.

Le Tableau 1 présente une étude non exhaustive de la réduction catalytique du 4-NP par  $\text{NaBH}_4$  en présence de différents catalyseurs à base de graphène ou de GO modifié, ainsi que de MNPs. Les paramètres étudiés comprennent le type de catalyseur, la constante apparente de vitesse ( $k_{app}$ ) de la réaction et le temps de réduction. A préciser que les conditions expérimentales de ces différentes études sont différentes.

Tableau 3: Quelques exemples d'étude de la réduction catalytique du 4-NP.

Catalyseurs	$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Temps de réduction (min)	Réf.
GO-PET- AgNPs	0,132	~ 20	(229)
rGO- L-cys- AgNPs	1,190	6 – 7	(230)
Graphène-CuNPs	-	6	(231)
Graphene- CuNPs	0,94	5	(31)
rGO/CNT/Fe/Ag	0,88	6	(228)
rGO-PVA-AgNPs	0,078	30	(235)
rGO/AuNPs	0,189	18	(29)
rGO- Ni-Au	0,524	7,5	(232)
Graphene-AgNPs	0,1837	24	(28)
rGO-AgNPs-PdNPs	2,19	3	(27)
rGO-CoFe	4,613	1	(259)

#### I.5.4.2. Réduction catalytique d'un colorant : Rhodamine B (RhB)

La RhB nommée (N-[9-(2-carboxyphényl)-6(diéthylamino)-3 H -xanthène-3-ylidène]- N -éthyléthanaminium), est un colorant fluorescent de la famille des xanthènes qui présente une couleur rose. Elle est largement utilisée dans divers domaines tels que la biologie, l'industrie textile, du papier et l'imprimerie (260). Bien que la RhB soit une molécule modèle dans de nombreuses applications biologiques (261), elle est classée comme cancérigène et possède des effets toxiques (262). En effet, son accumulation dans le sol et les plans d'eau peut perturber le cycle photosynthétique des plantes et entraîner des maladies telles que des nausées, des hémorragies et des cancers. Par conséquent, il est crucial de développer des techniques de transformation de la RhB en une molécule non ou moins toxique pour préserver l'environnement.

Chimiquement et biologiquement, la RhB est une molécule stable, ce qui rend sa dégradation naturelle et chimique difficile. Salehi et *al.* (26) ont récemment développé un catalyseur à base de GO fonctionnalisé avec *Artemisia abrotanum* et des PdNPs, utilisé pour la réduction catalytique de la RhB en présence de NaBH<sub>4</sub> comme agent réducteur en milieu aqueux à température ambiante. Les réactions catalytiques ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie UV-visible. Les résultats ont démontré une réduction totale de la RhB par NaBH<sub>4</sub> en présence du nanocatalyseur en seulement 90 s, avec une constante de vitesse de 1,32 min<sup>-1</sup> (26). De plus, Bhat et *al.* (263) ont également étudié la réduction catalytique de la RhB par NaBH<sub>4</sub> en comparant l'efficacité de deux catalyseurs à base de rGO immobilisant de PdNPs (rGO-PdNPs) et d'AgNPs (rGO-AgNPs). Les résultats ont montré que le rGO-PdNPs présentait une meilleure performance, avec une réduction totale atteinte en seulement 0,5 min, et k<sub>app</sub> de 3,83 min<sup>-1</sup>. En revanche, la réduction avec rGO-AgNPs a nécessité 10 min, avec k<sub>app</sub> de 0,14 min<sup>-1</sup> (263).

Tableau 4 :Quelques exemples d'étude de la réduction catalytique de la RhB en rhodamine B hydrazine (Leuco RhB).

Catalyseurs	k <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	Temps de réduction (min)	Réf.
Graphène- <i>Mussaenda glabrata</i>	Elimination par adsorption	40	(264)
Graphène- <i>Artemisia abrotanum</i> -PdNPs	1,32	1,5	(26)
rGO-PdNPs	3,83	0,5	(263)
rGO-AgNPs	0,138	10	(263)

Ces études mettent en évidence l'efficacité des catalyseurs à base de GO fonctionnalisé et de PdNPs ou de AgNPs pour la réduction catalytique de la RhB en présence de NaBH<sub>4</sub>. Ces méthodes offrent des résultats prometteurs en termes de rapidité de réduction, ce qui est crucial pour le développement de techniques de dégradation de la RhB plus respectueuses de l'environnement.

## I.6. Objectifs

Dans le contexte de la lutte contre la pollution atmosphérique et aquatique, le développement de capteurs de gaz et de catalyseurs pour la réduction des polluants aquatiques offre une solution prometteuse. L'objectif de cette thèse est de concevoir des capteurs de gaz résistifs à base de graphène pour la détection du  $\text{NO}_2$ . La synthèse des films de graphène est effectuée selon deux méthodes différentes : le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD) et l'exfoliation en phase liquide (LPE). Par la suite, ces films sont caractérisés par différentes techniques microscopiques et spectroscopiques. Ainsi, un processus de fabrication a été mis en jeu afin de développer des capteurs résistifs à base de graphène synthétisé par LPE puis transféré sur des papiers poreux (membrane en PVDF) (Figure 23). Afin d'améliorer la sensibilité, la sélectivité, le temps de réponse et de remise à zéro de ces capteurs, une fonctionnalisation de manière non covalente de la surface du graphène par des métalloporphyrines (Co-/Fe-Por) et des métallophthalocyanines (Fe-Phc) a été mise en place.

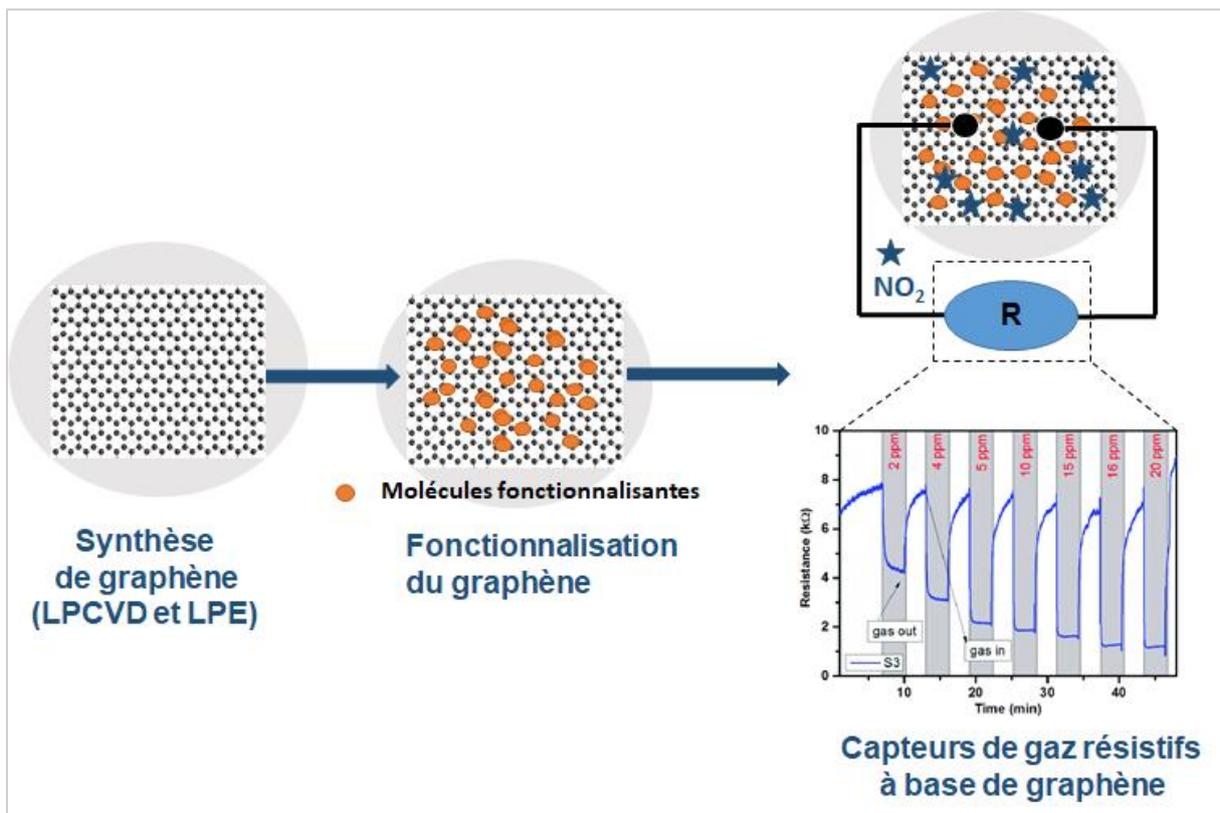


Figure 23 : Développement d'un capteurs résistifs à base de graphène fonctionnalisé pour la détection de  $\text{NO}_2$ .

Pour accélérer la réduction des polluants dans l'eau, des hétérostructures à base de graphène fonctionnalisé avec un polymère (PEI) complexant des nanoparticules (AgNPs et/ou AuNPs) ont été élaborées, caractérisées et utilisées comme catalyseurs hétérogènes. L'activité

catalytique de ces hétérostructures pour la réduction de différentes familles de polluants tels que le nitrophénol, la rhodamine, le DNT, etc., a été étudié (Figure 24).

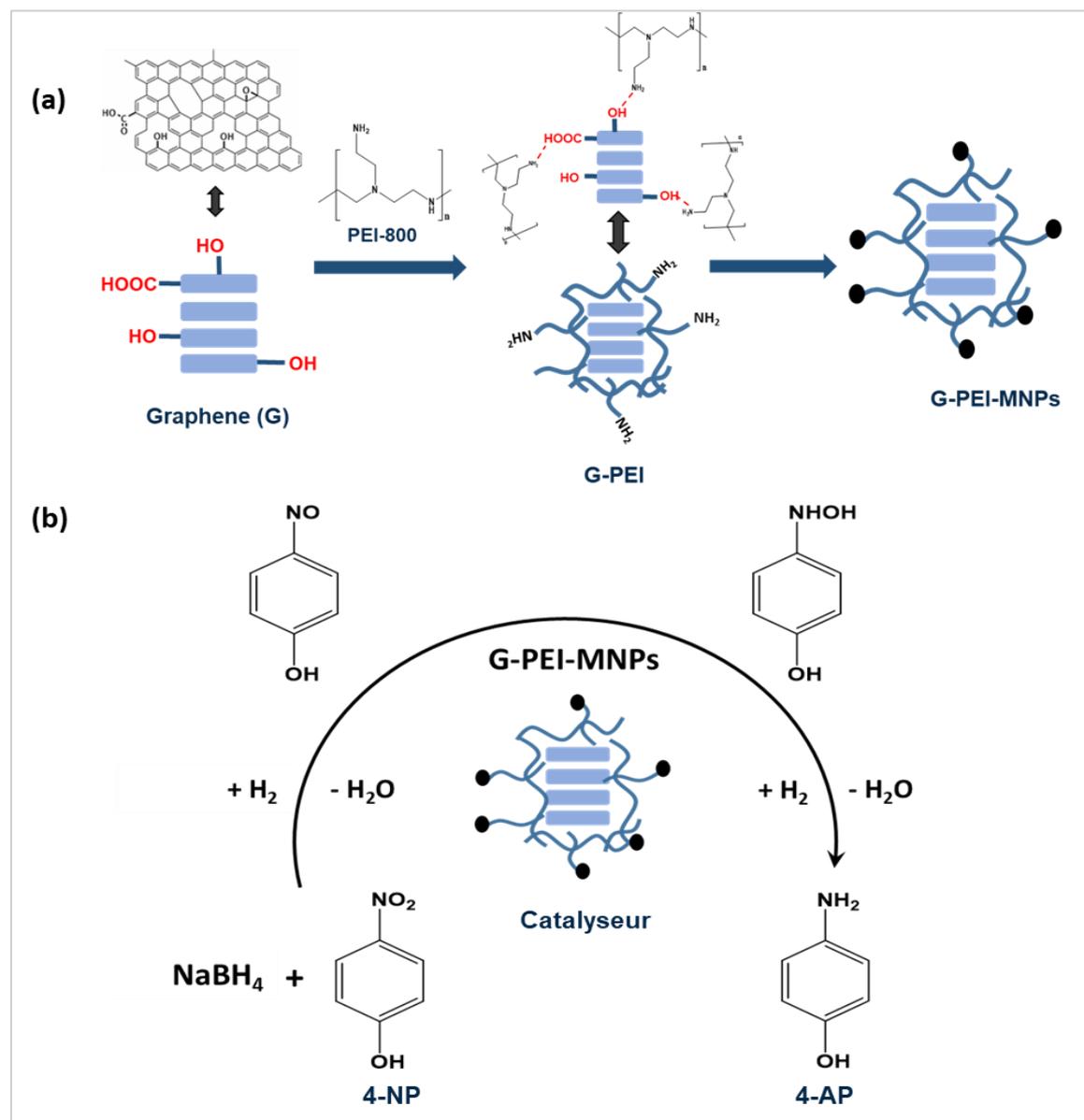


Figure 24 : (a) Schéma de synthèse des hétérostructures à base de graphène, polymères et de MPNs. (b) Mécanisme réduction du 4-NP en 4-AP catalysée par les hétérostructures G-PEI-MNPs

# **Chapitre 2 :**

## **Synthèse, caractérisation et fonctionnalisation du graphène LPCVD : effet de dopage moléculaire sur les propriétés électriques du graphène**

# Chapitre II : Synthèse, caractérisation et fonctionnalisation du graphène LPCVD : effet de dopage moléculaire sur les propriétés électriques du graphène

---

## II.1. Introduction

Grâce à ses propriétés exceptionnelles et originales, le graphène constitue un matériau de choix pour le développement des composants électroniques innovants dans le domaine des détecteurs ultra-sensibles, de l'optoélectronique, des sources d'énergie, etc. Ces potentialités d'application sont renforcées par le fait que ses propriétés optoélectroniques peuvent être modulées, par la fonctionnalisation chimique, par des molécules possédant des propriétés chimiques et physiques exceptionnelles.

La fonctionnalisation du graphène a souvent pour but premier de le solubiliser, mais aussi d'induire des nouvelles propriétés pour étendre ses applications. Par ailleurs, le graphène est insoluble dans des solvants organiques et aqueux. En raison de fortes interactions  $\pi$ - $\pi$ , il a tendance à s'agglomérer. Il est difficile de le manipuler et d'exploiter pleinement ses propriétés. La fonctionnalisation du graphène se révèle être l'outil indispensable pour le solubiliser et par la suite développer des applications autour de ce matériau. La fonctionnalisation du graphène peut être classée en deux grandes catégories : la fonctionnalisation covalente et la fonctionnalisation non covalente.

La fonctionnalisation covalente repose sur la réactivité chimique du carbone  $sp^2$  du graphène et entraîne une réhybridation de ces carbones en carbone  $sp^3$ . L'inconvénient majeur de cette approche est l'introduction d'une très grande quantité de défauts électroniques sur les parois du graphène détériorant ainsi ses propriétés de transport de charge, jusqu'à les rendre parfois quasi-inexistantes. En revanche, les méthodes de fonctionnalisation non-covalente n'apportent pas de modification de la structure chimique du graphène. C'est-à-dire l'hybridation des carbone  $sp^2$  du graphène reste intacte après la fonctionnalisation. L'avantage de cette fonctionnalisation repose sur la préservation des propriétés électroniques. Ceci s'avère être extrêmement intéressant puisque le transport de charge au sein du graphène ne serait que très peu impacté à la suite de la modification chimique non-covalente. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'assemblage de complexes organométalliques avec le graphène par des interactions non-covalentes. Cette approche vise à développer des dispositifs électroniques

avancés, en particulier des capteurs de gaz, capitalisant sur les propriétés singulières de ces matériaux.

Dans ce chapitre, nous aborderons la synthèse du graphène par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD), ensuite sa fonctionnalisation par des molécules organométalliques telles que les métalloporphyrines (MPor) et les métallophthalocyanines (MPhc) notamment Fe-/Co-Porphyrine et Fe-phthalocyanine de manière non covalente. Les nouveaux nanohybrides ont été caractérisés par plusieurs techniques telles que la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET), la microscopie à force atomique (AFM) et la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS).

Ensuite, nous avons élaboré des transistors à effet de champ à grille électrolytique, à base de graphène (GFETs) à l'aide de l'utilisation des techniques de lithographie optique et de gravure par plasma O<sub>2</sub>. Cette étude a été réalisée en collaboration avec le laboratoire INL de l'Université Ninho de Braga sous la direction du Pr. Pedro Alpuim. La fonctionnalisation du canal par des MPor et des MPhc a été également étudiée afin de sonder les interactions graphène-molécules. Cette interaction a été étudiée principalement par les mesures des propriétés de transport de charge de GFETs.

Enfin, nous avons complété ce travail expérimental par une étude théorique par des calculs de type DFT afin de confirmer les interactions entre les molécules assemblées et le graphène et prédire le mécanisme de transfert de charge entre les deux entités. Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire MSME de l'Université Gustave Eiffel sous la direction du Pr. Céline Léonard.

## II.2. Synthèse de graphène par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (PLCVD)

La synthèse du graphène a été effectuée en collaboration avec le laboratoire INL (International Iberian Nanotechnology Laboratory) de Braga (Portugal) sous la direction du Pr. Pedro ALPUIM et Dr. Jérôme BORME. Le graphène a été synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (en anglais Low Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD)). Il est communément rapporté dans la littérature que la synthèse du graphène par voie physique et particulièrement par dépôt chimique en phase vapeur (en anglais Chemical Vapor Deposition (CVD)) (265) est la méthode la plus appropriée pour la synthèse du graphène de très bonne qualité cristalline et à grande échelle (89). La synthèse a été effectuée sur des feuilles de cuivre (Cu) de haute pureté (99,99%) et de dimensions  $10 \times 10$  cm avec une épaisseur de  $25 \mu\text{m}$  (Figure 23a). Le Cu est l'un des catalyseurs le plus étudié pour la synthèse du graphène par CVD (91). Les feuilles de Cu sont, dans un premier temps, traitées à l'acide pour en retirer l'oxyde natif, puis oxydées à l'air sur une plaque chauffante à  $300^\circ\text{C}$ . Ce pré-traitement vise à couvrir le cuivre d'une couche uniforme d'oxyde, de façon à réduire le nombre d'évènements de nucléation et de permettre ainsi la croissance des grains de graphène. Pendant la croissance CVD, les feuilles sont isolées dans une boîte en graphite afin d'éviter toute source de contamination, en particulier le silicium provenant des parois du réacteur CVD (Figure 25a).

Le substrat est inséré dans un réacteur de dimension  $12,5 \text{ cm} \times 50 \text{ cm}$ . Ce dernier est équipé d'un four tubulaire en quartz possédant trois zones de chauffage qui peuvent atteindre des températures allant jusqu'à  $1100^\circ\text{C}$ . Dans un premier temps, le substrat est placé au centre du réacteur (Figure 25b). Il y subit un recuit sous hydrogène ( $\text{H}_2$ ) avec un débit de  $300 \text{ sccm}$  (en anglais standard cubic centimeters per minute) et sous une pression de  $0,5 \text{ Torr}$  pendant  $20 \text{ min}$  à  $1020^\circ\text{C}$ . Le contrôle de la température pendant la synthèse est assuré par des thermocouples 'externes' placés entre la paroi interne du four et la paroi externe du réacteur en quartz, ces trois zones de régulation assurant une grande homogénéité de la température dans la zone centrale du four où la synthèse du graphène se produit. Ensuite, un mélange de méthane et d'hydrogène ( $\text{H}_2/\text{CH}_4$   $6 : 1$ ,  $0,5 \text{ Torr}$ ) a été introduit dans le réacteur pendant  $30 \text{ min}$  à la même température ( $1020^\circ\text{C}$ ). Le mécanisme de formation du graphène peut être décrit par :

- Le méthane s'adsorbe sur la surface du catalyseur (cuivre) et il va se dissocier à sa surface.
- Après la décomposition du méthane, les atomes de carbone adsorbés à la surface se réorganisent en graphène selon un processus surfacique. En effet à cause de sa faible

solubilité dans le cuivre (0,01 % at. à 1000 °C), les atomes de carbone restent au niveau de la surface et ils ne diffusent pas à l'intérieur de volume. Cette propriété intrinsèque du cuivre donne lieu à la formation d'une seule couche de graphène (Figure 25c), car une fois la surface recouverte de la première couche, elle perd son pouvoir catalytique et limite la vitesse de formation d'autres couches (266).

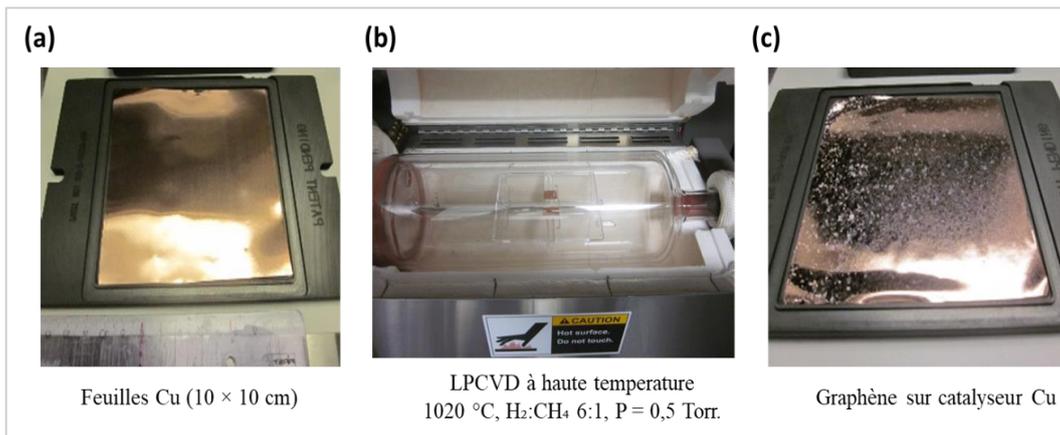


Figure 25 : Synthèse du graphène sur des feuilles de cuivre par LPCVD : (a) préparation de la feuille de cuivre, (b) réacteur LPCVD, et (c) la synthèse du graphène sur les feuilles de cuivre.

Après la synthèse du graphène sur des feuilles de Cu par LPCVD, ce dernier est transféré sur un autre substrat. En effet, de nombreuses applications requièrent de transférer le graphène sur d'autres types de substrats. On peut citer par exemple la réalisation de dispositifs électroniques qui nécessitent le dépôt du graphène sur un substrat isolant ou encore la fabrication d'électrodes flexibles transparentes qui nécessite le transfert du graphène sur des films de polymères. Dans notre cas, le graphène a été transféré sur des substrats de SiO<sub>2</sub>/Si. Le transfert du graphène synthétisé sur des feuilles de cuivre est effectué selon une méthode bien décrite dans la littérature (267) reposant sur la dissolution de la feuille du cuivre. Le protocole de transfert est présenté ci-dessous, Figure 26 .

- Etape 1 : Gravure d'un côté de la feuille de cuivre par plasma O<sub>2</sub> (Figure 26 (a)).
- Etape 2 : un film de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est déposé par enduction centrifuge (en anglais spin coater) afin de conférer à la couche graphène la consistance mécanique nécessaire pour réaliser le transfert. La composition du PMMA a été optimisée préalablement et est composé d'un mélange 1:1 de PMMA de poids moléculaire entre 15k et 550k (268). A l'aide d'une seringue, on dépose 10 mL de PMMA sur le substrat : Cu-graphène, pour obtenir une couche de PMMA d'épaisseur contrôlée. Le séchage du film de PMMA, est effectué verticalement pendant une nuit à

20°C (Figure 26 (b)), l'orientation verticale permet une meilleure évacuation du solvant et promouvant une plus grande planéité du PMMA.

- Etape 3 : La dissolution de la feuille de cuivre dans une solution de chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ) de concentration 0,48 mol/L à 20°C pendant 60 min. Après la dissolution complète de la feuille de cuivre, le graphène recouvert de PMMA flotte à la surface de la solution (Figure 26 (c)).
- Etape 4 : Le film du graphène recouvert de PMMA est rincé trois fois dans deux bains successivement d'eau distillée pendant 5 min, puis d'HCl (2%) pendant 30 min. Ensuite, le film est « pêché » en utilisant le nouveau substrat de silicium de 200 mm, de diamètre, avec une couche d'oxyde d'épaisseur 100 nm (Figure 26 (d)). La surface du substrat a été préalablement nettoyée, puis fonctionnalisée par l'hexaméthylsilazane en phase vapeur pendant 5 min à 6 Torr et 150°C. Cette fonctionnalisation a pour rôle d'augmenter l'hydrophobicité de la surface de  $\text{SiO}_2$  et permet ainsi une meilleure évacuation de l'eau pendant le transfert.
- Etape 5 : Après séchage, le PMMA est enlevé par dissolution dans un bain d'acétone pendant une nuit suivit de 2h de séchage sous vide à 20°C.

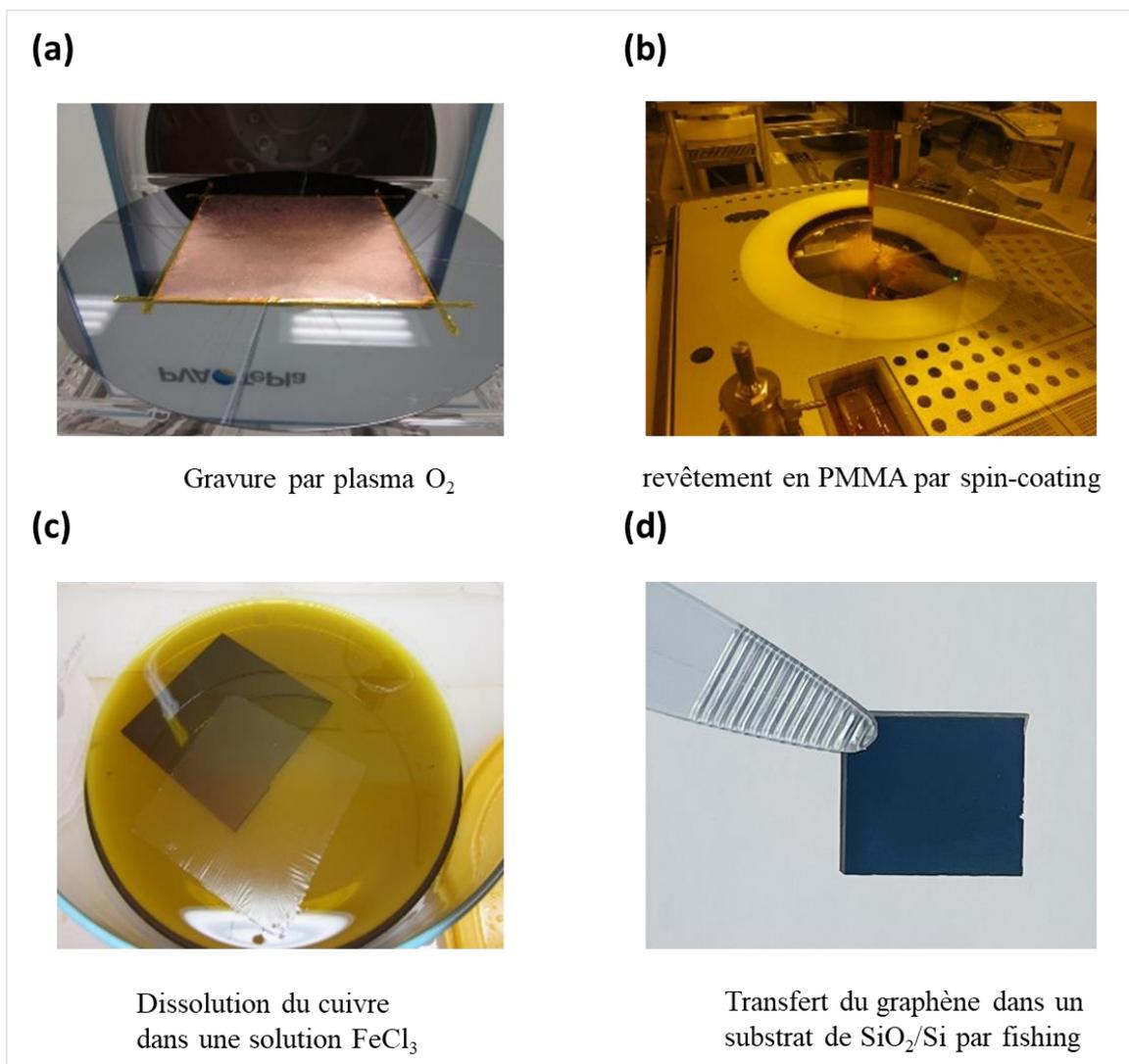


Figure 26: Etapes de transfert du graphène sur un substrat de  $SiO_2/Si$ .

### II.3. Fonctionnalisation du graphène par des métalloporphyrines et métallophthalocyanines

La fonctionnalisation non covalente est assez attrayante en raison de sa capacité à conserver les propriétés intrinsèques des matériaux carbonés pour la fabrication de nouveaux matériaux nano-hybrides. Ces nouveaux systèmes permettront non seulement d'avoir de nouvelles propriétés chimiques, électriques et optiques mais également d'offrir la possibilité de développer de nouveaux dispositifs performants. Dans ce contexte, une famille de complexes de types métalloporphyrines (MPor) et métallophthalocyanines (MPhc) a été étudiée. Ces molécules présentent une stabilité chimique élevée, et des propriétés physiques et structurales uniques (137). La synthèse de ces composés est simple et versatile. De plus, ces composés présentent l'avantage d'avoir une structure plane avec un grand système  $\pi$ -conjugué et étendu

(Figure 27), ce qui facilite l'interaction  $\pi$ - $\pi$  avec la surface du graphène sans détruire sa structure électronique (138). Un avantage supplémentaire de ces molécules est la possibilité d'insérer directement un centre métallique au sein de la partie aromatique de la molécule à assembler, ce qui leur confère des propriétés physiques remarquables (137). Dans ce travail, nous avons étudié la fonctionnalisation du graphène par tétraphénylporphyrine de fer (5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphyrine iron (III) chloride) (Fe-Por), tétraphénylporphyrin de cobalt (5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphyrine de cobalt(II)) (Co-Por) et phtalocyanine de fer (iron (III) phtalocyanine) (Fe-Phc). Ces molécules fonctionnalisantes ont été achetées chez Sigma Aldrich et utilisées sans une étape de purification supplémentaire.

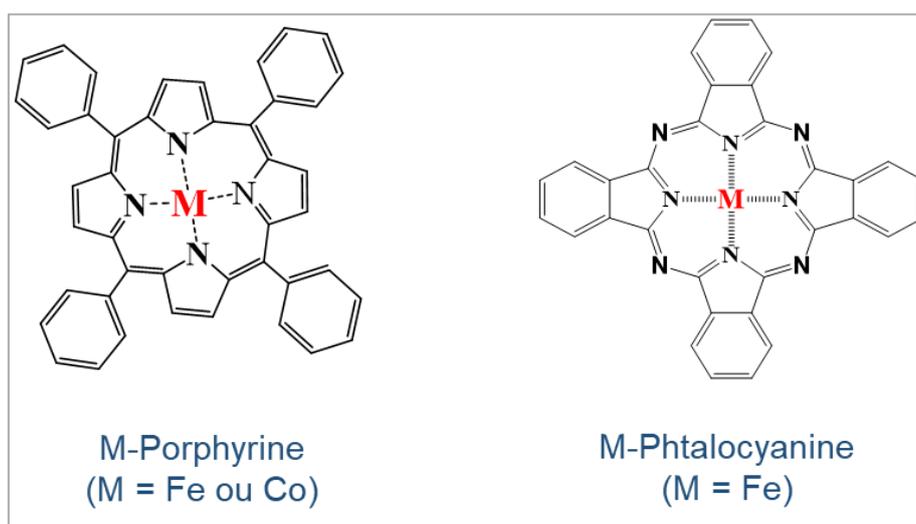


Figure 27 : Structures des métalloporphyrines et métallophtalocyanines

La fonctionnalisation du graphène a été réalisée selon un protocole très simple en utilisant la méthode « drop casting ». La Figure 29 présente le protocole de la fonctionnalisation du graphène par Fe/Co-Por et Fe-Phc. En effet, les échantillons de graphène ont été nettoyés dans un premier temps par acétone et isopropanol, suivis d'un séchage sous azote ( $N_2$ ) afin d'éliminer toutes les impuretés organiques ou résidus provenant du processus de synthèse. Ensuite, 10  $\mu$ L de la solution du complexe a été déposée directement sur la surface du graphène. Différentes concentrations de la solution du complexe ont été analysées :  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  et  $5 \times 10^{-3}$  mol/L. Après une étape d'optimisation suivie par spectroscopie Raman, une concentration optimale a été choisie pour chaque molécule fonctionnalisante (Fe/Co-Por et Fe-Phc). Par exemple, la Figure 28 présente les résultats Raman du graphène et du graphène fonctionnalisé à différentes concentrations de Fe-Por. Les résultats pour le spectre du graphène révèlent la présence de deux bandes caractéristiques : la bande G à  $1586\text{ cm}^{-1}$  et la bande 2D à  $2679\text{ cm}^{-1}$ . Après la fonctionnalisation du graphène à des concentrations de  $10^{-4}$  et  $10^{-3}$  mol/L, on observe,

en plus des pics du graphène, une faible intensité des pics caractéristiques de Fe-Por, tandis qu'à  $5 \times 10^{-3}$  mol/L, l'intensité des pics est plus forte. De plus, après la fonctionnalisation, le déplacement de la position des bandes G (de 1586,93 à 1547,87  $\text{cm}^{-1}$ ) et des bandes 2D (de 2679,89 à 2685,89  $\text{cm}^{-1}$ ) est plus significatif à  $5 \times 10^{-3}$  mol/L par rapport aux déplacements observés à des concentrations de  $10^{-4}$  et  $10^{-3}$  mol/L (Tableau 5).

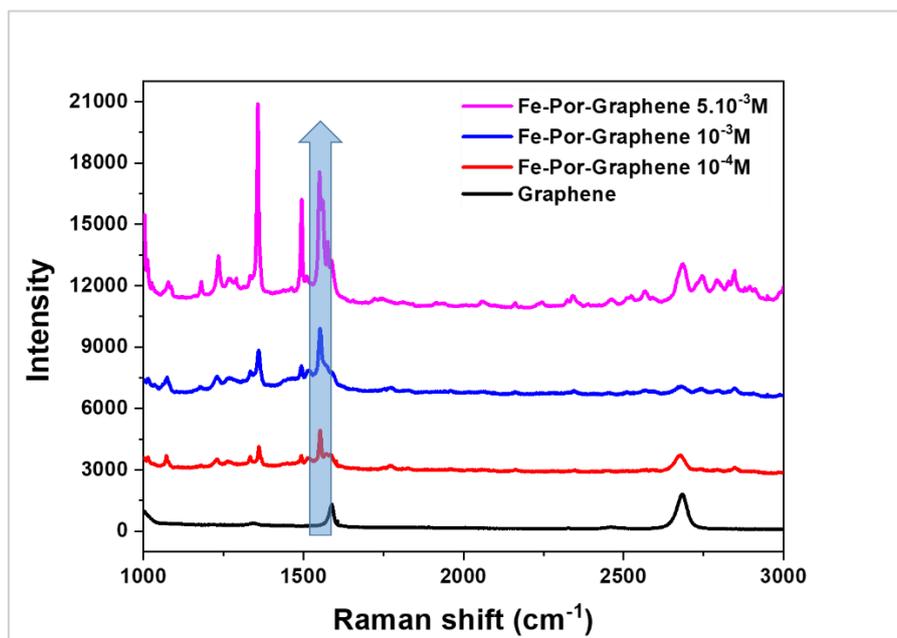


Figure 28 : Fonctionnalisation du graphène par Fe-Por à différentes concentrations :  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  et  $5 \times 10^{-3}$  mol/L.

Tableau 5 : Décalage Raman des bandes G et 2D du graphène avant et après fonctionnalisation par Fe-Por à différentes concentrations.

	Graphène	Fe-Por-graphène ( $10^{-4}$ M)	Fe-Por-graphène ( $10^{-3}$ M)	Fe-Por-graphène ( $5.10^{-3}$ M)
Bande G ( $\text{cm}^{-1}$ )	1586,93	1555,28	1552,08	1547,87
Bande 2D ( $\text{cm}^{-1}$ )	2679,89	2680,48	2682,69	2685,89

Après les étapes d'optimisation de la concentration des solutions de molécules, trois concentrations ont été choisies : une solution de Fe-Por de concentration  $5 \times 10^{-3}$  mol/L, une solution de Co-Por de concentration  $10^{-4}$  mol/L et une solution de Fe-Phc de concentration  $5 \times 10^{-4}$  mol/L. Les différentes solutions ont été préparées dans le dichlorométhane (DCM). Après le dépôt des solutions sur la surface du graphène de 10  $\mu\text{l}$ , les substrats ont été séchés pendant 1h à 60°C. Par la suite, les échantillons ont été rincés abondamment à l'acétone de manière à éliminer l'excès de molécules non adsorbées sur la surface du graphène pour ne garder que ceux

intervenant directement dans l'interaction non-covalente avec ce dernier. Enfin, les substrats ont été séchés pendant 5 min à 60°C.

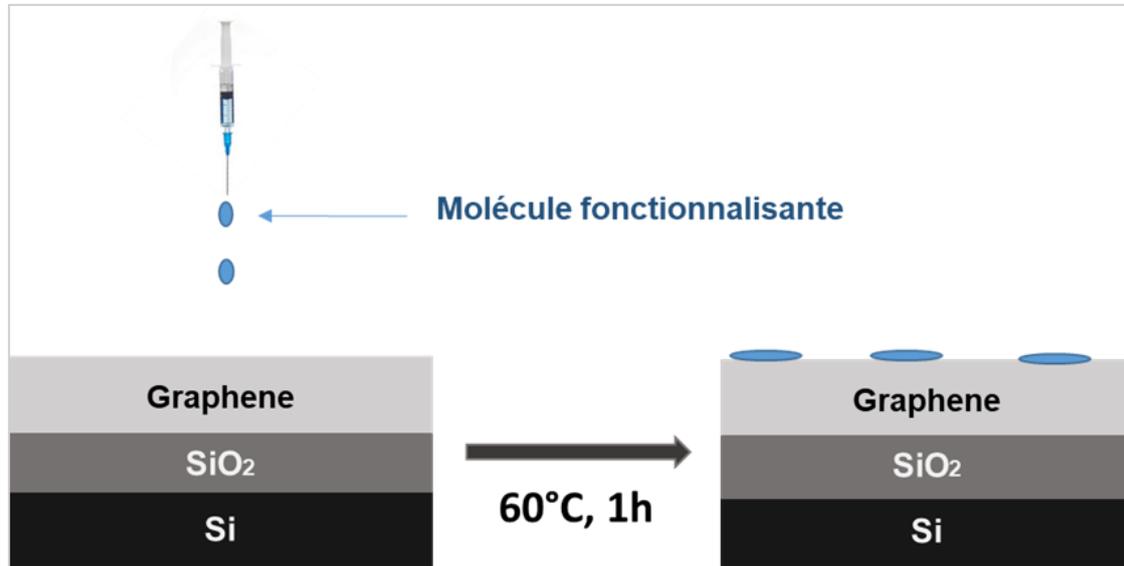


Figure 29 : Fonctionnalisation du graphène par Por-Fe/Co-Por et Fe-Phc

## II.4. Caractérisation structurale du graphène avant et après fonctionnalisation

Une fois les assemblages supramoléculaires réalisés, la composition et la structure des nouveaux nano-hybrides résultants de la combinaison entre les Por/Phc et le graphène ont été caractérisés par diverses méthodes microscopiques (microscope à force atomique (AFM), microscope électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) et la microscopie électronique à transmission à balayage (STEM)) et spectroscopiques (spectroscopie Raman, spectroscopie photoélectronique à rayons X (en anglais, X-Ray photoelectron spectrometry (XPS)). Ces caractérisations ont été complétées par des mesures électriques en utilisant des transistors à base de de graphène à grille électrolytique.

### II.4.1. Caractérisation du graphène par Spectroscopie Raman

La formation des nano-hybrides a été caractérisée dans un premier temps par la spectroscopie Raman. Cette technique simple, rapide et non destructive permet de caractériser les matériaux carbonés notamment le graphène. Elle ne nécessite aucune préparation de l'échantillon. Dans le spectre Raman du graphène, il existe trois pics caractéristiques, nommés D, G et 2D. La bande D caractéristique des défauts dans la structure cristalline, elle renseigne notamment sur les dommages physiques et la formation d'atomes de carbone possédant une

hybridation  $sp^3$ . La bande G correspond à la vibration d'élongation des liaisons C-C  $sp^2$  composant le réseau conjugué des matériaux graphitiques notamment le graphène. La bande 2D qui est attribuée au processus de double résonance à deux phonons (269,270). Les pics D, G et 2D fournissent des informations sur la qualité cristalline, le nombre de couches et les défauts dans la structure du graphène. Par exemple :

- ❖ Le rapport  $I_D/I_G$  donne des informations sur la qualité cristalline des couches de graphène :
  - Si le rapport de l'intensité de la bande D par rapport à la bande G ( $I_D/I_G$ ) est faible (proche de 0), le graphène est de très bonne qualité cristalline.
  - Si le rapport de l'intensité de la bande D par rapport à la bande G ( $I_D/I_G$ ) est élevé, les couches de graphène obtenues présentent des défauts (grains, surcouche, froissement ou repli).
- ❖ Le rapport  $I_G/I_{2D}$  quant à lui permet de déterminer le nombre de couches de graphène :
  - Si le rapport de l'intensité de la bande G par rapport à la bande 2D ( $I_G/I_{2D}$ ) est inférieur à 1, le graphène est monocouche, c'est-à-dire qu'il est composé d'un seul feuillet.
  - Si le rapport de l'intensité de la bande G par rapport à la bande 2D ( $I_G/I_{2D}$ ) est supérieur à 1, le graphène est multicouche.

Cette technique permet également de mettre en évidence la présence des interactions entre les complexes et le graphène et de déterminer le type de dopage (« n » ou « p ») selon les déplacements des bandes (D, G et 2D) (271).

Dans notre travail, les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide d'un microscope confocal Raman haute résolution (Labram HR800 ; HORIBA Jobin Yvon France) à travers un objectif de microscope 100x (NA=1).

#### II.4.1.1. Graphène avant fonctionnalisation

La Figure 30 (a-b) présente une cartographie Raman (1000-3000  $cm^{-1}$ ) du graphène synthétisé par LPCVD. Sur les spectres Raman, nous notons l'apparition d'une bande D faible à  $\sim 1342\text{ cm}^{-1}$ , une bande G intense à  $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ , et une large bande 2D à env.  $\sim 2686\text{ cm}^{-1}$ . Le rapport  $I_D/I_G$  de  $0,6 \pm 0,2$  suggère que le graphène synthétisé par LPCVD présente une très bonne qualité cristalline. L'analyse de différentes zones au centre et au bord de plusieurs échantillons montre que le film contient du graphène monocouche (en anglais, graphene monolayer (GML)) et du graphène multicouche (en anglais, graphene multilayers (GMLs)) (Figure 30 (a-b)).

#### II.4.1.2. Graphène après fonctionnalisation par MPor (Fe-/Co-Por) et MPhc (Fe-Phc)

L'interaction entre les molécules fonctionnalisantes et le graphène a été étudiée en utilisant la spectroscopie Raman. La Figure 30 (c-e) montre la cartographie Raman du graphène après fonctionnalisation par Fe-/Co-Porphyrine et Fe-phtalocyanine. Il faut noter ici que la caractérisation Raman a été faite dans la même zone avant et après fonctionnalisation. En comparant le graphène avant et après fonctionnalisation, nous observons l'apparition des nouveaux pics entre 1050 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  (en plus des bandes D, G et 2D) après fonctionnalisation, ce qui suggère la présence des molécules fonctionnalisantes sur la surface du graphène.

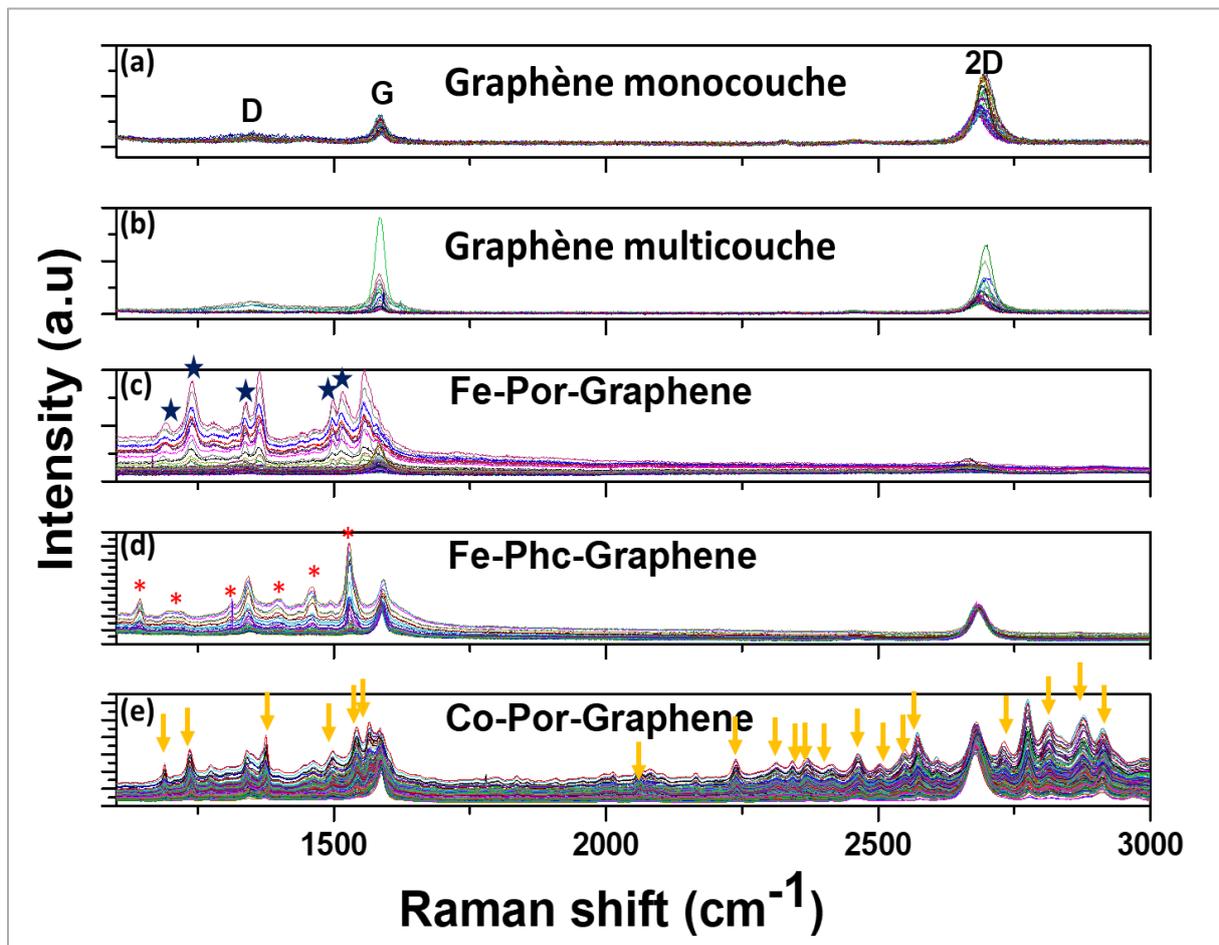


Figure 30 : Spectres Raman des couches de graphène avant et après fonctionnalisation. (a) graphène monocouche, (b) graphène multicouches, (c) Fe-Por-graphène, (d) Fe-Phc-graphène et (e) Co-Por-graphène ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ).

Pour confirmer que ces pics sont caractéristiques aux molécules fonctionnalisantes, la surface des substrats de silicium ( $\text{Si}/\text{SiO}_2$ ) a été fonctionnalisée par les mêmes molécules suivant le même protocole décrit précédemment puis analysée par spectroscopie Raman. Les spectres des Fe-/Co-Por- $\text{SiO}_2/\text{Si}$  et Fe-Phc- $\text{SiO}_2/\text{Si}$  montrent la présence de plusieurs pics entre 1000 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 31) identiques à ceux observés précédemment sur les spectres du

graphène fonctionnalisé (Figure 30 (c-e)). Ces résultats confirment que ces pics sont caractéristiques aux molécules Fe-/Co-Por et Fe-Phc.

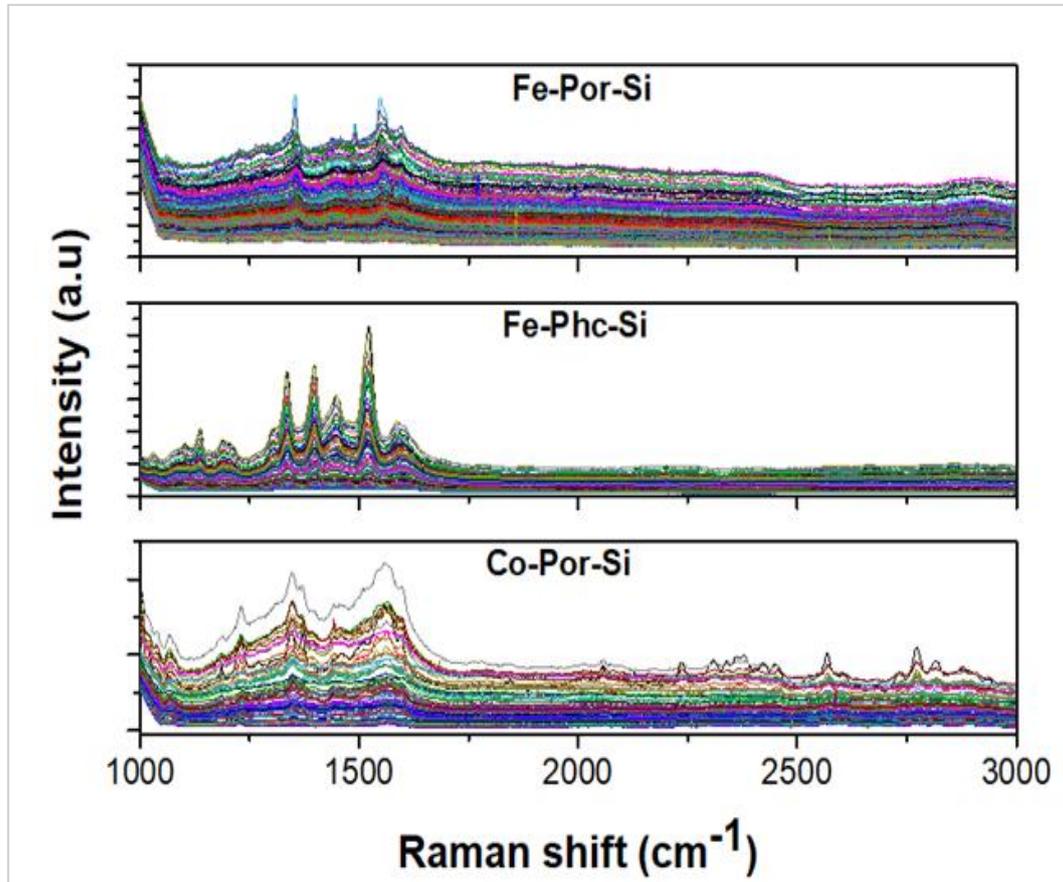


Figure 31 : Spectres Raman des matériaux Fe-Por-SiO<sub>2</sub>/Si, Fe-Phc-SiO<sub>2</sub>/Si et Co-Por-SiO<sub>2</sub>/Si ( $\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$ ).

Par ailleurs, le rapport  $I_{D/G}$  reste presque stable après la fonctionnalisation. En effet, le rapport  $I_{D/G}$  du Fe-Por-graphène, du Co-Por-graphène, du Fe-Phc-graphène et du graphène est de  $\sim 0,75$ ,  $\sim 0,72$ ,  $\sim 0,70$  et  $\sim 0,76$ . Ces résultats confirment bien que la fonctionnalisation ne détruit pas le système  $\pi$ -conjugué du graphène et suggèrent la fonctionnalisation non-covalente de ce dernier (272). De plus, les spectres Raman montrent la présence d'un seul pic lorentzien de la bande 2D (env.  $2700\text{cm}^{-1}$ ) avant et après fonctionnalisation, caractéristique d'une bande non perturbée (Figure 30), ce qui révèle que les propriétés structurelles restent intactes après la fonctionnalisation du graphène (273,274).

Le rapport  $I_{2D/G}$  diminue après fonctionnalisation. La valeur  $I_{2D/G}$  est de l'ordre de  $\sim 0,623$ ,  $\sim 0,892$ ,  $\sim 0,765$  et  $\sim 1,694$ , pour le système Fe-Por-graphène, Co-Por-graphène, Fe-Phc-Graphène et graphène, respectivement. Ces résultats suggèrent le dopage du graphène par ces molécules aromatiques (270,275). En effet, ces molécules fonctionnalisantes possèdent un

grand système aromatique, qui leur permet de s'adsorber sur la surface du graphène à travers des interactions  $\pi-\pi$  (276).

Des études antérieures ont montré que le dopage du graphène par des molécules aromatiques induit un déplacement des bandes G et 2D (277). Lors d'un dopage de type « n » ou « p », la position de la bande 2D (Pos (2D)) passe de sa position initiale vers une position de plus hautes fréquences. Alors que, la position de la bande G (Pos(G)) se déplace vers des positions de haute fréquence dans le cas d'un dopage de type « p » et de basse fréquence dans le cas d'un dopage de type « n » (271,278).

La Figure 32 présente les statistiques de Pos (2D) par rapport à Pos (G) pour le graphène, et le graphène fonctionnalisé par : Fe-Por, Co-Por et Fe-Phc. Dans cette étude, plusieurs spectres Raman (cinq cartographies, chacune contient 120 spectres) ont été analysés pour chaque échantillon avant et après fonctionnalisation. L'analyse des spectres montre que les Pos (2D) et les Pos (G) sont décalés après fonctionnalisation par Fe-Porphyrine, Co-Porphyrine et Fe-phthalocyanine. En effet, Pos (G) est décalé vers les hautes fréquences pour Fe-Phc-graphène, indiquant ainsi que Fe-Phc induit un dopage de type « p » (diminution de la densité électronique induisant une diminution de l'énergie de Fermi) du graphène. Alors que, la Pos (G) est déplacée vers les basses fréquences après fonctionnalisation par Fe-Por et Co-Por, ce qui suggère que ces molécules entraînent un dopage de type « n » (augmentation de la densité électronique) dans le graphène. La Pos (2D) s'est déplacée dans les hautes fréquences après fonctionnalisation du graphène par Fe-Por, Co-Por et Fe-Phc. Ce déplacement des bandes est expliqué par la variation du niveau de Fermi suite à un transfert de charge entre le graphène et les molécules aromatiques (271,278,279).

Wu et *al.* ont étudié la variation de la Pos (G) du graphène pour déterminer le type de dopage du graphène après fonctionnalisation (277). Ils ont attribué le déplacement de la Pos (G) au type de dopage « n ou p » du graphène. Ce déplacement est cohérent avec la variation du niveau de fermi du graphène (augmentation ou diminution de l'énergie de Fermi) dû à un transfert d'électron entre le graphène et la molécule fonctionnalisante. Ces observations sont en bon accord avec nos résultats. Par conséquent, Fe-Por et Co-Por induisent un dopage de type « n » suggérant un transfert de charge de ces molécules vers le graphène, et Fe-Phc provoque un dopage de type « p », responsable d'un transfert de charge du graphène vers Fe-Phc.

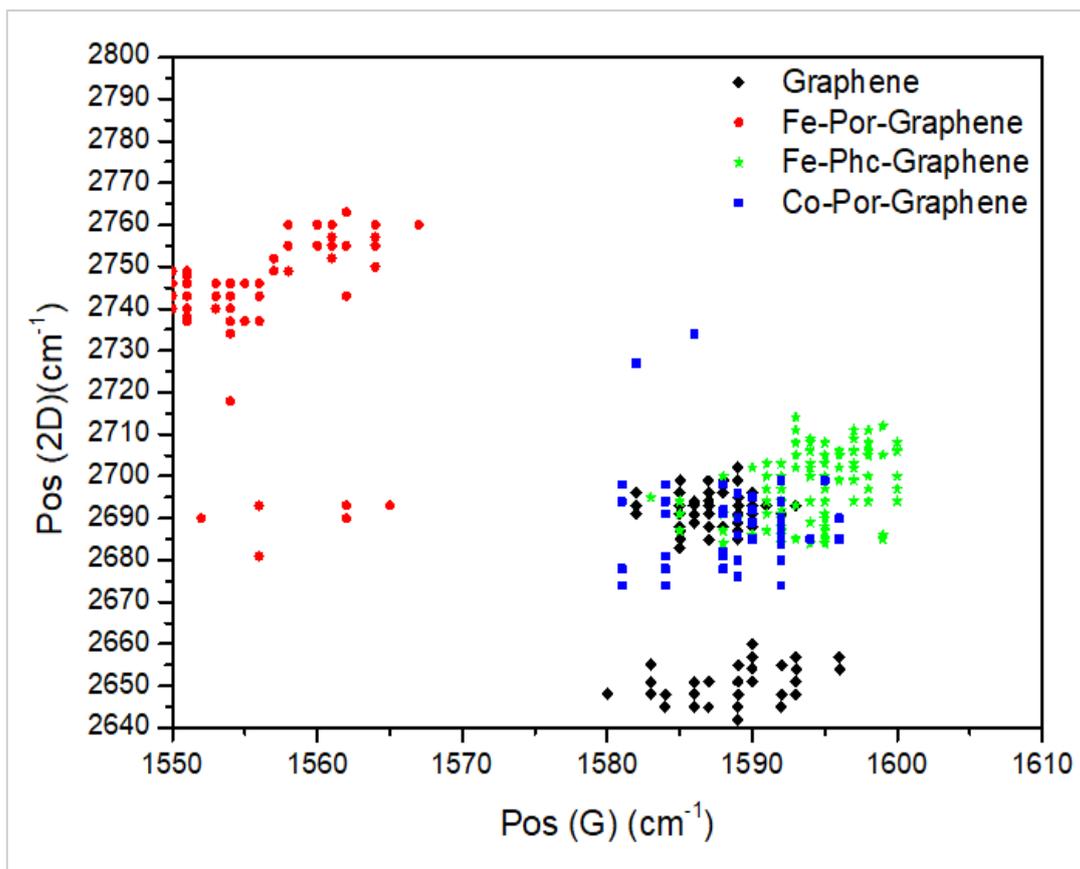


Figure 32 : Variation de la Position de la bande 2D (Pos (2D)) en fonction de la position de la bande G (Pos (G)) du graphène avant et après fonctionnalisation par Fe-Por, Co-Por et Fe-Phc

#### II.4.2. Caractérisation du graphène par microscopie à force atomique (AFM)

Cette étude a été complétée par une étude de la morphologie de surface réalisée par AFM avant et après fonctionnalisation. La Figure 33 montre l'image AFM de la surface du graphène avant fonctionnalisation. Les analyses AFM montrent la présence du graphène sur la surface de Si/SiO<sub>2</sub> avec quelques contaminations (résidu de PMMA et plis (wrinkles)) dû au processus de transfert (Figure 33 (a)). Le profil effectué tout au long de l'image AFM indique que l'épaisseur mesurée est de l'ordre de  $1,5 \pm 1$  nm, ce qui correspond à quelques couches. Tenant en compte que l'épaisseur d'une monocouche de graphène est de l'ordre de 0,35 nm. Ces résultats suggèrent la présence du graphène multi-couches. Il faut aussi noté que le processus de transfert induit une augmentation de l'épaisseur dus à la présence des plis et des contaminations (280). Ce qu'est cohérent avec les résultats obtenus par spectroscopie Raman.

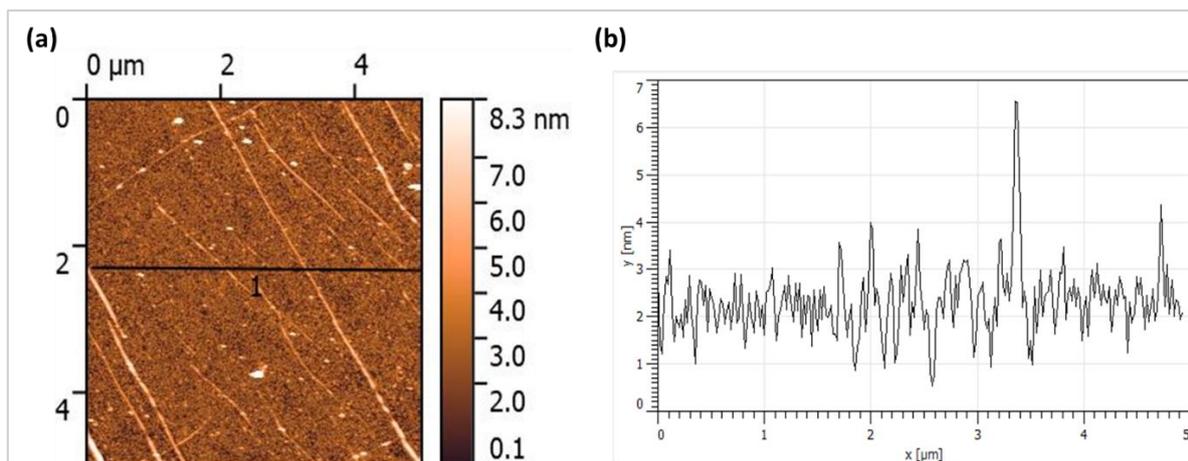


Figure 33 : (a) Images AFM du graphène. (b) Profil en épaisseur correspondant.

La Figure 34 présente l'image AFM du graphène fonctionnalisé par Fe-Por (Figure 34 (a)), le profil d'épaisseur correspondant (Figure 34 (b)) et la taille des agrégats de Fe-Por formés à la surface du graphène après fonctionnalisation (Figure 34 (c)). L'épaisseur du film de graphène après fonctionnalisation par Fe-Por est de l'ordre de  $2 \pm 1$  nm, ce qui suggère la présence d'une monocouche de Fe-Por déposée sur la surface du graphène. En effet, des études antérieures menées par Wang et *al.* ont montré que l'épaisseur d'une couche mono-moléculaire de porphyrine est d'environ 0,5 nm (281). Par conséquent, l'augmentation de 0,5 de l'épaisseur du graphène après fonctionnalisation par Fe-Por peut être attribuée à la présence d'une monocouche de Fe-Por. Ceci est en accord également avec les observations de Wenwen et *al.* (282), qui ont obtenu une épaisseur moyenne d'une feuille de GO fonctionnalisé par une monocouche de porphyrine d'environ 1,2 nm. On observe également la présence d'agrégats de forme sphérique et de différentes tailles (majoritairement entre 3 et 5 nm) (voir l'histogramme de la dispersion de la taille des agrégats (Figure 34 (c))). Tous ces résultats suggèrent que la molécule de Fe-Por est physi-adsorbé sur la surface du graphène. Des résultats similaires ont été obtenus pour les échantillons de graphène fonctionnalisé par Co-Por et Fe-Phc (voir annexe).

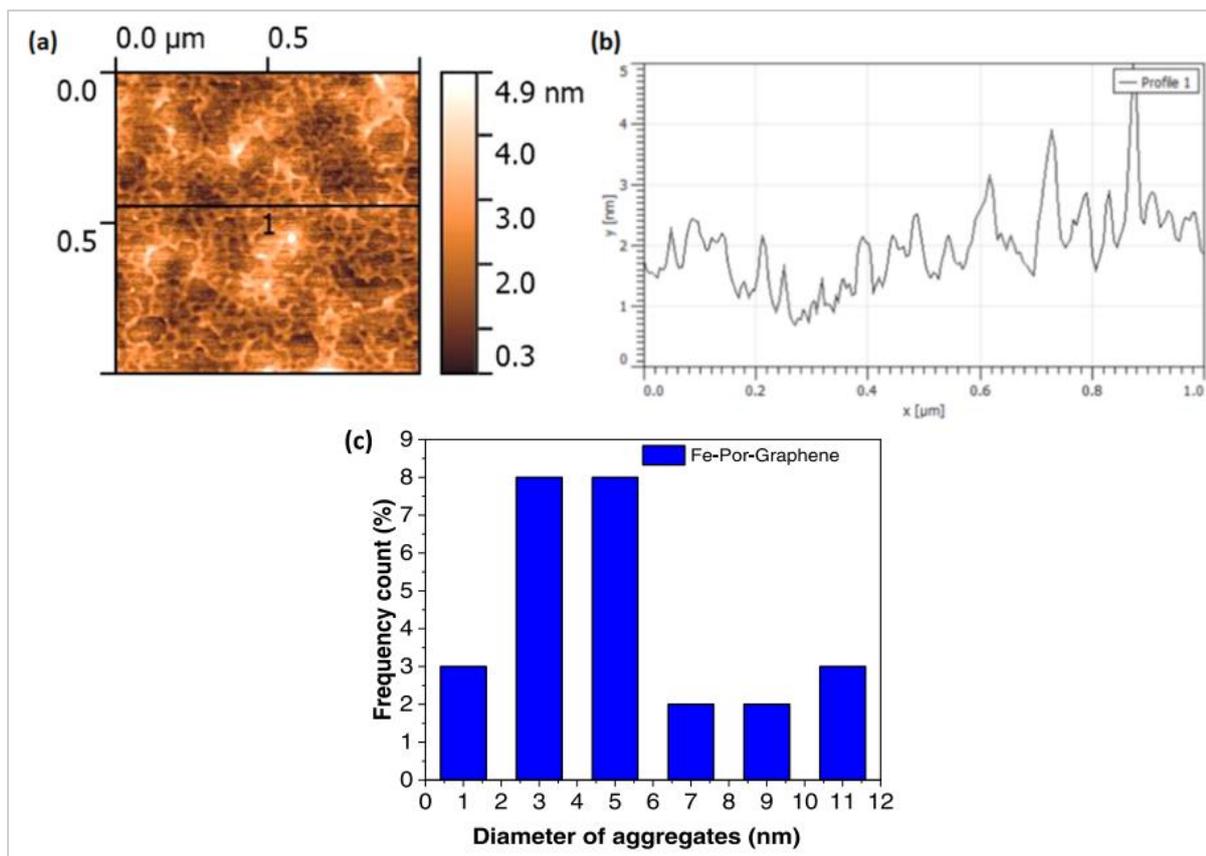


Figure 34 : (a) Image AFM de Fe-Por- graphène, (b) Profil en épaisseur correspondant, (c) la distribution de la taille des agrégats de Fe-Por formés sur la surface du graphène..

### II.4.3. Caractérisation du graphène par microscopie électronique à balayage (MEB)-spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

La morphologie des nano-hybrides (Fe-/Co-Por-graphène et Fe-Phc-graphène) a été analysée par la suite par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée avec la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS). La Figure 35 présente les images MEB du graphène et du graphène fonctionnalisé. Il est visible que le graphène couvre toute la surface avec la présence d'une structure en couche avec quelques plis (wrinkles) (Figure 35 (a)). En effet, quelques nanofeuilles de graphène se plient lors de leur transfert sur les substrats SiO<sub>2</sub>, mais elles sont étroitement liées les unes aux autres pour former une couche continue de graphène recouvrant toute la surface.

Après la fonctionnalisation du graphène par Fe-Por (Figure 35 (c)), Co-Por (Figure 35 (e)) et Fe-Phc (Figure 35 (g)), nous observons la présence de quelques agrégats de différentes tailles réparties sur quelques zones de la surface du graphène rendant ainsi la surface plus rugueuse et dense. Ces agrégats sont composés de particules avec des bords enroulés. Mais la présence de ces agrégats ne modifie pas l'état initial de la surface du graphène. Par conséquent,

la fonctionnalisation du graphène par ces molécules n'induit pas d'importantes modifications de la morphologie surfacique du graphène fonctionnalisé.

Afin de déterminer la composition chimique de ces agrégats, nous avons effectué des analyses chimiques par EDS. Ces analyses indiquent la présence d'éléments chimiques tels que le cobalt (Co) sur l'échantillon Co-Por-graphène (Figure 35 (f)), et le fer (Fe) et l'azote (N) sur les échantillons Fe-Por-graphène et Fe-Phc-graphène suggérant que les molécules porphyrines et phtalocyanine sont bien déposées sur la surface du graphène.

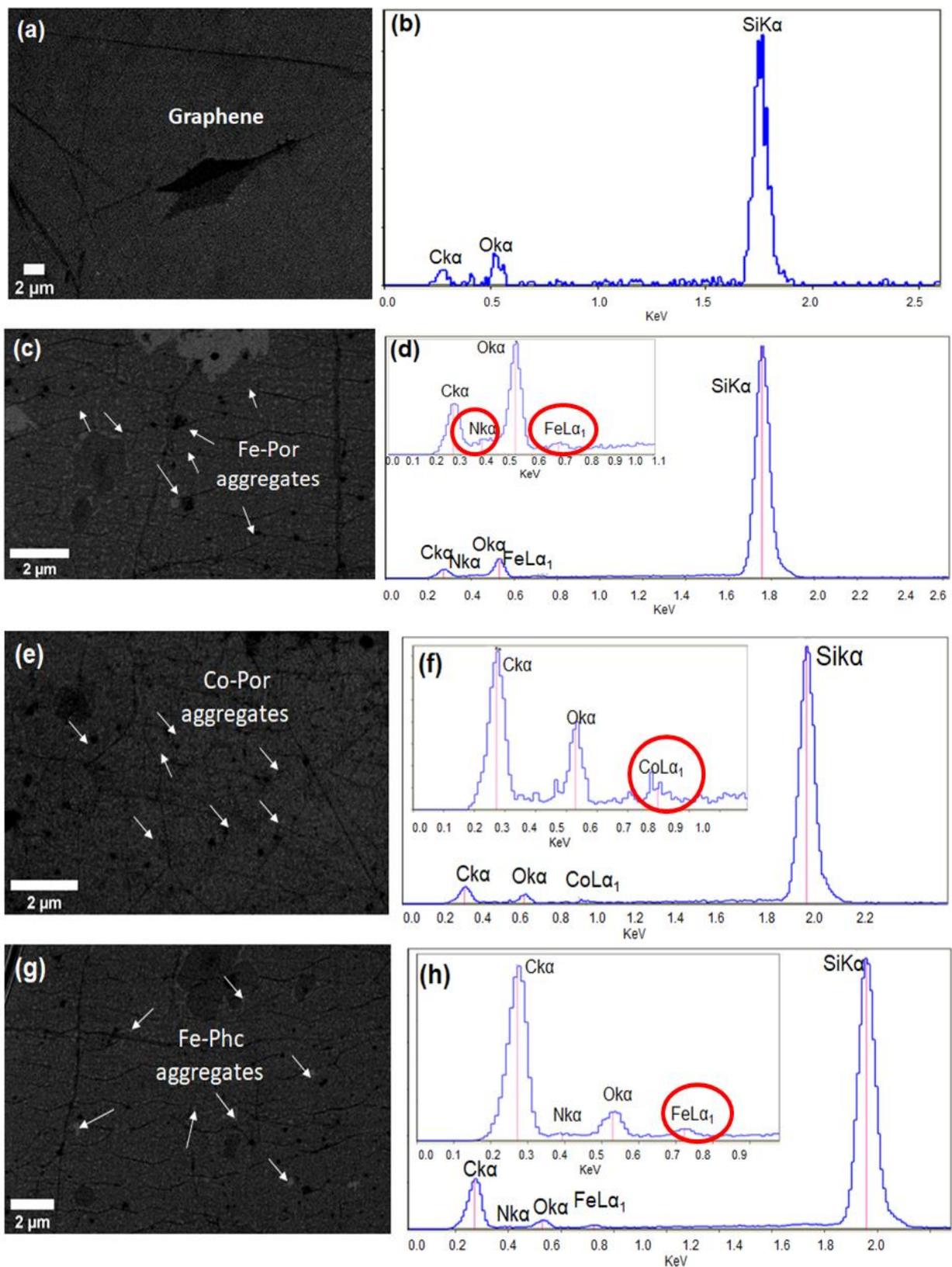


Figure 35 :Images MEB de graphène (a) et de graphène fonctionnalisé par Fe-Phc (c), Co-Por (e) et Fe-Por (g). Spectres EDS du graphène (b), Fe-Por-graphène (d), Co-Por-graphène (f) et Fe-Phc-graphène (h).

#### **II.4.4. Caractérisation du graphène par microscopie électronique à transmission (MET), microscope électronique à transmission à balayage- imagerie à champ noir annulaire à angle élevé- spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (STEM) -HAADF-EDS)**

Nous avons effectué des analyses de microscopie électronique à transmission (MET) de graphène avant et après fonctionnalisation par Fe-Por afin d'avoir plus d'information sur la morphologie et la microstructure des nanohybrides formés (Figure 36). Les couches de graphène ont été transférées sur des grilles de cuivre de 3 mm de diamètre avec différents maillages. Ces couches de graphène ont été fonctionnalisées par Fe-Por en utilisant le même protocole décrit précédemment. La Figure 36 (a) montre une image MET du graphène avant fonctionnalisation. Elle montre la présence d'une large feuille du graphène monocouche. La transformée de Fourier effectuée sur la même zone montre l'élément de symétrie hexagonal confirmant la présence du graphène monocouche de structure cristalline (Figure 36 (a)). Afin d'analyser l'effet de Fe-Por, nous avons fonctionnalisé la grille par cette dernière. La Figure 36 (b) montre l'image MET de Fe-Por déposé sur la grille, où on observe la présence d'agrégats de Fe-Por de différentes tailles (encadrés en jaune) répartis aléatoirement sur la grille. La taille des agrégats varie de 10 à 100 nm.

Après fonctionnalisation du graphène par Fe-Por, nous observons, dans certaines zones, la présence de quelques agrégats de différentes tailles (désignés par des flèches blanches sur la Figure 36 (c et d)). Ces agrégats se sont formés sur quelques zones de la feuille de graphène sous forme d'îlot de molécule Fe-Por. Cette tendance de ses molécules à s'agréger est due à leur système  $\pi$ -conjugué étendu, ce qui favorise des fortes interactions  $\pi$ - $\pi$ .

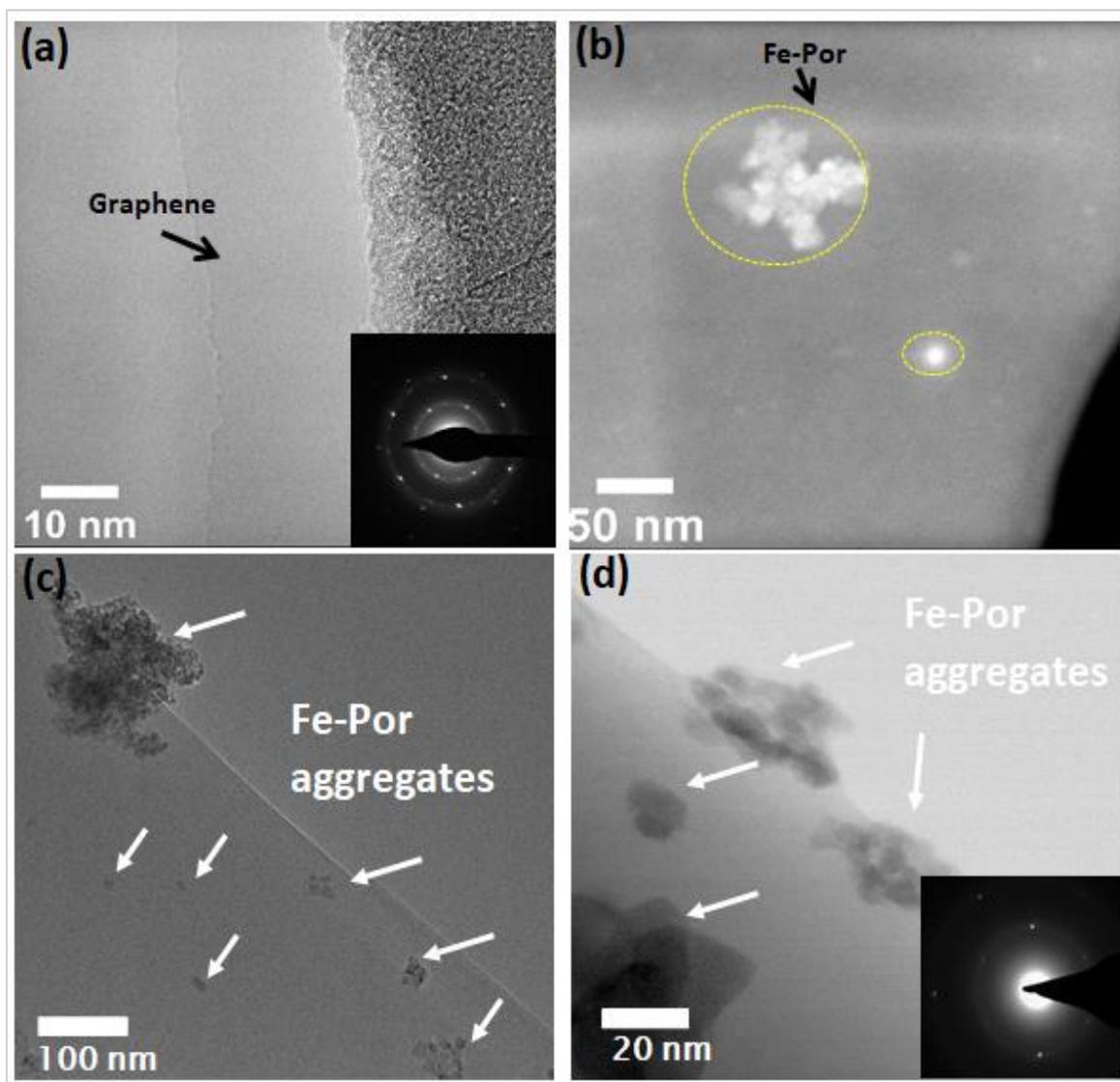


Figure 36 : Images MET du graphène avant et après la fonctionnalisation par Fe-Por. (a) graphène. (b) Fe-Por. (c, d) Fe-Por-graphène.

Pour compléter cette étude morphologique, nous avons effectué des analyses chimiques par microscope électronique à balayage en transmission (en anglais scanning transmission electron microscopy (STEM)) couplée avec spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) afin d'identifier les éléments chimiques présents sur la surface. La Figure 37 présente les analyses STEM-EDS effectuées à la surface du graphène fonctionnalisé par Fe-Por. Nous avons identifié la présence de quatre éléments sur la surface : le carbone (C), l'oxygène (O), le fer (Fe) et l'azote (N), ce qui montre la présence de Fe-Por sur la surface du graphène. Des résultats similaires ont été obtenus pour Co-Por et Fe-Phc et ils sont présentés dans la partie annexe.

