



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de nanocomposites conducteurs à base de “ graphène ” et de polysaccharides

Abdelwaheb Dhahri

► **To cite this version:**

Abdelwaheb Dhahri. Synthèse et caractérisation de nanocomposites conducteurs à base de “ graphène ” et de polysaccharides. Matériaux. Université de Lyon; Faculté des Sciences de Monastir (Tunisie), 2017. Français. NNT : 2017LYSE1069 . tel-01558149

HAL Id: tel-01558149

<https://theses.hal.science/tel-01558149>

Submitted on 7 Jul 2017

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.



N° d'ordre : 2017LYSE1069



Année 2017

THÈSE DE DOCTORAT

Préparée dans le cadre d'une cotutelle entre l'Université Claude Bernard de

Lyon et l'Université de Monastir

Ecole doctorale « Matériaux » de l'université Lyon1

Ecole doctorale « Matériaux, Dispositifs et Microsystèmes » de l'université de

Monastir

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Chimie des matériaux

Soutenue publiquement le 20/04/2017, par :

Abdelwaheb DHAHRI

**Synthèse et caractérisation de nanocomposites conducteurs à
base de « graphène » et de polysaccharides**

Devant le jury composé de :

M. Hatem MAJDOUB	Professeur, Université de Monastir	Président
M. Emmanuel BEYOU	Professeur, université de Lyon	Directeur de thèse
M. Mohamed Hassen V BAOUAB	Maitre de conférences, université de Monastir	Directeur de thèse
M. Mohammed LAHCINI	Professeur, université de Marrakch	Rapporteur
Mme. Narjes BATIS	Professeur, Université de Tunis, INSAT Tunis	Rapporteur
Mme. Veronique BOUNOR-LEGARE	Chargé de recherche CNRS, université de Lyon	Examinatrice

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directrice Générale des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur G.RODE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. X. PERROT

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Directeur : Mme C. FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. le Professeur E.PERRIN

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE

« Il faut toujours viser la lune car même en cas d'échec on atterrit dans les étoiles »

(Oscar WILDE)

Dédicaces

A mes très chers parents “**Neji et Latifa**”

Aucune dédicace ne pourrait exprimer toute ma reconnaissance, que ce travail, qui vous est particulièrement dédié et qui représente l’aboutissement de vos sacrifices et vos encouragements, soit le modeste témoignage de ma grande affection, mon éternel amour et mon obéissance.

A mon frère “**Zouhaier**” et son épouse “**Laila**”

A mes sœurs “**Hedia**” et “**Moufida**”

A mes chers frères “**Hakim, Habib et Saleh**”

Pour la tendre affectation qu’ils ont toujours témoignée, Je leur souhaite une vie pleine de joie, de bonheur et de succès

Qu’Allah vous garde et vous procure toute la santé et le bonheur.

A tous mes ami(e)s.

REMERCIEMENTS

Le travail faisant l'objet de cette thèse de doctorat en cotutelle a été réalisé au sein du Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) de l'Université Claude Bernard Lyon 1 – France, en cotutelle avec le laboratoire de Microélectroniques et Instrumentations à la Faculté des Sciences de Monastir - Tunisie.

J'exprime mon estime et ma profonde gratitude à Monsieur **Emmanuel BEYOU**, Professeur à l'Université Lyon 1, mon directeur de thèse en France qui m'a fait l'honneur de diriger cette thèse et qui a assuré avec patience et compréhension le bon déroulement de ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements et ma profonde gratitude à Monsieur **Mohamed Hassen V BAOUAB**, Maître de Conférences à l'Institut préparatoire aux études d'ingénieurs de Monastir (IPEIM), mon directeur de thèse en Tunisie d'avoir assuré avec patience et compréhension le bon déroulement de ce travail.

Je tiens à remercier vivement Monsieur **Philippe CASSAGNAU**, Professeur à l'Université Lyon1 et directeur de l'IMP et Monsieur **Kamel BESBES**, Professeur à l'Université de Monastir et directeur du laboratoire de Microélectroniques et Instrumentations pour m'avoir accueilli au sein de leurs équipes.

J'adresse ma reconnaissance à tous les membres du jury pour le temps qu'ils ont consacré à évaluer mon travail et toutes les remarques intéressantes qu'ils ont pu faire lors de la soutenance.

Je tiens à remercier Monsieur **Hatem MAJDOUB**, Professeur à la Faculté des Sciences de Monastir pour l'honneur qu'il me fait de présider le Jury de ma thèse de doctorat.

Je tiens par ailleurs à remercier Madame **Narjes BATIS**, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis et Monsieur **Mohammed LAHCINI**, Professeur à L'université de Marrakch – Royaume du Maroc pour avoir jugé ce travail de thèse.

Je tiens à remercier aussi Madame **Véronique BOUNOR LEGARE**, Chargé de recherche CNRS, à l'Université Lyon 1 pour avoir examiné ce travail de thèse.

Je tiens, aussi, à exprimer toute ma reconnaissance et tout mon respect à Monsieur **Dominique LUNEAU**, Professeur à l'Université Lyon 1 et Monsieur **Anatoli SERGUEI**, chargé de recherche CNRS à l'Université Lyon 1 pour leurs rigueurs scientifique et ses conseils qui m'ont été d'une aide inestimable.

Je tiens également à remercier chacun des membres des équipes dans lesquelles j'ai travaillé et plus particulièrement **Agnès CREPET**, **Pierre ALCOUFFE**, **Marine FALLETA**, et **Ali HADDANE**.

Je remercie aussi mes amis de Lyon qui m'ont beaucoup soutenu pendant ces 3 années : Alice P, Alice G, Thomas, Gautier, Hachem, Mohamed, Dali, Anis, Hend, Asma, Walid...

Je n'oublierai pas de remercier aussi mes amis de la Faculté des Sciences de Monastir qui ont accompagné mon parcours universitaire : Sami, Houda, Hanen, Wafa, Hamza, Dalila...

Mes remerciements s'adressent également au programme CMIRA (bourse de mobilité internationale de la région Rhône Alpes), pour leurs soutiens financiers.

Enfin, je souhaite bon courage et bonne chance à tous les doctorants de l'IMP pour la fin de leur thèse, et je remercie de manière générale tous ces membres.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
I. SYNTHÈSE ET FONCTIONNALISATION DU GRAPHÈNE ET DE SES DÉRIVÉS	5
<i>I.1. Généralités (Graphite/Graphène)</i>	5
1.1.1. Le graphite	5
1.1.2. Le graphène	6
<i>I.2. Principales voies d'obtention.....</i>	7
1.2.1. Obtention du graphène par exfoliation mécanique	8
1.2.2. Synthèse du graphène par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	9
1.2.3 Synthèse du graphène par décomposition thermique de SiC (croissance épitaxiale)	10
1.2.4. Exfoliation du graphite en solution.....	11
1.2.5. Fonctionnalisation chimique du graphite et de ses dérivés	12
1.2.5.1. Fonctionnalisation du graphite	12
1.2.5.1.1. Fonctionnalisation non-covalente	12
1.2.5.1.2. Fonctionnalisation covalente	13
1.2.5.2. Synthèse et fonctionnalisation du graphite oxydé (GO).....	14
1.2.5.2.1. Oxydation du graphite	14
1.2.5.2.2. Fonctionnalisation covalente du GO.....	17
1.2.5.2.2.1. Additions nucléophiles	19
1.2.5.2.2.2. Additions électrophiles.....	20
1.2.5.2.2.3. Réactions de condensation	21
1.2.5.2.2.4. Additions radicalaires.....	22
1.2.5.2.2.5. Greffage de polymères par la voie « Grafting onto »	24
1.2.5.2.2.6. Greffage de polymères par la voie « Grafting through»	25
1.2.5.2.2.7. Greffage de polymères par la voie « Grafting from».....	25
1.2.5.2.3. Réduction des dérivés du graphite oxydé	26
1.2.5.2.3.1 Réduction thermique après la fonctionnalisation.....	26
1.2.5.2.3.2 Réduction chimique.....	27
1.2.5.2.4. Principales méthodes de caractérisation des dérivés du graphène	27
II. LES POLYSACCHARIDES	29
<i>II.1. La cellulose</i>	30
11.1.1 Caractéristiques physico-chimiques de la cellulose.....	31
11.1.1.1. Cohésion des chaînes cellulosiques	31
11.1.1.2. Propriétés de gonflement	32
11.1.1.3. Méthodes de solubilisation de la cellulose.....	32
11.1.1.3.1. Solubilité dans l'eau	32
11.1.1.3.2. Solubilisation de la cellulose par des interactions moléculaires	33
11.1.1.3.3. Solubilisation de la cellulose par modification chimique	34
11.1.1.3.4. Propriétés mécaniques de la cellulose	34
11.1.1.3.5. Greffage de la cellulose sur des substrats	35
11.1.1.3.6. Domaines d'application de la cellulose	36
<i>II.2. Le chitosane</i>	37
11.2.1. Généralités	37
11.2.2. Propriétés du chitosane.....	39
11.2.2.1. Solubilité.....	39
11.2.2.2. Greffage du chitosane sur des substrats	39
11.2.2.3. Propriétés mécaniques et applications	40
11.2.2.4. Biodégradabilité.....	41
III. BIOCOSITES A BASE DE POLYSACCHARIDES	41
<i>III.1. Généralités</i>	41
<i>III.2. Propriétés physico-chimiques.....</i>	43
IV. GREFFAGE DE POLYSACCHARIDES SUR UN SUBSTRAT GRAPHITIQUE	45
<i>IV.1. Greffage direct de la cellulose sur le graphite oxydé</i>	45

IV.1.1. Approche non covalente	45
IV.1.2. Approche covalente	48
IV.2. Greffage de la cellulose sur le graphite oxydé en présence d'agent de couplage	50
IV.3. Greffage du chitosane sur le graphite oxydé	54
V. CONCLUSION	61
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	62
PARTIE EXPERIMENTALE	71
INTRODUCTION	72
I. TECHNIQUES D'ANALYSE DES MATERIAUX GRAPHITIQUES	72
I.1.L'analyse thermogravimétrique (ATG)	72
I.2.La spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR).....	73
I.3.La spectrométrie photo électronique X (XPS).....	73
I.4.La spectroscopie de RAMAN.....	74
I.5.La diffraction des rayons-X (DRX)	74
I.6. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	75
I.7. La microscopie électronique à transmission (TEM)	75
I.8. Microscope à force atomique (AFM)	75
I.9. Spectroscopie UV-visible	76
II. FONCTIONNALISATION DU GO PAR LA CELLULOSE.....	76
II.1.Synthèse du graphite oxydé (GO)	76
II.1.1.Protocole expérimental	76
II.2. Fonctionnalisation du GO par l'éthylène diamine	77
II.3. Caractérisation de la surface modifiée	78
II.4. Modification chimique de la cellulose	78
II.5. Greffage du 6-chloro-6-dioxycellulose sur le substrat du GO.....	79
II.6. Greffage « in situ » des nanoparticules sur le GO greffé Cellulose	79
II.6.1. Synthèse d'une structure hybride	79
III. FONCTIONNALISATION DU GO PAR LE CHITOSANE.....	80
III.1. Fonctionnalisation du GO par le dithiooxamide/Glutaraldéhyde	80
III.1.1. Fonctionnalisation du GO par le dithiooxamide	80
III.1.2. Préparation du GO greffé chitosane en trois étapes	81
III.2. Adsorption des nanoparticules d'Or sur le GO greffé chitosane	81
III.4. Réduction catalytique de 4-Nitrophénol en 4-Aminophénol.....	82
IV.CONCLUSION	83
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	83
RESULTATS ET DISCUSSIONS	84
A. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NANOCOMPOSITES A BASE DE GRAPHÈNE ET DE CELLULOSE	85
A.I. INTRODUCTION	85
A.II. RESUME	85
A.III. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AU-IMMOBILIZED NANOPARTICLES ONTO CELLULOSE-ETHYLENEDIAMINE-GRAFTED REDUCED GRAPHITE OXIDE SHEETS	89
1.Introduction	90
2. Experimental.....	92
2.1. Materials.....	92
2.2. Methods	92
2.2.1. Grafting of ethylenediamine onto GO and its reduction (rGO-ED).....	92
2.2.2. Synthesis of 6-Chloro-6-deoxycellulose.....	92
2.2.3. Preparation of cellulose-functionalized graphene oxide sheets	93
2.2.4. Preparation of Au/rGO-ED-Cellulose hybrid structure	93
2.2.5. Characterizations	93
3. Results and discussion	94
3.1 Grafting of ethylenediamine onto graphite oxide sheets.....	95
3.2. Grafting of 6-chloro-6-deoxycellulose onto ethyleneamine-graphite graphite oxide sheets.....	97
3.3. Doping cellulose-grafted rGO with gold nanoparticles.....	100
4. Conclusions	103

REFERENCES	104
B. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NANOCOMPOSITES À BASE DE GRAPHÈNE ET DU CHITOSANE	112
<i>B.I. Introduction</i>	112
<i>B.II. Résumé</i>	113
<i>B.III. Chitosan-dithiooxamide-grafted rGO sheets decorated with Au nanoparticles: synthesis, characterization and properties</i>	115
1. <i>Introduction</i>	116
2. <i>Experimental</i>	117
2.1. <i>Materials</i>	117
2.2. <i>Methods</i>	118
2.2.1. <i>Grafting of dithiooxamide onto GO (GO-DTO)</i>	118
2.2.2. <i>Preparation of chitosan-functionalized reduced graphene oxide sheets in three steps</i>	118
2.2.3. <i>Preparation of rGO-DTO-GA-CS/Au NPs hybrid structure</i>	119
2.2.4. <i>Characterizations</i>	119
3. <i>Results and discussion</i>	120
3.1 <i>Grafting of DTO and chitosan onto graphite oxide sheets</i>	120
3.2. <i>Doping chitosan-grafted rGO with gold nanoparticles</i>	124
3.3. <i>Electrical and catalytic reduction properties of rGO-DTO-GA-CS/AuNPs</i>	126
4. <i>Conclusions</i>	129
REFERENCES	129
SUPPORTING INFORMATION	132
C. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES ET ÉLECTRIQUES D'UN NANOCOMPOSITE À BASE DE GRAPHÈNE ET DE CELLULOSE DOPE AVEC DE NANOPARTICULES DE NICKEL (Ni)	134
<i>C.I. Introduction</i>	134
<i>C.II. Résumé</i>	135
<i>C.III. Electrical and magnetic properties of rGO grafting cellulose decorated with Ni nanoparticles</i>	137
1. <i>Introduction</i>	138
2. <i>Experimental</i>	140
2.1. <i>Materials</i>	140
2.2. <i>Methods</i>	140
2.2.1. <i>Preparation of Ni/cellulose grafted rGO nanocomposite</i>	140
2.2.2. <i>Preparation of the PVAC-based composite</i>	140
2.2.3. <i>Characterizations</i>	141
3. <i>Results and discussion</i>	141
3.1 <i>Characterization of the Ni/cellulose-grafted rGO composite</i>	142
3.2. <i>Magnetic properties of Ni/cellulose-grafted rGO</i>	146
3.3. <i>Electrical properties of PVAC-based composite</i>	147
4. <i>Conclusions</i>	148
REFERENCES	149
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	152
ANNEXES	156

Liste des abréviations

AFM	Microscope à force atomique
AGU	unité anhydroglucose
AP	Aminophénol
APTES	3-aminopropyltriéthoxysilane
ATG	Analyse thermogravimétrique
AuNPs	Nanoparticules d'or
[Bmim]Cl	1-Butyl-3-methylimidazolium chloride
BPO	peroxyde de benzoyle
CFG	Cellulose fonctionnalisé graphène
CNC	Cellulose nanocristalline
CVD	dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition)
Cuam	cuppramonium hydroxyde
Cuen	cupriethylenediamine hydroxyde
DA	degré d'acétylation
DCP	peroxyde de dicumyle
DD	degré de désacétylation
DMAC	N,N diméthylacétamide
DMAC/LiCl	Système N,N diméthylacétamide/chlorure de Lithium
DMF	N,N, diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DP	degré de polymérisation
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DTO	Dithiooxamide
ED	éthylène diamine

EDC	1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide
EG	Ethylène glycol
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier
Ga	Galium
GA	Glutaraldéhyde
GE	graphite expansé
GlcNAc	N-acétyl-D-glucosamine
GlcN	glucosamine
GNP	nanoplaquettes de graphite
GO	Goxydé ou Graphène oxydé
GO-ED	Graphite oxydé fonctionnalisé éthylénediamine
GO-DTO	Graphite oxydé fonctionnalisé dithiooxamide
GO-DTO-GA	Graphite oxydé fonctionnalisé dithiooxamide et glutaraldéhyde
HAUT	(2-(7-aza-1H-benzotriazole-1yl)-1,1,3,3-tetramethyluronium hexafluorophosphate)
HPC	Hydroxypropyl cellulose
IPDI	Isophorone diisocyanate
LMC	oligosaccharide lactate
MA-POA2000	poly(oxyalkylène)amine avec un poids moléculaire de 2000
MEB	Microscope électronique à balayage
MEB-EC	Microscope électronique à balayage à émission de champs
MET	Microscope électronique à transmission
NHS	N-hydroxysuccinimide
NMMO	N-Méthylmorpholine-N-Oxide
NMP	N-Méthyl-2-pyrrolidone
NO	monoxyde d'azote
NP	Nitrophénol
NR	extrémité non-réductrice

NTC	nanotubes de carbone
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PPD	le p-phénylènediamine
PS	4,4'-diaminodiphényl sulfone (DDS) Polystyrène
PVAc	polyvinylacetate
R	extrémité réductrice
RHEED	Reflexion High Energy Electron Diffraction
RMN	Résonance magnétique nucléaire
rGO-ED	Graphite oxydé réduit et fonctionnalisé éthylènediamine
rGO	Graphite oxydé réduit
rGO-ED-Cellulose	Graphite oxydé réduit et fonctionnalisé éthylènediamine et cellulose
rGO-DTO-GA	Graphite oxydé réduit et fonctionnalisé dithiooxamide et glutaraldéhyde
rGO-DTO-GA-CS	Graphite oxydé réduit et fonctionnalisé dithiooxamide, glutaraldéhyde et chitosane
SN1	substitution nucléophile monomoléculaire
THF	Tétrahydrofurane
UHV	bâti sous ultra vide
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X

Introduction générale

Les revêtements organiques de type films de polymères sont largement utilisés de nos jours dans les domaines de la protection anti-corrosion, des films biocompatibles, des puces électroniques et leur stabilité en conditions d'usage dépend fortement de la cohésion entre le film organique et son substrat. Par exemple, dans le domaine de l'électronique, les vibrations génèrent de nombreux frottements qui peuvent devenir la source de faux contacts. Dans le cas de la formation de films conducteurs transparents et flexibles, aujourd'hui très utilisés dans les domaines de la microélectronique, des textiles intelligents et des cellules solaires, l'utilisation de charges telles que les oxydes métalliques ou encore les nanotubes de carbone génère des problèmes de dispersion dans une matrice polymère telle que le poly(éthylène téréphtalate (PET). Pour résoudre ces problèmes, des lubrifiants sont utilisés mais ils sont inefficaces pour des utilisations dans des milieux avec de grandes variations de température.