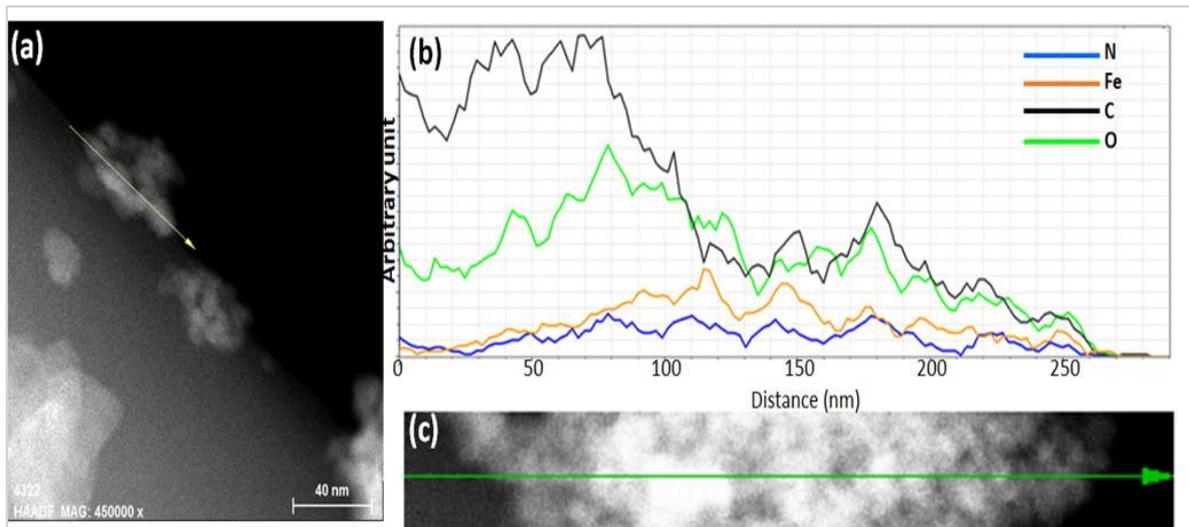


Figure 37: Analyses linéaires STEM-EDS sur graphène fonctionnalisé avec Fe-Por. (a) Micrographie STEM-HAADF sur la zone choisie où un balayage linéaire dans la direction indiquée par la flèche verte a été effectué. (b) Spectre de balayage de ligne STEM-EDS correspondant

#### II.4.5. Caractérisation du graphène par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)

La caractérisation par XPS a été utilisée pour corroborer les résultats des analyses STEM-HAADF-EDS, et déterminer la composition chimique ainsi que l'état des éléments chimiques. Les analyses XPS ont été effectuées sur le graphène avant et après fonctionnalisation par Fe-Por, Co-Por et Fe-Phc. La simulation et la quantification des pics expérimentaux ont été réalisées à l'aide du logiciel « Casa XPS ». Notons que la quantification a été faite en prenant en compte une soustraction de fond de Shirley non linéaire. Les résultats XPS du graphène avant fonctionnalisation montrent la présence de quatre pics correspondant aux éléments Si 2s, Si 2p, C1s et O1s, issu du substrat ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) et du graphène (Figure 38 (a)). Alors qu'après fonctionnalisation par des molécules Fe-Phc (nous détaillons dans cette partie le cas du Fe-Phc, les autres résultats sont présentés en annexe), nous observons l'apparition de deux pics supplémentaires caractéristiques des atomes de Fe et d'N, suggérant la présence de molécules Fe-Phc sur la surface du graphène (Figure 38 (b)). Les pourcentages atomiques de Fe et d'N détectés sont 0,3 et 1,3 %, respectivement.

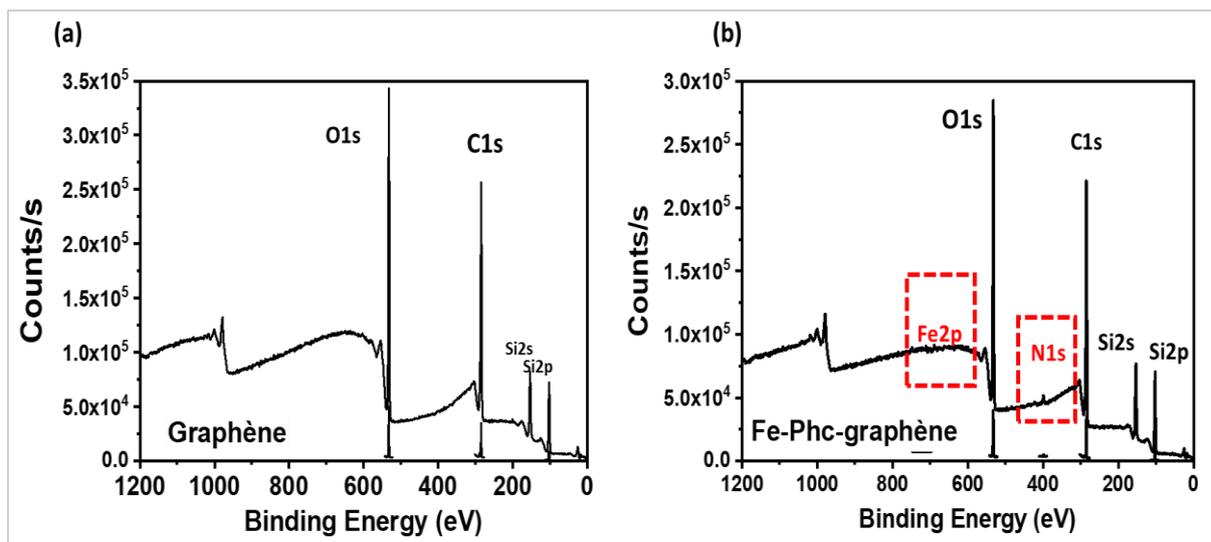


Figure 38 :Spectres XPS du graphène et Fe-Phc-graphène

La déconvolution des pics de C, N et Fe a été effectuée en se basant sur les banques de données relatives aux énergies de liaison des éléments en fonction de leur environnement chimique. La Figure 39 présente la déconvolution des pics de carbone (C1s), de fer (Fe2p) et d'azote (N1s) du Fe-Phc-graphène. La déconvolution a été faite avec une forme Gaussienne-Lorentzienne. La déconvolution des spectres de carbone (C1s) du graphène montre trois états chimiques qui correspondent à C=C/C-C/C-H avec une liaison d'énergie de 284,8 eV, C-O-C/C-OH à 286,8 eV et HO-C=O à 288,5 eV (Figure 39 (b)). Alors que, la déconvolution des spectres de carbone (C1s) du Fe-Phc-graphène montre également la présence de trois états chimiques qui correspondent à C=C/C-C/C-H à 284,8 eV, C-N ou C-O à 285,4 eV et C=N à 288,5 eV (Figure 39 (b)). La déconvolution du pic N1s montre la présence de trois pics (Figure 39 (c)): un pic à 398,5 eV correspond à la liaison de nitrure (N=C), un deuxième pic à 399 eV attribué au groupement C-N et un troisième pic à 401,4 eV attribué au  $^+NR_4$ . La déconvolution du pic Fe2p a mis en évidence deux pics à 723 et 709 eV correspondant aux  $Fe2p_{1/2}$  et  $Fe2p_{3/2}$ , respectivement (Figure 39 (d)). De plus, il y a un léger déplacement de 0,2 eV du pic C1s du graphène après fonctionnalisation (Figure 39 (a-b)). Les résultats des différentes déconvolutions des spectres N1s et Fe2p prouvent la fonctionnalisation du graphène avec Fe-Phc. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Magerusan et *al.* (283) sur la fonctionnalisation du graphène par des porphyrines de fer.

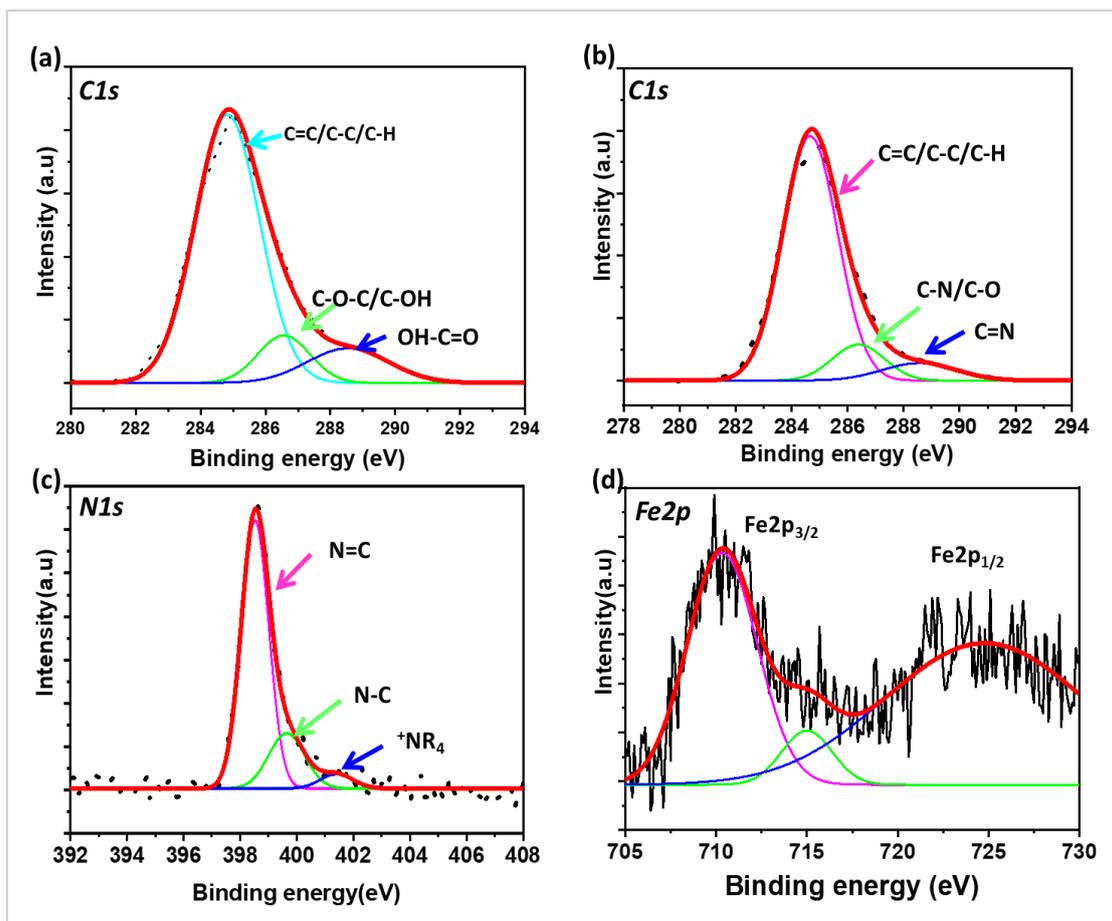


Figure 39 : Spectres XPS des C1 du graphène (a) et du Fe-Phc-graphène (b). (c) Spectres XPS des N1 de Fe-Phc-graphène. (d) Spectres XPS de Fe2p de Fe-Phc-graphène.

Les résultats obtenus par les différentes techniques spectroscopiques (spectroscopie Raman, XPS et EDS) et microscopiques (MEB, TEM/STEM et AFM) confirment la fonctionnalisation non covalente (par des interactions  $\pi$ - $\pi$ ) du graphène par Fe-Por, Co-Por et Fe-Phc. Les techniques microscopiques ont montré une distribution homogène du graphène sur la totalité de la surface de SiO<sub>2</sub>/Si. Elles ont montré aussi, après fonctionnalisation, la présence d'agrégats de ses molécules fonctionnalisantes à la surface du graphène. Les analyses XPS et EDS ont confirmé la présence des atomes d'azote (N), de fer (Fe) et cobalt (Co) suggérant la présence des molécules Fe/Co-Por et Fe-Phc sur la surface du graphène. La spectroscopie Raman a confirmé la bonne qualité cristalline du graphène et la fonctionnalisation de ce dernier par les molécules fonctionnalisantes. Les molécules Fe/Co-Por ont un effet de dopage de type « n » alors que la molécule Fe-Phc induit un dopage de type « p ». Dans la suite de ce chapitre, une étude des mesures électriques effectuées sur des transistors à effet de champs à base de graphène à grille électrolytique (en anglais electrolyte-gated Graphene Field Effect Transistor) Fonctionnalisés a été réalisées, pour confirmer le dopage moléculaire. Ce dernier est manifesté par un transfert de charge entre le graphène et les molécules fonctionnalisantes.

## II.5. Fabrication et caractérisation des transistors à effet de champ à grille électrolytique (EG-GFET) à base du graphène : effet de dopage

Les transistors à effet de champ à grille électrolytique ((en anglais electrolyte-gated graphene field effect transistor) (EG-GFET)) ont été fabriqués dans le cadre d'une collaboration avec le Professeur Pedro ALPUIM (Responsable du groupe 2D, INL Braga Portugal).

### II.5.1. Fabrication des transistors à effet de champ à grille électrolytique (EG-GFET)

Afin d'analyser l'effet de la fonctionnalisation sur les propriétés électriques du graphène, nous avons effectué des mesures des caractéristiques électriques des transistors à effet de champs à grille électrolytique à base du graphène fonctionnalisé (EG-GFET). Ces dispositifs ont été fabriqués en utilisant les techniques de lithographie optique à écriture laser directe (en anglais direct-write laser) puis gravé par plasma d'oxygène (284). La géométrie des transistors EG-GFET est composée d'une double grille : une grille (G) métallique (substrats) et une grille électrolytique (supérieur), deux électrodes (source (S) et drain (D)), un canal de conduction constitué du graphène reliant la source et le drain, ainsi d'un substrat composé d'une galette de silicium dopé « n ». Les trois électrodes : grille électrolytique, source et de drain sont situées dans le même plan et fabriquées ensemble (Figure 40). L'ajout d'une goutte d'électrolyte (eau ultra pure 18 MΩ.cm) directement sur le canal complète le dispositif. Dans cette étude nous nous sommes servi que de la grille électrolytique.

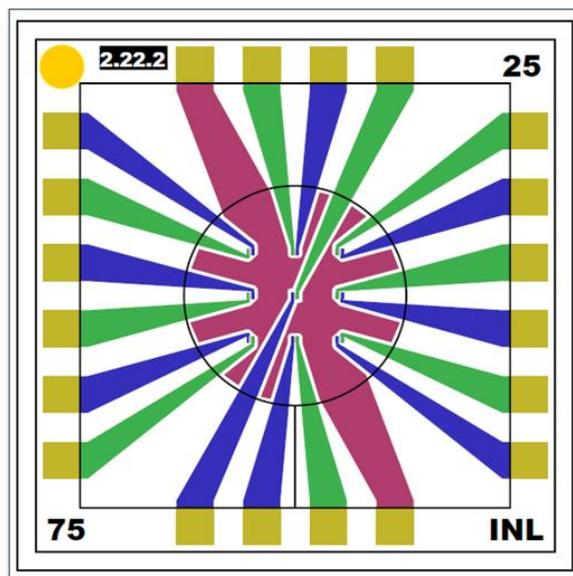


Figure 40 : Image des transistors EG-GFET

Pour fabriquer ces transistors, nous avons utilisé la méthode de transfert assisté par une couche sacrificielle métallique. Les différentes étapes de la fabrication des EG-GFETs sont décrites ci-dessous, Figure 41 :

Etape 1 : Dans un premier temps, nous avons fabriqué la grille par les techniques de lithographie et de gravure sur un substrat de silicium (Si) (dopé n) de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, couvert d'une couche d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) de 100 nm d'épaisseur. Un dépôt par plasma par pulvérisation cathodique continue (en anglais DC sputtering), utilisant un plasma d'Argon, sous pression de  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar et une puissance de pulvérisation 100 W, permet de déposer une couche d'accroche de Cr (3 nm) et une couche d'au (30 nm). Un film d'aluminium AlSiCu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 20 nm) est ajouté par pulvérisation cathodique en régime alternatif (2250 W, Ar 200 sccm).

Etape 2 : Une lithographie des contacts est effectuée, suivie d'une gravure ionique (en anglais ion milling) (puissance 280 W, accélération positive 1000 V, accélération négative - 1700 V, incidence  $40^\circ$  depuis la normale). Le retrait du photoresiste se fait par plasma d'oxygène et la couche d'oxyde d'aluminium peut être retirée par gravure humide.

Etape 3 : Une lithographie est effectuée pour déposer (par lift-off) une couche sacrificielle composée d'aluminium (100 nm), de nitrure de titane et de tungstène (5 nm au-dessous de l'aluminium et 15 nm au-dessus) sur le substrat sauf dans le canal des électrons. Cette couche sacrificielle sera utilisée comme support pour la gravure du graphène, permettant une gravure plus propre par le retrait de la couche sacrificielle et de toutes les contaminations (en particulier les résidus de PMMA) qui pourraient provenir du transfert de graphène.

Etape 4 : En parallèle, le graphène est synthétisé par LPCVD et transféré par voie humide. Le transfert du graphène est réalisé par la technique dite de « fishing ».

Etape 5 : Une lithographie est effectuée de façon à protéger le canal de graphène, suivie d'une gravure par plasma d'oxygène dans un équipement de gravure ionique réactive à plasma couplé inductivement (RIE-ICP) (sous pression de 256 mTorr, puissance de plasma 1200 W et puissance du bombardement ionique 40 W avec une température de l'échantillon de  $50^\circ\text{C}$ ).

Etape 6 : La couche sacrificielle a été supprimée par une étape de gravure liquide, en utilisant le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % pendant 3 min et 30 s pour retirer le nitrure de titane et de tungstène, et un bain de gravure d'aluminium basé sur l'acide phosphorique à  $40^\circ\text{C}$  pendant 7 min pour retirer l'aluminium.

Etape 7 : Une lithographie est effectuée pour déposer par lift-off une couche d'arrêt composée de nickel de 100 nm. Cette dernière est déposée par pulvérisation cathodique dans des conditions similaires à celles de l'or à l'étape (1). Ce dépôt de nickel est assez doux pour ne pas compromettre la qualité cristalline du graphène.

Etape 8 : La passivation de l'oxy-nitride de silicium d'une épaisseur totale de 250 nm est ensuite développée par PECVD à 300 °C sur le substrat. Et, par lithographie et gravure ionique réactive, nous avons ouvert la passivation au-dessus du canal de graphène et de l'électrode de grille.

Etape 9 : Après élimination de la couche d'arrêt par gravure humide au chlorure ferrique, nous avons obtenu les transistors souhaités, qui sont finalement séparés par découpe par scie circulaire.

Ces dispositifs sont particulièrement adaptés à l'étude de la fonctionnalisation du graphène, du fait que la grille arrière est destinée à fonctionner en mode classique et à contrôler le canal de GFET, et la grille électrolytique à fonctionner en mode EG-FET. En outre, le fait que l'on ait une grande surface du graphène permettra de considérer par la suite que la majorité des modifications de flux seront directement dues à des perturbations intervenant surtout au niveau du canal et de l'interface graphène/molécule et non au niveau de l'interface graphène-métal. Les caractéristiques électriques de ces dispositifs seuls vont d'abord être présentées avant de passer aux éventuels assemblages de molécules sur la surface du canal et aux nouvelles caractéristiques associées.

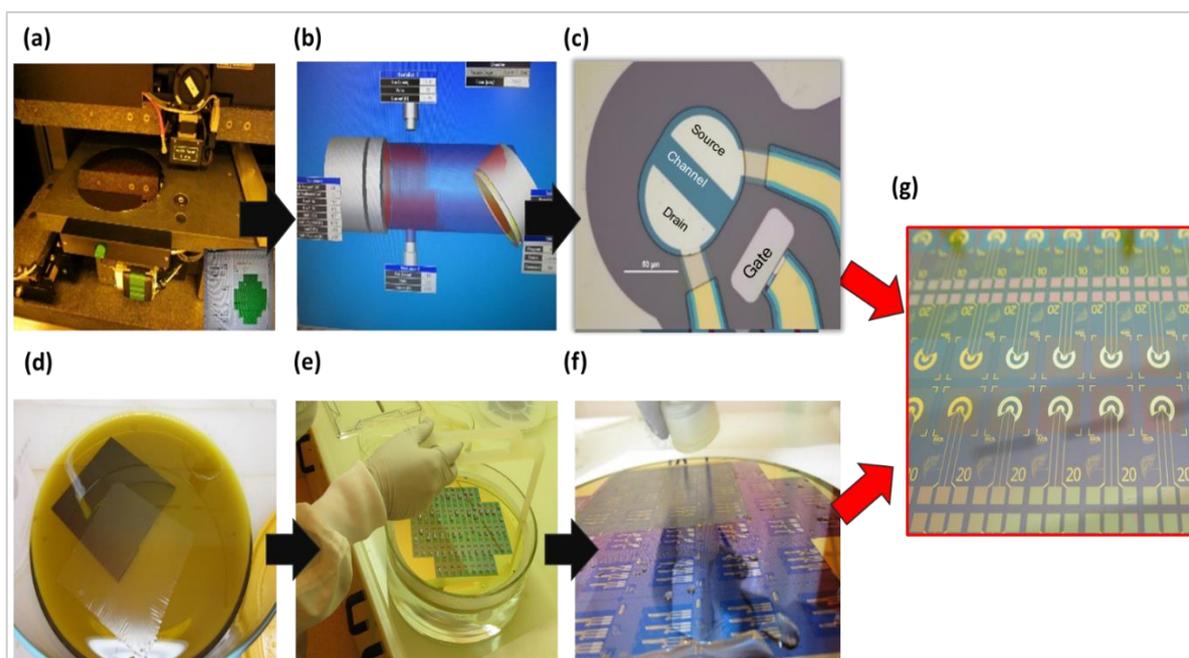


Figure 41 : Etapes de la fabrication du transistor à grille électrolytique EG-GFET : (a) Préparation accès grille, source et drain. (b) Gravure par plasma O<sub>2</sub>. (c) Passivation de la grille, source et drain. (d) Dissolution du substrat de cuivre après synthèse du graphène. (e) Transfert du graphène sur le substrat de SiO<sub>2</sub>/Si comportant des contacts électriques pré-fabriqués permettant de former un transistor. (f) Gravure par plasma O<sub>2</sub>. (g) EG-GFET fabriqué.

## **II.5.2. Fonctionnalisation des transistors à effet de champ à grille électrolytique EG-GFET**

La fonctionnalisation de surface des EG-GFETs a été réalisée selon le même protocole décrit précédemment pour la fonctionnalisation du graphène. Brièvement, une solution de molécules (Fe-Por ou Co-Por ou Fe-Phc dans DCM) a été déposée par « drop casting » directement sur la surface des EG-GFETs suivie de 1h de séchage à 40°C. Les dispositifs ont été rincés abondamment à l'acétone de manière à éliminer tous les complexes qui ne se seraient pas adsorbés sur le graphène pour ne garder que ceux intervenant directement dans l'interaction non-covalente avec ce dernier.

## **II.5.3. Caractérisations structurales des EG-GFETs fonctionnalisés**

### **II.5.3.1. Mesures d'angle de contact**

Nous avons effectué les mesures d'angle de contact pour examiner les propriétés de mouillage du graphène CVD transféré sur le transistor avant sa fonctionnalisation. De plus, nous avons étudié les propriétés d'adhérence de la goutte de solution des molécules fonctionnalisantes à la surface des EG-GFET. La Figure 42 présente l'images de mesure de l'angle de contact, après avoir déposé une goutte à la surface des EG-GFETs. Nous avons observé que lorsqu'une goutte de 10 µL de dichlorométhane est déposée, la goutte se répand immédiatement sur la surface des EG-GFETs non fonctionnalisés avec un angle de contact de l'ordre de  $25,24 \pm 0,42^\circ$ . La faible valeur de l'angle contact permet de confirmer la bonne mouillabilité de la surface et l'uniformité de la fonctionnalisation.

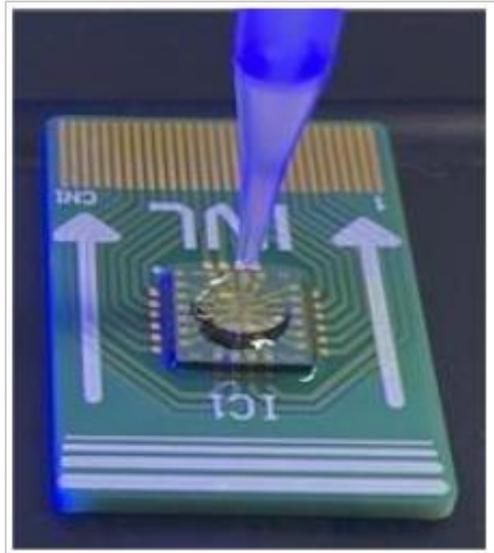


Figure 42 : Image du EG-GFET analysé pour les mesures d'angle de contact

### II.5.3.2. Spectroscopie Raman

Après la fabrication des transistors, nous avons caractérisé leurs surfaces par spectroscopie Raman. La Figure 43 montre la cartographie Raman effectuée sur le graphène situé entre les deux électrodes (la zone présentée par un carré rouge sur la Figure 43 (a)). Les analyses Raman montrent la présence des bandes D, G et 2D caractéristiques du graphène (Figure 43 (b)). La faible intensité de la bande D ( $I_{D/G} = 0,05 \ll 1$ ) confirme la bonne qualité cristalline du graphène. De plus, l'intensité de la bande G supérieure à l'intensité de la bande 2D ( $I_{G/2D} = 3,2 > 1$ ) démontre la présence du graphène multicouche dans cette zone.

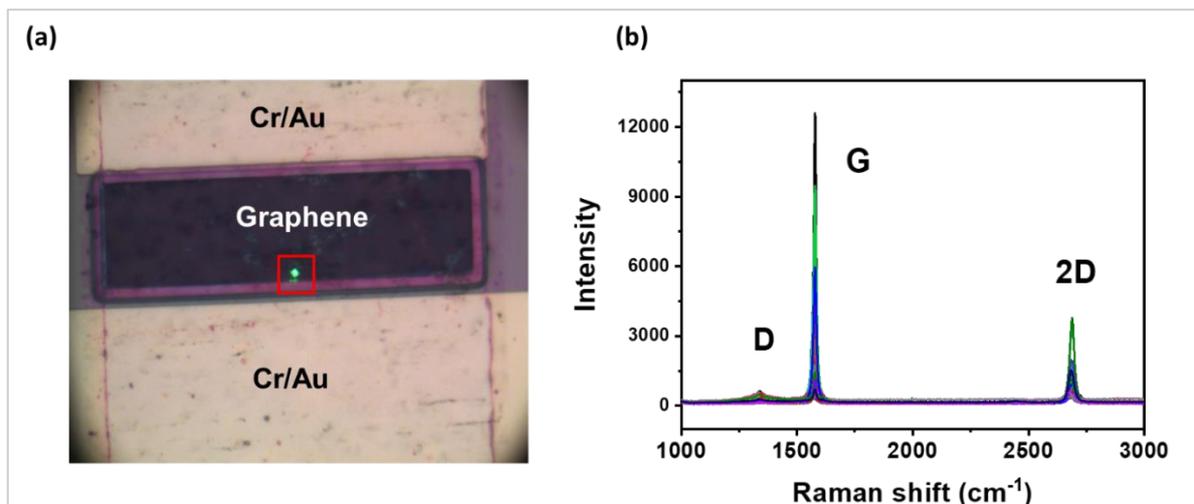


Figure 43 : (a) Image optique du graphène déposé entre les deux électrodes de Cr/Au, le carré rouge montre la zone d'acquisition . (b) Cartographie Raman effectuée à une longueur d'onde de 532 nm

### II.5.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figure 44 présente des images MEB des EG-GFET avant la fonctionnalisation. Ces images ont été obtenues dans différentes zones de l'échantillon. Elles montrent une répartition homogène des différentes électrodes d'or déposées sur la surface du graphène. Nous n'arrivons pas à observer les feuillets de graphène à cause de la présence de la couche de nitrure utilisée pour la protection de ce dernier.

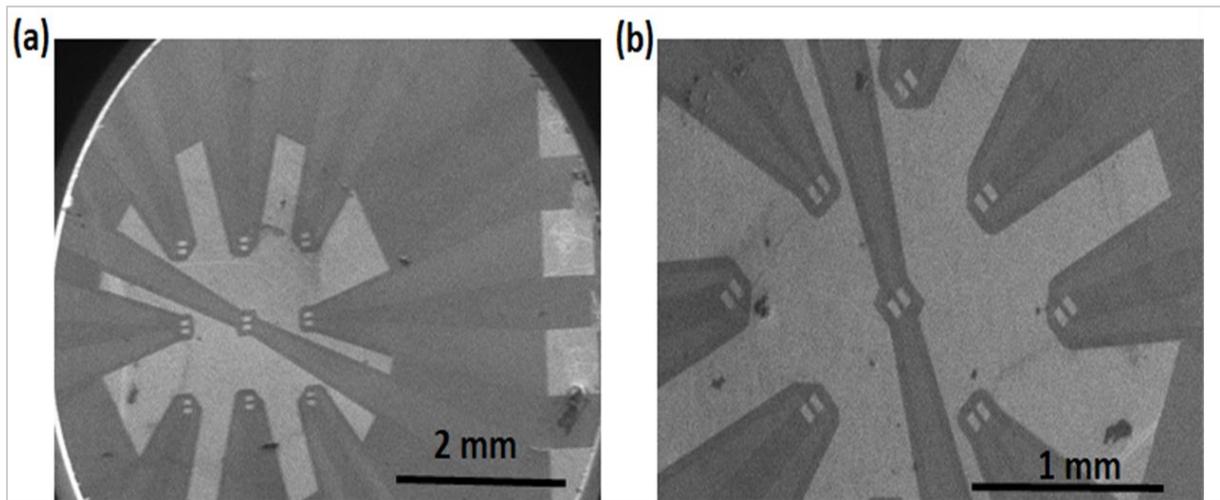


Figure 44: Images MEB du transistor EG-GFET effectuées à différentes zones

### II.5.4. Caractérisation électriques des EG-GFETs avant et après fonctionnalisation

L'ensemble des caractéristiques électriques des systèmes fabriqués ont été mesurée en utilisant un analyseur paramétrique de semi-conducteur Keithley 4200-SCS dans une cavité sous air avec un biais imposé de 1mV et une plage de potentiel de grille de 0 à 1mV. Les mesures ont été effectuées en présence d'une goutte d'eau déminéralisée utilisée comme grille qui est déposée directement sur la surface des GFETs (284). Chacun des résultats présentés dans ce chapitre est parfaitement reproductible (mesures réalisées sur des échantillons de 9 transistors à chaque fois).

La Figure 45 présente la variation du courant source-drain ( $I_{ds}$ ) en fonction du potentiel appliqué sur la grille  $V_{gs}$  des GFETs avant et après fonctionnalisation. La totalité des transistors présente un caractère ambipolaire typique des GFETs décrits dans la littérature (285), c'est-à-dire la courbe est symétrique autour d'un minimum de courant  $I_{ds}$  (point de Dirac). Nous observons également que le point de Dirac est situé à une tension de 0,4 mV au lieu de 0 mV (Figure 45). Ces résultats s'expliquent par le dopage du graphène au cours du processus de fabrication des transistors et par la présence des traces résiduelles de molécules  $H_2O$  et  $O_2$ . En

effet, des études antérieures ont montré que le graphène est initialement dopé de type « p » par les molécules H<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub> induisant ainsi le déplacement du point de Dirac vers les tensions positives (167).

Après fonctionnalisation du graphène par les molécules Fe-Por, Co-Por et Fe-Phc, les caractéristiques électriques des EG-GFETs changent. La modification la plus notable qui apparaisse après la fonctionnalisation par rapport à la caractéristique initiale est celle du déplacement de la position du point de Dirac. En effet, le point de Dirac se déplace vers des potentiels négatifs après fonctionnalisation par Fe/Co-Por (Figure 45 (b-c)) et vers des potentiels positifs dans le cas de la fonctionnalisation par Fe-Phc (Figure 45 (d)). Ce déplacement (décalage en potentiel) est extrêmement important et est directement lié à la nature de l'interaction créée entre le graphène et les molécules. L'origine de cet effet est l'existence d'un transfert de charge entre ces molécules et le graphène. Dans le cas de Fe/Co-Por, il y a un transfert de charge de ses molécules vers le graphène. Ainsi, la concentration initiale de trous au sein du canal diminue suite à ce transfert (dopage de type « n » du système), ce qui explique bien le décalage en potentiel observé (142,286). Des études de la littérature ont montré que le déplacement du point de Dirac est dû à une modulation de l'énergie de Fermi ( $E_f$ ) après fonctionnalisation entraînant un dopage de type « n ou p » du graphène (163). lorsque le point de Dirac se déplace vers les potentiels négatifs, il y a une augmentation de la densité électronique suggérant une augmentation de l'énergie de Fermi et un dopage de type « n » (164). A l'inverse, lorsque le point de Dirac se déplace vers des potentiels positifs, il y a une diminution de la densité électronique du graphène suggérant une diminution de l'énergie de Fermi. Par conséquent, le graphène est dopé « p ». Dans le cas de la molécule Fe-Phc, il y a un déplacement du point de Dirac vers des potentiels positifs suggérant une diminution de l'énergie de Fermi et induit un dopage de type « p ». Ces résultats sont en accord avec les résultats Raman obtenus précédemment.

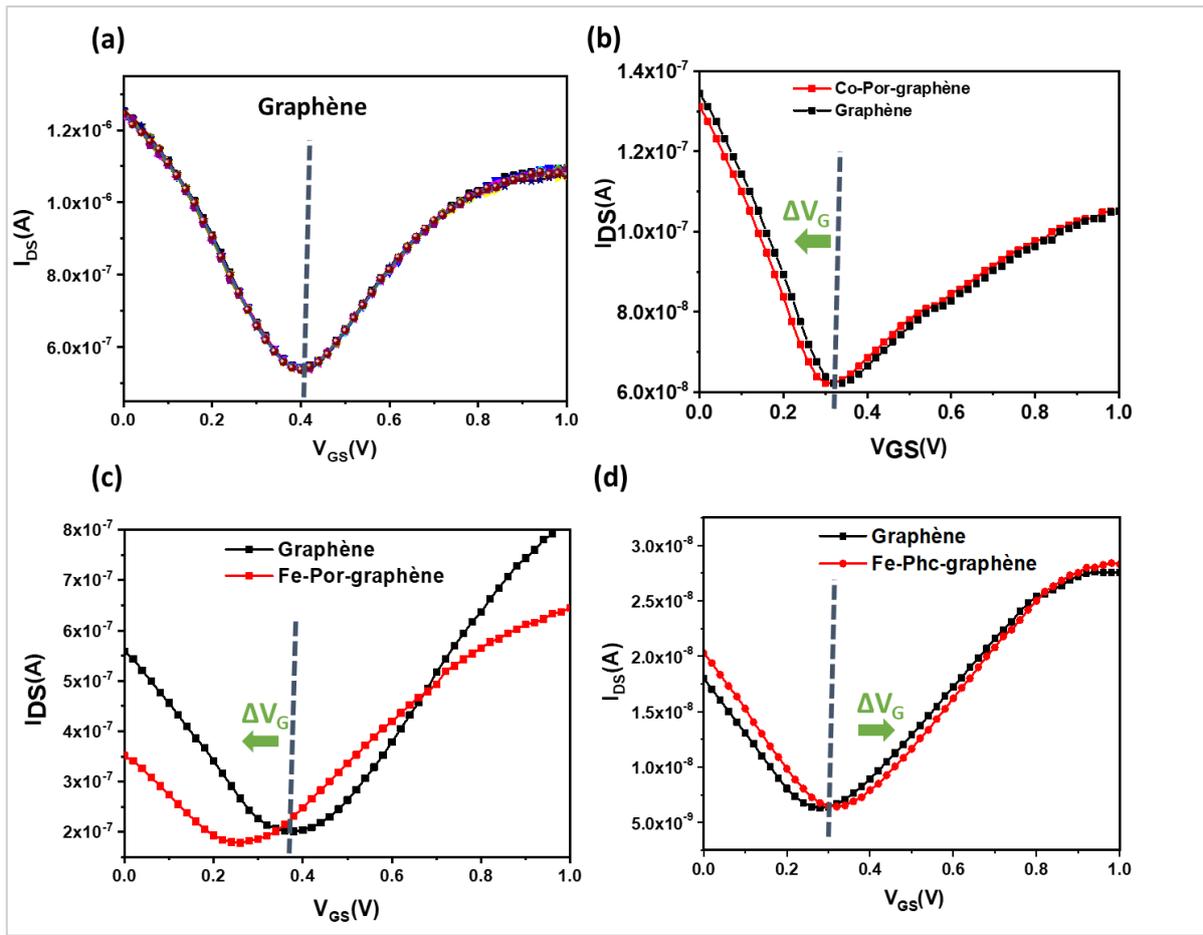


Figure 45: Mesures électriques des GFETs avant et après fonctionnalisation : (a) GFET, (b) Co-Por-graphène, (c) Fe-Por-graphène et (d) Fe-Phc-graphène.

Pour confirmer le dopage du graphène par les molécules fonctionnalisantes (Fe-Por, Co-Por et Fe-Phc), nous avons calculé la mobilité des électrons et des trous du graphène avant et après fonctionnalisation. Le Tableau 6 regroupe les résultats statistiques des calculs de mobilités des électrons et des trous des EG-GFETs. Avant fonctionnalisation, nous obtenons une mobilité de trous de l'ordre de  $115 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , une valeur relativement élevée par rapport à celle obtenue pour les électrons ( $78 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ). Ceci confirme que les EG-GFET sont initialement dopés « p ». Après fonctionnalisation, nous observons une variation des valeurs de la mobilité des électrons et des trous confirmant ainsi un transfert de charge entre le graphène et les molécules fonctionnalisantes.

Tableau 6 : Mobilités des électrons et des trous des GFETs avant et après fonctionnalisation

Echantillons	Mobilités des électrons ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Mobilités des trous ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )
Graphène	78	115

Co-Por-graphène	5	78
Fe-Por-graphène	41	41
Fe-Phc-graphène	2	3

## II.6. Calculs DFT de la variation de l'énergie de Fermi des matériaux nano-hybrides

Dans le cadre d'une collaboration avec laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle (MSME) sous la direction de Pr. Céline LEONARD (287) des calculs théoriques ont été effectués pour montrer et justifier le mécanisme de transfert de charge entre le graphène et Fe-Por, Co-Por et Fe-Phc afin de confirmer les types de dopage « n ou p » de ces molécules déjà déterminés expérimentalement par spectroscopie Raman et mesures électriques. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (en anglais Density Functional Theory) a été utilisée pour modéliser le graphène et sa fonctionnalisation en utilisant le code CRYSTAL17 (288). Dans cette étude, nous avons présenté les résultats de calculs théoriques pour la molécule Co-Por pour les comparer avec nos résultats expérimentaux du graphène fonctionnalisé par cette dernière. La Figure 46 présente la géométrie optimisée de l'adsorption de la molécule Co-Por sur la surface du graphène, ainsi que la variation du niveau de Fermi résultante de la physisorption. Le graphène a été largement étudié, et les travaux théoriques antérieurs indiquent que la fonction PBE (Perdew Burke-Emzerho) est largement utilisée dans les études sur le graphène (289–291).

La longueur de liaison calculée du graphène est égale à 1,429 Å, ce qui correspond au paramètre de maille  $a = 2,475 \text{ \AA}$ . Cette valeur est en accord avec la valeur expérimentale de 1,420 Å (292). A partir d'optimisations géométriques du complexe global (Co-Por-graphène), la molécule Co-Por s'adsorbe sur la surface du graphène de telle sorte que le centre métallique (cobalt (II)) se situe au-dessus d'un site pont au milieu d'une liaison C-C (bridge site) de façon à favoriser les interactions de type  $\pi$ - $\pi$  stacking. (Figure 46 (a, b)). L'énergie de la liaison calculée est  $E_b = -180,67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Touzeau et *al.* a rapporté une valeur de  $-151,04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour l'adsorption d'une porphyrine de fer sur le graphène (293).

La variation des niveaux de Fermi avec l'ajout de la molécule de Co-Por sur la surface du graphène est présentée dans la Figure 46 (c). Le niveau de Fermi ( $E_f$ ) a augmenté avec la fonctionnalisation de la surface de graphène, indiquant que Co-Por est un donneur d'électrons.

Ce résultat est confirmé par le transfert de charge net ( $\Delta q$ ) de Mulliken (c'est une des méthodes théoriques pour calculer les charges partielles dans un système) donnant  $\Delta q(\text{graphène}) = -0,0789475e$  après fonctionnalisation et aussi par les niveaux d'énergie HOMO de la molécule situés à 0,076 eV au-dessus du niveau de Fermi du graphène avant fonctionnalisation. Le graphène est dopé de type « n » par la molécule Co-Por. Ces résultats sont en accord avec nos résultats expérimentaux.

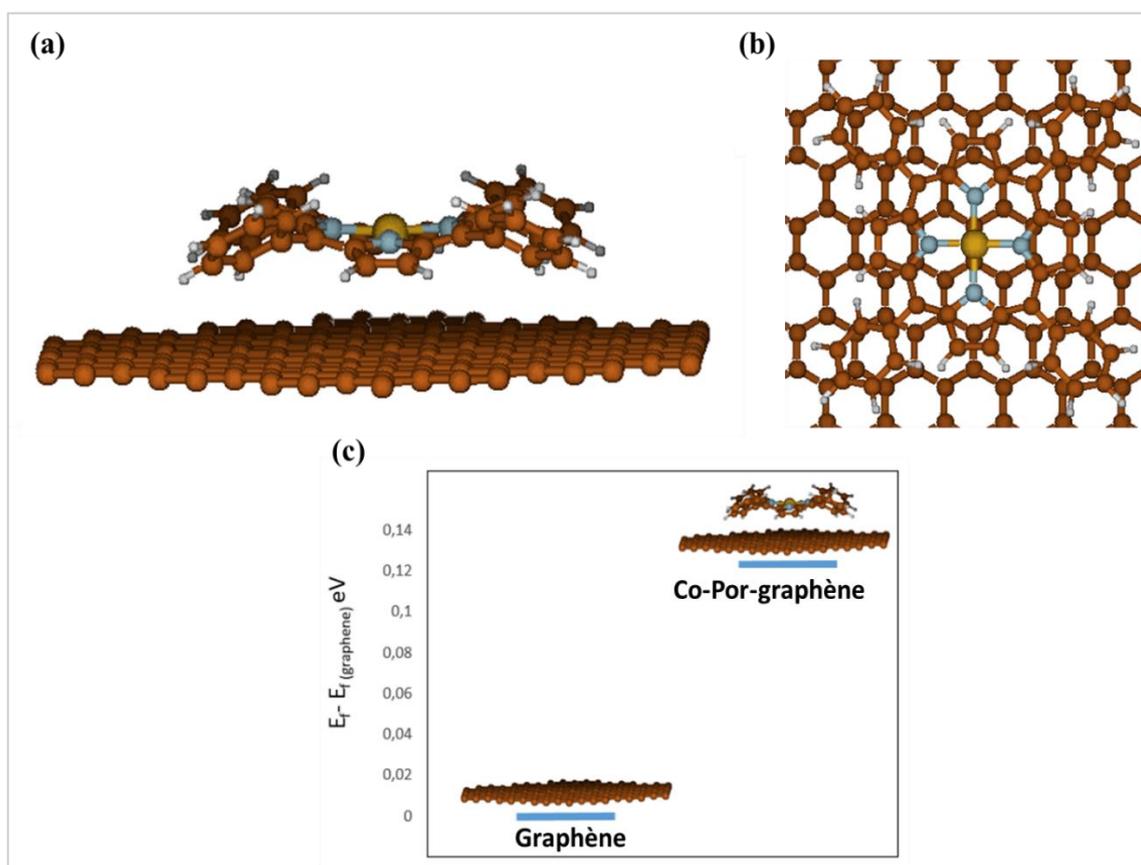


Figure 46 : Géométrie optimisée du Co-Por adsorbé sur le graphène : (a) vue de face, (b) vue de dessus et (c) niveaux de Fermi de graphène et Co-Por-graphène au niveau théorique PBE-D3/6-31G\*\*. Jaune (atome de cobalt), bleu (atomes d'azote), bleu pigeon (atomes de carbone de Co-Por), gris (atomes d'hydrogène) et marron (atomes de carbone du graphène)

## II.7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié la fonctionnalisation non-covalente du graphène synthétisé par LPCVD. Dans un premier temps, nous avons élaboré un protocole de fonctionnalisation non covalente du graphène par des molécules aromatiques telles que Fe-Por, Co-Por et Fe-Phc en utilisant la méthode « drop casting ». La caractérisation microscopique effectuée par AFM, MEB et TEM sur la surface du graphène et du graphène fonctionnalisé a confirmé la présence d'un film de graphène homogène et continu composé d'un mélange de mono- et multi-couches sur la surface du silicium. Par ailleurs, cette caractérisation a mis en

évidence la présence des molécules fonctionnalisantes sur la surface du graphène. La caractérisation morphologique a été complétée par une étude spectroscopique réalisée par la spectroscopie Raman, EDS et XPS. L'ensemble de ces caractérisations ont permis de confirmer la fonctionnalisation du graphène de manière non-covalente et la présence des atomes de Fe, Co et N sur la surface du graphène après fonctionnalisation caractérisant les molécules Fe-Por, Co-Por et Fe-Phc. La spectroscopie Raman a montré également que le graphène présente une très bonne qualité cristalline avec une faible intensité de la bande D. Elle a permis aussi de montrer que la fonctionnalisation induit un dopage moléculaire qui se traduit par un déplacement des positions des bandes G et 2D du graphène après fonctionnalisation. En effet, la position de la bande G (pos (G)) est décalée vers les basses fréquences après fonctionnalisation du graphène par Fe/Co-Por et vers les hautes fréquences après fonctionnalisation par Fe-Phc. Les mesures électriques des EG-GFETs ont montré également que la fonctionnalisation non covalente du graphène par des interactions  $\pi$ - $\pi$  induit un déplacement du point de Dirac. En effet, le point de Dirac se déplace vers les valeurs négatives du potentiel après fonctionnalisation par Fe/Co-Por. Contrairement, à la fonctionnalisation par Fe-Phc, le point de Dirac se déplace vers les potentiels positifs. Ces résultats suggèrent que Fe/Co-Por induisent un dopage de type « n » alors que la molécule Fe-Phc provoque un dopage de type « p ». Ces matériaux peuvent être utilisés par la suite pour développer des capteurs de gaz ultrasensible et sélectif. En fonction de la nature chimique de la molécule fonctionnalisante, nous pouvons moduler la réponse du capteur vis-à-vis à un gaz spécifique.

# **Chapitre III :**

## **Capteur de gaz résistif à base de graphène fonctionnalisé pour la détection de dioxyde d'azote**

# Chapitre III : Capteur de gaz résistif à base de graphène fonctionnalisé pour la détection de dioxyde d'azote

---

## III.1. Introduction

Grâce aux propriétés physico-chimiques remarquables du graphène telles qu'une conductivité électrique élevée, une grande surface spécifique, un faible bruit électrique et une stabilité physico-chimique élevée, ce matériau est devenu prometteur pour le développement d'une nouvelle génération de capteurs chimiques. Les capteurs de gaz à base de graphène ont démontré une sensibilité à différents types de gaz. Cependant, ils présentent des inconvénients tels qu'une faible sélectivité et des temps de réponse et de remise à zéro longs qui limitent leurs utilisations à grande échelle. Diverses stratégies ont été utilisées pour améliorer les performances de ces capteurs notamment la fonctionnalisation chimique. Cette dernière est la stratégie la plus étudiée pour améliorer les performances des capteurs de gaz en termes de temps de réponse/remise à zéro, de sélectivité et de sensibilité. Dans cette étude, nous avons étudié la fonctionnalisation du graphène par des métalloporphyrines et des métallophthalocyanines de manière non covalente. Ces dernières ont été choisies en raison de leur structure plane, de leur vaste système électronique conjugué, de leur stabilité et de leur capacité à chélater des métaux.

Dans ce chapitre, nous avons étudié le développement d'un capteur de gaz chimirésistif à base d'un film de nanofeuillets de graphène (en anglais graphene nanosheets, GNS) fonctionnalisé par les molécules de Co-porphyrine (Co-Por) et de Fe-phthalocyanine (Fe-Phc) pour la détection de NO<sub>2</sub>. La première partie de ce chapitre porte sur la préparation des films de GNS par exfoliation en phase liquide (en anglais liquid-phase exfoliation (LPE)), à partir d'une poudre commerciale de graphite. Les films de GNS sont obtenus par filtration sous vide sur une membrane de polyfluorure de vinylidène (PVDF). Les GNS ont été, par la suite, fonctionnalisés par des molécules de Co-Porphyrine (Co-Por) et de Fe-Phtalocyanine (Fe-Phc) de manière non-covalente en utilisant la méthode « *drop casting* ». Après leurs fonctionnalisations, plusieurs techniques de caractérisation telles que la spectroscopie Raman, la MEB, la MET, l'AFM et la DRX ont été utilisées afin de confirmer la formation de nouvelles hétérostructures. Une fois la fonctionnalisation effectuée, nous avons étudié la mise au point du développement du capteur. Dans un premier temps, des électrodes d'argent sont déposées sur la surface des films en utilisant la laque d'argent. Par la suite, nous nous sommes focalisés sur la mesure de la variation de la résistance avant et après fonctionnalisation afin de mettre en

évidence le transfert de charge entre le film de GNS et les molécules fonctionnalisantes. Cette étude a pour objectif de confirmer la présence d'un dopage moléculaire de type « p » ou de type « n ». Ensuite, nous avons étudié la réponse du capteur en fonction de différentes concentrations de NO<sub>2</sub> (0,5 à 2 ppm). Une étude comparative entre la réponse des capteurs à base de GNS, fonctionnalisé et non-fonctionnalisé, sous NO<sub>2</sub> a été également effectuée.

### **III.2. Synthèse de films de nanofeuillets de graphène (GNS)**

Dans le cadre d'une collaboration avec le Pr. Pedro ALPUIM, nous avons étudié la préparation des films de nanofeuillets de graphène (GNS) par exfoliation du graphite commercial en phase liquide (LPE). La méthode LPE est une technique simple, ne nécessite pas un équipement lourd et peu coûteuse pour produire des matériaux 2D à grande surface notamment GNS (84). Cette méthode permet de produire une suspension colloïdale de GNS à partir d'une poudre de graphite par application de forces de cisaillement sur les feuillets du graphite pour les séparer. Dans notre étude la suspension colloïdale du GNS est obtenue à partir d'un mélange de 20 g de graphite et 500 ml de cyrène. Ce dernier est utilisé comme un solvant biosourcé respectueux des principes de la chimie verte. Il est choisi car il permet l'obtention d'une suspension très stable grâce à ses groupements oxygénés. Le mélange a été mis ensuite sous agitation ultrasonique pendant 30 min afin d'obtenir une solution homogène. La solution a été ensuite soumise à un taux de cisaillement élevé (vitesse de 6 000 tr/min) pendant 6 heures (Figure 47 (a)), la solution est refroidie par un bain de glace, afin de dissiper la chaleur générée pendant le processus d'exfoliation. Une étape de purification, qui consiste à faire plusieurs séries de centrifugation à 6 000 tr/min pendant 30 min a été réalisée pour éliminer le solvant et les grosses particules non exfoliés. Enfin, les nanofeuillets de graphène dispersés en solution sont déposés directement sur une membrane PVDF par filtration sous vide, suivie d'une étape de séchage sur une plaque chauffante à 100°C pour éliminer les solvants résiduels (Figure 47 (c-d)). Ces films peuvent être transférés sur différents substrats notamment de verre, de silicium, de papier etc. Dans l'objectif de montrer le concept de réalisation d'un capteur à faible coût, nous avons choisi de fabriquer un capteur sur des substrats en papier (membrane PVDF) (Figure 47 (d)).

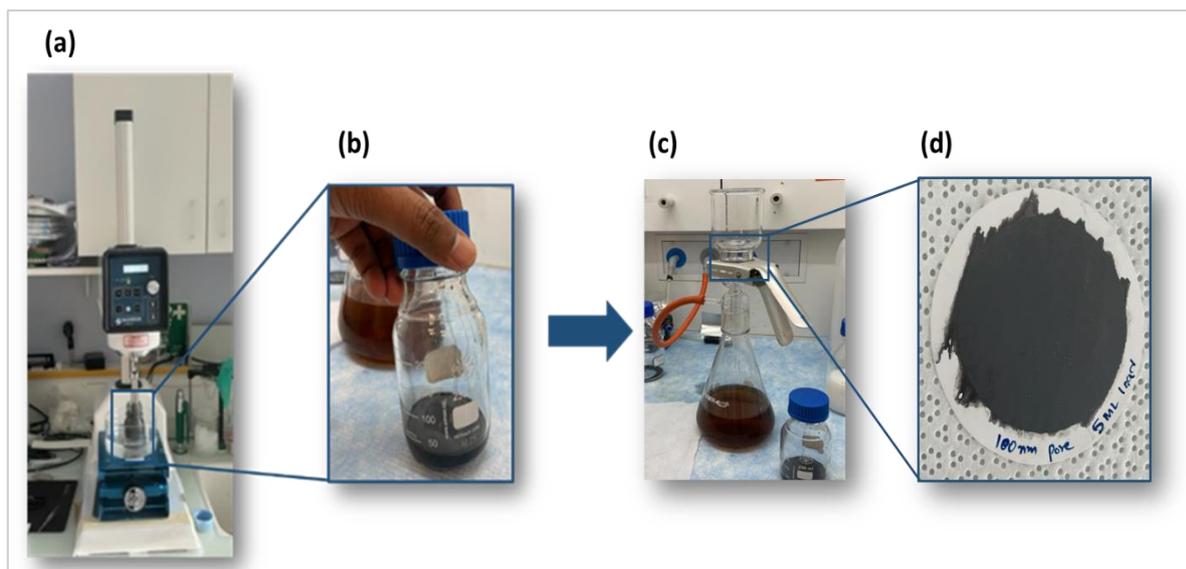


Figure 47: Méthode de synthèse de GNS par LPE : (a) exfoliation du graphite par les forces de cisaillement. (b) suspension du graphène. (c) filtration sous vide de la suspension sur une membrane PVDF. (d) GNS transféré sur la membrane PVDF.

### III.3. Fonctionnalisation de films de nanofeuillets de graphène (GNS)

Les films de GNS ont été fonctionnalisés par deux molécules organométalliques : tétraphénylporphyrine de cobalt (5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphyrine de cobalt(II)) (Co-Por) et phthalocyanine de fer (iron (II) phthalocyanine) (Fe-Phc). Selon les résultats obtenus dans le chapitre 2, ces deux molécules induisent deux types de dopage après interaction avec le graphène. En effet, la molécule Co-Por induit un dopage de type « n » après interaction avec le graphène synthétisé par LPCVD, alors que la molécule Fe-Phc entraîne un dopage de type « p ». Dans la suite, nous allons étudier l'effet de transfert de charge dans le graphène après l'adsorption de ces molécules sur la surface de ce dernier et sur les performances des capteurs.

La méthode de fonctionnalisation utilisée dans cette étude est la même que celle décrite dans le chapitre précédent (voir chapitre 2). La Figure 48 schématise le protocole de la fonctionnalisation. Elle consiste à déposer une goutte de 10  $\mu\text{l}$  d'une solution de porphyrine ou de phthalocyanine directement sur la surface de GNS. La solution de Co-Por ou de Fe-Phc a été préparée dans le dichlorométhane (DCM) à une concentration de  $10^{-4}$  mol/l ou de  $5,10^{-4}$  mol/l, respectivement. Ensuite, la surface fonctionnalisée est séchée pendant une heure à  $100^{\circ}\text{C}$ , puis rincée plusieurs fois à l'acétone afin d'éliminer les molécules non adsorbées. Enfin, les substrats fonctionnalisés par Co-Por-graphène ou par Fe-Phc-graphène ont été séchés à  $40^{\circ}\text{C}$  pendant 5 min pour évaporer l'acétone.

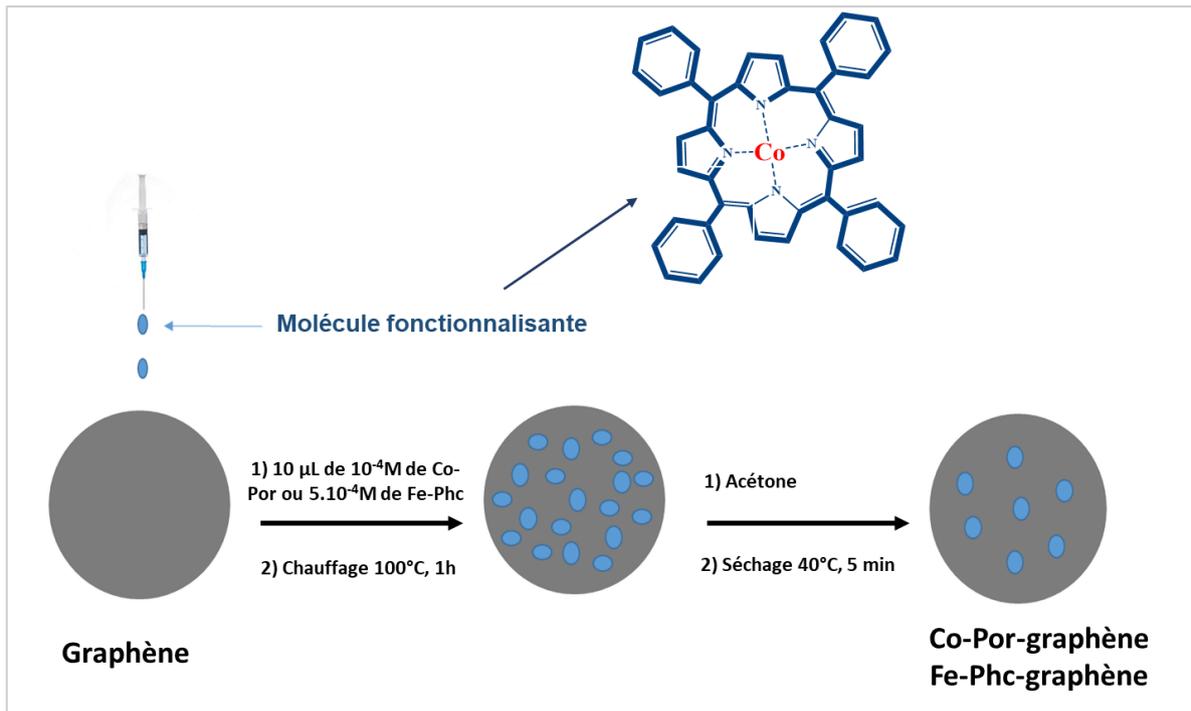


Figure 48 : Fonctionnalisation du graphène par Co-Por et Fe-Phc.

### III.4. Caractérisation de films de nanofeuillets de graphène (GNS) fonctionnalisés

Plusieurs techniques de caractérisation microscopiques et spectroscopiques ont été utilisées pour étudier la qualité cristalline des films GNS et mettre en évidence la fonctionnalisation de ces derniers par Co-Por et Fe-Phc. En effet, la MEB, la microscopie MET couplée avec l'EDS et l'AFM ont été utilisées pour caractériser la morphologie des films, déterminer l'épaisseur de ces derniers et confirmer l'auto-assemblage de Co-Por et Fe-Phc sur la surface de GNS. La spectroscopie Raman a été réalisée pour mettre en évidence la qualité du graphène (présence ou absence des défauts), le nombre de couche et le type de dopage. La DRX a été utilisée pour déterminer la structure cristalline des échantillons. Enfin, les mesures électriques ont été effectuées pour compléter la caractérisation structurale et confirmer la nature de dopage induit par les molécules fonctionnalisantes.

#### III.4.1. Caractérisation de GNS par microscopie électronique à balayage couplée avec spectroscopie à dispersion d'énergie

La Figure 49 présente les images MEB des GNS et des GNS fonctionnalisés. Nous observons que les GNS forment un film uniforme, homogène et continu couvrant toute la surface de la membrane (Figure 49 (a)). L'épaisseur des films de GNS déterminé varie entre 1 et 1,5  $\mu\text{m}$ .

Après fonctionnalisation des GNS par Co-Por et par Fe-Phc, nous n'avons pas observé une différence significative de morphologie par rapport aux GNS avant fonctionnalisation. Néanmoins, nous avons observé la présence de quelques agrégats moléculaires (présentés par des cercles blancs dans la Figure 49 (b-c) de différentes tailles à la surface des GNS fonctionnalisés qui proviennent probablement de l'adsorption des molécules de Co-Por et Fe-Phc (Figure 49 (b-c)).

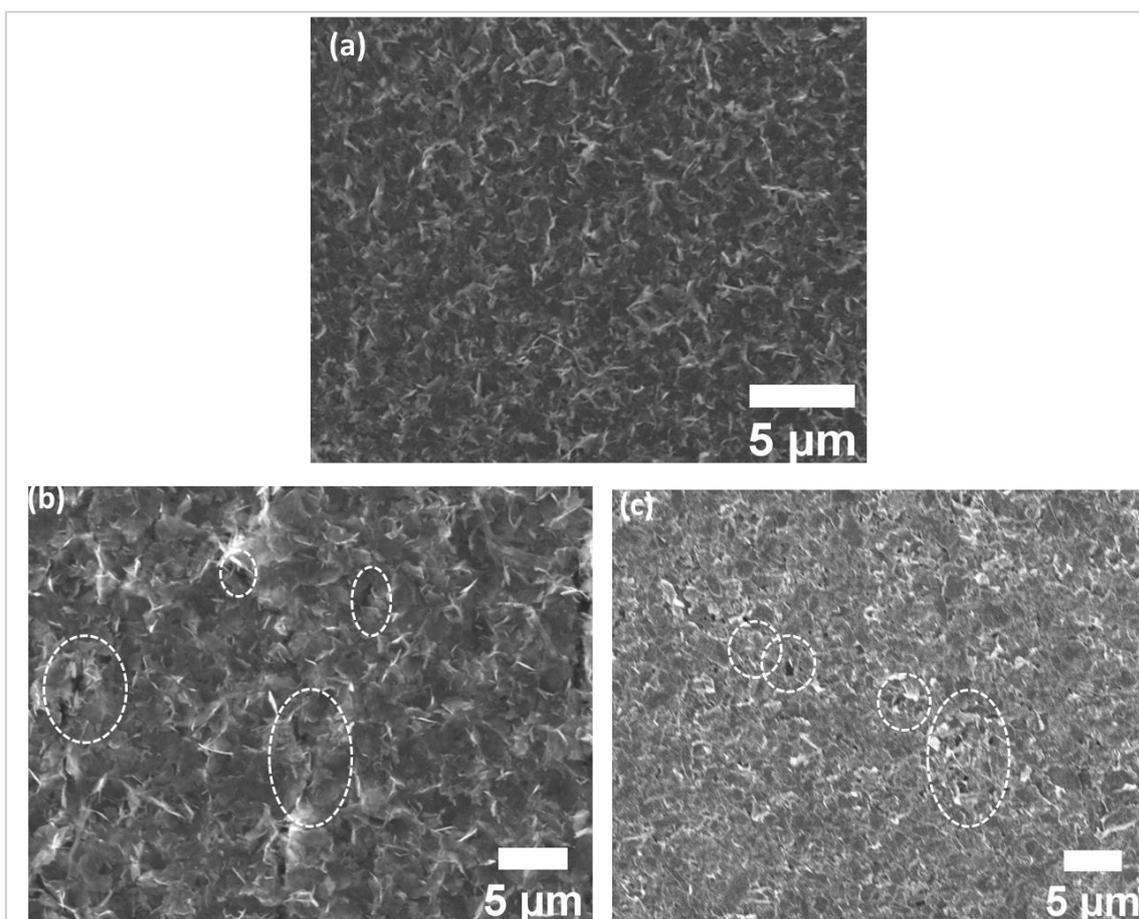


Figure 49: Images MEB de (a) GNS, (b) GNS fonctionnalisés avec Co-Por et (c) GNS fonctionnalisés avec Fe-Phc. Cercles blancs présentent les agrégats de Co-Por et Fe-Phc.

Pour avoir plus de détails sur la composition chimique de ces agrégats moléculaires observés sur la surface des GNS fonctionnalisées, nous avons effectué des analyses par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) sur les échantillons de GNS, Co-Por-GNS et Fe-Phc-GNS. La Figure 50 présente les résultats des analyses obtenus par EDS des GNS et GNS fonctionnalisés. La Figure 50 (a) montre que les analyses EDS des GNS révèlent la présence d'atomes de carbone (C) provenant du graphène, de silicium (Si) et d'oxygène (O) provenant de la membrane PVDF. Après la fonctionnalisation par Co-Por et Fe-Phc, nous observons la présence d'atomes supplémentaires tels que l'azote (N) pour Co-Por et Fe-Phc, le cobalt (Co) pour Co-Por et le fer (Fe) pour Fe-Phc, en plus des éléments précédemment cités (Figure 50 (b-

c)). Les résultats obtenus par EDS confirment que les molécules de Co-Por et de Fe-Phc sont adsorbées sur la surface des GNS.

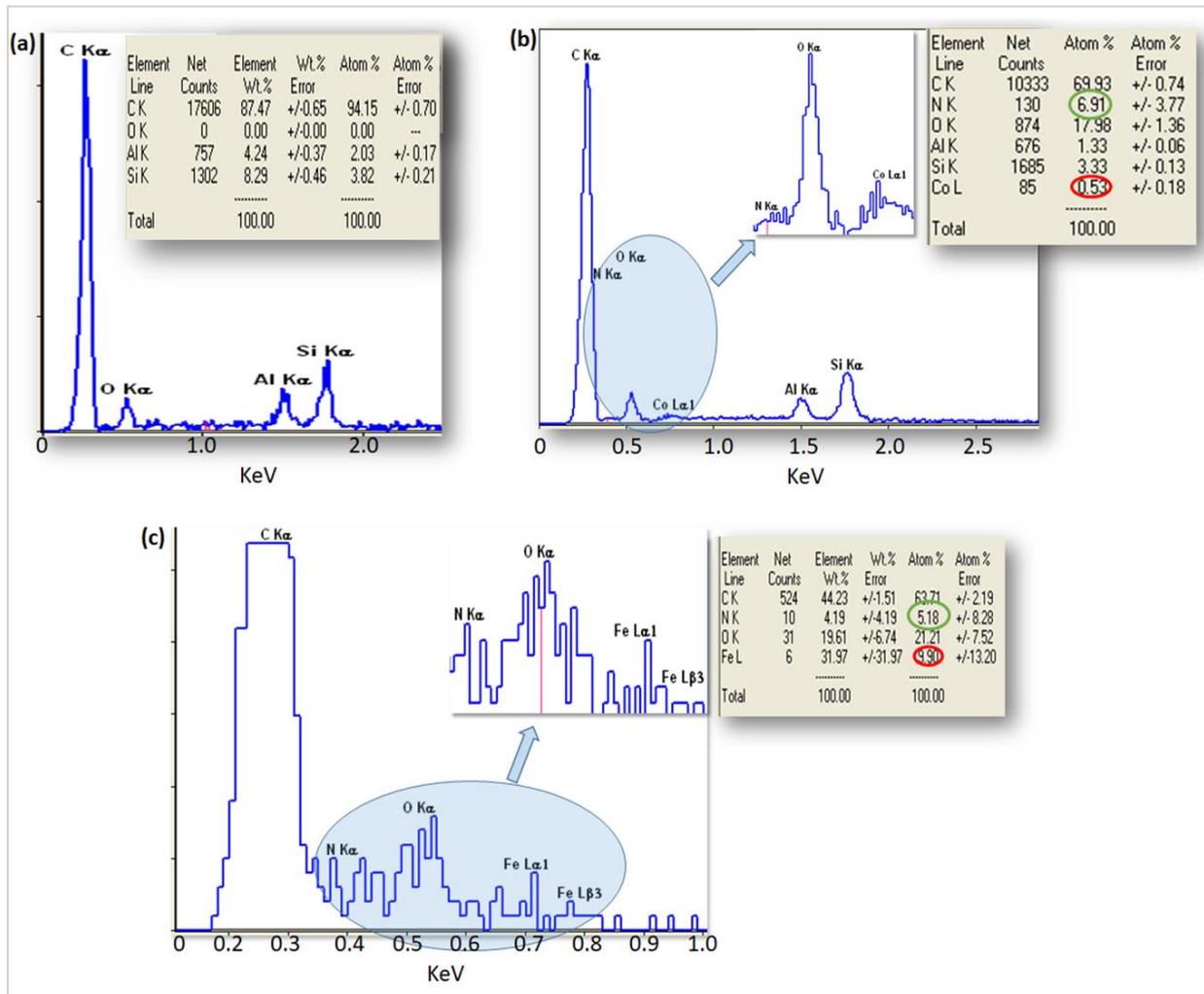


Figure 50 : Spectres d'analyse par EDS du GNS (a) et du GNS fonctionnalisé avec Co-Por (b) et Fe-Phc (c).

### III.4.2. Caractérisation de GNS par microscopie à force atomique (AFM)

Nous avons utilisé l'AFM pour étudier la topographie de toute la surface des GNS et des GNS fonctionnalisés ainsi que l'épaisseur des films avant et après la fonctionnalisation. La Figure 51 présente les images AFM de GNS et de GNS fonctionnalisés. Les surfaces des GNS montrent une structure empilée claire où les nanofeuillets sont superposés entre eux (Figure 51 (a)) avec des nanofeuillets de différentes tailles bien répartis sur toute la surface. Les épaisseurs des films de GNS déterminées à partir du profil de hauteur est de l'ordre de 50 à 200 nm, (Figure 51 (b)). La morphologie et la rugosité de surface ne changent pas beaucoup après fonctionnalisation des GNS par Co-Por et par Fe-Phc (Figure 51 (c-d)). Alors que l'épaisseur des films augmente après fonctionnalisation, ces résultats suggèrent la présence d'agrégats de différentes tailles. En effet, l'épaisseur du film est comprise entre 70 et 600 nm pour Co-Por, et

entre 50 et 250 nm dans le cas du Fe-Phc. Ces résultats sont cohérents avec les résultats obtenus précédemment, (chapitre 2) et ceux apportés par Sawada *et al.* (107).

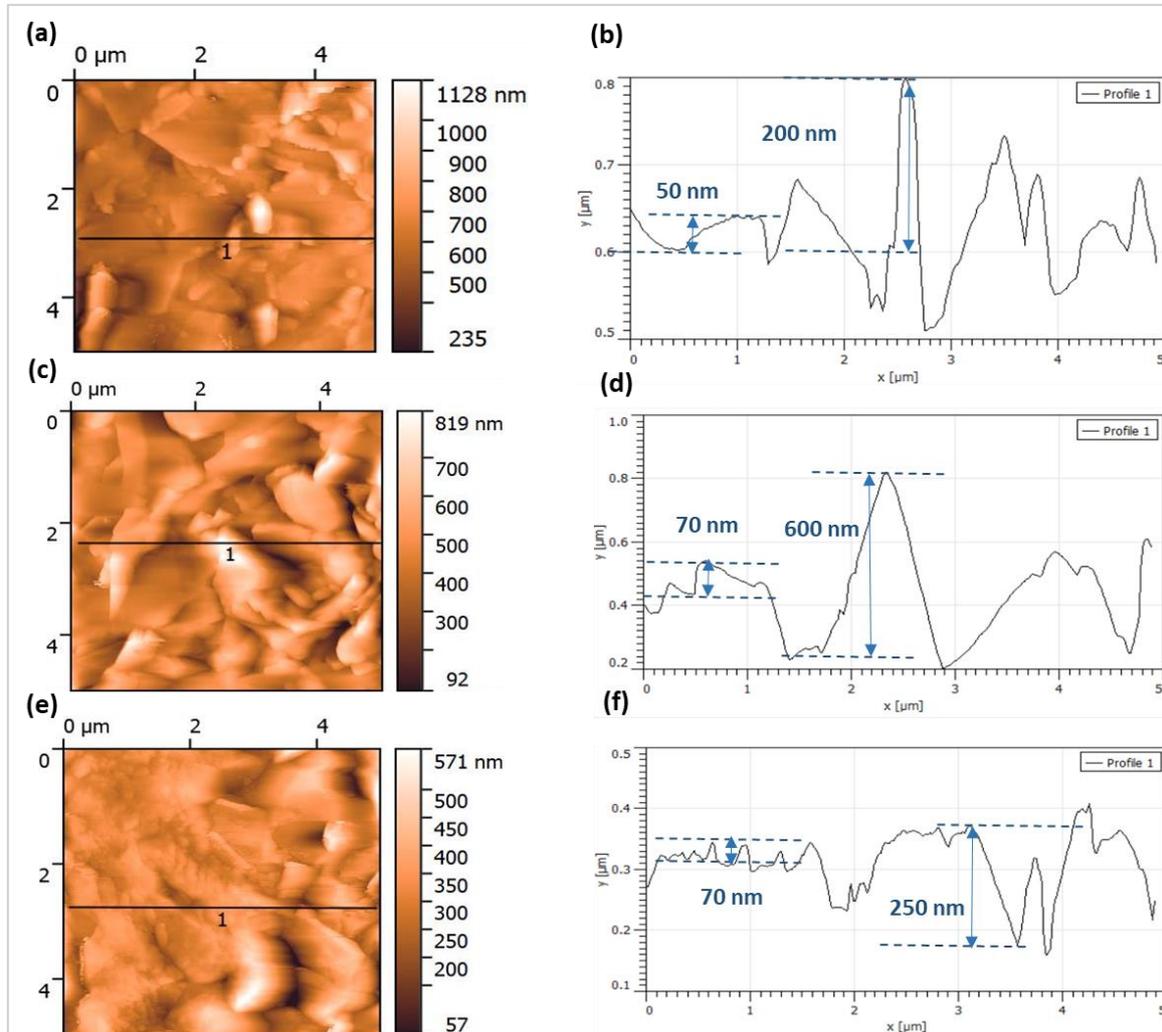


Figure 51 : Image AFM des GNS (a), Co-Por-GNS (c) et Fe-Phc-GNS (e). Profil de hauteur de GNS (b), de Co-Por-GNS (d) et de Fe-Phc-GNS (f).

### III.4.3. Caractérisation de GNS par microscopie électronique à transmission couplée avec la spectroscopie à dispersion d'énergie

La MET couplée avec l'EDS a été utilisée pour caractériser les GNS et GNS fonctionnalisés afin d'approfondir les informations sur leur morphologie, leur cristallinité et leur composition chimique. Nous avons préparé tous les échantillons de la même manière en grattant la surface des substrats de GNS et de GNS fonctionnalisés par Co-Por et Fe-Phc pour les transférer sur des grilles de MET (grille en cuivre troué). La Figure 52 montre les images HRTEM (microscopie électronique à transmission à haute résolution) de GNS et de GNS fonctionnalisés. Les images de GNS montrent la présence des nanofeuillets de graphène de taille uniforme sur une grande surface et de dimension latérale d'environ 1 à 5  $\mu\text{m}$  (Figure 52

(a et b)). La transformée de Fourier correspondante (FFT, Figure 52 (a)) indique une structure cristalline de GNS. Le nombre de couches de graphène exfolié est de l'ordre de 2 à 3 couches. Après la fonctionnalisation, nous avons observé la présence des molécules fonctionnalisantes sous forme d'agrégats de différentes tailles (10 à 90 nm) sur différents endroits de la surface (présentés par des cercles blancs Figure 52 (c et d)). La distribution des agrégats est aléatoire à la surface des GNS et confirme la présence des Co-Por et Fe-Phc sur la surface des GNS.

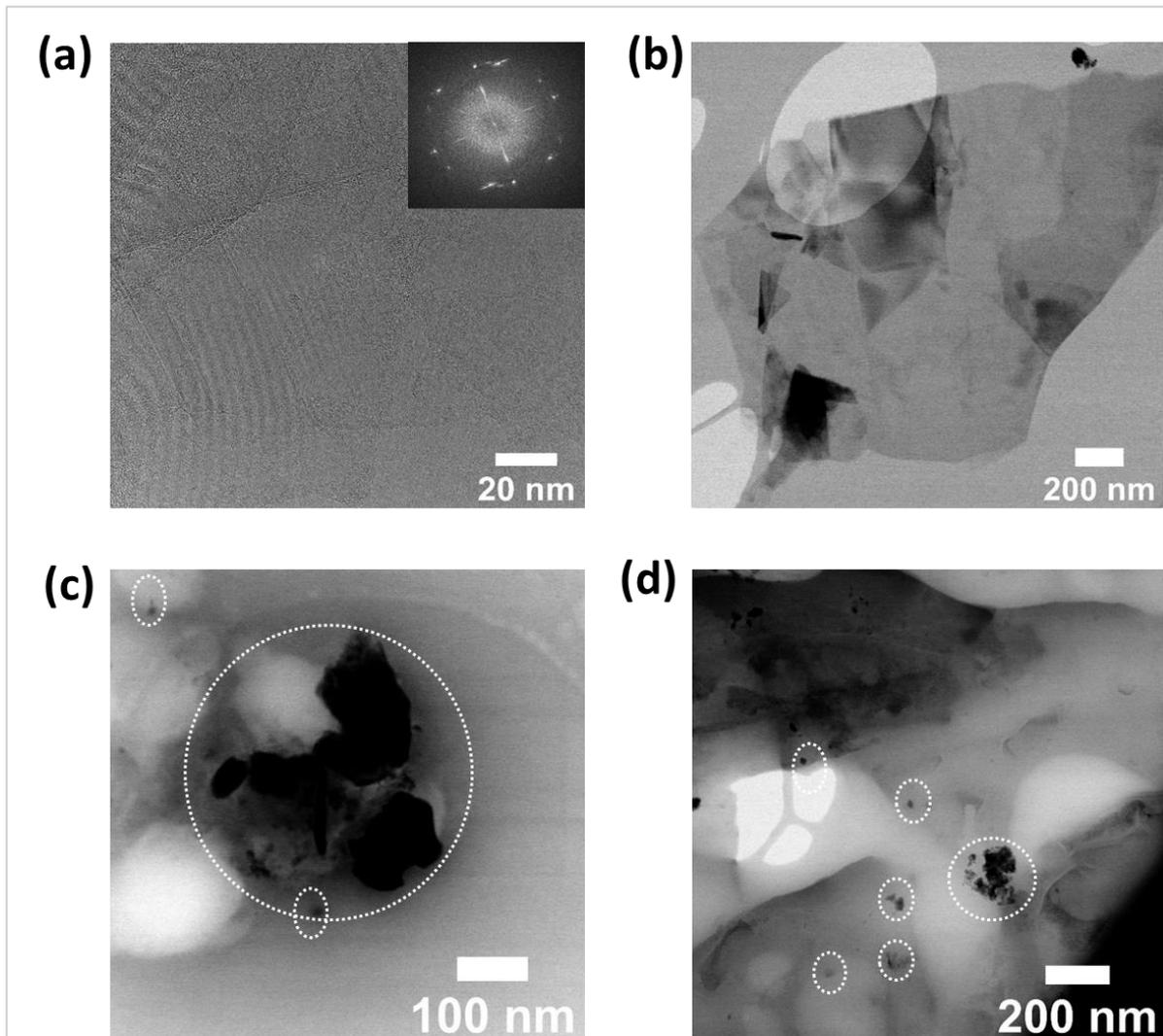


Figure 52 : Images de microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) des GNS transférés sur des grilles de MET avant (a-b) et après fonctionnalisation par Co-Por(c) et Fe-Phc(d). Image FFT (dans l'encart Figure 4(a)).