Aujourd'hui, il est impératif de développer des matériaux multi-fonctions dans le domaine du blindage électromagnétique et de façon plus générale dans le domaine des composites polymères conducteurs. Outre la fonction de conduction électrique, ces matériaux doivent répondre à la nécessité d'alléger les structures dans le but évident d'économie d'énergie et donc de réduction de CO₂ (exemple : allègement des véhicules). De plus, ces matériaux doivent résister à des conditions extrêmes de sollicitation (Température, contrainte/déformation et pollutions extérieures). De plus, parmi les solutions existantes, peu sont compatibles avec un développement durable ou tout simplement avec la recyclabilité de ces composites. Par exemple, un des derniers grands espoirs a été le développement des nanotubes de carbone permettant de répondre en partie au cahier des charges de ces matériaux. Mais les derniers articles sur leur toxicité potentielle pour l'homme ont semble t-il freiné leur potentiel du moins pour les matériaux de grande diffusion (ou grand public). D'autre part, il est inutile de souligner la toxicité des nanoparticules métalliques et la difficulté de leur piégeage à la sortie des incinérateurs où malheureusement encore beaucoup de nanocomposites polymères terminent leurs cycles de vie.

Dans ce projet, nous nous intéresserons plus particulièrement aux dispersions de charges graphitiques en milieu polymère naturel (polysaccharides). En effet, une option alternative à l'utilisation des nanotubes de carbone dans le domaine des matériaux conducteurs est apparue très récemment sur la base de travaux relatifs au graphite. Les feuillettes élémentaires du graphite, connus sous le nom de graphène, présentent également d'excellentes propriétés électriques tout en ayant un coût moins élevé que les nanotubes de carbone. Les travaux pionniers de Stankowich sur l'exfoliation complète du graphite jusqu'à l'obtention et la

dispersion à l'échelle moléculaire des feuillets élémentaires de graphène, ont ouvert une nouvelle voie de recherche permettant l'élaboration de matériaux nanostructurés massiques. En effet, les feuillets élémentaires du graphite présentent d'excellentes propriétés électriques mais la dispersion du graphite dans une matrice polymère à l'échelle des feuillets individuels de graphène reste à l'heure actuelle un réel verrou scientifique et technologique. En 2004, Andre Geim et Konstantin Novoselov ont réussi à obtenir expérimentalement une seule couche de graphène à partir d'un clivage micromécanique du graphite (méthode du "scotch tape"). Le graphène a été qualifié de matériau du futur et un très grand nombre de méthodes visant à produire et fonctionnaliser chimiquement le graphène ont été développées afin de l'incorporer dans des matrices polymères pour des applications multiples. La méthode la plus couramment utilisée pour produire à grande échelle le « graphène » à partir du graphite nécessite une première étape d'oxydation du graphite naturel suivie par une étape de réduction chimique ou thermique. Le graphite oxydé (GO) anciennement appelé oxyde graphitique ou acide graphitique donne des suspensions stables dans l'eau et est électriquement isolant suite à la destruction de son système π -conjugué. Par contre, le GO contient des groupes hydroxyle, carbonyle et époxyde à la surface des feuillets et des groupes acide carboxylique sur les bords qui permettent sa fonctionnalisation chimique et donc de faciliter sa dispersion dans une matrice polymère. Une étape de réduction chimique, solvo-thermique ou thermique ultérieure est souvent utilisée afin que le graphite oxydé fonctionnalisé retrouve de très bonnes propriétés de conduction électrique. Le travail présenté dans cette thèse est une contribution à la recherche de nouvelles voies de dispersion des feuillets de graphène dans des matrices polysaccharides telles que la cellulose et le chitosane dopé avec des nanoparticules d'or (Au) et de nickel (Ni). L'objectif principal est donc d'explorer de nouvelles stratégies de greffage de molécules et de macromolécules sur des feuillets de GO afin d'améliorer la compatibilité du graphite oxydé avec des matrices organiques telle que la cellulose ou le chitosane. L'idée est de greffer dans un premier temps des chaînes polysaccharides sur la surface du GO puis d'y adsorber des nanoparticules d'or et de nickel.

Ce manuscrit de thèse comporte trois parties.

La première partie est divisée en quatre chapitres. Le premier chapitre contient des données bibliographiques sur le graphène et ses dérivés, leurs propriétés ainsi que les méthodes usuelles de préparation. Les différentes voies de fonctionnalisation covalente et non covalente du graphène sont aussi discutées. Le deuxième chapitre est consacré à la description des propriétés de polysaccharides tels que la cellulose et le chitosane. Enfin, les deux derniers chapitres de cette partie sont consacrés aux propriétés des biocomposites à base de

polysaccharides et au greffage de chaînes polysaccharides sur des structures graphitiques, respectivement.

La deuxième partie est une description des différents matériaux utilisés et des protocoles expérimentaux qui ont été mis en jeu tout en discutant l'intérêt des techniques de caractérisation spectroscopique et microscopique qui ont été utilisées.

Enfin, la troisième partie est une discussion scientifique sur les résultats expérimentaux obtenus, qui sont présentés sous la forme de trois publications associées à trois chapitres différents. Le premier chapitre de cette troisième partie décrit la synthèse et la caractérisation d'un nanocomposite conducteur à base de graphène et de cellulose et est ensuite dopé avec des nanoparticules d'or. Le deuxième chapitre décrit la synthèse d'un nanocomposite conducteur à base de graphène et de chitosane dopé avec de nanoparticules d'or et qui est ensuite utilisé pour catalyser la réduction du 4-Nitrophénol en 4-Aminophénol. Enfin, dans le troisième chapitre, la synthèse et les propriétés magnétiques de composites cellulose-greffée-graphène/Nanoparticules de Nickel/Polyvinylacetate ont été discutées.



Etude bibliographique

I. Synthèse et fonctionnalisation du graphène et de ses dérivés

I.1. Généralités (Graphite/Graphène)

I.1.1. Le graphite

Le graphite est la forme la plus stable du carbone pur à pression et à température ambiante et sa structure a été identifiée par John Desmond en 1924 [1]. C'est donc la forme la plus courante que l'on retrouve en général sous forme de charbon. Le graphite est une espèce minérale qui possède une structure lamellaire dont les plans sont espacés de $3,35\text{\AA}$ et constitués d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone disposés en nid d'abeilles Figure I.1.

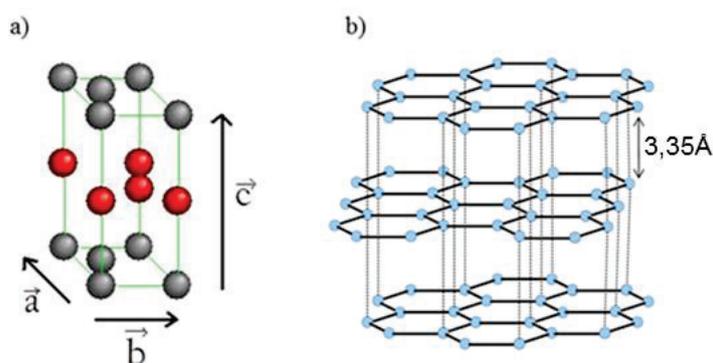


Figure I.1. a) Maille hexagonale et b) structure lamellaire du graphite.

Les liaisons au sein des plans sont covalentes tandis que les liaisons inter-planaires sont de type Van der Waals (liaisons faibles) ce qui rend le graphite facile à effeuiller [2]. Le carbone a une structure tétravalente où, dans sa structure hexagonale, il n'est lié de manière covalente qu'à trois voisins. Le quatrième électron de valence forme des liaisons π faiblement localisées avec ses voisins du même plan. Ce dernier électron peut donc participer à la conduction électrique du graphite mais essentiellement à l'intérieur d'un plan.

Un feuillet isolé du graphite est appelé "graphène". D'autres charges dérivées du graphite sont commercialisées comme le graphite expansé et les nano-plaquettes du graphite.

➤ le graphite expansé :

Le graphite expansé (EG) est une charge dérivée du graphite produit par l'expansion du graphite naturel. Sa structure est toujours lamellaire mais sa surface spécifique est plus grande (ex : $28,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, TIMREX®BNB90) que celle du graphite naturel ($17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et sa densité apparente est plus faible ($0,15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ contre $2,25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ pour le graphite). Il possède aussi un

facteur de forme d'environ 20 [3]. Une autre méthode de production du graphite expansé est possible à partir du graphite intercalé avec des métaux alcalins tels que le sodium (Na) et le potassium (K) [4] ou des acides tels que l'acide sulfurique (H_2SO_4) et nitrique (HNO_3) [5,6] suivi d'un traitement thermique (four ou micro-ondes) à une température de 1050 °C pendant 15 sec [6].

➤ Les nano-plaquettes du graphite :

Les nanoplaquettes de graphite (GNP) représente une forme plus fine de nano-charges du graphite naturel (~ 10 nm d'épaisseur). La préparation de GNP est effectuée soit par expansion thermique de graphite intercalé par du trifluorure de chlorure [7], soit par irradiation aux micro-ondes de graphite intercalé par l'acide sulfurique, suivie de pulvérisations par ultrasons [8] ou par un moulin à billes [8]. Il est possible d'obtenir des GNP de diamètre entre 1 et 15 μm , selon le temps de traitement aux ultrasons [9]. Le diamètre peut être encore diminué jusqu'à 1 nm en utilisant ensuite un moulin vibrant [9,10]. Le GNP conserve quelques fonctions oxygénées sur la surface de sa structure ce qui le rend légèrement polaire.

1.1.2. Le graphène

Le graphène nanofeuillets a été isolé pour la première fois en 2004 par Andre Geim et Konstantin Novoselov [11-13] qui ont aussi réussi à obtenir expérimentalement une seule couche de graphène à partir d'un clivage micromécanique du graphite (méthode du "scotch tape").

Le graphène se présente comme un matériau 2D parfait et suscite un grand intérêt dans le monde scientifique depuis plusieurs années (Figure.I.2).

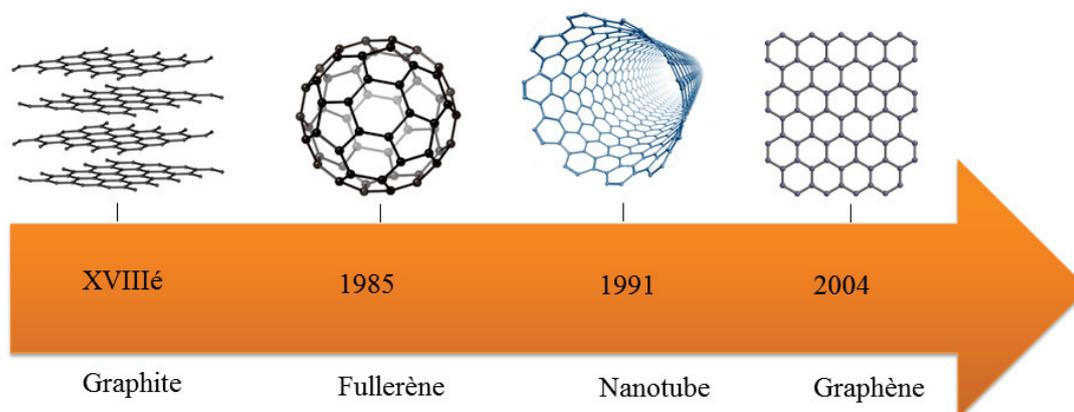


Figure I. 2. Du graphite au graphène [20].

Les attentes autour de ce matériau peuvent être expliquées par ses propriétés exceptionnelles :

- il n'est constitué que d'une seule couche d'atome, de maille hexagonale, dont l'épaisseur (de l'ordre de l'atome de carbone) est de 70 picomètres, soit un millionième d'un cheveu humain [13].
- il est considéré comme le matériau le plus fin et le plus léger (0,77 milligrammes au mètre carré)
- il est parmi les matériaux les plus résistants connus à ce jour car il possède un module de Young voisin de ~ 1000 GPa et une limite à la rupture de 130 GPa [14].
- son module d'élasticité est élevé de l'ordre de $\sim 0,25$ TPa [15].
- il a une grande conductivité thermique $\sim 5\,000$ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [16]. Pour comparaison, la conductivité thermique du cuivre est de 400 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- sa surface spécifique théorique est de $\sim 2\,630$ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [17].
- il a une imperméabilité aux gaz standards, dont l'hélium [18].
- sa conductivité électrique est de $\sim 2\,000\,000$ $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ soit 200 $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{C}^{-1}$ [19].
- son point de fusion est supérieur à 3000 degrés Celsius [20].

I.2.Principales voies d'obtention

Actuellement, deux méthodes principales sont utilisées pour la production du graphène à l'échelle du feuillet individuel : la méthode « Bottom-up » (croissance du feuillet supportée sur un substrat) et la méthode « Top-Down » (formation d'une poudre de graphène) (Figure.I.3) [21].

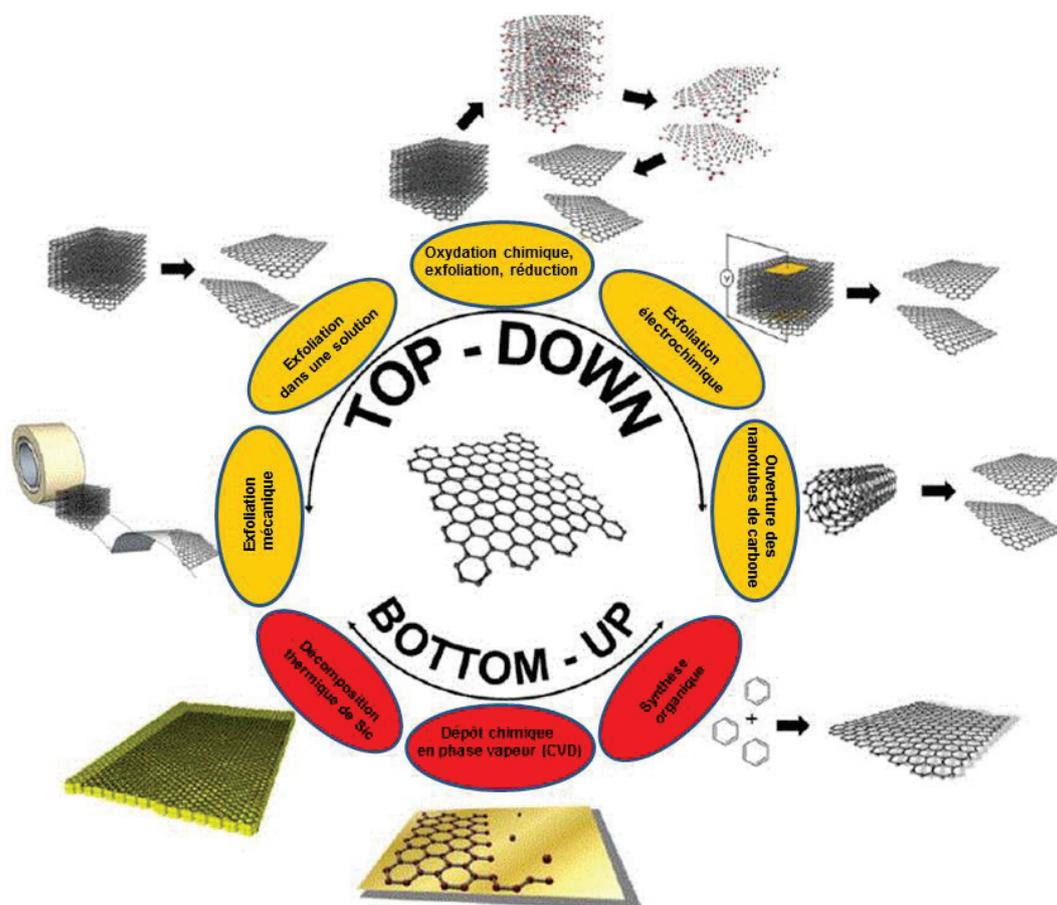


Figure I. 3. Différentes voies d’obtention du graphène [21].