Les résultats obtenus par HRTEM ont été complétés par des analyses chimiques effectuées sur différentes zones de la surface à l'aide de EDS. Cette technique a été réalisée en utilisant le mode d'imagerie par microscopie électronique à transmission à balayage avec le champ noir annulaire à angle élevé (HAADF-STEM) du microscope électronique. Cette analyse a permis d'avoir une meilleure identification des éléments chimiques présents sur la surface des échantillons analysés. Les éléments d'intérêt choisis pour cette analyse sont les arêtes K du

Carbone (C) à 0,282 keV, de l'Azote (N) à 0,392 keV, du Fer (Fe) à 6,4 keV et du Cobalt (Co) à 0,78 keV. La Figure 53 présente les résultats de la cartographie chimique STEM-HAADF-EDS des échantillons de GNS et de GNS fonctionnalisés par Co-Por et par Fe-Phc. Nous observons, la présence du carbone (C), d'oxygène (O) et de cuivre (Cu) (provient de la grille MET) sur la surface de GNS (Figure 53 (a)). Après fonctionnalisation de la surface de GNS, nous avons identifié la présence de nouveaux éléments chimiques notamment le Co et le Fe, caractéristiques des molécules de Co-Por et de Fe-Phc, respectivement, (Figure 53 (b et c)).

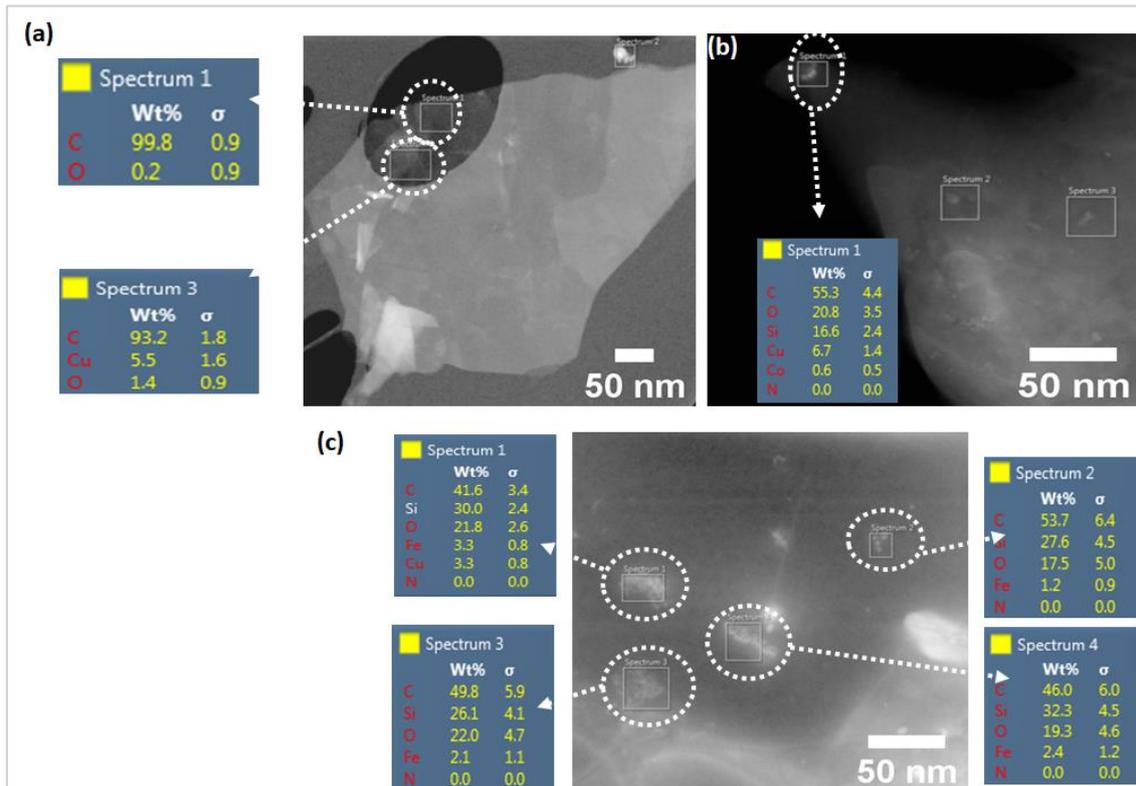


Figure 53 : Cartographie chimique STEM-HAADF-EDS enregistrée sur la surface de GNS (a) et GNS fonctionnalisé avec Co-Por (b) et Fe-Phc (c).

Nous avons complété cette étude par des analyses STEM-HAADF-EDS par balayage linéaire sur quelques zones des GNS fonctionnalisés. La Figure 54 présente les résultats du STEM-HAADF-EDS de l'échantillon des GNS fonctionnalisés par Co-Por. Nous avons identifié la présence des atomes de C, O, Co et N, suggérant ainsi la présence de Co-Por à la surface des GNS.

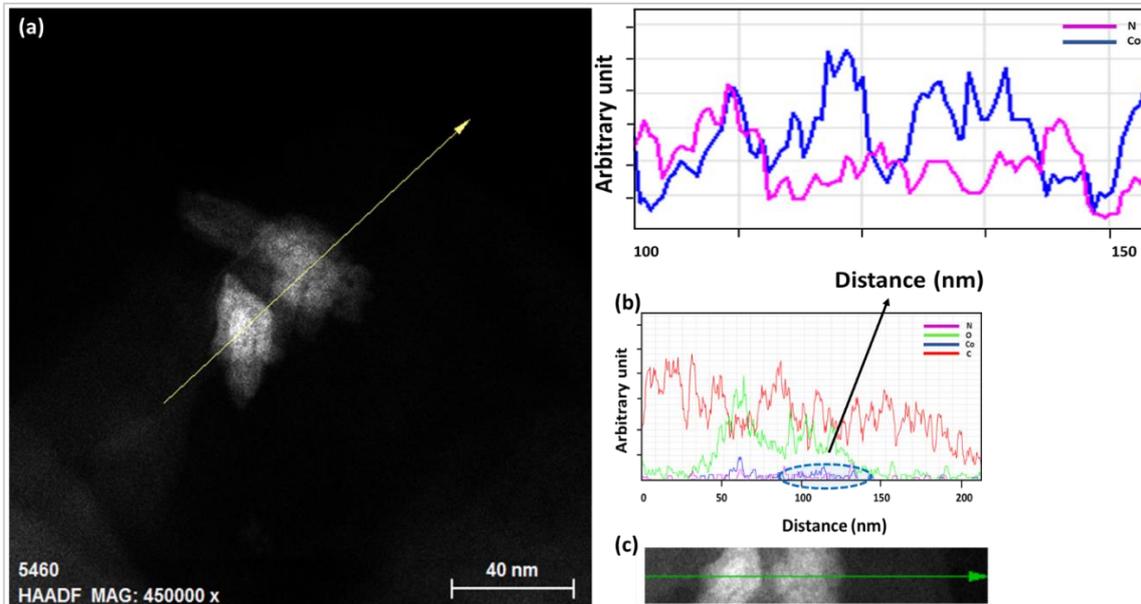


Figure 54 : Analyses par balayage linéaire STEM-HAADF-EDS des GNS fonctionnalisés Co-Por : (a) microscopie STEM-HAADF sur la zone choisie où un balayage linéaire dans la direction indiquée par la flèche jaune a été effectué. (b) Spectre de balayage de ligne STEM-EDS

Nous avons également effectué des analyses similaires sur la surface des échantillons Fe-Phc-GNS. Les résultats de l'analyse sont présentés dans la Figure 55(a-c) et qui montrent la présence des éléments chimiques suivants à la surface : C, O, N et Fe. La présence des atomes d’N et de Fe confirme la fonctionnalisation des GNS par Fe-Phc.

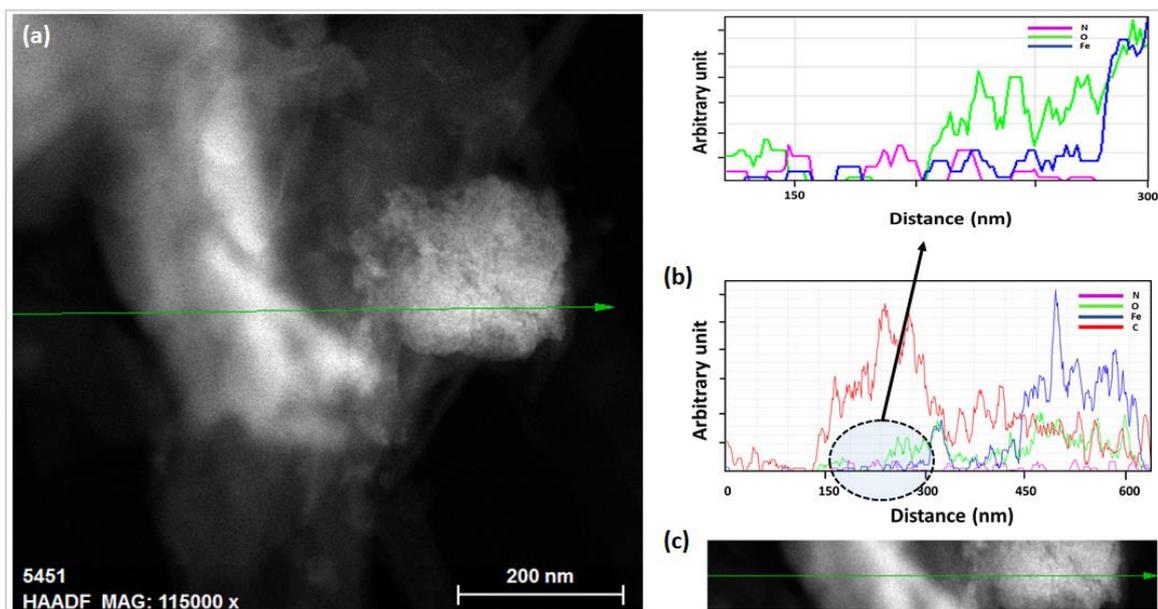


Figure 55: Analyses par balayage linéaire STEM-HAADF-EDS du GNS fonctionnalisé Fe-Phc : (a) microscopie STEM-HAADF sur la zone choisie où un balayage linéaire dans la direction indiquée par la flèche jaune a été effectué. (b) Profil de balayage de ligne STEM-EDS

#### III.4.4. Caractérisation de GNS par diffraction des rayons X

La DRX a été utilisée pour étudier la structure cristalline des GNS et des GNS fonctionnalisés. La Figure 56 présente les diagrammes DRX des GNS, des GNS fonctionnalisés et de la membrane PVDF. Nous observons sur le diagramme des GNS transféré sur la membrane PVDF la présence de quatre pics. Un premier pic intense à  $2\theta = 26,6^\circ$  correspondant au carbone (C) du graphène dans le plan (002) avec une distance interfeuille de 0,33 nm. Ce pic, indiquant la présence de graphène hautement cristallin. Ces résultats sont cohérents avec les résultats MET obtenus précédemment. Un deuxième pic à  $2\theta = 39^\circ$  est attribué à un ordre à courte portée dans les couches de graphène empilées dans le plan (101), ce qui suggère la présence du graphène multi-couche. Un troisième pic à  $2\theta = 55^\circ$  attribué au plan (004) indique une bonne cristallinité des GNS et confirme la superposition des feuillets entre eux. Nous avons également observé la présence de deux pics caractéristiques de la membrane PVDF à  $2\theta = 18,4^\circ$  et  $2\theta = 20,2^\circ$  caractéristiques des plans (100) et (021) (294), respectivement, dans tous les spectres GNS et GNS fonctionnalisés par Co-Por et Fe-Phc (Figure 56).

Après fonctionnalisation des GNS par les molécules de Co-Por et Fe-Phc, aucun changement ou modification (pas d'élargissement ou de décalage du pic (002)) dans les diffractogrammes a été observé. Ces résultats suggèrent que la structure cristalline des GNS n'a pas été affectée par la fonctionnalisation. En outre, aucun déplacement des pics n'a été observé avant et après fonctionnalisation, ce qui indique qu'il n'y a pas d'intercalation chimique des molécules entre les nanofeuillets des GNS.

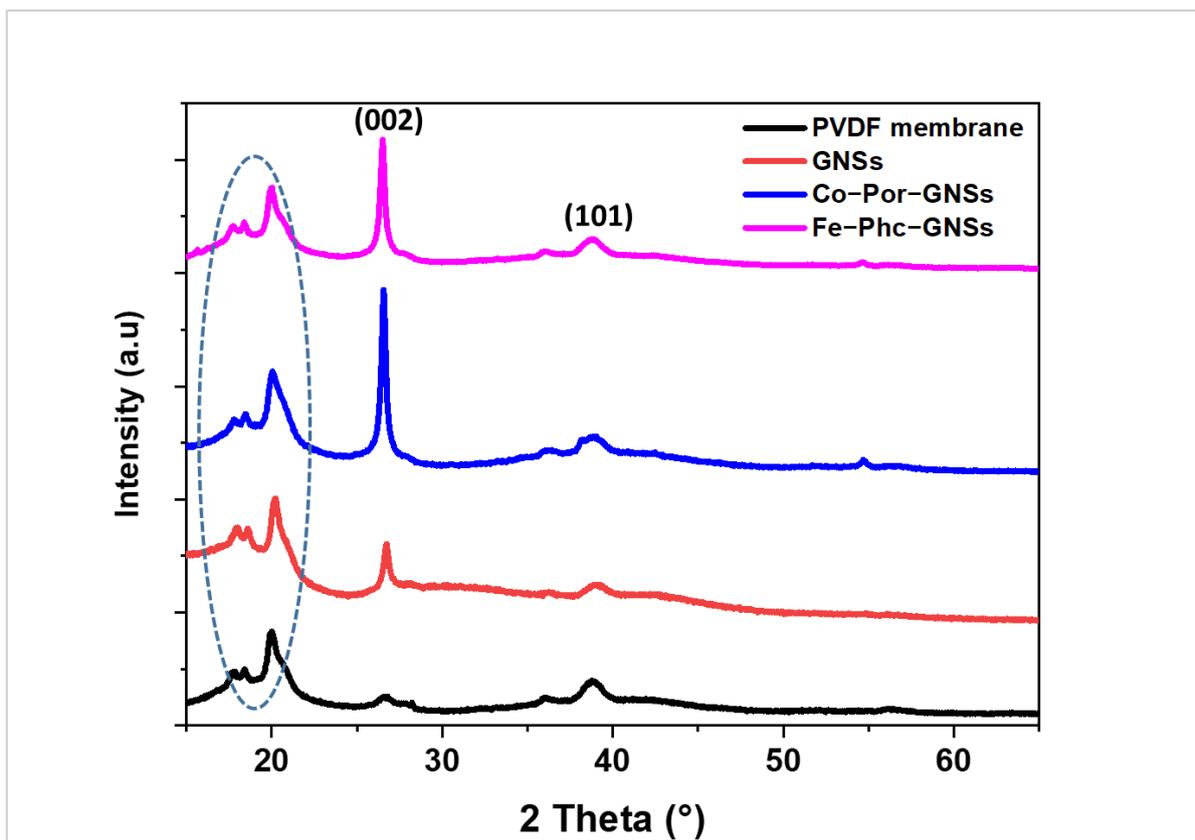


Figure 56 : Diagrammes DRX (de bas en haut) des GNS, Co-Por-GNS, Fe-Phc-GNS et membrane PVDF..

### III.4.5. Caractérisation de GNS par Spectroscopie Raman

La Figure 57 présente les spectres Raman du graphène et du graphène fonctionnalisé. Les spectres Raman de GNS montrent la présence de trois bandes D, G et 2D caractéristiques du graphène, situées respectivement autour de  $1353$ ,  $1581$  et  $2716 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 57). La bande D à  $1353 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des défauts dans la structure cristalline du graphène tels que les lacunes ou les espèces de carbone amorphe (274). La bande G observé à  $1581 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la diffusion de premier ordre du mode E<sub>2g</sub>. Enfin, la bande 2D située à  $2716 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique à la présence du graphène. Cette bande est attribuée à un processus de double résonance à deux phonons du nombre de couches de graphène (269). Zhou et al. (295) ont attribué les pics à  $\sim 2707 \text{ cm}^{-1}$  et  $\sim 2732 \text{ cm}^{-1}$  à quelques feuillets de graphène et plusieurs feuillets de graphène (multicouches), respectivement. De plus, le rapport de l'intensité de la bande G par rapport à la bande 2D ( $I_G/I_{2D} = 2.7 > 1$ ) permet de confirmer que le film synthétisé est composé de multi-couches de nanofeuillets de graphène superposés entre eux (296). En outre, la bande 2D est large, ce qui peut être dû au faible nombre de couches de graphène présent dans les films de GNS. De plus, la faible intensité de la bande D par rapport à la bande G ( $I_D/I_G = 0.13 < 1$ ) confirme la synthèse de films de GNS de très bonne qualité cristalline.

Les spectres Raman des GNS fonctionnalisés par Co-Por-GNS et Fe-Phc-GNS présentent de nouveaux pics (en plus des bandes D, G et 2D) attribués aux molécules fonctionnalisantes. Le rapport d'intensité des pics D et G ( $I_{D/G}$ ), généralement utilisé pour mesurer quantitativement les densités de défauts des matériaux graphitiques, est de l'ordre de 0,21, 0,23 et 0,19 pour GNS, Co-Por-GNS et Fe-Phc-GNS, respectivement. Le rapport  $I_{D/G}$  obtenu dans cette étude (0,21) est nettement inférieur à celui présenté précédemment dans l'étude menée par Deshmukh et *al.* et qui présente un rapport de l'ordre de 0,43 (297). Les intensités maximales des pics D et G n'ont presque pas changé après la fonctionnalisation, confirmant que celle-ci ne détruit pas le système de conjugaison des GNS (272). De plus, la position de la bande G s'est déplacée après fonctionnalisation des GNS par Co-Por et Fe-Phc. En effet, la bande G des GNS fonctionnalisés par Co-Por est déplacée vers des basses fréquences, elle apparaît à  $1573\text{ cm}^{-1}$  avec un décalage de  $8\text{ cm}^{-1}$  par rapport à celle des GNS à  $1581\text{ cm}^{-1}$ , indiquant un dopage de type « n » (augmentation de la concentration d'électrons) des GNS par les molécules Co-Por. À l'inverse, la bande G des GNS fonctionnalisés par Fe-Phc observée à  $1583\text{ cm}^{-1}$  est décalée vers les hautes fréquences suggérant un dopage de type « p » des GNS induit par les molécules Fe-Phc (diminution de la concentration électronique) dans les GNS. Ces observations sont en accord avec les résultats de Kwon et *al.* (159) et avec nos résultats obtenus précédemment dans le cas de la fonctionnalisation du graphène synthétisé par LPCVD et fonctionnalisé par les mêmes molécules (287). Ces résultats suggèrent une fonctionnalisation non-covalente de GNS par Co-Por et Fe-Phc.

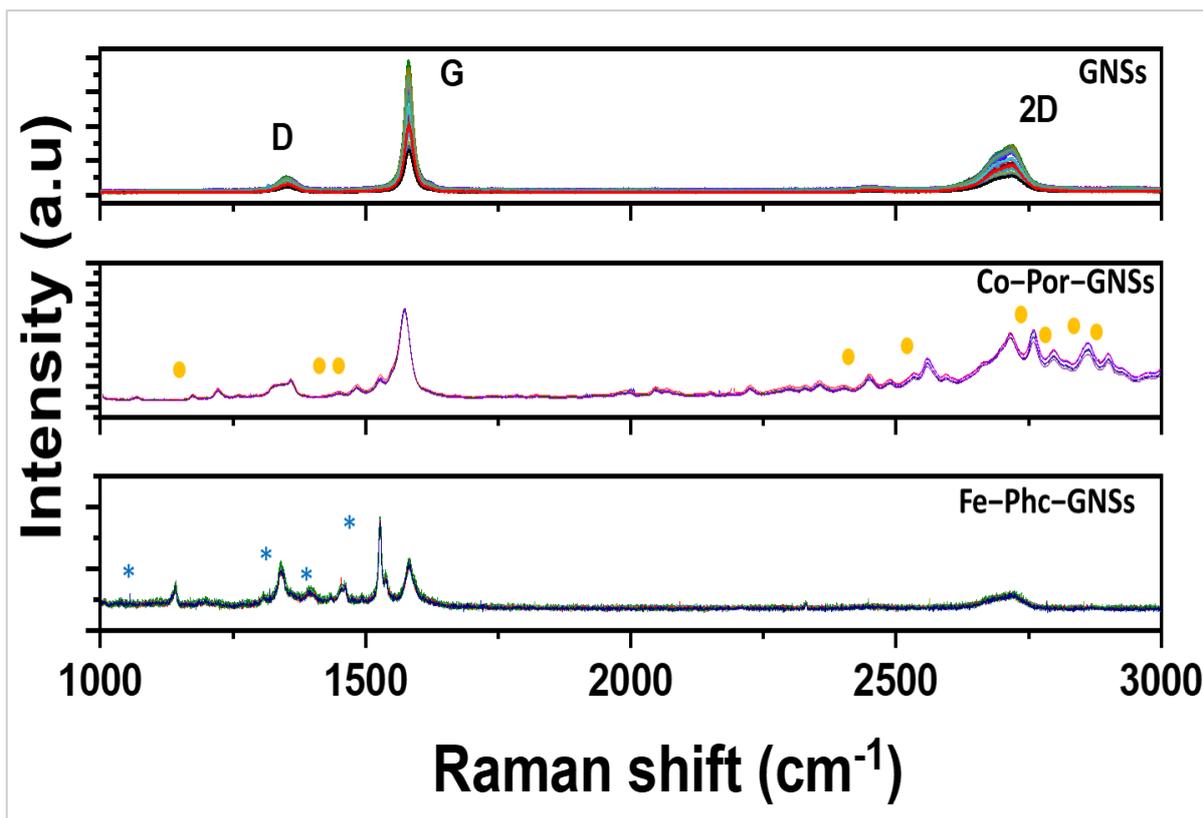


Figure 57 : Spectres Raman de nanofeuillets de graphène (GNS), Co-Por-GNS, Fe-Phc-GNS ( $\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$ ).

Les techniques microscopiques et spectroscopiques ont permis de mettre en évidence l'exfoliation et la fonctionnalisation des GNS. Les méthodes microscopiques (MEB, AFM et MET) ont montré la présence de films homogènes et continus sur toute la surface avec une épaisseur moyenne du film de  $1,5 \mu\text{m}$ . Ces derniers sont constitués d'une superposition de nanofeuillets reliés entre eux. Après la fonctionnalisation, la présence d'agrégats de molécules fonctionnalisantes de différentes tailles a été observée sur la surface des GNS. La spectroscopie Raman et la DRX ont montré la synthèse de GNS de très bonne qualité cristalline. De plus, la spectroscopie Raman a confirmé la présence d'un transfert de charge entre GNS et les molécules fonctionnalisantes caractérisé par un déplacement des bandes G et 2D. La molécule Co-Por induit un dopage de type « n » alors que la molécule Fe-Phc entraîne un dopage de type « p ». Pour confirmer ce transfert de charge et donner plus de détails sur le mécanisme mis en jeu entre le graphène et la molécule fonctionnalisante, nous avons effectué des caractérisations électriques par des mesures de résistance sur les échantillons de GNS et GNS fonctionnalisés.

### **III.4.6. Caractérisation de GNS par mesures électriques avant et après fonctionnalisation**

#### **III.4.6.1. Fabrication des dispositifs à base de GNS**

Pour effectuer des mesures électriques, nous avons d'abord fabriqué des dispositifs en déposant des électrodes sur la surface des GNS et des GNS fonctionnalisés. Différents métaux peuvent être utilisés comme électrodes, tels que l'or (le métal le plus étudié en raison de sa stabilité), l'argent, le palladium, etc. Il existe plusieurs techniques de dépôt des électrodes à la surface des GNS, telles que l'évaporation sous vide des métaux directement sur la surface des GNS par PVD (Physical Vapor Deposition) ou par pulvérisation cathodique ou par dépôt des électrodes par impression jet d'encre ou par dépôt d'une solution conductrice, etc.

Les techniques d'évaporation présentent l'avantage de contrôler la taille et la forme des électrodes, ainsi qu'une bonne adhérence entre l'électrode et la surface du film. Cependant, elles sont coûteuses et nécessitent des équipements lourds. Les techniques d'impression jet d'encre nécessitent une préparation minutieuse de l'encre et l'utilisation de masques spécifiques pour modéliser la taille et la forme des électrodes. De plus, les machines d'impression sont coûteuses.

Dans le but de développer des capteurs à faible coût, nous avons opté pour la technique de dépôt d'une solution conductrice. Cette méthode est facile à mettre en œuvre, peu coûteuse et ne nécessite pas d'outils sophistiqués tels que l'utilisation de masques spécifiques ou l'évaporation des métaux. Elle consiste à déposer la solution conductrice directement sur la surface. Dans cette étude, une solution conductrice à base d'argent « laque d'argent commerciale » a été utilisée en raison de sa facilité de préparation et de son excellent pouvoir conducteur.

Nous avons déposé une goutte de laque d'argent directement sur la surface des échantillons de GNS et de GNS fonctionnalisés. Afin d'obtenir des gouttes de taille uniforme, nous avons utilisé un masque. Les échantillons utilisés dans cette étude sont de dimension de 10x10 mm et l'écartement entre les deux électrodes est de 5 mm (Figure 58). Après le dépôt des gouttes de solution de laque d'argent, les échantillons ont été séchés à 60°C pendant 1 heure afin d'éliminer toutes les traces de solvant.

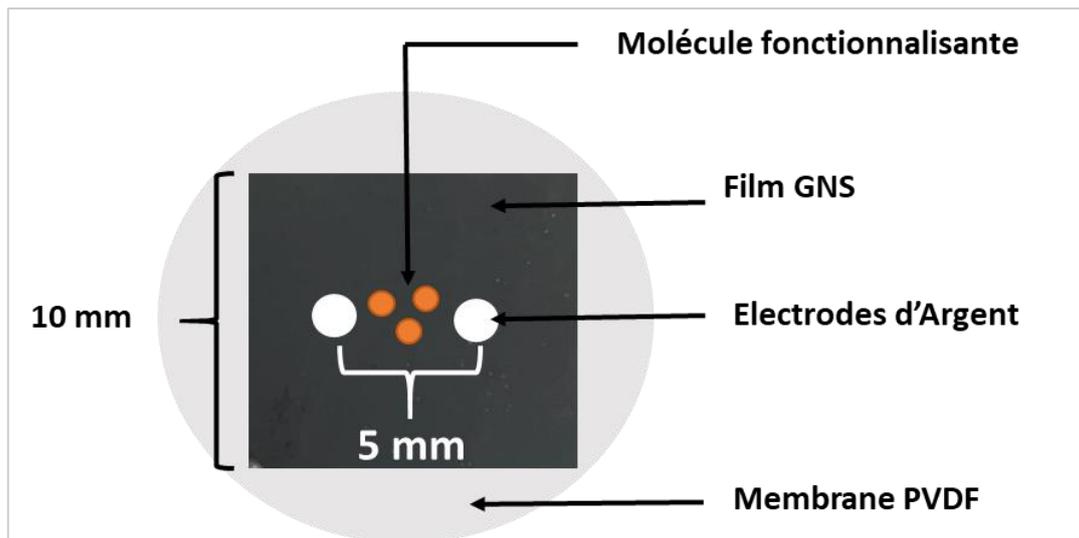


Figure 58 : Dépôt des électrodes à la surface des GNS et GNS fonctionnalisés

Après avoir déposé les électrodes sur la surface des GNS, nous avons étudié la variation de la résistance électrique avant et après fonctionnalisation dans différentes conditions. Les mesures de la résistance électrique ont été effectuées à l'aide d'un analyseur paramétrique à semi-conducteur Keithley 4200-SCS en utilisant une mesure de sonde à deux pointes. La Figure 59 présente le dispositif de mesures de la résistance électrique de GNS après dépôt des électrodes d'Ag.

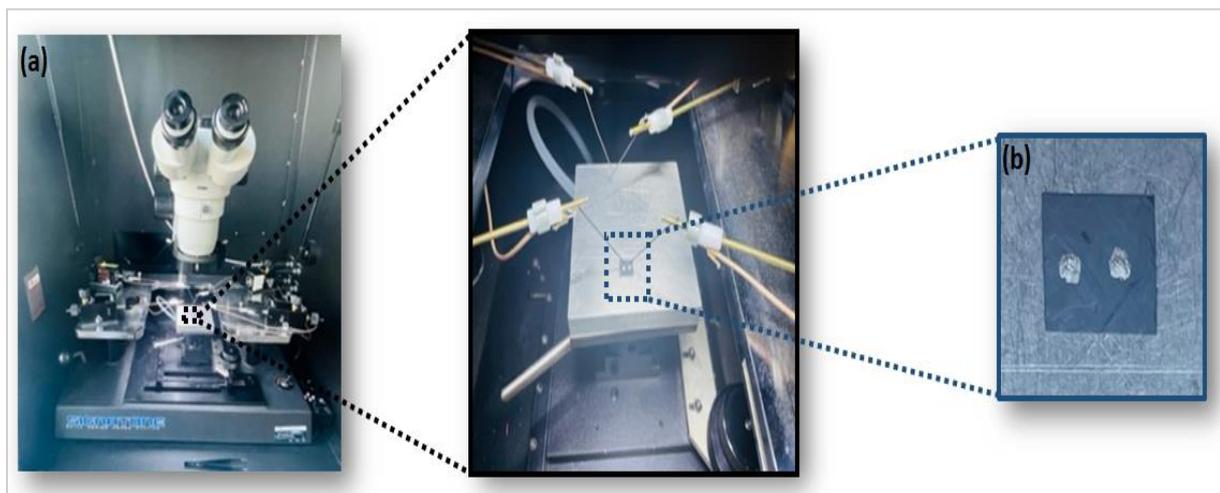


Figure 59: (a) Image de la configuration de mesure pour la résistance. (b) échantillons GNS avec électrodes d'Ag à sa surface

### III.4.6.2. Mesures de résistance des GNS avant et après fonctionnalisation

Nous avons effectué plusieurs types de mesures de résistance : (a) mesures à balayage où l'on fait varier la tension et (b) mesure à tension fixe.

### a. Mesures de résistance des GNS avant fonctionnalisation

Après la fabrication des dispositifs de mesure, nous avons étudié dans un premier temps la variation de la résistance du film en fonction de la tension appliquée sur les substrats de GNS non fonctionnalisés afin de déterminer la tension maximale de mesures. La Figure 60 présente l'histogramme de la variation de la résistance de surface ( $\Omega/\square$ ) des GNS non fonctionnalisés en fonction de différentes tensions fixes (50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 et 900 mV). Les résultats montrent que la résistance de surface augmente avec l'augmentation de la tension jusqu'à atteindre une valeur maximale à 500 mV (444,4  $\Omega/\square$ ) ensuite elle diminue. De plus, les valeurs de la résistance varient peu (411,9 à 444,4  $\Omega/\square$ ) en fonction de la tension appliquée. Ces faibles valeurs de la résistance électrique confirment que le graphène est un matériau idéal pour être utilisé comme élément sensible pour la détection de gaz. Pour la suite des mesures sous gaz, nous allons analyser la variation de la résistance de surface à tension fixe de l'ordre de 500 mV.

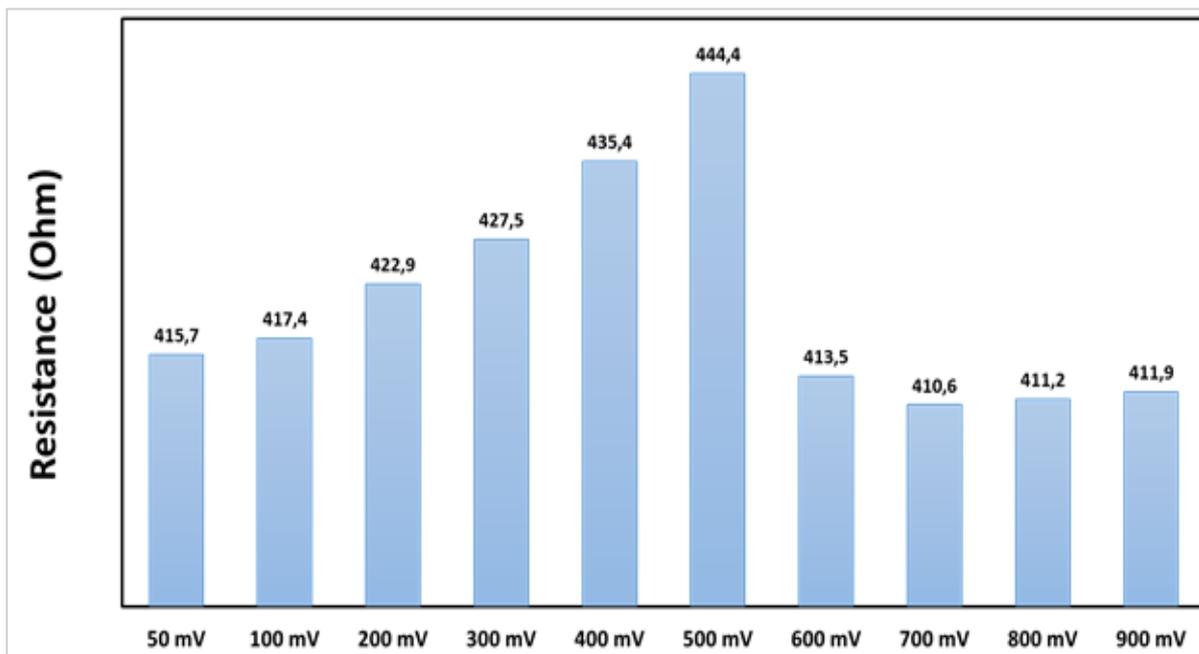


Figure 60: Variation de la résistance des GNS en fonction de différentes valeurs de tensions fixes.

### b. Mesures de résistance des GNS après fonctionnalisation

Nous avons ensuite étudié l'effet de la fonctionnalisation des GNS par Co-Por et Fe-Phc sur la variation de la résistance électrique. La Figure 61 (a et b) montre les résultats de la variation du courant en fonction de la tension de balayage appliquée (-500 à 500 mV) pour des films de GNS, Co-Por-GNS et Fe-Phc-GNS. Les courbes (I-V) présentent un comportement ohmique linéaire régi par la loi d'Ohm ( $U = RI$ ) (Figure 61). Avant fonctionnalisation, la résistance des films GNS est de l'ordre de 315  $\Omega/\square$ . Après fonctionnalisation par Co-Por, celle-

ci a augmenté à  $437 \Omega/\square$ . Alors que la résistance de surface de GNS diminue après fonctionnalisation par Fe-Phc (la résistance de surface passe de  $515 \Omega/\square$  à  $421 \Omega/\square$ ). Ces changements de résistance de surface après fonctionnalisation sont attribués à l'effet de dopage par les molécules fonctionnalisantes (un transfert d'électron de la molécule vers GNS) comme cela a été observé précédemment par Spectroscopie Raman. Ces observations sont en bon accord avec nos travaux antérieurs (29) où nous avons montré que la molécule Co-Por induisait un dopage de type « n » sur le graphène, suggérant un transfert d'électrons de Co-Por vers le graphène, augmentant ainsi sa résistance de surface, tandis que la molécule Fe-Phc provoquait un dopage de type « p », entraînant une diminution de la résistance de surface. Ces résultats sont en accord à ceux reportés par Pyo et *al.* (298) montrant que la fonctionnalisation du graphène par Co-Por augmente la résistance électrique et induit un dopage de type « n » du graphène.

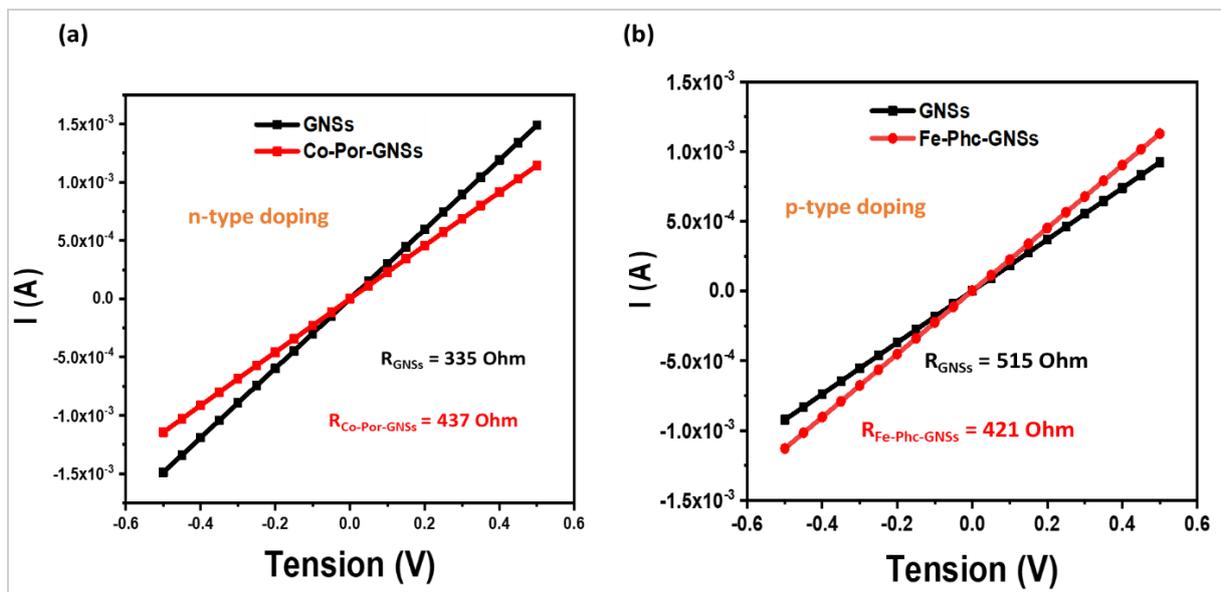


Figure 61: Courbes I(V) des GNS et GNS fonctionnalisés : (a) GNS et Co-Por-GNS, (b) GNS et Fe-Phc-GNS.

### c. Reproductibilité des mesures de la résistance électrique

Nous avons effectué plusieurs mesures de la résistance de surface des films de GNS et de GNS fonctionnalisé pour confirmer la reproductibilité de nos résultats et l'effet de dopage moléculaire induit par l'adsorption des molécules. La Figure 62 présente la variation de la résistance avant et après fonctionnalisation par Co-Por et Fe-Phc. Elle montre que la résistance des GNS augmente après fonctionnalisation par Co-Por, alors qu'elle diminue dans le cas de la fonctionnalisation des GNS par Fe-Phc. Ces résultats peuvent être expliqués par un transfert de charge entre les GNS et les molécules Co-Por et Fe-Phc. En effet, la molécule Co-Por provoque un dopage de type « n » tandis que la molécule Fe-Phc induit un dopage de type « p » sur le

graphène. Ces résultats sont cohérents avec les résultats obtenus précédemment par spectroscopie Raman.

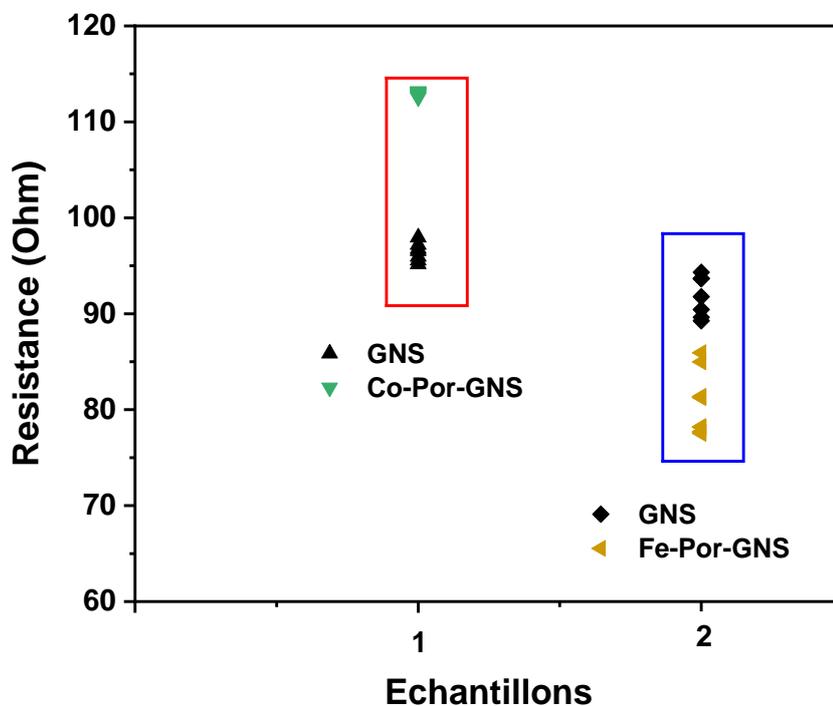


Figure 62 : les statistiques des mesures de la résistance du GNS avant et après fonctionnalisation par Co-Por et Fe-Phc.

Les caractérisations électriques par mesure de la résistance électrique des films de GNS fonctionnalisés par des molécules de Co-Por et Fe-Phc ont montré des propriétés différentes de celles des films non fonctionnalisés, ce qui confirme que l'assemblage de ces molécules sur la surface de GNS induit un dopage moléculaire de GNS. Cette caractérisation électrique complète les caractérisations spectroscopiques et microscopiques.

### III.5. Capteurs de gaz à base de GNS fonctionnalisés pour la détection de NO<sub>2</sub>

#### III.5.1. Dispositif de mesures sous gaz

La Figure 63 présente le dispositif de mesure électrique sous gaz. Il est composé d'une chambre à gaz (petite boîte en acier inoxydable de 100 cm<sup>3</sup> de volume), d'un contrôleur d'humidité (1-97% HR et de résolution 0,01), d'un contrôleur de température (20-200°C) et un générateur de gaz Owlstone (V-OVG). Ce dernier permet de générer des concentrations précises et reproductible en utilisant des tubes de perméation (Figure 63 (a)). Son utilisation est simple, elle consiste à introduire le tube de perméation avec l'analyte à l'intérieur du four,

l'analyte ensuite se diffuse à travers les parois du tube à une vitesse contrôlée par la température et la géométrie du tube utilisé. Dans cette étude, le gaz N<sub>2</sub> a été utilisé comme gaz de référence diluant pour les autres gaz analysés. La concentration de NO<sub>2</sub> est calculée en utilisant la formule suivante :

$$C = \frac{qd * 22.4}{Q * M}$$

C est la concentration en (ppm), qd est le taux de perméation (ng/min), Q est le débit (ml/min), 22.4 est le volume molaire (CNTP) et M est la masse molaire du gaz (g/mol). Le taux de perméation de NO<sub>2</sub> utilisé dans cette étude est de l'ordre de 2425 ng/min et la température est fixée à 30°C.

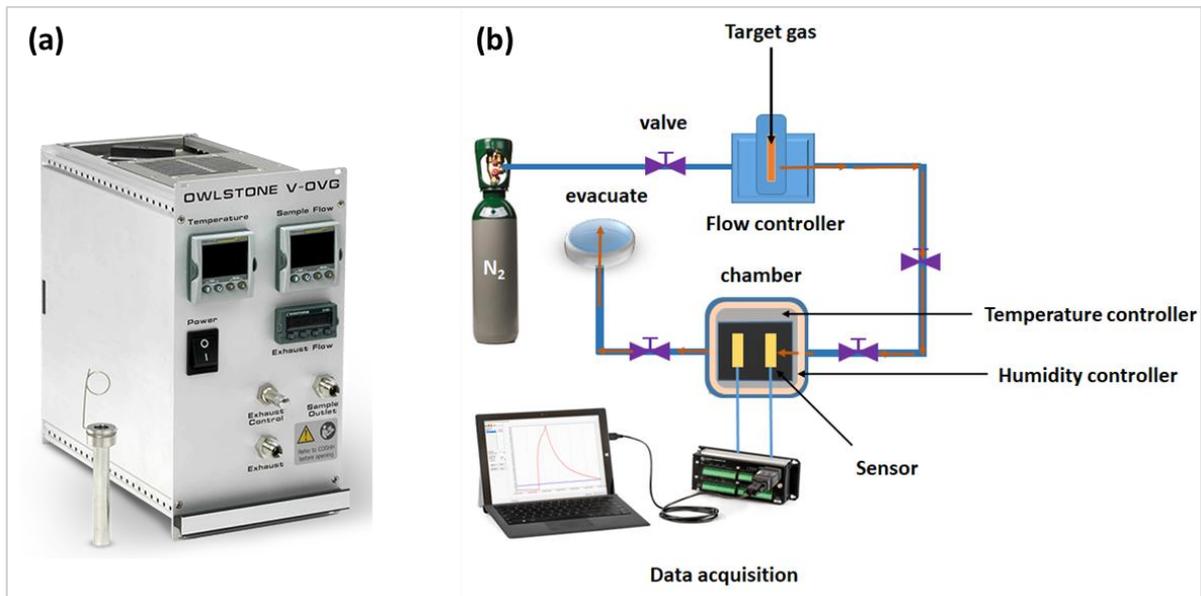


Figure 63 : (a) Générateur de gaz Owlstone). (b) Configuration du dispositif de détection de gaz.

Tous les tests de détection de gaz ont été effectués à une température ambiante de 30 ± 2 °C et à une humidité relative de 50%. Durant l'exposition au gaz, les mesures électriques ont été effectuées à l'aide d'un analyseur paramétrique à semi-conducteur Keithley 4200-SCS. Toutes les mesures de la résistance en présence ou en absence du gaz ont été effectuées à une tension fixe de 500 mV. Dans un premier temps, la chambre est balayée sous N<sub>2</sub> pendant 30 min ensuite NO<sub>2</sub> dilué dans N<sub>2</sub> est introduit à une concentration précise. Après les mesures sous gaz, les dispositifs sont exposés à N<sub>2</sub> pur pendant 15 min à 100°C afin de désorber les molécules de NO<sub>2</sub> adsorbées sur le dispositif.

### ➤ Détermination de la sensibilité du capteur

La réponse du capteur est définie par la variation du signal électrique avant et après entrée de gaz, particulièrement la variation de la résistance dans le cas de notre étude. Elle est définie par la sensibilité  $S$  (%) :

$$S (\%) = \frac{(R - R_0) * 100}{R_0}$$

où  $R_0$  est la résistance des capteurs avant l'exposition à  $\text{NO}_2$  et  $R$  la résistance en présence de  $\text{NO}_2$ .

### ➤ Détermination du temps de réponse ( $T_{\text{res}}$ ) et temps de récupération ( $T_{\text{rec}}$ )

Le temps de réponse est défini comme le temps nécessaire pour atteindre 90% de la résistance finale. C'est un paramètre important à définir car il permet d'avoir une idée sur l'efficacité des capteurs de gaz. Plus la valeur est faible, plus le capteur est efficace à réagir avec le gaz. Le temps de récupération (ou temps de remise à zéro) quant à lui est défini comme le temps nécessaire à un capteur pour revenir à 90 % du signal de base d'origine lors de la désorption du  $\text{NO}_2$ . Il permet de savoir le temps nécessaire pour la réutilisation du capteur. On peut distinguer deux cas : i) le capteur a une forte affinité au gaz, le temps de récupération dans ce cas est extrêmement lent et il nécessite des heures pour retourner à son état initial. ii) le cas inverse où l'affinité du capteur avec le gaz est faible, dans ce cas le temps de récupération est faible. Pour améliorer le temps de remise à zéro plusieurs méthodes ont été étudiées dans la littérature telles que l'éclairage par des lampes UV, ou Infrarouge, chauffage des substrats, etc. Ce dernier a été utilisé pour accélérer le temps de désorption du gaz.

## III.5.2. Capteur de gaz à base de GNS avant fonctionnalisation

### III.5.2.1. Détection du $\text{NO}_2$ par les capteurs à base de GNS

Nous avons étudié dans un premier temps la réponse des capteurs à base de GNS à différentes concentrations de  $\text{NO}_2$ . La Figure 64 présente les résultats de la réponse du capteur GNS non fonctionnalisé en fonction de différentes concentrations de  $\text{NO}_2$  (0,5 ppm - 2 ppm) réalisées à température ambiante (30 °C). Nous avons observé lors de l'introduction du gaz, que la réponse augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur maximale de l'ordre de 16%. Cette augmentation varie légèrement en fonction de la variation de la concentration de  $\text{NO}_2$ . En effet, pour une faible concentration de ( $\text{NO}_2$ ) de l'ordre de 0,5 ppm, la réponse du capteur à base de GNS est de 15,69 %, tandis que la valeur de 2 ppm est de 14,48 %. D'après ce résultat, nous

pouvons conclure que le film GNS répond à une faible concentration de NO<sub>2</sub> d'ordre de quelques ppb.

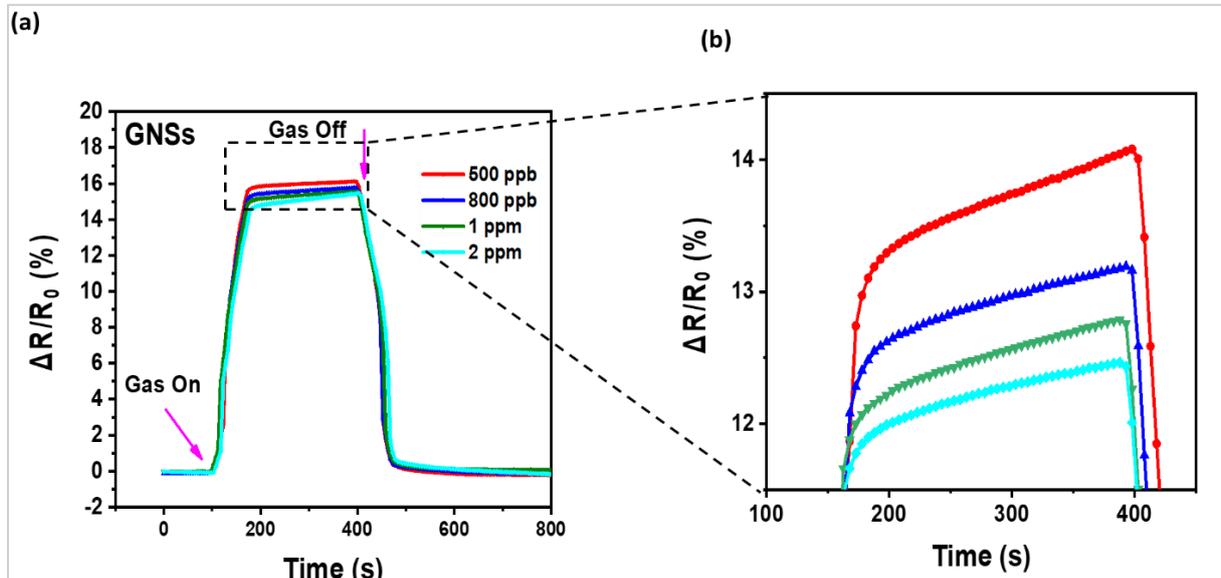


Figure 64 : (a) Réponse du capteur GNS en fonction de la concentration de NO<sub>2</sub>, (b) zoom sur la réponse du capteur GNS

### III.5.2.2. Mécanisme de détection de NO<sub>2</sub> par les capteurs à base de GNS

Nous avons proposé un mécanisme de détection pour expliquer la variation de la réponse du capteur à base de GNS. La Figure 65 illustre le mécanisme d'interaction des GNS avec les molécules de NO<sub>2</sub>. Ce mécanisme peut être expliqué par un transfert de charge entre les GNS et NO<sub>2</sub> qui induit une modification de la résistance du graphène. Il s'effectue en deux étapes : (i) les GNS sont initialement dopés de type « p » par les molécules d'eau résiduelles issues du procédé de préparation des films GNS (Figure 65, étape I). (ii) Lorsque les films GNS sont exposés au NO<sub>2</sub>, les molécules de NO<sub>2</sub> sont adsorbées à la surface des GNS, elles agissent comme des accepteurs d'électrons (Figure 65, étape II). Par conséquent, elles attirent les électrons des GNS dopés « p » initialement et provoquant un décalage du niveau de Fermi des GNS dû à une modification de la densité électronique (39). Ce qui conduit ainsi à une augmentation de la concentration des trous des GNS, ce qui a pour conséquence une augmentation de la conductance. Ce qui se traduit par une diminution de la résistance du film GNS lorsque la concentration de NO<sub>2</sub> augmente (2,4).

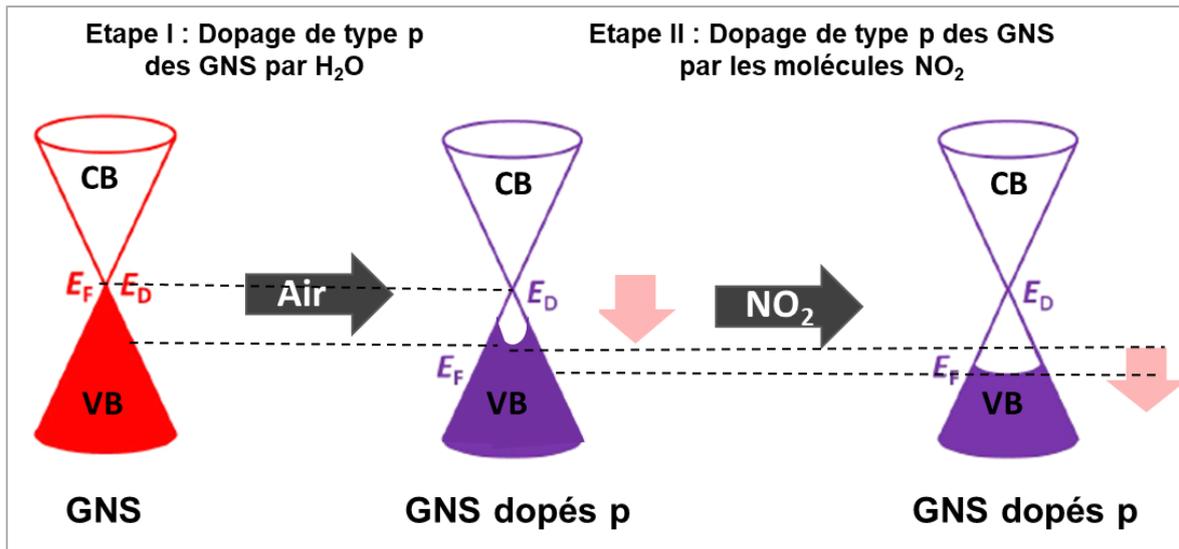


Figure 65 : Mécanisme de détection de NO<sub>2</sub> par les films GNS : (i) exposition à l'air, (ii) exposition au NO<sub>2</sub>.

### III.5.3. Capteur de gaz à base de GNS après fonctionnalisation

Nous avons étudié l'effet de la fonctionnalisation des films GNS sur les performances des capteurs à base des GNS. La réponse des capteurs à base des GNS fonctionnalisés par Co-Por et Fe-Phc à différentes concentrations de NO<sub>2</sub> a été étudiée dans les mêmes conditions que celles des capteurs à base des GNS non fonctionnalisés, précédemment décrites. À préciser, pour chaque échantillon des GNS, nous avons étudié la stabilité de la résistance et la réponse sous NO<sub>2</sub> avant sa fonctionnalisation afin de pouvoir comparer les résultats après fonctionnalisation.

#### III.5.3.1. Détection du NO<sub>2</sub> par les capteurs à base de GNS fonctionnalisés par Co-Por

##### a. Détection du NO<sub>2</sub>

La Figure 66 présente les résultats de la réponse électrique des capteurs à base des GNS et des GNS fonctionnalisés par Co-Por. On observe que la réponse du capteur à base de Co-Por-GNS diminue en augmentant la concentration du NO<sub>2</sub>. En effet, nous avons une réponse de 13,10 % après exposition à 0,5 ppm de NO<sub>2</sub>, alors que la valeur n'est que de 11,84 % pour 2 ppm. Ces observations sont cohérentes avec les travaux de W. Yuan et *al.* (40). En effet, ils ont démontré que la modification chimique de rGO avec des groupes acides sulfoniques ou amine améliorerait grandement les performances des capteurs de NO<sub>2</sub> par une diminution de sa résistance électrique en fonction de la concentration de NO<sub>2</sub>. En comparant la réponse des capteurs à base de Co-Por-GNS et ceux à base de GNS, on remarque que dans le cas des premiers, on obtient une réponse 'négative' (diminution plus significative de la résistance après

introduction de NO<sub>2</sub>) par rapport à la réponse des capteurs à base de GNS. Par exemple, la réponse du capteur à base de Co-Por-GNS et celle du capteur à base GNS sont 13,1% et 15,6%, respectivement, après une exposition à 0,5 ppm de NO<sub>2</sub>.

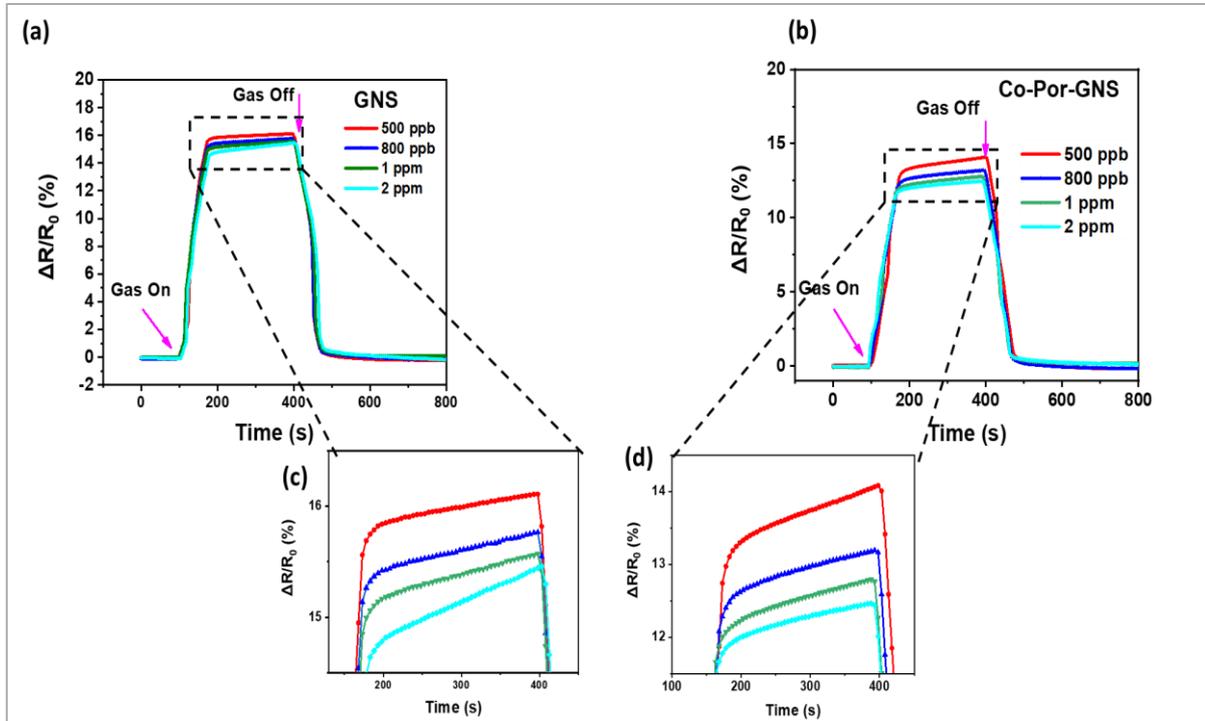


Figure 66 : Réponse du capteur GNS (a) avant et (b) après fonctionnalisation par Co-Por. (c) zoom de la réponse du capteur GNS et (d) zoom de la réponse des Co-Por-GNS

## b. Mécanisme de détection

La Figure 67 présente le mécanisme de détection du NO<sub>2</sub> par les capteurs à base de Co-Por-GNS. Le mécanisme de détection des capteurs Co-Por-GNS que nous avons proposé pour expliquer nos résultats de détection de NO<sub>2</sub> pour les capteurs GNS repose sur un transfert de charge entre les trois éléments : graphène, Co-Por et NO<sub>2</sub>. (i) lorsque le capteur à base de GNS est fonctionnalisé par la molécule Co-Por, cette dernière induit un dopage de type « n » (confirmé par les caractérisations spectroscopiques Raman et des mesures électriques, présentés précédemment), ce qui provoque une augmentation de la densité des porteurs de charge (électrons). Par conséquent, une augmentation de la résistance électrique des GNS est observée (Figure 67, étape I). (ii) Ensuite, lorsque les capteurs à base des GNS fonctionnalisés par Co-Por sont exposés à NO<sub>2</sub>, ce dernier reçoit un électron (gaz accepteur d'électrons), ce qui induit une diminution de la résistance dû à un dopage de type « p » des GNS fonctionnalisés (Figure 67, étape II).

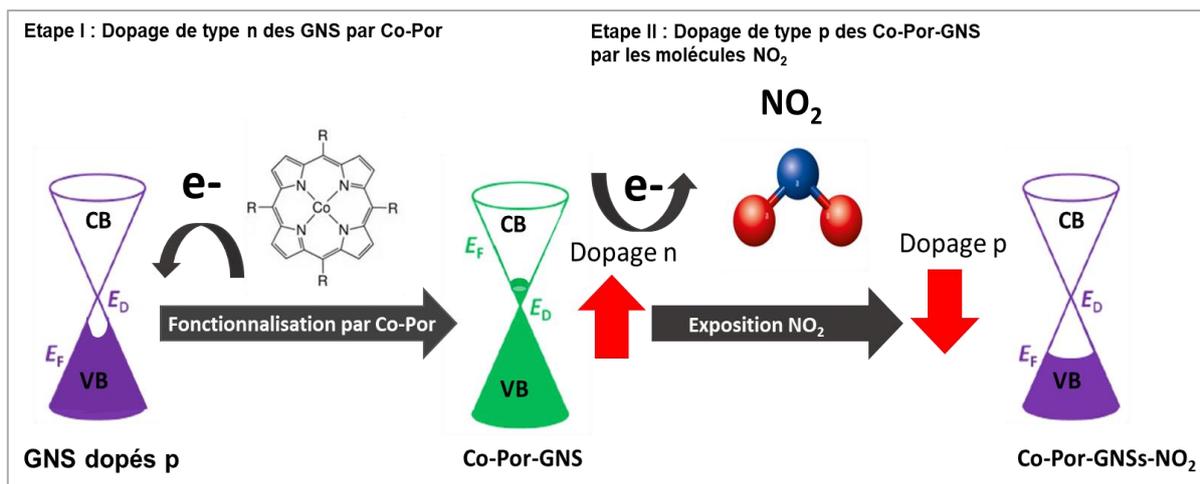


Figure 67: Mécanisme de détection du NO<sub>2</sub> par des films de Co-Por-GNS

Afin de confirmer ce mécanisme de transfert de charge proposé pour la détection de NO<sub>2</sub> par les capteurs à base de GNS fonctionnalisés par Co-Por, nous avons caractérisé la surface avant et après exposition à NO<sub>2</sub> par spectroscopie de Raman. Les spectres Raman obtenus avant l'adsorption de NO<sub>2</sub> sur la surface des GNS et des GNS fonctionnalisés par Co-Por sont présentés dans la Figure 68 (a). Nous observons un déplacement des bandes G et 2D des GNS après fonctionnalisation par Co-Por. En effet, les bandes G et 2D se déplacent de 1580 à 1550 cm<sup>-1</sup> et de 2726 à 2695 cm<sup>-1</sup>, après fonctionnalisation, respectivement. Cet effet est dû au dopage de type « n » induit par la molécule de Co-Por. Après l'adsorption du NO<sub>2</sub> à la surface des GNS fonctionnalisés par Co-Por, nous avons observé un décalage assez significatif dans la position des bandes G et 2D de 1550 à 1575 cm<sup>-1</sup> et de 2695 à 2702 cm<sup>-1</sup>, respectivement, indiquant un dopage de type « p » (Figure 68 (b)). Ces résultats nous permettent de confirmer que le mécanisme proposé repose sur un transfert de charge.

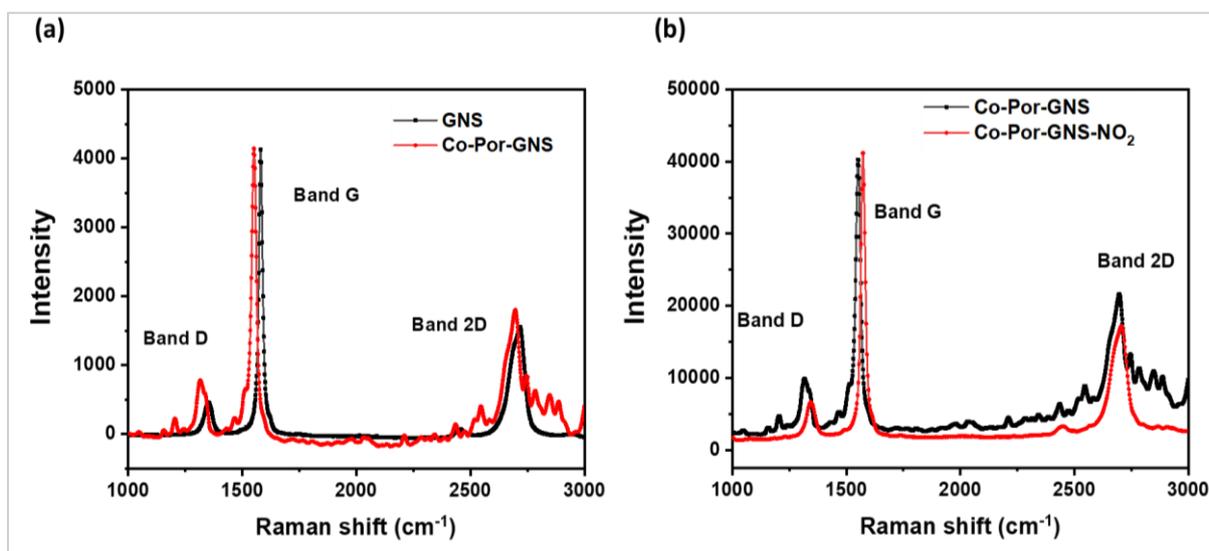


Figure 68: Résultats spectroscopie Raman : (a) GNS et Co-Por-GNS. (b) Co-Por-GNS avant et après détection de NO<sub>2</sub>

### III.5.3.2. Détection du NO<sub>2</sub> par les capteurs à base de GNS fonctionnalisé par Fe-Phc

#### a. Détection du NO<sub>2</sub>

Nous avons étudié la réponse des capteurs à base de GNS fonctionnalisés par Fe-Phc pour prouver l'effet de la fonctionnalisation des GNS par la molécule Fe-Phc sur les performances des capteurs. La Figure 69 présente la réponse des capteurs à base de GNS et de GNS fonctionnalisés par Fe-Phc. Nous observons que la réponse des deux capteurs augmente après l'introduction de NO<sub>2</sub> et que la réponse du capteur à base de Phc-Fe-GNS est légèrement supérieure par rapport à celle du capteur à base de GNS. En effet, les réponses des capteurs à base de GNS fonctionnalisés par Fe-Phc après exposition à 0,5 ppm et 2 ppm sont respectivement, 8,3 % et 7,7 % (Figure 69 (b,d)), tandis que les réponses des capteurs à base de GNS non fonctionnalisés sous les mêmes concentrations sont 7,8 % et 7,2 %, respectivement (Figure 69 (a,c)).

Nous pouvons conclure que la réponse du capteur à base de GNS a été améliorée après fonctionnalisation et qu'elle peut être modulée en fonction de la nature chimique de la molécule fonctionnalisante : la molécule Fe-Phc permet d'avoir une réponse positive (augmentation de la réponse), alors que la molécule Co-Por induit une diminution de cette dernière. Cette réponse est due au transfert de charge mené par les molécules fonctionnalisantes.

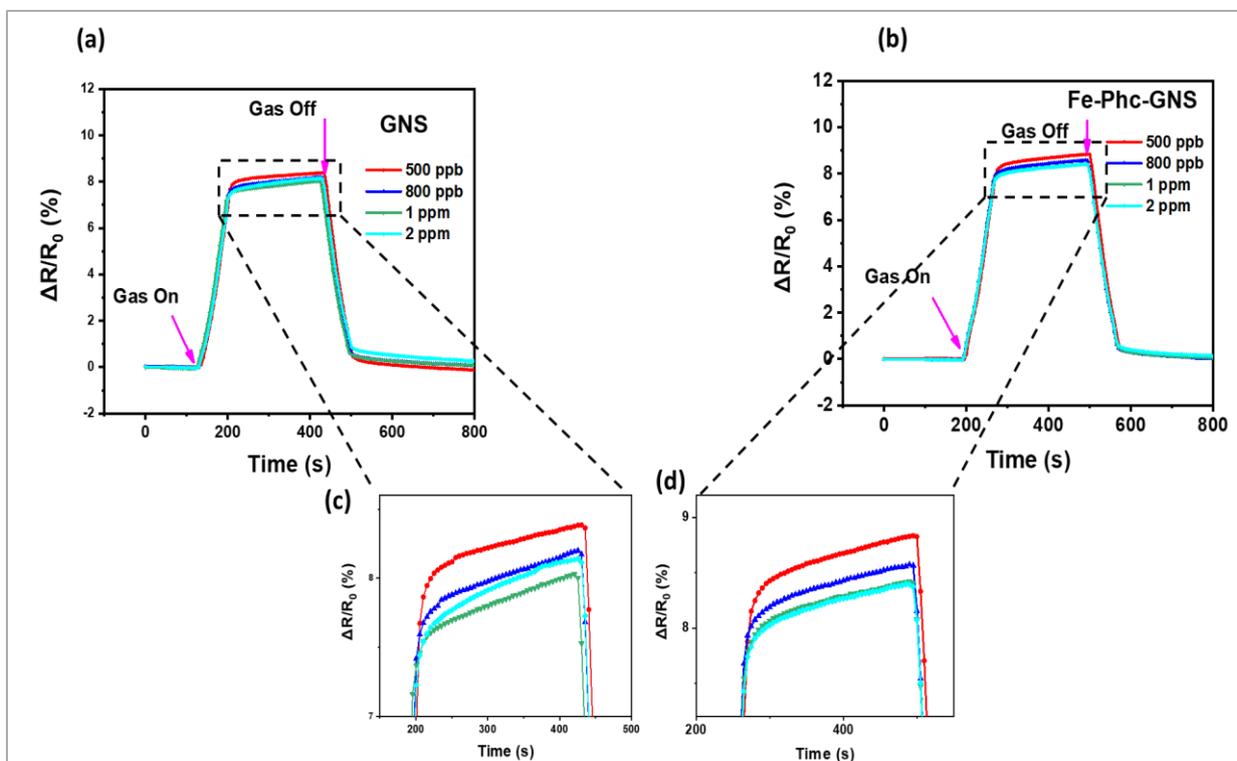


Figure 69: Réponse du capteur GNS (a) avant et (b) après fonctionnalisation par Fe-Phc. (c) zoom de la réponse du capteur GNS et (d) zoom de la réponse des Fe-Phc-GNS

## b. Mécanisme de détection

Le mécanisme de détection pour illustrer la réponse des capteurs à base de GNS et de GNS fonctionnalisés par Fe-Phc repose sur le même principe de détection que les capteurs à base de GNS et de Co-Por-GNS, qu'est basé sur un transfert de charge entre GNS, Fe-Phc et  $\text{NO}_2$ . (i) Lors de la fonctionnalisation des GNS par Fe-Phc, un transfert de charge aura lieu où un électron est transféré de GNS vers Fe-Phc, entraînant un dopage de type « p » (Figure 70, étape I). Ces résultats sont confirmés par les mesures électriques et la caractérisation Raman. (ii) Après l'exposition à  $\text{NO}_2$ , un transfert d'électrons de Fe-Phc à  $\text{NO}_2$  se produit, ce qui entraîne une augmentation des porteurs de charge positive dans les GNS et par la suite une diminution de la densité électronique (Figure 70, étape II).

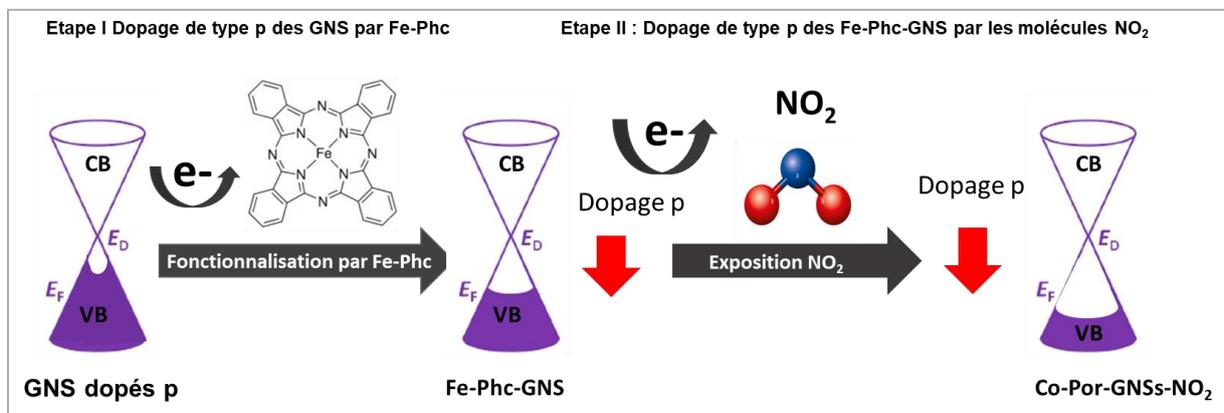


Figure 70: mécanisme de détection des capteurs Fe-Phc-GNS

Pour élucider ce mécanisme, nous avons caractérisé les capteurs à base de GNS et de GNS fonctionnalisés par Fe-Phc avant et après exposition à  $\text{NO}_2$  par spectroscopie Raman afin de corrélérer les déplacements des bandes G et 2D avec le transfert de charge qui se produit avant et après détection de  $\text{NO}_2$ . La Figure 71 présente les spectres Raman des GNS et des GNS fonctionnalisés par Fe-Phc avant et après adsorption de  $\text{NO}_2$ . Avant exposition à  $\text{NO}_2$ , nous avons observé la présence des pics caractéristiques au GNS (bande D, G, et 2D aux positions  $1353$ ,  $1583$  et  $2714 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement) et la présence des pics spécifiques à la molécule Fe-Phc situés entre  $1000$  et  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Après adsorption à  $\text{NO}_2$ , nous avons observé un léger déplacement des bandes G et 2D et des pics caractéristiques de la molécule Fe-Phc vers les hautes fréquences. Ces résultats confirment un dopage de type p après adsorption de  $\text{NO}_2$ , ce qui suggère un transfert d'électrons de Fe-Phc-GNS vers le  $\text{NO}_2$ .

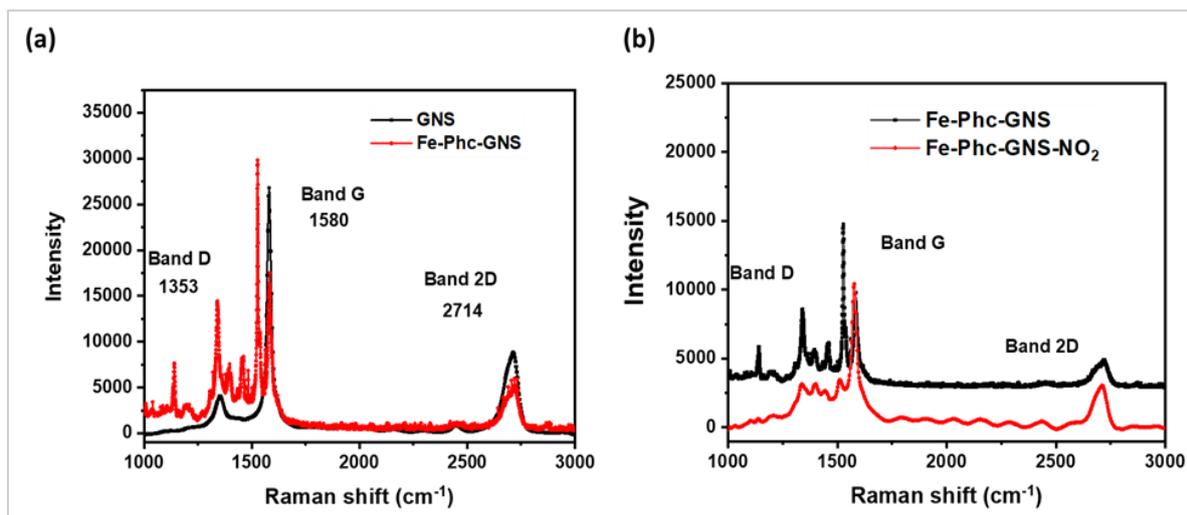


Figure 71 : Spectres Raman des GNS et Fe-Phc-GNS avant (a) et après (b) détection de  $\text{NO}_2$ .

### III.5.3.3. Reproductibilité de la détection du $\text{NO}_2$ par les capteurs à base de GNS et de GNS fonctionnalisé

La reproductibilité de la réponse des capteurs a été étudiée afin de confirmer les résultats obtenus des capteurs à base de GNS. La Figure 72 montre la réponse des capteurs à base de GNS et de GNS fonctionnalisés par Co-Por, soumis à divers cycles d'absorption/désorption de  $\text{NO}_2$  à une concentration de 1 ppm afin d'évaluer la répétabilité de la réponse. Les capteurs à base de GNS fonctionnalisé présentent une caractéristique de reproductibilité élevée pendant une longue période de temps dans ces conditions sans aucune dérive significative. Ainsi, nous pouvons confirmer que les capteurs à base de GNS fonctionnalisés ont une bonne répétabilité et réversibilité. De plus, même après plusieurs mois, les capteurs à base de GNS fonctionnalisés présentent toujours d'excellentes performances de détection, ce qui suggère que ces capteurs ont un grand potentiel dans le domaine de la détection.