Parmi les techniques d’obtention du graphène les plus utilisées, on peut citer le clivage micromécanique [12], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [22,23], la croissance épitaxiale sur un substrat de SiC [24-25], l’ouverture de nanotubes de carbone [26,27] et la réduction des feuillets de graphite oxydé [28]. Nous décrirons dans cette partie les quatre principales méthodes qui apparaissent dans la littérature.

1.2.1. Obtention du graphène par exfoliation mécanique

Cette méthode est basée sur l’approche Top-Down où les nanofeuillets de graphène peuvent être produits par l’exfoliation directe de graphite ou de graphite oxydé. La méthode dite d’exfoliation au scotch du graphite ou clivage micromécanique du graphite constitue la première méthode expérimentale qui a été utilisée pour la production de nanofeuillets de graphène (Figure.I.4).

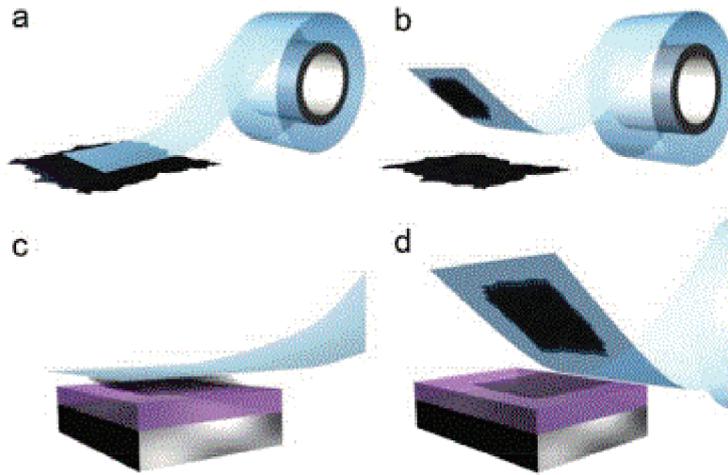


Figure I. 4. a-d) Les étapes de synthèse du graphène à partir de l'exfoliation du graphite avec du scotch [29].

Cette découverte a été réalisée par Novoselov et al. en 2004 [11]. Cette approche est effectivement très efficace pour obtenir des nanofeuillets avec une excellente qualité cristalline mais son rendement extrêmement faible fait qu'il est impossible d'envisager une production à une échelle industrielle.

1.2.2. Synthèse du graphène par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Cette méthode consiste à réaliser la couche de graphène par dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) sur un support métallique. Il existe différents métaux qui sont utilisés pour cette méthode tels que le Cobalt (Co) [30], le Platine (Pt) [31], le Nickel (Ni) [32] et le Cuivre (Cu) [33].

Les sources gazeuses généralement utilisées pour ce type de dépôt sont des hydrocarbures comme le méthane, l'acétylène ou l'éthylène qui se décomposent lors de leur mise en contact avec la surface des métaux pour former des couches de graphène. La Figure.I.5 montre la formation du graphène par CVD à partir d'une goutte de gallium (Ga) localisée sur un substrat en Tungstène (W) [29].

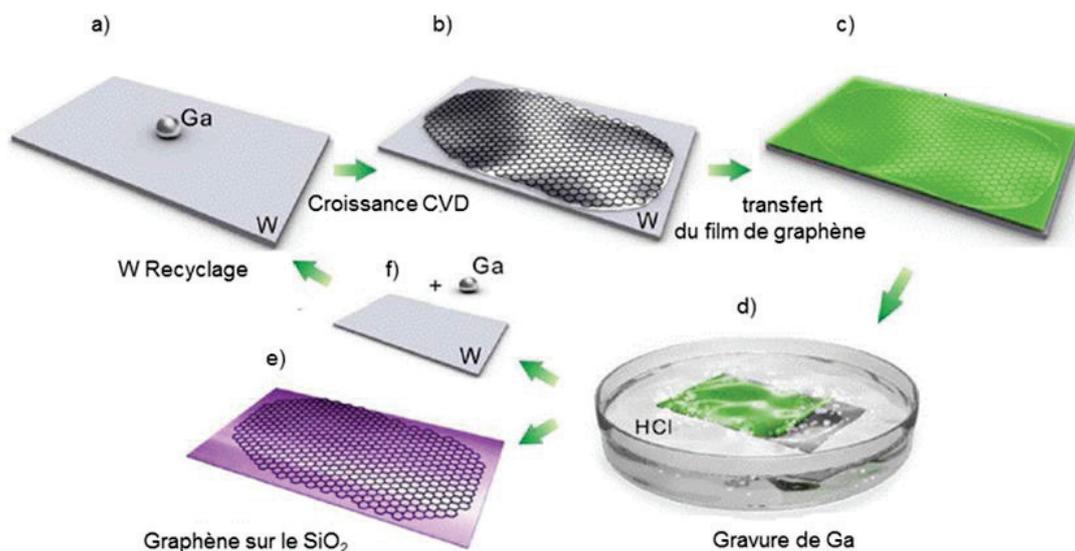


Figure I. 5. Différentes étapes de la croissance du graphène sur une goutte de Galium (Ga) supportée sur un substrat (W) : a) une goutte de Ga placée sur une feuille de support (W), b) croissance CVD du graphène sur la surface du liquide Ga, c) le graphène est recouvert d'une couche de PMMA par spin-coating, d) revêtement du graphène avec du PMMA et séparation progressive à partir de la feuille en tungstène entraînée par les bulles de H₂ produites à l'interface entre le graphène et le substrat de Ga-W, e) le graphène est transféré sur un substrat SiO₂ /Si et f) la feuille de tungstène est réutilisée comme un support de Ga [29].

L'avantage de cette méthode est son faible coût et sa reproductibilité. La surface spécifique du graphène synthétisé par cette méthode est de 2600 m²/g d'après la littérature, cette valeur est supérieure à celle du graphène synthétisé par la méthode d'exfoliation mécanique. Néanmoins, cette surface spécifique dépend de la dimension du film métallique utilisé, de la température et de la pression qui sont des éléments clés pour la croissance [31].

1.2.3 Synthèse du graphène par décomposition thermique de SiC (croissance épitaxiale)

Une troisième méthode de synthèse de graphène décrite dans la littérature consiste à faire chauffer la surface d'un substrat en carbure de silicium SiC dans un bâti sous ultra vide (UHV) jusqu'à une température voisine de 1250°C de manière à faire sublimer le silicium [34,35]. Il est alors possible d'observer la formation in situ de graphène par RHEED (Reflexion High Energy Electron Diffraction) [36]. Cette méthode est reproductible et la croissance du graphène est maîtrisable en ajustant le temps et la température dans le bâti. De

plus, le graphène synthétisé par cette méthode est plus homogène que celui obtenu par la méthode CVD : la surface de SiC est totalement recouverte par le graphène grâce aux multiples reconstructions de surface [36,37]. Le substrat de SiC est isolant donc on n'a pas besoin de transférer les couches de graphène sur un autre support.

1.2.4. Exfoliation du graphite en solution

Cependant, la voie chimique est la technique la plus adaptée pour une application à grande échelle dans le domaine des matériaux composites car elle permet l'exfoliation des feuillets de graphite et leur fonctionnalisation ultérieure dans une optique compatibilisation charge/matrice polymère [38-46]. L'utilisation d'agents d'intercalation et de tensio-actifs permet en général d'augmenter l'espace inter-couche dans le graphite. En effet, les tensio-actifs jouent un rôle important pour l'exfoliation et la stabilisation du graphène dans des solvants polaires tel que l'eau (Figure.I.6).

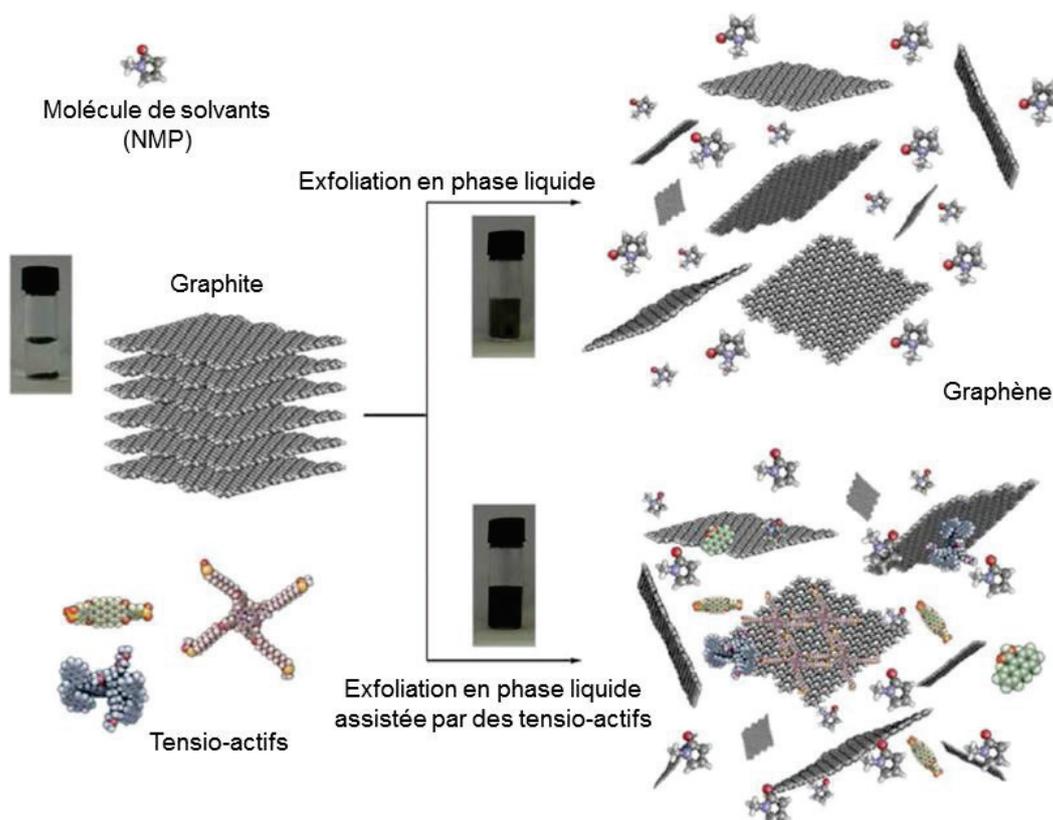


Figure I. 6. Exfoliation du graphite en solution en présence (ou non) des tensio-actifs [39].

Par exemple, Bepete et al [61] ont réalisé la dispersion du graphite dans l'eau afin d'obtenir des monocouches de graphène. En effet, pour obtenir une dispersion homogène stable des

monocouches dans l'eau, des solutions de graphène chargés négativement ont été solubilisés dans le tétrahydrofurane (THF) avec de l'eau dégazée suivie d'une évaporation du solvant organique. Les monocouches de graphène obtenue ont été observées avec le microscope à force atomique (AFM) afin de confirmer le caractère monocouche (Figure.I.7).

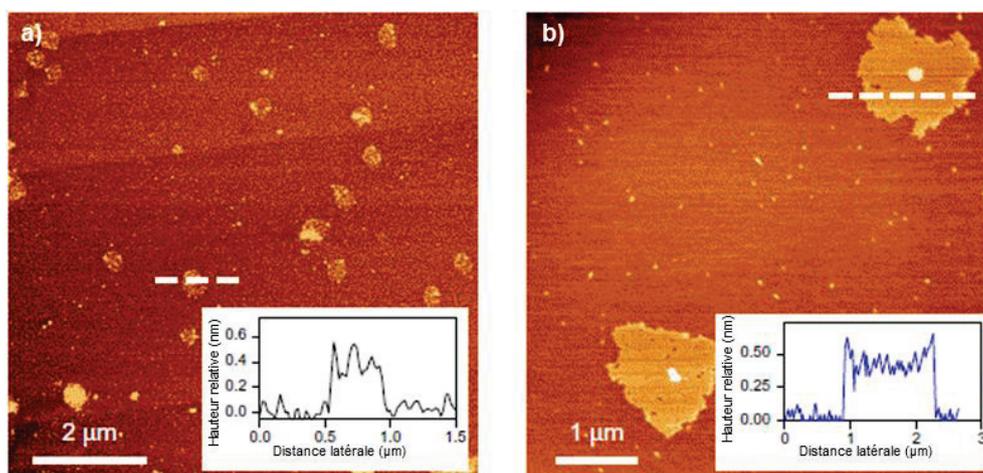


Figure I. 7. Clichés AFM des monocouches du graphène préparées [61].

La figure.I.7 montre des images AFM topographiques sur mica. La figure.I.7a montre des paillettes d'une seule couche avec une hauteur d'environ 0,34 nm. La figure.I.7b montre la géométrie froissée des grands flocons après dépôt. Ces résultats AFM montrent le caractère monocouche obtenu.

1.2.5.Fonctionnalisation chimique du graphite et de ses dérivés

1.2.5.1. Fonctionnalisation du graphite

La très bonne conductivité électrique du graphène est généralement liée à l'absence d'écart entre les niveaux d'énergie dans sa structure électronique. De plus, les feuillets de graphène sont insolubles dans les solvants organiques car ils se réagrègent par des interactions π - π entre les feuillets. L'utilisation de molécules organiques ou inorganiques permettant la fonctionnalisation chimique du graphène est donc la solution la plus couramment utilisée pour résoudre ces problèmes.

1.2.5.1.1. Fonctionnalisation non-covalente

Le principe de la fonctionnalisation non-covalente du graphite est de conserver le système π -conjugué. Donc, elle est basée sur des interactions de type π , des forces électrostatiques et/ou

des interactions hydrophobes entre la surface des feuillets de graphène et une molécule ‘partenaire de liaison’. Les molécules (aromatiques, tensio-actifs) ou les polymères peuvent s’adsorber sur la surface du graphène ce qui produit des forces électrostatiques de répulsion qui maintiennent les feuillets séparés et évitent leur réaggrégation.

A titre d’exemple, on peut citer la fonctionnalisation non-covalente par l’adsorption de dérivés du pyrène (Figure I.8) [47].

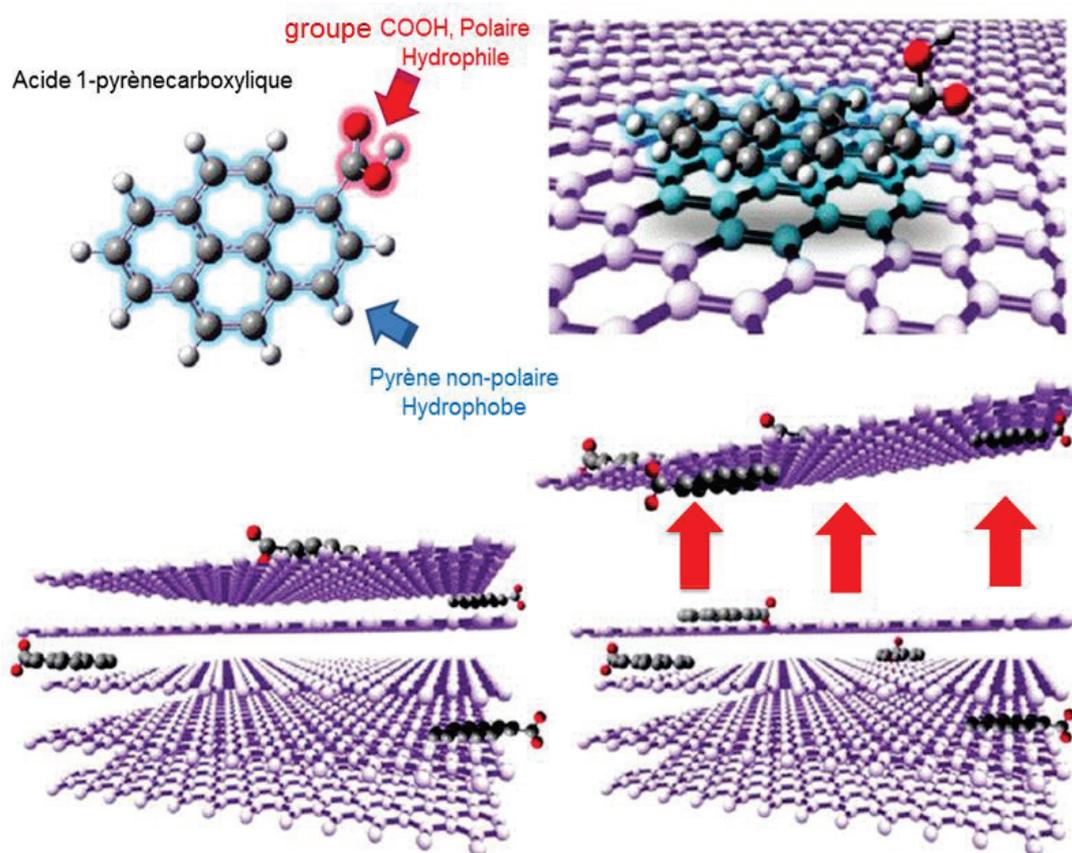


Figure I. 8. Fonctionnalisation non-covalente du graphène par l’acide 1-pyrènegarboxylique [47].

1.2.5.1.2. Fonctionnalisation covalente

La modification chimique de la surface du graphène est liée à la réhybridation d’atomes de carbone sp^2 en atome de carbone sp^3 ce qui va perturber la conjugaison électronique et donc la conductivité électrique. Les différentes possibilités de réactions de fonctionnalisation covalente du graphène sont résumées sur la Figure.I.9.

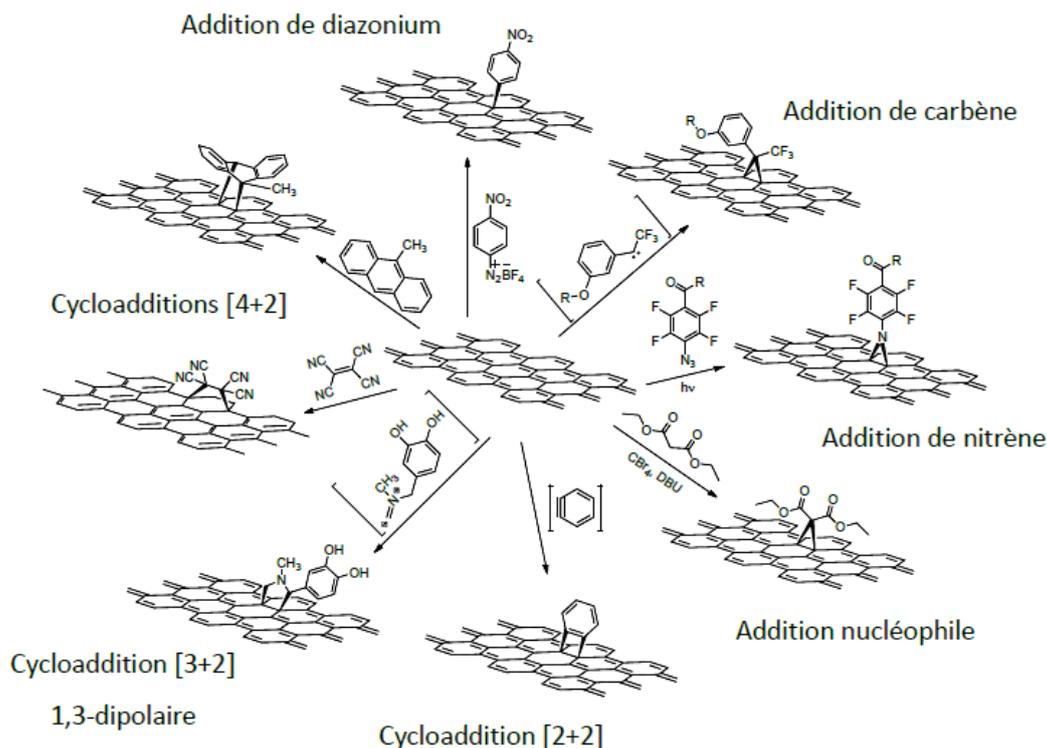


Figure I. 9. Méthodes usuelles de la modification chimique du graphène par une fonctionnalisation covalente [48].

I.2.5.2. Synthèse et fonctionnalisation du graphite oxydé (GO)

I.2.5.2.1. Oxydation du graphite

Le graphite oxydé (GO) anciennement appelé oxyde graphitique ou acide graphitique a été préparé pour la première fois par Brodie et al. en 1859 [49]. Ensuite, Staudenmaier [50] et Hummers et al. [51] se sont intéressés à l'oxydation du graphite en utilisant des acides minéraux forts et des agents oxydants tels que le KMnO_4 , le KClO_3 , et le NaNO_3 en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4) ou bien en mélange avec de l'acide nitrique (HNO_3).

Cette étape d'oxydation du graphite en GO est l'une des étapes principales de la modification chimique du graphite. L'oxyde de graphite est constitué d'empilements de feuillets d'oxyde de graphène avec un espacement intercouche entre 6 et 10\AA selon la quantité de molécules de H_2O qui sont présentes entre les plans du graphite après le processus d'oxydation [52]. La présence de groupes hydroxyle ($-\text{OH}$), carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) et époxyde ($>\text{O}$) à la surface des feuillets et de groupes acide carboxylique ($-\text{COOH}$) sur les bords des feuillets (selon les modèles présentés sur la figure.I.10) permettent une fonctionnalisation chimique ultérieure [53-56].

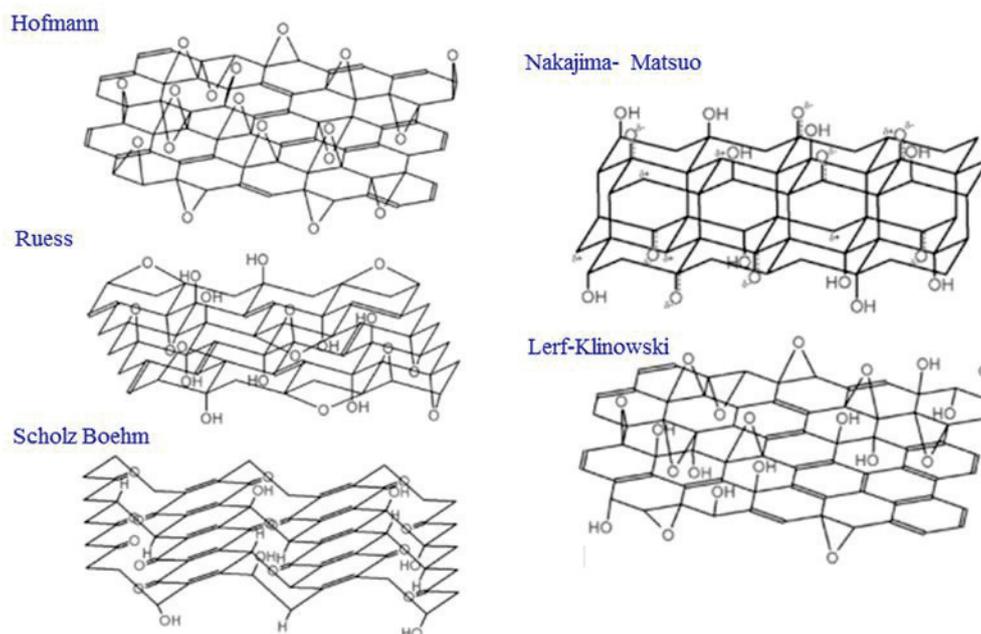


Figure I. 10. Modèles proposés par la littérature pour la structure du GO [58].

Récemment, Gao et al. [57] ont étudié la structure du GO en utilisant la technique de RMN ^{13}C et ils ont montré que la surface du GO contient des fonctions cétone, lactol (équivalent d'un hémiacétal à six chaînons) et d'alcool tertiaire en plus des fonctions époxydes et hydroxyles.

La production de nanocomposites polymères à base des dérivés de GO passe le plus souvent par une étape d'exfoliation du GO avant son incorporation dans des matrices polymères. L'exfoliation du GO en des feuillets individualisés de graphène oxydé se fait en milieu solvant ou par voie thermique à haute température ($>1000^\circ\text{C}$). La nature hydrophile et le large espacement interfeuillets du GO peuvent faciliter l'exfoliation directe dans l'eau (ou le diméthylformamide) soit par traitement ultrasons, soit par agitation mécanique à des concentrations allant jusqu'à 3 mg/mL [59]. Cette technique permet l'obtention de suspensions colloïdales stables de nanofeuillets de graphène oxydé [59,60]. Le schéma I.1 montre la synthèse du graphène oxydé à partir de graphite naturel.

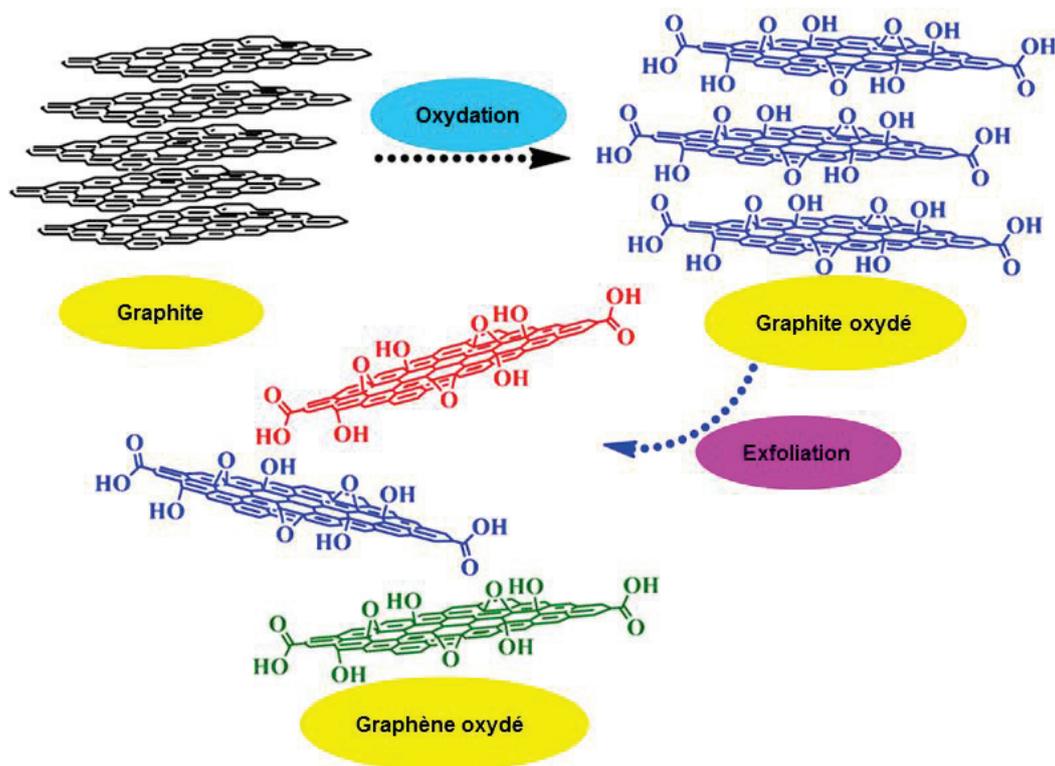


Schéma. I.1. Synthèse du graphène oxydé à partir du graphite naturel [54].

Des mesures de potentiel Zeta ont indiqué que les suspensions obtenues sont électrostatiquement stabilisées par les charges négatives, qui peuvent éventuellement être générées par les groupes carboxyliques (-COOH) qui sont présents sur les bords de chaque feuillet du graphène oxydé [60-64]. Cependant, le traitement par ultrasons peut fragmenter les feuillets de graphène oxydé ce qui peut entraîner la diminution de leurs dimensions latérales jusqu'à une valeur comprise entre 0,1 et 1 μ m [65,66].

Le graphite oxydé peut être aussi partiellement exfolié en des nanofeuillets de graphène oxydés via un traitement ultrasons dans des solvants organiques. Prades et al [67] ont montré que le GO peut s'exfolier dans le tétrahydrofurane (THF), le N,N-diméthylformamide (DMF), la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) et l'éthylène glycol (EG) sans aucune fonctionnalisation additionnelle (Figure.I.11). Les suspensions colloïdales de GO obtenues avec une concentration de 0,5mg/mL sont stables dans ces solvants et comparables avec celles dans l'eau. Ils ont aussi montré que d'autres solvants organiques ne peuvent pas être utilisés pour exfolier et disperser le GO comme le méthanol, l'acétone, l'éthanol, le propanol, l'oxyène et le n-hexane (figure I.11).

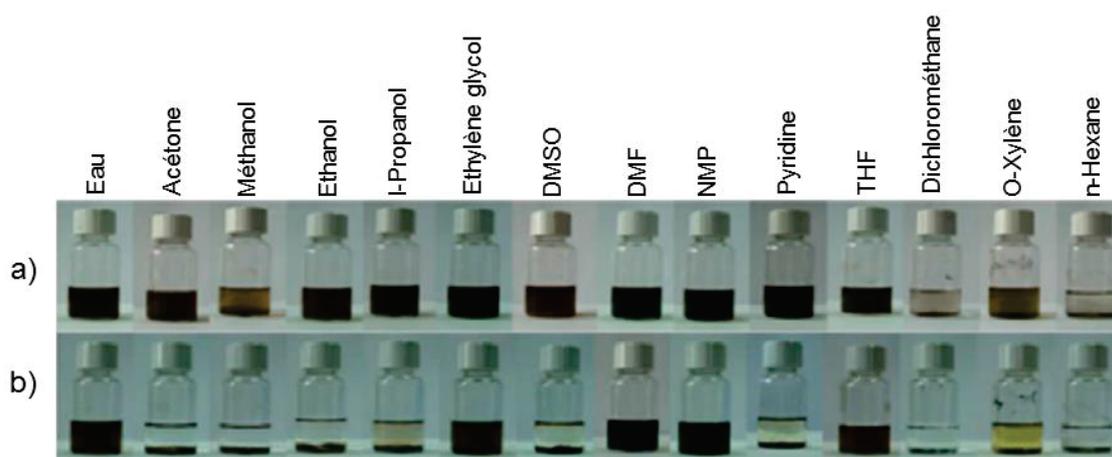


Figure I. 11. Suspensions du GO dans différents solvants organiques après un traitement ultrasons pendant 1h : a) Juste après le traitement ultrasons et b) 3 semaines après le traitement ultrasons ($C=0,5\text{mg/mL}$) [67].

De plus, le GO peut être exfolié dans des solvants aprotiques par des réactions avec des composés organiques comme l'octadécylamine [68] ou par traitement avec des tensio-actifs organiques [68,69]. Ces suspensions peuvent donc être utilisées pour la production de nanocomposites polymères/GO.

L'agitation mécanique et magnétique est aussi des autres méthodes pour l'exfoliation du GO en des nanofeuillets de graphène oxydé mais ces dernières sont des méthodes moins efficaces par comparaison avec la méthode de sonification.

A cause de la présence des groupements contenus dans la structure chimique du graphène oxydé, ce dernier est thermiquement instable et électriquement isolant, ce qui peut limiter son utilisation à haute température (milieu fondu) pour la fabrication de nanocomposites polymères et pour des applications électroniques et microélectroniques. Dans ce cas, une réduction partielle du graphène oxydé est nécessaire pour rétablir l'architecture conjuguée et par conséquent la conductivité électrique et la stabilité thermique. Plusieurs méthodes ont été développées dans la littérature pour la réduction du graphène oxydé, afin de préparer des nanofeuillets de graphène en large quantité avec haute qualité structurale et une grande stabilité thermique.

1.2.5.2.2. Fonctionnalisation covalente du GO

La fonctionnalisation chimique du GO par des molécules et/ou des chaînes polymères entraîne une amélioration de sa dispersion dans les solvants organiques. Cette

fonctionnalisation peut être effectuée par différentes réactions classiques de la chimie organique et quelques exemples sont donnés dans le tableau 1.

Type de réaction chimique	Agent de modification	Fonction réactive	Solvant	Réf
Addition Nucléophile	3-aminopropyltriéthoxysilane	Amine sur l'époxyde	DMF	[71]
	Dopamine	Amine sur l'époxyde	H ₂ O	[72]
	Liquide ionique fonctionnalisé amine	Amine sur l'époxyde	Eau,DMF,DMS O	[73]
	Poly glycérol	Amine sur l'époxyde	Eau	[74]
Addition électrophile	Sel d'aryle diazonium de l'acide sulfanilique	Sulfonation	H ₂ O	[75]
	4-bromo aniline	Bromation	DMF	[76]
	Aryl diazonium	Diazotization	DMF	[77]
Réaction de condensation	Chitosane	Les NH ₂ de chitosane avec les COOH du GO	Eau	[78]
	SOCl ₂ suivi octadécyl amine	Amine sur chlorure d'acyle	THF, DMF	[79]
	Alpha, Beta et gamma cyclodextrine	Milieu basique hydroxyle avec époxyde	Eau, DMF, THF	[80]
	SOCl ₂ suivi amine fonctionnalisé porphyrine	Amine sur le GO-Cl	DMF	[81]
Addition radicalaire	Anhydride maléique + peroxyde	Addition radicalaire	THF	[82]
	Les azotures	Addition radicalaire	H ₂ O/DMF	[83]

Tableau 1. Différentes réactions de chimie organique utilisées pour la fonctionnalisation du GO.

On peut classer les méthodes chimiques de modification du GO en quatre catégories : Les additions nucléophiles, les additions électrophiles, les réactions de condensation et les additions radicalaires.