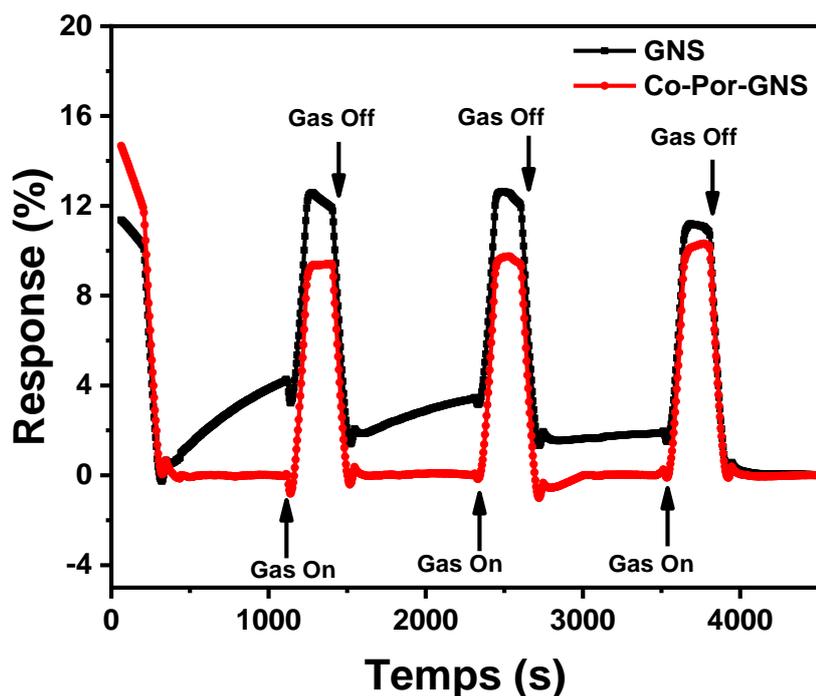


Figure 72 : Propriétés de répétabilité des GNS et GNS fonctionnalisés avec capteur Co-Por exposé à 1 ppm de NO<sub>2</sub>.

### III.5.4. Sensibilité des capteurs à base de GNS, de Co-Por-GNS et de Fe-Phc-GNS

La réponse des capteurs GNS et GNS fonctionnalisés a été mesurée afin d'évaluer leurs sensibilités. Cette dernière est définie comme la réponse du capteur à l'injection de NO<sub>2</sub>. La Figure 73 présente la sensibilité des deux capteurs à base de GNS et de GNS fonctionnalisés à différentes concentrations de NO<sub>2</sub> (entre 0,5 à 2 ppm). Nous avons observé que la réponse des trois capteurs GNS et de GNS fonctionnalisés par Co-Por et Fe-Phc en fonction de la concentration de gaz présente une tendance linéaire. Cette dernière est définie par l'équation suivante :  $S (\%) = a(C_{NO_2}) + b$  où  $a$  est le coefficient directeur de la droite. Les valeurs négatives du coefficient directeur ( $a$ ) sont dues à la nature de gaz accepteur d'électrons (NO<sub>2</sub>) étudié et qui induit un dopage de type « p » au sein des capteurs, provoquant ainsi une diminution de la valeur des résistances en fonction de l'augmentation de la concentration. Ces résultats confirment que la fonctionnalisation a un effet sur la réponse des capteurs, elle permet d'améliorer la sensibilité des capteurs à base des GNS à de faibles concentrations de gaz NO<sub>2</sub> et que les deux molécules fonctionnalisantes Co-Por et Fe-Phc ont des comportements inverses sur la réponse des capteurs à base de GNS.

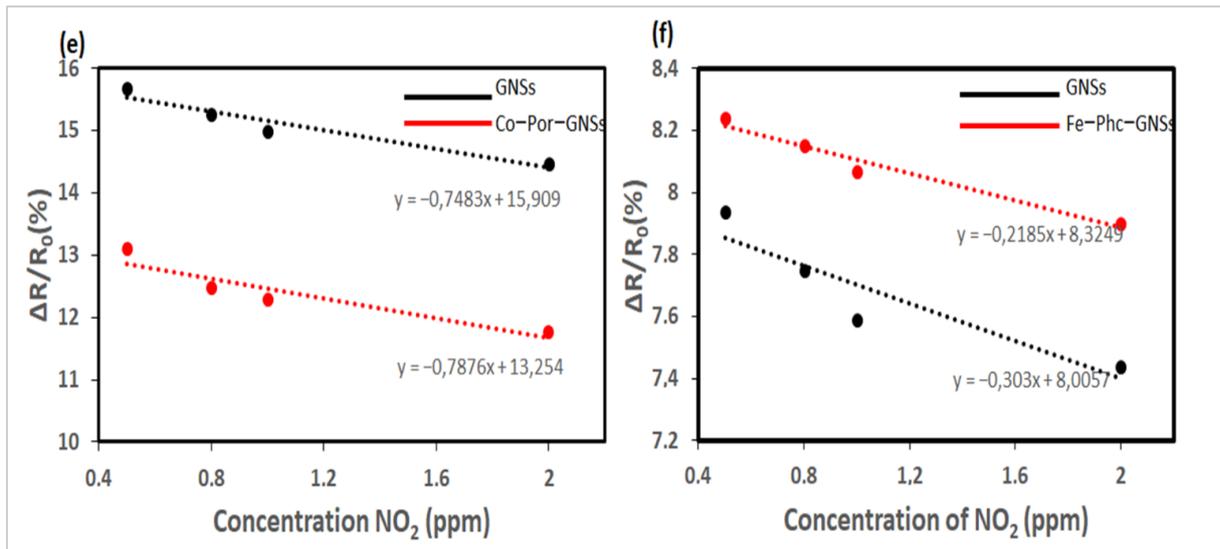


Figure 73: Réponse du capteur GNS et des capteurs GNS fonctionnalisés au gaz NO<sub>2</sub> sous différentes concentrations de 0.5 à 2 ppm

### III.5.5. Temps de réponse ( $T_{res}$ ) et temps de récupération ( $T_{rec}$ )

Les temps de réponse ( $T_{res}$ ) et de récupération ( $T_{rec}$ ) sont deux paramètres importants qui évaluent les performances des capteurs GNS et GNS fonctionnalisés. Le  $T_{res}$  correspond au temps nécessaire pour atteindre 90% de la réponse maximale du capteur. Plus la valeur de  $T_{res}$  est faible plus le capteur est performant. Pour une concentration de 0,5 ppm, les temps de réponse des capteurs à base de GNS, de Co-Por-GNS et de Fe-Phc-GNS sont d'environ 63 s. Cette valeur montre parfaitement que nos capteurs sont performants en termes de ( $T_{res}$ ) par rapport aux études antérieures de Zhu et al. (206) qui ont une valeur  $T_{res}$  de 172 s pour une concentration de 20 ppm (

Tableau 7).

Le temps de récupération ( $T_{rec}$ ) quant lui correspond au temps nécessaire pour la désorption de gaz à 90 %. C'est-à-dire le temps de remise à zéro du capteur où la réponse maximale du capteur a baissé de 90%. Ce processus de remise à zéro est souvent accélérer par l'utilisation d'un traitement thermique, par irradiation lumineuse, etc. Dans cette étude, un traitement thermique à 100°C a été utilisé. Sans ce processus de chauffage, le temps de remise à zéro prendrait des heures (2 à 4 h). Cela est dû à la forte affinité du  $NO_2$  aux nanofeuillets de graphène. Pour une concentration de 0,5 ppm, les temps de récupération de nos capteurs GNS, Co-Por-GNS et Fe-Phc-GNS sont d'environ 63, 54 et 63 s, respectivement. Ces valeurs de  $T_{rec}$  sont inférieures aux valeurs obtenues par Zhu et al. (206) qui sont de l'ordre de  $T_{rec}$  de 828 s. Ces résultats montrent que nos capteurs peuvent être réutilisés.

### **III.5.6. Comparaison des performances de nos capteurs avec les capteurs dans l'état de l'art**

Les performances de nos capteurs ont été comparées aux études antérieurs (

Tableau 7). Les paramètres étudiés sont : les types de capteurs (résistifs, GFET, etc.), les concentrations de NO<sub>2</sub> étudiées, la sensibilité, la limite de détection (en anglais Limit of Detection (LOD)) et les temps de réponse et récupération. Nous observons que nos capteurs à base de GNS fonctionnalisés par Co-Por et Fe-Phc présentent des meilleures performances de détection en termes de temps de réponse / récupération par rapport aux autres capteurs basés sur le graphène. Néanmoins, nous pouvons toujours améliorer ces performances en préparant des films de GNS avec des épaisseurs plus minces. La LOD n'a pas été étudiée pour nos capteurs. Elle est définie par la plus petite concentration de NO<sub>2</sub> où l'on a une réponse du capteur.

Tableau 7: Comparaison des performances de nos capteurs par rapport à ceux de la littérature.

Matériaux	Types de capteurs	T(°)	Concentration (ppm)	Sensibilité	LOD (ppb)	T <sub>res</sub> /T <sub>rec</sub>	Réf
Mo-Por-graphène	FETs	TA	0,002-0,800	-	0,3	-	(199)
Eu(TPyP)(Phc)rGO	Chimirésistif	TA	0,5-100	-	80	172/828 (20 ppm)	(206)
Polymère-rGO	Chimirésistif	TA	0,15-5	1,03 ppm <sup>-1</sup>	150	180/360 (0.5 ppm)	(300)
BNG	Chimirésistif	TA	0,001-0,08	0,05%	-	177/392 (1 ppb)	(301)
S-doped-graphène	MEMS	TA	0,0005 – 100	1,8%	0.5	-	(302)
Co-Por-GNS	Chimirésistif	TA	0,5-2	13,1%	-	63/54 (0,5 ppm)	Nos résultats
Fe-Phc-GNS	Chimirésistif	TA	0,5-2	8,3%	-	63/63 (0,5 ppm)	Nos résultats

### III.6. Conclusion

Dans cette étude, nous avons développé une méthode facile et simple pour fabriquer des capteurs de gaz à base de GNS et de GNS fonctionnalisés par Co-Por et Fe-Phc pour la détection de NO<sub>2</sub>. Les films de GNS sont synthétisés par LPE et ensuite transférés sur des membranes PVDF. Les GNS avant et après fonctionnalisation ont été caractérisés par différentes méthodes microscopiques et spectroscopiques. La spectroscopie Raman a montré la présence des films de GNS de très bonne qualité cristalline (faible intensité de la bande D) et la fonctionnalisation de ces derniers par Co-Por et Fe-Phc de manière non-covalente. Ces résultats ont été complétés par DRX, qui confirme la formation des films cristallins et que la fonctionnalisation avec Co-Por et Fe-Phc n'affecte pas la structure cristalline des GNS. Les résultats MEB, AFM et MET ont montré que les films sont homogènes, continus et ils sont composés de nanofeuillets superposés. Ces caractérisations sont complétées par une étude en EDS qui a permis de mettre en évidence la présence des éléments chimiques Fe, Co et N, confirmant ainsi la fonctionnalisation des GNS par Co-Por et Fe-Phc. La spectroscopie Raman et les mesures électriques ont démontré la présence d'un transfert de charge entre les GNS et les molécules

fonctionnalisantes. En effet, la molécule Co-Por induit un dopage de type n alors que la molécule Fe-Phc provoque un dopage de type p.

Les capteurs à base de GNS et de GNS fonctionnalisés ont été testés à différentes concentrations de NO<sub>2</sub> dilué dans N<sub>2</sub> pour mettre en évidence l'effet de la fonctionnalisation sur les performances des capteurs. Les résultats ont montré que la réponse des capteurs augmente avec l'augmentation de la concentration de NO<sub>2</sub> à température ambiante. En outre, la sensibilité de ces capteurs est améliorée après la fonctionnalisation de ces derniers. Nous avons également montré qu'en fonction de la molécule fonctionnalisante nous pouvons moduler la réponse du capteur. En effet, les réponses des capteurs à base de Co-Por-GNS et de GNS après exposition à 0,5 ppm de NO<sub>2</sub> sont de l'ordre de 13,1 % et 15,6 %, respectivement. Alors que celles des capteurs à base de Fe-Phc-GNS et de GNS sont de l'ordre de 8,3 % et 7,8 %, respectivement.

# **Chapitre IV :**

## **Hétérostructures graphène – polyéthylèneimine – nanoparticules métalliques pour la réduction catalytique de polluants**

# Chapitre IV : Hétérostructures graphène – polyéthylèneimine – nanoparticules métalliques pour la réduction catalytique de polluants

---

## IV.1. Introduction

En raison de l'ampleur croissante des émissions de gaz à effet de serre, le problème du réchauffement climatique a engendré un déséquilibre écologique, des menaces sanitaires, une crise des ressources alimentaires, un manque d'eau, etc. qui constituent les défis majeurs de notre époque. A fin de faire face à cette problématique, le développement de matériaux catalytiques peu coûteux, faciles à utiliser et recyclables, visant à accélérer les réactions de réduction de polluants toxiques dans l'eau, est considéré comme une stratégie prometteuse en science des matériaux. La réduction catalytique implique la réduction de molécules telles que les micropolluants et les médicaments par le biais de réactions chimiques catalytiques (303). Certains métaux, tels que l'argent (28) et l'or (29), sont reconnus pour leur potentiel catalytique élevé dans diverses réactions de réduction de polluants, notamment le 4-NP, une molécule modèle couramment utilisée en catalyse pour sa réduction en 4-AP.

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé les hétérostructures par une méthode simple en deux étapes. Dans un premier temps, nous avons synthétisé des nanohybrides graphène-polyéthylèneimine (G-PEI). Ensuite, ces nanohybrides ont été utilisés comme supports efficaces pour chélater les ions métalliques et réduire ces derniers en AgNPs et d'AuNPs, qui sont catalytiquement actives dans la réduction de polluants. Deux types d'hétérostructures ont été synthétisés : des hétérostructures graphène-polyéthylèneimine- NPs monométalliques d'argent ou d'or (G-PEI-AgNPs ou G-PEI-AuNPs) et des hétérostructures graphène-polyéthylèneimine- NPs bimétalliques d'argent et d'or (G-PEI-AgNPs-AuNPs).

Par la suite, ces hétérostructures ont été analysées à l'aide de techniques de caractérisation complémentaires, telles que la spectroscopie Raman, la XPS, la DRX, l'ATG, les microscopies MEB et MET en combinaison avec l'EDS.

Enfin, les hétérostructures G-PEI-AgNPs, G-PEI-AuNPs et G-PEI-AgNPs-AuNPs ont été utilisées comme catalyseurs dans les réactions de réduction du 4-NP et du nitrofen.

## IV.2. Nanohybrides graphène-polyéthylèneimine (G-PEI)

### IV.2.1. Etude de la structure du graphène

Le graphène a été acheté chez Sigma Aldrich sous forme de poudre, avec une surface spécifique de  $750 \text{ m}^2/\text{g}$ . Avant de l'utiliser pour la synthèse des nanohybrides, nous avons d'abord étudié la structure du graphène en utilisant différentes techniques de caractérisation telles que la spectroscopie Raman, l'analyse thermogravimétrique (ATG), la diffraction de rayons X (DRX) et la spectroscopie photoélectronique X (XPS). La spectroscopie Raman et la DRX ont été utilisées pour étudier la structure cristalline du graphène. L'ATG a été utilisée pour étudier les propriétés thermiques du graphène, tandis que la XPS a permis de déterminer la composition chimique à la surface du graphène et la nature de leurs liaisons chimiques.

La Figure 74 présente les résultats de la caractérisation par spectroscopie Raman de la poudre de graphène dans différents échantillons. L'analyse des spectres obtenus a révélé la présence de trois pics distincts : les pics D, G et 2D (Figure 74). Le pic D, situé à  $1334 \text{ cm}^{-1}$ , est caractéristique des défauts présents dans la structure du graphène ( $\text{Csp}^3$ , bords, dislocations, fissures, lacunes). Le pic G, à  $1568 \text{ cm}^{-1}$ , est associé à la vibration des atomes de carbone  $\text{sp}^2$  dans le plan du graphène. Le pic 2D, à  $2683 \text{ cm}^{-1}$ , est lié au nombre de couches de graphène. Le rapport d'intensité  $I_{2D}/I_G$  est inférieur à 1, ce qui indique la présence de plusieurs couches de graphène. Le rapport d'intensité  $I_D/I_G$  obtenu à différentes zones de l'échantillon varie de 0,4 à 1, confirmant ainsi la présence de défauts dans la structure du graphène.

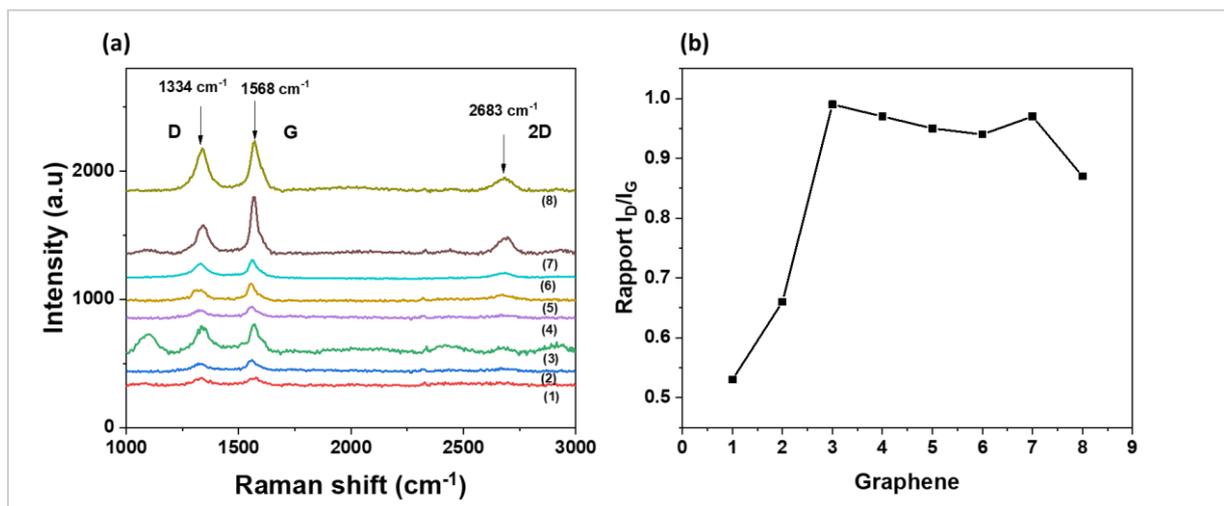


Figure 74 : (a) Spectroscopie Raman du graphène réalisée à différents endroits de l'échantillon. (b) Rapport  $I_D/I_G$  des différents résultats Raman des différents échantillons de graphène.

La Figure 75 présente les résultats de la caractérisation du graphène par DRX, ATG et XPS. La Figure 75 (a) présente le diffractogramme DRX du graphène. Un pic intense est observé à  $2\theta = 26,5^\circ$ , correspondant au plan (002) du carbone (C) du graphène, avec une distance interfeuillets de 0,34 nm. Ce pic caractérise la présence d'une structure cristalline dans le graphène.

La Figure 75 (b) présente les résultats de l'ATG du graphène, ainsi que sa courbe dérivée. Nous observons une première décomposition à environ  $100^\circ\text{C}$ , correspondant à l'évaporation des traces de solvants (comme l'eau). Ceci indique le caractère légèrement hydrophile de ce graphène, résultant de son oxydation et de la présence de groupes oxygénés, ce qui est confirmé par XPS (Figure 75 (c) et (d)). Une perte de masse significative de 97 % est observée, débutant avant d'atteindre la température de  $683^\circ\text{C}$ . Le pic, large et asymétrique, à  $683^\circ\text{C}$  correspond à la rupture des liaisons C=C ( $-\text{Csp}^2$ ) et au clivage des fonctions OH et COOH présentes dans la structure du graphène.

Les Figure 75 (c) et (d) présentent le spectre général XPS du graphène, ainsi que la déconvolution de son pic à haute résolution C1s. Le spectre général révèle la présence de deux pics distincts : l'un à 532 eV, correspondant à l'atome d'oxygène (O1s), et l'autre à environ 284,5 eV, correspondant à l'atome de carbone (C1s). Le rapport atomique en pourcentage entre O1s et C1s dans le graphène est de 0,07. Cette valeur relativement faible indique une légère oxydation du graphène, ce qui confirme sa haute qualité cristalline. Le pic C1s a été déconvolué en cinq composantes : à 284,3 eV, correspondant aux liaisons C=C ; à 284,7 eV, correspondant aux liaisons C-C ; à 286,7 eV, correspondant aux liaisons C-O ; à 287,8 eV, correspondant aux liaisons C=O ; et à 290,7 eV, correspondant aux interactions  $\pi$ - $\pi$ . La présence des liaisons C-O et C=O confirme la présence de défauts dans la structure du graphène, ce qui est en accord avec les résultats de la caractérisation par spectroscopie Raman.

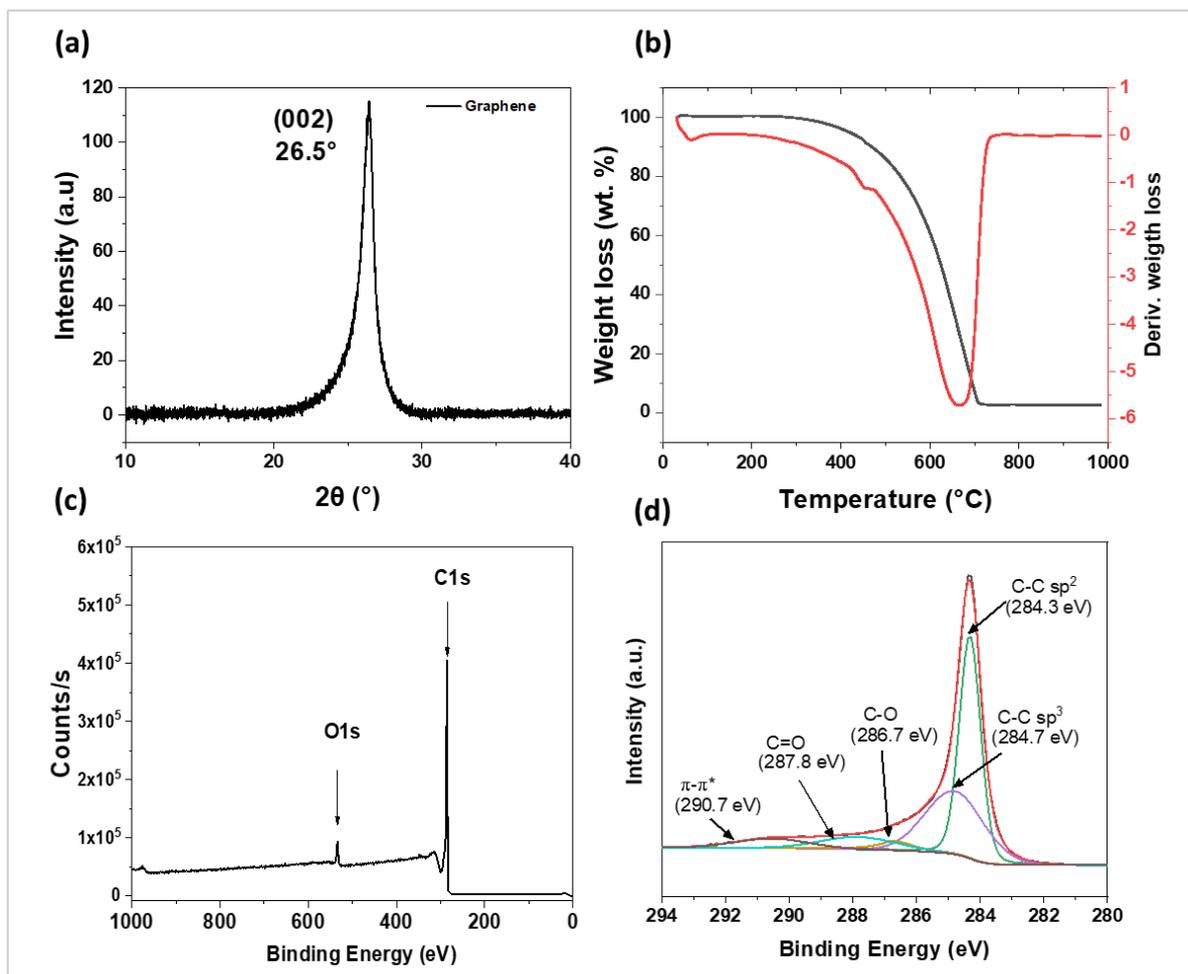


Figure 75 : Résultats de la caractérisation du graphène par : (a) DRX, (b) ATG, (c) spectre et (c et d) XPS

#### IV.2.2. Hypothèse sur la nature des interactions entre le graphène (G) et le polyéthylèneimine (PEI)

Après avoir étudié la structure du graphène, nous avons formulé une hypothèse concernant la nature des interactions possibles entre le G et la PEI pouvant conduire à la préparation avec succès de nanohybrides G-PEI (Figure 76). Comme le montrent les résultats XPS, le graphène présente des groupes fonctionnels tels que des groupes hydroxyles et carboxyles (304,305). Ces groupes fonctionnels peuvent permettre de fonctionnaliser le graphène avec la PEI par le biais d'interactions de type liaisons hydrogènes entre les groupes OH et COOH du graphène et les groupes NH<sub>2</sub> de la PEI.

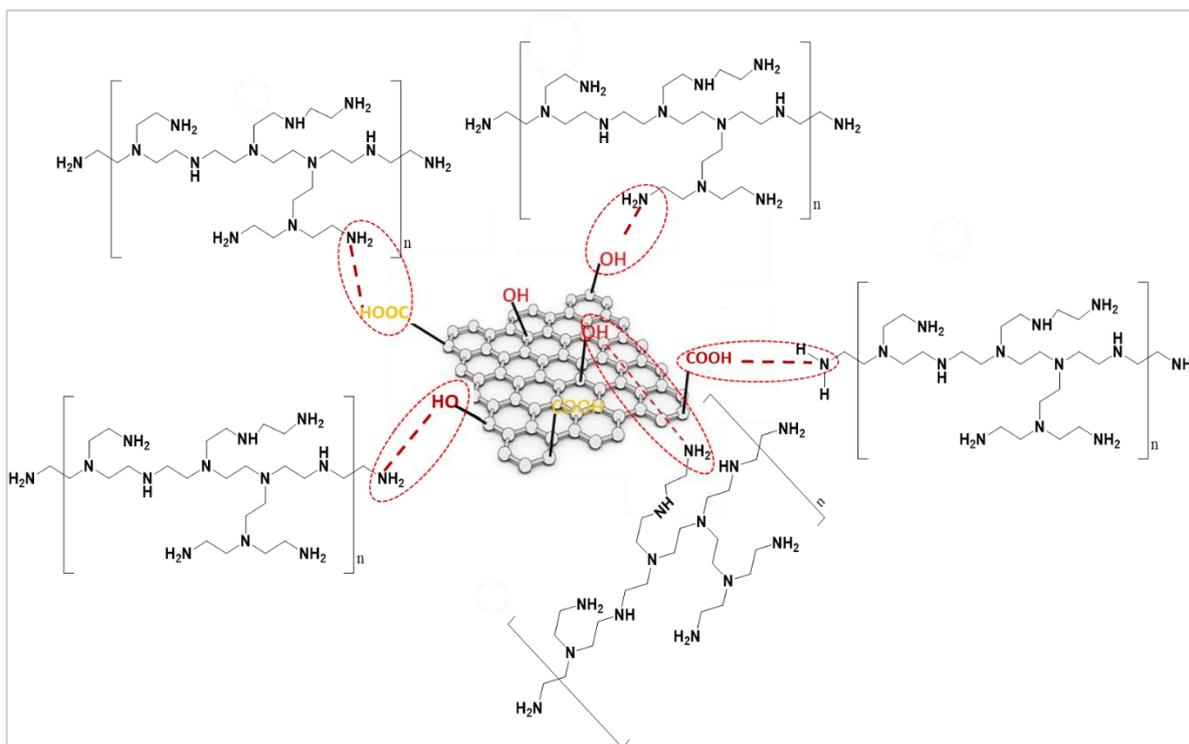


Figure 76 : Hypothèse sur la nature des interactions entre G et PEI pour la formation des hétérostructures

### IV.2.3. Synthèse des nanohybrides G-PEI

Nous avons débuté notre étude en nous intéressant à la fonctionnalisation non covalente du graphène par la PEI afin d'obtenir des nanohybrides G-PEI qui seront ultérieurement utilisés pour chélater et réduire des ions métalliques en nanoparticules métalliques (MNPs). Le choix de la PEI pour la fonctionnalisation du graphène est motivé par sa forte densité en groupements amine ( $\text{NH}_2$ ) au sein de sa structure chimique, permettant ainsi de favoriser des interactions hydrogène entre les groupes OH et COOH du graphène et les groupes  $\text{NH}_2$  de la PEI (306). De plus, ces groupements  $\text{NH}_2$  permettent de complexer et réduire des précurseurs de MNPs, pouvant ainsi donner naissance à des hétérostructures G-PEI-MNPs (307).

Nous avons étudié l'influence du pourcentage de graphène initialement introduit dans les nanohybrides. Différents pourcentages massiques ont été évalués : 1 %, 3 %, 5 %, 10 % et 25 %, correspondant respectivement aux nanohybrides G(1%)-PEI, G(3%)-PEI, G(5%)-PEI, G(10%)-PEI et G(25%)-PEI. Ces pourcentages ont été calculés en rapportant la masse de graphène à la masse de PEI.

La Figure 77 présente la méthode de préparation des nanohybrides G(x%)-PEI : une masse de 500 mg de graphène a été dispersée dans 500 ml de DMSO. Le mélange a été agité

magnétiquement pendant 30 min à température ambiante, puis soumis à une agitation ultrasonique (50-60 Hz) pendant 1 heure à 80°C, suivi d'une nouvelle agitation magnétique pendant 30 min à 80°C. Ensuite, une quantité de PEI correspondant au pourcentage de graphène souhaité a été ajoutée au mélange, qui a ensuite été agité magnétiquement à 80°C pendant 1 heure, suivi d'une agitation ultrasonique d'une durée de 1 heure. L'agitation magnétique à 80°C a été poursuivie pendant 19 heures, avant de laisser le mélange refroidir à température ambiante.

Par la suite, nous avons effectué plusieurs cycles de centrifugation à 8000 T/min pendant 15 min, suivis de deux lavages avec de l'eau et de l'éthanol respectivement. Le nanohybride obtenu a été séché à 100°C pendant 24 heures. Cette méthode de synthèse offre deux possibilités de structures pour les nanohybrides : (i) la structure (1) dans laquelle la PEI n'exfolie pas le graphène, mais l'enrobe grâce aux interactions hydrogène des NH<sub>2</sub> de la PEI et les fonctions alcool (-OH) et acide carboxylique (COOH) présentes dans le graphène et (ii) la structure (2) dans laquelle la PEI exfolie le graphène, c'est-à-dire les feuillets du graphène sont bien séparés par des chaînes de PEI. La structure (1) permet de préserver la structure cristalline du graphène et devrait de fait conduire à la formation de composites traditionnels qui si utilisés comme catalyseurs hétérogènes peuvent présenter différents avantages tels qu'une récupération plus aisée du matériau par filtration, centrifugation, pour une réutilisation efficace. Cependant, un des désavantages de ce type de structure peut être lié à une quantité limitée de PEI liée aux fonctions OH et COOH du graphène. Par conséquent, le nombre de sites de fixation de MNPs de la structure (1) est limité. Alors que pour la structure (2) la PEI exfolie les couches du graphène et doit offrir une dispersion plus fine des feuillets de ce dernier, idéalement à l'état de nanofeuillets uniques, augmentant ainsi la surface spécifique du matériau ce qui est souvent bénéfique dans le cadre d'applications catalytiques. Par conséquent, la structure (2) permet d'avoir plus de sites de fixation de MNPs. Cependant, cette structure peut présenter des difficultés pour la récupération du matériau à cause de la grande stabilité de la suspension de G-PEI.

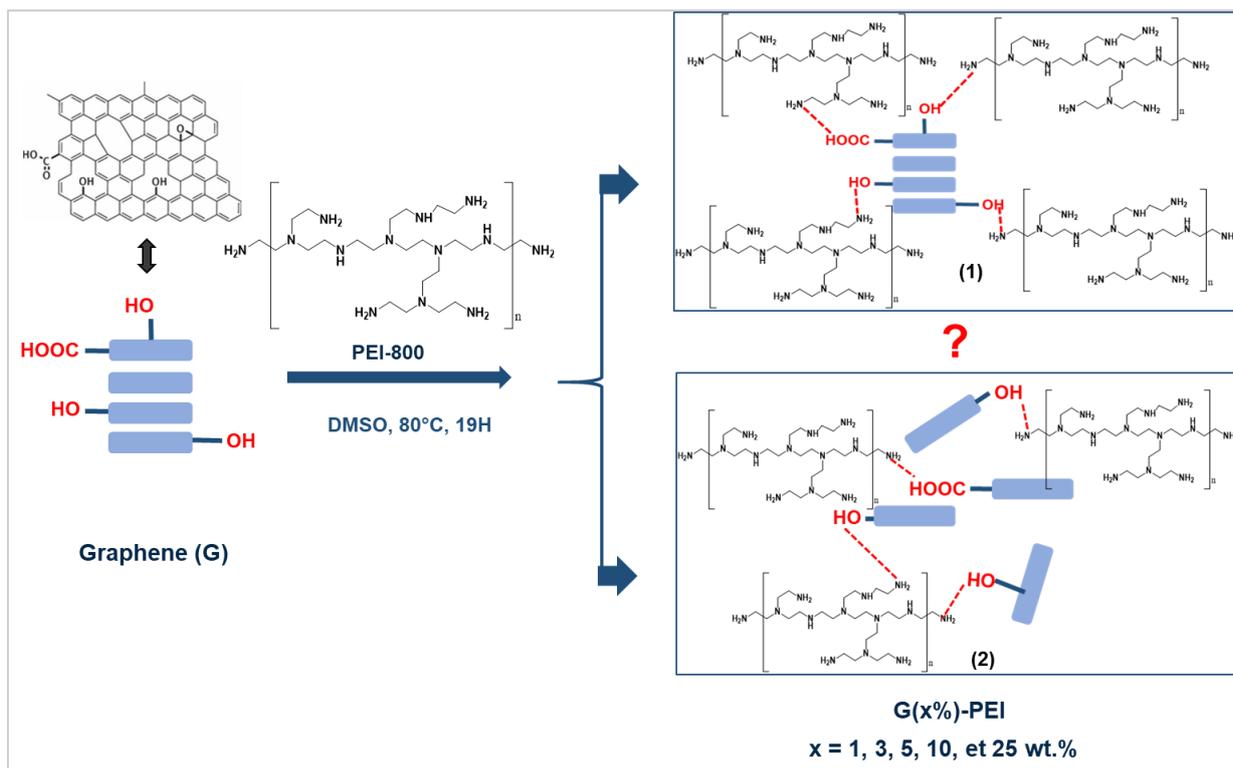


Figure 77 : Voie de synthèse des nanohybrides G(x%)-PEI et les deux structures possibles

#### IV.2.4. Caractérisation des nanohybrides G-PEI

Afin de mettre en évidence le succès de la synthèse des nanohybrides, de déterminer les propriétés physico-chimiques et le type d'interaction (interactions hydrogène) entre le graphène et la PEI et de confirmer la structure 1 ou 2, nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisation complémentaires, notamment la spectroscopie Raman, la DRX, l'ATG, la spectroscopie UV-vis et la XPS.

##### IV.2.4.1. Dispersibilité de la suspension du graphène et des nanohybrides G-PEI

Pour confirmer la formation des nanohybrides, nous avons étudié la stabilité des suspensions de graphène (G) et celle des nanohybrides G(25%)-PEI. La Figure 78 présente des images de suspensions dans de l'eau de graphène et de G(25%)-PEI agitées à température ambiante pendant 1 heure, puis laissée au repos pendant 1h. Nous observons que la suspension de G(25%)-PEI est plus stable, car elle semble être restée intacte grâce certainement à l'effet des groupements polaires amine de la PEI qui ont une affinité avec l'eau et apporte une propriété hydrophile aux nanohybrides. Cette observation visuelle confirme indirectement la formation des nanohybrides G-PEI. Des observations similaires ont été réalisées pour les matériaux de différentes compositions.



Figure 78 : images de la suspension dans l'eau du graphène (G) et G(25%)-PEI après 1h d'agitation et 1h de repos

#### **IV.2.4.2. Caractérisation structurale**

##### **a. Spectroscopie UV-visible**

Des analyses de spectres UV-visible ont été réalisées pour mettre en évidence la formation du nanohybrides G-PEI. La

Figure 79 montre que les spectres d'absorption du graphène et de G(5%)-PEI dans l'eau présentent des pics d'absorption à 272 nm et 275 nm, respectivement. Nous observons un décalage dans le pic d'absorption du graphène après l'ajout de PEI.

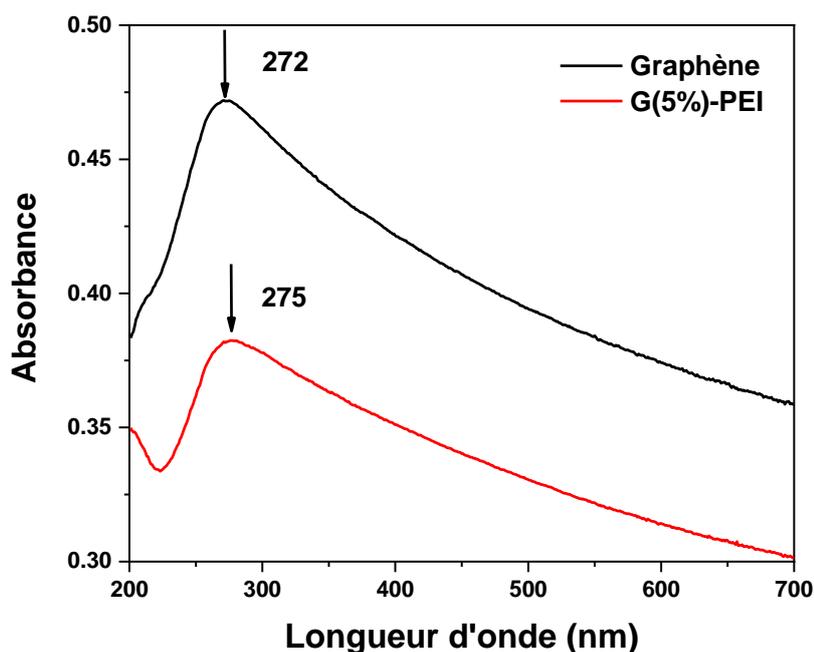


Figure 79 : Spectres UV-visible du graphène et du nanohybride G(25%)-PEI

### b. Spectroscopie de Raman

Les nanohybrides G(x%)-PEI ont été analysés par spectroscopie Raman pour étudier les défauts structuraux. La Figure 80 montre les résultats de la spectroscopie Raman du graphène avant et après sa fonctionnalisation par la PEI à différents pourcentages de graphène. On observe les bandes D, G et 2D. Ces trois bandes sont également présentes dans les spectres des nanohybrides G(x%)-PEI avec  $x = 5, 10$  et  $25$ . Une variation de l'intensité de la bande D ( $ID/G \approx 0,81 ; 1$  et  $0,97$ ) par rapport au graphène ( $ID/G \approx 0,86$ ) suggère un effet de la fonctionnalisation par la PEI sur les défauts à la surface du graphène (308).

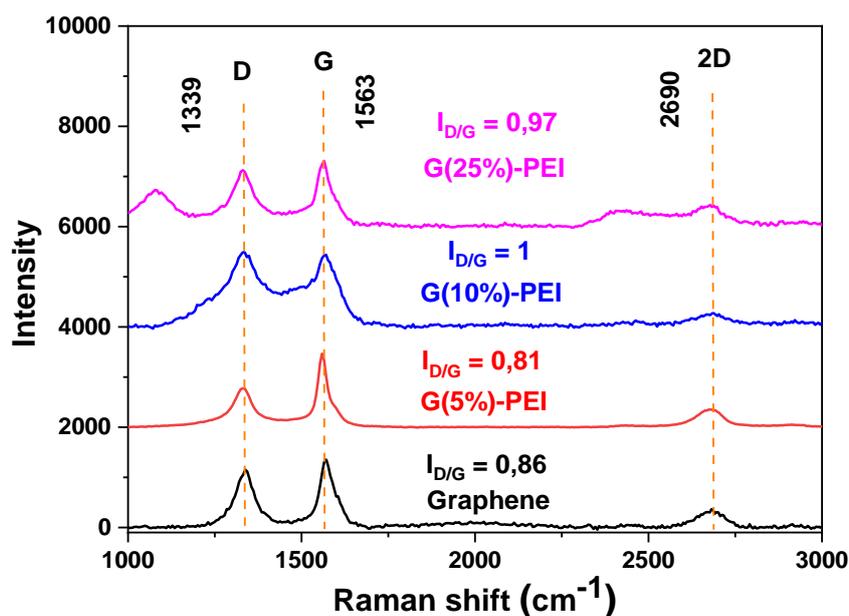


Figure 80 :Spectroscopie Raman de graphène et G(x%)-PEI

### c. Diffraction des rayons X

La diffractométrie des rayons X (DRX) a été utilisée pour étudier la structure cristalline du graphène et l'effet de l'ajout de la PEI sur cette structure cristalline pour répondre à la question précédemment posée concernant la structure des matériaux. La Figure 81 (a) présente les diffractogrammes DRX du graphène et des nanohybrides G(1%)-PEI, G(3%)-PEI, G(5%)-PEI, G(10%)-PEI et G(25%)-PEI. Nous observons sur le diffractogramme du graphène, un pic intense de diffraction à  $2\theta = 26,5^\circ$  correspondant au carbone sur le plan (002) avec une distance interfoliaire (distance entre deux feuilles (couches) de graphène,  $d$ ) de 0,34 nm. Ce pic est particulièrement caractéristique du plan de graphène cristallin (309). Nous n'observons pas de pics caractéristiques de carbones amorphes sur le spectre du graphène. Pour les autres spectres correspondant aux nanohybrides G(1%)-PEI, G(3%)-PEI, G(5%)-PEI, G(10%)-PEI et G(25%)-PEI, nous observons toujours la présence du pic du graphène à  $26,5^\circ$  et la présence d'un signal large entre  $15^\circ$  et  $22^\circ$  caractéristique de la présence de zones amorphes dans la structure des nanohybrides dues probablement à la présence de PEI (Figure 81) (310). De plus, la distance interfoliaire du graphène ( $d = 0,34$  nm) est restée constante après l'ajout de PEI. Par conséquent, l'interaction entre le graphène et la PEI n'a aucun effet sur la structure cristalline du graphène et la PEI n'est pas intercalée entre les feuillettes de graphène et crée probablement des interactions par liaison hydrogène entre NH et  $\text{NH}_2$  et OH du G à son extrémité. Ce qui nous permet de confirmer que nous avons obtenu la structure (1) (voir Figure 81 (b)).

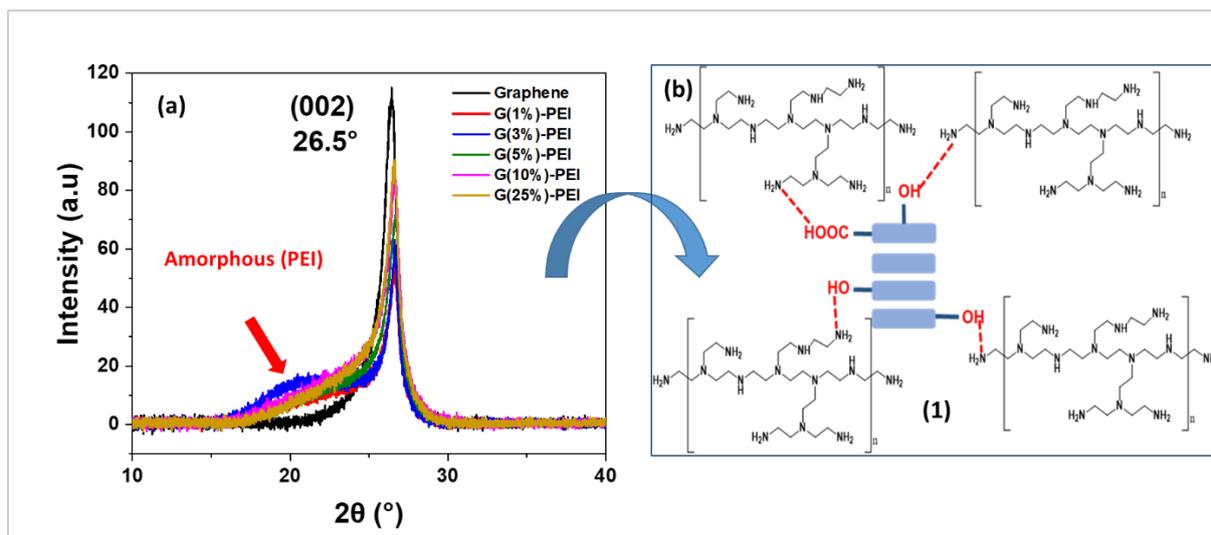


Figure 81 : (a) Résultats DRX du graphène et G(x%)-PEI. (b) Structure obtenue de type nanohybride non exfolié.

Nous observons toutefois une diminution de l'intensité du pic de diffraction pour les composites par rapport au graphène et comme montré dans le Tableau 8, la diminution de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur du pic à  $26.5^\circ$  est plus prononcée pour les nanohybrides préparés avec des quantités plus faibles de PEI.

Tableau 8 : Comparaison des intensités et largeurs à mi-hauteur du pic caractéristique du graphène et des G(x%)-PEI.

Nanohybrides	HWHM (°)	Intensité des pics (u.a)
G(1%)-PEI	0.85	59
G(3%)-PEI	0.84	42
G(5%)-PEI	1.13	80
G(10%)-PEI	1.12	71
G(25%)-PEI	1.13	75
Graphène	1.13	96

#### d. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

Dans le but de déterminer la composition des éléments chimiques présents sur la surface du graphène et des nanohybrides G-PEI, la caractérisation par XPS a été utilisée en complément des résultats obtenus par DRX et spectroscopie Raman. Les analyses XPS ont été réalisées sur le graphène avant et après sa fonctionnalisation par la PEI, afin de confirmer la formation des

nanohybrides G(x%)-PEI. La Figure 82 (a) présente les spectres XPS du graphène ainsi que des nanohybrides G(1%)-PEI, G(3%)-PEI, G(5%)-PEI, G(10%)-PEI et G(25%)-PEI.

Le spectre XPS du graphène montre un pic à 532 eV, correspondant à l'atome d'oxygène (O1s) et un autre pic à 285 eV, correspondant à l'atome de carbone (C1s). Après fonctionnalisation avec la PEI, un nouveau pic à 400 eV apparaît, correspondant à l'atome d'azote (N1s) et confirmant ainsi la présence de la PEI (311).

Nous avons également étudié la variation du rapport de pourcentage d'azote (N) sur l'oxygène (O), présent initialement dans le graphène, dans les différents nanohybrides. Nous avons observé que le rapport N1s/O1s varie dans une faible gamme entre 0.8 à 1 (Figure 82 (b)). Ces résultats permettent de confirmer que la quantité de PEI liée n'est pas étroitement reliée à la quantité de PEI introduite initialement lors de la synthèse. Dans la suite de cette étude, nous travaillons avec le nanohybride G(5%)-PEI pour immobiliser les MNPs.

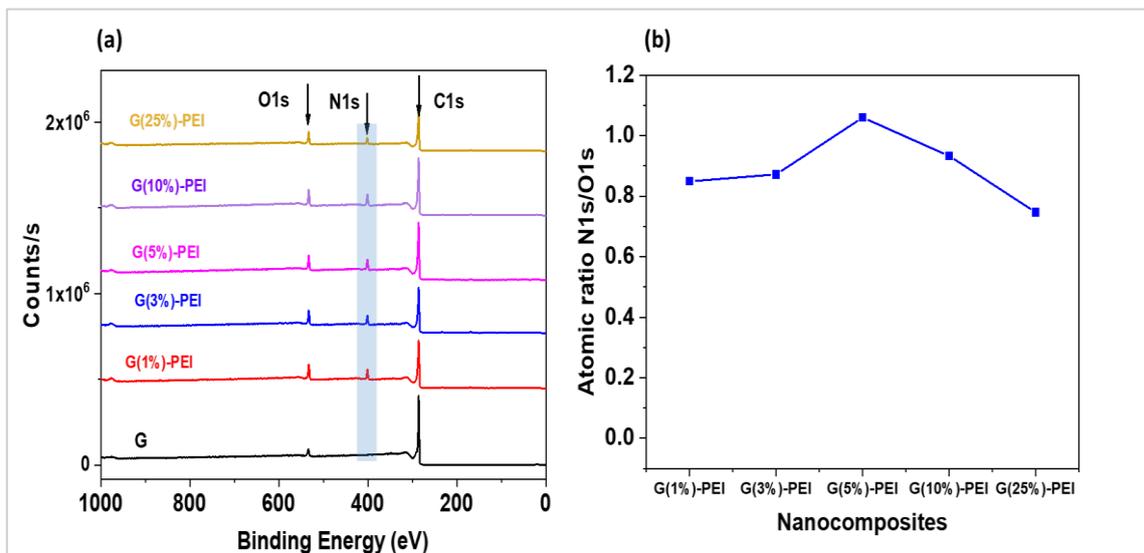


Figure 82 : (a) Spectres XPS de G, G(1%)-PEI, G(3%)-PEI, G(5%)-PEI, G(10%)-PEI et G(25%)-PEI. (b) Rapport de pourcentage atomique N1s/O1s des nanohybrides G(x%)-PEI.

#### IV.2.4.3. Caractérisation thermique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour étudier les propriétés thermiques du graphène et des nanohybrides. Elle a été aussi utilisée pour déterminer la quantité de PEI lié à la surface du graphène. La Figure 83 présente les résultats obtenus des analyses ATG et leurs courbes dérivées du graphène, la PEI, G(1%)-PEI, G(3%)-PEI, G(5%)-PEI, G(10%)-PEI et G(25%)-PEI réalisés dans les mêmes conditions expérimentales. Nous observons dans le spectre du graphène une décomposition presque totale de 97% de la quantité de graphène introduite à 683°C correspondant aux ruptures de liaisons C=C (-Csp<sup>2</sup>) du graphène

(312). Les 3% de résidus restants sont dus aux traces des catalyseurs métalliques utilisés lors de la synthèse du graphène. Nous observons dans le spectre de la PEI, la présence de trois pics de dégradation correspondant à trois types de décomposition différentes : une première décomposition vers 120°C correspondant à la perte des traces de solvants (eau), une deuxième à 363°C correspondant à la décomposition majoritaire liée aux ruptures des amines primaires, secondaire, et tertiaire, et une troisième décomposition à 609 °C correspondant aux ruptures des liaisons C-C de la chaîne carbonée (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). Nous observons, pour les spectres des nanohybrides G(1%)-PEI, G(3%)-PEI, G(5%)-PEI, G(10%)-PEI et G(25%)-PEI, la présence de 3 types de décompositions : (1) à 150°C correspondant à l'évaporation des traces du solvant organique utilisé (DMSO) et d'eau, (2) à 363°C correspondant à la décomposition de la PEI et (3) à 683° correspondant aux ruptures des liaisons C-C de la PEI et C=C du graphène (313). Ces résultats permettent de confirmer la formation des nanohybrides. De plus, nous observons que les G(1%)-PEI, G(3%)-PEI sont moins stable thermiquement que G(5%)-PEI, G(10%)-PEI et G(25%)-PEI.

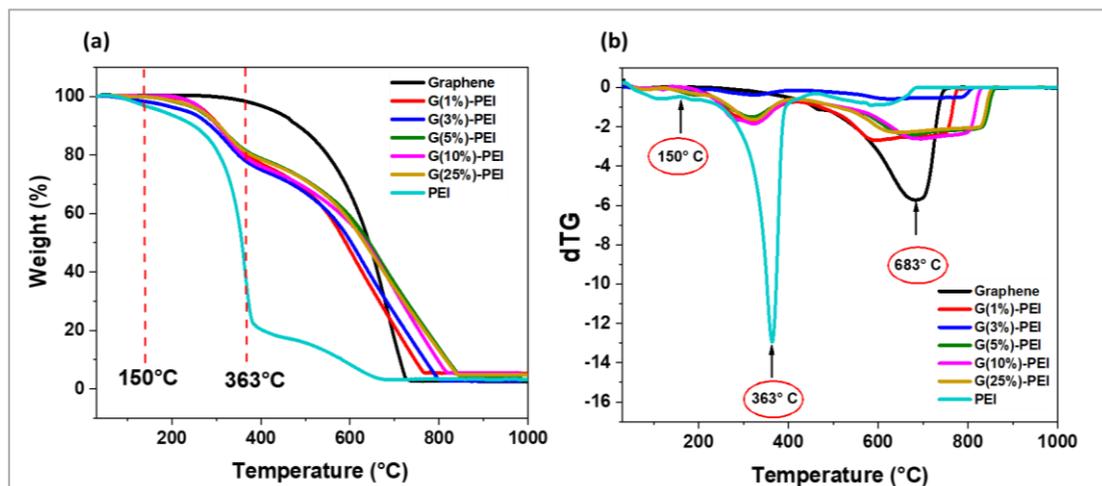


Figure 83 : ATG et courbes dérivées de G, PEI et G(x%)-PEI

Nous avons ensuite étudié la quantité de la PEI dans les nanohybrides. Pour calculer cette quantité, nous avons utilisé les valeurs de températures de dégradation obtenues dans la Figure 83 (b) dérivée d'ATG (150 et 363 °C) et avons fait la différence entre leurs pertes de masses correspondantes. Le Tableau 9 présente les résultats du pourcentage massique de PEI greffée à la surface du graphène et montre que ce pourcentage massique maximal de PEI varie très peu pour les différents matériaux entre 17,66 et 20,01 %. En moyenne, le pourcentage massique de PEI physisorbé est de 19.13% quel que soit le pourcentage de graphène introduit initialement lors de la synthèse des nanohybrides. Ces résultats supposent qu'il y a des phénomènes de saturation pour de faibles quantités de PEI, une fois que toutes les fonctions OH et COOH du

graphène interagissent avec la PEI. Par conséquent, nous pouvons en conclure que la composition chimique des nanohybrides est la même. Dans la suite, nous utilisons G(5%)-PEI pour la synthèse des hétérostructures.

Tableau 9 : Quantité de PEI greffée dans les nanocomposites G(x%)-PEI.

Nanocomposites	Quantités de PEI greffées (%)
G(x%)-PEI	$Q = m_{363} - m_{150} (%)$
G(1%)-PEI	19,58
G(3%)-PEI	19,87
G(5%)-PEI	17,66
G(10%)-PEI	20,01
G(25%)-PEI	18,54

Les différentes techniques de caractérisation (spectroscopie Raman, ATG, DRX, XPS et UV-visible) ont permis de confirmer la synthèse de G(x%)-PEI. La spectroscopie UV-visible a montré un décalage de la bande d'absorption du graphène après sa fonctionnalisation avec la PEI, passant de 272 nm à 275 nm. La spectroscopie Raman a mis en évidence la présence des bandes D, G et 2D du graphène dans les nanohybrides, ainsi que la présence de défauts au sein de la structure. L'ATG a permis de confirmer la quantité de 19,3 % en masse de PEI à la surface du graphène. La structure cristalline du graphène a été confirmée par DRX, grâce à la présence d'un pic à 26,5 sur le diagramme. La DRX a permis aussi de confirmer que la PEI n'exfolie pas les feuillets du graphène. Enfin, La XPS a permis de mettre en évidence la présence d'atomes d'azote caractéristique de PEI, de carbone et d'oxygène à la surface des nanohybrides.

### **IV.3. Hétérostructures graphène-polyéthylèneimine-nanoparticules monométalliques d'argent ou d'or (G-PEI-AgNPs ou AuNPs)**

Pour la suite de cette étude toutes les hétérostructures ont été synthétisées à partir du nanohybride G(5%)-PEI qui est simplement nommé G-PEI.

### IV.3.1. Synthèse des hétérostructures G-PEI-AgNPs et G-PEI-AuNPs

Nous avons synthétisé différentes hétérostructures en immobilisant différentes MNPs à la surface des nanohybrides G-PEI. Cette immobilisation a consisté à mettre en contact le G-PEI avec une solution contenant le précurseur du sel métallique. Deux types de MNPs ont été ainsi étudiés : les AgNPs et les AuNPs. La synthèse des hétérostructures G-PEI-AgNPs et G-PEI-AuNPs a été réalisée de deux manières différentes, en fonction de l'ajout ou non de  $\text{NaBH}_4$  (un réducteur chimique) pour la réduction des ions métalliques en MNPs.

Le premier protocole de synthèse a consisté à disperser 100 mg de nanohybrides G-PEI dans 10 ml d'une solution aqueuse métallique de concentration variable  $10^{-2}$  et  $5 \cdot 10^{-2}$  M. Après agitation magnétique à température ambiante pendant 24 heures, le mélange a été centrifugé (8000 T/min ; 30 min) puis lavé à l'eau et à l'éthanol. Le produit obtenu correspond aux hétérostructures, qui sont par la suite désignées par G-PEI-AgNPs et G-PEI-AuNPs sans  $\text{NaBH}_4$ . Dans ce cas, la chélation et la réduction successive des ions métalliques en MNPs sont probablement dues à la PEI.

Le deuxième protocole a consisté à ajouter 5 ml de solution de  $\text{NaBH}_4$  au mélange constitué de G-PEI et de la solution métallique, après agitation à température ambiante pendant 24 heures. Le mélange est ensuite agité à température ambiante pendant 1 heure (Figure 84). Pour récupérer les hétérostructures, désignées par G-PEI-AgNPs et G-PEI-AuNPs avec  $\text{NaBH}_4$ , des séries de centrifugation (8000 T/min ; 30 min) ont été réalisées, suivies de lavages à l'eau et à l'éthanol. Dans ce cas, le  $\text{NaBH}_4$  permet de réduire les ions métalliques chélatés qui n'ont pas encore été réduits en MNPs par la PEI.

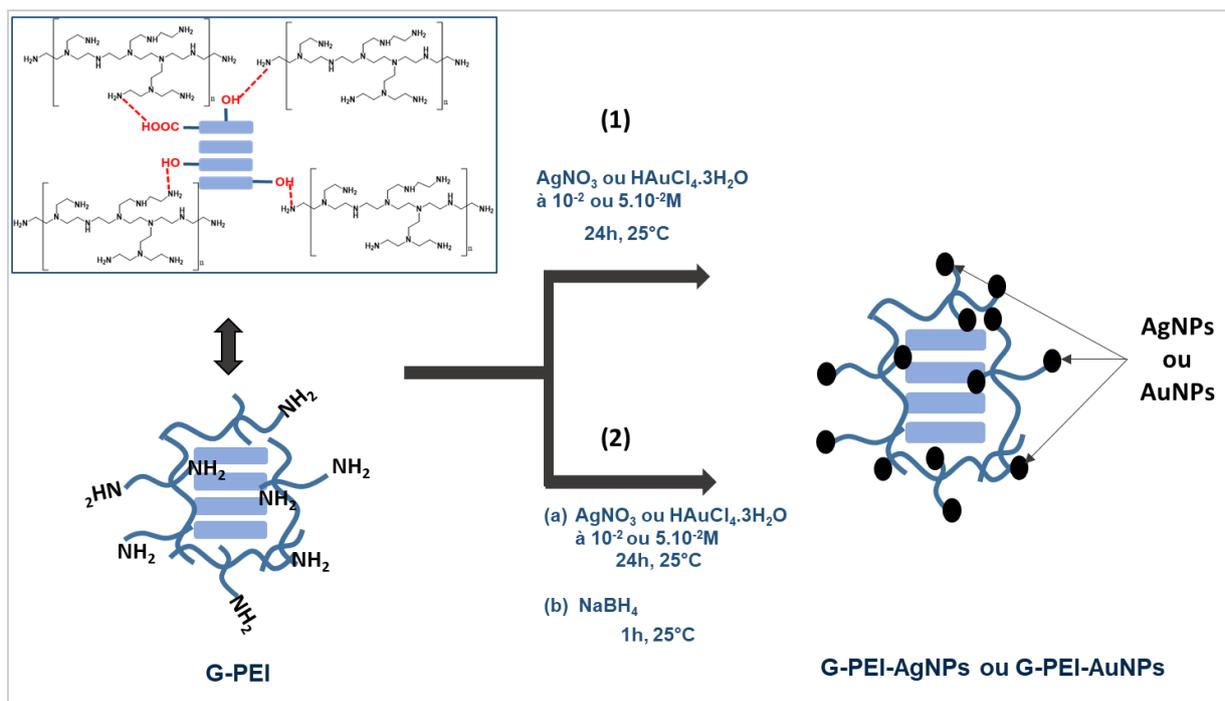


Figure 84: Synthèse des hétérostructures métalliques avec ou sans NaBH<sub>4</sub>

### IV.3.2. Caractérisation des hétérostructures G-PEI-AgNPs et G-PEI-AuNPs

Les hétérostructures métalliques ont été caractérisées par plusieurs techniques complémentaires telles que la DRX, l'ATG, la XPS, la MEB et la MET, afin de mettre en évidence la chélation des ions métalliques et leur réduction en MNPs ainsi que la détermination de la quantité de MNPs immobilisée à la surface des nanohybrides.

#### IV.3.2.1. Caractérisation thermique

Nous avons utilisé la méthode de caractérisation ATG pour déterminer le pourcentage massique de MNPs immobilisées à la surface des nanohybrides. La Figure 85 présente les résultats des analyses ATG du G-PEI et des G-PEI-AgNPs et G-PEI-AuNPs avec et sans NaBH<sub>4</sub>. La Figure 85 (a et c) montrent que nous avons immobilisé une quantité de 20% d'AgNPs en ajoutant le NaBH<sub>4</sub> comme agent réducteur et de 5% d'AgNPs sans NaBH<sub>4</sub> pour une concentration de  $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$  alors qu'à  $10^{-2} \text{M}$ , le pourcentage d'AgNPs avec NaBH<sub>4</sub> est de 7.6 % et de 1.5% sans NaBH<sub>4</sub>. Pour les hétérostructures à base d'AuNPs, à  $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ , nous avons immobilisé une quantité de 30% d'AuNPs en présence de NaBH<sub>4</sub> et de 21% en absence de NaBH<sub>4</sub>. Alors qu'à  $10^{-2} \text{M}$ , le pourcentage d'AuNPs avec NaBH<sub>4</sub> est de 14% et de 8.4 % sans NaBH<sub>4</sub> (Figure 85 (b et d)). Dans les 2 cas, nous observons que la quantité de MNPs immobilisées est plus importante en présence de NaBH<sub>4</sub> qu'en son absence. Ces résultats

peuvent s'expliquer par le fait que  $\text{NaBH}_4$  réduit les ions métalliques présents en solution et qui finissent par se déposer sur la surface de G-PEI alors qu'en son absence de  $\text{NaBH}_4$ , la PEI réduit uniquement les ions métalliques préalablement immobilisés à la surface des nanohybrides. Les pouvoirs réducteurs différents de la PEI et du  $\text{NaBH}_4$  influent sur la cinétique de transformation des sels métallique en métal réduit et sur le rendement de réduction. Nous observons qu'en présence ou absence de  $\text{NaBH}_4$ , les pourcentages des AuNPs immobilisées sont plus importants que ceux des AgNPs, ce qui montre que la PEI présente une meilleure affinité vis-à-vis de l'or par rapport à l'argent. Nous observons également que la quantité d'AuNPs et AgNPs immobilisées à une concentration de  $5.10^{-2}\text{M}$  est plus important que celle obtenue avec une concentration de  $10^{-2}\text{M}$ . Par conséquent dans la suite de l'étude, les hétérostructures à  $5.10^{-2}\text{M}$  sont utilisées.

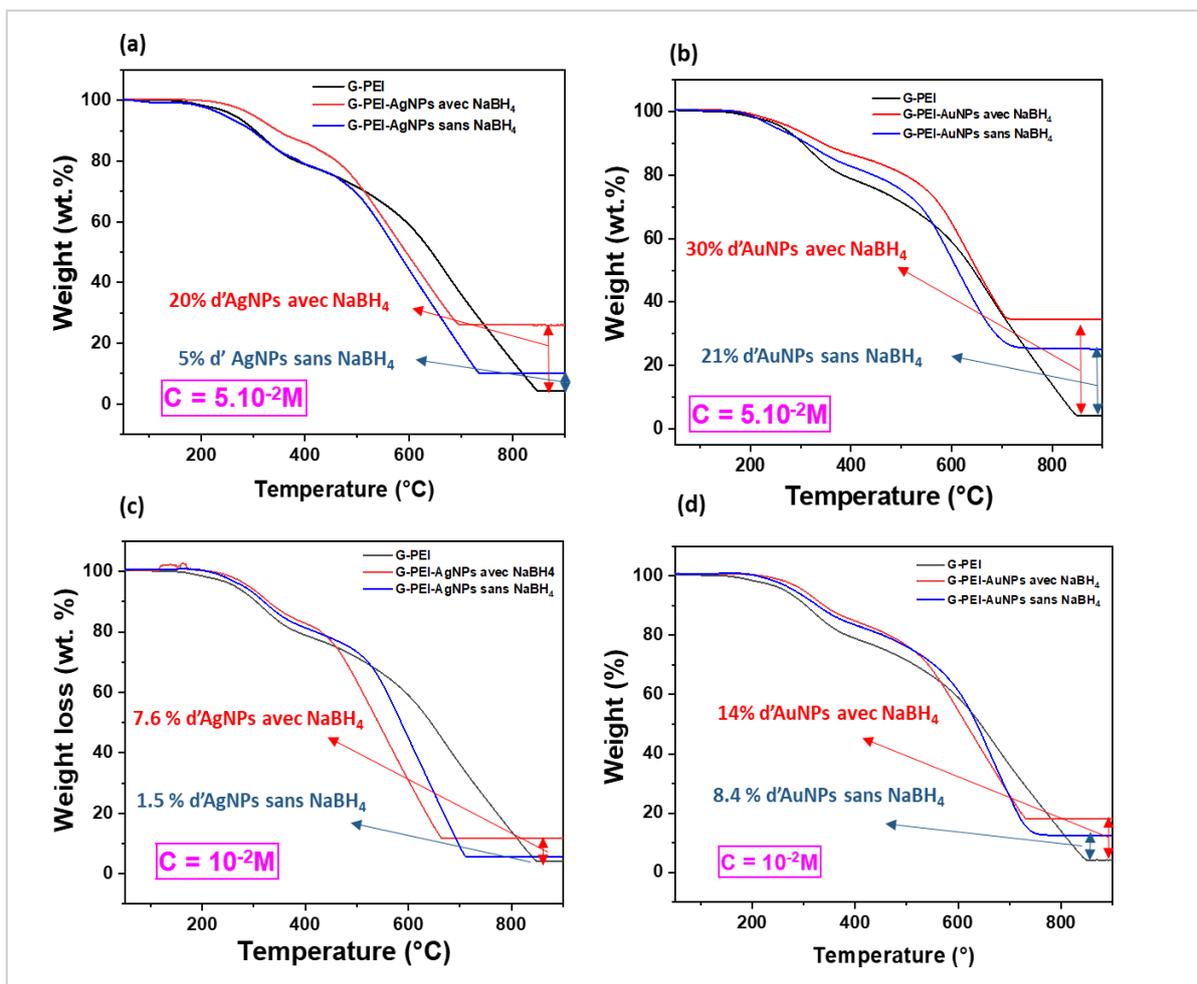


Figure 85 : Spectre ATG de G-PEI, G-PEI-AgNPs et G-PE-AuNPs

### IV.3.2.2. Caractérisation structurale

#### a. Diffraction des Rayons X (DRX)

Nous avons utilisé la DRX pour mettre en évidence la présence des AgNPs et AuNPs dans les nanohybrides. La Figure 86 présente les résultats obtenus par caractérisation DRX du G-PEI et des G-PEI-AgNPs et G-PEI-AuNPs. Pour le diagramme G-PEI, nous avons observé la présence du pic caractéristique des feuillets empilés de graphène à  $26,5^\circ\text{C}$  correspondant au C(002). Pour les spectres G-PEI-AgNPs (avec  $\text{NaBH}_4$ ) et G-PEI-AgNPs (sans  $\text{NaBH}_4$ ) (Figure 86 (a)), nous avons observé, en plus du pic du graphène, l'apparition de pics caractéristiques de nanoparticules d'argent de structure cubique face centrée à  $38,2^\circ$  (111), à  $44,4^\circ$  (200), à  $64,6^\circ$  (220) et à  $77,6^\circ$  (311) (314). Pour les spectres G-PEI-AuNPs (avec  $\text{NaBH}_4$ ) et G-PEI-AuNPs (sans  $\text{NaBH}_4$ ) (Figure 86 (b)), nous avons observé l'apparition de pics caractéristiques d'au4f à  $38,2^\circ$  (111), à  $44,4^\circ$  (200), à  $64,6^\circ$  (220) et à  $77,6^\circ$  (311) (315,316). Les AgNPs et AuNPs ont les mêmes pics caractéristiques en DRX (avec des intensités des pics différentes), même forme de structure cristalline.

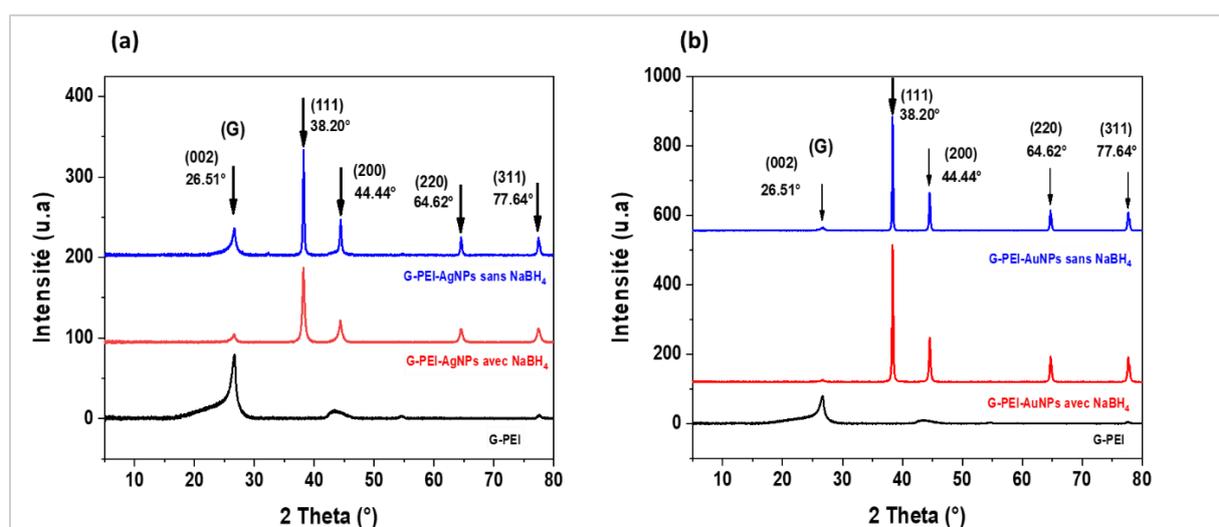


Figure 86 : Résultats DRX de (a) G-PEI et G-PEI-AgNPs avec et sans  $\text{NaBH}_4$ , et (b) G-PEI et G-PEI-AuNPs avec et sans  $\text{NaBH}_4$

#### b. XPS

Nous avons utilisé la technique de caractérisation XPS pour mettre en évidence d'une part, la présence d'atomes d'Ag et d'au à la surface des nanohybrides, en plus des atomes de C, N et O, et d'autre part, confirmer la réduction des ions métalliques  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Au}^{3+}$  en  $\text{Ag}^0$  et  $\text{Au}^0$ , respectivement, en présence et en absence de  $\text{NaBH}_4$ . Les Figure 87 et Figure 88 présentent les spectres XPS des hétérostructures G-PEI-AgNPs et G-PEI-AuNPs avec et sans  $\text{NaBH}_4$ . Les résultats XPS des hétérostructures G-PEI-AgNPs avec ou sans  $\text{NaBH}_4$ , présentés dans la Figure

87 (a), montrent la présence du doublet caractéristique de Ag3d à 369 et 375 eV confirmant la présence de l'atome d'Ag à la surface des nanohybrides (317). La Figure 87 (b) présentant le spectre à haute résolution de Ag3d montre la présence des deux pics centrés à 369 et 375 eV avec une différence d'énergie de 6 eV confirmant ainsi l'état métallique de Ag ( $Ag^0$ ).

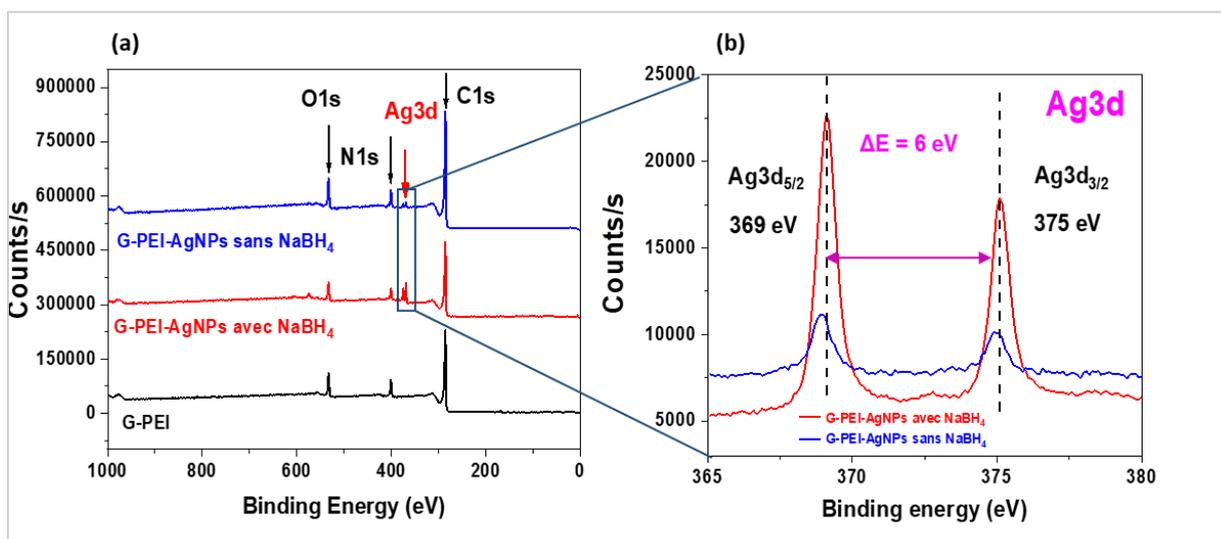


Figure 87 : (a) Spectres XPS de G-PEI, G-PEI-AgNPs avec et sans NaBH<sub>4</sub>. (b) Zoom sur spectre des Ag3d

Pour les hétérostructures à base d'AuNPs présentées dans la Figure 88 (a), nous observons deux pics à 85 et 88.6 eV avec une différence d'énergie de 3.6 eV entre les deux pics confirmant l'état métallique de l'or ( $Au^0$ ) et donc la réduction des ions  $Au^{3+}$  en  $Au^0$  (318) (Figure 88 (b)) (319).

Ces résultats XPS ont permis de confirmer l'immobilisation des  $Ag^0$  et  $Au^0$  à la surface des nanohybrides.

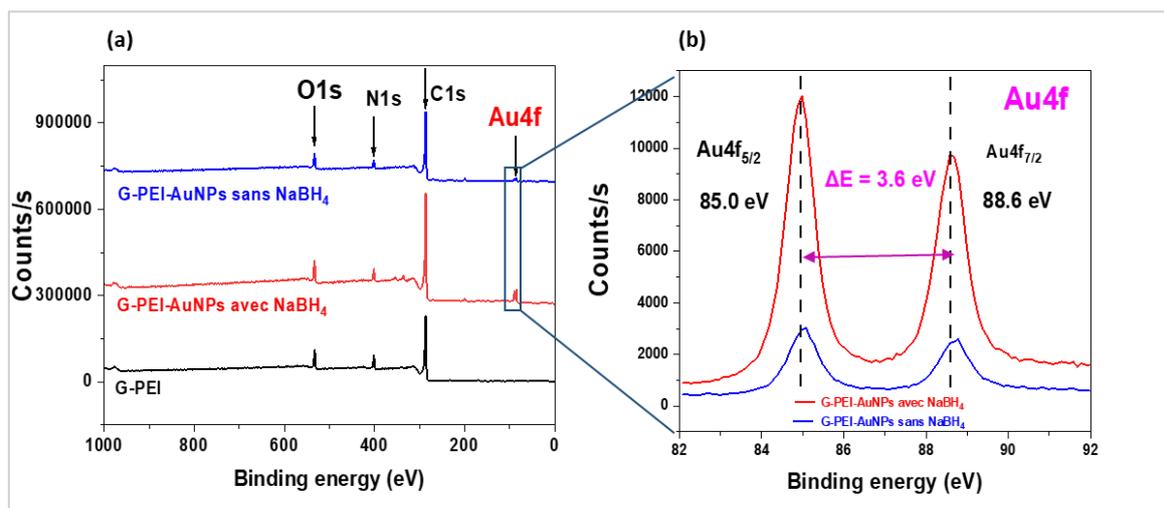


Figure 88 : (a) Spectres XPS de G-PEI, G-PEI-AuNPs avec et sans NaBH<sub>4</sub>. (b) Zoom sur les pics caractéristiques de Au4f.

Les résultats XPS ont également permis de comparer les pourcentages atomiques d'Ag<sup>0</sup> et d'Au<sup>0</sup> immobilisés sur les nanohybrides en présence et en absence de NaBH<sub>4</sub>. Les résultats montrent que la quantité d'Ag<sup>0</sup> à la surface des nanohybrides est cinq fois plus élevée en présence de NaBH<sub>4</sub> par rapport à l'absence de NaBH<sub>4</sub>, confirmant les résultats d'ATG. De plus, la quantité d'Au<sup>0</sup> à la surface des nanohybrides est trois fois plus élevée en présence de NaBH<sub>4</sub>, ce qui confirme également les résultats d'ATG (Tableau 10). Ces résultats confirment qu'en présence de NaBH<sub>4</sub>, il y a plus d'Ag<sup>0</sup> et d'Au<sup>0</sup> à la surface des nanohybrides.

Tableau 10 : Pourcentages atomiques des éléments chimiques présentes dans les hétérostructures à base d'AgNPs.

	Atomes	Pourcentage atomique (%)		
		G-PEI	G-PEI-MNPs sans NaBH <sub>4</sub> avec M = Ag ou Au	G-PEI-MNPs avec NaBH <sub>4</sub> avec M = Ag ou Au
M = Ag	N1s/C1s	0,12	0,10	0,11
	Ag3d/N1s	-	<b>0,03</b>	<b>0,15</b>
M = Au	N1s/C1s	0,12	0,08	0,08
	Au4f/N1s	-	<b>0,03</b>	<b>0,08</b>

### IV.3.2.3. Caractérisation microscopique

#### a. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous avons effectué la caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) pour étudier la morphologie et la répartition des hétérostructures à base d'AgNPs et d'AuNPs à la surface des nanohybrides. Cette caractérisation par MEB a été complétée par une analyse à l'aide d'EDS pour identifier tous les éléments chimiques présents à la surface des hétérostructures. La Figure 89 (a (image en électron rétrodiffusée), c (image en électron secondaire)) présente les images MEB de G-PEI-AgNPs avec  $\text{NaBH}_4$ , où l'on observe la présence des AgNPs certaines encerclées en blanc dans la figure, qui sont réparties sur toute la surface des nanohybrides. La Figure 89 (b, d) présente quant à elle les images MEB de G-PEI-AgNPs sans  $\text{NaBH}_4$  où l'on observe également la présence des AgNPs distribuées sur toute la surface. Ces résultats confirment une distribution de MNPs à la surface des nanohybrides après leur réduction en présence ou absence de  $\text{NaBH}_4$ . Nous avons remarqué que les hétérostructures G-PEI-AgNPs avec  $\text{NaBH}_4$  avaient une distribution des AgNPs plus uniforme à la surface du G-PEI que celles sans  $\text{NaBH}_4$ .

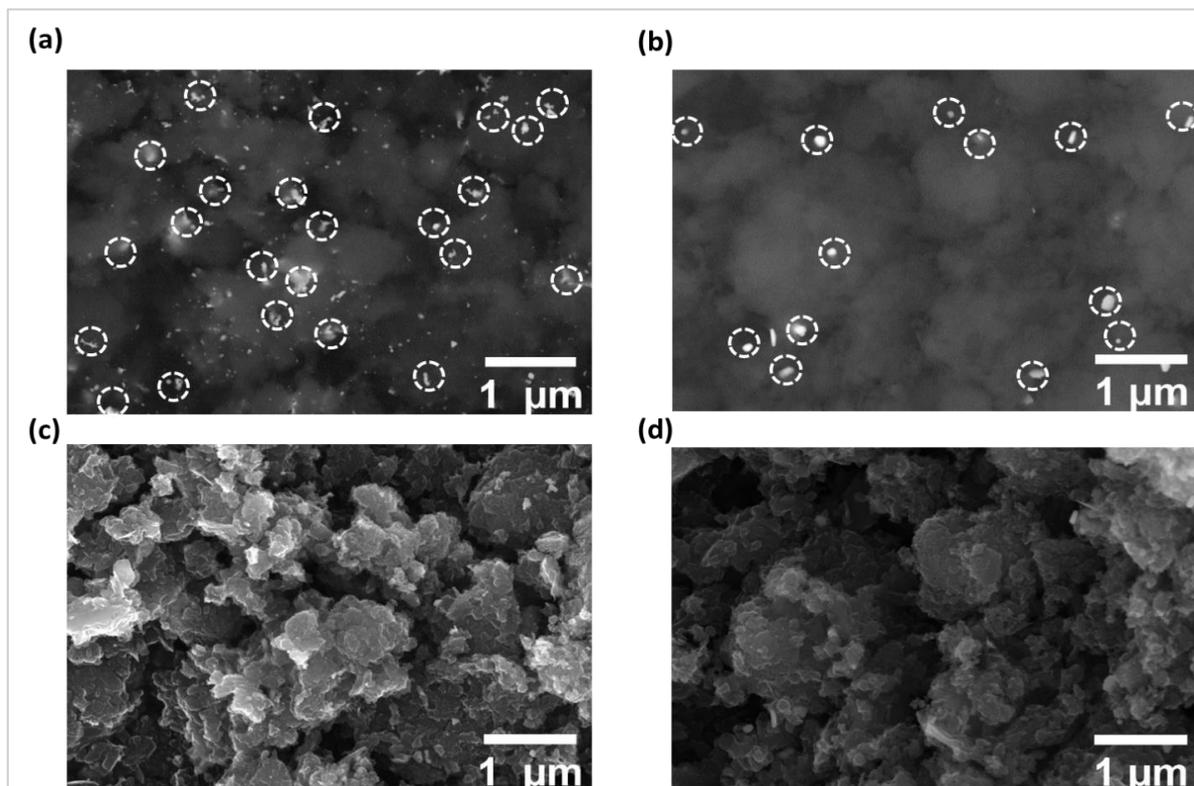


Figure 89 : Image MEB du G-PEI-AgNPs avec (a,c) et sans  $\text{NaBH}_4$  (b,d)

La Figure 90 présente les images obtenues par MEB de G-PEI-AuNPs avec et sans  $\text{NaBH}_4$ . Nous observons la présence et distribution des AuNPs à la surface des nanohybrides

G-PEI. Nous avons également les mêmes conclusions que celle tirées par l'analyse MEB des hétérostructures à base d'AgNPs. C'est-à-dire, la répartition d'AuNPs en présence de  $\text{NaBH}_4$  est plus uniforme que celle des AuNPs en absence de  $\text{NaBH}_4$ .

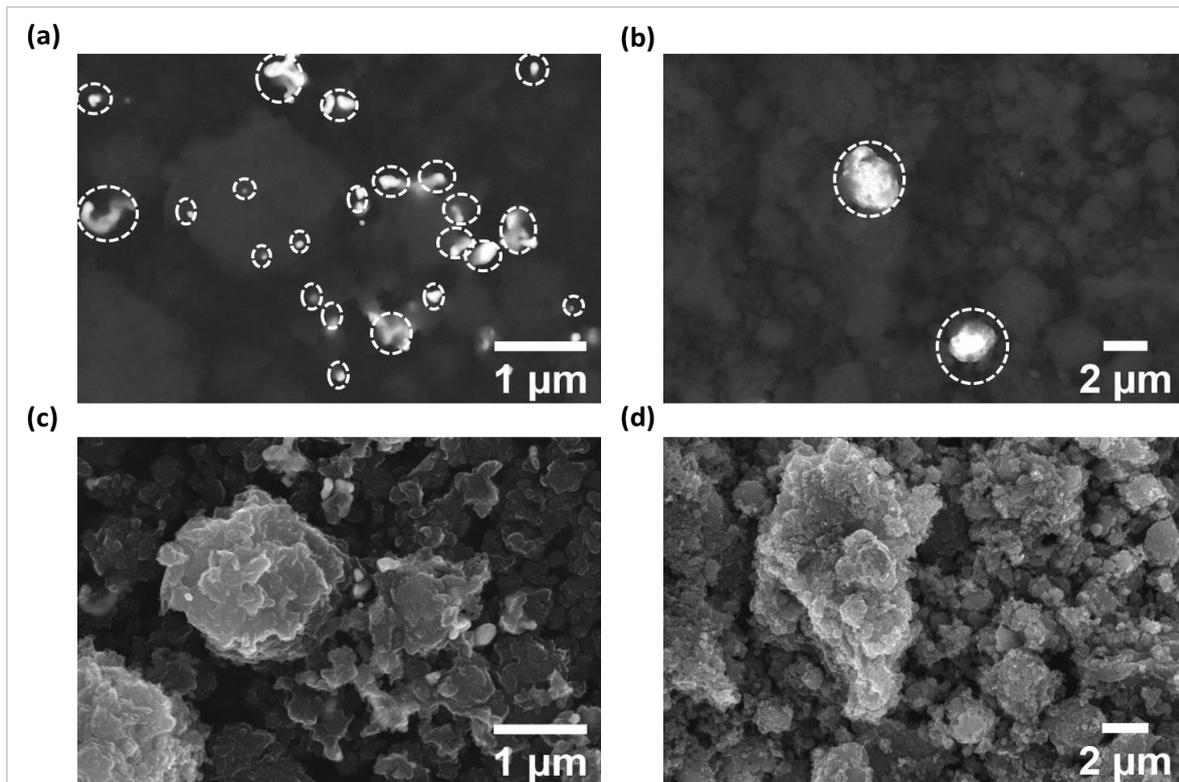


Figure 90 : Image MEB du G-PEI-AuNPs avec (a,c) et sans (b,d)  $\text{NaBH}_4$

Les résultats de l'analyse EDS ont permis de compléter les résultats MEB en identifiant les éléments chimiques à la surface des hétérostructures G-PEI-AgNPs et G-PEI-AuNPs. La Figure 91 présente les résultats de l'analyse EDS des différentes hétérostructures étudiées. Nous observons pour les échantillons G-PEI-AgNPs, dans la Figure 91 (a, b), la présence des éléments chimiques C, O, N, et Ag. Nous observons que le pourcentage atomique en Ag est plus important dans les hétérostructures avec  $\text{NaBH}_4$  dans les différentes zones analysées.

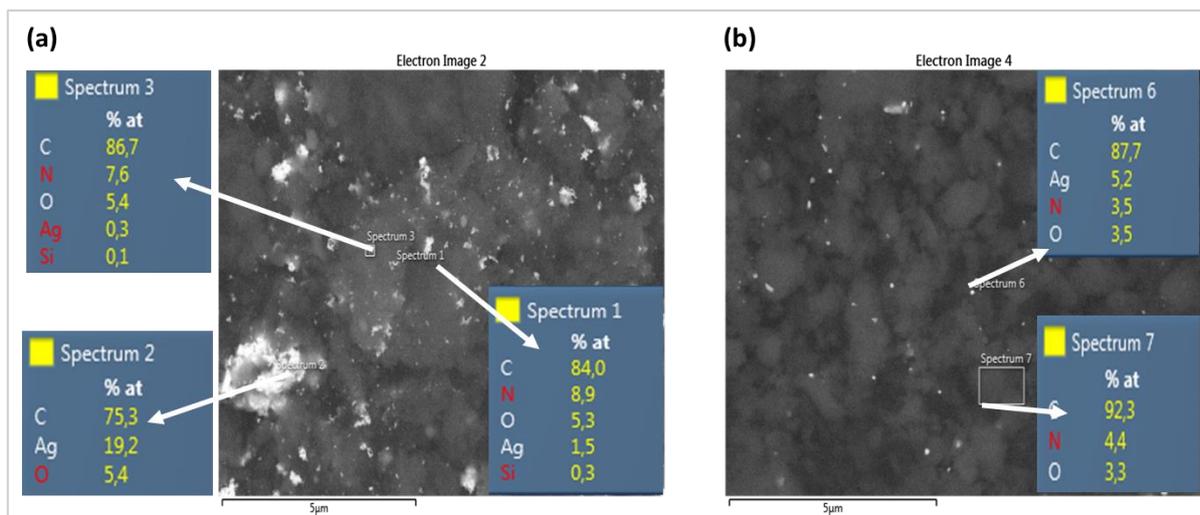


Figure 91 : Résultats EDS pour les matériaux G-PEI-AgNPs avec (a) et sans NaBH<sub>4</sub> (b)

Nous observons pour les échantillons G-PEI-AuNPs, dans la Figure 92 (a, b), la présence du C, d'O, de N, d'Ag et des contaminants (Cl, S, Ca, Ti). Nous observons la présence d'Ag sur les 6 cartographies réalisées sur G-PEI-AuNPs avec NaBH<sub>4</sub>. Alors que pour G-PEI-AuNPs sans NaBH<sub>4</sub>, les atomes d'Ag ne sont pas présents sur tous les Spectres.

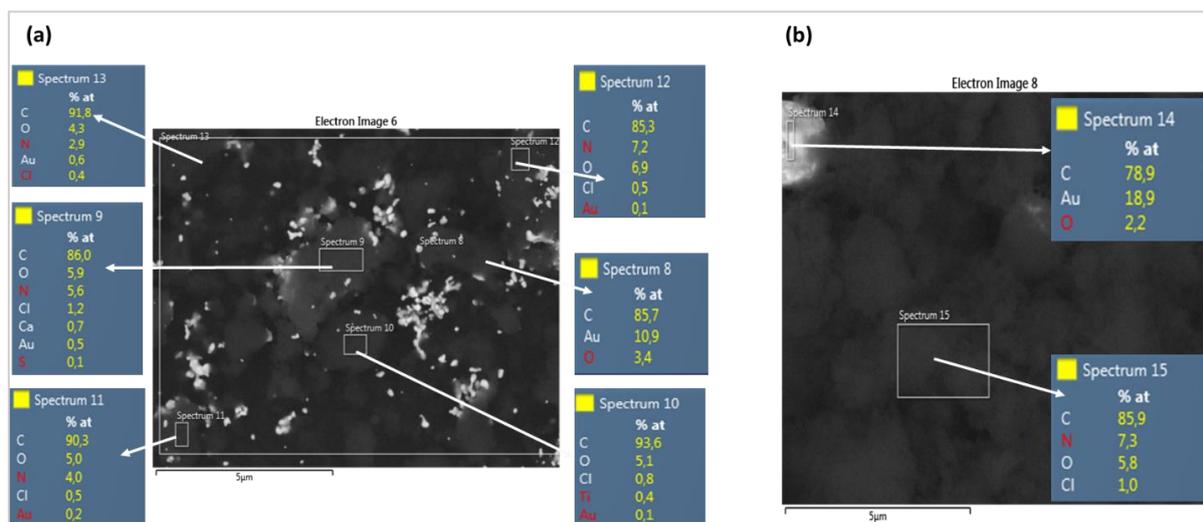


Figure 92 : Résultats EDS G-PEI-AuNPs, avec (a) et sans NaBH<sub>4</sub> (b)

## b. Microscopie électronique à transmission (MET)

La caractérisation par MET a été utilisée pour étudier la distribution de MNPs à la surface des nanohybrides, leur taille et leur forme. La Figure 93 (a, b) présente les images de l'analyse MET de G-PEI-AgNPs avec et sans NaBH<sub>4</sub>. Les résultats montrent une distribution homogène de MNPs à la surface des nanohybrides. Nous observons également que les AgNPs sont de taille différente selon l'utilisation ou non de NaBH<sub>4</sub> comme agent réducteur. Nous observons également la présence d'agrégats d'AgNPs à la surface. La forme des NPs est

sphérique et leur diamètre de  $21 \pm 10$  nm pour les AgNPs avec  $\text{NaBH}_4$  et de  $120 \pm 36$  nm les AgNPs sans  $\text{NaBH}_4$  (Figure 93 (c, d)).

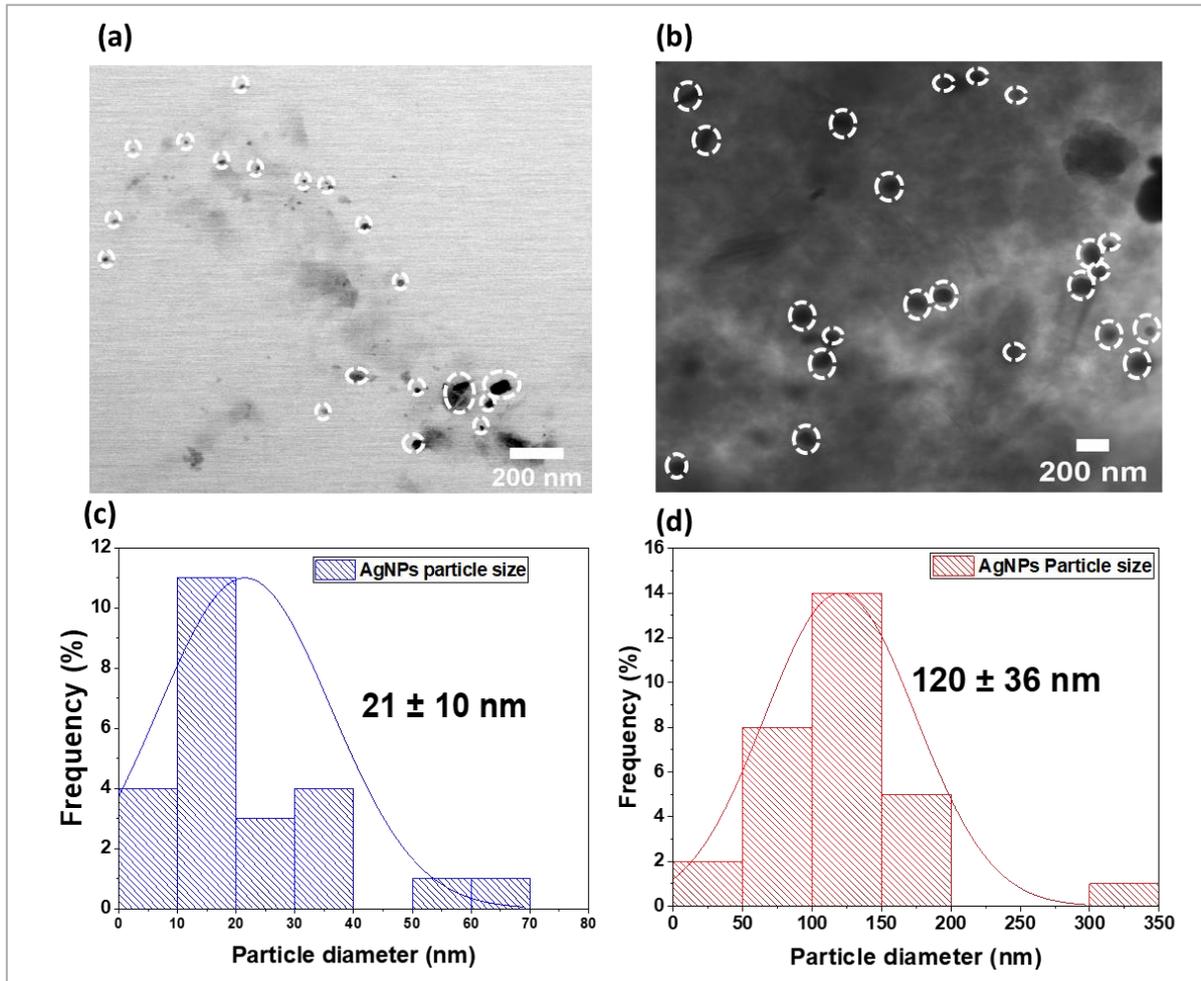


Figure 93 : Image MET de G-PEI-AgNPs avec (a) et sans (b)  $\text{NaBH}_4$ . Distribution de la taille des AgNPs avec  $\text{NaBH}_4$  (c) et sans  $\text{NaBH}_4$  (d).

La Figure 94 (a, b) présente les images de l'analyse MET de G-PEI-AuNPs avec et sans  $\text{NaBH}_4$ . Les résultats montrent une distribution homogène des AuNPs à la surface des nano-hybrides. Nous observons également de plus petites particules d'AuNPs de forme sphérique et diamètre  $10 \pm 4$  nm en présence de  $\text{NaBH}_4$  et de  $12 \pm 4$  nm en absence de  $\text{NaBH}_4$  (Figure 94 (c, d))

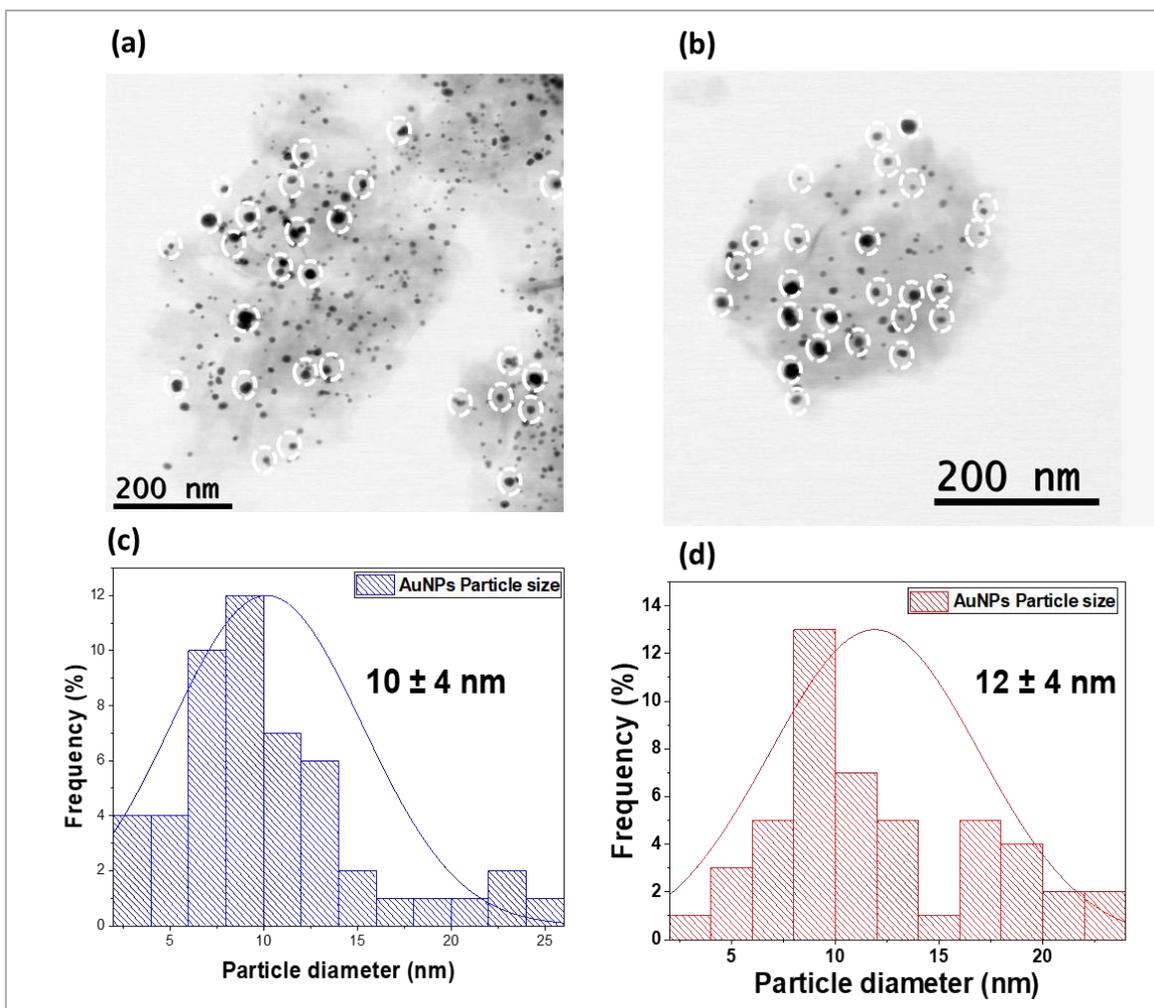


Figure 94 : Image MET de G-PEI-AuNPs avec (a) et sans (b) NaBH<sub>4</sub>. Distribution de la taille des AuNPs avec NaBH<sub>4</sub> (c) et sans NaBH<sub>4</sub> (d).

Les différentes techniques de caractérisation, notamment l'ATG, la DRX, la spectroscopie XPS, ainsi que les microscopies MEB et MET couplées à l'EDS, ont confirmé la chélation des ions métalliques Ag<sup>+</sup> et Au<sup>3+</sup> par les nanohybrides G-PEI, ainsi que leur réduction en Ag<sup>0</sup> et Au<sup>0</sup>, avec ou sans l'agent réducteur NaBH<sub>4</sub>. La DRX a révélé la présence des pics caractéristiques du graphène à 26,5° et des pics d'AgNPs et d'AuNPs à 38,2° (111), 44,4° (200), 64,6° (220) et 77,6° (311). L'ATG a confirmé une immobilisation de 30 % des AuNPs et de 15 % des AgNPs en présence de NaBH<sub>4</sub>. La spectroscopie XPS a identifié les pics d'Ag<sup>0</sup> et d'Au<sup>0</sup> correspondant aux MNPs. Les microscopies MEB et MET ont permis d'observer la morphologie de surface des hétérostructures et de confirmer la présence des MNPs sur les nanohybrides G-PEI. Cette dernière ont été confirmée par analyse EDS par la détection des atomes d'Ag et d'Au.

## IV.4. Evaluation de l'activité catalytique des hétérostructures G-PEI-AgNPs et G-PEI-AuNPs

### IV.4.1. Appareillage et conditions expérimentales pour le suivi de la réaction catalytique

Nous avons utilisé un équipement de spectrométrie UV-Visible pour suivre la réaction de réduction du 4-NP en 4-AP par le  $\text{NaBH}_4$ , en présence et en absence de catalyseur. Nous suivrons la diminution de la bande d'absorption caractéristique du 4-nitrophénol après l'ajout de l'agent réducteur ( $\text{NaBH}_4$ ), que ce soit en présence ou en l'absence de catalyseur (hétérostructures). Nous avons dans un premier temps préparé les solutions de 4-NP à différentes concentrations, du  $\text{NaBH}_4$  et la suspension des hétérostructures dans l'eau :

- (i) Nous avons préparé la suspension des hétérostructures à une concentration de 0,5 mg/ml dans  $\text{H}_2\text{O}$ . Nous l'avons agitée pendant 5 min sous ultrason, puis pendant 30 min sous agitation magnétique à température ambiante.
- (ii) La concentration optimale du 4-NP de  $3 \cdot 10^{-4}$  M correspondant à une absorbance égale à 1 a été choisie. Car elle permet de suivre facilement la diminution de la bande du 4-nitrophénolate et de rester dans une gamme d'absorbance exploitable.
- (iii) Les réactions de réduction ont été réalisées *in situ* dans la cuve de spectrométrie UV-Visible en mélangeant les différents réactifs : 4-NP, hétérostructures et  $\text{NaBH}_4$ . Nous avons mis en place un programme de suivi cinétique pour effectuer des spectres UV toutes les min, couvrant les longueurs d'onde de 200 à 600 nm.

### IV.4.2. Réduction du 4-nitrophénol

La réduction du 4-NP par le  $\text{NaBH}_4$  est une réaction qui nécessite généralement un temps considérable (>75 min) (217). Cependant, grâce à l'utilisation des catalyseurs G-PEI-AgNPs ou G-PEI-AuNPs, la réaction de réduction s'achève en quelques min seulement. Le processus de réduction se déroule de la manière suivante (Figure 95) : Initialement, le 4-NP réagit rapidement avec les ions  $\text{H}^+$  produits par l'hydrolyse du  $\text{NaBH}_4$ , conduisant ainsi à la transformation du 4-NP (316 nm) en ions 4-nitrophénolate (400 nm). Par la suite, en présence ou absence du catalyseur, l'ion 4-nitrophénolate est réduit par le  $\text{NaBH}_4$ , ce qui entraîne la formation de 4-AP (298 nm).

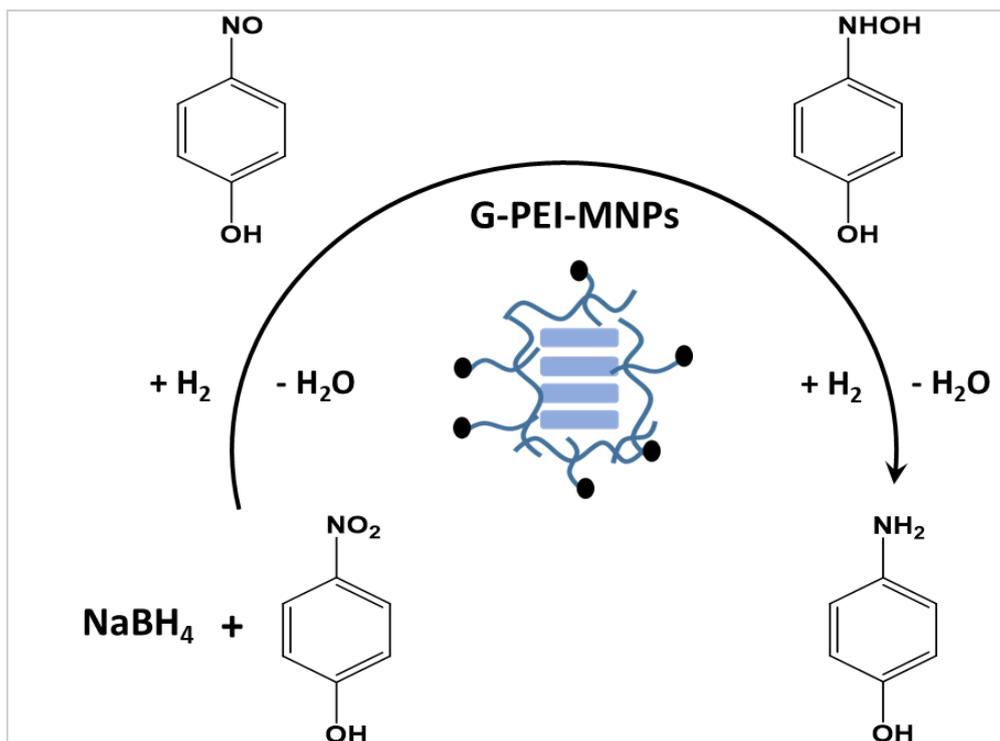


Figure 95 : Réduction du 4-NP en 4-AP.

#### IV.4.2.1. Réduction du 4-nitrophénol par NaBH<sub>4</sub> sans catalyseur

Avant d'étudier l'effet du catalyseur, nous avons dans un premier temps étudié la réaction entre le 4-NP et le NaBH<sub>4</sub> pour la formation du 4-AP. La Figure 96 présente les résultats de suivi de la réaction par spectrométrie UV-visible. Nous observons après l'ajout de NaBH<sub>4</sub>, la formation immédiate de l'ion 4-nitrophénolate par la disparition de la bande à 316 nm caractéristique de la bande d'adsorption du 4-NP et l'apparition de la bande intense à 400 nm caractéristique de l'ion 4-nitrophénolate. Nous observons aussi qu'au bout de plus d'une heure, il n'y a pas de formation d'4-AP (pas présence de la bande à 298 nm). Nous observons également un changement de coloration après l'ajout de NaBH<sub>4</sub> du jaune pâle au jaune vif confirmant ainsi la formation de l'ion 4-nitrophénolate.

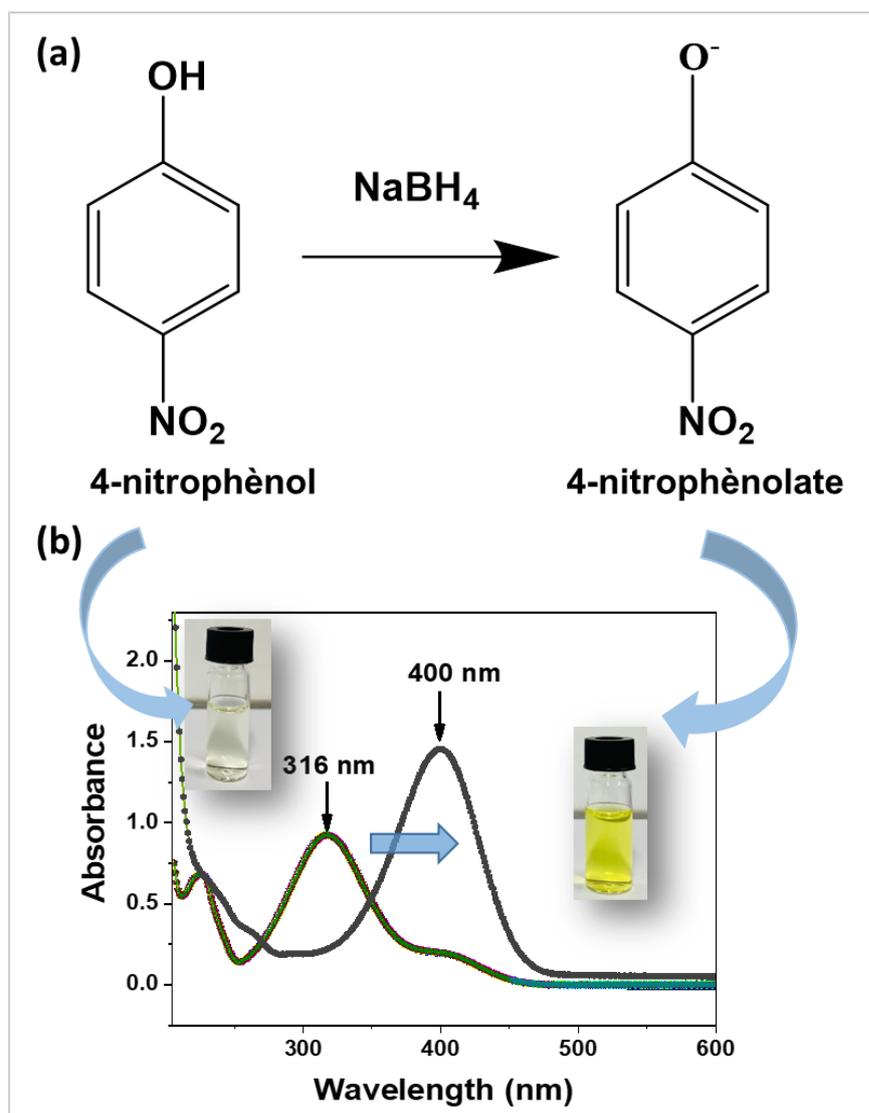


Figure 96 : (a) Formation de 4-nitrophénolate à partir du 4-NP par ajout de NaBH<sub>4</sub>. (b) Analyse par spectrométrie UV-Visible de solutions de 4-NP et de l'ion 4-nitrophénolate montrant la possibilité de suivre la réaction de réduction du 4-NP en 4-AP par l'enregistrement de l'absorbance à 400 nm

#### IV.4.2.2. Adsorption du 4-nitrophénol en absence de NaBH<sub>4</sub>

Dans notre étude, nous avons examiné la cinétique d'adsorption du 4-NP par les catalyseurs en absence de NaBH<sub>4</sub>. En effet, l'existence d'adsorption pourrait potentiellement compromettre dans la suite les résultats de réduction catalytique. Nous avons donc étudié la cinétique d'adsorption entre le 4-NP et les différentes hétérostructures sans l'ajout de NaBH<sub>4</sub> (source d'hydrogène). La Figure 97 présente les résultats de la cinétique d'adsorption du 4-NP par les différentes hétérostructures utilisées comme catalyseurs. Ces résultats montrent que la cinétique d'adsorption est très lente et il y a toujours la présence de la bande caractéristique du 4-NP à 316 nm. Par conséquent, il n'y a pas de phénomène d'adsorption pour une durée de 10 min, quelle que soit l'hétérostructure utilisée, que ce soit G-PEI-AgNPs ou G-PEI-AuNPs.

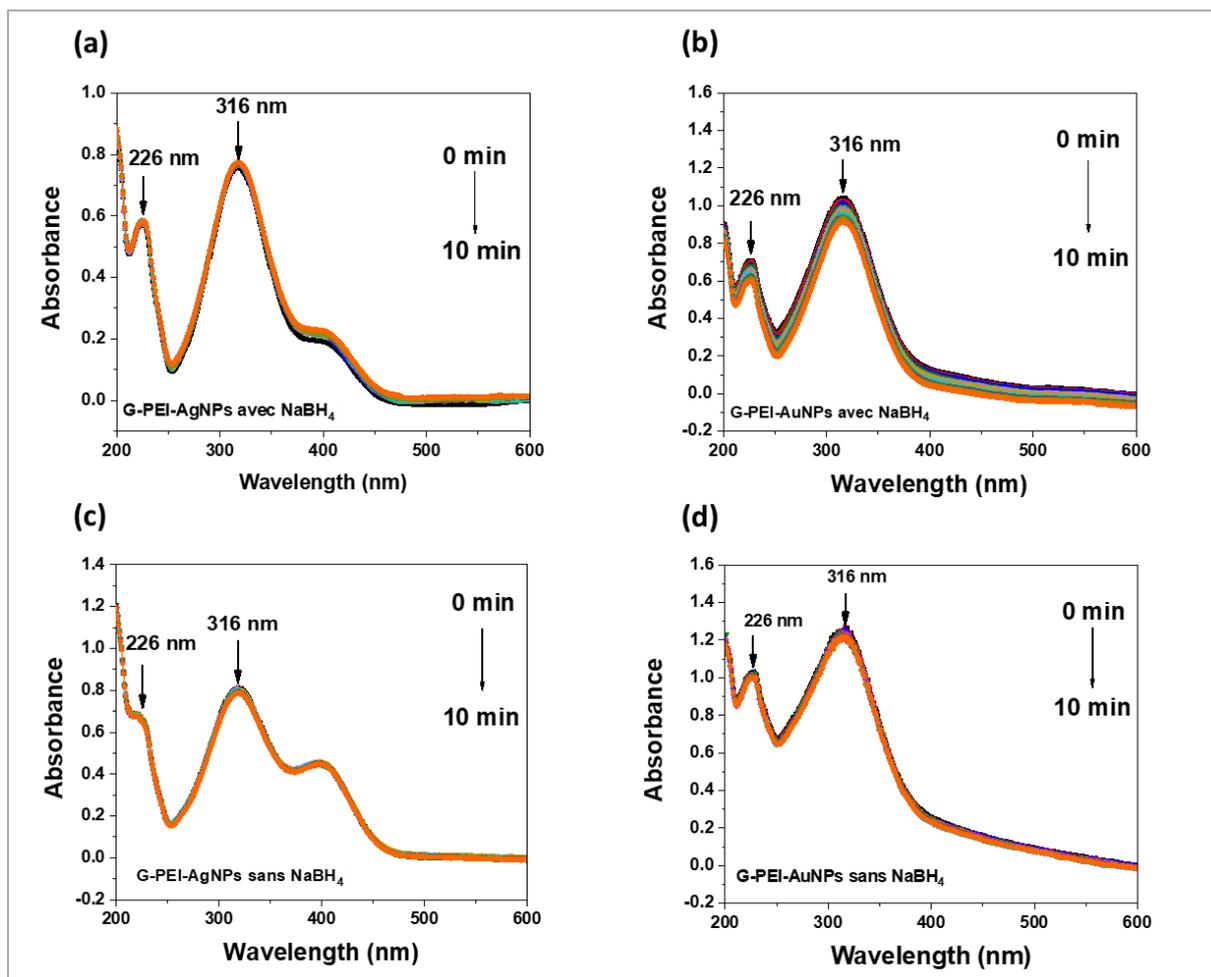


Figure 97 : Spectres Uv-vis mesurées pour évaluer l'existence de phénomènes d'adsorption du 4-NP par : (a) G-PEI-AgNPs avec NaBH<sub>4</sub>, (b) G-PEI-AuNPs avec NaBH<sub>4</sub>, (c) G-PEI-AgNPs sans NaBH<sub>4</sub> et (d) G-PEI-AuNPs sans NaBH<sub>4</sub>.

#### IV.4.2.3. Réduction du 4-nitrophénol par NaBH<sub>4</sub> en présence de catalyseur

##### a. Graphène et nanohybrides G-PEI

Après avoir constaté que la réduction du 4-NP en 4-AP par NaBH<sub>4</sub> sans catalyseur ne s'est pas produite après 10 min, nous avons entrepris des tests avec les catalyseurs pour évaluer leur performances catalytiques. Dans un premier temps, nous avons utilisé du graphène et des nanohybrides G-PEI sans MNPs comme support pour étudier leur cinétique d'adsorption du 4-NP. La Figure 98 présente les résultats de la cinétique d'adsorption du 4-NP par NaBH<sub>4</sub>, sur le graphène et les nanohybrides G-PEI sans MNPs. Après 10 min de mise en contact du 4-NP avec le G et G-PEI, nous constatons que l'intensité du spectre du 4-NP a diminué de moins de 5%, montrant la quantité adsorbée est très faible.

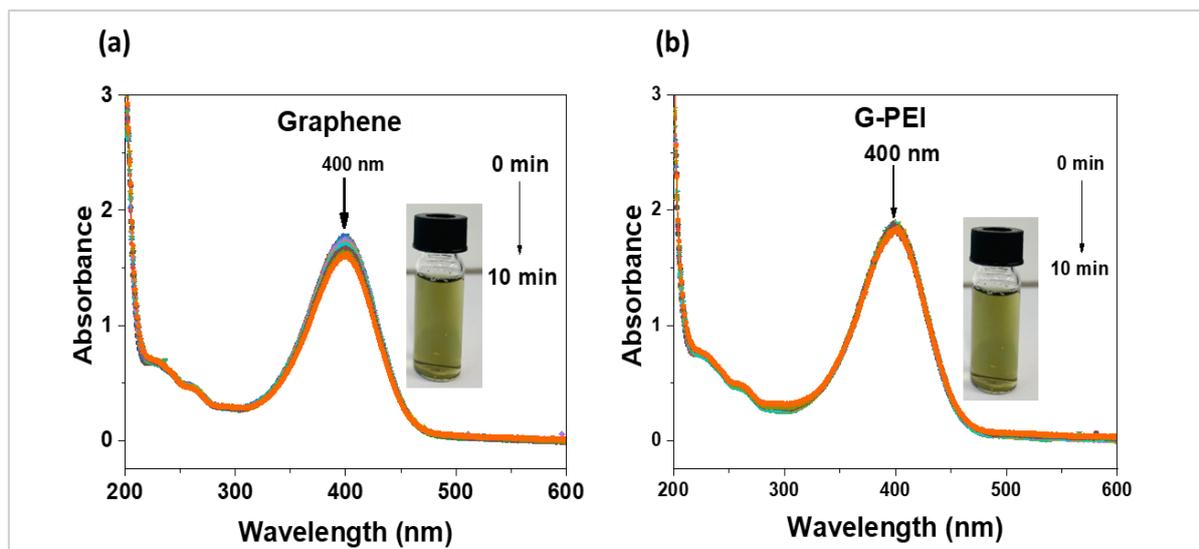


Figure 98 : Spectres Uv-vis mesurées pour évaluer la réduction du 4-NP par NaBH<sub>4</sub> catalysée : (a) graphène et (b) G-PEI

### b. Hétérostructures G-PEI-AgNPs et G-PEI-AuNPs

Après avoir démontré que le 4-NP n'est pas adsorbé de manière significative par le graphène et les nanohybrides G-PEI, nous avons utilisé les hétérostructures G-PEI-AgNPs et G-PEI-AuNPs synthétisées comme catalyseurs pour la réduction du 4-NP. Les résultats des suivis cinétiques par spectroscopie UV-vis de la réduction catalysée par G-PEI-AgNPs ou G-PEI-AuNPs préparés en présence ou en absence de NaBH<sub>4</sub> sont présentés dans la Figure 99. Nous avons observé que les 2 types de matériaux présentent une très bonne activité catalytique vis-à-vis de la réduction totale de l'ion 4-nitrophénolate en 4-AP en seulement 7 min pour G-PEI-AuNPs préparé en présence de NaBH<sub>4</sub> (Figure 99 (a)) et 8 min pour celui préparé sans l'action de NaBH<sub>4</sub> (Figure 99 (b)). Les G-PEI-AgNPs préparés en présence de NaBH<sub>4</sub> (Figure 99 (a)) présentent une  $k_{app}$  de 0,71 min<sup>-1</sup>, tandis que les G-PEI-AgNPs préparés sans NaBH<sub>4</sub> affichent une  $k_{app}$  de 0,51 min<sup>-1</sup>. Ces valeurs de  $k_{app}$  indiquent que l'activité catalytique des G-PEI-AgNPs est meilleure dans le cas des nanohybrides préparés en présence de NaBH<sub>4</sub>, ce qui est due à une plus grande densité de nanoparticules métalliques à la surface de ces nanohybrides.

Pendant la phase d'induction où la réaction de réduction n'a pas encore commencé, la solution présente est de couleur jaune vif. Une fois que la réaction démarre, cette couleur disparaît progressivement pour devenir gris clair en fonction du temps. À la fin de la réaction, la solution devient transparente, ce qui confirme que la réduction est totale.

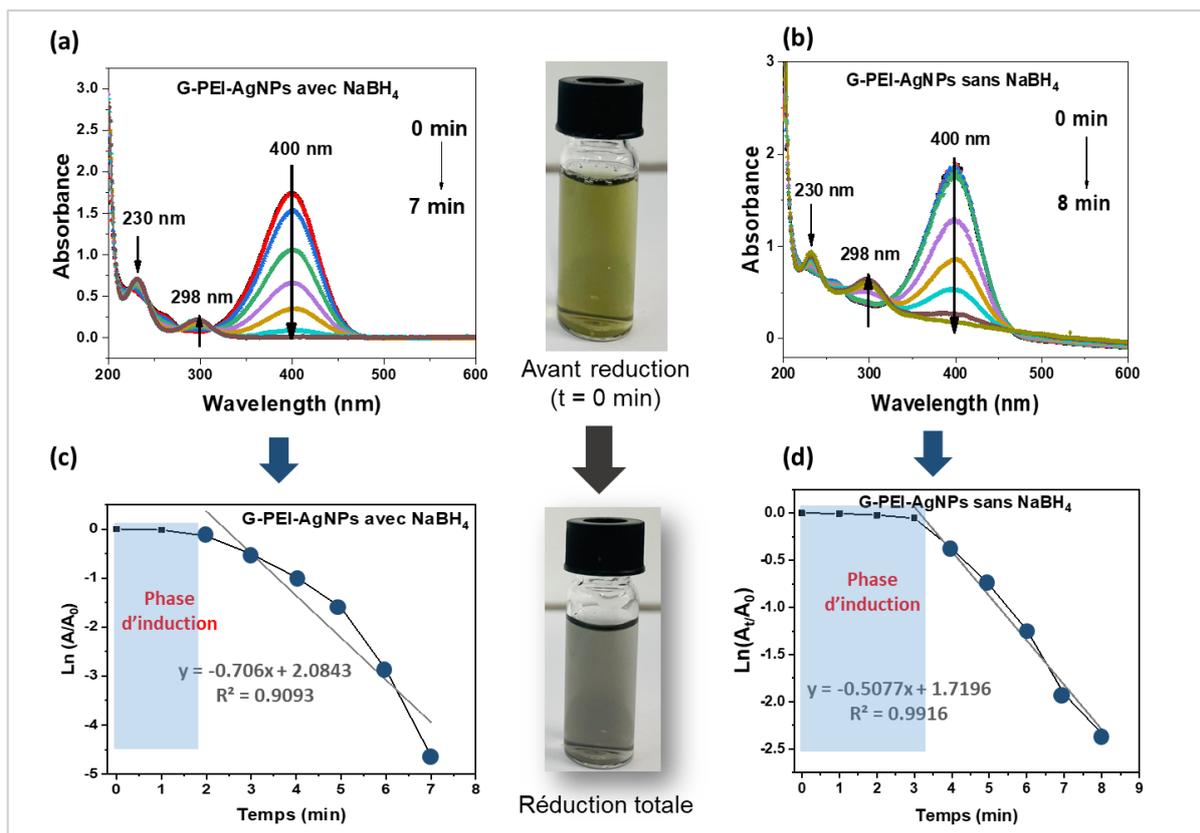


Figure 99 : Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction du 4-NP par  $\text{NaBH}_4$  catalysée G-PEI-AgNPs avec  $\text{NaBH}_4$  (a) G-PEI-AgNPs sans  $\text{NaBH}_4$  (b). Courbes cinétiques d'ordre 1 de l'activité catalytique de G-PEI-AgNPs avec  $\text{NaBH}_4$  (c) et sans  $\text{NaBH}_4$  (d).

Nous avons également étudié l'activité des hétérostructures G-PEI-AuNPs préparées en présence et en absence de  $\text{NaBH}_4$  pour la réduction de l'ion 4-nitrophénolate en 4-AP (Figure 100). Nous observons une réduction totale de l'ion nitrophénolate en 4-AP en 5 min pour les G-PEI-AuNPs préparés avec  $\text{NaBH}_4$  et en 8 min pour les G-PEI-AuNPs préparés sans  $\text{NaBH}_4$ . Nous concluons que la réaction catalysée par les catalyseurs préparés en présence de  $\text{NaBH}_4$  présente une constante de vitesse égale à  $0,8 \text{ min}^{-1}$ , tandis que celle catalysée par G-PEI-AuNPs préparés sans  $\text{NaBH}_4$  est égale à  $0,4 \text{ min}^{-1}$ .

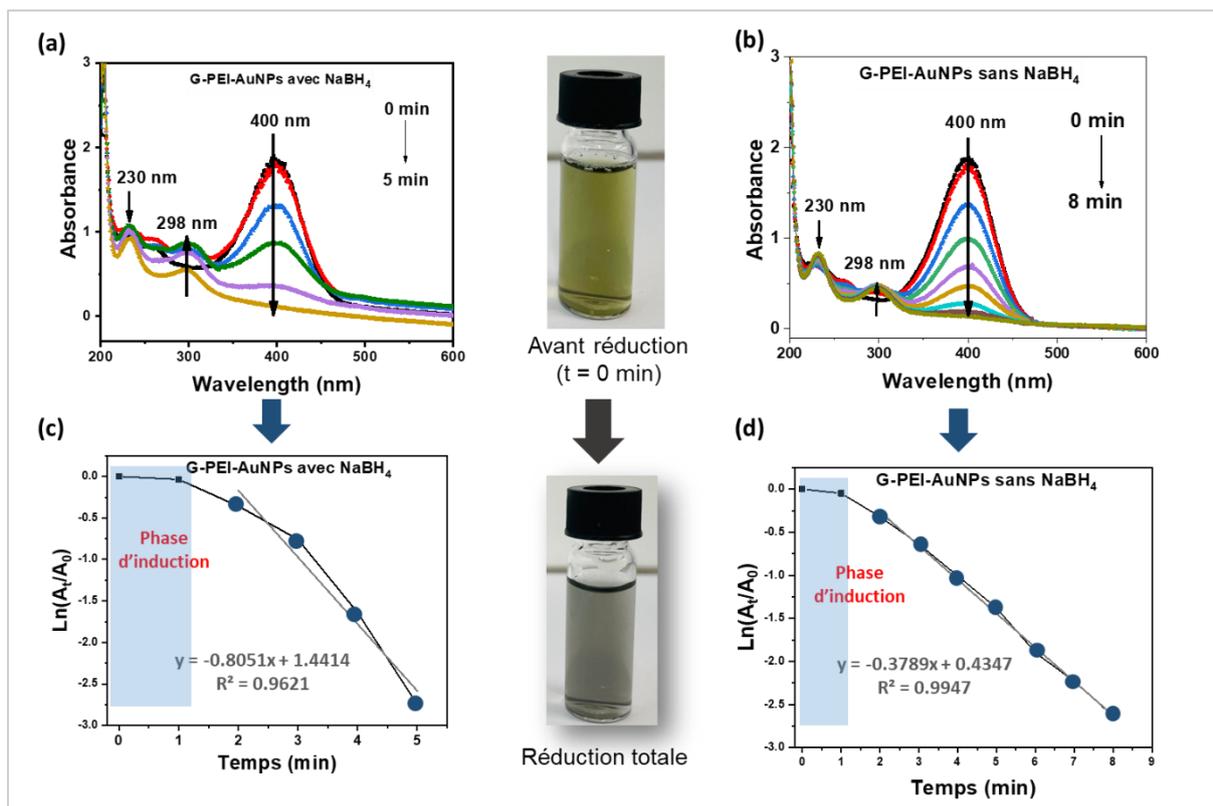


Figure 100 : Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction du 4-NP par  $\text{NaBH}_4$  catalysée G-PEI-AuNPs avec  $\text{NaBH}_4$  (a) G-PEI-AuNPs sans  $\text{NaBH}_4$  (b). Courbes cinétiques d'ordre 1 de l'activité catalytique de G-PEI-AuNPs avec  $\text{NaBH}_4$  (c) et sans  $\text{NaBH}_4$  (d).

#### IV.4.2.4. Comparaisons des performances des catalyseurs préparés avec ceux de la littérature

Les activités des catalyseurs à base de G-PEI ont été comparées aux études antérieures, tableau 1. Les paramètres étudiés sont : la constante de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ ) et le temps de réduction totale du 4-NP. Nous observons que nos hétérostructures G-PEI-AgNPs et G-PEI-AuNPs présentent des performances de réduction catalytiques comparables à d'autres matériaux précédemment décrits dans la littérature, notamment en terme de constante de vitesse (Tableau 11). Néanmoins, il existe des catalyseurs décrits dans la littérature, qui ont des performances meilleures.

Tableau 11 : Comparaison des activités catalytiques de nos catalyseurs par rapport à ceux de la littérature.

Catalyseurs	Constante apparente de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ )	Temps de réduction (min)	Réf.
GO-PET-AgNPs	0.132	~ 20	(229)
rGO- L-cys-AgNPs	1.190	6 – 7	(230)
G-CuNPs	-	6	(231)
G-CuNPs	0.94	5	(31)
rGO-CNT-Fe-AgNPs	0.88	6	(228)
rGO-PVA-AgNPs	0.078	30	(235)
rGO-AuNPs	0.189	18	(29)
rGO-NiNPs-AuNPs	0.524	7.5	(232)
G-AgNPs	0,1837	24	(28)
rGO-AgNPs-PdNPs	2.19	3	(27)
G-PEI-AgNPs avec $\text{NaBH}_4$	0.71	7	Notre étude
G-PEI-AgNPs sans $\text{NaBH}_4$	0.51	8	Notre étude
G-PEI-AuNPs avec $\text{NaBH}_4$	0.8	5	Notre étude
G-PEI-AuNPs sans $\text{NaBH}_4$	0.4	8	Notre étude

Les hétérostructures G-PEI-AgNPs et G-PEI-AuNPs en tant que catalyseurs réduisent le 4-NP en 4-AP en 5 à 8 min. Les G-PEI-AuNPs et les G-PEI-AgNPs montrent une activité catalytique presque équivalente, avec des  $k_{app}$  de  $0,8 \text{ min}^{-1}$  et  $0,7 \text{ min}^{-1}$ , respectivement, pour la réduction du 4-NP. Ces valeurs de  $k_{app}$  sont meilleures que celles rapportées pour les catalyseurs rGO-AuNPs ( $0,189 \text{ min}^{-1}$ ) développés par X. Cao et al. (29) et rGO-AgNPs ( $0,1837 \text{ min}^{-1}$ ) développés par Liu et al. (28).

Afin d'augmenter l'activité catalytique de nos catalyseurs, nous avons envisagé de développer des catalyseurs à base d'hétérostructures de graphène-polyéthylèneimine-NPs

d'AgNPs et d'AuNPs (G-PEI-AgNPs-AuNPs) dans le but d'exploiter un effet de synergie pour améliorer leur efficacité. Les catalyseurs bimétalliques, en particulier, offrent une plus grande quantité de métal catalyseur et présentent des propriétés catalytiques intéressantes grâce à la présence de deux métaux dans leur structure, chacun contribuant à ses propriétés catalytiques distinctes (320). De plus, les hétérostructures AgNPs-AuNPs ont un intérêt particulier par rapport aux hétérostructures monométalliques (AgNPs ou AuNPs) pour les raisons suivantes : (a) les AgNPs-AuNPs ont des bandes de plasmons de surface dans la gamme visible. (b) Elles ont une structure cristalline similaire. (c) Elles possèdent une excellente stabilité chimique et une bonne activité catalytique pour la réduction des composés nitrés aromatiques (321,322).

#### **IV.5. Hétérostructures graphène-polyéthylèneimine-nanoparticules bimétalliques Ag/Au (G-PEI-AgNPs-AuNPs)**

##### **IV.5.1. Synthèse des hétérostructures G-PEI-AgNPs-AuNPs**

Le protocole de synthèse des hétérostructures G-PEI-AgNPs-AuNPs est similaire à celui de G-PEI-AgNPs ou G-PEI-AuNPs sans ajout de NaBH<sub>4</sub> pour la réduction de MNPs : 100 mg de nanohybrides G-PEI ont été dispersées dans 10 ml d'un mélange de solution métallique aqueuse de concentration 5.10<sup>-2</sup> M d'AgNO<sub>3</sub> et de HAuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O (1 :1). Le mélange est ensuite agité à température ambiante pendant 24 heures. Les hétérostructures ont été récupérées après une série de centrifugation (10000 T/min ; 10 min) avec des lavages à l'eau et à l'éthanol. Trois hétérostructures sont possibles après la synthèse : (1) hétérostructures G-PEI-AgNPs où seulement les ions Ag<sup>+</sup> sont chélatés et réduits par la PEI de G-PEI. (2) hétérostructures G-PEI-AuNPs où seulement les ions Au<sup>3+</sup> sont chélatés et réduits par la PEI de G-PEI et (3) hétérostructures G-PEI-AgNPs-AuNPs où les ions Ag<sup>+</sup> et Au<sup>3+</sup> sont chélatés et réduits par la PEI de G-PEI. Dans cette étude, nous nous intéressons à la structure (3) afin d'évaluer l'effet synergique de l'activité catalytique des G-PEI-AgNPs-AuNPs (Figure 101).

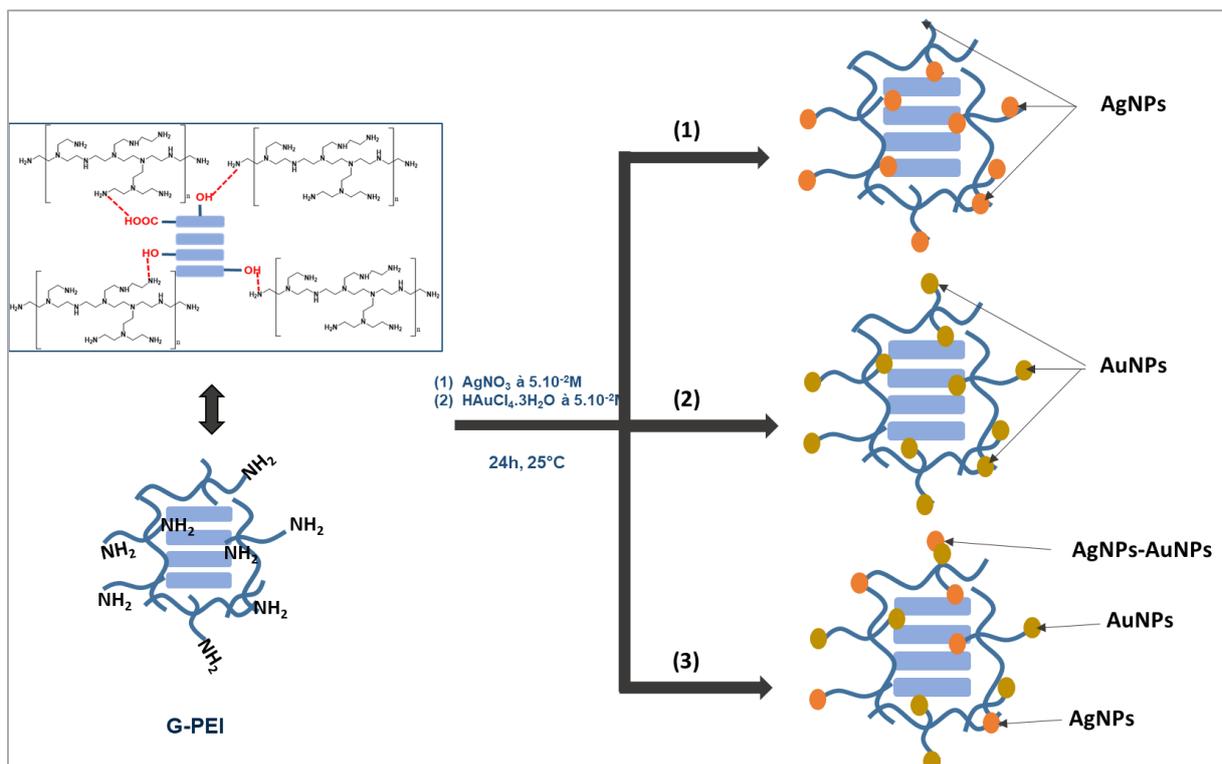


Figure 101 : Synthèse des hétérostructures G-PEI-AgNPs-AuNPs.

#### IV.5.2. Caractérisation des hétérostructures G-PEI-AgNPs-AuNPs

Nous avons utilisé les techniques de caractérisation de XPS, d'ATG, de MEB et MET pour mettre en évidence ces hétérostructures.

##### IV.5.2.1. Caractérisation structurale

La Figure 102 (a) présente les spectres XPS des hétérostructures bimétalliques G-PEI-AgNPs-AuNPs, confirmant la formation de ces dernières grâce à la détection des atomes C, N, O, Ag, et Au. Dans la Figure 102 (b), on observe deux pics avec une différence d'énergie de 6 eV dans le spectre d'Ag, confirmant la présence d'Ag<sup>0</sup> (333). La Figure 102 (c) montre des pics d'au à 85,1 et 88,6 eV, indiquant la présence d'au<sup>0</sup> à la surface des nanohybrides, avec une différence d'énergie de 3 eV. Ces résultats XPS confirment l'immobilisation des Ag<sup>0</sup> et des Au<sup>0</sup> à la surface des nanohybrides, validant la structure (3, Figure 101).

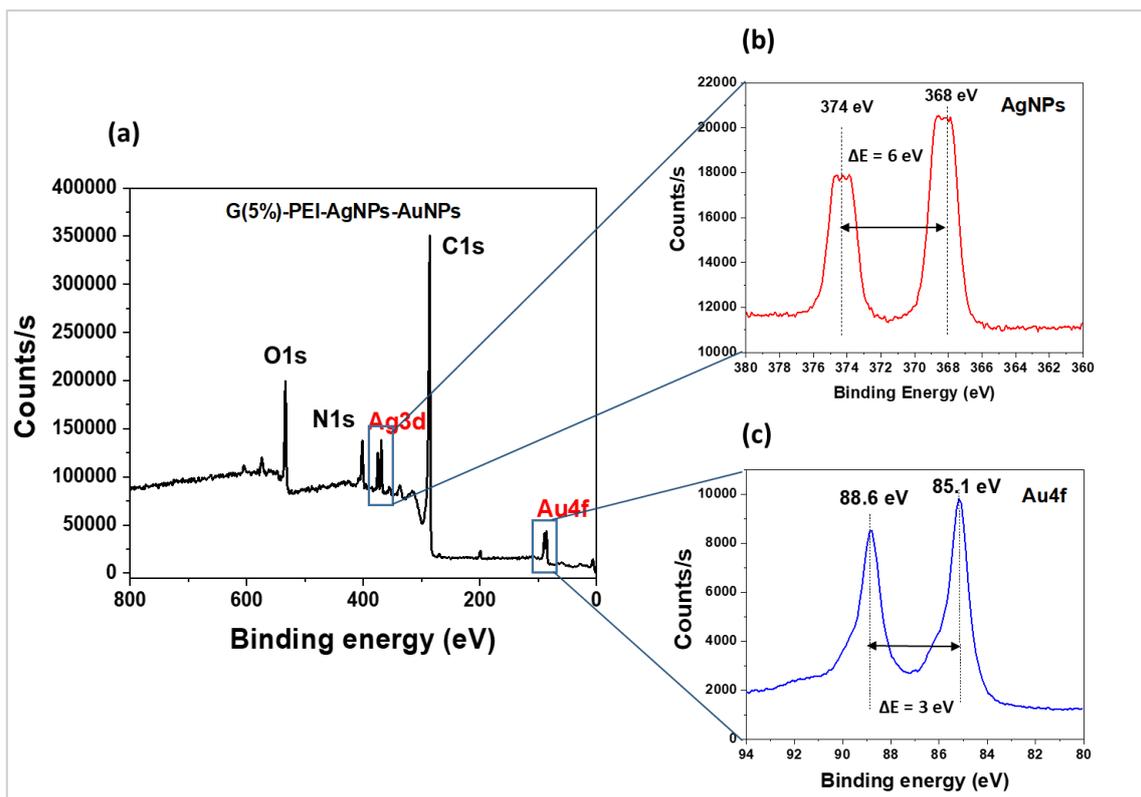


Figure 102 : Caractérisation XPX des hétérostructures bimétalliques G-PEI-AgNPs-AuNPs

#### IV.5.2.2. Caractérisation thermique

La Figure 103 présente les résultats des analyses ATG de G-PEI et de G-PEI-AgNPs-AuNPs. Ces résultats montrent que nous avons immobilisé une quantité de 19 % d'AgNPs et d'AuNPs sans l'ajout de  $\text{NaBH}_4$ . La quantité d'AgNPs-AuNPs immobilisée a été améliorée par rapport à celle d'AgNPs (5%) dans les hétérostructures G-PEI-AgNPs mais elle reste quasiment identique à la quantité d'AuNPs (21%) immobilisée.

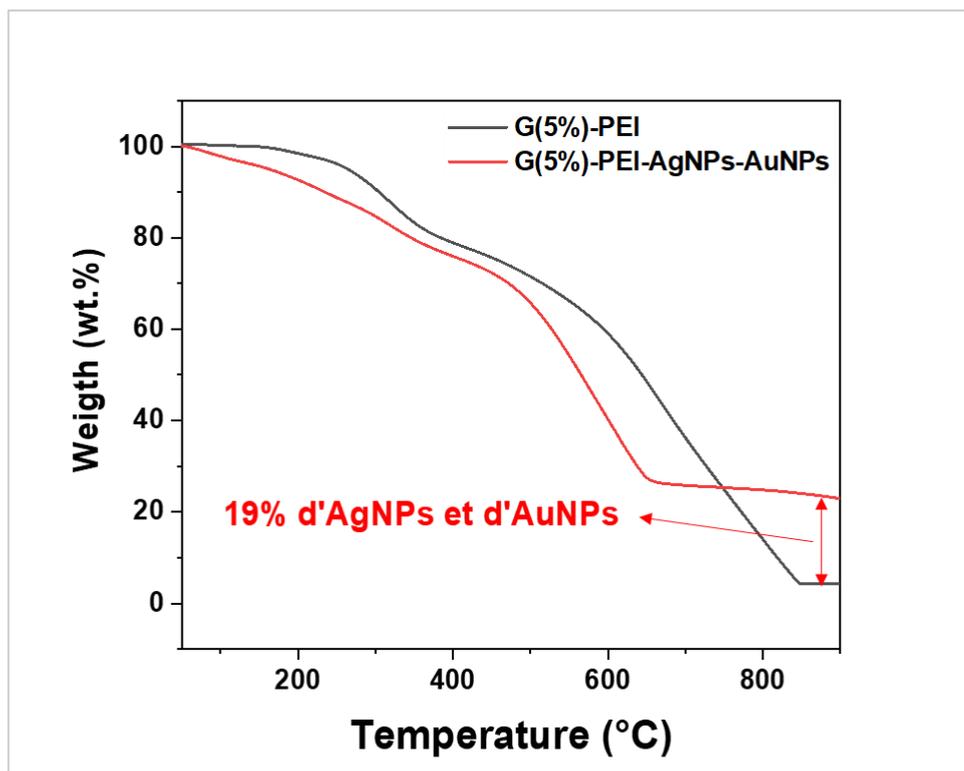


Figure 103 : Résultats ATG de G-PEI et G-PEI-AgNPs-AuNPs

### IV.5.2.3. Caractérisation microscopique

#### a. Microscopie électronique à balayage

La caractérisation par MEB couplée à l'EDS a été utilisée pour étudier la morphologie, la dispersion des AgNPs et AuNPs et identifier les éléments chimiques présents à la surface des hétérostructures. La Figure 104 (a,b) présente les images MEB de G-PEI-AgNPs-AuNPs. Nous observons la présence d'AgNPs et d'AuNPs réparties à la surface des nanohybrides. Pour confirmer ces observations, nous avons effectué une cartographie de la surface par EDS pour identifier les éléments chimiques. La Figure 104 (c) présente les résultats de l'analyse EDS de G-PEI-AgNPs-AuNPs. Nous observons, dans les spectres, la présence des éléments chimiques C, O, N, Ag et Au. La présence d'Ag et Au confirme la présence des AgNPs et AuNPs sur l'hétérostructure.

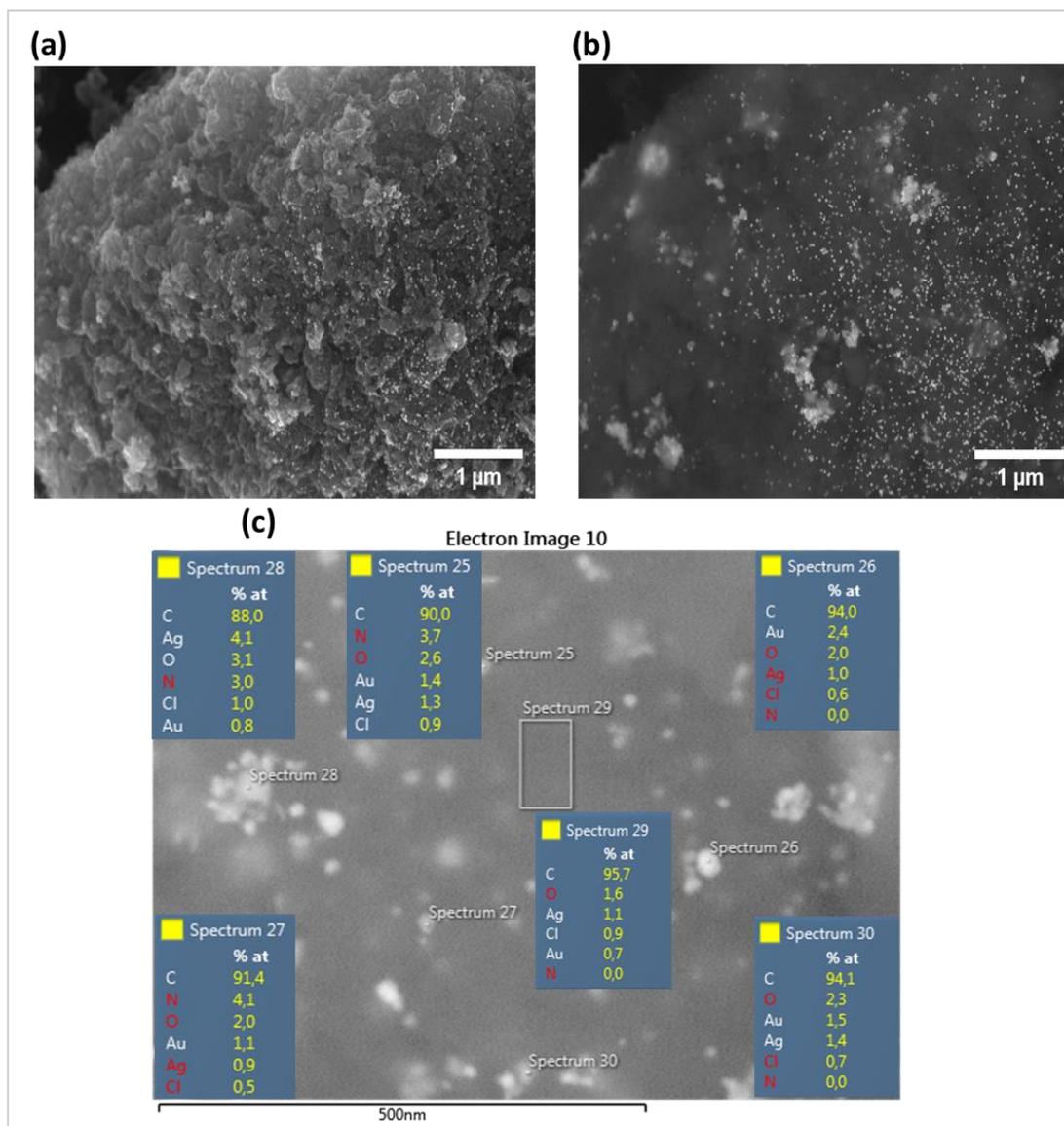


Figure 104 : (a, b) Image MEB de G-PEI-AgNPs-AuNPs. (c) Résultats des l'analyse EDS du G-PEI-AgNPs-AuNPs

## b. Microscopie électronique à transmission

La caractérisation par MET couplée à l'EDS a été utilisée pour étudier la distribution des AgNPs et AuNPs à la surface des nanohybrides, leur taille et leur forme. La Figure 105 (a) présente l'image de l'analyse MET de G-PEI-AgNPs-AgNPs. Nous observons une distribution d'AgNPs et d'AuNPs à la surface des nanohybrides. La taille des AgNPs et d'AuNPs est de 17 nm (Figure 105 (b)). Nous avons complété les résultats MET par des analyses EDS de G-PEI-AgNPs-AuNPs (Figure 105 (c) et (d)). Nous observons, en plus de C, N et O, la présence d'Ag et d'Au caractéristique de AgNPs et AuNPs, respectivement. La Figure 105 (d) montre que le pourcentage d'Au (36%) est supérieur à celui d'AgNPs (27%), dans la zone choisie.

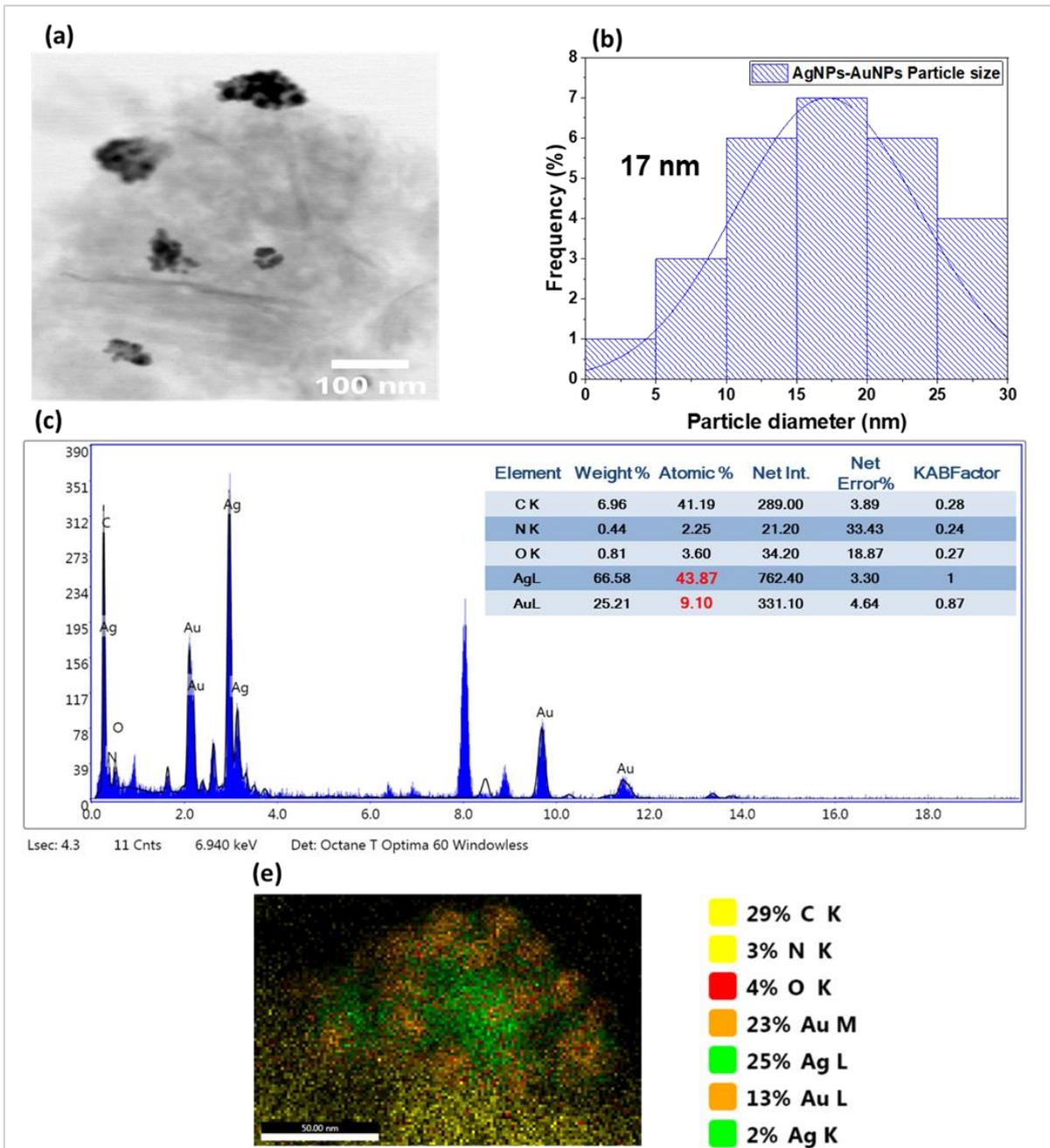


Figure 105 : (a) Image MET de G-PEI-AgNPs-AuNPs. (b) Distribution de la taille des AgNPs et d'AuNPs. (c) Résultats EDS de G-PEI-AgNPs-AuNPs. (d) Cartographie et quantification des éléments chimiques à la surface de G-PEI-AgNPs-AuNPs

Les techniques de caractérisation de DRX, d'ATG, de microscopie (MEB et MET) ont confirmé la synthèse des hétérostructures bimétalliques G-PEI-AgNPs-AuNPs. La spectroscopie XPS a montré la présence d'Ag<sup>0</sup> et d'Au<sup>0</sup> confirmant la structure (3) des hétérostructures bimétalliques. L'ATG a confirmé l'immobilisation d'AgNPs et d'AuNPs et une teneur de 19% en métal a été déterminée. Les microscopies MEB et MET ont permis d'observer la morphologie des G-PEI-AgNPs-AuNPs et ont confirmé une distribution des AgNPs et AuNPs à la surface des nanohybrides. Les cartographies par EDS ont montré que le pourcentage d'AuNPs (36%) est supérieur à celui d'AgNPs (25%).

### IV.5.3. Evaluation de l'activité catalytique des hétérostructures G-PEI-AgNPs-AuNPs

#### IV.5.3.1. Réduction du 4-nitrophénol

Pour montrer l'efficacité de ces hétérostructures, nous avons évalué leur activité catalytique dans une réaction de réduction et nous avons pris comme réaction modèle celle de la réduction catalytique du 4-NP afin de la comparer aux catalyseurs monométalliques G-PEI-AgNPs et G-PEI-AuNPs. La Figure 106 (a) présente les résultats de la cinétique d'adsorption du 4-NP par G-PEI-AgNPs-AuNPs. Les résultats montrent qu'il n'y a pas de phénomène d'adsorption entre le catalyseur et le 4-NP pour une durée d'étude de 10 min.