I.2.5.2.2.1. Additions nucléophiles

La modification chimique du GO par addition nucléophile s'effectue par l'attaque d'un doublet d'électrons (généralement d'une fonction amine) sur le groupe époxyde, ce qui entraîne une ouverture du cycle et la formation d'une amine secondaire et d'une fonction alcool. [84,85] Par exemple, Kuila et al [86] ont greffé une alkylamine sur la surface du GO par addition nucléophile des fonctions amines sur les fonctions époxydes du GO (Schéma.I.2).

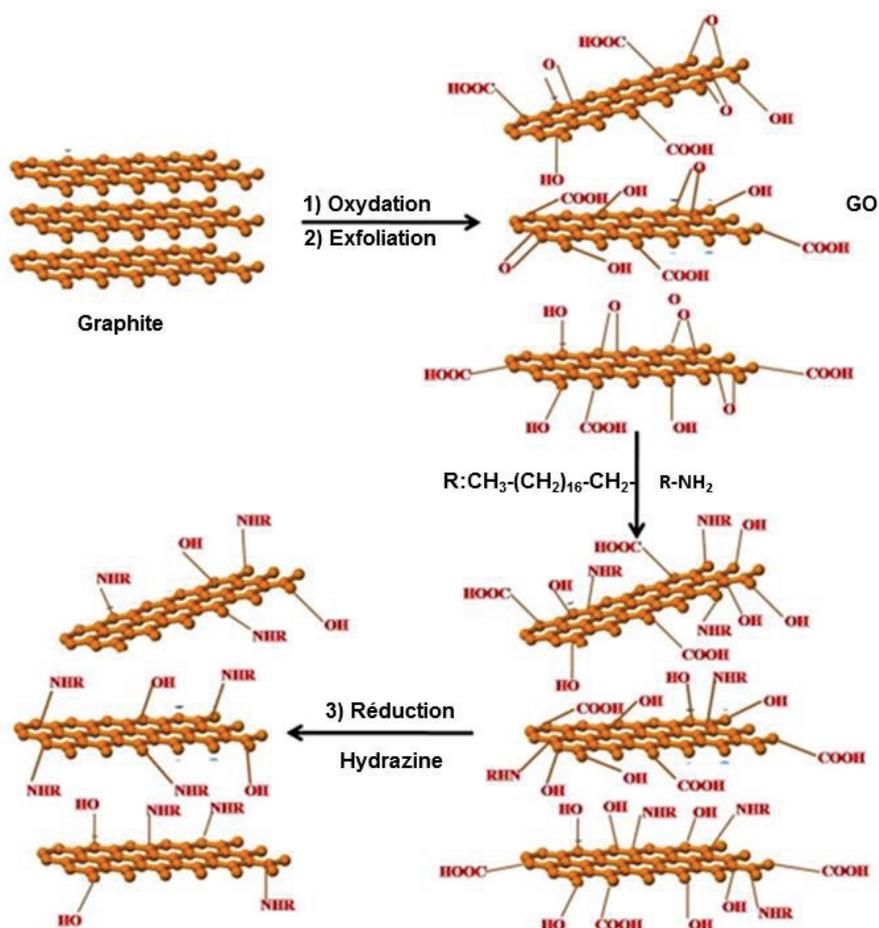


Schéma.I.2. Fonctionnalisation du GO par addition nucléophile d'une alkylamine (Octadécaneamine) sur le GO suivie par une étape de réduction chimique par l'hydrazine [86].

Ils ont trouvé que l'épaisseur du graphène modifié par l'alkyl amine est d'environ 1,5 nm [86].

De même, Yang et al [87] ont greffé le 3-aminotriéthoxysilane sur la surface du GO suivant le schéma.I.3.

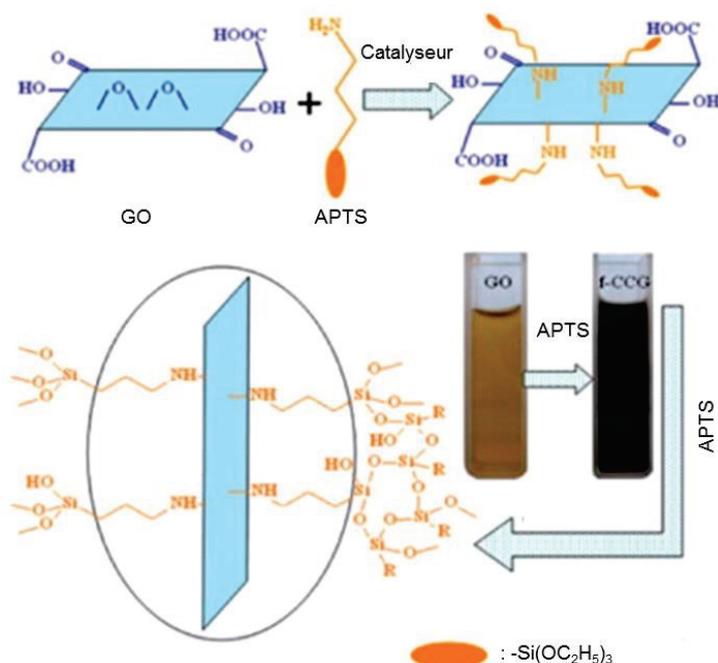


Schéma.I.3. Fonctionnalisation du GO par le 3-aminotriéthoxysilane [87].

Leur étude montre une bonne dispersion du GO modifié 3-aminotriéthoxysilane avec une concentration de 0,5 mg/mL dans différents solvants tels que l'eau, l'éthanol, le diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO). Ainsi, l'analyse ATG montre un pourcentage de greffage de 10,6% entre 550°C et 650°C soit une densité de greffage voisine de 0,45mmol/g.

I.2.5.2.2.2. Additions électrophiles

La modification chimique du GO par une réaction d'addition électrophile implique souvent l'utilisation de sels de diazonium (Shéma.1.4).

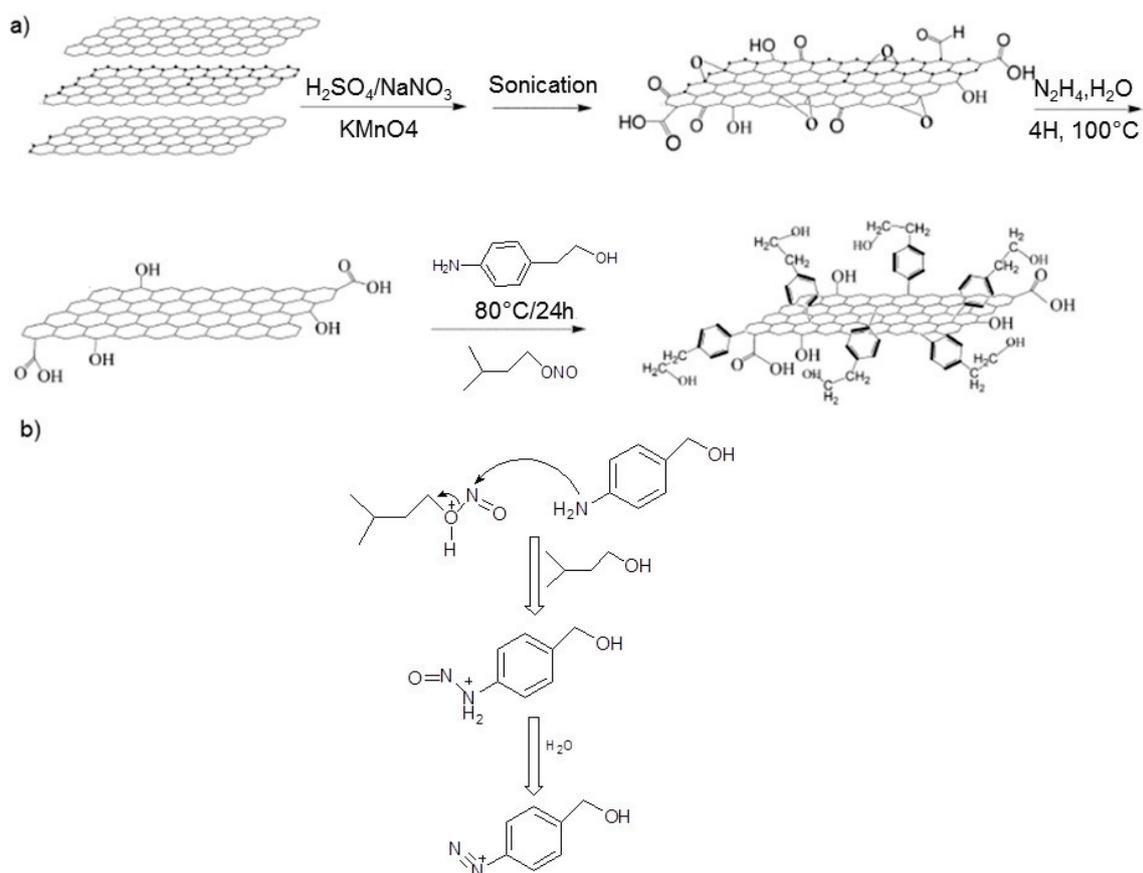


Schéma.I.4. a) Formation « in situ » d'un sel d'aryle de diazonium sur le GO, b) Mécanisme de diazotation [88].

Dans cette étude, le pourcentage de greffage du polystyrène sur le GO est de 82% soit une densité de greffage de 0,58 mmol/g. De plus, la température de transition vitreuse après ce cette fonctionnalisation a été augmentée par une différence de 15°C par comparaison avec le polystyrène pur. (91,4°C pour le PS pur, 106,7 °C pour le GO-PS). Ainsi, une observation avec le microscope à force atomique (AFM) a montré que l'épaisseur passe de 0,73 nm pour le GO à 3 nm pour le GO-PS.

I.2.5.2.2.3. Réactions de condensation

Les réactions de condensation sont des réactions entre deux fonctions bien définies aboutissant à une fonction finale, accompagnées de la formation d'une molécule simple (ex : H₂O, HCl...). La modification chimique du GO peut être effectuée à partir des fonctions hydroxyles et des fonctions acides carboxyliques. Par exemple, A. Ashori et al. [89] ont greffé l'éthylène diamine (EDA), la 4,4'-diaminodiphényl sulfone (DDS) et le p-phénylènediamine (PPD) sur le GO (Figure.I.12).

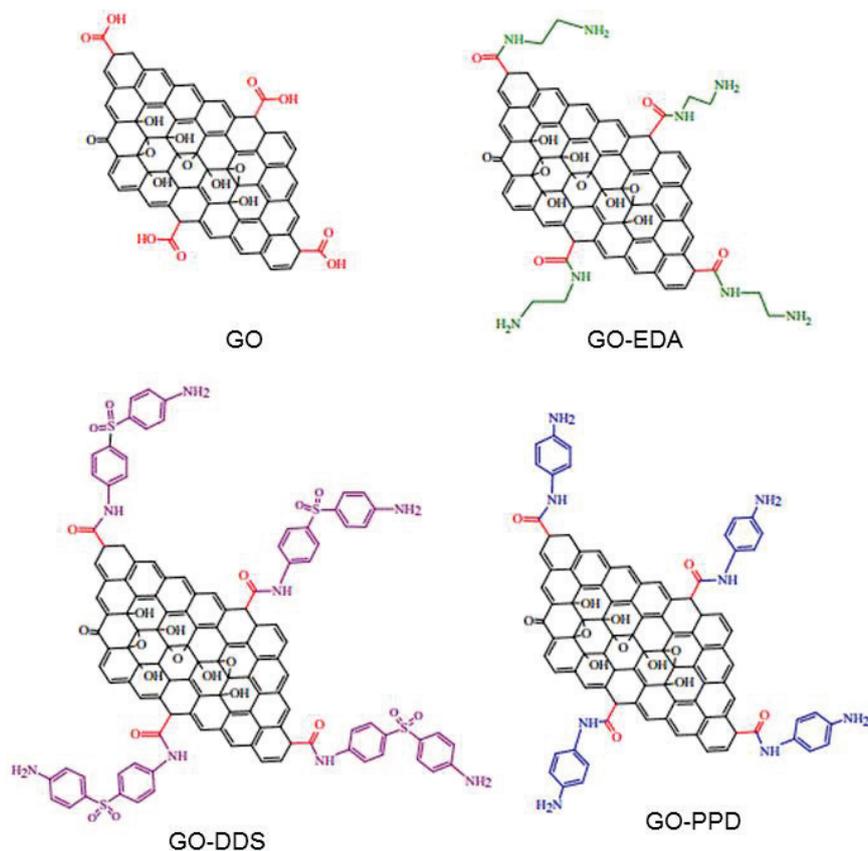


Figure I. 12. Modification chimique du GO par l'EDA, le DDS et le PPD [90].

Les différentes méthodes utilisées pour caractériser ces fonctionnalisations ont montré que l'oxydation du GO et sa modification chimique ont été effectués. En effet, la diminution des groupes fonctionnels oxygénés et l'apparition de groupes aminés ont été évaluées par la spectroscopie FT-IR et l'analyse élémentaire. De plus, l'effet de l'ajout du GO et du GO fonctionnalisé sur les propriétés mécaniques du composite était évalué et les résultats montrent que l'éthylènediamine fonctionnalisé par le GO (GO-EDA) à une teneur de 0,3% en poids peut augmenter la résistance à la traction.

1.2.5.2.2.4. Additions radicalaires

Les doubles liaisons carbone-carbone de la structure chimique du GO peuvent aussi subir des additions radicalaires. Par exemple, Guimont et al [202] ont réalisé le greffage radicalaire du pentadécane par abstraction d'atomes d'hydrogène sur le GO (Schéma.I.6).

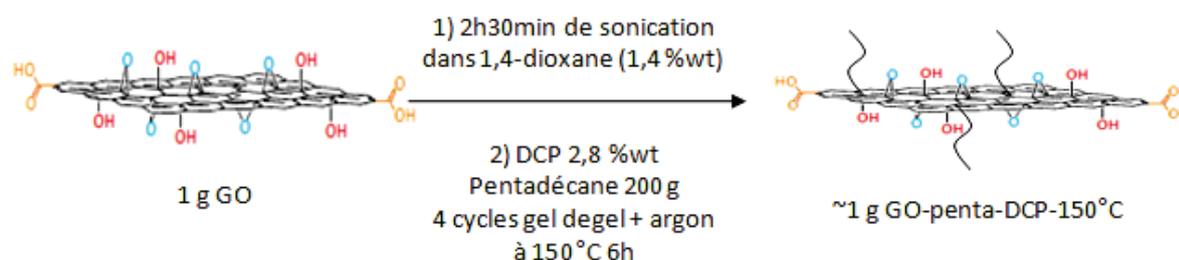


Schéma.I.6. Greffage du pentadécane sur le GO en présence d'un peroxyde [202].

Leur analyse ATG a confirmé le phénomène de solvothermo réduction avec une diminution de la perte de masse vers 200°C (liée à la pyrolyse des fonctions polaires) après greffage et/ou traitement thermique à 150°C. Ainsi, cette analyse ATG a été utilisée afin d'évaluer le taux de greffage du pentadécane sur le GO, la perte de masse entre 300 et 500°C du GO-pentadécane en présence de peroxyde de dicumyle (DCP) à 150°C (GO-penta-DCP-150°C) a été comparée à celle du GO traité à 150°C dans le pentadécane pur. Leur différence de perte de masse entre 300 et 500°C n'est que de 1 % soit dans l'incertitude sur la mesure de l'ATG, donc, il n'est pas possible d'évaluer le taux de greffage. Par contre la morphologie du GO-penta-DCP-150°C a été observée par MEB afin de mettre en évidence sa morphologie sous forme de feuillets.

De plus, Hsiao et al. [91] ont réalisé l'addition radicalaire d'un anhydride maléique greffé sur le poly(oxyalkylène)amine avec une masse molaire de 2000 (MA-POA2000) en présence de peroxyde de benzoyle (BPO) sur un GO préalablement réduit thermiquement (Schéma.I.7).