Nous avons par la suite étudié la réduction catalytique du 4-NP en présence de G-PEI-AgNPs-AuNPs. La Figure 106 (b) présente les résultats de la réduction du 4-NP catalysée par G-PEI-AgNPs-AuNPs. Nous observons une réduction totale au bout d'une minute avec une constante de vitesse de  $1.9 \text{ min}^{-1}$ . Ces résultats montrent que les catalyseurs bimétalliques ont une meilleure activité catalytique par comparaison aux catalyseurs monométalliques G-PEI-AgNPs ( $0.7 \text{ min}^{-1}$ ) et G-PEI-AuNPs ( $0.8 \text{ min}^{-1}$ ) montrés plus haut. Ces résultats pourraient s'expliquer par un effet synergique résultant de l'activité catalytique des nanoparticules de Ag et de Au et sont en accord avec les études de Zhu et al. (27) utilisant des catalyseurs bimétalliques rGO-AgNPs-PdNPs pour une réduction totale du 4-NP en 3 min avec  $k_{\text{app}}$  de  $2,19 \text{ min}^{-1}$ .

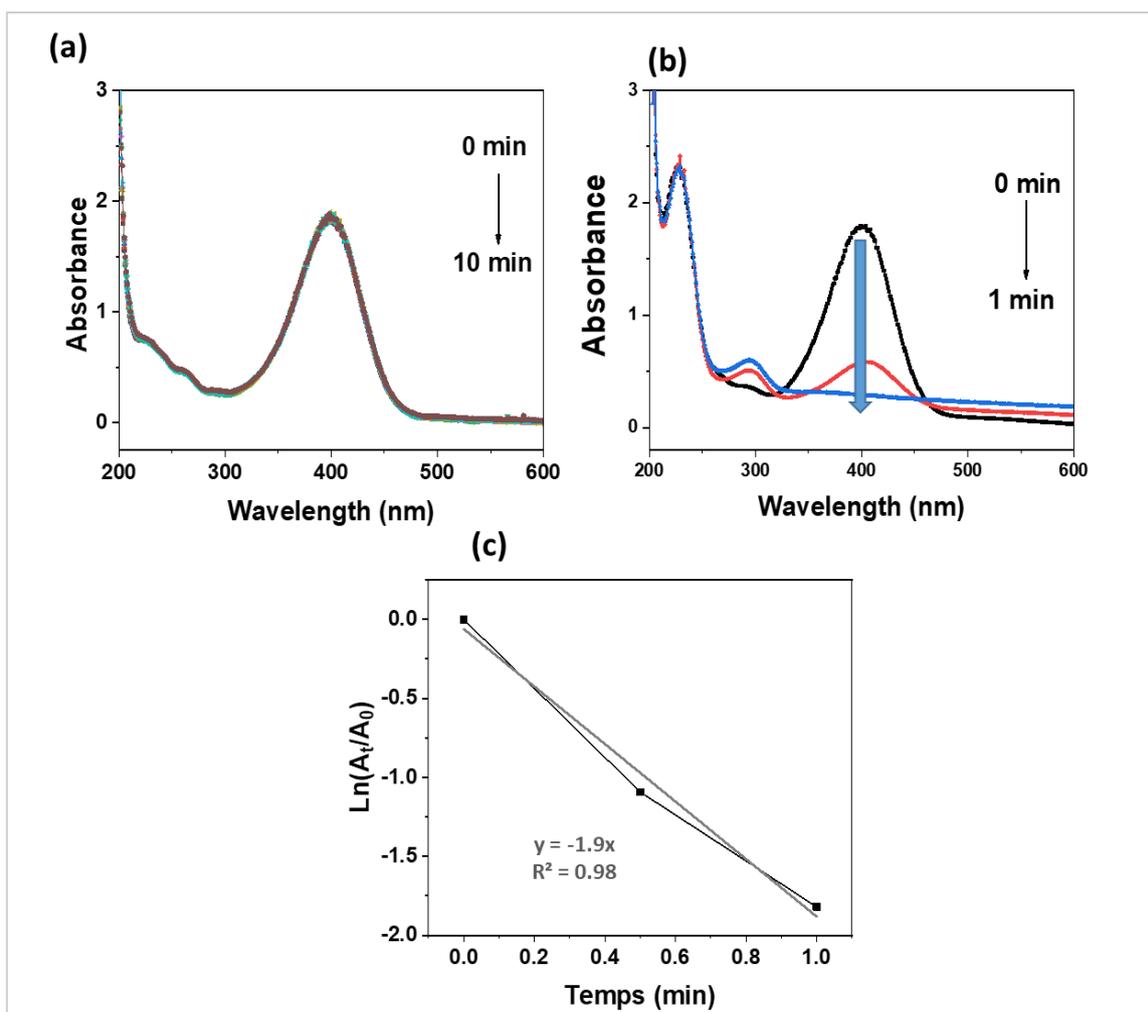


Figure 106 : (a) Evaluation par spectroscopie UV-Vis de l'adsorption du 4-NP par G-PEI-AgNPs-AuNPs. (b) Réduction du 4-NP par NaBH<sub>4</sub> catalysée G-PEI-AgNPs-AuNPs. (c) Courbes cinétiques d'ordre 1 de l'activité catalytique de G-PEI-AgNPs-AuNPs.

Le catalyseur bimétallique G-PEI-AgNPs-AuNPs a montré une efficacité meilleure que les catalyseurs monométalliques pour la réduction du 4-NP. Nous les avons par la suite utilisés pour la réduction du nitrofen (2,4-dichlorophenyl-p-nitrophenyl ether) qui est un herbicide que l'on trouve dans les eaux usées.

#### IV.5.3.2. Réduction du Nitrofen

La Figure 107 présente la réduction du 2,4-dichlorophenyl-p-nitrophenyl ether nommé nitrofen en 2,4-dichlorophenyl-p-aminophenyl ether par NaBH<sub>4</sub> en présence de catalyseur G-PEI-AgNPs-AuNPs. Le 2,4-dichlorophenyl-p-aminophenyl ether sera nommé dans la suite de cette étude aminofen.

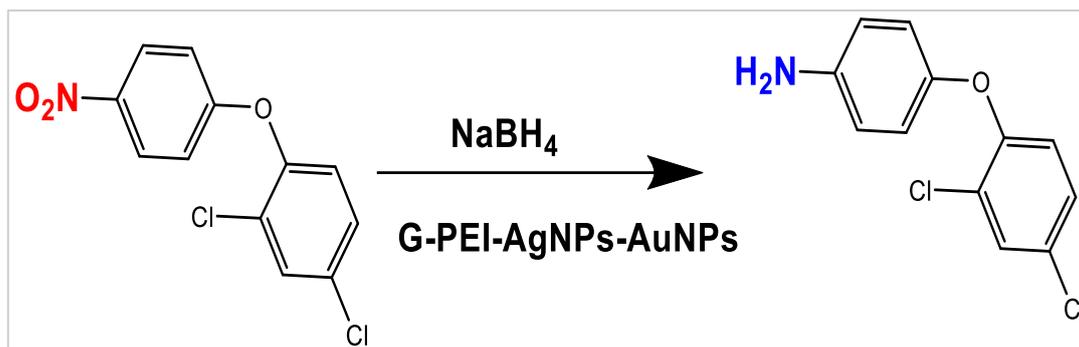


Figure 107 : Réduction du nitrofen en 'aminofen'

Nous avons dans un premier temps réalisé les spectres UV du nitrofen (Figure 108 (a)) ainsi que celui du produit de la réaction entre le nitrofen et le NaBH<sub>4</sub> (Figure 108 (b)). Les résultats ont montré une bande d'absorbance à 300 nm caractéristique du nitrofen et qu'il n'y a pas de réduction du nitrofen par le NaBH<sub>4</sub> pendant une période de 20 min en l'absence de catalyseur à base de particules métalliques. Nous avons également examiné la cinétique d'adsorption du nitrofen par G-PEI-AgNPs-AuNPs (Figure 108 (d)) en mélangeant ces deux derniers. Les résultats montrent qu'il n'y pas d'adsorption. La Figure 108 (c) présente les résultats de la réduction catalytique du nitrofen par NaBH<sub>4</sub> en présence de G-PEI-AgNPs-AuNPs. Les résultats montrent une réduction du nitrofen après 4 min qui se traduit par la diminution de l'intensité du pic à 300 nm et l'apparition d'un pic d'intensité croissante avec le temps de réaction à plus faible longueur d'onde.

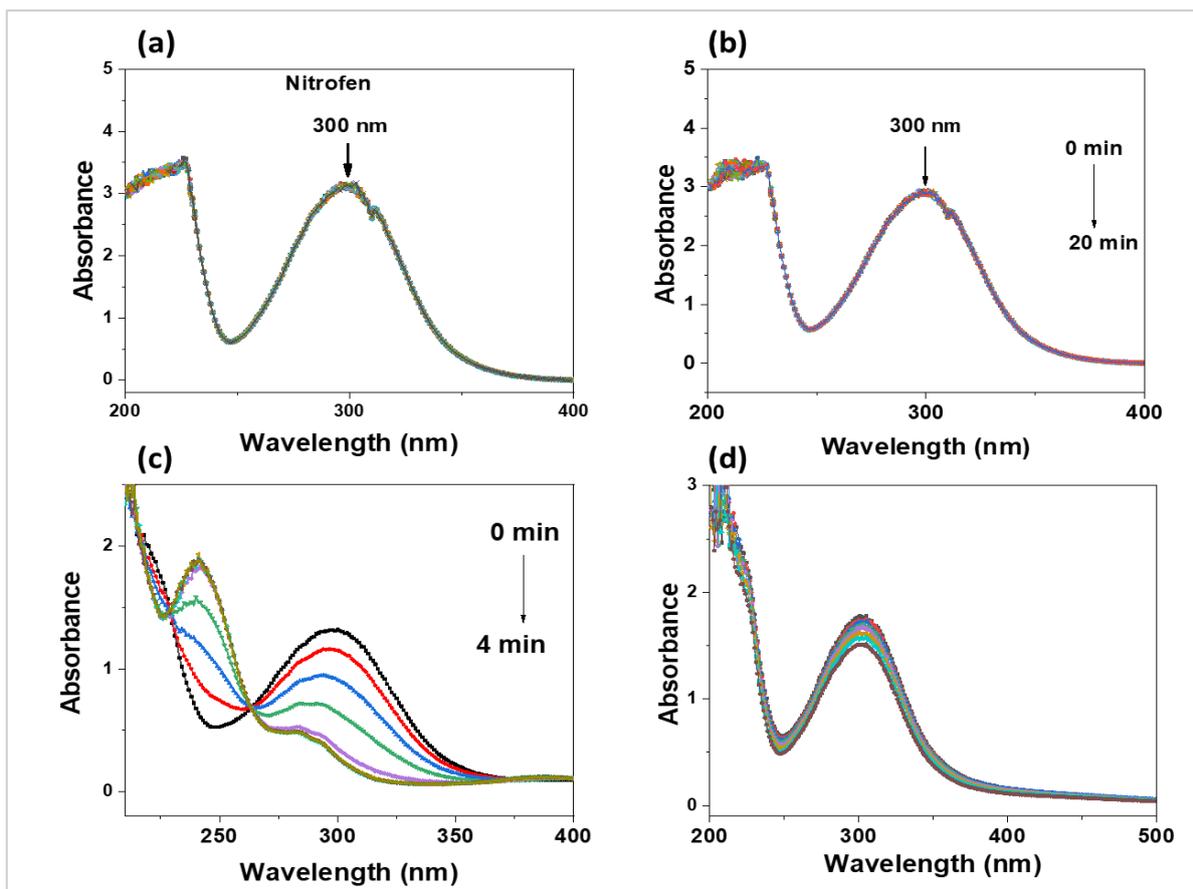


Figure 108 : (a) spectre UV-Visible du nitrofen. (b) Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction du nitrofen par  $\text{NaBH}_4$  sans catalyseur. (c) Suivi réduction catalytique du nitrofen par  $\text{NaBH}_4$  catalysée par G-PEI-AgNPs-AuNPs. (d) Spectres UV-vis mesurées pour évaluer l'existence de phénomènes d'adsorption du nitrofen par G-PEI-AgNPs-AuNPs

## IV.5. Conclusion

Les nanohybrides G-PEI ont été synthétisés avec succès en utilisant une méthode simple de dispersion ultrasonique. La caractérisation par DRX a confirmé que la PEI n'exfolie pas les feuillets de graphène, car la distance interfeuillaire est restée constante (0,34 nm) après l'ajout de la PEI. L'ATG a démontré que la quantité de PEI à la surface du graphène reste relativement constante (environ 19 %) quel que soit le pourcentage de graphène utilisé lors de la synthèse (1, 3, 5, 10 et 25 % de graphène). L'analyse par XPS a confirmé la formation de ces nanohybrides, avec l'apparition du pic caractéristique de l'azote (N1s) de la PEI.

Nous avons également réussi à synthétiser des hétérostructures G-PEI-AgNPs et G-PEI-AuNPs en utilisant ou non du  $\text{NaBH}_4$  comme agent réducteur, et G-PEI-AgNPs-AuNPs sans  $\text{NaBH}_4$ . Nous les avons caractérisées par spectroscopie Raman, ATG, DRX et XPS. Les résultats ont montré que la teneur en métal à la surface de G-PEI est plus importante en présence de  $\text{NaBH}_4$  qu'en son absence.

Par la suite, nous avons utilisé ces hétérostructures pour catalyser la réaction de réduction du 4-NP par  $\text{NaBH}_4$ . Les résultats ont montré une amélioration significative du temps de réaction, avec une réduction en quelques min. Les hétérostructures G-PEI-AuNPs ont présenté une activité catalytique du même ordre de grandeur mais légèrement supérieure ( $0,8 \text{ min}^{-1}$ ) par rapport aux G-PEI-AgNPs ( $0,7 \text{ min}^{-1}$ ). Les hétérostructures G-PEI-AgNPs-AuNPs ( $1,6 \text{ min}^{-1}$ ) ont montré des performances catalytiques meilleures que G-PEI-AgNPs et G-PEI-AuNPs avec une réduction totale du 4-NP au bout d'une min. Ils ont montré aussi une capacité catalytique pour d'autres polluants tel que le nitrofen.

Dans la suite de cette étude, nous prévoyons d'améliorer les conditions expérimentales et de développer d'autres catalyseurs plus bénéfiques pour l'environnement. Nous testerons d'autres sources d'hydrogène que le  $\text{NaBH}_4$  qui est toxique, telles que le glycérol, l'hydrazine, etc. De plus, nous souhaitons développer d'autres hétérostructures à base de métaux non nobles, tels que le cuivre, afin de créer des matériaux à faible coût pour l'élimination des polluants dans les eaux.

**Chapitre V :**  
**Hétérostructures graphène (G) ou**  
**oxyde de graphène (GO)-**  
**polyéthylèneimine (PEI)-**  
**nanoparticules de cuivre (CuNPs)**  
**pour la réduction catalytique de**  
**différentes familles de polluants**  
**toxiques**

# Chapitre V : Hétérostructures graphène (G) ou oxyde de graphène (GO)- polyéthylèneimine (PEI)- nanoparticules de cuivre (CuNPs) pour la réduction catalytique de différentes familles de polluants toxiques

---

## V.1. Introduction

Ce chapitre présente la synthèse d'hétérostructures à base de graphène (G) ou d'oxyde de graphène (GO), de polymère et de CuNPs pour catalyser la réduction de différentes familles de polluants. Les CuNPs ont été choisies en raison de leur excellente activité catalytique, de la valorisation de leur caractère de métal lourd (en absorbant d'abord les ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution polluée pour les réduire ensuite en CuNPs, en vue de les utiliser comme catalyseurs) et de leur faible coût par rapport aux métaux nobles.

Tout d'abord, nous avons réalisé la synthèse des hétérostructures graphène-polyéthylèneimine-CuNPs (G-PEI-CuNPs). Nous avons préparé le nanohybride G-PEI qui a été utilisé pour chélater les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et les réduire en CuNPs.

Ensuite, nous avons synthétisé le GO en oxydant du graphite par la méthode de Hummer modifiée, puis nous l'avons fonctionnalisé avec la PEI pour obtenir les nanohybrides GO-PEI, qui ont également chélaté les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et les ont réduits en CuNPs.

Par la suite, nous avons caractérisé ces hétérostructures en utilisant différentes techniques de caractérisation complémentaires, telles que la spectroscopie Raman, la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique en transmission (MET) en combinaison avec la spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS).

Enfin, les hétérostructures G-PEI-CuNPs et GO-PEI-CuNPs ont été utilisées en tant que catalyseurs dans des réactions de réduction impliquant le 4-NP (un précurseur de synthèse de pesticides, de médicaments, etc.), la RhB (un colorant), le nitropyrene (un hydrocarbure cyclique aromatique), le 2,4-dinitrotoluène (un explosif) et le nitrofen (un médicament), appartenant à différentes familles de composés.

## V.2. Hétérostructures G-PEI-CuNPs

### V.2.1. Synthèse des hétérostructures G-PEI-CuNPs

Nous avons utilisé la même méthode de synthèse que celle développée dans le chapitre 4 pour les hétérostructures G-PEI-AgNPs ou G-PEI-AuNPs. Les mêmes concentrations et conditions expérimentales ont été transposées pour la synthèse des hétérostructures G-PEI-CuNPs. Brièvement, nous avons dans un premier temps synthétisé le nanohybrides G-PEI en dispersant 500 mg de graphène dans 500 ml de DMSO. Le mélange a été agité magnétiquement pendant 30 min à température ambiante, puis soumis à une agitation ultrasonique pendant 1 heure à 80°C, suivi d'une nouvelle agitation magnétique pendant 30 min à 80°C. Ensuite, nous avons ajouté 10 mg de PEI. Le mélange est magnétiquement agité à 80°C pendant 1 heure, suivi d'une agitation ultrasonique pendant 1 heure. L'agitation magnétique à 80°C a été poursuivie pendant 19 heures, avant de laisser le mélange refroidir à température ambiante. Nous avons ensuite récupéré le nanohybride G-PEI sous forme poudre après avoir effectué une série de centrifugation à 8000 T/min pendant 15 min, suivies d'un lavage deux fois avec de l'eau et de l'éthanol respectivement, et séchage à l'étuve à 100°C pendant 24 heures, Figure 109 (1).

Nous avons par la suite immobilisé les CuNPs à la surface de G-PEI par chélation des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et leur réduction en CuNPs par la PEI présente dans le nanohybride. Le protocole consiste à disperser 100 mg de G-PEI dans 10 ml de la solution métallique aqueuse de cuivre préparée à partir de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  à une concentration de  $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ . Le mélange est à température ambiante pendant 24 heures sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ). Pour récupérer les hétérostructures G-PEI-CuNPs, des séries de centrifugation (8000 T/min ; 30 min) ont été effectuées, avec des lavages à l'eau et à l'éthanol, Figure 109 (2).

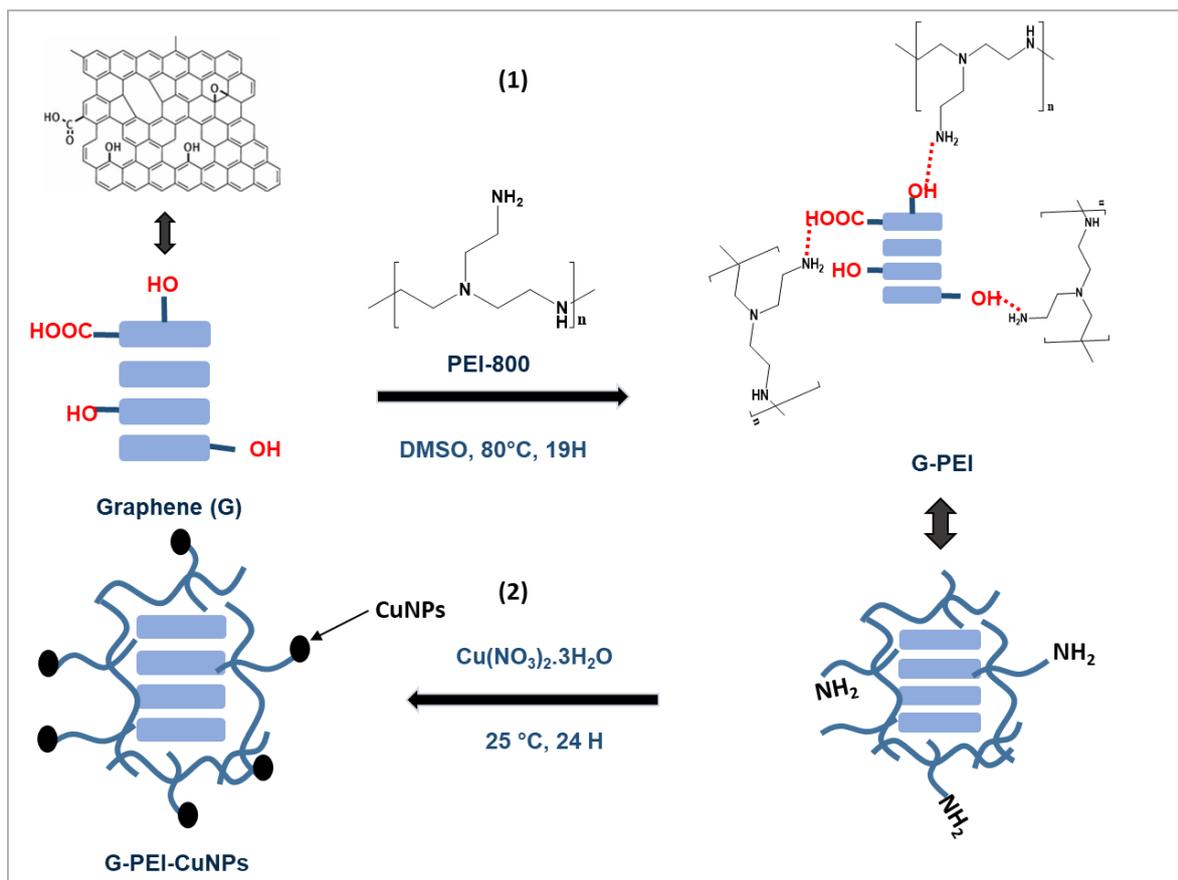


Figure 109 : Synthèse des hétérostructures G-PEI-CuNPs

## V.2.2. Caractérisation des hétérostructures G-PEI-CuNPs

Les hétérostructures G-PEI-CuNPs ont été caractérisées par plusieurs techniques, notamment la DRX, l'ATG, la XPS, la MEB et la MET, afin de mettre en évidence l'immobilisation, la taille et la forme des NPs à la surface des nanohybrides G-PEI.

### V.2.2.1. Caractérisation structurale

#### a. Diffraction des Rayons X (DRX)

La DRX a été utilisée pour mettre en évidence la présence de CuNPs à la surface de G-PEI. La Figure 110 présente les résultats de l'analyse DRX du graphène, de G-PEI et de G-PEI-CuNPs. Pour les spectres du graphène et G-PEI, nous avons observé la présence du pic caractéristique du graphène à  $26,5^\circ$  correspondant au carbone (002). Pour les spectres G-PEI-CuNPs, nous avons observé l'apparition de pics caractéristiques de Cu à  $12,09^\circ$  (020), à  $21,8^\circ$  (220), à  $33,6^\circ$  (240) et à  $36,7^\circ$  (250) (323).

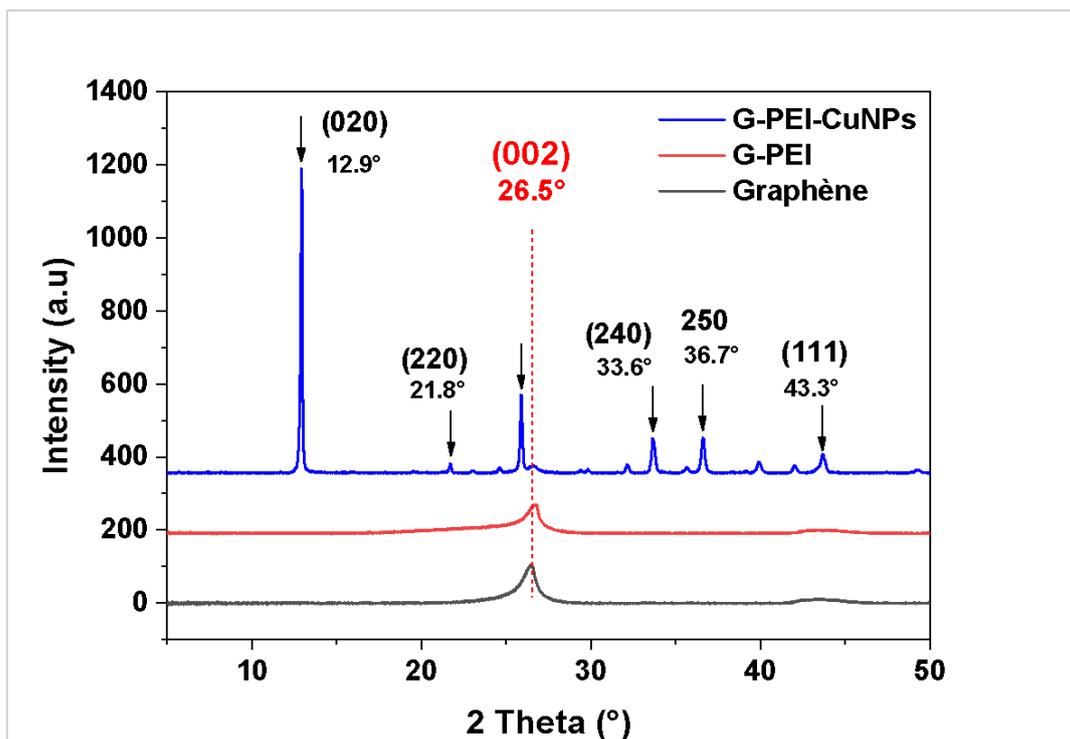


Figure 110 : Spectres DRX du graphène, G-PEI et G-PEI-CuNPs

## b. XPS

Nous avons utilisé la XPS pour mettre en évidence la présence d'atomes de Cu, en plus des atomes de C, N et O, à la surface des hétérostructures G-PEI-CuNPs. La Figure 111 présente les spectres XPS du graphène, du nanohybrides G-PEI et de l'hétérostructure G-PEI-CuNPs. La présence de l'atome N dans le spectre G-PEI confirme la formation du nanohybride G-PEI. Le spectre de G-PEI-CuNPs montre la présence de pics caractéristiques de  $\text{Cu}^0$  ( $\text{Cu}2p$ ) à 936 eV confirmant ainsi l'immobilisation des  $\text{Cu}^0$  à la surface des G-PEI (324).

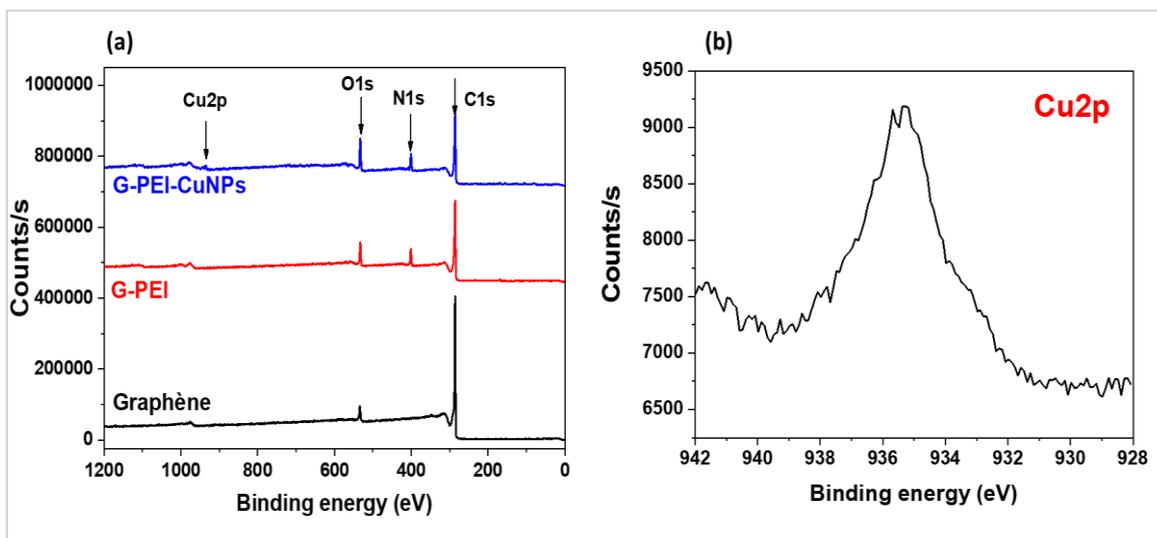


Figure 111 : (a) Spectres XPS du graphène, G-PEI et G-PEI-CuNPs. (b) Zoom du spectre XPS de  $\text{Cu}2p$ .

### V.2.2.2. Caractérisation thermique

L'ATG a été utilisée pour déterminer les propriétés thermiques des hétérostructures et la quantité de CuNPs immobilisées à la surface de G-PEI. La Figure 112 présente les résultats des analyses ATG de G-PEI et de G-PEI-CuNPs. Ces résultats indiquent une teneur métallique en Cu immobilisé de 6 %. Par comparaison aux AgNPs et AuNPs de l'étude précédente (chapitre 5), cette valeur est inférieure.

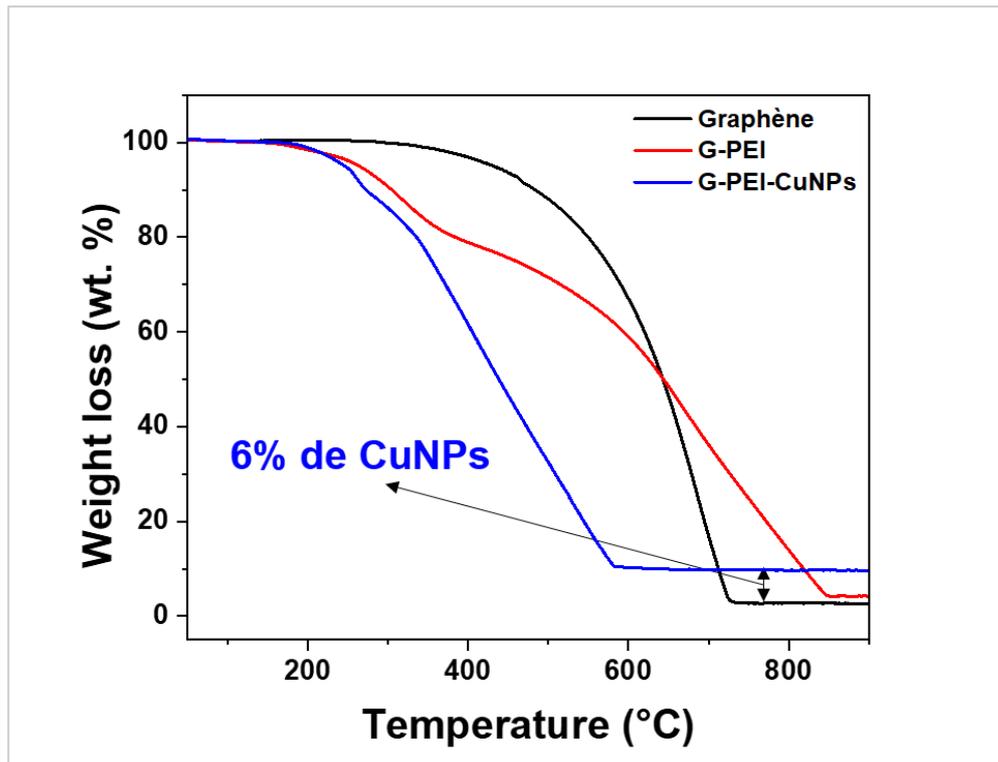


Figure 112 : Spectre ATG de G-PEI, G-PEI-CuNPs

### V.2.2.3. Caractérisation microscopique

#### a. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous avons effectué la caractérisation par MEB pour étudier la morphologie de G-PEI-CuNPs et la distribution de CuNPs, complétée par une analyse à l'aide d'EDS pour identifier tous les éléments chimiques présents à la surface des hétérostructures. La Figure 113 (a-d) présente les images MEB de G-PEI-CuNPs à différentes échelles (10, 2, 1 et 0.2  $\mu\text{m}$ ), où l'on observe la présence des CuNPs encerclées en orange. Les résultats montrent une distribution des CuNPs et la présence d'agrégats de CuNPs à la surface des hétérostructures.

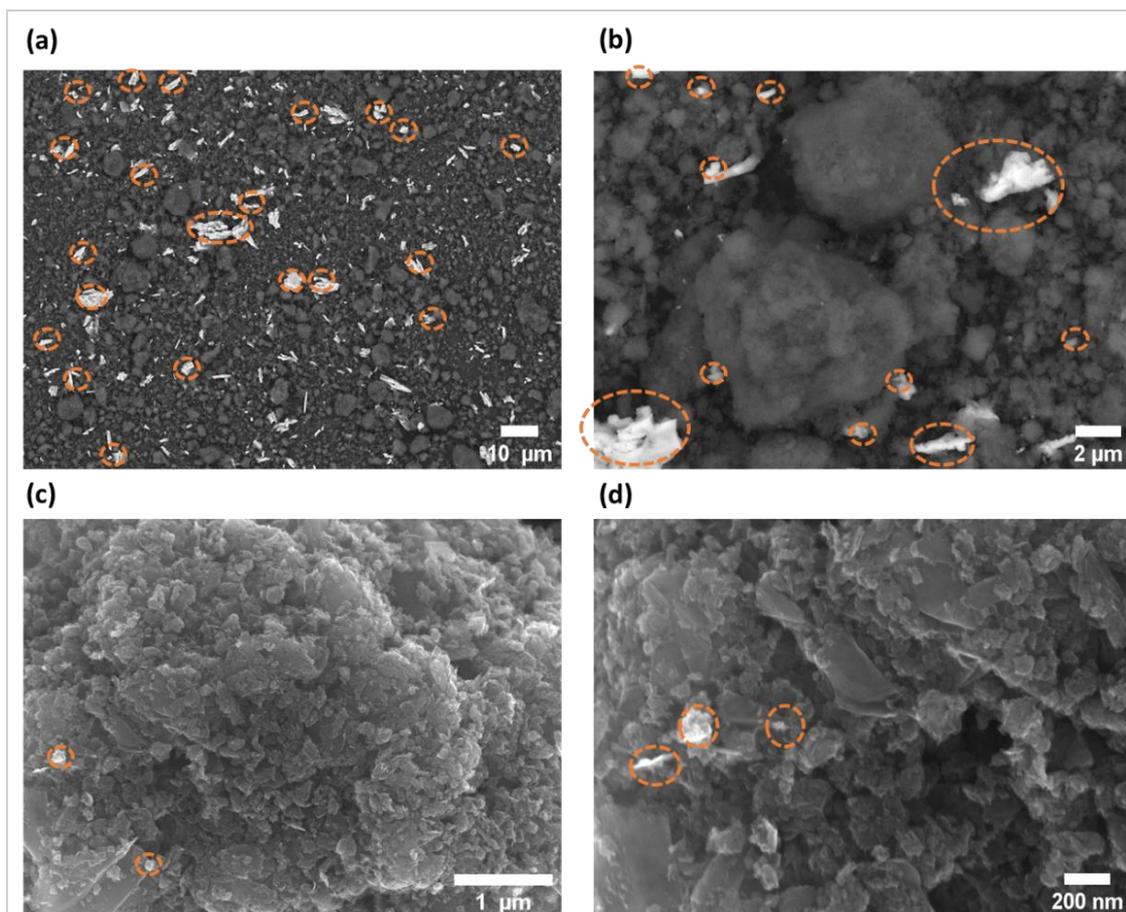


Figure 113 : Image MEB du G-PEI-CuNPs

Nous avons complété la caractérisation MEB par une analyse EDS. Les résultats de l'analyse EDS ont permis d'identifier la présence des éléments chimiques à la surface des G-PEI-CuNPs. Nous avons observé la présence des éléments chimiques C, O, N, Si, et Cu (Figure 114). L'observation du pic caractéristique de Cu permet de confirmer l'immobilisation des CuNPs à la surface des nanohybrides G-PEI.

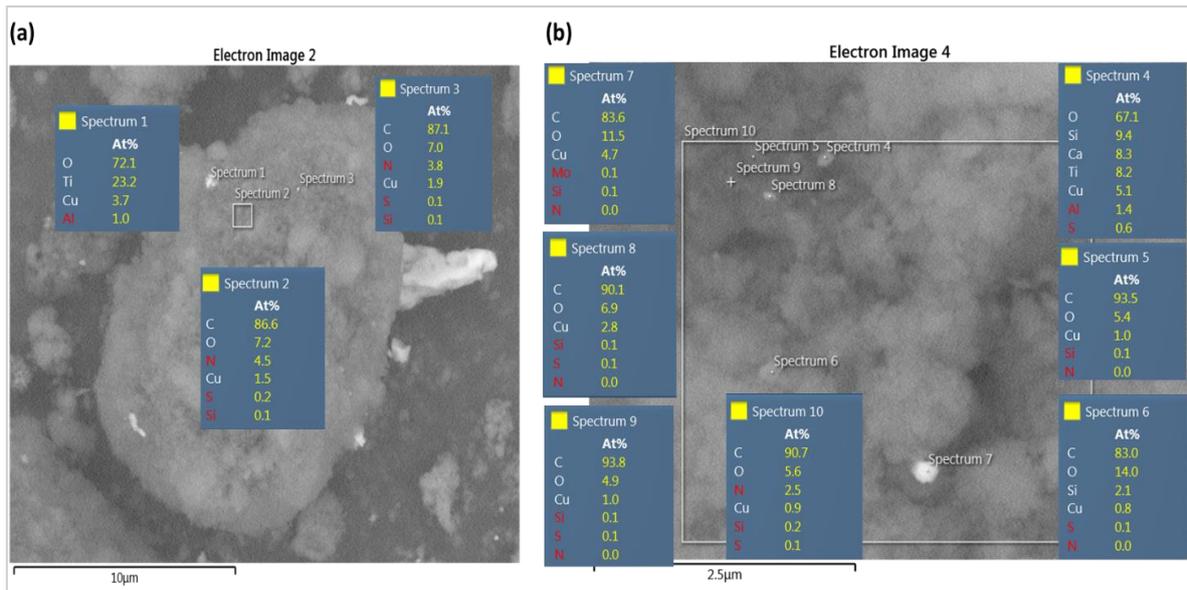


Figure 114 : Résultats EDS du G-PEI-CuNPs dans différents zones (a) et (b)

## b. Microscopie électronique à transmission (MET)

La caractérisation par MET a été utilisée pour étudier la distribution des CuNPs à la surface des nanohybrides et leur taille. La Figure 115 (a) présente les images de l'analyse MET de G-PEI-CuNPs. Les résultats montrent une distribution homogène de CuNPs à la surface des nanohybrides. La taille de CuNPs est inférieure à 10 nm.

Les résultats MET ont été complétés par des analyses EDS de G-PEI-CuNPs (Figure 115 (b) et (c)). Nous observons la présence du C, N, O et Cu. La Figure 115 (d) montre une cartographie de la surface et que le pourcentage de Cu est de 12 %.

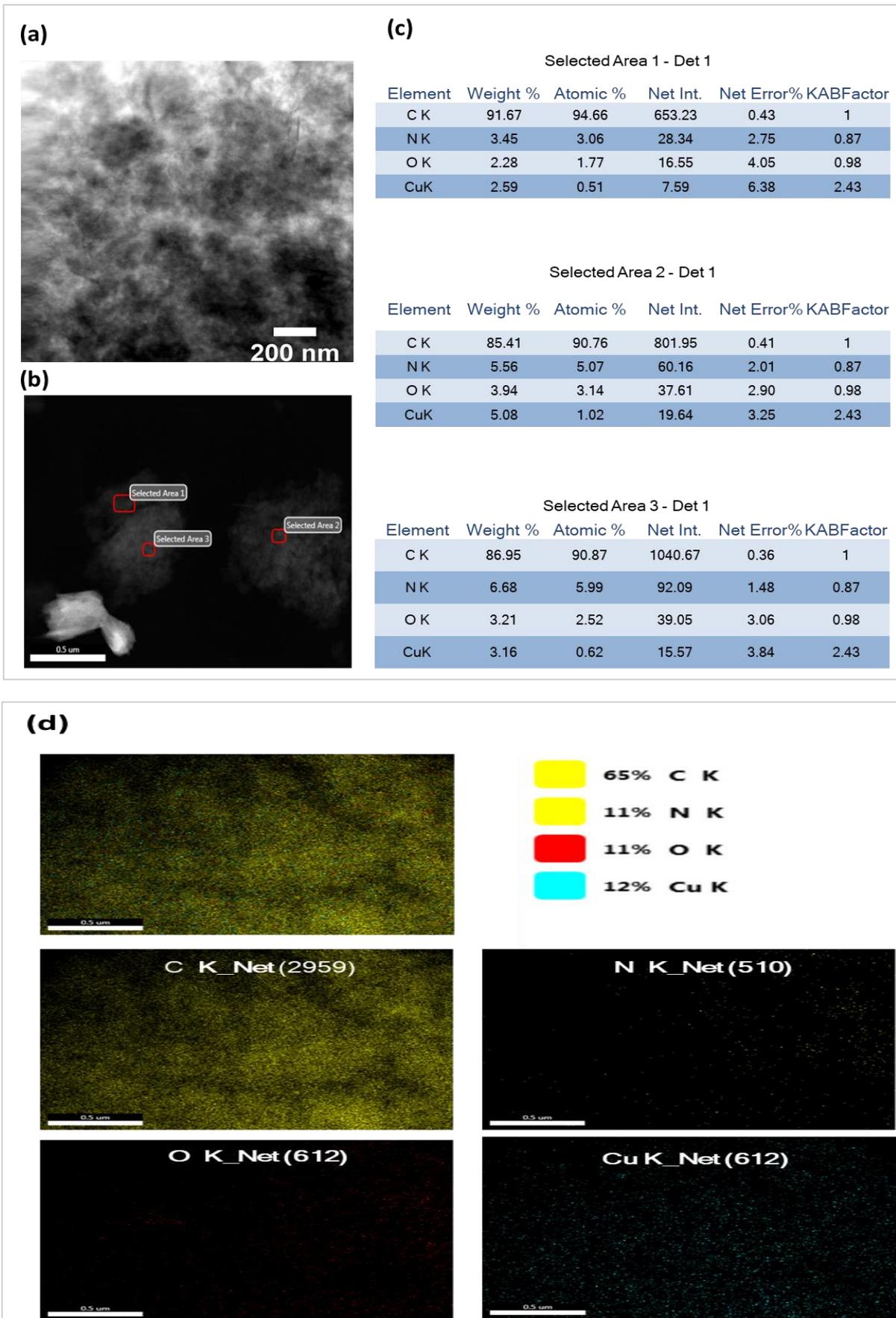


Figure 115 : (a) Image MET de G-PEI-CuNPs. (b) et (c) Résultats EDS de G-PEI-CuNPs. (d) Cartographie et quantification des éléments chimiques à la surface de G-PEI-CuNPs.

Les techniques de caractérisation ATG, DRX, XPS, MEB et MET ont permis de confirmer l'immobilisation des CuNPs à la surface des nanohybrides G-PEI. La DRX a montré en plus de la présence du pic du graphène à  $25,6^\circ$ , la présence des pics caractéristiques de Cu à  $12,09^\circ$  (020), à  $21,8^\circ$  (220), à  $33,6^\circ$  (240) et à  $36,7^\circ$  (250). L'ATG a permis de déterminer un pourcentage d'immobilisation de Cu de 6 %. La XPS a montré la présence des pics Cu2p caractéristiques des CuNPs correspondantes. Les microscopies MEB et MET couplées à l'EDS ont montré la morphologie et la distribution des CuNPs à la surface.

### **V.2.3. Activité catalytique des hétérostructures G-PEI-CuNPs**

Dans cette partie de l'étude, nous avons examiné la réduction catalytique par  $\text{NaBH}_4$  de différentes familles de polluants : la famille des précurseurs de pesticides (4-NP), la famille des colorants (rhodamine), la famille des hydrocarbures cycliques aromatiques (nitropyrene), la famille des explosifs (dinitrotoluène) et la famille des médicament (nitrofen).

#### **V.2.3.1. Réduction du 4-nitrophénol**

Comme nous l'avons décrit précédemment, la réduction du 4-NP à une concentration de  $3.10^{-4}\text{M}$  par le  $\text{NaBH}_4$  nécessite l'utilisation d'un catalyseur pour ne pas durer plus de 24 h. Nous avons déjà démontré que l'utilisation d'hétérostructures G-PEI-AgNPs, G-PEI-AuNPs et G-PEI-AgNPs-AuNPs permettaient une réduction totale au bout de quelques min. Dans cette étude, nous avons remplacé les AgNPs et les AuNPs par des CuNPs pour des raisons liées à leur nature noble et au coût de leurs précurseurs. Les G-PEI-CuNPs seront utilisés comme catalyseurs pour accélérer la réaction de réduction du 4-NP en 4-AP (Figure 116)..

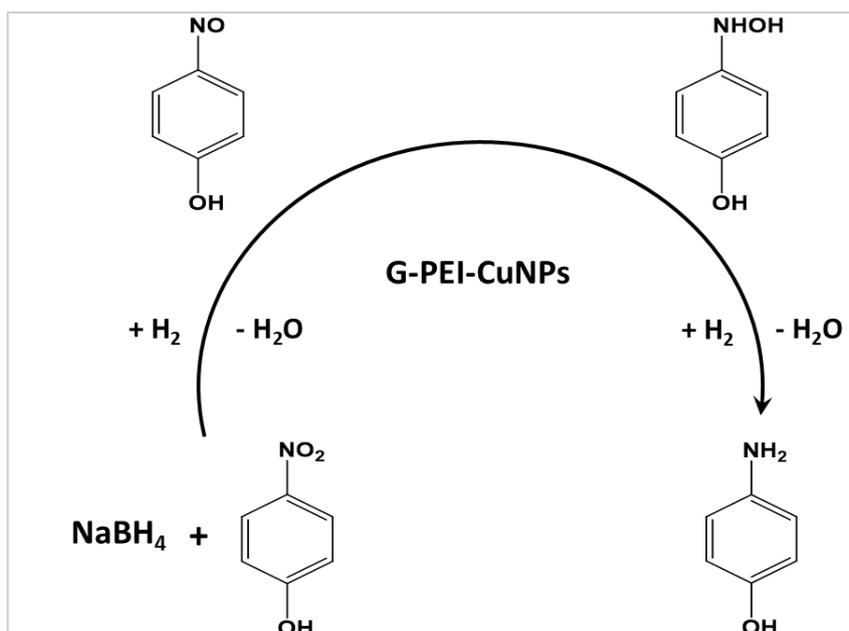


Figure 116 : Réduction du 4-NP en 4-AP ou 4-aminophénolate

Nous avons reproduit les conditions expérimentales du chapitre 5 pour les réactions de réduction du 4-NP catalysées par G-PEI-AgNPs ou AuNPs. Initialement, nous avons suivi la formation de l'ion 4-nitrophénolate par la réaction entre le 4-NP et le NaBH<sub>4</sub> par UV-Vis (Figure 117 (a,b)). Ensuite, nous avons étudié la cinétique de l'adsorption du 4-NP par G-PEI-CuNPs, mais il n'y avait pas d'adsorption (Figure 117 (c)). Enfin, la réaction de catalyse de la réduction de l'ion 4-nitrophénolate en 4-AP en présence de NaBH<sub>4</sub> a montré une réduction totale en 6 minutes avec une  $k_{app}$  de 0.63 min<sup>-1</sup> (Figure 117 (d,e)). Ces résultats sont conformes aux résultats de la littérature utilisant des catalyseurs à base de graphène-CuNPs pour la réduction du 4-NP. En effet, Jin et al. (231), et Dan et al. (31) ont montré une réduction totale du 4-NP au bout de 6 et 5 min, respectivement.

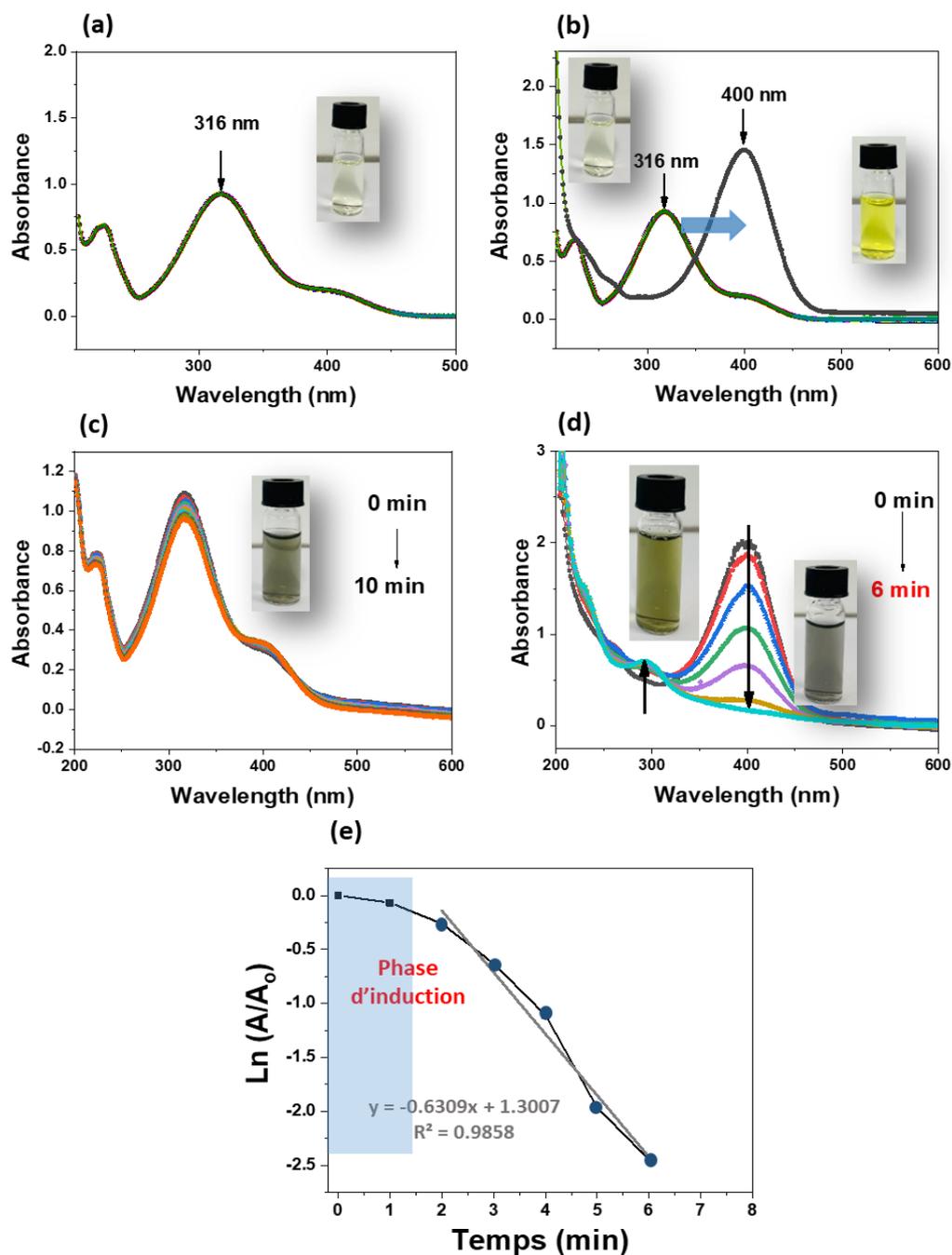


Figure 117 : (a) Spectres Uv-vis mesurées du 4-NP. (b) Suivi par spectroscopie UV-vis de la formation de l'ion 4-nitrophénolate. (c) Spectres Uv-vis mesurées pour évaluer l'existence de phénomènes d'adsorption du 4-NP par G-PEI-CuNPs. (d) Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction du 4-NP par NaBH<sub>4</sub> catalysée G-PEI-CuNPs. (e) Courbes cinétiques d'ordre 1 de l'activité catalytique de G-PEI-CuNPs pour la réduction du 4-NP.

### V.2.3.2. Réduction de la Rhodamine

Nous avons ensuite testé la réduction d'une autre famille de molécules que sont les colorants tels que la rhodamine. Dans cette étude, nous avons examiné la réduction de la RhB par le NaBH<sub>4</sub> en présence et en absence de catalyseur G-PEI-CuNPs. Le mécanisme de cette réaction implique spécifiquement la réduction de la double liaison de la RhB (Figure 118).

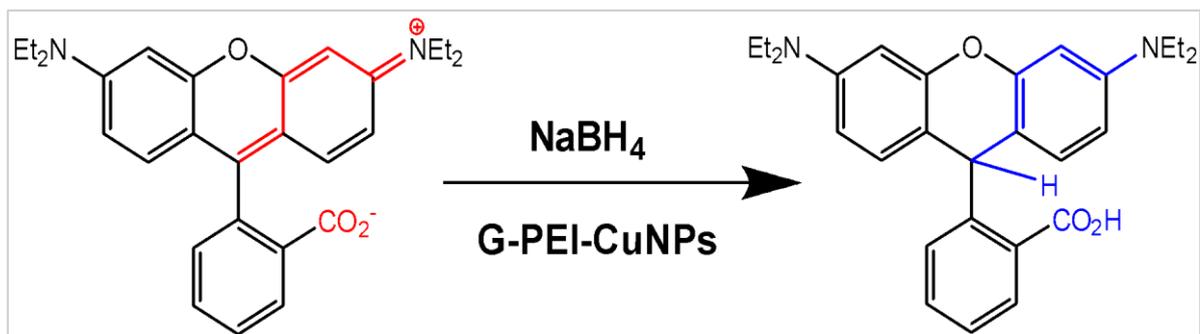


Figure 118 : Réduction catalytique de la RhB (B)

Le suivi de la réaction de réduction catalytique de la RhB à  $1,7 \cdot 10^{-5}$  M a été effectué par UV-vis. Nous avons mesuré l'absorbance de la RhB (Figure 119 (a)) ainsi que de la RhB en réaction avec le NaBH<sub>4</sub> sans catalyseur (G-PEI-CuNPs) (Figure 119 (b)). Les résultats montrent qu'aucune réduction de la RhB par le NaBH<sub>4</sub> n'a eu lieu pendant une durée de 10 min. Nous avons également examiné la cinétique d'adsorption de la RhB par le catalyseur G-PEI-CuNPs sans ajout de NaBH<sub>4</sub> (Figure 119 (c)) ainsi que la réduction catalytique de la RhB en présence du catalyseur G-PEI-CuNPs (Figure 119 (d)). Les résultats montrent qu'il n'y a pas d'adsorption et que la réduction totale s'est produite au bout de 2 min avec  $k_{app}$  de  $1,02 \text{ min}^{-1}$ . Ces résultats sont comparables à ceux de Salehi et al. (26), utilisant un catalyseur à base de GO fonctionnalisé avec *Artemisia abrotanum* et de PdNPs et de Bhat et al. (263) utilisant du rGO immobilisant de PdNPs ou AgNPs pour la réduction de la rhodamine. Les résultats ont montré que rGO-PdNPs présentait une meilleure performance, avec une réduction totale atteinte en seulement 0,5 min, et  $k_{app}$  de  $3,8 \text{ min}^{-1}$ . En revanche, la réduction avec rGO-AgNPs a nécessité 10 min, avec  $k_{app}$  de  $0,14 \text{ min}^{-1}$ .

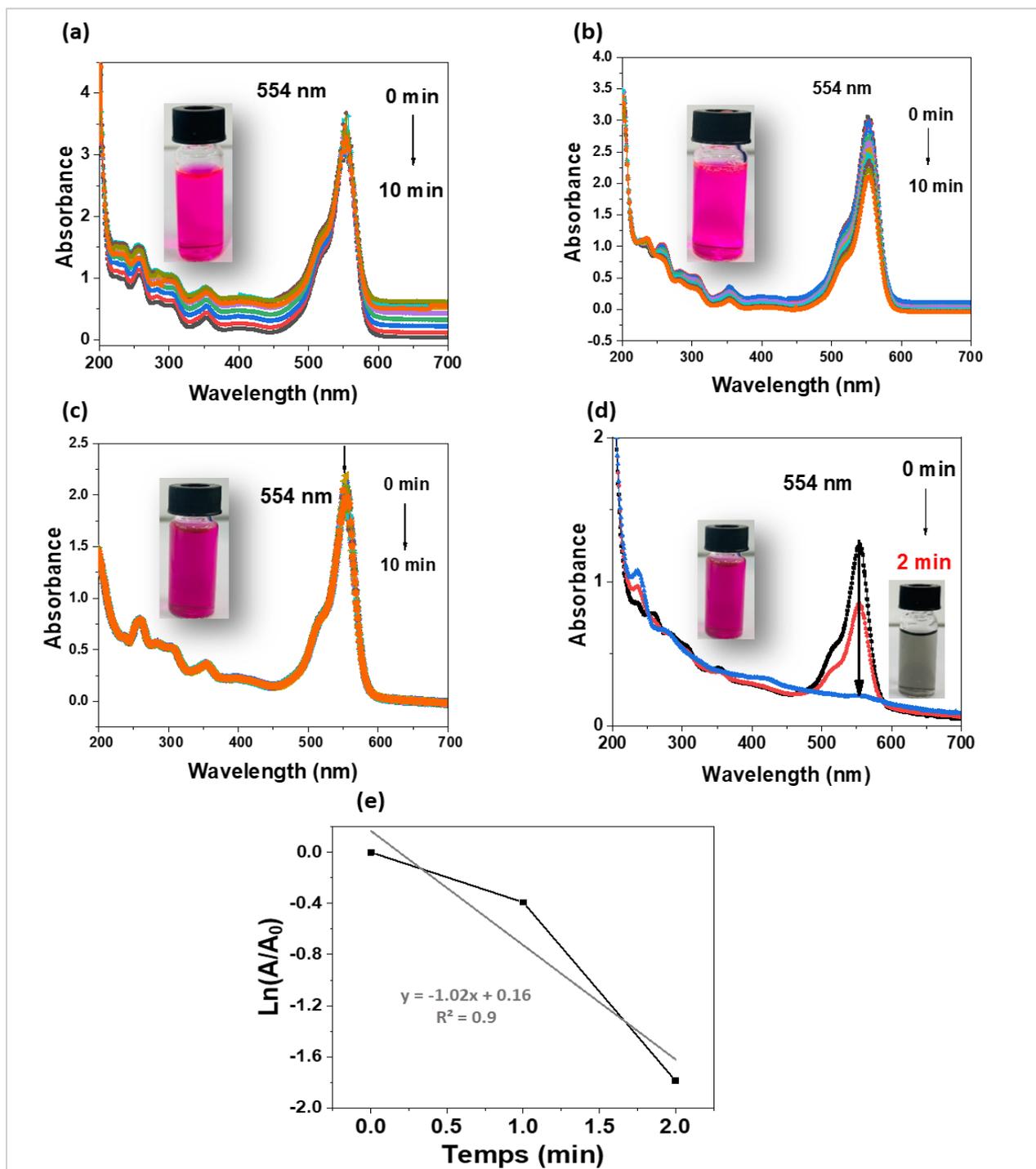


Figure 119 : (a) Spectres Uv-vis mesurées de la rhodamine. (b) Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction de la RhB par NaBH<sub>4</sub> en absence de catalyseur. (c) Spectres Uv-vis mesurées pour évaluer l'existence de phénomènes d'adsorption de la RhB par G-PEI-CuNPs. (d) Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction de la RhB par NaBH<sub>4</sub> catalysée G-PEI-CuNPs. (e) Courbes cinétiques d'ordre 1 de l'activité catalytique de G-PEI-CuNPs pour la réduction de la RhB.

### V.2.3.3. Réduction du nitropyrrène

La réduction catalytique du nitropyrrène, un polluant de la famille des hydrocarbures polycycliques aromatiques a été également examinée dans cette étude. La réduction du nitropyrrène par le NaBH<sub>4</sub> en 'aminopyrrène' implique la réduction du groupement nitro en amino (Figure 120).

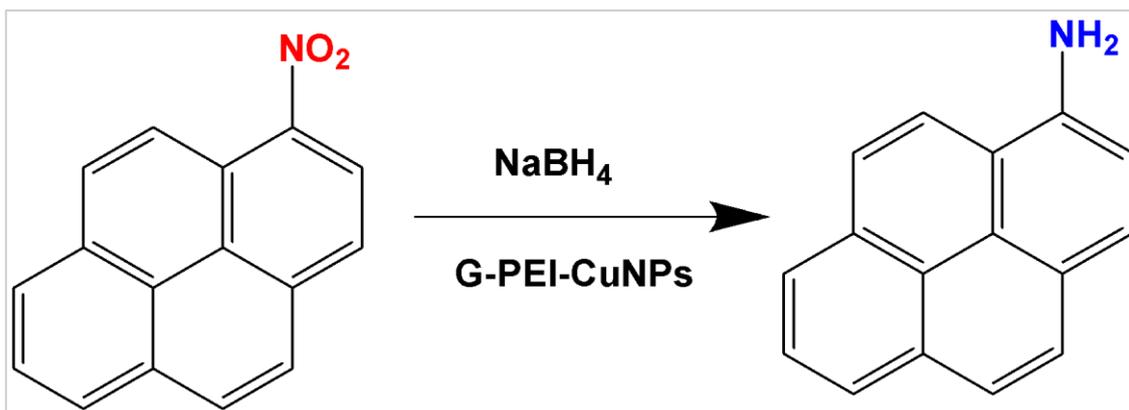


Figure 120 : Réduction du nitropyrène en aminopyrène

La concentration optimale de nitropyrène pour la catalyse est de  $4 \cdot 10^{-4}$  M. Nous avons enregistré des spectres d'absorption pour le nitropyrène (Figure 121 (a)) et en présence de  $\text{NaBH}_4$  (Figure 121 (b)). Aucune réduction du nitropyrène par  $\text{NaBH}_4$  n'a été observée pendant 10 min. Nous avons également étudié l'adsorption du nitropyrene par G-PEI-CuNPs (Figure 121 (c)) et la réduction du nitropyrene en aminopyrene par  $\text{NaBH}_4$  avec G-PEI-CuNPs comme catalyseur (Figure 121 (d)). Les résultats montrent qu'il n'y a pas eu d'adsorption, mais la réduction s'est produite après 8 min avec  $k_{\text{app}}$  de  $0,4 \text{ min}^{-1}$ .

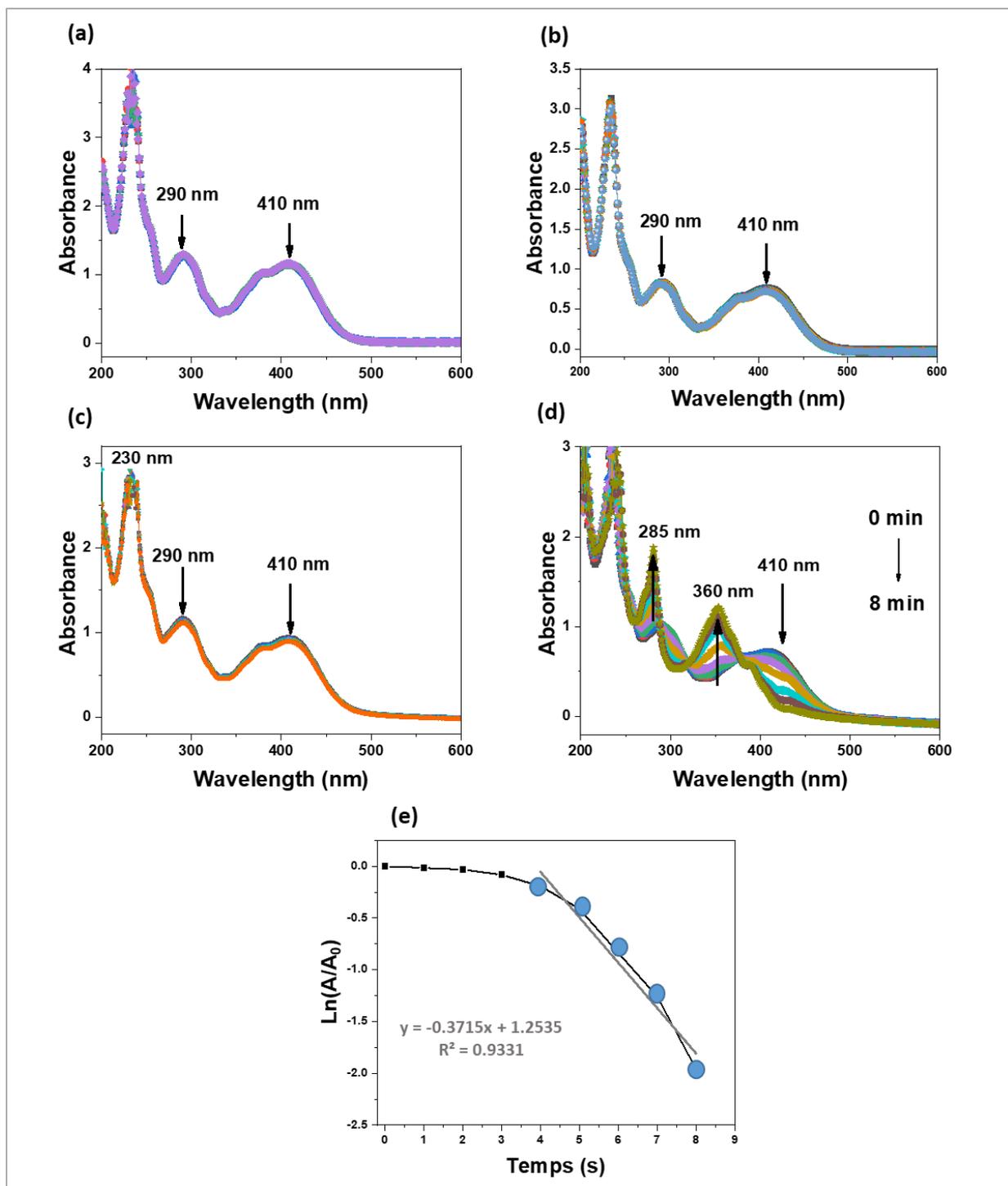


Figure 121 : (a) Spectres UV-vis mesurées du nitropyrene. (b) Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction du nitropyrene par  $\text{NaBH}_4$  en absence de catalyseur. (c) Spectres UV-vis mesurées pour évaluer l'existence de phénomènes d'adsorption du nitropyrene par G-PEI-CuNPs. (d) Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction du nitropyrene par  $\text{NaBH}_4$  catalysée G-PEI-CuNPs. (e) Courbes cinétiques d'ordre 1 de l'activité catalytique de G-PEI-CuNPs pour la réduction du nitropyrene.

#### V.2.3.4. Réduction du 2,4-dinitrotoluène (DNT)

La réduction du DNT en 2,4-diaminotoluène par  $\text{NaBH}_4$  catalysé par G-PEI-CuNPs a été étudiée dans cette partie, Figure 122.

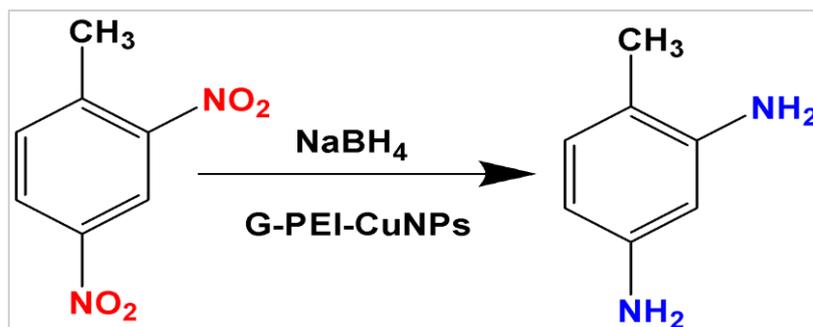


Figure 122 : Réduction du 2,4-dinitrotoluène en 2,4-diaminotoluène

Nous avons enregistré des spectres d'absorption pour le 2,4-dinitrotoluène (Figure 123 (a)) et en présence de NaBH<sub>4</sub> (Figure 123 (b)). Aucune réduction du 2,4-dinitrotoluène par le NaBH<sub>4</sub> n'a eu lieu pendant 20 min. Nous avons également étudié l'adsorption du 2,4-dinitrotoluène par G-PEI-CuNPs (Figure 123 (c)) et sa réduction en 2,4-diaminotoluène par NaBH<sub>4</sub> en présence de G-PEI-CuNPs (Figure 123 (d)). Les résultats indiquent qu'il n'y a pas eu d'adsorption, mais la réduction s'est produite après 7 min avec  $k_{app}$  de 0.05 min<sup>-1</sup>.

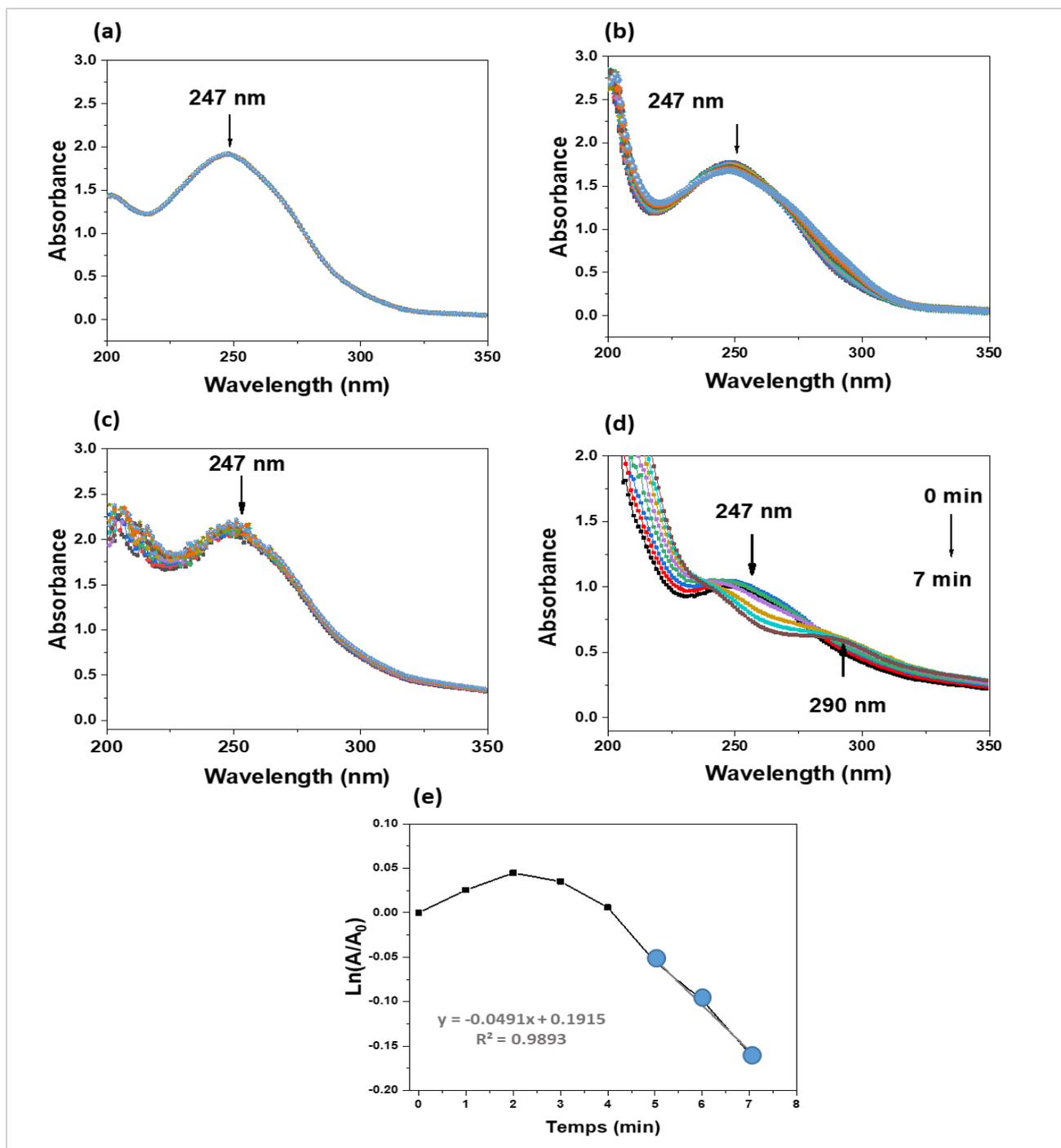


Figure 123 : (a) Spectres UV-vis mesurées du DNT. (b) Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction du DNT par NaBH<sub>4</sub>. (c) Spectres UV-vis mesurées pour évaluer l'existence de phénomènes d'adsorption du DNT par G-PEI-CuNPs. (d) Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction du DNT par NaBH<sub>4</sub> catalysée G-PEI-CuNPs. (e) Courbes cinétiques d'ordre 1 de l'activité catalytique de G-PEI-CuNPs pour la réduction de DNT.

### V.2.3.5. Nitrofen

La réduction du nitrofen, un herbicide, par NaBH<sub>4</sub> en présence de G-PEI-CuNPs a été étudiée. La Figure 124 présente la réaction de réduction du nitrofen en aminofen.

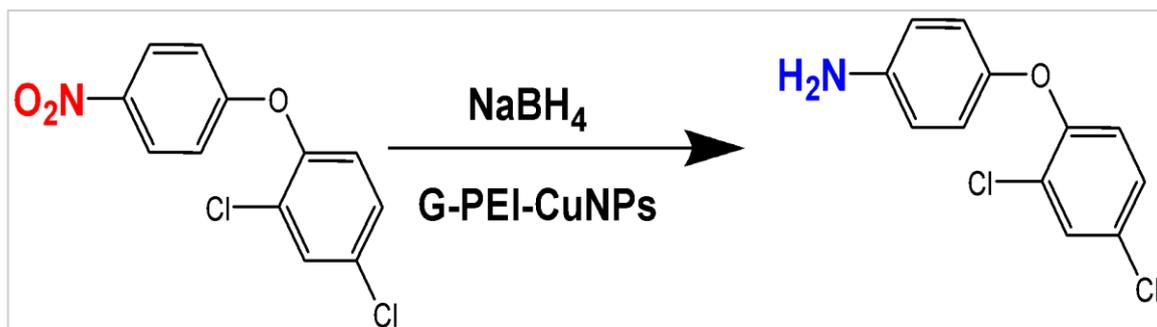


Figure 124 : Réduction du nitrofen en aminofen

Nous avons mesuré l'absorbance du nitrofen (Figure 125 (a)) ainsi que celle du nitrofen en présence de  $\text{NaBH}_4$  (Figure 125 (b)). Les résultats montrent qu'aucune réduction du nitrofen par le  $\text{NaBH}_4$  n'a été observée après 20 min. Nous avons également étudié l'adsorption du nitrofen par G-PEI-CuNPs (Figure 125 (c)) et sa réduction par  $\text{NaBH}_4$  en présence de G-PEI-CuNPs (Figure 125 (d)). Les résultats indiquent qu'il n'y a pas eu d'adsorption, et que la réduction quantitative a été obtenue en 18 min, avec  $k_{\text{app}}$  de  $0.04 \text{ min}^{-1}$ .

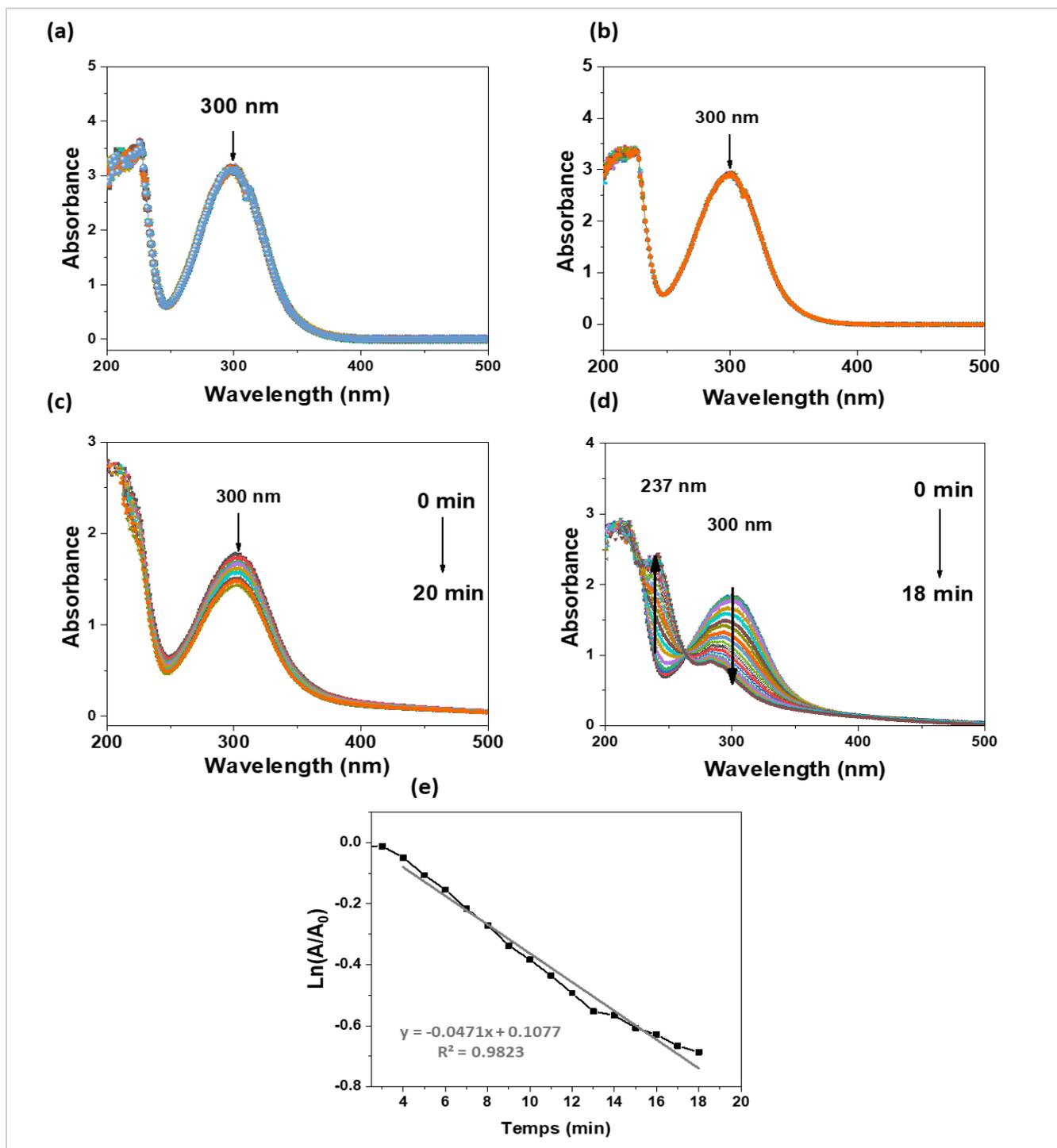


Figure 125 : (a) Spectres Uv-vis mesurées du nitrofen. (b) Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction du nitrofen par NaBH<sub>4</sub>. (c) Spectres Uv-vis mesurées pour évaluer l'existence de phénomènes d'adsorption du nitrofen par G-PEI-CuNPs. (d) Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction du nitrofen par NaBH<sub>4</sub> catalysée G-PEI-CuNPs. (e) Courbes cinétiques d'ordre 1 de l'activité catalytique de G-PEI-CuNPs pour la réduction du nitrofen.