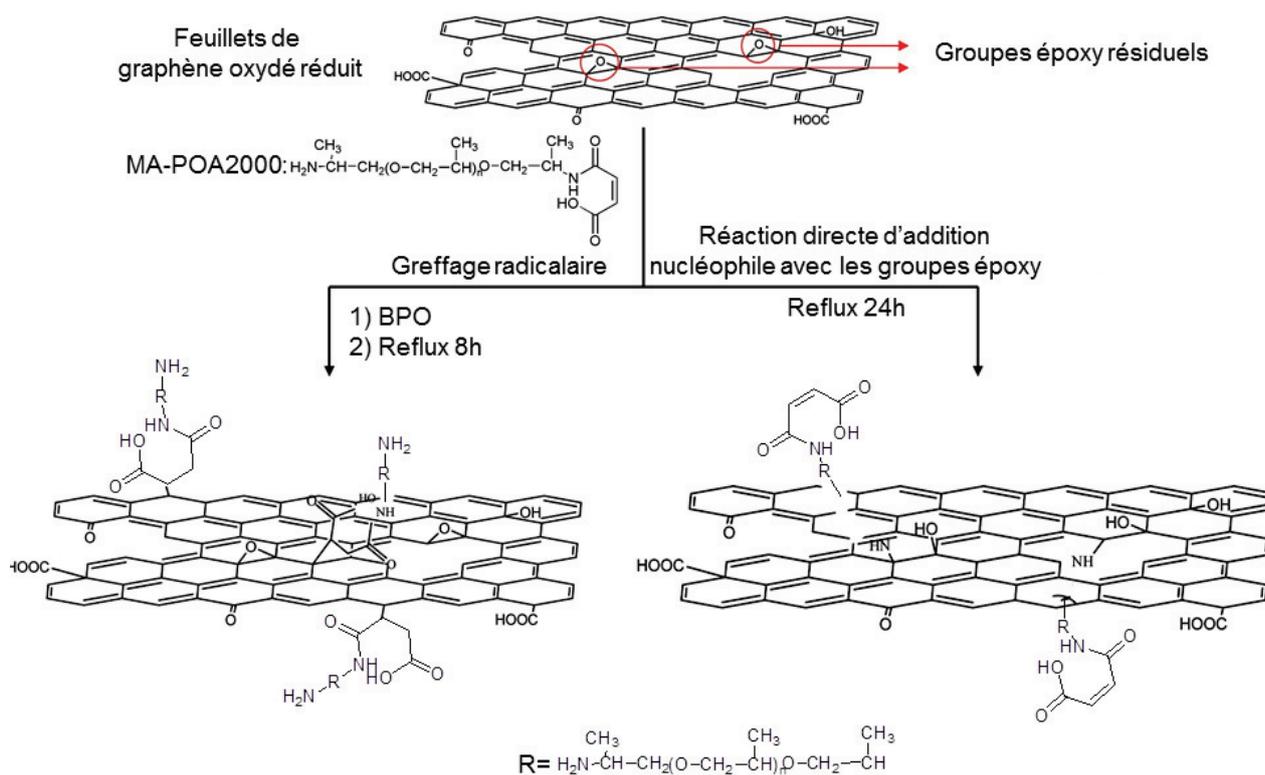


Schéma.I.7. Greffage radicalaire d'un anhydride maléique greffé sur le poly(oxyalkylène)amine avec un poids moléculaire de 2000 (MA-POA2000) sur un GO thermiquement réduit en présence de peroxyde de benzoyle (BPO) [91].

Ils ont vérifié dans cette étude que le graphène fonctionnalisé MA-POA2000 présente une dispersion homogène après plus de deux mois dans le THF avec une concentration de 0,25mg/mL par comparaison avec le graphène réduit thermiquement qui contient des groupes époxy résiduels. Ce qui implique que la longue chaîne de MA-POA2000 améliore efficacement la compatibilité entre le graphène et le THF. De plus, l'analyse ATG montre un taux de greffage de 17,8% pour le greffage radicalaire et 17,2% pour le greffage directe par addition nucléophile ce qui correspond à des densités de greffage de 0,089 mmol/g et 0,082mmol/g respectivement.

Le greffage de chaînes polymères sur le graphène oxydé est aussi très utilisé à partir des techniques de greffage onto, from et through.

I.2.5.2.2.5. Greffage de polymères par la voie « Grafting onto »

Le principe de la technique « Grafting onto » consiste à réaliser un couplage entre des chaînes de polymères fonctionnelles et un substrat grâce aux fonctions antagonistes (Figure.I.13).

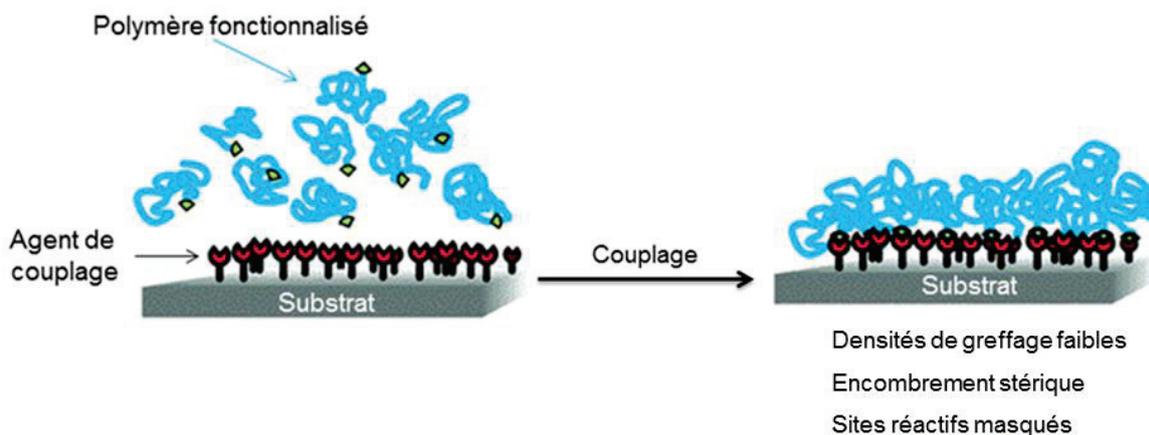


Figure I.13. Principe de la technique « Grafting onto ».

En général, cette méthode de greffage conduit à des densités de greffage faible car les premières chaînes greffées s'étalent sur la surface en masquant les sites réactifs du substrat.

I.2.5.2.2.6. Greffage de polymères par la voie « Grafting through »

La technique de « Grafting through » implique le greffage préalable de « monomère » (double liaison par exemple) sur la surface du substrat puis la polymérisation du monomère à la fois sur la surface du substrat et dans la solution.

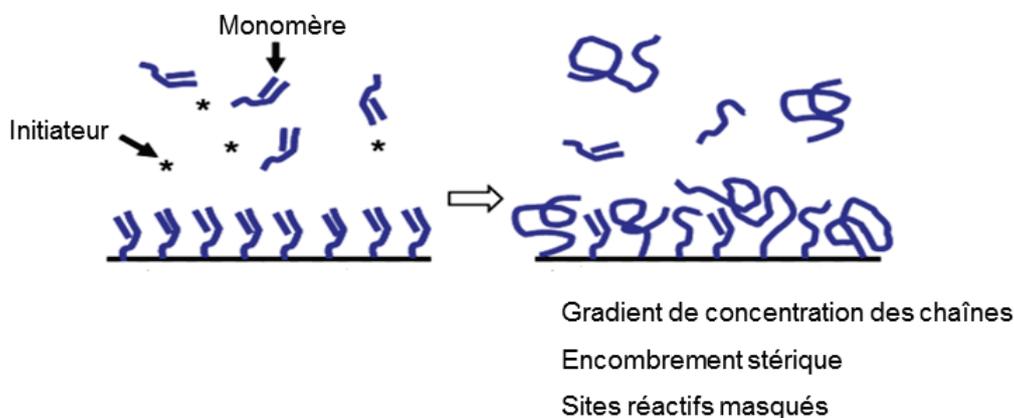


Figure I.14. Principe de la technique « Grafting through ».

I.2.5.2.2.7. Greffage de polymères par la voie « Grafting from »

Dans le cas de la technique « Grafting from », des sites actifs anioniques ou radicalaires sont tout d'abord créés à la surface du substrat et utilisés ensuite pour l'amorçage de la polymérisation d'un monomère (Figure.I.14).

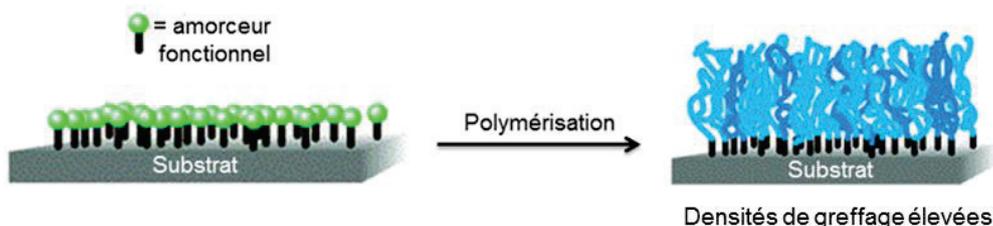


Figure I.15. Principe de la technique « Grafting from ».

Cette méthode conduit à des densités de greffage supérieures à la technique de « grafting onto ».

I.2.5.2.3. Réduction des dérivés du graphite oxydé

I.2.5.2.3.1 Réduction thermique après la fonctionnalisation

La synthèse des nanofeuillets de graphène par la méthode de réduction du GO a été reportée pour la première fois par Schniepp et al. [92]. Néanmoins, il est possible d'obtenir des nanofeuillets de graphène thermiquement réduits par un chauffage rapide du GO dans un environnement inerte et à haute température [92,93]. En effet, le chauffage du GO à 1050 °C pendant 30s dans un environnement inerte entraîne l'exfoliation et la réduction du GO (schéma.1.8).

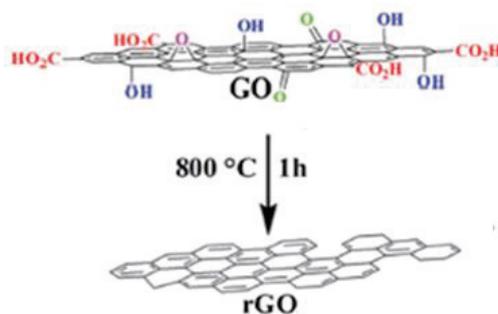


Schéma.I.8. Production du graphène à partir de la réduction thermique du GO [94].

L'exfoliation du GO se produit par la pression générée par le gaz CO₂ émis par la décomposition des groupes acides carboxyliques (COOH) et époxydes (I>O) localisés sur le GO [92]. L'avantage de cette méthode est que l'exfoliation et la réduction se font en une seule étape, ainsi cette méthode permet l'obtention du graphène sans passer par une étape de dispersion préalable du GO dans des solvants organiques.

I.2.5.2.3.2 Réduction chimique

La réduction chimique du GO, se réalise à partir d'une dispersion colloïdale stable de GO ou de GO fonctionnalisé. La méthode de réduction chimique de GO décrite dans la littérature implique généralement l'utilisation d'hydrazine [95,96] ou de ses dérivés comme le diméthylhydrazine [97]. La réduction chimique par l'hydrazine ou bien ses dérivés consiste à réduire les groupes oxygénés présents sur la surface et sur les bords du GO, ce qui produit en général des nanofeuillets de graphène sans défauts structuraux.

Stankovich et al. [95] ont proposé un mécanisme de réduction des fonctions époxyde par l'hydrazine (Figure.I.16).

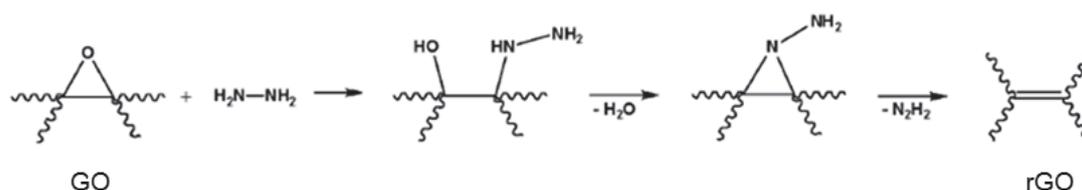


Figure I.16. Mécanisme proposé pour la réduction chimique du GO en rGO par l'Hydrazine [96].

L'hydrazine ou ses dérivés (tels que la diméthylhydrazine [97] et l'hydrate d'hydrazine [95,99,100]) sont des agents réducteurs reconnus pour leur efficacité. Par contre, à cause de sa toxicité et de son coût élevé, l'hydrazine n'est pas très utilisée dans le milieu industriel. Ainsi, dans la littérature, d'autres protocoles expérimentaux sont proposés pour éviter son utilisation. La réduction chimique des suspensions colloïdales de GO peut donc aussi être effectuée en utilisant des différents agents réducteurs chimiques tels que l'hydroquinone [101], le borohydrure de sodium [102], des composés soufrés [103], le TiO₂ irradié par UV [104], la Vitamine C [105], le Fer [106], l'hydroxyde de sodium [107], les acides aminés [108], les alcools [109], les sucres [110], l'acide iodhydrique [111] et d'autres poudres métalliques [112-114].

I.2.5.2.4. Principales méthodes de caractérisation des dérivés du graphène

Après l'oxydation du graphite, et éventuellement sa fonctionnalisation, différentes techniques de caractérisation sont utilisées telles que la spectroscopie (UV Vis, IR, Raman, XPS, DRX, l'analyse thermo gravimétrique (ATG)) et la microscopie (MEB, MET, AFM).

i) Analyses spectroscopiques

- La spectroscopie infrarouge (IR) est utilisée pour déterminer la nature chimique des différentes liaisons en présence (Figure.I.17.A).
- La diffraction des rayons-X est utilisée pour confirmer l’intercalation de groupes chimiques entre les feuillets de graphite et/ou de GO et aussi pour vérifier une éventuelle exfoliation des nanofeuillets de graphène (figure.I.17.B).
- La spectroscopie de Raman est souvent utilisée pour évaluer le changement d’hybridation sp^3 en sp^2 dans le cas de la réduction du GO par exemple et de dénombrer le nombre de feuillets impliqués dans les agrégations (Figure.I.17.C).
- La spectrométrie photoélectronique X (XPS) est une technique utilisée pour quantifier la quantité d’oxygène, d’azote, de carbone... sur la surface des dérivés du graphite et aussi pour mettre en évidence les types de liaisons présentes sur la structure du GO (greffé). Elle peut être aussi utilisée pour vérifier la modification chimique du GO et sa réduction (Figure.I.17.D).

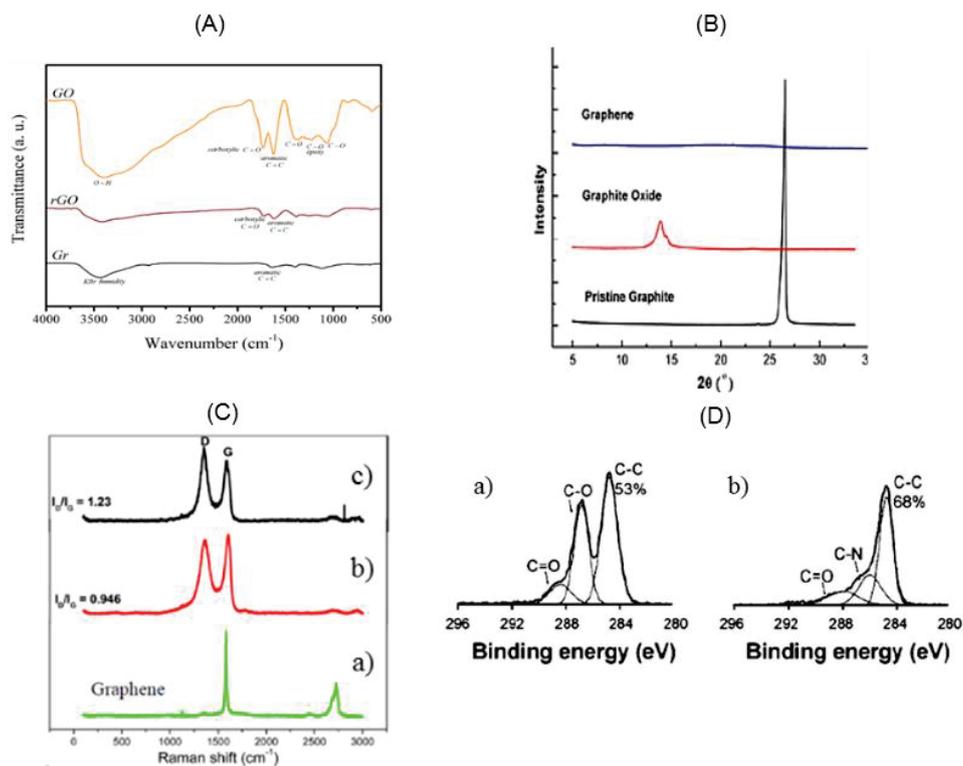


Figure I.17. (A) Spectroscopie infrarouge du graphite, du GO et du rGO [118]. (B) Diffraction des rayons- X du graphite, du GO et du graphène [117]. (C) Spectroscopie de RAMAN pour a) le graphène, b) le GO et c) le rGO [116]. (D) Spectroscopie photoélectronique-X (XPS) C1s pour a) le GO et b) le rGO [115].

- La spectroscopie UV-visible est utilisée pour vérifier la réduction chimique du GO. Elle peut être aussi utilisée pour vérifier la dispersion des nanocomposites à base de graphène dans les solvants (Figure.I.18.A).
- L'analyse thermogravimétrique (ATG) peut donner des informations sur la quantité de matière organique greffée, la stabilité thermique des nanocomposites à base de graphène, la réduction du GO et le taux de pyrolyse des groupes oxygénés dans la structure finale du GO (Figure.I.18.B).