Les hétérostructures G-PEI-CuNPs ont démontré une activité catalytique intéressante dans la réduction de différents polluants. Elles réduisent l'ion 4-nitrophénolate en 4-AP en 6 min ( $k_{app} = 0,63 \text{ min}^{-1}$ ) et la RhB en 2 min ( $k_{app} = 1,02 \text{ min}^{-1}$ ). Pour le nitropyrrène, la réduction prend 8 min ( $k_{app} = 0,4 \text{ min}^{-1}$ ), tandis que le DNT nécessite 7 min ( $k_{app} = 0,05 \text{ min}^{-1}$ ). Enfin, la

réduction du nitrofen prend 18 min ( $k_{app} = 0,04 \text{ min}^{-1}$ ). En résumé, l'activité catalytique de G-PEI-CuNPs est la plus élevée pour la rhodamine, suivie du 4-NP, puis du nitropyrene, du DNT et du nitrofen, ces derniers ayant une activité catalytique similaire.

Il est possible d'améliorer les performances catalytiques de G-PEI-CuNPs afin de réduire le temps de réduction. Actuellement, le pourcentage de CuNPs dans l'hétérostructure est de 6%, ce qui est relativement faible en raison de la faible densité des CuNPs présentes dans les hétérostructures. Cependant, il est envisageable d'augmenter la densité des CuNPs en remplaçant le graphène par du GO.

En effet, le GO présente l'avantage d'avoir une forte densité de fonctions alcool et carboxyle. Ces groupes fonctionnels devraient réagir efficacement avec la PEI et permettre une exfoliation des feuillets de GO et ainsi augmenter la quantité de PEI à la surface du nanohybride GO-PEI par rapport au G-PEI. Par conséquent, cela devrait permettre d'augmenter la quantité de CuNPs immobilisées par la PEI. Ainsi, on peut s'attendre à ce que l'activité catalytique des GO-PEI-CuNPs soit meilleure que celle des G-PEI-CuNPs.

### **V.3. Hétérostructures GO-PEI-CuNPs, GO-EDA-PEI-CuNPs, GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs**

#### **V.3.1. Synthèse des hétérostructures**

##### **V.3.1.1. Synthèse de GO**

La méthode de Hummer modifiée a été utilisée pour la synthèse du GO (56). Cette méthode permet d'exfolier les feuillets du graphite par des réactions d'oxydation. Plusieurs agents d'oxydation sont utilisés, tels que le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ), le dichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{CrO}_7$ ), le trioxyde de chrome ( $\text{CrO}_3$ ), etc. Dans cette étude, nous avons utilisé le  $\text{KMnO}_4$  comme oxydant pour le graphite.

Le protocole de synthèse du GO consiste à mélanger 2 g de graphite dans une solution de 70 ml d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré et 1 g de  $\text{NaNO}_3$  pendant 30 min à  $4^\circ\text{C}$ , suivi de l'ajout de 8 g de  $\text{KMnO}_4$  de manière progressive. Le mélange est ensuite agité à  $40^\circ\text{C}$  pendant 30 min. Ensuite, 240 mL d'eau ont été ajoutés au mélange, qui a été chauffé à  $65^\circ\text{C}$  pendant 2 heures, puis à  $95^\circ\text{C}$  pendant 5 min. Ensuite, 15 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ont été ajoutés et le mélange a été chauffé pendant 30 min. On observe un changement de coloration du brun au jaune, ce qui confirme la formation

du GO. Enfin, une série de centrifugations suivies de lavages à l'aide d'une solution HCl/H<sub>2</sub>O (1 :10) a été effectuée afin de récupérer le GO, Figure 126.

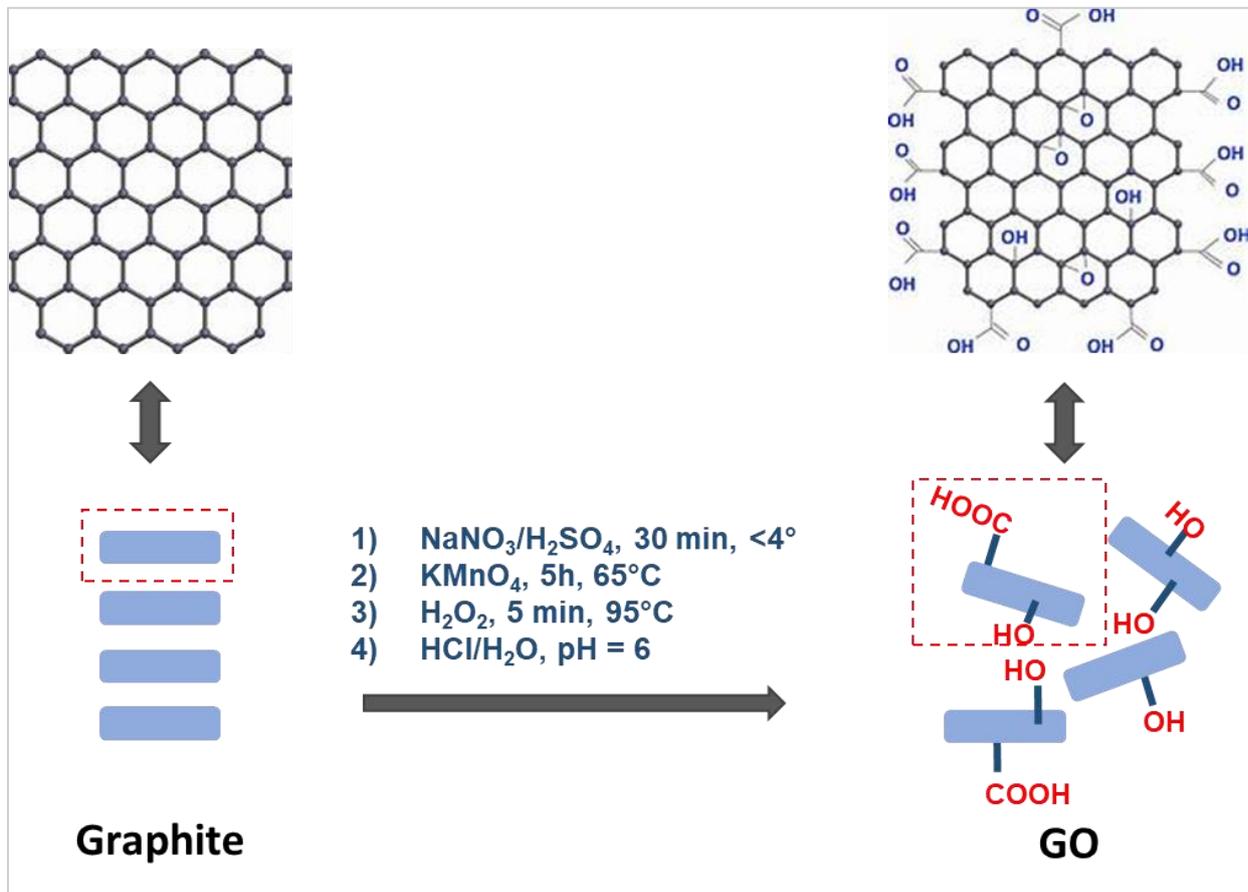


Figure 126 : Synthèse de GO

### V.3.1.2. Synthèse des GO-PEI et GO-PEI-CuNPs

La même méthode de synthèse des hétérostructures G-PEI-CuNPs a été utilisée pour la synthèse des GO-PEI-CuNPs. Seulement, le graphène a été remplacé par le GO. Dans un premier temps, nous avons synthétisé le GO-PEI en dispersant 500 mg de GO dans 500 ml de H<sub>2</sub>O pendant 30 min. Ensuite, la suspension est chauffée à 80 °C, puis 10 mg de PEI ont été ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation pendant 19 heures. Le GO-PEI a été récupéré après une série de centrifugation à 8000 T/min pendant 15 min, suivies d'un lavage deux fois avec de l'eau et de l'éthanol respectivement, et séchage à l'étuve à 100°C pendant 24 heures.

Une fois synthétisé le GO-PEI, nous avons immobilisé les CuNPs par chélation des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et leur réduction en CuNPs par la PEI présente dans le GO-PEI. Le protocole consiste à disperser 100 mg de GO-PEI dans 10 ml de la solution métallique aqueuse de cuivre préparée à partir de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  à une concentration de  $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ . Le mélange est à température ambiante pendant 24 heures sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ). Pour récupérer les hétérostructures

GO-PEI-CuNPs, des séries de centrifugation (8000 T/min ; 30 min) ont été effectuées, avec des lavages à l'eau et à l'éthanol, Figure 127.

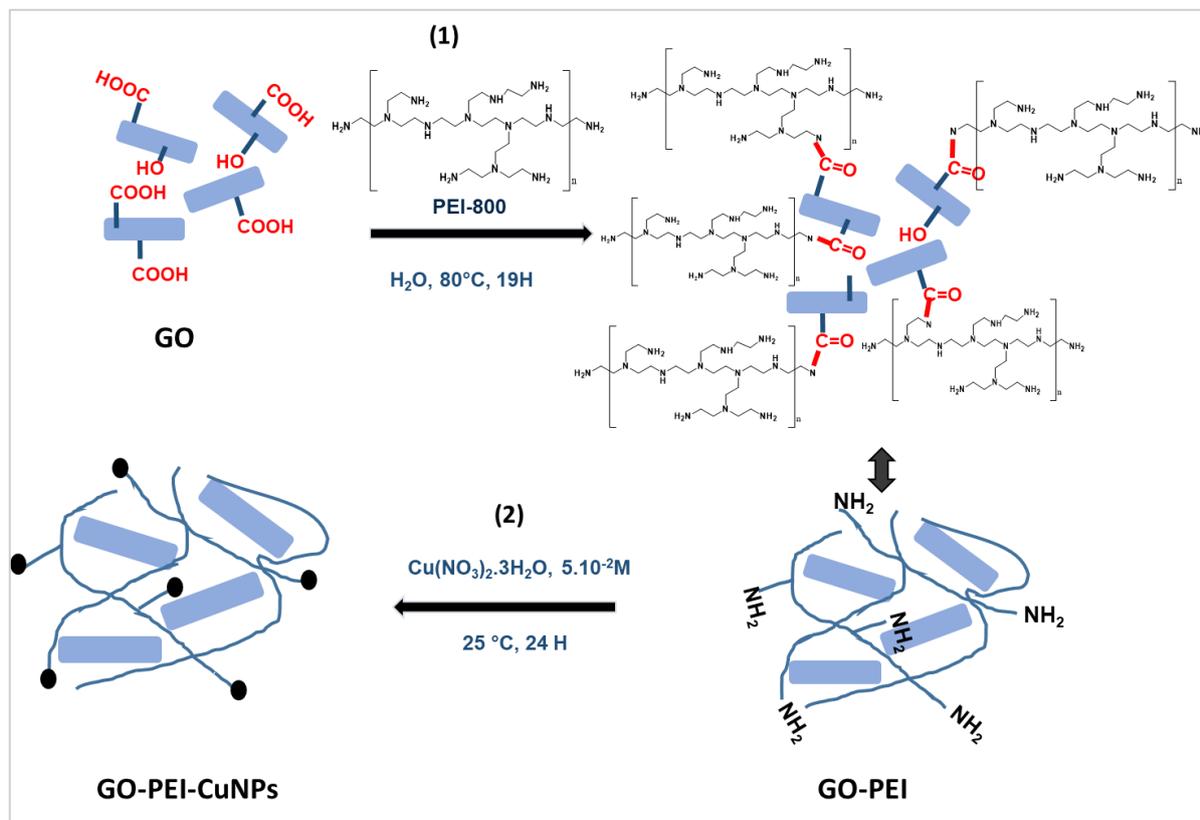


Figure 127 : Synthèse des GO-PEI-CuNPs

### V.3.1.3. Synthèse des GO-EDA-PEI-CuNPs

Les hétérostructures GO-EDA-PEI-CuNPs et GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs ont été synthétisés de la même manière que GO-PEI-CuNPs en ajoutant de l'EDA (éthylènediamine) afin d'augmenter la densité des groupements amine ou de l'agent de couplage EDC/NHS pour former des liaisons covalentes entre le GO et la PEI.

Le GO-EDA-PEI a été synthétisé en dispersant 100 mg de GO dans 10 ml de H<sub>2</sub>O pendant 30 min. Ensuite, 10 ml d'une solution de 6.7 % d'EDA et 2 mg de PEI ont été ajoutés dans la suspension. Puis le mélange est chauffé à 80 °C sous agitation pendant 19 heures. Le GO-EDA-PEI a été récupéré après une série de centrifugation à 8000 T/min pendant 15 min, suivies d'un lavage deux fois avec de l'eau et de l'éthanol, respectivement. Pour obtenir le GO-EDA-PEI-CuNPs, nous avons dispersé 100 mg de GO-EDA-PEI dans 10 ml de la solution de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O à une concentration de 5.10<sup>-2</sup>M. Le mélange est agité à TA sous N<sub>2</sub> pendant 24h, Figure 128.

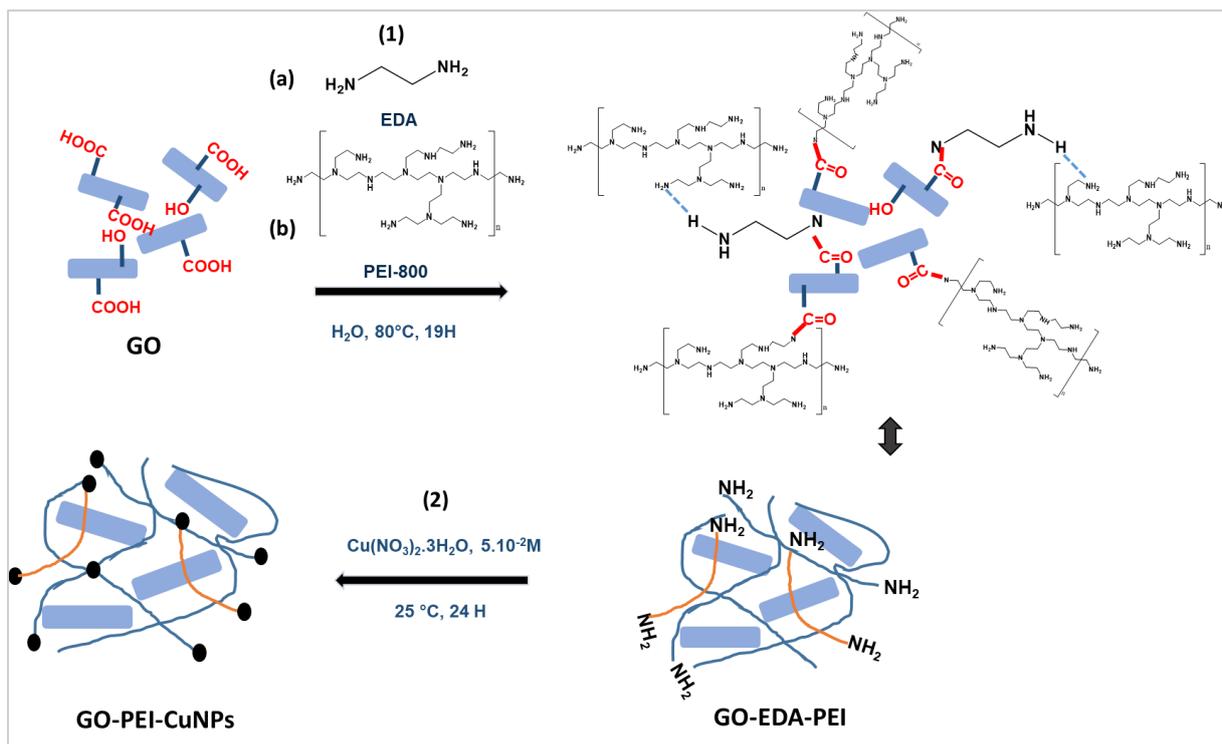


Figure 128 : Synthèse de GO-EDA-PEI-CuNPs

#### V.3.1.4. Synthèse de GO-EDC/NHS-PEI

Le GO-EDC/NHS-PEI a été synthétisé en dispersant 100 mg de GO dans 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  pendant 30 min. Ensuite, 286 mg de EDC/NHS de rapport massique 1/3 ont été ajoutés dans la suspension. Par la suite, 2 mg de PEI a été introduit dans le mélange, puis ce dernier est chauffé à 80 °C sous agitation pendant 19 heures. Le GO-EDC/NHS-PEI a été récupéré après une série de centrifugation à 8000 T/min pendant 15 min, suivies d'un lavage deux fois avec de l'eau et de l'éthanol respectivement. Pour obtenir le GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs, nous avons dispersé 100 mg de GO-EDC-NHS-PEI dans 10 ml de la solution de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  à une concentration de  $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ . Le mélange est agité à TA sous  $\text{N}_2$  pendant 24h, Figure 129.

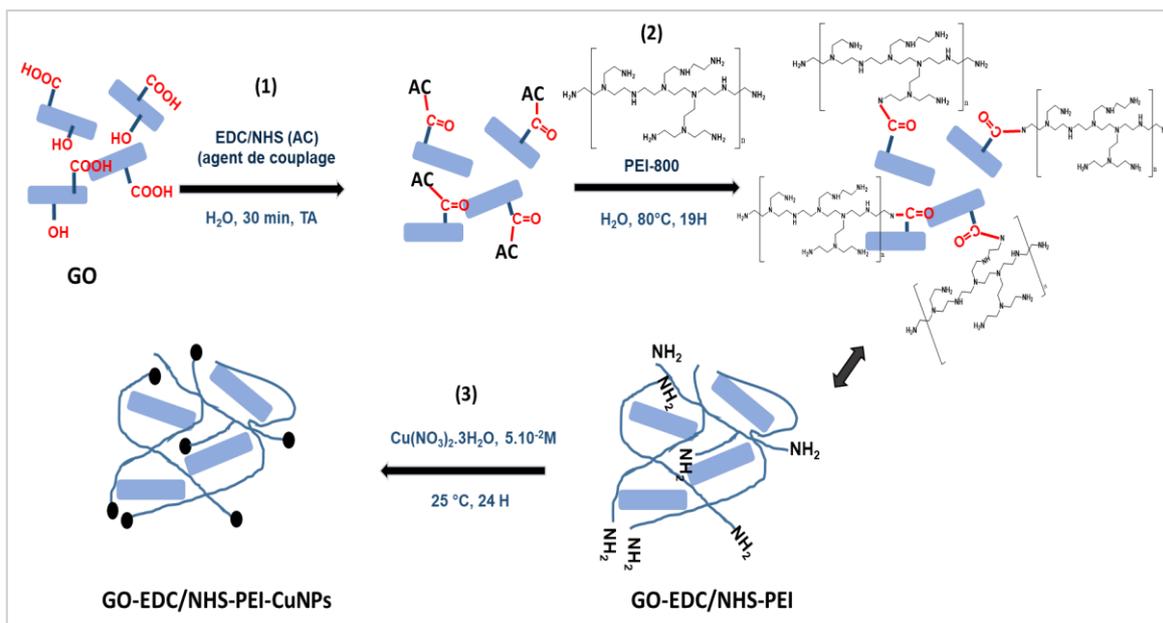


Figure 129 : Synthèse de GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs

### V.3.2. Caractérisation des hétérostructures

#### V.3.2.1. Caractérisation structural

##### a. Spectroscopie infrarouge (IR)

La Figure 130 présente les spectres FT-IR de GO, PEI, GO-PEI, GO-EDA-PEI et GO-EDC/NHS-PEI. Nous observons la présence de pics caractéristiques du GO : un large pic à  $3430\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux liaisons OH, à  $1726\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux C=O, à  $1621\text{ cm}^{-1}$  correspondant au C=C et à  $1050\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux C-O (264).

Nous observons sur le spectre de la PEI, la présence des pics à  $3283\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux liaisons  $\text{NH}_2$ , à  $2934$  et  $2890\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux liaisons  $\text{CH}_2$ , à  $1597$  et  $1457\text{ cm}^{-1}$  aux déformations N-H et à  $1044\text{ cm}^{-1}$  aux liaisons C-N.

Après l'ajout de la PEI dans la dispersion de GO, de GO-EDA et de GO-EDC/NHS, nous observons, dans les spectres de GO-PEI, GO-EDA-PEI et GO-EDC/NHS-PEI, la disparition de la liaison OH du GO à  $3430\text{ cm}^{-1}$ , ainsi que l'apparition de 2 nouveaux pics à  $1645$  et  $1556\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques de la présence de liaisons  $-\text{N}-\text{C}=\text{O}$  des amides (I) et (II), respectivement. De plus, nous identifions un troisième pic de transmittance faible par rapport aux autres à  $1291\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des amides (III) dans le spectre du GO-PEI, GO-EDA-PEI et GO-EDC/NHS-PEI.

Nous notons également la présence des pics à 1597 et 1457  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux déformations des N-H dans les spectres GO-PEI, GO-EDA-PEI et GO-EDC/NHS-PEI, confirmant la présence des amines ( $-\text{NH}_2$ ) à la surface de ses nanohybrides. Ces amines restantes vont servir d'immobilisation des CuNPs.

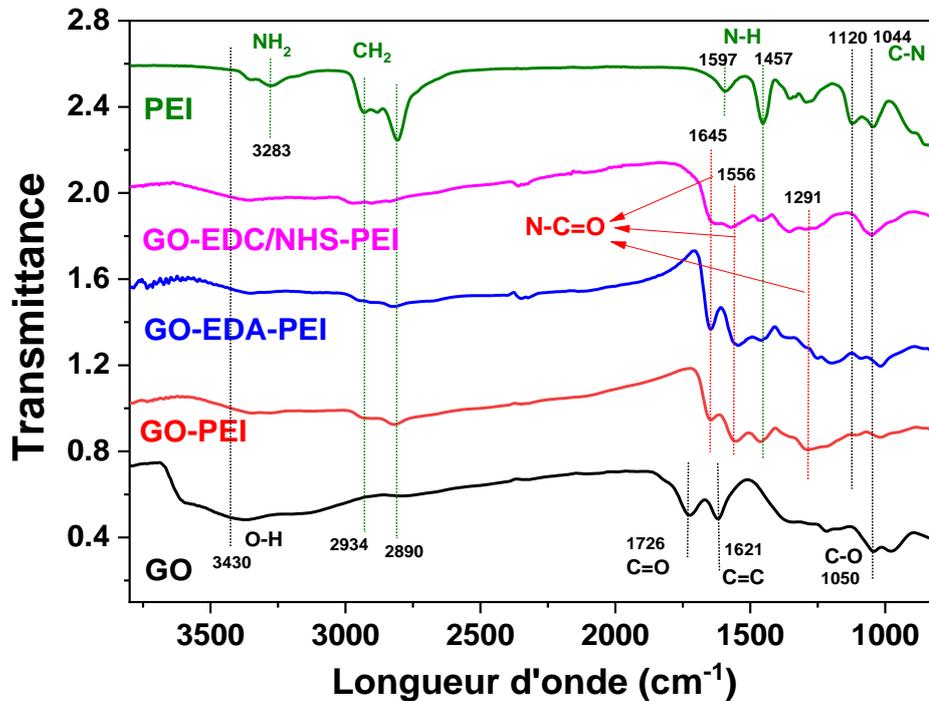


Figure 130 : Résultats IR de GO et de nanohybrides GO-PEI, GO-EDA-PEI et GO-EDC/NHS-PEI

### b. Diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation par DRX a été réalisée d'un part pour évaluer l'oxydation du graphite conduisant à la formation du GO et son exfoliation éventuelle par la PEI selon l'ajout ou pas d'agent de couplage. Et d'autre part, afin de mettre en évidence la présence des pics caractéristiques de CuNPs dans les hétérostructures. La Figure 131 (a) présente les résultats DRX de GO et du graphite. Nous observons sur le diagramme le pic caractéristique du graphite à  $26.5^\circ$  correspondant au carbone (002). Après l'oxydation par  $\text{KMnO}_4$  en milieu acide du graphite, nous observons la disparition de ce pic et l'apparition d'un nouveau pic à  $11.9^\circ$  caractéristique du C(001) de GO. Ces résultats confirment la formation du GO. Ces résultats sont en accord avec les résultats de synthèse du GO de Bera *et al.* (325). Par la suite, nous avons étudié à nouveau l'exfoliation du GO par la PEI, selon l'ajout ou pas de l'EDA ou l'EDC/NHS. Nous observons, dans la Figure 131 (b), (c) et (d), la disparition du pic à  $11.9^\circ$  du GO confirmant l'exfoliation du GO par la PEI (313). La présence de la PEI a été confirmée par la présence de

pic large à 20° caractérisant la présence des zones amorphes dans la structure (326). L'immobilisation de CuNPs à la surface des hétérostructures a été confirmée par la présence des pics caractéristiques de Cu à 12,09° (020), à 21,8° (220), à 33,6° (240) et à 36,7° (250), Figure 131 (b), (c) et (d).

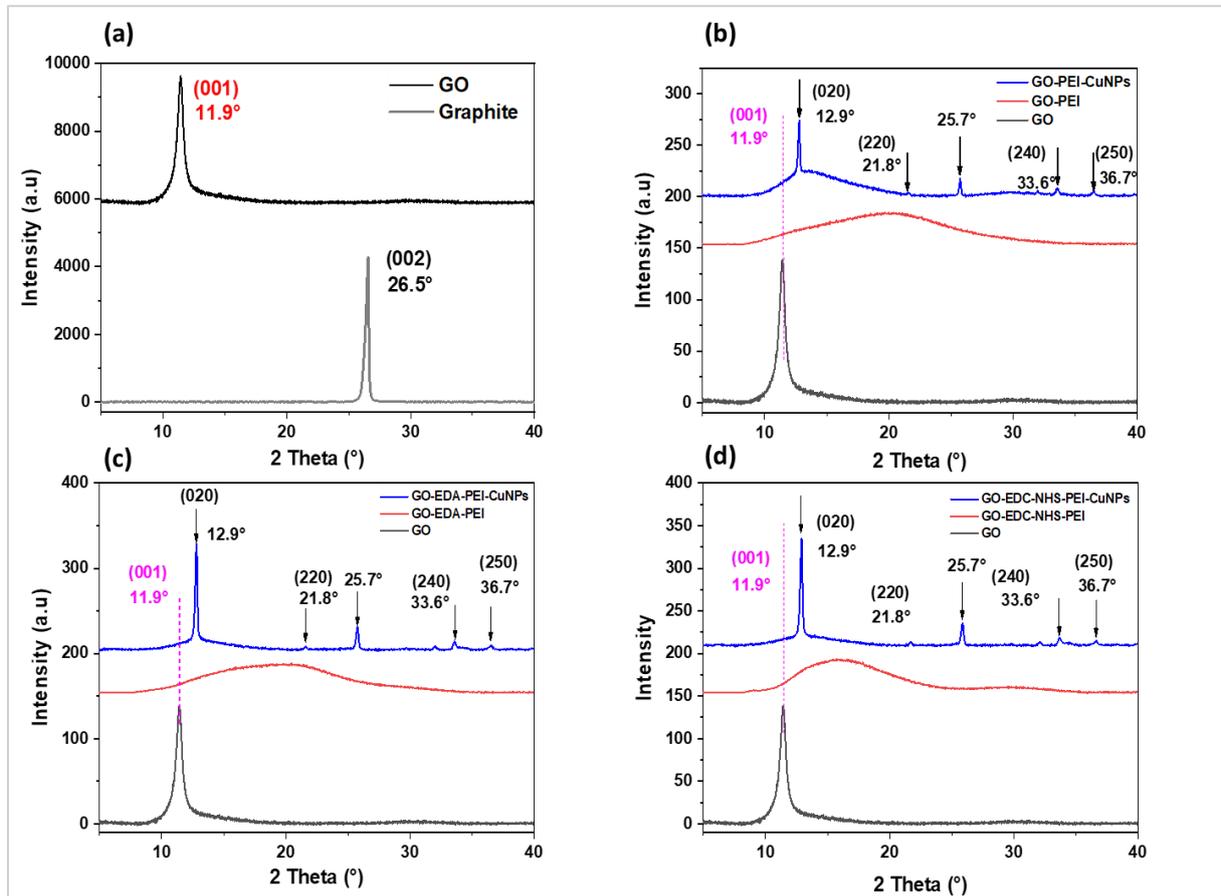


Figure 131 : Résultats DRX de GO et Graphite (a) ; GO, GO-PEI et GO-PEI-CuNPs (b), GO-EDA-PEI et GO-EDA-PEI-CuNPs (c) ; et GO-EDC/NHS-PEI et GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs (d)

### c. XPS

La caractérisation par XPS a été réalisée pour confirmer l'oxydation du graphite, la formation des hétérostructures et déterminer la composition en éléments chimiques du graphite, du GO, des nanohybrides GO-PEI, GO-EDA-PEI et GO-EDC/NHS-PEI, et des hétérostructures GO-PEI-CuNPs, GO-EDA-PEI-CuNPs et GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs.

Le spectre XPS du graphite montre un pic à 285 eV pour le carbone (C1s). Après l'oxydation, un nouveau pic à 532 eV correspondant à l'oxygène (O1s), confirmant la formation du GO. La fonctionnalisation du GO par la PEI est confirmée par un pic à 400 eV pour l'azote (N1s), indiquant la formation des nanohybrides GO-PEI, GO-EDA-PEI et GO-EDC/NHS-PEI (Figure 132 (a)). Le rapport N1s/O1s du GO-PEI est de 2,6, bien supérieur à celui de GO-EDA-

PEI (0,7) et GO-EDC/NHS-PEI ((0,8) Figure 132 (d)) (311), suggérant une plus grande quantité de PEI liée au GO dans le nanohybride GO-PEI.

La déconvolution des pics C1s du GO révèle trois pics à 288,5 eV (O-C=O), 287 eV (C-O), et 285,1 eV (C-C/C=C) (Figure 132 (b)). Pour les hétérostructures, en plus des pics C-C/C=C et C-O, on observe un pic C-N à 285,1–286,4 eV, ainsi qu'un pic caractéristique des amides à 287,5 eV, 288 eV, et 286,8 eV pour les GO-PEI (Figure 132 (c)), GO-EDA-PEI (Figure 132 (e)) et GO-EDC/NHS-PEI (Figure 132 (f)), respectivement. Nous notons également un décalage des pics C-C/C=C et C-O du GO par rapport aux trois nanohybrides, ce qui est dû à la formation de liaisons amides induites par la fonctionnalisation du GO par la PEI.

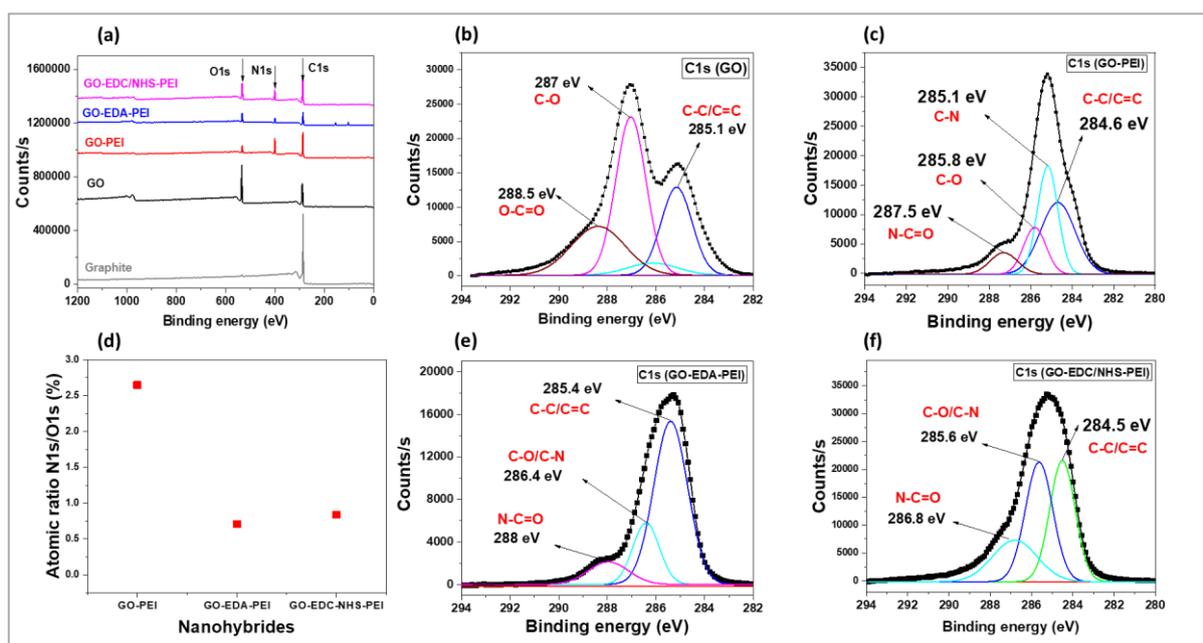


Figure 132 : (a) Spectres XPS du graphite, GO, GO-PEI, GO-EDA-PEI et GO-EDC/NHS-PEI. Déconvolution du spectre C1 du GO (b), GO-PEI (c), GO-EDA-PEI (e) et GO-EDC/NHS (f). (d) Rapport de pourcentage atomique N1s/O1s du GO-PEI, GO-EDA-PEI et GO-EDC/NHS-PEI.

L'immobilisation des CuNPs a été analysée par XPS pour mettre en évidence la présence des atomes de cuivre à la surface des hétérostructures GO-PEI-CuNPs, GO-EDA-PEI-CuNPs et GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs. La Figure 133 présente les spectres XPS de GO-PEI-CuNPs, GO-EDA-PEI-CuNPs et GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs. Les résultats montrent la présence du pic caractéristique de l'atome de cuivre à 931 eV.

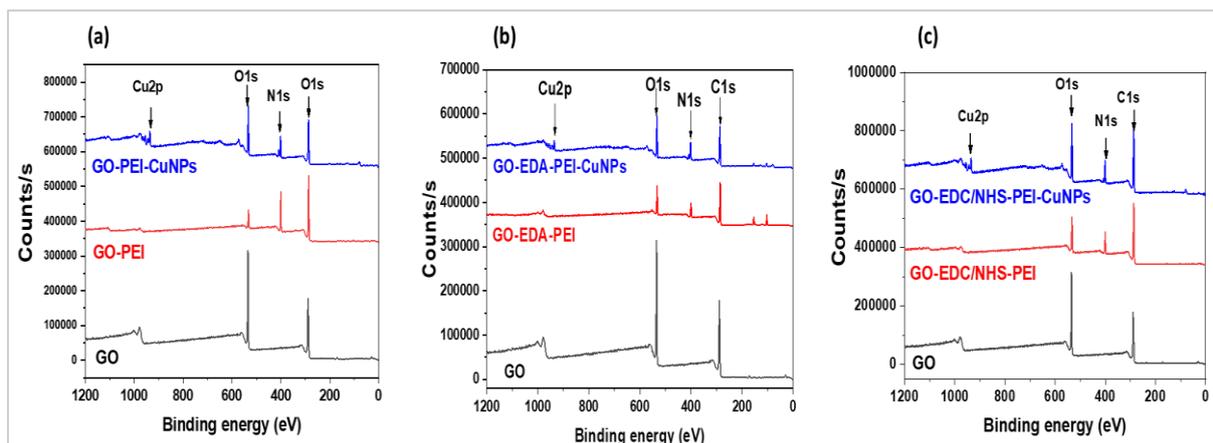


Figure 133 : (a) Spectres XPS de GO-PEI-CuNPs. (b) Spectre XPS de GO-EDA-PEI-CuNPs. (c) Spectre XPS de GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs.

### V.3.2.2. Caractérisation microscopique

La caractérisation par MEB couplée à l'EDS a été utilisée pour étudier la morphologie et la nature des éléments chimiques présents à la surface des hétérostructures. La Figure 134 présente les images MEB complétées par des analyses EDS de GO-PEI-CuNPs, GO-EDA-PEI-CuNPs et GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs. Nous observons la présence des CuNPs à la surface des hétérostructures. Les résultats de l'analyse EDS ont permis d'identifier les éléments chimiques à la surface des hétérostructures. Nous observons la présence des éléments chimiques C, O, N, et Cu. La présence de l'atome de Cu dans les trois hétérostructures confirme son immobilisation à leur surface.

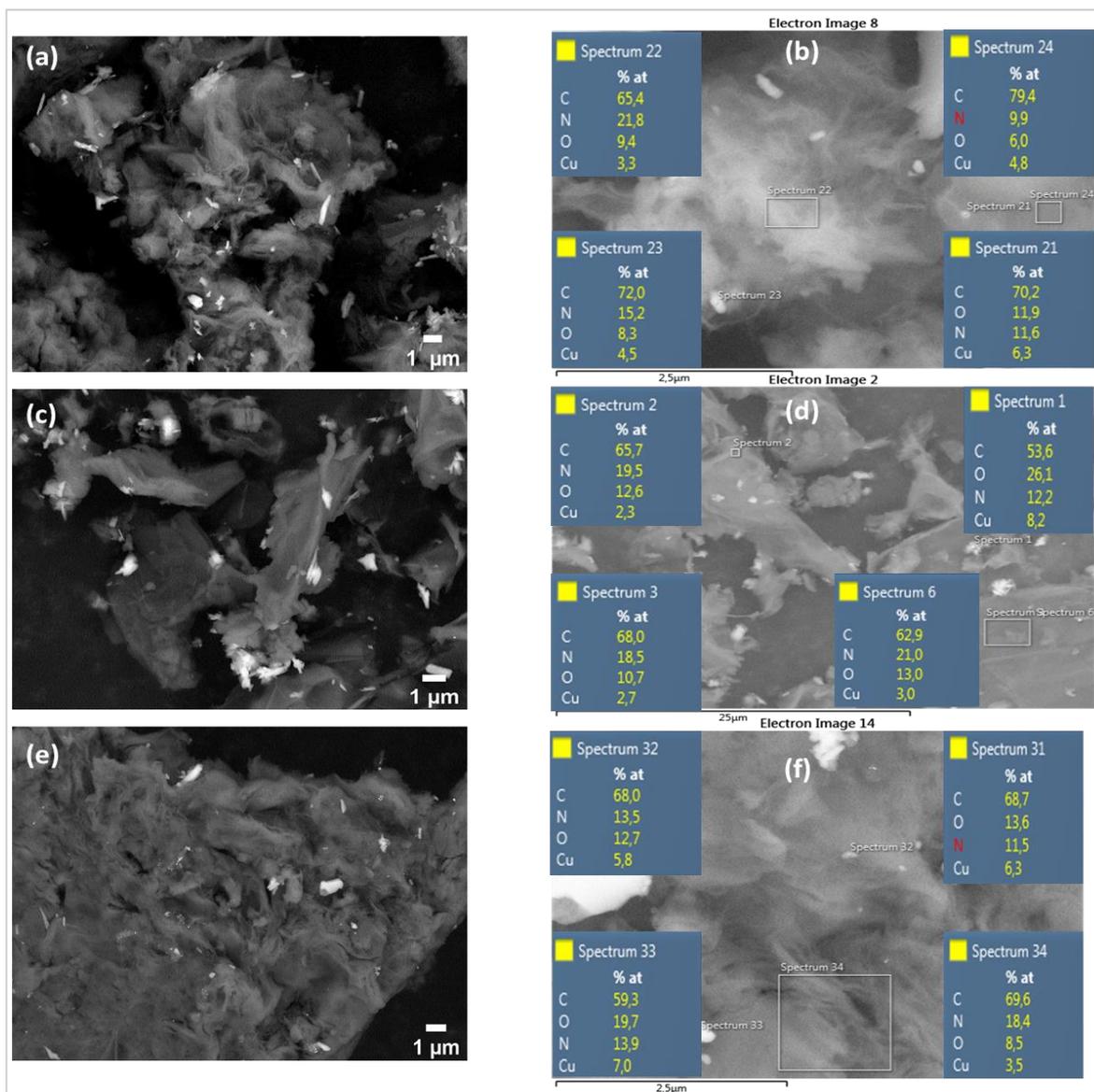


Figure 134 : Image MEB de GO-PEI-CuNPs (a), GO-EDA-PEI-CuNPs (c) et GO-EDC/NHS-PEI (e). Résultats d'analyse EDS de GO-PEI-CuNPs (b), GO-EDA-PEI-CuNPs (d) et GO-EDC/NHS-PEI (f)

### V.3.3. Activité catalytiques des hétérostructures pour la réduction de DNT

Pour montrer l'efficacité de ces hétérostructures, nous avons étudié l'activité catalytique de GO-PEI-CuNPs, GO-EDA-PEI-CuNPs et GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs pour la réduction de DNT et permettre une comparaison avec les catalyseurs G-PEI-CuNPs.

#### V.3.3.1. Absorption de DNT par les hétérostructures

La Figure 135 présente les résultats de l'adsorption de DNT par GO-PEI-CuNPs (Figure 135 (a)), GO-EDA-PEI-CuNPs (Figure 135 (b)) et GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs (Figure 135 (c)). Les résultats suggèrent qu'il n'y a pas de phénomène d'adsorption significative de DNT pour une durée de 20 min.

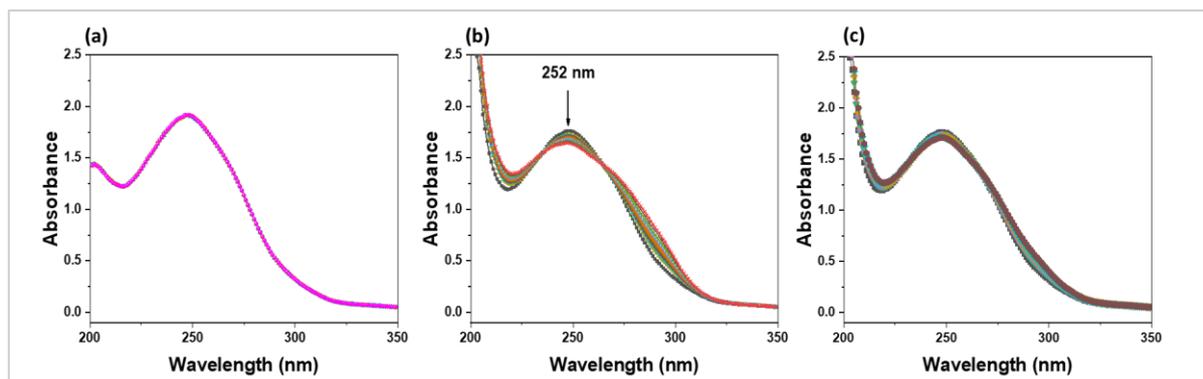


Figure 135 : Spectres UV-vis mesurées pour évaluer l'existence de phénomènes d'adsorption du DNT : (a) GO-PEI-CuNPs, (b) GO-EDA-PEI-CuNPs et (c) GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs

### V.3.3.2. Réduction catalytique de DNT

Nous avons montré dans la première partie de cette étude que le  $\text{NaBH}_4$  ne réduisait pas le DNT au bout de 20 min, alors qu'en présence de catalyseur (G-PEI-CuNPs), le DNT se réduisait au bout de 7 min.

Nous avons étudié la réduction catalytique de DNT en présence de GO-PEI-CuNPs, GO-EDA-PEI-CuNPs ou GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs. La Figure 136 présente les résultats de la réduction de DNT catalysée par GO-PEI-CuNPs (Figure 136 (a)), GO-EDA-PEI-CuNPs (Figure 136 (b)) et GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs (Figure 136 (c)). Nous observons une réduction au bout de 5, 4 et 3 min en présence de GO-PEI-CuNPs, GO-EDA-PEI-CuNPs et GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs, respectivement. Ces résultats montrent que les catalyseurs à base de GO ont une meilleure activité catalytique par comparaison de la durée de réduction de catalyseurs G-PEI-CuNPs (7 min). Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que le GO permet de lier plus de PEI que le graphène. Par conséquent, les hétérostructures à base de GO peuvent permettre une immobilisation plus quantitative de CuNPs en comparaison aux G-PEI-CuNPs.

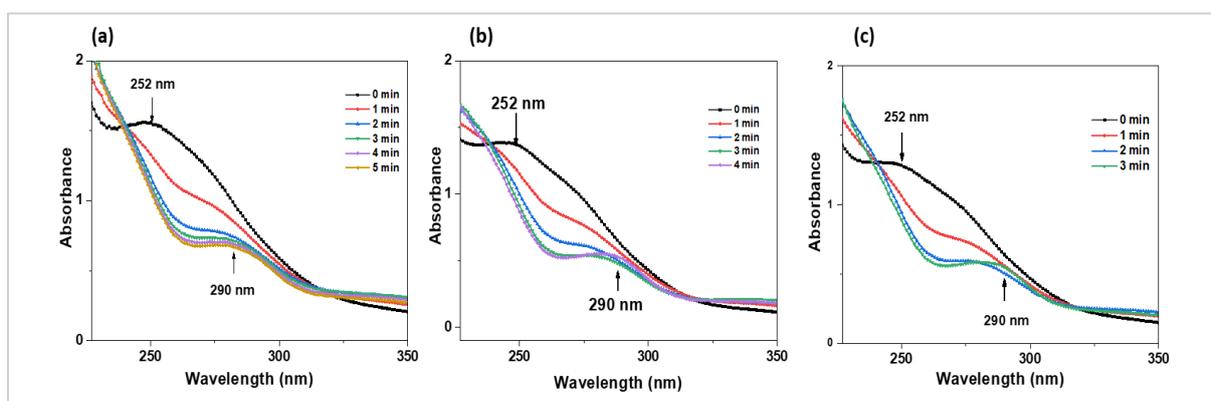


Figure 136 : Suivi par spectroscopie UV-vis de la réduction du DNT par  $\text{NaBH}_4$  catalysée par: (a) GO-PEI-CuNPs, (b) GO-EDA-PEI-CuNPs et (c) GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs

## V.4. Conclusion

Les hétérostructures à base de graphène et de GO ont été synthétisées et utilisées comme catalyseurs pour la réduction catalytique de différentes familles de polluants.

Nous avons synthétisé dans un premier temps les hétérostructures G-PEI-CuNPs et les avons caractérisées par ATG, DRX, XPS et MEB. Les résultats d'ATG ont montré une teneur de 6% en Cu. La XPS a confirmé l'immobilisation de Cu par la présence de leurs pics caractéristiques.

Ensuite, les hétérostructures G-PEI-CuNPs ont été utilisées pour catalyser la réaction de réduction du 4-NP, de la rhodamine, du nitropyrene, de DNT et du nitrofen, par  $\text{NaBH}_4$ . Les résultats ont montré une réduction totale du 4-NP après 6 min, de la RhB au bout de 2 min, du nitropyrene au bout de 8 min, de DNT au bout de 17 min et du nitrofen au bout de 18 min.

Les hétérostructures GO-PEI-CuNPs, GO-EDA-PEI-CuNPs et GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs ont été synthétisées, caractérisées et utilisées pour la réduction catalytique de DNT. Les résultats ont montré une réduction au bout de 5, 4 et 3 min en présence de GO-PEI-CuNPs, GO-EDA-PEI-CuNPs et GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs, respectivement.

Par comparaison, nous avons montré que l'utilisation du GO à la place du graphène permettait d'avoir une meilleure activité catalytique.

Nous prévoyons d'utiliser ces hétérostructures à base de GO pour la réduction de d'autres familles de polluants toxiques. Nous développerons d'autres hétérostructures avec d'autres MNPs afin de comparer les performances des hétérostructures à base de GO.

# **Conclusion générale & Perspectives**

## Conclusion générale & Perspectives

---

Au cours de ce travail, nous avons développé des capteurs de gaz chimirésistifs à base de graphène fonctionnalisé. Dans un premier temps, nous avons étudié la synthèse du graphène par LPCVD transféré par la suite sur des substrats de SiO<sub>2</sub>/Si. Ensuite, nous avons mis au point un protocole de fonctionnalisation du graphène de manière non covalente par des molécules de Fe-Por, Co-Por et Fe-Phc en utilisant la méthode « drop casting ». Les caractérisations microscopiques et spectroscopiques du graphène avant et après fonctionnalisation ont confirmé la formation des nanohybrides (Fe-Por-graphène, Co-Por-graphène et Fe-Phc-graphène) et que les molécules Fe/Co-Por induisent un dopage de type « n », alors que les molécules Fe-Phc provoque un dopage de type « p ». Les mesures électriques des EG-GFETs ont confirmé le dopage du graphène par les molécules fonctionnalisantes. Ce dernier, induit un déplacement du point de Dirac confirmant les interactions  $\pi$ - $\pi$  entre le graphène et les molécules fonctionnalisantes.

Par la suite, nous avons élaboré une méthode facile et simple pour développer des capteurs de gaz ultrasensibles et sélectifs à base de graphène sur papier pour la détection de NO<sub>2</sub>. Les films de graphène (GNS) ont été synthétisés par LPE et ensuite transférés sur des papier poreux (membranes PVDF). Les GNS ont été caractérisés par la suite par différentes méthodes microscopiques et spectroscopiques révélant la synthèse des films de graphène continus et de très bonne qualité cristalline. Ensuite, nous avons étudié la mise au point et l'optimisation de la fabrication des capteurs résistifs à base de GNS. Ces capteurs sont fonctionnalisés par des molécules de porphyrines (Co-Por) et de phthalocyanines (Fe-Phc) afin d'améliorer leur sensibilité, leur sélectivité, leur temps de réponse et de remise à zéro. Les performances de ces derniers ont été testées à différentes concentrations de NO<sub>2</sub>. Les résultats ont montré que la réponse des films GNS présente une sensibilité élevée (de l'ordre de quelques ppb (parties par milliard)) à NO<sub>2</sub>. Cette sensibilité augmente avec la fonctionnalisation de GNS. De plus, nous avons démontré que la sensibilité peut être modulé par la nature chimique de la molécule fonctionnalisante. En effet, la sensibilité des capteurs à base de Co-Por-GNS et à base de GNS est de l'ordre de 13,1 % et 15,6 %, respectivement, après exposition à 0,5 ppm de NO<sub>2</sub>. Alors que celle des capteurs à base de Fe-Phc-GNS en comparaison avec ceux à base de GNS ont une sensibilité de 8,3 % et 7,8 %, respectivement. Ces capteurs sont répétables, stables, reproductibles, flexibles et compatibles avec une fabrication à grande échelle.

Ensuite, nous avons développé des catalyseurs à base de graphène fonctionnalisé par la PEI complexant des MNPs pour accélérer la réduction des polluants toxiques dans les eaux. Dans un premier temps, nous avons synthétisé et caractérisé les nanohybrides G-PEI. Ensuite, nous avons immobilisé les NPs monométalliques d'AgNPs ou d'AuNPs et bimétalliques d'AgNPs-AuNPs à la surface des nanohybrides G-PEI par la chélation des ions métalliques suivie de leur réduction en présence ou en absence de  $\text{NaBH}_4$  pour obtenir les hétérostructures monométalliques G-PEI-AgNPs et G-PEI-AuNPs, et bimétalliques G-PEI-AgNPs-AuNPs. Ces hétérostructures ont été par la suite utilisées pour la réduction du 4-NP, notre molécule modèle. Les hétérostructures G-PEI-AuNPs ont présenté une activité catalytique supérieure par rapport aux G-PEI-AgNPs. Les hétérostructures G-PEI-AgNPs-AuNPs ( $1,6 \text{ min}^{-1}$ ) ont montré des performances catalytiques meilleures que G-PEI-AuNPs ( $0,8 \text{ min}^{-1}$ ) et G-PEI-AgNPs ( $0,7 \text{ min}^{-1}$ ). Les hétérostructures bimétalliques ont montré également une bonne activité catalytique pour la réduction du nitrofen en aminofen.

Enfin, nous avons développé d'autres catalyseurs à base de graphène et GO fonctionnalisé par la PEI complexant des CuNPs pour catalyser la réduction de différentes familles de polluants : 4-NP, RhB, nitropyrene, DNT et nitrofen. Nous avons, dans un premier temps, synthétisé et caractérisé les hétérostructures G-PEI-CuNPs. Ensuite, les hétérostructures G-PEI-CuNPs ont été utilisées pour catalyser la réduction totale de ses polluants susmentionnés. Par la suite, nous avons synthétisé des hétérostructures GO-PEI-CuNPs, GO-EDA-PEI-CuNPs et GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs pour accélérer la réduction catalytique de DNT. Les résultats ont montré une réduction au bout de 5, 4 et 3 min en présence de GO-PEI-CuNPs, GO-EDA-PEI-CuNPs et GO-EDC/NHS-PEI-CuNPs, respectivement.

En perspective, nous allons étudier la réponse des capteurs à base de EG-GFET avant et après fonctionnalisation sous  $\text{NO}_2$ . De plus, nous allons évaluer la réponse des capteurs à base de graphène (graphène synthétisé par LPCVD ou GNS) avant et après fonctionnalisation en présence de différents gaz pour évaluer leur sélectivité vis-à-vis à un gaz spécifique. Dans cette étude, plusieurs molécules fonctionnalisantes vont être testées afin de déterminer la meilleure combinaison "molécule-gaz". Ensuite, ces capteurs vont être testés dans différentes conditions de température et d'humidité afin de valider leurs stabilités. Nous envisageons également d'étudier l'amélioration des performances de ces capteurs par l'assemblage du graphène avec d'autres matériaux 2D notamment le MXène et le disulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ). En effet, nous avons déjà démontré l'amélioration de la sensibilité de ces capteurs par l'utilisation des

hétérostructures à base de graphène-MXene, cette étude fait l'objet d'une publication scientifique en cours de préparation.

Parallèlement à nos travaux sur les capteurs, nous nous concentrons sur la réduction catalytique de polluants. Nous testerons nos catalyseurs existants pour la réduction d'autres polluants toxiques, en développant également de nouvelles hétérostructures en les associant à d'autres nanoparticules (NPs) pour comparer leurs performances. Enfin, nous menons des études sur la réutilisation à long terme des catalyseurs. De manière complémentaire, nous explorons des alternatives au  $\text{NaBH}_4$  (agent réducteur), en envisageant l'utilisation de sources d'hydrogène plus respectueuses de l'environnement, telles que le glycérol (d'origine biosourcée) ou l'hydrazine.

# **Chapitre VI :**

## **Annexe**

## Chapitre VI. Annexe

Cette annexe présente les réactifs et les solvants utilisés, ainsi que les techniques de caractérisation employées pour mettre en évidence les propriétés structurales, morphologiques et électriques du graphène et du graphène fonctionnalisé. De plus, elle recense les publications et les contributions scientifiques qui ont contribué à valoriser les travaux de thèse.

### VI.1. Réactifs et solvants

	Noms	Fournisseurs	Abréviations
Réactifs	Graphite	Merck	G
	Graphène CVD	INL, Portugal	-
	5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine iron (III) chloride	Merck	Fe-Por
	5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23Hporphine cobalt(II)	Merck	Co-Por
	iron (II) phthalocyanine	Merck	Fe-Phc
	Polyméthacrylate de méthyle	Merck	PMMA
	N-hydroxysuccinimide	Merck	NHS
	1-Ethyl-3-[3-dimethylaminopropyl]carbodiimide hydrochloride	Merck	EDC
	Éthylènediamine	Merck	EDA
	Polyéthylèneimine	Merck	PEI
	Nitrate de cuivre(II) trihydrate	Merck	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	Chlorure ferrique	Merck	$\text{FeCl}_3$
	2,4-dichlorophenyl-p-nitrophenyl ether	Merck	Nitrofen
	<b>2,4-dinitrotoluène</b>		DNT
	Rhodamine B		Rb (B)
	<b>Nitropyrene</b>		-
	4-Nitrophénol		-
	Membrane PVDF	Merck	PVDF
	Laque d'argent conductrice	Merck	-
	Nitrate d'argent		$\text{AgNO}_3$
Permanganate de potassium		$\text{KMnO}_4$	

	Nitrate de sodium		NaNO <sub>3</sub>
	Tétrahydruroborate de sodium		NaBH <sub>4</sub>
	Acide tétrachloroaurique(III) trihydraté		HAuCl <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O
	Hydroxyde de sodium		NaOH
Solvants	Eau distillée		H <sub>2</sub> O
	acétone	Merck	-
	isopropanol	Merck	IPA
	Cyrene	INL, Portugal	
	diméthylsulfoxyde	Merck	DMSO
	dichlorométhane	Merck	DCM
	Ethanol	Merck	EtOH
	Acide chloridrique		HCl
	Acide sulfurique		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

## VI.2. Techniques de caractérisation

### VI.2.1. Caractérisation microscopiques et spectroscopiques

#### VI.2.1.1. Spectroscopie Raman.

Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide d'un microscope Raman confocal haute résolution (Labram HR800 ; HORIBA Jobin Yvon France) avec un objectif de microscope de 100× (NA = 1). Cela permet de mettre en évidence la présence de défauts sur le graphène et le graphène fonctionnalisé, ainsi que leurs propriétés cristallines. La cartographie Micro-Raman a été réalisée en mode haute résolution en utilisant une excitation laser de longueur d'onde  $\lambda = 532$  nm. Chaque spectre a été acquis pendant 20 s avec deux accumulations. Le spectromètre Raman utilisé avait un réseau de 600 rainures par mm. La cartographie Raman a été effectuée sur des zones de  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  avec un pas de  $0,2 \mu\text{m}$ .

#### VI.2.1.2. Spectroscopie infrarouge

Les mesures de spectroscopie infrarouge (FTIR) ont été effectuées sur un spectromètre Bruker TENSOR 27 FTIR dans la plage de nombres d'onde de 500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

### **VI.2.1.3. Diffraction des rayons X (DRX)**

Des mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre Bruker D8 Advance en utilisant une source Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) et des balayages  $2\theta$  ont été obtenus dans la plage de 5 à 80°. L'espacement entre les feuilles de graphène a été déterminé en utilisant l'équation de Bragg suivante :  $d = \lambda / (2 \sin \theta)$ , où  $2\theta$  correspond à l'angle de diffraction maximal des échantillons.

### **VI.2.1.4. Microscopie à force atomique (AFM)**

Les images de microscopie à force atomique (AFM) ont été acquises à l'aide d'un système de microscope Dimension Icon équipé d'un instrument de balayage fonctionnant en mode tapotant. Une sonde AFM standard avec une pointe en pyramide en silicium (325 kHz, 40 N/m) a été utilisée. Avant l'analyse AFM, la surface a été rincée plusieurs fois avec de l'acétone pour obtenir des images nettes. Les analyses et le traitement des données AFM ont été effectués à l'aide du logiciel Gwyddion.

### **VI.2.1.5. La microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique HITACHI S 4800. La microscopie MEB a été couplée à une spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) utilisant un spectromètre Thermo Ultra Dry pour réaliser une analyse chimique.

### **VI.2.1.6. Microscopie électronique à transmission haute résolution et microscopie électronique à transmission à balayage (MET /STEM)**

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique Thermo Fisher Titan-Themis fonctionnant à 80 et 300 kV. Pour caractériser le graphène, une tension de fonctionnement de 80 kV a été utilisée afin d'éviter tout dommage causé par le faisceau. Avant les observations en MET, une étape préliminaire a été obligatoire consistant à transférer le graphène de la surface du substrat sur des grilles de MET. La MET a été couplée par une spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) pour effectuer des analyses chimiques sur un Titan-Themis à 200 kV.

### **VI.2.1.7. Spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS)**

Les mesures de spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) ont été effectuées à l'aide d'un système XPS KRATOS, spectromètre analytique AXIS UltraDLD Thermo Scientific KAlpha XPS (Royaume-Uni). Une source de rayons X aluminium-K $\alpha$  monochromatique ( $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ ) a été mise en place via un mode de lentille électromagnétique, avec un mode

d'énergie constante de l'analyseur (CAE = 150 eV pour les enquêtes spectrales et CAE = 30 eV pour les spectres haute résolution). L'échelle d'énergie de liaison a été calibrée initialement à l'aide des pics Ag 3d5/2 (368,2 eV), Cu 2p3/2 (932,7 eV) et Au 4f7/2 (84 eV). L'énergie de liaison (BE) de l'hydrocarbure C 1s (285,0 eV) a été utilisée comme référence interne pour l'étalonnage. La simulation et la quantification des pics expérimentaux ont été réalisées à l'aide du logiciel Casa XPS. En outre, la quantification a pris en compte une soustraction de fond de Shirley non linéaire.

#### **VI.2.1.8. Mesures d'angle de contact**

Les mesures d'angle de contact ont été effectuées avec un appareil Rheo Fluidican à température ambiante pour examiner les propriétés de mouillage du graphène. Une goutte de 10  $\mu$ L de la solution a été déposée à la surface du graphène à l'aide d'une seringue. La seringue a ensuite été retirée et l'image de l'angle de contact statique a été prise dans les 10 s suivant le dépôt de la solution, à l'aide d'une caméra CCD.

#### **VI.2.2. Caractérisation thermique**

L'analyse thermogravimétrique (ATG, LABSYS EVO1150 DE SETARAM) a été utilisée pour étudier les propriétés thermiques des matériaux élaborés. La perte (dégradation) de masse des matériaux (20 mg) a été mesurée en fonction de la température de chauffe (de 20°C à 1150°C) sous une atmosphère contrôlée à une vitesse constante.

#### **VI.2.3. Caractérisations électriques**

Les dispositifs résistifs et les transistors GFET ont été soumis à des mesures électriques à l'aide d'un analyseur paramétrique semi-conducteur Keithley 4200-SCS, dans des conditions ambiantes.

- Pour les transistors GFET (mesures à trois points), nous avons appliqué une tension source-drain ( $V_{DS} = 1$  mV) et mesuré le courant source-drain ( $I_{DS}$ ) en fonction de la tension source-grille ( $V_{GS}$ ) pour les GFET.
- Pour les dispositifs résistifs à deux points, les mesures ont été effectuées en appliquant une tension de polarisation fixe de 500 mV entre les deux électrodes.
- Les mesures de détection de gaz ont été réalisées à l'aide d'un générateur de gaz Owlstone (V-OVG). Le générateur de gaz a été relié à une chambre Nextron, qui elle-même était connectée à un système de contrôle de l'humidité et à un système de contrôle de la température (20-200 °C).

- Pour les mesures de gaz, la chambre a d'abord été purgée avec un flux de N<sub>2</sub> jusqu'à ce que la résistance soit stabilisée. Ensuite, l'échantillon a été recuit à 100 °C afin d'éliminer toutes les molécules volatiles et les résidus présents à la surface des échantillons.

### VI.3. Caractérisation structurale

#### VI.3.1. AFM

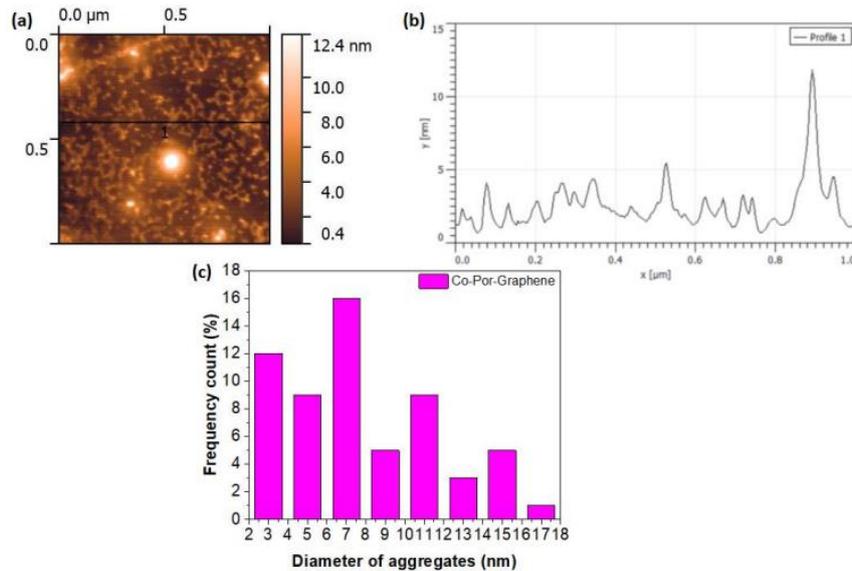


Figure 137 : ( a ) Image AFM du Co-Por sur graphène CVD. (b) Profil de hauteur du noir ligne dans l'image. (c) Distribution de la taille et de la hauteur des agrégats de Co-Por déposés sur du graphène

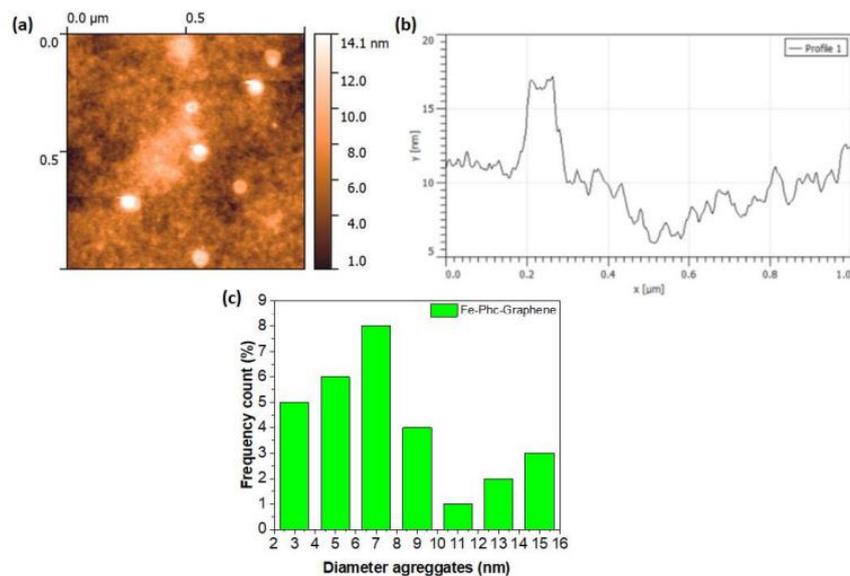


Figure 138 : ( a ) Image AFM du Fe-Phc sur graphène CVD. (b) Profil de hauteur du noir ligne dans l'image. (c) Distribution de la taille et de la hauteur des agrégats de Fe-Phc déposés sur du graphène CVD

### VI.3.2. MET

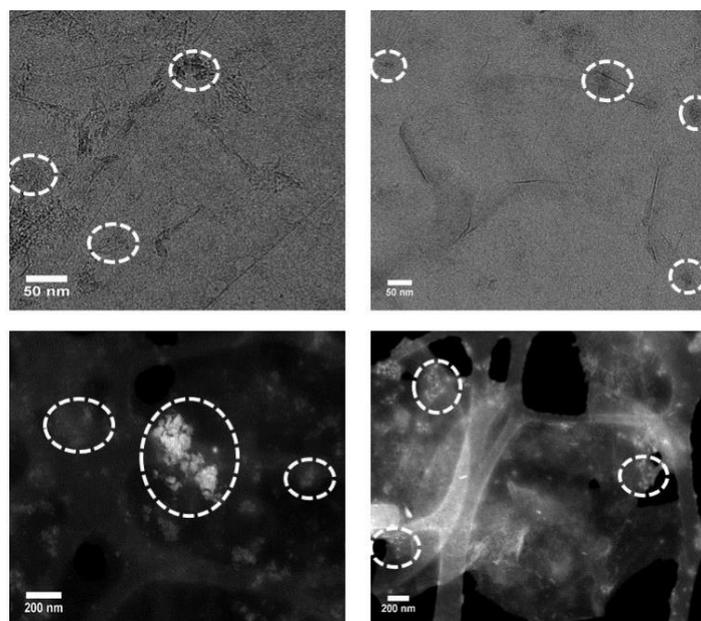


Figure 139 : Images MET -STM du graphène fonctionnalisé Co-Por.

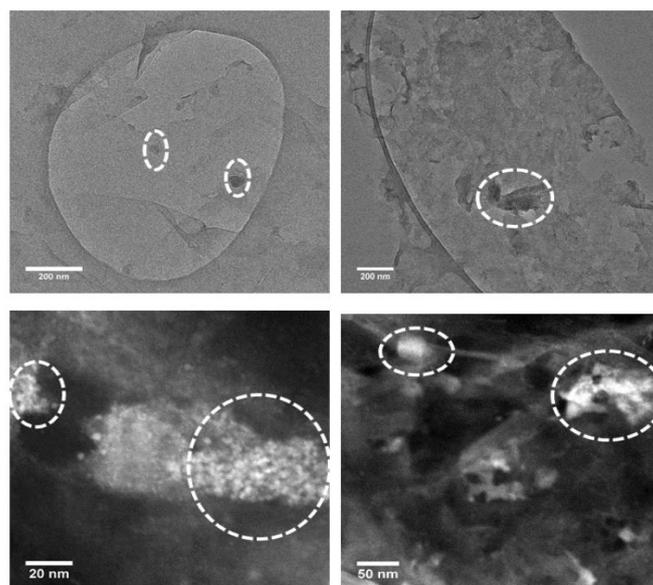


Figure 140 : Images MET -STM du graphène fonctionnalisé Fe-Phc

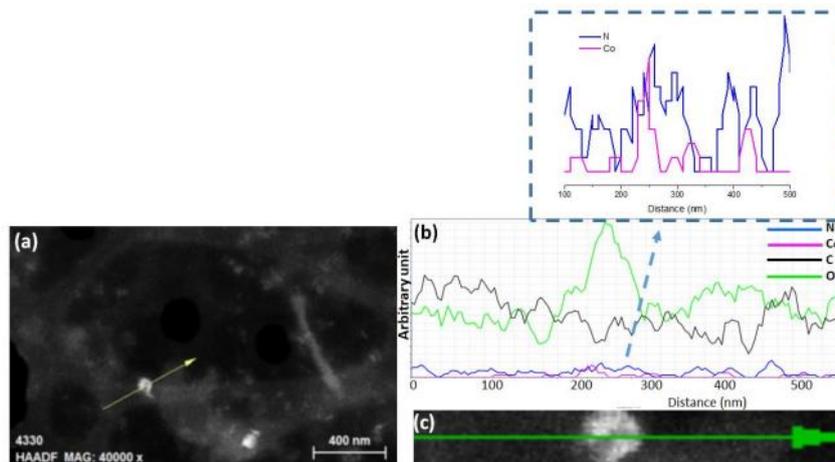


Figure 141 : Analyses linéaires STEM-EDS sur graphène fonctionnalisé avec Co-Por. (a) Micrographie STEM-HAADF sur la zone choisie où un balayage linéaire dans la direction indiquée par la flèche verte a été effectué. (b) Spectre de balayage de ligne STEM-EDS correspondant montrant la variation du signal d'azote (en bleu) et de fer (en orange) enregistré le long du balayage

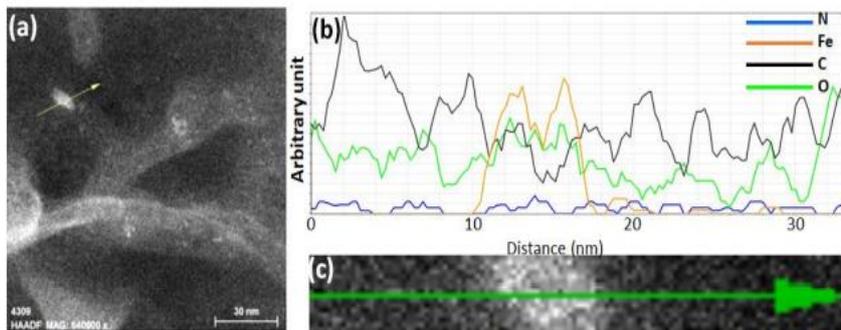


Figure 142 : Analyses linéaires STEM-EDS sur graphène fonctionnalisé avec Fe-Phc. (a) Micrographie STEM-HAADF sur la zone choisie où un balayage linéaire dans la direction indiquée par la flèche verte a été effectué. (b) Spectre de balayage de ligne STEM-EDS correspondant montrant la variation du signal d'azote (en bleu) et de fer (en orange) enregistré le long de la direction de balayage indiquée par la flèche verte en (c). (c) Zoom de la zone analysée indiquée par la flèche jaune en (a).

### VI.3.3. XPS

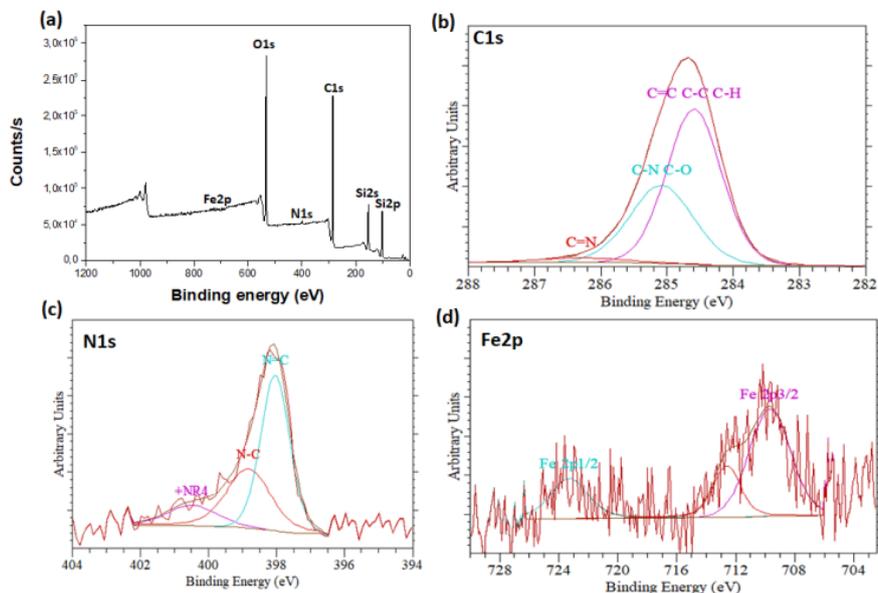


Figure 143 : (a) Spectres XPS de Fe-Por-graphène. (b) Les spectres XPS des C1 de Fe-Por-graphène. (c) Spectres XPS des N1 de Fe-Por-graphène. (d) Spectres XPS de Fe2p de Fe-Por-graphène

Fe-Por-graphène	Positions	FWHM	%
O 1s	532.3	1.2	22.02
C 1s	284.7	1.2	57.17
Si 2p	102.3	1.3	20.14
Fe 2p	710.2	1.7	0.07
N 1s	398.2	1.3	0.60

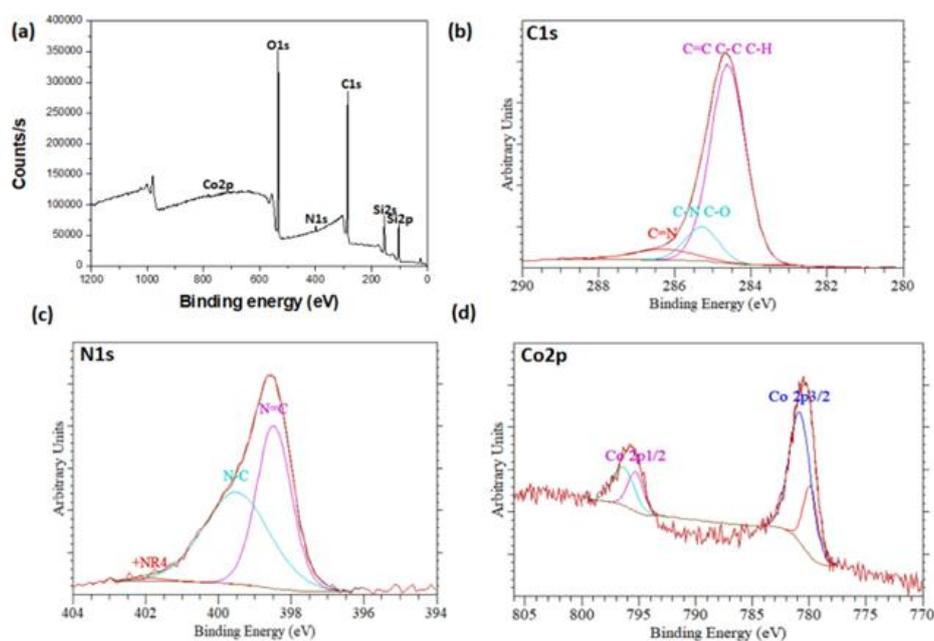


Figure 144 : (a) Spectres XPS de Co-Por-graphène. (b) Les spectres XPS des C1 du graphène Co-Por. (c) Les spectres XPS des N1 de Co-Por-graphène. (d) Les spectres XPS de Co2p de Co Por-graphène.

Co-Por-graphène	Positions	FWHM	%
O 1s	532.3	1.3	18.71
C 1s	284.7	1.2	65.04
Si 2p	102.3	1.4	13.69

Co 2p	780.4	2.3	0.15
N 1S	398.6	1.6	2.19
Cl	200.3	2.2	0.22

## VI.4. Valorisations des travaux de thèse

### VI.4.1. Publications publiées

Mbaye Dieng, Mohamed Bensifia, Jérôme Borne, Ileana Florea, Catarina M. Abreu, Charafeddine Jama, Céline Léonard, Pedro Alpuim, Didier Pribat, Abderrahim Yassar, and Fatima Z. Bouanis

Wet-Chemical Noncovalent Functionalization of CVD Graphene: Molecular Doping and Its Effect on Electrolyte-Gated Graphene Field-Effect Transistor Characteristics

Référence : Dieng M et al. J Phys Chem C. **2022**, 126(9),4522-33.

Mbaye Dieng, Siva Sankar, Pingping Ni, Ileana Florea, Pedro Alpuim, Andrea Capasso, Abderrahim Yassar and Fatima Zahra Bouanis

Solution-Processed Functionalized Graphene Film Prepared by Vacuum Filtration for Flexible NO<sub>2</sub> Sensors

Référence : Dieng M et al. Sensors. **2023**, 23,1831.

Pingping Ni, Mbaye Dieng, Jean-Charles Vanel, Ileana Florea, Fatima Zahra Bouanis, and Abderrahim Yassar

Liquid Shear Exfoliation of MoS<sub>2</sub>: Preparation, Characterization, and NO<sub>2</sub>-Sensing Properties

Référence : Pingping N et al. Nanomaterials. **2023**, 13, 2502.

### VI.4.2. Publications en préparation

Mbaye Dieng, Samia Mahouche-Chergui, Benjamin Carbonnier Daniel Grande.

Graphene–polyethyleneimine–metal nanoparticle heterostructures for catalytic reduction of pollutants

Mbaye Dieng, Samia Mahouche-Chergui, Benjamin Carbonnier Daniel Grande.

Graphene or graphene oxide - polyethyleneimine - copper nanoparticles heterostructures for the catalytic reduction of different families of toxic pollutants

Mbaye Dieng, Siva Sankar, Ileana Florea, Pedro Alpuim, Andrea Capasso, Abderrahim Yassar and Fatima Zahra Bouanis

Films based on graphene - Mxene heterostructures for selective detection of NO<sub>2</sub>

#### **VI.4.3. Communication orale**

Mbaye DIENG, Benjamin CARBONNIER, Fatima Z. BOUANIS, Samia MAHOUCHE-CHERGUI, Daniel GRANDE, Abderrahim YASSAR.

Highly selective gas sensors based on covalently and non-covalently functionalized graphene  
Journée scientifique du Labex MMCD, 14 septembre 2021, Marne la Vallée (en distentiel),  
France.

Mbaye DIENG, Benjamin CARBONNIER, Fatima Z. BOUANIS, Samia MAHOUCHE-CHERGUI, Daniel GRANDE, Abderrahim YASSAR.

Capteurs de gaz à base de graphène fonctionnalisé  
Séminaire capteur de l'UGE, 29 novembre 2021, Marne la Vallée, France.

Mbaye DIENG, Benjamin CARBONNIER, Samia MAHOUCHE-CHERGUI, Daniel GRANDE.

Elaboration et caractérisation d'hétérostructures graphène – polymères – nanoparticules métalliques pour la capture de gaz.  
Journées Scientifiques Franco-Maghrébines sur la Caractérisation des Matériaux Complexes,  
08-10 décembre 2021, ICMPE, Thiais, France.

Mbaye DIENG, Mohamed BENSIFIA, Jérôme BORME, Ileana FLOREA, Catarina M. ABREU, Charafeddine JAMA, Celine LEONARD, Pedro ALPUIM, Didier PRIBAT, Abderrahim YASSAR, Fatima Z. BOUANIS.

Wet-chemical non-covalent functionalization of CVD-graphene: molecular doping and its effect on electrolyte-gated graphene field-effect transistor characteristics  
3rd International Online Conference on Graphene & 2D Materials: April 13-14, 2022.

Mbaye DIENG, Benjamin CARBONNIER, Samia MAHOUCHE-CHERGUI, Daniel GRANDE.

Elaboration et caractérisation d'hétérostructures graphène – polymères – nanoparticules métalliques pour la capture de gaz  
49èmes Journées d'Etudes des Polymères, 2 - 7 octobre 2022, Bussang (Vosges), France.

Mbaye Dieng, Siva Sankar, Pingping Ni, Ileana Florea, Pedro Alpuim, Andrea Capasso, Abderrahim Yassar and Fatima Zahra Bouanis

Solution-Processed Functionalized Graphene Film Prepared by Vacuum Filtration for Flexible NO<sub>2</sub> Sensors

Seminaire “Sensors for environment: theoretical and experimental”, 5 décembre 2022, Univ. Gustave Eiffel, Marne la Vallée, France.

Mbaye DIENG, Fatima Z. BOUANIS, Benjamin CARBONNIER, Samia MAHOUCHE-CHERGUI, Daniel GRANDE, Abderrahim YASSAR.

Non-covalently Functionalized Graphene Based Materials for Gas Sensing and Catalytic Water Decontamination Applications

Journée scientifique de l’Ecole Doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement, 29 juin 2023, Créteil, France.

Mbaye DIENG, Fatima Z. BOUANIS, Benjamin CARBONNIER, Samia MAHOUCHE-CHERGUI, Daniel GRANDE, Abderrahim YASSAR.

Non-covalently Functionalized Graphene Based Materials for Gas Sensing and Catalytic Water Decontamination Applications

Journée scientifique annuelle du labex MMCD, 11 Juillet 2023, École nationale des ponts et chaussées (ENPC), Marne la Vallée, France.

#### **VI.4.4. Participation à des manifestations scientifiques**

Participations aux journées des doctorants aux laboratoires LPICM, ICMPE et IMSE (2021, 2022 et 2023)

Participations aux congrés laboratoires (LPICM, 2022)

Nuit des chercheurs (Créteil 2023)

# Références bibliographiques

## Références Bibliographiques

---

1. Impacts of air pollution on ecosystems — European Environment Agency [Internet]. [cité 8 juill 2023]. Disponible à : <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2022/impacts-of-air-pollution-on-ecosystems>
2. The Effects of Water Pollution on the Environment - WWF7 Water Resources [Internet]. 2023 [cité 8 juill 2023]. Disponible à : <https://worldwaterforum7.org/the-effects-of-water-pollution-on-the-environment/>
3. Erisman JW. How ammonia feeds and pollutes the world. *Science*. 5 nov 2021;374(6568):685-6.
4. de Vries W. Impacts of nitrogen emissions on ecosystems and human health: A mini review. *Current Opinion in Environmental Science & Health*. 1 juin 2021;21:100249.
5. Vaidyanathan, ClimateWire G. *Scientific American*. [cité 8 juill 2023]. The Worst Climate Pollution Is Carbon Dioxide. Disponible à : <https://www.scientificamerican.com/article/the-worst-climate-pollution-is-carbon-dioxide/>
6. Malik MK, Kumar S. Chapter 30 - Sulfur dioxide: Risk assessment, environmental, and health hazard. Dans: Singh J, Kaushik RD, Chawla M, éditeurs. *Hazardous Gases* [Internet]. Academic Press; 2021 [cité 8 juill 2023]. p. 375-89. Disponible à : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323898577000116>
7. Tang FHM, Lenzen M, McBratney A, Maggi F. Risk of pesticide pollution at the global scale. *Nat Geosci*. avr 2021;14(4):206-10.
8. Lévi Y. Contamination des eaux par les résidus de médicaments et stratégies de prévention. *Actualités Pharmaceutiques*. 1 mars 2020;59(594):18-23.
9. Vijayanand M, Ramakrishnan A, Subramanian R, Issac PK, Nasr M, Khoo KS, et al. Polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in the water environment: A review on toxicity, microbial biodegradation, systematic biological advancements, and environmental fate. *Environmental Research*. 15 juin 2023;227:115716.
10. Parra MA, Elustondo D, Bermejo R, Santamaría JM. Ambient air levels of volatile organic compounds (VOC) and nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) in a medium size city in Northern Spain. *Sci Total Environ*. 15 janv 2009;407(3):999-1009.
11. Kinoue T, Asai S, Ishii Y, Ishikawa K, Fujii M, Nakano K, et al. Direct determination of trace nitrogen dioxide by atmospheric pressure ionization mass spectrometry (APIMS) without conversion to nitric oxide. *Environ Health Prev Med*. 1 oct 2000;5(3):97-102.
12. Degler D, Weimar U, Barsan N. Current Understanding of the Fundamental Mechanisms of Doped and Loaded Semiconducting Metal-Oxide-Based Gas Sensing Materials. *ACS Sens*. 27 sept 2019;4(9):2228-49.
13. Mahapatra N, Ben-Cohen A, Vaknin Y, Henning A, Hayon J, Shimanovich K, et al. Electrostatic Selectivity of Volatile Organic Compounds Using Electrostatically Formed Nanowire Sensor. *ACS Sens*. 23 mars 2018;3(3):709-15.
14. Choi YJ, Hwang IS, Park JG, Choi KJ, Park JH, Lee JH. Novel fabrication of an SnO<sub>2</sub> nanowire gas sensor with high sensitivity. *Nanotechnology*. févr 2008;19(9):095508.
15. Maeng S, Kim SW, Lee DH, Moon SE, Kim KC, Maiti A. SnO<sub>2</sub> Nanoslab as NO<sub>2</sub> Sensor: Identification of the NO<sub>2</sub> Sensing Mechanism on a SnO<sub>2</sub> Surface. *ACS Appl Mater Interfaces*. 8 janv 2014;6(1):357-63.
16. Afzal A, Cioffi N, Sabbatini L, Torsi L. NO<sub>x</sub> sensors based on semiconducting metal oxide nanostructures: Progress and perspectives. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1 août 2012;171-172:25-42.
17. Huang X, Qi X, Boey F, Zhang H. Graphene-based composites. *Chem Soc Rev*. 4 janv 2012;41(2):666-86.

18. Huang X, Yin Z, Wu S, Qi X, He Q, Zhang Q, et al. Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Small*. 2011;7(14):1876-902.
19. Schedin F, Geim AK, Morozov SV, Hill EW, Blake P, Katsnelson MI, et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Mater*. sept 2007;6(9):652-5.
20. Yavari F, Koratkar N. Graphene-Based Chemical Sensors. *J Phys Chem Lett*. 5 juill 2012;3(13):1746-53.
21. Zhou X, Wang X, Wang B, Chen Z, He C, Wu Y. Preparation, characterization and NH<sub>3</sub>-sensing properties of reduced graphene oxide/copper phthalocyanine hybrid material. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 31 mars 2014;193:340-8.
22. Rafatullah Mohd, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 15 mai 2010;177(1):70-80.
23. Lee JW, Choi SP, Thiruvenkatachari R, Shim WG, Moon H. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments*. 1 janv 2006;69(3):196-203.
24. Kim TH, Park C, Kim S. Water recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration. *Journal of Cleaner Production*. 1 juin 2005;13(8):779-86.
25. Zia J, Riaz U. Photocatalytic degradation of water pollutants using conducting polymer-based nanohybrids: A review on recent trends and future prospects. *Journal of Molecular Liquids*. 15 oct 2021;340:117162.
26. Hashemi Salehi M, Yousefi M, Hekmati M, Balali E. Application of palladium nanoparticle-decorated *Artemisia abrotanum* extract-modified graphene oxide for highly active catalytic reduction of methylene blue, methyl orange and rhodamine B. *Applied Organometallic Chemistry*. 2019;33(10):e5123.
27. Zhu XY, Lv ZS, Feng JJ, Yuan PX, Zhang L, Chen JR, et al. Controlled fabrication of well-dispersed AgPd nanoclusters supported on reduced graphene oxide with highly enhanced catalytic properties towards 4-nitrophenol reduction. *Journal of Colloid and Interface Science*. 15 avr 2018;516:355-63.
28. Liu J, Ran C, Pu Y, Wang JX, Wang D, Chen JF. Silver/graphene nanocomposites as catalysts for the reduction of p-nitrophenol to p-aminophenol: Materials preparation and reaction kinetics studies. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2017;95(7):1297-304.
29. Cao X, Yan S, Hu F, Wang J, Wan Y, Sun B, et al. Reduced graphene oxide/gold nanoparticle aerogel for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *RSC Adv*. 1 juill 2016;6(68):64028-38.
30. Sugiyama M, Salehi Z, Tokumura M, Kawase Y. Photocatalytic degradation of p-nitrophenol by zinc oxide particles. *Water Sci Technol*. 2012;65(10):1882-6.
31. Dan H, Song Y, Xu Y, Gao Y, Kong W, Huang Y, et al. Green synthesis of Cu nanoparticles supported on straw-graphene composite for catalytic reduction of p-nitrophenol. *Journal of Cleaner Production*. 10 févr 2021;283:124578.
32. Yusran Y, Xu D, Fang Q, Zhang D, Qiu S. MOF-derived Co@N-C nanocatalyst for catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *Microporous and Mesoporous Materials*. 15 mars 2017;241:346-54.
33. Cao HL, Huang HB, Chen Z, Karadeniz B, Lü J, Cao R. Ultrafine Silver Nanoparticles Supported on a Conjugated Microporous Polymer as High-Performance Nanocatalysts for Nitrophenol Reduction. *ACS Appl Mater Interfaces*. 15 févr 2017;9(6):5231-6.
34. Hayes RT, Wasielewski MR, Gosztola D. Ultrafast Photoswitched Charge Transmission through the Bridge Molecule in a Donor–Bridge–Acceptor System. *J Am Chem Soc*. juin 2000;122(23):5563-7.
35. Hannay JB. On the artificial formation of the diamond. *Journal of the Franklin Institute*. 1 août 1880;110(2):123-35.

36. Bundy FP, Bovenkerk HP, Strong HM, Wentorf RH. Diamond-Graphite Equilibrium Line from Growth and Graphitization of Diamond. *The Journal of Chemical Physics*. août 1961;35(2):383-91.
37. Giardini AA, Kohn JA, Eckart DW, Tyding JE. The formation of coesite and kyanite from pyrophyllite at very high pressures and high temperatures. *American Mineralogist*. 1 août 1961;46(7-8):976-82.
38. Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*. nov 1985;318(6042):162-3.
39. Huang M, Yan H, Chen C, Song D, Heinz TF, Hone J. Phonon softening and crystallographic orientation of strained graphene studied by Raman spectroscopy. *PNAS*. 5 mai 2009;106(18):7304-8.
40. Novoselov KS. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 22 oct 2004;306(5696):666-9.
41. Scarselli M, Castrucci P, Crescenzi MD. Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes. *J Phys: Condens Matter*. juill 2012;24(31):313202.
42. Zhen Z, Zhu H. Structure and Properties of Graphene. Dans: *Graphene* [Internet]. Elsevier; 2018 [cité 3 janv 2021]. p. 1-12. Disponible à: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978012812651600001X>
43. Wallace PR. The Band Theory of Graphite. *Phys Rev*. 1 mai 1947;71(9):622-34.
44. McClure JW. Diamagnetism of Graphite. *Phys Rev*. 1 nov 1956;104(3):666-71.
45. Pauling L. *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry*. 3. ed., 17. print. Ithaca, New York: Cornell Univ. Press; 2000. 644 p.
46. Semenoff GW. Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly. *Phys Rev Lett*. 24 déc 1984;53(26):2449-52.
47. Mouras: Synthesis of first stage graphite intercalation... - Google Scholar [Internet]. [cité 10 févr 2021]. Disponible à: [https://scholar.google.com/scholar\\_lookup?title=Synthesis%20of%20first%20stage%20graphite%20intercalation%20compounds%20with%20fluorides&author=S.%20Mouas&publication\\_year=1987&pages=572-582](https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Synthesis%20of%20first%20stage%20graphite%20intercalation%20compounds%20with%20fluorides&author=S.%20Mouas&publication_year=1987&pages=572-582)
48. Lu X, Yu M, Huang H, Ruoff RS. Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets. :5.
49. Zhang Y, Small JP, Pontius WV, Kim P. Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices. *Appl Phys Lett*. 2005;86(7):073104.
50. Novoselov KS. Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. *Rev Mod Phys*. 3 août 2011;83(3):837-49.
51. Baringhaus J, Ruan M, Edler F, Tejada A, Sicot M, Taleb-Ibrahimi A, et al. Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons. *Nature*. févr 2014;506(7488):349-54.
52. Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev*. 2010;39(1):228-40.
53. Brodie BC. On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1859;149:249-59.
54. Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 1898;31(2):1481-7.
55. Hummers WSJr, Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. *J Am Chem Soc*. 1 mars 1958;80(6):1339-1339.

56. Zaaba NI, Foo KL, Hashim U, Tan SJ, Liu WW, Voon CH. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedia Engineering*. 1 janv 2017;184:469-77.
57. Moon IK, Lee J, Ruoff RS, Lee H. Reduced graphene oxide by chemical graphitization. *Nat Commun*. 21 sept 2010;1(1):73.
58. Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*. juin 2007;45(7):1558-65.
59. Schwamb T, Burg BR, Schirmer NC, Poulidakos D. An electrical method for the measurement of the thermal and electrical conductivity of reduced graphene oxide nanostructures. *Nanotechnology*. sept 2009;20(40):405704.
60. Bai RG, Muthoosamy K, Manickam S, Hilal-Alnaqbi A. <p>Graphene-based 3D scaffolds in tissue engineering: fabrication, applications, and future scope in liver tissue engineering</p>. *IJN*. 24 juill 2019;14:5753-83.
61. Han Y, Luo Z, Yuwen L, Tian J, Zhu X, Wang L. Synthesis of silver nanoparticles on reduced graphene oxide under microwave irradiation with starch as an ideal reductant and stabilizer. *Applied Surface Science*. 1 févr 2013;266:188-93.
62. Dan Y, Lu Y, Kybert NJ, Luo Z, Johnson ATC. Intrinsic response of graphene vapor sensors. *Nano Lett*. 1 avr 2009;9(4):1472-5.
63. Mehmood A, Mubarak NM, Khalid M, Walvekar R, Abdullah EC, Siddiqui MTH, et al. Graphene based nanomaterials for strain sensor application—a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 1 juin 2020;8(3):103743.
64. Saravanan N, Rajasekar R, Mahalakshmi S, Sathishkumar T, Sasikumar K, Sahoo S. Graphene and modified graphene-based polymer nanocomposites – A review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 1 juin 2014;33(12):1158-70.
65. Dreyer et al. - 2010 - The chemistry of graphene oxide.pdf.
66. Bolotin KI, Sikes KJ, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*. 1 juin 2008;146(9):351-5.
67. Lee et al. - 2008 - Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic.pdf.
68. Sang M, Shin J, Kim K, Yu KJ. Electronic and Thermal Properties of Graphene and Recent Advances in Graphene Based Electronics Applications. *Nanomaterials*. mars 2019;9(3):374.
69. Wang X, Dai H. Etching and narrowing of graphene from the edges. *Nat Chem*. août 2010;2(8):661-5.
70. Heersche et al. - 2007 - Bipolar supercurrent in graphene.pdf.
71. Dürkop T, Getty SA, Cobas E, Fuhrer MS. Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes. *Nano Lett*. 1 janv 2004;4(1):35-9.
72. Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Katsnelson MI, Grigorieva IV, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*. 10 nov 2005;438(7065):197-200.
73. Zhang Y, Tan YW, Stormer HL, Kim P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*. nov 2005;438(7065):201-4.
74. Graphene Field Effect Transistors for Biological and Chemical Sensors | Sigma-Aldrich [Internet]. [cité 10 févr 2021]. Disponible à: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/graphene-field-effect-transistors.html>

75. Zhang Z, Fraser A, Ye S, Merle G, Barralet J. Top-down bottom-up graphene synthesis. *NANO FUTURES*. oct 2019;3(4).
76. Poniatowska A, Trzaskowski M, Ciach T. Production and properties of top-down and bottom-up graphene oxide. *COLLOIDS AND SURFACES A-PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS*. 20 janv 2019;561:315-24.
77. Li X, Cai W, Colombo L, Ruoff RS. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling. *Nano Lett*. déc 2009;9(12):4268-72.
78. Anders A. A. Anders, *Cathodic Arcs: From Fractal Spots to Energetic Condensation*. New York: Springer Inc., 2008. 2008.
79. Peng Z, Yan Z, Sun Z, Tour JM. Direct growth of bilayer graphene on SiO<sub>2</sub> substrates by carbon diffusion through nickel. *ACS Nano*. 25 oct 2011;5(10):8241-7.
80. Sutter PW, Flege JI, Sutter EA. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nature Mater*. mai 2008;7(5):406-11.
81. Moosa AA, Abed MS. Graphene preparation and graphite exfoliation. *Turk J Chem*. 2021;45(3):493-519.
82. Iqbal AA, Sakib N, Iqbal AKMP, Nuruzzaman DM. Graphene-based nanocomposites and their fabrication, mechanical properties and applications. *Materialia*. 1 août 2020;12:100815.
83. Lesiak B, Trykowski G, Tóth J, Biniak S, Kövér L, Rangam N, et al. Chemical and structural properties of reduced graphene oxide—dependence on the reducing agent. *J Mater Sci*. 1 févr 2021;56(5):3738-54.
84. Xu Y, Cao H, Xue Y, Li B, Cai W. Liquid-Phase Exfoliation of Graphene: An Overview on Exfoliation Media, Techniques, and Challenges. *Nanomaterials*. nov 2018;8(11):942.
85. Sukumaran SS, Jinesh KB, Gopchandran KG. Liquid phase exfoliated graphene for electronic applications. *Mater Res Express*. sept 2017;4(9):095017.
86. Ciesielski A, Samorì P. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chem Soc Rev*. 7 janv 2014;43(1):381-98.
87. Kairi MI, Dayou S, Kairi NI, Bakar SA, Vigolo B, Mohamed AR. Toward high production of graphene flakes – a review on recent developments in their synthesis methods and scalability. *J Mater Chem A*. 7 août 2018;6(31):15010-26.
88. Lee CS, Shim SJ, Kim TH. Scalable Preparation of Low-Defect Graphene by Urea-Assisted Liquid-Phase Shear Exfoliation of Graphite and Its Application in Doxorubicin Analysis. *Nanomaterials*. févr 2020;10(2):267.
89. Bahri M, Gebre SH, Elaguech MA, Dajan FT, Sendeku MG, Tlili C, et al. Recent advances in chemical vapour deposition techniques for graphene-based nanoarchitectures: From synthesis to contemporary applications. *Coordination Chemistry Reviews*. 15 janv 2023;475:214910.
90. Singh R, Kumar D, Tripathi CC. Graphene: Potential material for nanoelectronics applications. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*. 1 sept 2015;53:501-13.
91. Hsieh YP, Wang YW, Ting CC, Wang HC, Chen KY, Yang CC. Effect of catalyst morphology on the quality of CVD grown graphene. *Journal of Nanomaterials*. 2013;2013.
92. Mehedi HA, Baudrillart B, Alloyeau D, Mouhoub O, Ricolleau C, Pham VD, et al. Synthesis of graphene by cobalt-catalyzed decomposition of methane in plasma-enhanced CVD: Optimization of experimental parameters with Taguchi method. *Journal of Applied Physics*. 11 août 2016;120(6):065304.
93. Materials | Free Full-Text | Direct Wafer-Scale CVD Graphene Growth under Platinum Thin-Films [Internet]. [cité 3 juill 2023]. Disponible à: <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/10/3723>

94. An H, Lee WJ, Jung J. Graphene synthesis on Fe foil using thermal CVD. *Current Applied Physics*. 1 juill 2011;11(4, Supplement):S81-5.
95. Cheng L, Yun K, Lucero A, Huang J, Meng X, Lian G, et al. Low temperature synthesis of graphite on Ni films using inductively coupled plasma enhanced CVD. *J Mater Chem C*. 14 mai 2015;3(20):5192-8.
96. Ullah S, Yang X, Ta HQ, Hasan M, Bachmatiuk A, Tokarska K, et al. Graphene transfer methods: A review. *Nano Res*. 1 nov 2021;14(11):3756-72.
97. Hiroki H, Hiroyuki K, Masao N. Graphene Growth on Silicon Carbide. *NTT Technical Review (Web) [Internet]*. 2010 [cité 3 juill 2023];8(8). Disponible à: [https://jglobal.jst.go.jp/en/detail?JGLOBAL\\_ID=201002288178101974](https://jglobal.jst.go.jp/en/detail?JGLOBAL_ID=201002288178101974)
98. Niyogi S, Bekyarova E, Itkis ME, McWilliams JL, Hamon MA, Haddon RC. Solution Properties of Graphite and Graphene. *J Am Chem Soc*. juin 2006;128(24):7720-1.
99. Liu Z, Robinson JT, Sun X, Dai H. PEGylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancer Drugs. *J Am Chem Soc*. août 2008;130(33):10876-7.
100. Hsiao MC, Liao SH, Yen MY, Liu PI, Pu NW, Wang CA, et al. Preparation of Covalently Functionalized Graphene Using Residual Oxygen-Containing Functional Groups. *ACS Appl Mater Interfaces*. 24 nov 2010;2(11):3092-9.
101. Strom TA, Dillon EP, Hamilton CE, Barron AR. Nitrene addition to exfoliated graphene: a one-step route to highly functionalized graphene. *Chem Commun*. 2 juin 2010;46(23):4097-9.
102. Georgakilas V, Bourlinos AB, Zboril R, Steriotis TA, Dallas P, Stubos AK, et al. Organic functionalisation of graphenes. *Chem Commun*. 2010;46(10):1766.
103. Quintana M, Spyrou K, Grzelczak M, Browne WR, Rudolf P, Prato M. Functionalization of Graphene *via* 1,3-Dipolar Cycloaddition. *ACS Nano*. 22 juin 2010;4(6):3527-33.
104. Liu LH, Lerner MM, Yan M. Derivatization of Pristine Graphene with Well-Defined Chemical Functionalities. *Nano Lett*. 8 sept 2010;10(9):3754-6.
105. Alzate-Carvajal N, Luican-Mayer A. Functionalized Graphene Surfaces for Selective Gas Sensing. *ACS Omega*. 1 sept 2020;5(34):21320-9.
106. Zhang X, Feng Y, Tang S, Feng W. Preparation of a graphene oxide-phthalocyanine hybrid through strong  $\pi$ - $\pi$  interactions. *Carbon*. 1 janv 2010;48(1):211-6.
107. Sawada K, Tanaka T, Yokoyama T, Yamachi R, Oka Y, Chiba Y, et al. Co-porphyrin functionalized CVD graphene ammonia sensor with high selectivity to disturbing gases: hydrogen and humidity. *JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*. 1 avr 2020;59(SG).
108. Ogawa Y, Niu T, Wong SL, Tsuji M, Wee ATS, Chen W, et al. Self-Assembly of Polar Phthalocyanine Molecules on Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition. *J Phys Chem C*. 24 oct 2013;117(42):21849-55.
109. Zhang Y, Li H, Wu QY, Gu L. Non-covalent functionalization of graphene sheets by pyrene-endcapped tetraphenylethene: Enhanced aggregation-induced emission effect and application in explosive detection. *Frontiers in Chemistry [Internet]*. 2022 [cité 5 juill 2023];10. Disponible à: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2022.970033>
110. Maity N, Mandal A, Nandi AK. Synergistic interfacial effect of polymer stabilized graphene via non-covalent functionalization in poly(vinylidene fluoride) matrix yielding superior mechanical and electronic properties. *POLYMER*. 6 avr 2016;88:79-93.

111. Zou R, Shan S, Huang L, Chen Z, Lawson T, Lin M, et al. High-Performance Intraocular Biosensors from Chitosan-Functionalized Nitrogen-Containing Graphene for the Detection of Glucose. *ACS BIOMATERIALS SCIENCE & ENGINEERING*. janv 2020;6(1):673-9.
112. Ben Aziza Z, Zhang K, Baillargeat D, Zhang Q. Enhancement of humidity sensitivity of graphene through functionalization with polyethylenimine. *Appl Phys Lett*. 28 sept 2015;107(13):134102.
113. Xiang C, Jiang D, Zou Y, Chu H, Qiu S, Zhang H, et al. Ammonia sensor based on polypyrrole-graphene nanocomposite decorated with titania nanoparticles. *Ceramics International*. juin 2015;41(5):6432-8.
114. Tang X, Raskin JP, Kryvutsa N, Hermans S, Slobodian O, Nazarov AN, et al. An ammonia sensor composed of polypyrrole synthesized on reduced graphene oxide by electropolymerization. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 15 févr 2020;305:127423.
115. Lin WD, Chang HM, Wu RJ. Applied novel sensing material graphene/polypyrrole for humidity sensor. *SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL*. mai 2013;181:326-31.
116. Farea MA, Mohammed HY, Sayyad PW, Ingle NN, Al-Gahouari T, Mahadik MM, et al. Carbon monoxide sensor based on polypyrrole-graphene oxide composite: a cost-effective approach. *APPLIED PHYSICS A-MATERIALS SCIENCE & PROCESSING*. sept 2021;127(9).
117. Guettiche D, Mekki A, Lilia B, Fatma-Zohra T, Boudjellal A. Flexible chemiresistive nitrogen oxide sensors based on a nanocomposite of polypyrrole-reduced graphene oxide-functionalized carboxybenzene diazonium salts. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE-MATERIALS IN ELECTRONICS*. avr 2021;32(8):10662-77.
118. Wei H, Li A, Kong D, Li Z, Cui D, Li T, et al. Polypyrrole/reduced graphene aerogel film for wearable piezoresistive sensors with high sensing performances. *ADVANCED COMPOSITES AND HYBRID MATERIALS*. mars 2021;4(1):86-95.
119. Wei J, Liang B, Cao Q, Mo C, Zheng Y, Ye X. Vertically aligned PANI nanorod arrays grown on graphene oxide nanosheets for a high-performance NH<sub>3</sub> gas sensor. *RSC ADVANCES*. 2017;7(53):33510-20.
120. Jain R, Tiwari DC, Karolia P. Electrocatalytic Detection and Quantification of Nitazoxanide Based on Graphene-Polyaniline (Grp-Pani) Nanocomposite Sensor. *JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY*. 2014;161(12):H839-44.
121. Cho S, Lee JS, Jun J, Kim SG, Jang J. Fabrication of water-dispersible and highly conductive PSS-doped PANI/graphene nanocomposites using a high-molecular weight PSS dopant and their application in H<sub>2</sub>S detection. *Nanoscale*. 20 nov 2014;6(24):15181-95.
122. Wang B, Zheng L, Zhou L. Surface acoustic wave sensors with Graphene/PANI nanocomposites for nitric oxide detection. Dans: *1ST INTERNATIONAL GLOBAL ON RENEWABLE ENERGY AND DEVELOPMENT (IGRED 2017)*. 2017. (IOP Conference Series-Earth and Environmental Science; vol. 100).
123. Oh WC, Fatema KN, Liu Y, Cho KY, Ameta KL, Chanthai S, et al. Chemo-Electrical Gas Sensors Based on LaNiMoSe<sub>2</sub> in Graphene and Conducting Polymer PANI Composite Semiconductor Nanocomposite. *JOURNAL OF ELECTRONIC MATERIALS*. oct 2021;50(10):5754-64.
124. Hong J, Lee S, Seo J, Pyo S, Kim J, Lee T. A Highly Sensitive Hydrogen Sensor with Gas Selectivity Using a PMMA Membrane-Coated Pd Nanoparticle/Single-Layer Graphene Hybrid. *ACS Appl Mater Interfaces*. 18 févr 2015;7(6):3554-61.
125. Pawar D, Kanawade R, Kumar A, Rao CN, Cao P, Gaware S, et al. High-performance dual cavity-interferometric volatile gas sensor utilizing Graphene/PMMA nanocomposite. *SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL*. 1 juin 2020;312.

126. Gong C, Floresca HC, Hinojos D, McDonnell S, Qin X, Hao Y, et al. Rapid Selective Etching of PMMA Residues from Transferred Graphene by Carbon Dioxide. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*. 7 nov 2013;117(44):23000-8.
127. Mishra SK, Tripathi SN, Choudhary V, Gupta BD. SPR based fibre optic ammonia gas sensor utilizing nanocomposite film of PMMA/reduced graphene oxide prepared by in situ polymerization. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1 août 2014;199:190-200.
128. Ghanem AF, Yassin MA, Rabie AM, Gouanve F, Espuche E, Abdel Rehim MH. Investigation of water sorption, gas barrier and antimicrobial properties of polycaprolactone films contain modified graphene. *J Mater Sci*. janv 2021;56(1):497-512.
129. Wiederoder MS, Weiss M, Yoon B, Paffenroth RC, McGraw SK, Uzarski JR. Impact of graphene nanoplatelet concentration and film thickness on vapor detection for polymer based chemiresistive sensors. *CURRENT APPLIED PHYSICS*. sept 2019;19(9):978-83.
130. Jia Y, Yu H, Zhang Y, Dong F, Li Z. Cellulose acetate nanofibers coated layer-by-layer with polyethylenimine and graphene oxide on a quartz crystal microbalance for use as a highly sensitive ammonia sensor. *COLLOIDS AND SURFACES B-BIOINTERFACES*. 1 déc 2016;148:263-9.
131. Prud'homme A, Nabki F. Comparison between Linear and Branched Polyethylenimine and Reduced Graphene Oxide Coatings as a Capture Layer for Micro Resonant CO<sub>2</sub> Gas Concentration Sensors. *SENSORS*. avr 2020;20(7).
132. Song M, Xu J. Preparation of Polyethylenimine-Functionalized Graphene Oxide Composite and Its Application in Electrochemical Ammonia Sensors. *ELECTROANALYSIS*. févr 2013;25(2):523-30.
133. Sui ZY, Cui Y, Zhu JH, Han BH. Preparation of Three-Dimensional Graphene Oxide–Polyethylenimine Porous Materials as Dye and Gas Adsorbents. *ACS Appl Mater Interfaces*. 25 sept 2013;5(18):9172-9.
134. Zhang K, Hu R, Fan G, Li G. Graphene oxide/chitosan nanocomposite coated quartz crystal microbalance sensor for detection of amine vapors. *SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL*. mai 2017;243:721-30.
135. Moura NMM, Faustino MAF, Neves MGPM. Tetrapyrrolic Macrocycles: Synthesis, Functionalization and Applications 2018. *Molecules*. janv 2020;25(3):433.
136. Arramel &nbsp;, Castellanos-Gomez A, Wees BJ van. Band Gap Opening of Graphene by Noncovalent  $\pi$ - $\pi$  Interaction with Porphyrins. *Graphene*. 17 juill 2013;2(3):102-8.
137. Ding Y, Zhu WH, Xie Y. Development of Ion Chemosensors Based on Porphyrin Analogues. *Chem Rev*. 22 févr 2017;117(4):2203-56.
138. Whitesides GM, Grzybowski BA. Self-Assembly at all Scales. *Science*. 2002;295:2418-21.
139. Iezhokin I, Boer D den, Offermans P, Ridene M, Elemans JAAW, Adriaans GP, et al. Porphyrin molecules boost the sensitivity of epitaxial graphene for NH<sub>3</sub> detection. *J Phys: Condens Matter*. déc 2016;29(6):065001.
140. Auwärter W, Écija D, Klappenberger F, Barth JV. Porphyrins at interfaces. *Nature Chem*. févr 2015;7(2):105-20.
141. Chaudhary A, Patra R, Rath SP. Binding of Catechols to Iron(III)–Octaethylporphyrin: An Experimental and DFT Investigation. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2010;2010(33):5211-21.
142. Mackin C, Schroeder V, Zurutuza A, Su C, Kong J, Swager TM, et al. Chemiresistive Graphene Sensors for Ammonia Detection. *ACS Appl Mater Interfaces*. 9 mai 2018;10(18):16169-76.
143. Priyadarsini S, Mohanty S, Mukherjee S, Basu S, Mishra M. Graphene and graphene oxide as nanomaterials for medicine and biology application. *J Nanostruct Chem*. 1 juin 2018;8(2):123-37.

144. Chung C, Kim YK, Shin D, Ryoo SR, Hong BH, Min DH. Biomedical Applications of Graphene and Graphene Oxide. *Acc Chem Res.* 15 oct 2013;46(10):2211-24.
145. Avouris P, Dimitrakopoulos C. Graphene: synthesis and applications. *Materials Today.* 1 mars 2012;15(3):86-97.
146. Yang Z, Gao R, Hu N, Chai J, Cheng Y, Zhang L, et al. The Prospective Two-Dimensional Graphene Nanosheets: Preparation, Functionalization and Applications. *Nano-Micro Lett.* 1 mars 2012;4(1):1-9.
147. Robinson JT, Perkins FK, Snow ES, Wei Z, Sheehan PE. Reduced graphene oxide molecular sensors. *Nano Lett.* oct 2008;8(10):3137-40.
148. Eisele I, Doll T, Burgmair M. Low power gas detection with FET sensors. 2001;
149. Okamura K, Ishiji T, Iwaki M, Suzuki Y, Takahashi K. Electrochemical gas sensor using a novel gas permeable electrode modified by ion implantation. *Surface and Coatings Technology.* 5 août 2007;201(19):8116-9.
150. Tierney M, Kim H. Electrochemical gas sensor with extremely fast response times. 1993;
151. Zhao Y, Zhang SY, Wen GF, Han ZX. Graphene-based optical fiber ammonia gas sensor. *INSTRUMENTATION SCIENCE & TECHNOLOGY.* 2018;46(1):12-27.
152. Lee J, Kim J, Im JP, Lim SY, Kwon JY, Lee SM, et al. MEMS-based NO<sub>2</sub> gas sensor using ZnO nano-rods for low-power IoT application. *Journal of the Korean Physical Society.* 1 mai 2017;70(10):924-8.
153. Arsat R, Breedon M, Shafiei M, Spizziri PG, Gilje S, Kaner RB, et al. Graphene-like nano-sheets for surface acoustic wave gas sensor applications. *Chemical Physics Letters.* janv 2009;467(4-6):344-7.
154. Janata J, Josowicz M. Conducting polymers in electronic chemical sensors. *Nat Mater.* janv 2003;2(1):19-24.
155. Hosseingholipourasl A, Hafizah Syed Ariffin S, Al-Otaibi YD, Akbari E, Hamid FK, Koloor SSR, et al. Analytical Approach to Study Sensing Properties of Graphene Based Gas Sensor. *Sensors.* janv 2020;20(5):1506.
156. Zhang Q, Xu Y, Zhang J, Lu Y, Tian J. Graphene Functionalized by Doping and Defects for Gas Sensor Application. *Sensors and Materials.* 20 avr 2021;33(4):1411.
157. Yunqiu Z, Yongming L, Jianxin Z. Recent Progress of Graphene Doping. *Acta Chimica Sinica.* 14 mars 2014;72(3):367.
158. OpenAIRE - Explore [Internet]. [cité 13 juin 2023]. Stable hole doping of graphene for low electrical resistance and high optical transparency. Disponible à: <https://explore.openaire.eu/search/publication?pid=10.1088%2F0957-4484%2F22%2F42%2F425701>
159. Kwon B, Bae H, Lee H, Kim S, Hwang J, Lim H, et al. Ultrasensitive N-Channel Graphene Gas Sensors by Nondestructive Molecular Doping. *ACS Nano.* 22 févr 2022;16(2):2176-87.
160. Tsymbalenko O, Lee S, Lee YM, Nam YS, Kim BC, Kim JY, et al. High-sensitivity NH<sub>3</sub> gas sensor using pristine graphene doped with CuO nanoparticles. *Microchim Acta.* 15 mars 2023;190(4):134.
161. Hong S, Wu M, Hong Y, Jeong Y, Jung G, Shin W, et al. FET-type gas sensors: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 1 mars 2021;330:129240.
162. What Is a Graphene Field Effect Transistor (GFET)? Construction, Benefits, and Challenges - Technical Articles [Internet]. [cité 7 mai 2023]. Disponible à: <https://www.allaboutcircuits.com/technical-articles/graphene-field-effect-transistor-gfet-construction-benefits-challenges/>

163. Jang AR, Jeon EK, Kang D, Kim G, Kim BS, Kang DJ, et al. Reversibly light-modulated dirac point of graphene functionalized with spiropyran. *ACS Nano*. 23 oct 2012;6(10):9207-13.
164. Zubiarrain-Laserna A, Kruse P. Review—Graphene-Based Water Quality Sensors. *Journal of The Electrochemical Society*. 15 janv 2020;167:037539.
165. Liu H, Liu Y, Zhu D. Chemical doping of graphene. *J Mater Chem*. 22 févr 2011;21(10):3335-45.
166. Zhang YH, Chen YB, Zhou KG, Liu CH, Zeng J, Zhang HL, et al. Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a first-principles study. *Nanotechnology*. avr 2009;20(18):185504.
167. Leenaerts O, Partoens B, Peeters FM. Adsorption of H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, NO<sub>2</sub>, and NO on graphene: A first-principles study. *Phys Rev B*. 17 mars 2008;77(12):125416.
168. Song H, Li X, Cui P, Guo S, Liu W, Wang X. Sensitivity investigation for the dependence of monolayer and stacking graphene NH<sub>3</sub> gas sensor. *Diamond and Related Materials*. 1 mars 2017;73:56-61.
169. Seekaew Y, Phokharatkul D, Wisitsoraat A, Wongchoosuk C. Highly sensitive and selective room-temperature NO<sub>2</sub> gas sensor based on bilayer transferred chemical vapor deposited graphene. *Applied Surface Science*. 15 mai 2017;404:357-63.
170. Yoon HJ, Jun DH, Yang JH, Zhou Z, Yang SS, Cheng MMC. Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 20 sept 2011;157(1):310-3.
171. Pandey PA, Wilson NR, Covington JA. Pd-doped reduced graphene oxide sensing films for H<sub>2</sub> detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 5 juill 2013;183:478-87.
172. Chen CW, Hung SC, Yang MD, Yeh CW, Wu CH, Chi GC, et al. Oxygen sensors made by monolayer graphene under room temperature. *Appl Phys Lett*. 12 déc 2011;99(24):243502.
173. Huang L, Zhang Z, Li Z, Chen B, Ma X, Dong L, et al. Multifunctional Graphene Sensors for Magnetic and Hydrogen Detection. *ACS Appl Mater Interfaces*. 13 mai 2015;7(18):9581-8.
174. Arsat R, Breedon M, Shafiei M, Spizziri PG, Gilje S, Kaner RB, et al. Graphene-like nano-sheets for surface acoustic wave gas sensor applications. *Chemical Physics Letters*. 5 janv 2009;467(4):344-7.
175. Jeong, Hu Young, Lee, Dae-Sik, Choe, Seong-Yul. Flexible NO<sub>2</sub> gas sensor using multilayer graphene films by chemical vapor deposition. *Carbon letters*. 31 juill 2013;14(3):186-9.
176. Ko G, Kim HY, Ahn J, Park YM, Lee KY, Kim J. Graphene-based nitrogen dioxide gas sensors. *CURRENT APPLIED PHYSICS*. juill 2010;10(4):1002-4.
177. Yavari F, Castillo E, Gullapalli H, Ajayan PM, Koratkar N. High sensitivity detection of NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> in air using chemical vapor deposition grown graphene. *Appl Phys Lett*. 14 mai 2012;100(20):203120.
178. Inaba A, Yoo K, Takei Y, Matsumoto K, Shimoyama I. Ammonia gas sensing using a graphene field-effect transistor gated by ionic liquid. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1 mai 2014;195:15-21.
179. Fowler JD, Allen MJ, Tung VC, Yang Y, Kaner RB, Weiller BH. Practical Chemical Sensors from Chemically Derived Graphene. *ACS Nano*. 24 févr 2009;3(2):301-6.
180. Ricciardella F, Vollebregt S, Polichetti T, Alfano B, Massera E, Sarro PM. High sensitive gas sensors realized by a transfer-free process of CVD graphene. Dans: 2016 IEEE SENSORS. IEEE; IEEE Sensors Council; 2016. (IEEE Sensors).
181. Ghosh R, Midya A, Santra S, Ray SK, Guha PK. Chemically Reduced Graphene Oxide for Ammonia Detection at Room Temperature. *ACS Appl Mater Interfaces*. 14 août 2013;5(15):7599-603.

182. Lee HK, Lee J, Choi NJ, Moon SE, Lee H, Yang WS. Efficient reducing method of graphene oxide for gas sensor applications. Dans: Kaltsas, G and Tsamis, C, éditeur. EUROSENSORS XXV. 2011. (Procedia Engineering; vol. 25).
183. Kumar R, Avasthi DK, Kaur A. Fabrication of chemiresistive gas sensors based on multistep reduced graphene oxide for low parts per million monitoring of sulfur dioxide at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1 avr 2017;242:461-8.
184. Chung MG, Kim DH, Lee HM, Kim T, Choi JH, Seo D kyun, et al. Highly sensitive NO<sub>2</sub> gas sensor based on ozone treated graphene. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 20 mai 2012;166-167:172-6.
185. Prezioso S, Perrozzi F, Giancaterini L, Cantalini C, Treossi E, Palermo V, et al. Graphene Oxide as a Practical Solution to High Sensitivity Gas Sensing. *J Phys Chem C*. 23 mai 2013;117(20):10683-90.
186. Taylor AP, Velasquez-Garcia LF. Electro spray-printed nanostructured graphene oxide gas sensors. *NANOTECHNOLOGY*. 18 déc 2015;26(50).
187. Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*. 18 juill 2008;321(5887):385-8.
188. Hao M, Zeng W, Li YQ, Wang ZC. Three-dimensional graphene and its composite for gas sensors. *RARE METALS*. juin 2021;40(6, SI):1494-514.
189. Srivastava S, Kashyap PK, Singh V, Senguttuvan TD, Gupta BK. Nitrogen doped high quality CVD grown graphene as a fast responding NO<sub>2</sub> gas sensor. *NEW JOURNAL OF CHEMISTRY*. 21 juin 2018;42(12):9550-6.
190. Hang NT, Zhang S, Yang W. Efficient exfoliation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and NO<sub>2</sub> sensing behavior of graphene/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite. *SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL*. sept 2017;248:940-8.
191. Al-Mashat L, Shin K, Kalantar-zadeh K, Plessis JD, Han SH, Kojima RW, et al. Graphene/Polyaniline Nanocomposite for Hydrogen Sensing. *J Phys Chem C*. 7 oct 2010;114(39):16168-73.
192. Xie T, Xie G, Zhou Y, Huang J, Wu M, Jiang Y, et al. Thin film transistors gas sensors based on reduced graphene oxide poly(3-hexylthiophene) bilayer film for nitrogen dioxide detection. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*. 20 oct 2014;614:275-81.
193. Yi J, Lee JM, Park WI. Vertically aligned ZnO nanorods and graphene hybrid architectures for high-sensitive flexible gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 5 juill 2011;155(1):264-9.
194. Singh G, Choudhary A, Haranath D, Joshi AG, Singh N, Singh S, et al. ZnO decorated luminescent graphene as a potential gas sensor at room temperature. *Carbon*. 1 févr 2012;50(2):385-94.
195. Johnson JL, Behnam A, Pearton SJ, Ural A. Hydrogen Sensing Using Pd-Functionalized Multi-Layer Graphene Nanoribbon Networks. *Advanced Materials*. 2010;22(43):4877-80.
196. Xu Y, Zhao L, Bai H, Hong W, Li C, Shi G. Chemically Converted Graphene Induced Molecular Flattening of 5,10,15,20-Tetrakis(1-methyl-4-pyridinio)porphyrin and Its Application for Optical Detection of Cadmium(II) Ions. *J Am Chem Soc*. 23 sept 2009;131(37):13490-7.
197. Pyo S, Choi U, Kim O. Improved photo- and chemical-responses of graphene via porphyrin-functionalization for flexible, transparent, and sensitive sensors. *NANOTECHNOLOGY*. 24 mai 2019;30(21).
198. Guo CX, Lei Y, Li CM. Porphyrin Functionalized Graphene for Sensitive Electrochemical Detection of Ultratrace Explosives. *Electroanalysis*. 2011;23(4):885-93.
199. Ikuta T, Tamaki T, Masai H, Nakanishi R, Endo K, Terao J, et al. Electrical detection of ppb region NO<sub>2</sub> using Mg-porphyrin-modified graphene field-effect transistors. *NANOSCALE ADVANCES*. 12 oct 2021;3(20):5793-800.

200. Guo Z, Wang B, Wang X, Li Y, Gai S, Wu Y, et al. A high-sensitive room temperature gas sensor based on cobalt phthalocyanines and reduced graphene oxide nanohybrids for the ppb-levels of ammonia detection. *RSC Adv.* 13 nov 2019;9(64):37518-25.
201. Dehsari HS, Gavvani JN, Hasani A, Mahyari M, Shalamzari EK, Salehi A, et al. Copper(II) phthalocyanine supported on a three-dimensional nitrogen-doped graphene/PEDOT-PSS nanocomposite as a highly selective and sensitive sensor for ammonia detection at room temperature. *RSC Adv.* 18 sept 2015;5(97):79729-37.
202. Kubendhiran S, Sakthinathan S, Chen SM, Tamizhdurai P, Shanthi K, Karuppiyah C. Green reduction of reduced graphene oxide with nickel tetraphenyl porphyrin nanocomposite modified electrode for enhanced, electrochemical determination of environmentally pollutant nitrobenzene. *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE.* 1 juill 2017;497:207-16.
203. Yu Z, Wang B, Li Y, Kang D, Chen Z, Wu Y. The effect of rigid phenoxy substituent on the NH<sub>3</sub>-sensing properties of tetra- $\alpha$ -(4-tert-butylphenoxy)-metallophthalocyanine/reduced graphene oxide hybrids. *RSC Adv.* 19 avr 2017;7(36):22599-609.
204. Kumar S, Kaur N, Sharma AK, Mahajan A, Bedi RK. Improved Cl<sub>2</sub> sensing characteristics of reduced graphene oxide when decorated with copper phthalocyanine nanoflowers. *RSC Adv.* 10 mai 2017;7(41):25229-36.
205. Li X, Wang B, Wang X, Zhou X, Chen Z, He C, et al. Enhanced NH<sub>3</sub>-Sensitivity of Reduced Graphene Oxide Modified by Tetra- $\alpha$ -Iso-Pentyloxymetallophthalocyanine Derivatives. *Nanoscale Res Lett.* déc 2015;10(1):373.
206. Zhu P, Li S, Zhao C, Zhang Y, Yu J. 3D synergistical rGO/Eu(TPyP)(Pc) hybrid aerogel for high-performance NO<sub>2</sub> gas sensor with enhanced immunity to humidity. *Journal of Hazardous Materials.* févr 2020;384:121426.
207. Ma Q, Kari N, Simayi R, Zhang Y, Abliz S, Yimit A. Photoelectric conversion and protonation in sensor detection of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S using graphene oxide-tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrin. *JOURNAL OF APPLIED REMOTE SENSING.* 31 mars 2020;14(1).
208. Sapi A, Rajkumar T, Kiss J, Kukovecz , Konya Z, Somorjai GA. Metallic Nanoparticles in Heterogeneous Catalysis. *Catal Lett.* 1 août 2021;151(8):2153-75.
209. Linic S, Christopher P, Xin H, Marimuthu A. Catalytic and Photocatalytic Transformations on Metal Nanoparticles with Targeted Geometric and Plasmonic Properties. *Acc Chem Res.* 20 août 2013;46(8):1890-9.
210. Heeres H, Handana R, Chunai D, Rasrendra CB, Girisuta B, Heeres HJ. Combined dehydration/(transfer)-hydrogenation of C6-sugars (D-glucose and D-fructose) to  $\gamma$ -valerolactone using ruthenium catalysts. *Green Chem.* 3 août 2009;11(8):1247-55.
211. Enache DI, Edwards JK, Landon P, Solsona-Espriu B, Carley AF, Herzing AA, et al. Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/TiO<sub>2</sub> Catalysts. *Science.* 20 janv 2006;311(5759):362-5.
212. Lee J, Farha OK, Roberts J, Scheidt KA, Nguyen ST, Hupp JT. Metal-organic framework materials as catalysts. *Chem Soc Rev.* 21 avr 2009;38(5):1450-9.
213. Witham CA, Huang W, Tsung CK, Kuhn JN, Somorjai GA, Toste FD. Converting homogeneous to heterogeneous in electrophilic catalysis using monodisperse metal nanoparticles. *Nature Chem.* janv 2010;2(1):36-41.
214. Valkenberg MH, deCastro C, Holderich WF. Immobilisation of ionic liquids on solid supports. *Green Chem.* 2 mai 2002;4(2):88-93.
215. Lee I, Albitzer MA, Zhang Q, Ge J, Yin Y, Zaera F. New nanostructured heterogeneous catalysts with increased selectivity and stability. *Phys Chem Chem Phys.* 1 févr 2011;13(7):2449-56.

216. Nasrollahzadeh M, Atarod M, Sajadi SM. Green synthesis of the Cu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles using *Morinda morindoides* leaf aqueous extract: A highly efficient magnetically separable catalyst for the reduction of organic dyes in aqueous medium at room temperature. *Appl Surf Sci.* 28 févr 2016;364:636-44.
217. Verma AD, Pal S, Verma P, Srivastava V, Mandal RK, Sinha I. Ag-Cu bimetallic nanocatalysts for p-nitrophenol reduction using a green hydrogen source. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 1 déc 2017;5(6):6148-55.
218. Alshehri SM, Almuqati T, Almuqati N, Al-Farraj E, Alhokbany N, Ahamad T. Chitosan based polymer matrix with silver nanoparticles decorated multiwalled carbon nanotubes for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Carbohydrate Polymers.* 20 oct 2016;151:135-43.
219. Dhakshinamoorthy A, Garcia H. Catalysis by metal nanoparticles embedded on metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev.* 9 juill 2012;41(15):5262-84.
220. Lee CH, Tian L, Singamaneni S. Paper-Based SERS Swab for Rapid Trace Detection on Real-World Surfaces. *ACS Appl Mater Interfaces.* 22 déc 2010;2(12):3429-35.
221. Development of Silver Nanoparticles Decorated on Functional Glass Slide as Highly Efficient and Recyclable Dip Catalyst - Majhi - 2020 - ChemistrySelect - Wiley Online Library [Internet]. [cité 10 mai 2023]. Disponible à : <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/slct.202002492>
222. Al-Kahtani AA, Almuqati T, Alhokbany N, Ahamad T, Naushad Mu, Alshehri SM. A clean approach for the reduction of hazardous 4-nitrophenol using gold nanoparticles decorated multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Cleaner Production.* 1 août 2018;191:429-35.
223. Fu Y, Huang T, Jia B, Zhu J, Wang X. Reduction of nitrophenols to aminophenols under concerted catalysis by Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> contact system. *Applied Catalysis B: Environmental.* 1 mars 2017;202:430-7.
224. Wang J, Yang X, Li A, Cai X. Preparation and characterization of multifunctional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-coated Ag nanocomposites for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Materials Letters.* 1 juin 2018;220:24-7.
225. Preparation of Hierarchical Porous Silicalite-1 Encapsulated Ag NPs and Its Catalytic Performance for 4-Nitrophenol Reduction | SpringerLink [Internet]. [cité 10 mai 2023]. Disponible à : <https://link.springer.com/article/10.1186/s11671-018-2579-1>
226. Arora N, Mehta A, Mishra A, Basu S. 4-Nitrophenol reduction catalysed by Au-Ag bimetallic nanoparticles supported on LDH: Homogeneous vs. heterogeneous catalysis. *Applied Clay Science.* 1 janv 2018;151:1-9.
227. An X, Long Y, Ni Y. Cellulose nanocrystal/hexadecyltrimethylammonium bromide/silver nanoparticle composite as a catalyst for reduction of 4-nitrophenol. *Carbohydrate Polymers.* 20 janv 2017;156:253-8.
228. Tran XT, Hussain M, Kim HT. Facile and fast synthesis of a reduced graphene oxide/carbon nanotube/iron/silver hybrid and its enhanced performance in catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Solid State Sciences.* 1 févr 2020;100:106107.
229. Sharma K, Ali M, Singh R, Majhi S, Sharma S, Tripathi CSP, et al. Silver nanoparticles decorated on graphene oxide modified polyester fabric: Catalytic reduction of 4-nitrophenol, organic dyes and SERS application. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 1 juin 2022;165:110640.
230. Sahu D, Sarkar N, Sahoo G, Mohapatra P, Swain SK. Nano silver imprinted graphene oxide as catalyst in reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Physical Organic Chemistry.* 2019;32(9):e3971.
231. Jin L, He G, Xue J, Xu T, Chen H. Cu/graphene with high catalytic activity prepared by glucose blowing for reduction of p-nitrophenol. *Journal of Cleaner Production.* 10 sept 2017;161:655-62.
232. Cao M, Feng L, Yang P, Wang H, Liang X, Chen X. Fabrication of reduced graphene oxide decorated with gold and nickel for the catalytic reduction of 4-nitrophenol. *J Mater Sci.* 1 avr 2018;53(7):4874-83.

233. Julkapli NM, Bagheri S. Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*. 12 janv 2015;40(2):948-79.
234. Lepró X, Terrés E, Vega-Cantú Y, Rodríguez-Macías FJ, Muramatsu H, Kim YA, et al. Efficient anchorage of Pt clusters on N-doped carbon nanotubes and their catalytic activity. *Chemical Physics Letters*. 22 sept 2008;463(1):124-9.
235. Sharma K, Majhi S, Ali Mohd, Singh R, Shekhar Pati Tripathi C, Guin D. Fabrication of Reduced Graphene Oxide-Silver/Polyvinyl Alcohol Nanocomposite Film for Reduction of 4-Nitrophenol and Methyl Orange Dye. *ChemistrySelect*. 28 juin 2021;6(24):6071-6.
236. Singh S, Singh M, Kulkarni P, Sonkar V, Grácio J, Dash D. Amine-Modified Graphene: Thrombo-Protective Safer Alternative to Graphene Oxide for Biomedical Applications. *ACS Nano*. 1 mars 2012;6:2731-40.
237. Qu L, Liu Y, Baek JB, Dai L. Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells. *ACS Nano*. 23 mars 2010;4(3):1321-6.
238. Jafri RI, Rajalakshmi N, Ramaprabhu S. Nitrogen doped graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell. *J Mater Chem*. 17 août 2010;20(34):7114-7.
239. Scheuermann GM, Rumi L, Steurer P, Bannwarth W, Mülhaupt R. Palladium Nanoparticles on Graphite Oxide and Its Functionalized Graphene Derivatives as Highly Active Catalysts for the Suzuki–Miyaura Coupling Reaction. *J Am Chem Soc*. 17 juin 2009;131(23):8262-70.
240. Ren Z, Li H, Li J, Cai J, Zhong L, Ma Y, et al. Green synthesis of reduced graphene oxide/chitosan/gold nanoparticles composites and their catalytic activity for reduction of 4-nitrophenol. *International Journal of Biological Macromolecules*. 28 févr 2023;229:732-45.
241. Eris S, Daşdelen Z, Yıldız Y, Sen F. Nanostructured Polyaniline-rGO decorated platinum catalyst with enhanced activity and durability for Methanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 18 janv 2018;43(3):1337-43.
242. Navalon S, Dhakshinamoorthy A, Alvaro M, Garcia H. Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts. *Coordination Chemistry Reviews*. 1 avr 2016;312:99-148.
243. Wong CHA, Sofer Z, Kubešová M, Kučera J, Matějková S, Pumera M. Synthetic routes contaminate graphene materials with a whole spectrum of unanticipated metallic elements. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 23 sept 2014;111(38):13774-9.
244. Chua CK, Ambrosi A, Sofer Z, Macková A, Havránek V, Tomanl I, et al. Chemical Preparation of Graphene Materials Results in Extensive Unintentional Doping with Heteroatoms and Metals. *Chemistry – A European Journal*. 2014;20(48):15760-7.
245. Wang C, Astruc D. Recent developments of metallic nanoparticle-graphene nanocatalysts. *Progress in Materials Science*. 1 mai 2018;94:306-83.
246. Yousaf AB, Imran M, Zeb A, Xie X, Liang K, Zhou X, et al. Synergistic effect of graphene and multi-walled carbon nanotubes composite supported Pd nanocubes on enhancing catalytic activity for electro-oxidation of formic acid. *Catal Sci Technol*. 28 juin 2016;6(13):4794-801.
247. Gao X, Zhao H, Liu Y, Ren Z, Lin C, Tao J, et al. Facile synthesis of PdNiP/Reduced graphene oxide nanocomposites for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Materials Chemistry and Physics*. 15 janv 2019;222:391-7.
248. Shown I, Hsu HC, Chang YC, Lin CH, Roy PK, Ganguly A, et al. Highly Efficient Visible Light Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to Hydrocarbon Fuels by Cu-Nanoparticle Decorated Graphene Oxide. *Nano Lett*. 12 nov 2014;14(11):6097-103.

249. Wang Y, Li H, Zhang J, Yan X, Chen Z. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Au nanoparticles dispersed on the graphene support as a highly active catalyst toward the reduction of 4-nitrophenol. *Phys Chem Chem Phys*. 17 déc 2015;18(1):615-23.
250. Li J, Tang W, Liu G, Li W, Deng Y, Yang J, et al. Reduced graphene oxide modified platinum catalysts for the oxidation of volatile organic compounds. *Catalysis Today*. 1 déc 2016;278:203-8.
251. Zhang Z, Lu ZH, Tan H, Chen X, Yao Q. CeO<sub>x</sub>-modified RhNi nanoparticles grown on rGO as highly efficient catalysts for complete hydrogen generation from hydrazine borane and hydrazine. *J Mater Chem A*. 18 nov 2015;3(46):23520-9.
252. Acar Bozkurt P. Sonochemical green synthesis of Ag/graphene nanocomposite. *Ultrasonics Sonochemistry*. 1 mars 2017;35:397-404.
253. Zhang LY, Zhao ZL, Yuan W, Li CM. Facile one-pot surfactant-free synthesis of uniform Pd<sub>6</sub>Co nanocrystals on 3D graphene as an efficient electrocatalyst toward formic acid oxidation. *Nanoscale*. 21 janv 2016;8(4):1905-9.
254. Niu T, Liu GL, Liu Y. Preparation of Ru/graphene-meso-macroporous SiO<sub>2</sub> composite and their application to the preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich gases. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1 juill 2014;154-155:82-92.
255. Candu N, Dhakshinamoorthy A, Apostol N, Teodorescu C, Corma A, Garcia H, et al. Oriented Au nanoplatelets on graphene promote Suzuki-Miyaura coupling with higher efficiency and different reactivity pattern than supported palladium. *Journal of Catalysis*. 1 août 2017;352:59-66.
256. Jin S, Chen M, Dong H, He B, Lu H, Su L, et al. Stable silver nanoclusters electrochemically deposited on nitrogen-doped graphene as efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*. 15 janv 2015;274:1173-9.
257. Li M, Wei D, Yan L, Yang Q, Liu L, Xu W, et al. Aerobic biodegradation of p-nitrophenol in a nitrifying sludge bioreactor: System performance, sludge property and microbial community shift. *Journal of Environmental Management*. 1 juill 2020;265:110542.
258. Jiang H, Yan Q, Du Y, Chen R. Synthesis of p-aminophenol from p-nitrophenol reduction over Pd@ZIF-8. *Reac Kinet Mech Cat*. 1 févr 2016;117(1):307-17.
259. Kong C, Lei W, Lei B, Pu F, Wang G, Zhang X, et al. CoFe Nanoparticle-Decorated Reduced Graphene Oxide for the Highly Efficient Reduction of 4-Nitrophenol. *Langmuir*. 21 sept 2021;37(37):10987-93.
260. Alesso M, Bondioli G, Talío MC, Luconi MO, Fernández LP. Micelles mediated separation fluorimetric methodology for Rhodamine B determination in condiments, snacks and candies. *Food Chemistry*. 1 sept 2012;134(1):513-7.
261. Sackett DL, Wolff J. Nile red as a polarity-sensitive fluorescent probe of hydrophobic protein surfaces. *Analytical Biochemistry*. 1 déc 1987;167(2):228-34.
262. Umeda: Experimental study of xanthene dyes as carcinogeni... - Google Scholar [Internet]. [cité 5 juill 2023]. Disponible à: [https://scholar.google.com/scholar\\_lookup?hl=en&volume=47&publication\\_year=1956&pages=51-78&journal=J-STAGE&author=M.+Umeda&title=Experimental+study+of+xanthene+dyes+as+carcinogenic+agent&doi=10.20772%2Fancersci1907.47.1\\_51](https://scholar.google.com/scholar_lookup?hl=en&volume=47&publication_year=1956&pages=51-78&journal=J-STAGE&author=M.+Umeda&title=Experimental+study+of+xanthene+dyes+as+carcinogenic+agent&doi=10.20772%2Fancersci1907.47.1_51)
263. Bhat SA, Rashid N, Rather MA, Bhat SA, Ingole PP, Bhat MA. Highly efficient catalytic reductive degradation of Rhodamine-B over Palladium-reduced graphene oxide nanocomposite. *Chemical Physics Letters*. 1 sept 2020;754:137724.

264. Parvathi E, Arjun G, Akshaya CV, Dilraj N, Deepak NK. Novel Mussaenda glabrata leaves extract for facile green synthesis of reduced graphene oxide with enhanced Rhodamine B dye removal efficiency. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 1 déc 2022;30:100868.
265. Kong J, Cassell AM, Dai H. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*. 1998;292(4-6).
266. Zhang M, Huang BC, Wang Y, Woo JCS. Selective LPCVD growth of graphene on patterned copper and its growth mechanism. *Appl Phys Lett*. 19 déc 2016;109(25):253109.
267. Campos R, Borme J, Guerreiro JR, Machado GJr, Cerqueira MF, Petrovykh DY, et al. Attomolar Label-Free Detection of DNA Hybridization with Electrolyte-Gated Graphene Field-Effect Transistors. *ACS Sens*. 22 févr 2019;4(2):286-93.
268. Liao CD, Capasso A, Queirós T, Domingues T, Cerqueira F, Nicoara N, et al. Optimizing PMMA solutions to suppress contamination in the transfer of CVD graphene for batch production. *Beilstein J Nanotechnol*. 18 août 2022;13(1):796-806.
269. Casiraghi C, Hartschuh A, Qian H, Piscanec S, Georgi C, Fasoli A, et al. Raman Spectroscopy of Graphene Edges. *Nano Lett*. 8 avr 2009;9(4):1433-41.
270. De S, King PJ, Lotya M, O'Neill A, Doherty EM, Hernandez Y, et al. Flexible, Transparent, Conducting Films of Randomly Stacked Graphene from Surfactant-Stabilized, Oxide-Free Graphene Dispersions. *Small*. 2010;6(3):458-64.
271. Das A, Pisana S, Chakraborty B, Piscanec S, Saha SK, Waghmare UV, et al. Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nat Nanotechnol*. avr 2008;3(4):210-5.
272. Cançado LG, Jorio A, Ferreira EHM, Stavale F, Achete CA, Capaz RB, et al. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Nano Lett*. 10 août 2011;11(8):3190-6.
273. Faugeras C, Nerrière A, Potemski M, Mahmood A, Dujardin E, Berger C, et al. Few-layer graphene on SiC, pyrolytic graphite, and graphene: A Raman scattering study. *Appl Phys Lett*. 7 janv 2008;92(1):011914.
274. Ferrari AC, Meyer JC, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys Rev Lett*. 30 oct 2006;97(18):187401.
275. Voggu R, Das B, Rout CS, Rao CNR. Effects of charge transfer interaction of graphene with electron donor and acceptor molecules examined using Raman spectroscopy and cognate techniques. *J Phys: Condens Matter*. nov 2008;20(47):472204.
276. Sagara T, Fukuda M, Nakashima N. Electroreflectance Study of Hemin Adsorbed on a HOPG Electrode: Estimation of Molecular Orientation and Analysis of Nonfaradaic Electroreflectance Signal Due to the Stark Effect. *J Phys Chem B*. 1 janv 1998;102(3):521-7.
277. Wu G, Tang X, Meyyappan M, Lai KWC. Doping effects of surface functionalization on graphene with aromatic molecule and organic solvents. *Applied Surface Science*. 15 déc 2017;425:713-21.
278. Dong X, Fu D, Fang W, Shi Y, Chen P, Li LJ. Doping Single-Layer Graphene with Aromatic Molecules. *Small*. 2009;5(12):1422-6.
279. Dong X, Shi Y, Chen P, Ling Q, Huang W. Aromatic Molecules Doping in Single-Layer Graphene Probed by Raman Spectroscopy and Electrostatic Force Microscopy. *Jpn J Appl Phys*. 20 janv 2010;49(1S):01AH04.
280. Xu SC, Man BY, Jiang SZ, Chen CS, Yang C, Liu M, et al. Direct synthesis of graphene on SiO<sub>2</sub> substrates by chemical vapor deposition. *Crystengcomm*. 2013;15(10):1840-4.
281. Haiyan W, Daxiong H, Na L, Ke-an L. Study on the Intercalation and Interlayer State of Porphyrins into  $\alpha$ -Zirconium Phosphate. *J Incl Phenom Macrocycl Chem*. 1 août 2005;52(3):247-52.

282. Tu W, Lei J, Zhang S, Ju H. Characterization, Direct Electrochemistry, and Amperometric Biosensing of Graphene by Noncovalent Functionalization with Picket-Fence Porphyrin. *Chemistry – A European Journal*. 2010;16(35):10771-7.
283. Magerusan L, Socaci C, Pogacean F, Rosu MC, Biris AR, Coros M, et al. Enhancement of peroxidase-like activity of N-doped graphene assembled with iron-tetrapyrrolylporphyrin. *RSC Adv*. 22 août 2016;6(83):79497-506.
284. Cabral PD, Domingues T, Machado G, Chicharo A, Cerqueira F, Fernandes E, et al. Clean-Room Lithographical Processes for the Fabrication of Graphene Biosensors. *Materials*. janv 2020;13(24):5728.
285. Kim SY, Kim YJ, Jung U, Lee BH. Chemically induced Fermi level pinning effects of high-k dielectrics on graphene. *Sci Rep*. 14 févr 2018;8(1):2992.
286. Ho PH, Li SS, Liou YT, Wen CY, Chung YH, Chen CW. Wavelength-Selective Dual p- and n-Type Carrier Transport of an Organic/Graphene/Inorganic Heterostructure. *Advanced Materials*. 2015;27(2):282-7.
287. Dieng M, Bensifia M, Borme J, Florea I, Abreu CM, Jama C, et al. Wet-Chemical Noncovalent Functionalization of CVD Graphene: Molecular Doping and Its Effect on Electrolyte-Gated Graphene Field-Effect Transistor Characteristics. *J Phys Chem C*. 10 mars 2022;126(9):4522-33.
288. Dovesi R, Erba A, Orlando R, Zicovich-Wilson CM, Civalleri B, Maschio L, et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. *WIREs Computational Molecular Science*. 2018;8(4):e1360.
289. Duan Y, Stinespring CD, Chorpene B. Electronic Structures, Bonding Configurations, and Band-Gap-Opening Properties of Graphene Binding with Low-Concentration Fluorine. *ChemistryOpen*. 2015;4(5):642-50.
290. Suggs K, Reuven D, Wang XQ. Electronic Properties of Cycloaddition-Functionalized Graphene. *J Phys Chem C*. 3 mars 2011;115(8):3313-7.
291. Dai J, Yuan J, Giannozzi P. Gas adsorption on graphene doped with B, N, Al, and S: A theoretical study. *Appl Phys Lett*. 7 déc 2009;95(23):232105.
292. Baskin Y, Meyer L. Lattice Constants of Graphite at Low Temperatures. *Phys Rev*. 15 oct 1955;100(2):544-544.
293. Touzeau J, Barbault F, Maurel F, Seydou M. Insights on porphyrin-functionalized graphene: Theoretical study of substituent and metal-center effects on adsorption. *Chemical Physics Letters*. 1 déc 2018;713:172-9.
294. Janakiraman S, Surendran A, Ghosh S, Anandhan S, Venimadhav A. Electroactive poly(vinylidene fluoride) fluoride separator for sodium ion battery with high coulombic efficiency. *Solid State Ionics*. 1 sept 2016;292:130-5.
295. Zhou K, Shi Y, Jiang S, Song L, Hu Y, Gui Z. A facile liquid phase exfoliation method to prepare graphene sheets with different sizes expandable graphite. *Materials Research Bulletin*. 1 sept 2013;48(9):2985-92.
296. Backes C, Paton KR, Hanlon D, Yuan S, Katsnelson MI, Houston J, et al. Spectroscopic metrics allow in situ measurement of mean size and thickness of liquid-exfoliated few-layer graphene nanosheets. *Nanoscale*. 11 févr 2016;8(7):4311-23.
297. Deshmukh AR, Kim BS. Bio-functionalized few-layer graphene for in situ growth of gold nanoparticles, improvement of polymer properties, and dye removal. *Journal of Cleaner Production*. 10 août 2021;310:127515.
298. Pyo S, Choi J, Kim J. Improved photo- and chemical-responses of graphene via porphyrin-functionalization for flexible, transparent, and sensitive sensors. *Nanotechnology*. mars 2019;30(21):215501.

299. Yuan W, Liu A, Huang L, Li C, Shi G. High-Performance NO<sub>2</sub> Sensors Based on Chemically Modified Graphene. *Advanced Materials*. 2013;25(5):766-71.
300. Yuan W, Huang L, Zhou Q, Shi G. Ultrasensitive and Selective Nitrogen Dioxide Sensor Based on Self-Assembled Graphene/Polymer Composite Nanofibers. *ACS App Mater Interfaces*. 8 oct 2014;6(19):17003-8.
301. Srivastava S, Pal P, Sharma DK, Kumar S, Senguttuvan TD, Gupta BK. Ultrasensitive Boron–Nitrogen-Codoped CVD Graphene-Derived NO<sub>2</sub> Gas Sensor. *ACS Mater Au*. 11 mai 2022;2(3):356-66.
302. Guo L, Li T. Sub-ppb and ultra selective nitrogen dioxide sensor based on sulfur doped graphene. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1 févr 2018;255:2258-63.
303. Mahouche-Chergui S, Oun A, Haddadou I, Hoyez C, Michely L, Ouellet-Plamondon C, et al. Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalyst Based on PdNPs Stabilized on a Green-Synthesized Graphene-like Nanomaterial: Effect of Surface Functionalization. *ACS Appl Mater Interfaces*. 22 sept 2021;13(37):44673-85.
304. Dikin DA, Stankovich S, Zimney EJ, Piner RD, Dommett GHB, Evmenenko G, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*. 26 juill 2007;448(7152):457-60.
305. Xu LQ, Yang WJ, Neoh KG, Kang ET, Fu GD. Dopamine-induced reduction and functionalization of graphene oxide nanosheets. *Scopus [Internet]*. 26 oct 2010 [cité 10 juill 2022]; Disponible à: <https://scholarbank.nus.edu.sg/handle/10635/88772>
306. Shao L, Li J, Guang Y, Zhang Y, Zhang H, Che X, et al. PVA/polyethyleneimine-functionalized graphene composites with optimized properties. *Materials & Design*. 5 juin 2016;99:235-42.
307. Cho TJ, Gorham JM, Pettibone JM, Liu J, Tan J, Hackley VA. Parallel multi-parameter study of PEI-functionalized gold nanoparticle synthesis for bio-medical applications: part 1—a critical assessment of methodology, properties, and stability. *J Nanopart Res*. 20 août 2019;21(8):188.
308. Yuan W, Fan X, Cui ZM, Chen T, Dong Z, Li CM. Controllably self-assembled graphene-supported Au@Pt bimetallic nanodendrites as superior electrocatalysts for methanol oxidation in direct methanol fuel cells. *J Mater Chem A*. 11 mai 2016;4(19):7352-64.
309. Ouyang W, Zeng D, Yu X, Xie F, Zhang W, Chen J, et al. Exploring the active sites of nitrogen-doped graphene as catalysts for the oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 23 sept 2014;39(28):15996-6005.
310. Hou T, Shu L, Guo K, Zhang XF, Zhou S, He M, et al. Cellulose membranes with polyethylenimine-modified graphene oxide and zinc ions for promoted gas separation. *Cellulose*. 1 avr 2020;27(6):3277-86.
311. Guo H, Jiao T, Zhang Q, Guo W, Peng Q, Yan X. Preparation of Graphene Oxide-Based Hydrogels as Efficient Dye Adsorbents for Wastewater Treatment. *Nanoscale Res Lett*. 27 juin 2015;10(1):272.
312. Farivar F, Lay Yap P, Karunagaran RU, Losic D. Thermogravimetric Analysis (TGA) of Graphene Materials: Effect of Particle Size of Graphene, Graphene Oxide and Graphite on Thermal Parameters. *C*. juin 2021;7(2):41.
313. He Y, Xia Y, Zhao J, Song Y, Yi L, Zhao L. One-step fabrication of PEI-modified GO particles for CO<sub>2</sub> capture. *Appl Phys A*. 5 févr 2019;125(3):160.
314. Malik SB, Gul A, Saggu JI, Abbasi BA, Azad B, Iqbal J, et al. Fabrication and Characterization of Ag-Graphene Nanocomposites and Investigation of Their Cytotoxic, Antifungal and Photocatalytic Potential. *Molecules*. janv 2023;28(10):4139.
315. Sedaghat S, Ahadian M, Jafarian M, Hatamie S. Model Fuel Deep Desulfurization Using Modified 3D Graphenic Adsorbents: Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 22 mai 2019;58.

316. Mevold AHH, Hsu WW, Hardiansyah A, Huang LY, Yang MC, Liu TY, et al. Fabrication of Gold Nanoparticles/Graphene-PDDA Nanohybrids for Bio-detection by SERS Nanotechnology. *Nanoscale Res Lett.* 12 oct 2015;10(1):397.
317. Sun H, Xu K, Lu G, Lv H, Liu Z. Graphene-Supported Silver Nanoparticles for pH-Neutral Electrocatalytic Oxygen Reduction. *IEEE Transactions on Nanotechnology.* juill 2014;13(4):789-94.
318. Kang F, Qu X, Alvarez P. Extracellular Saccharide-Mediated Reduction of Au<sup>3+</sup> to Gold Nanoparticles: New Insights for Heavy Metals Biomineralization on Microbial Surfaces. *Environmental Science & Technology.* 2 févr 2017;51.
319. Sashuk V, Rogaczewski K. A halogen-free synthesis of gold nanoparticles using gold(III) oxide. *J Nanopart Res.* 29 août 2016;18(9):261.
320. Berahim N, Basirun WJ, Leo BF, Johan MR. Synthesis of Bimetallic Gold-Silver (Au-Ag) Nanoparticles for the Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol. *Catalysts.* oct 2018;8(10):412.
321. Liu Y, Zhou J, Wang B, Jiang T, Ho HP, Petti L, et al. Au@Ag core-shell nanocubes: epitaxial growth synthesis and surface-enhanced Raman scattering performance. *J Phys Chem chem phys.* 25 févr 2015;17(10):6819-26.
322. Holden MS, Nick KE, Hall M, Milligan JR, Chen Q, Perry CC. Synthesis and catalytic activity of pluronic stabilized silver-gold bimetallic nanoparticles. *RSC Adv.* 16 oct 2014;4(94):52279-88.
323. Derun EM, Tugrul N, Şenberber F, Kıpçak AS, Pişkin S. The optimization of copper sulfate and tinalconite molar ratios on the hydrothermal synthesis of copper borates. *ICCEE 2014: International Conference on Chemical and Environmental Engineering.* 1 janv 2014;27-8.
324. Sousa P, Oliveira AF, Silva A, Lopes R. Environmental remediation processes by zero valence copper: reaction mechanisms. *Environmental Science and Pollution Research.* 1 mai 2019;26.
325. Bera M, Yadav C, Gupta P, Maji P. Facile One-Pot Synthesis of Graphene Oxide by Sonication Assisted Mechanochemical Approach and Its Surface Chemistry. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 1 févr 2018;18:902-12.
326. N'Diaye J, Poorahong S, Hmam O, Contreras Jimenez G, Izquierdo R, Siaj M. Reduced Graphene Oxide-Based Foam as an Endocrine Disruptor Adsorbent in Aqueous Solutions. *Membranes.* 13 nov 2020;10:340.