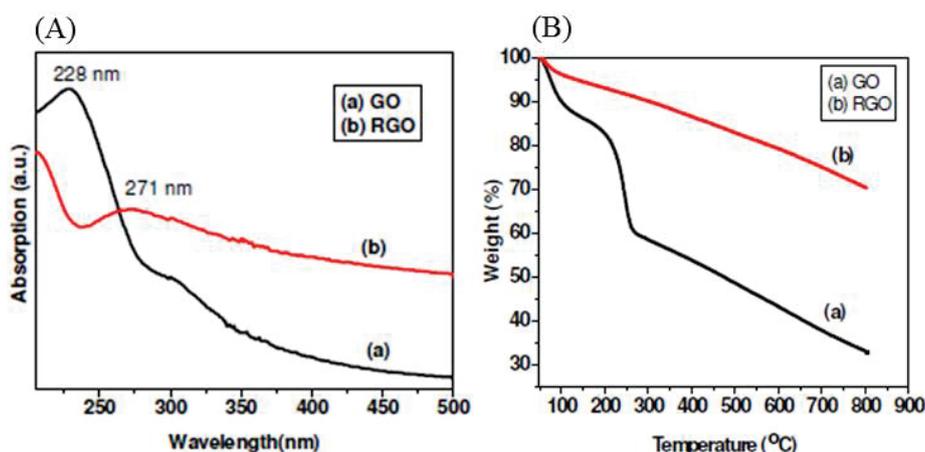


Figure I.18. (A) Spectres d'absorption UV-Visible pour a) le GO et b) le rGO. (B) Analyse thermo gravimétrique (ATG) pour a) le GO et b) le rGO [119].

ii) Microscopie

- Le microscope à force atomique (AFM) est utilisé pour l'évaluation des dimensions latérales du substrat étudié, son épaisseur, sa topographie et ses défauts structuraux.
- Le microscope électronique à balayage (MEB) donne un aperçu qualitatif de la structure tridimensionnelle des feuillets de graphène et sur sa morphologie.
- Le microscope électronique à transmission (TEM) est aussi utilisé pour déterminer la taille des nanofeuillets de graphène et permet aussi de différencier les feuillets individuels et les feuillets multiples.

II. Les polysaccharides

Les polysaccharides sont des polymères d'origine naturelle constitués de plusieurs oses liés entre eux par des liaisons osidiques. Ils ont des enchaînements covalents de 20 à plusieurs milliers d'unités monosaccharidiques. Il existe dans la nature de nombreuses variétés de

polysaccharides pour lesquels l'intérêt porté est proportionnel aux propriétés et aux applications potentielles. Ces polysaccharides peuvent être d'origine végétale, c'est le cas de l'amidon, de la cellulose, des pectines ou des gommés. Ils peuvent également être issus des algues comme les alginates, les carraghénanes, l'agar ou les fucanes, ou encore être d'origine animale (héparine, chondroïtine), ou microbienne (dextranes, xanthanes).

II.1. La cellulose

La cellulose est le polymère le plus abondant sur terre. Elle représente environ 50% de la biomasse et les végétaux en produisent 50 à 100 milliards de tonnes par an. Elle est le principal constituant de la paroi cellulaire des plantes et du bois (jusqu'à 95% dans les fibres de coton et de 40 à 55% dans le bois). C'est un polymère linéaire composé d'unités glucose reliées entre elles par des liaisons β -1,4-glycosidiques et son motif répétitif est le cellobiose (figure.II.1).

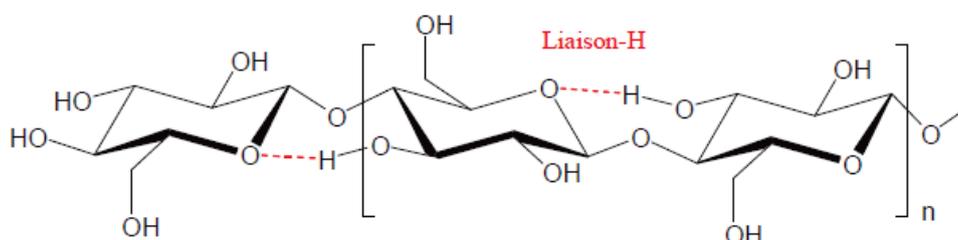


Figure II.1. Structure chimique de la cellulose.

Ces liaisons osidiques donnent à la cellulose une structure tridimensionnelle très résistante grâce à la présence d'un réseau de liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires. Cependant, la cellulose possède une structure partiellement cristalline, rigide, peu réactive, et elle est insoluble dans de nombreux solvants organiques. De plus, la cellulose possède des régions cristallines organisées en microfibrilles ainsi que des zones amorphes, qui sont beaucoup plus réactives. Le cellobiose est formée de deux unités β -D-glucopyranoses (unité anhydroglucose ou AGU) dans leur conformation chaise 4C_1 et liées par une liaison glycosidique β (1 \rightarrow 4) ce qui lui confère une structure linéaire (Figure.II.2).

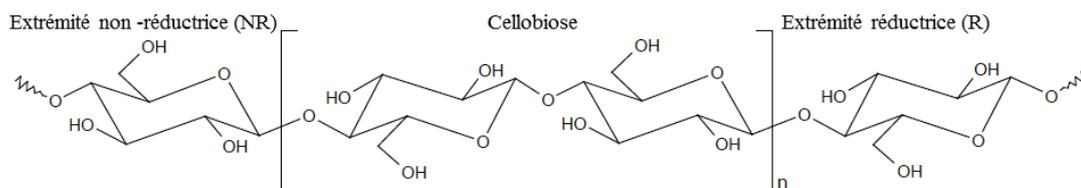


Figure II.2. Représentation d'une chaîne de cellulose.

L'extrémité réductrice (R) du polymère correspond à l'unité AGU dont le carbone anomérique n'est pas lié à une autre unité glucidique (Figure.II.2).

Cependant, l'unité glucose située à l'autre bout de la chaîne cellulosique est appelée extrémité non-réductrice (NR) car le carbone anomérique est engagé dans une liaison glycosidique β (1 \rightarrow 4) (Figure.II.2). Le nombre d'unités AGU répond au degré de polymérisation de la cellulose (DP) : il varie entre 400 et 14000. Le maximum est atteint pour la cellulose native (n'ayant supportée aucun traitement chimique). En moyenne, après purification, les celluloses possèdent un DP de 2500 [120].

II.1.1 Caractéristiques physico-chimiques de la cellulose

La cellulose comporte des zones cristallines et des zones amorphes, les liaisons hydrogènes étant beaucoup plus nombreuses dans la région cristalline. Le taux de cristallinité de la cellulose est de 40 à 50% pour le bois, 60% pour le coton et supérieur à 70% pour certaines algues marines [121].

II.1.1.1. Cohésion des chaînes cellulosiques

Les AGU disposent de trois groupements hydroxyle dont deux fonctions alcool secondaire (en position 2 et 3) et une fonction alcool primaire (en position 6) (Figure.II.3A).

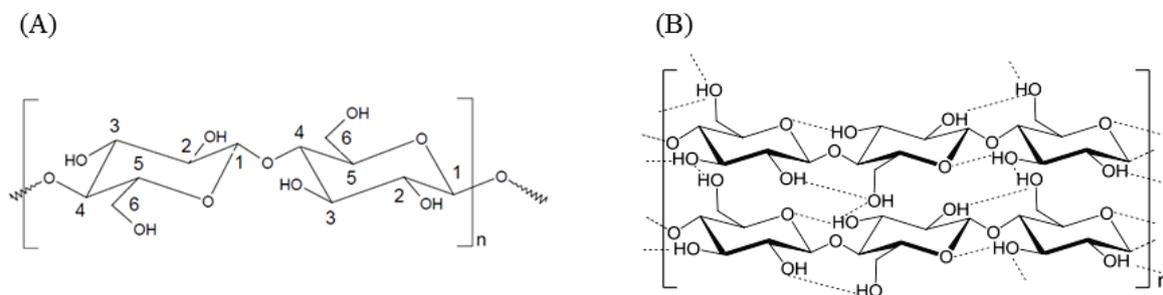


Figure II. 3. (A) Numérotation des carbones d'une unité AGU, (B) Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires de la cellulose [122].

Ces groupes hydroxyles, ainsi que les liaisons glycosidiques, se situent en position équatoriale par rapport au plan du cycle (Figure.II.3A). Cette conformation provoque la formation de liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires (Figure.II.3B). La présence de ces liaisons hydrogènes a plusieurs conséquences. En premier lieu, du fait de leur grand nombre et de leur agencement, elles donnent aux fibres de cellulose une très grande résistance mécanique. De plus, la cellulose est très difficilement soluble car il est peu aisé de casser toutes ces

interactions. Enfin, elle n'est pas fusible car la température nécessaire à la rupture de ces liaisons hydrogènes est supérieure à celle de la décomposition de la chaîne, qui a lieu par rupture du cycle glucopyranosique.

II.1.1.2. Propriétés de gonflement

Les deux caractères (cristallin et amorphe) de la cellulose induisent une pénétration de solvant en deux étapes. La première étape, la plus facile, est la pénétration dans la zone amorphe qui induit un gonflement intercrystallin. Si le solvant arrive à diffuser dans les régions cristallines, il provoque un gonflement intracrystallin. Tous les solvants ne peuvent pas arriver l'intérieur de la zone cristalline : l'eau par exemple n'induit qu'un gonflement intercrystallin de la fibre de cellulose [123].

Cependant, la quantité d'eau maximale qui peut être contenue dans les parois d'une cellule de bois (point de saturation) varie entre 0,31 et 0,62 gramme par gramme de matière sèche [124]. Cette quantité varie avec la provenance de la cellulose, son traitement, ou l'historique des séchages et réhumidifications [124]. Le gonflement intercrystallin a aussi été examiné avec des solvants organiques [125,126]. Par comparaison avec l'eau, des solvants aussi bien protiques qu'aprotiques présentent des pouvoirs gonflants plus importants que l'eau (le formamide, le diméthyl sulfoxyde et l'éthanolamine) alors que les alcools gonflent beaucoup moins la cellulose [127].

Certains composés sont capables de pénétrer au travers la barrière de la cristallinité et génèrent un gonflement dit intracrystallin. Bien que pénétrant la cellulose au plus profond de sa structure, ils ne sont pas capables de la dissoudre. Les hydroxydes de sels alcalins (dont la soude utilisée dans le procédé de mercerisage), les amines et l'ammoniac liquide font partie de cette catégorie [128]. Les produits produisant un gonflement inter et intracrystallin de la cellulose sont utilisés pour des réactions en phase hétérogène [203].

II.1.1.3. Méthodes de solubilisation de la cellulose

La cellulose est un polysaccharide très difficile à solubiliser. Cependant, il existe des solvants capables de dissoudre ces chaînes en cassant les interactions hydrogène. Il existe plusieurs classifications des solvants de la cellulose, selon leurs natures chimiques ou leur capacité à modifier la cellulose (solvants dits "dérivatisants").

II.1.1.3.1. Solubilité dans l'eau

La cellulose est insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques usuels. Il n'existe que quelques solvants particuliers qui ont l'aptitude de dissoudre la cellulose. La solubilité de la cellulose est liée directement à la longueur de sa chaîne. En effet, plus le degré

de polymérisation (DP) est élevé, plus les liaisons hydrogène intermoléculaires sont nombreuses. Le critère de solubilité de la cellulose dans l'eau se divise en trois zones (Figure.II.4) :

- Les oligosaccharides de $DP > 30$ ont un comportement comparable au polymère [129].
- Les cellodextrines de $7 < DP \leq 13$ sont solubles dans l'eau dans certaines conditions [130].
- Les cellodextrines de $DP < 7$ sont solubles dans l'eau [131].

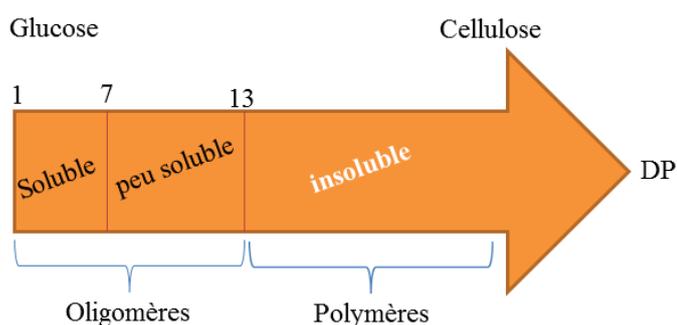


Figure II.4. Solubilité de la cellulose dans l'eau selon son DP [121].

II.1.1.3.2. Solubilisation de la cellulose par des interactions moléculaires

Il existe des solvants qui peuvent solubiliser la cellulose par de simples interactions intermoléculaires. Ils peuvent se classer ici en deux types à savoir les milieux aqueux et les milieux non-aqueux. Les solvants aqueux sont les sels inorganiques comme les dérivés de LiCl ou les sels fondus [132], et les complexes avec les métaux de transition comme le Cuam (cuprammonium hydroxyde) ou le Cuen (cupriethylenediamine hydroxyde) ainsi que les hydroxydes d'ammonium ou alcalins. Ces procédés comme la dissolution au Cuam sont utilisés dans l'industrie pour de gros tonnages. Les solvants non-dérivatisants non aqueux sont les N Oxide comme la N-Méthylmorpholine-N-Oxide (NMMO) et le N-N,DiMéthylAcétamide (DMAC) en présence de chlorure de Lithium (DMAC/LiCl) (Figure.II.5).

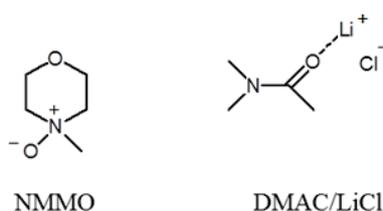


Figure II.5. Structures chimiques des solvants de solubilisation de la cellulose.

II.1.1.3.3. Solubilisation de la cellulose par modification chimique

Les solvants dérivatisants de la cellulose sont des procédés qui modifient la structure chimique de la cellulose par formation d'un intermédiaire de type ester, éther ou acétal afin de permettre la dissolution. De plus, ces produits peuvent dans certains cas être isolés par réprécipitation et exploités pour les propriétés apportées par cette fonctionnalisation. Les dérivés les plus couramment utilisés sont l'acétate de cellulose (film, membranes et filtres), le nitrate de cellulose (explosif) et le xanthate de cellulose (viscose, cellophane).

II.1.1.3.4. Propriétés mécaniques de la cellulose

Les propriétés mécaniques de la cellulose ont été étudiées récemment par de nombreux chercheurs en mettant l'accent sur l'impact des matrices cellulose en tant que matériau de renfort dans les composites [133-138].

Les liaisons hydrogène inter et intramoléculaires gouvernent les propriétés mécaniques et la stabilité thermique de la cellulose (Figure.II.6). Les chaînes macromoléculaires sont liées par des liaisons hydrogène intermoléculaires suivant l'axe a, formant ainsi un feuillet. Ces feuillets sont maintenus entre eux par des forces de Van der Waals selon l'axe b (Figure.II.6) [139].

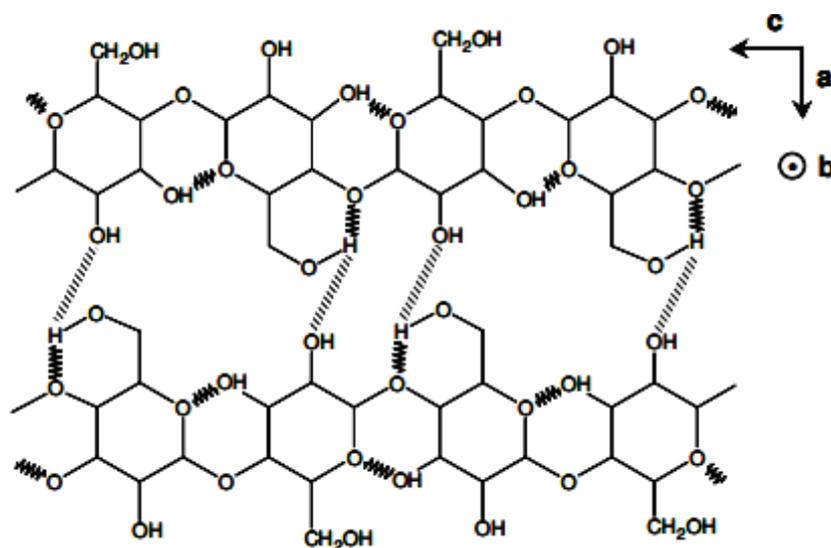


Figure II.6. Les liaisons hydrogènes inter et intra moléculaire dans la cellulose.

La cellulose est donc un matériau présentant une forte anisotropie dans le plan (a,b) perpendiculaire à l'axe c, axe des chaînes (Figure.II.6).

Très récemment, des auteurs ont cherché à déterminer les constantes élastiques de la cellulose cristalline soit de manière expérimentale, soit par simulation. Cette technique consiste à mesurer, par la technique de diffraction des rayons X (DRX), les déformations du réseau cristallin de la cellulose lorsqu'une contrainte est appliquée selon un axe privilégié. Elle

suppose l'application d'une contrainte homogène à un échantillon fortement orienté. Cependant, la modélisation moléculaire a également permis un calcul théorique de cette valeur. En tenant compte de la présence de liaisons hydrogène inter et intra-moléculaires, Kroon-Batenbur et al. [140] et Tashiro et Kobayashi [141] ont calculé respectivement des valeurs de 136 et 167 GPa pour la cellulose native. En négligeant les liaisons hydrogène, ces mêmes auteurs ont calculé des valeurs de module de 89 et 70 GPa, respectivement. Les calculs théoriques conduisent donc à des valeurs de module pour le monocristal de cellulose du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales (les calculs faisant l'hypothèse de l'existence de liaisons hydrogène étant les plus convaincants). Tashiro [141,142] a également estimé l'anisotropie des propriétés mécaniques dans le plan perpendiculaire à l'axe des chaînes. Le module d'Young est estimé à 54 GPa suivant l'axe a, le long duquel s'établissent des liaisons hydrogène intermoléculaires. Le long de l'axe b, où seules existent des interactions de Van der Waals, il est estimé à 15 GPa.

II.1.1.3.5. Greffage de la cellulose sur des substrats

➤ Greffage de la cellulose sur le dioxyde de titane

Afin de préparer un matériau adsorbant pour éliminer certains ions tel que l'arsenic (V) [As (V)], Anirudhan et al [70] ont développé une surface de TiO₂ greffé par un méthacrylate de glycidyle fonctionnalisé par une aminocellulose (Et-AMPGDC) pour éliminer l'arsenic (V) [As (V)] d'une solution aqueuse. L'un des principaux facteurs qui influe sur le comportement d'adsorption des ions d'un système est le pH de la solution. Anirudhan a étudié l'effet de la variation du pH de la solution entre 2,0 et 9,0 sur le pourcentage d'adsorption de As(V) sur le Et-AMPGDC en utilisant des concentrations initiales de 25 et 50 mg/L (Figure.II.9).

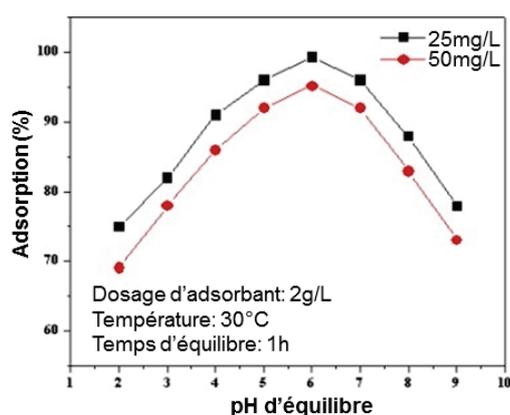


Figure II.7. Effet de la variation du pH sur le pourcentage d'adsorption de As(V) sur le Et-AMPGDC [70].

Les mesures de pH de la solution à différentes concentrations initiales montrent que l'adsorption optimale est notée à pH=6. Ainsi, l'adsorption d'As (V) sur le Et-AMPGDC à une concentration initiale de 25 et 50 mg /L est respectivement de 99,3% et 95,2% à pH 6,0.

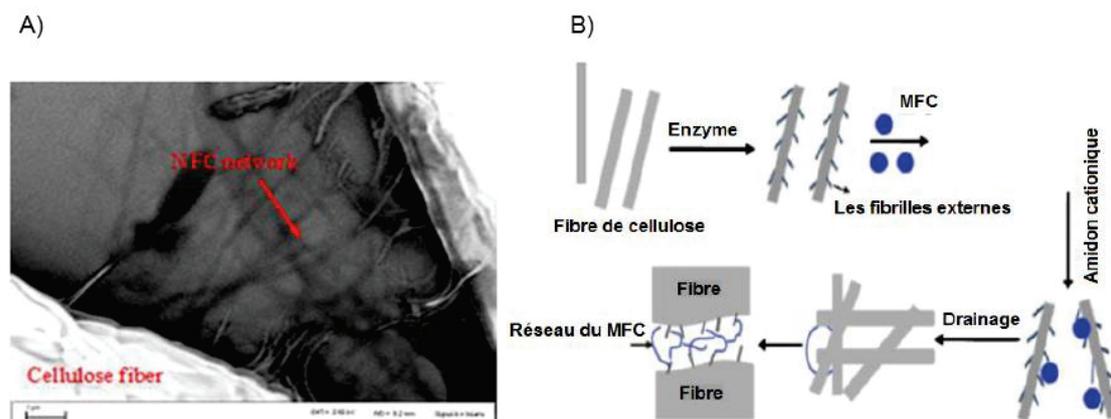
II.1.1.3.6. Domaines d'application de la cellulose

➤ Application comme renfort pour le papier

L'utilisation de la cellulose comme additif pour améliorer les propriétés physiques et mécaniques du papier a suscité récemment beaucoup d'intérêt, et un potentiel prometteur pour l'application dans le domaine de la technologie du papier et de l'emballage est prévu dans le futur [143-145].

Dans une autre étude, Gonzalez et al [146] ont montré que la combinaison entre un traitement enzymatique de la pâte (biobeating) et l'addition de la cellulose peut être considérée comme une alternative prometteuse pour améliorer les propriétés mécaniques du papier final sans réduire le taux de drainage à des niveaux indésirables [146].

L'addition de la cellulose à la pâte du papier traité par les enzymes montre une amélioration des propriétés mécaniques du papier. En revanche, une réduction de la porosité est observée, tandis que l'opacité reste inchangée. En effet, la cellulose agit comme un promoteur d'adhésion des fibres de cellulose. Cette hypothèse a été confirmée par microscopie électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM) (Figure.II.8A).



MFC : Micro fibre de cellulose.

Figure II.8. A) Image par MEB-EC d'une couche de papier préparée en présence des nanofibres de cellulose B) mécanisme de renforcement du papier par les nanofibres de cellulose [204].

Ainsi, le mécanisme de renforcement par la cellulose pour le papier a également été proposé (Figure.II.8B) [204].

➤ **Applications pour l'élaboration de matériaux conducteurs**

Compte tenu de sa grande fonctionnalité, de sa surface spécifique élevée, de ses excellentes propriétés mécaniques et de son caractère non toxique, la cellulose ouvre la porte à de nombreuses applications industrielles dans le domaine des matériaux conducteurs [156-157]. Par exemple, Mihranyan et al [152] ont préparé un composite conducteur à base de polypyrrole et de cellulose issue de la *Cladophora*, qui est une algue verte. Il a été obtenu par polymérisation du pyrrole en présence de chlorure de fer (III) (FeCl_3) sur un substrat de polysaccharides provenant d'algues. La surface spécifique du matériau composite a été calculée à $57 \text{ m}^2/\text{g}$ et la structure fibreuse de la cellulose est restée intacte même après le dépôt d'une couche de 50 nm d'épaisseur en polypyrrole. De plus, il a démontré d'excellents cycles de stabilité lorsqu'il est utilisé comme électrode [153]. Ce composite semble être bien adapté à une utilisation électrochimique, comme dispositif d'échange d'ions ou de séparation, ainsi que comme capteur. De plus, les batteries Lithium (Li) constituent un intérêt croissant comme système de stockage d'énergie. Toutefois, pour la diffusion future de ces batteries, des verrous autres que l'amélioration des performances et de la sécurité devront être levés. Il s'agit de développer des systèmes de production soucieux de la protection environnementale qui intègrent l'utilisation de matériaux verts et permettent la production de dispositifs de grandes surfaces à moindre coût et facilement recyclables.

II.2. Le chitosane

II.2.1. Généralités

Le chitosane est un polysaccharide dérivé de la chitine qui est un polymère naturel parmi les plus abondants sur la planète avec la cellulose [158].

La chitine est principalement présente dans le règne animal chez les invertébrés (insectes, crustacés, céphalopodes) ainsi que dans le règne végétal (parois cellulaires de certaines algues) et aussi dans certains champignons (levure, *penicillium*, champignons de Paris) [159]. Elle a été découverte par le français Henri Braconnot en 1811 dans la paroi cellulaire de champignons. C'est un polymère constitué d'unités saccharidiques N-acétyl-D-glucosamine (GlcNAc) liées en $\beta(1 \rightarrow 4)$ [160]. Aujourd'hui, la principale source industrielle de chitine (et de chitosane) provient de la carapace de crustacés (crevettes) et de l'endosquelette de calamars. La structure chimique de la chitine est présentée sur la figure.II.9.

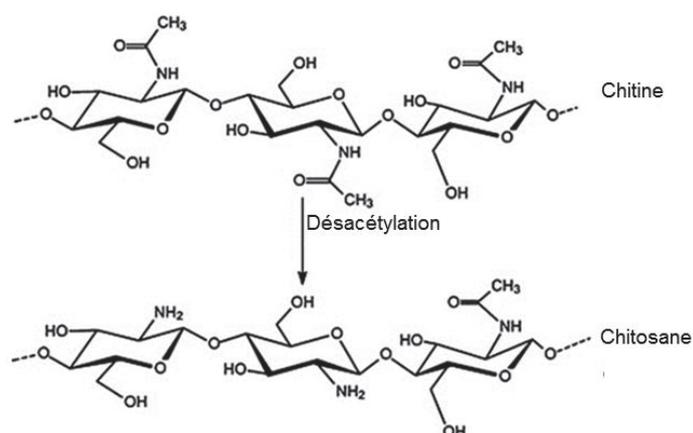


Figure II.9. Structure chimique de la chitine et de la chitine désacétylée (chitosane) [161].

En réalité, la chitine commerciale n'est pas uniquement composée de GlcNAc. Cependant, en raison des traitements chimiques d'extraction, elle se trouve partiellement désacétylée. Les produits commerciaux sont généralement des copolymères d'unités GlcNAc et de glucosamine (GlcN).

Il est donc nécessaire d'étudier la notion de degré d'acétylation (DA) qui correspond à la fraction molaire d'unités GlcNAc sur l'ensemble des motifs.

$$DA (\%) = \frac{\text{Nombre de moles de motifs GlcNAc}}{\text{Nombre total de moles de motifs}}$$

Certains auteurs préfèrent l'utilisation du degré de désacétylation (DD) [162], simplement lié au DA par la relation $DD = 1 - DA$.

Le chitosane est un polymère obtenu par désacétylation de la chitine : cette réaction est réalisée en présence de soude concentrée, à haute température ($T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$). La manipulation est répétée jusqu'à quatre fois lorsque l'on veut obtenir un chitosane totalement désacétylé ($DA = 0$).

Ce traitement entraîne généralement une diminution importante de la masse molaire d'environ $500\ 000\ \text{g/mol}$ jusqu'à $75\ 000\ \text{g/mol}$, donc l'obtention de très faibles DA se fait généralement au dépend de la masse molaire.

- pour un $DA > 60\ \%$, on parlera de chitine.
- pour un $DA < 60\ \%$, on parlera de chitosane.

Cette frontière est assez arbitraire et peut varier selon les auteurs. En effet, la chitine et le chitosane sont des polymères extraits de la biomasse, leurs caractéristiques physico-chimiques

(masses molaires moyennes et distribution des unités GlcNAc) et donc leur solubilité peuvent varier selon leurs sources.

II.2.2. Propriétés du chitosane

II.2.2.1. Solubilité

Le chitosane est insoluble dans les solvants organiques, ainsi que dans l'eau à pH neutre et basique du fait des nombreuses liaisons hydrogène entre les fonctions hydroxyle, amine, acétamide et éther [160]. Par contre, il devient soluble en milieu acide (généralement en milieu acide acétique 1%) grâce à la protonation de ses fonctions amine libres. De plus, les répulsions électrostatiques entre les différentes charges portées par les amines protonées deviennent alors plus importantes que les interactions attractives intra et interchaînes (liaisons hydrogène, effets hydrophobes,...) et permettent par la suite la solvataion de la chaîne. La solubilité du chitosane est donc principalement conduite par l'hydratation des sites chargés et par les propriétés acido-basiques des fonctions amine du chitosane, selon l'équilibre suivant :



II.2.2.2. Greffage du chitosane sur des substrats

➤ Greffage du chitosane sur une surface de dioxyde de titane

Le chitosane est un matériau idéal pour des utilisations comme revêtement bioactif sur des matériaux d'implants médicaux. Dans ce contexte, Martin et al [209] ont réalisé une étude par spectroscopie photo électronique (XPS) des revêtements fabriqués à partir de 86,4% de chitosane désacétylé ont été liés au titane de qualité implantaire. Les films de chitosane ont été liés par un procédé en trois étapes impliquant le dépôt de 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) dans du toluène, puis une réaction entre l'extrémité amine d'APTES avec du glutaraldéhyde et enfin une réaction entre l'extrémité aldéhyde du glutaraldéhyde et chitosane (Figure.II.10).

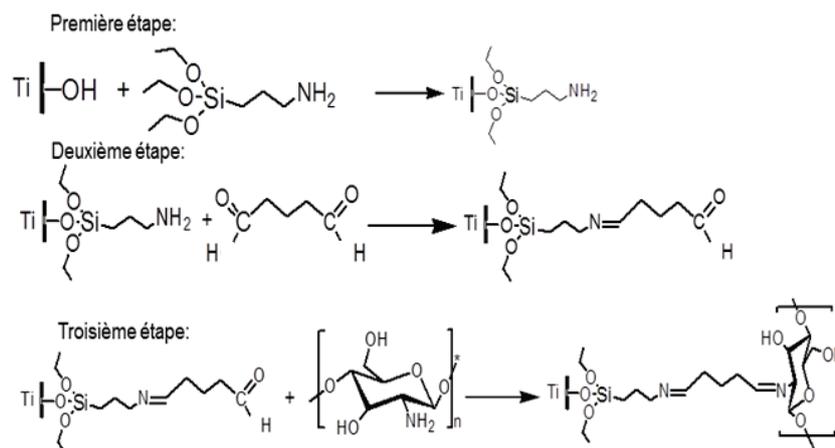


Figure II.10. Différentes étapes de greffage du chitosane sur une surface de Titane [209].

Chaque étape de synthèse a été étudiée par XPS afin de vérifier la structure et les formes chimiques des éléments détectés [209].

II.2.2.3. Propriétés mécaniques et applications

Le chitosane est obtenu en éliminant suffisamment de groupes acétyles ($\text{CH}_3\text{-CO}$) de la chitine par désacétylation pour permettre à chaîne polymère d'être soluble dans la plupart des acides dilués. Cette opération confère au chitosane une nature "cationique" particulièrement intéressante en milieu acide. Cependant, le chitosane est solide, translucide, insoluble dans l'eau, les alcools et l'éther et possède des liaisons hydrogènes sur sa structure, ce qui lui donne des excellentes propriétés mécaniques et thermiques. Il est caractérisé par deux paramètres principaux : la viscosité et le degré de désacétylation (DA) ou la fraction molaire d'unités N-acétylées et ces paramètres influent sur toutes leurs propriétés physico-chimiques (masse molaire en poids, solubilité, propriétés mécaniques et thermiques...). Ainsi, le contrôle de ces deux paramètres permet de produire une gamme élargie de chitosanes et de produits dérivés applicables aux domaines médical et industriel [163-167].

Dans le domaine médical, le chitosane est utilisé comme hémocompatibles. Il est employé comme peau artificielle (bioactif : accélération de la cicatrisation) car il est généralement bien supporté par les tissus biologiques, les fils de suture biorésorbables en raison de leur résistance et de leur flexibilité, ou encore comme lentilles de contact. De plus, dans les matériaux composites, il est fortement utilisé en tant que matrice polymère pour disperser des charges de graphène [168]. Le chitosane et ses dérivés sont aussi utilisés dans les domaines cosmétique et alimentaire à cause de leurs propriétés filmogènes et leur non-toxicité. Il est aussi utilisé dans la papeterie pour former des papiers résistants à l'humidité. Par ailleurs, il est utilisé dans le traitement des eaux polluées par les métaux lourds et les

polychlorobiphényles pour lesquels la chitine et le chitosane constituent d'excellents agents de chélation. En effet, ils forment des chaînes ionisables qui permettent de fixer les éléments organiques en suspension. Le caractère biodégradable du chitosane lui permet d'être aussi utilisé dans l'encapsulation des drogues et des médicaments.

II.2.2.4. Biodégradabilité

La biodégradabilité d'un matériau joue un rôle important dans les performances à long terme du dispositif. Le chitosane est dégradé par le milieu vivant, principalement par des phénomènes d'hydrolyse enzymatique et non enzymatique. (ex : le monoxyde d'azote (NO) qui a un rôle important dans l'immunodépression consécutive aux brûlures graves [169,170]). Les lysozymes sont les principaux responsables de la dégradation enzymatique du chitosane, en agissant sur les portions les plus acétylés [171]. Cependant, les produits de dégradation obtenus sont les oligomères du chitosane. Ainsi, la vitesse de dégradation du chitosane est fonction du DA qui joue également un rôle sur la cristallinité des formes physiques solides et hydrogels. De plus, le chitosane de faible DA connaît une vitesse de dégradation lente tandis que le chitosane de DA élevé est dégradé rapidement [172-174].

III. Biocomposites à base de polysaccharides

III.1. Généralités

Un composite est un assemblage de deux (ou plusieurs) matériaux non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion. En effet, le principe des matériaux composites est d'associer des matériaux ayant des propriétés complémentaires afin de sommer leurs performances (mécaniques, thermiques, électriques mais également chimiques) et d'obtenir ainsi un matériau avec des propriétés originales. Au sein d'un matériau composite, nous avons donc toujours l'association de deux constituants de base, le renfort et la matrice. De ce fait, un matériau composite est décrit comme un matériau formé d'un renfort et d'une matrice. La qualité d'un composite dépend principalement de la nature des matériaux utilisés mais également de la qualité de l'interface entre le renfort et la matrice qui joue un rôle important sur les propriétés mécaniques. La maîtrise des procédés de mise en œuvre est donc tout aussi indispensable que le choix des constituants.

➤ La matrice

Les composites à matrice organique ou matrice polymérique, offrent de bonnes propriétés mécaniques, une grande résistance à la corrosion et à l'oxydation et éventuellement de bonnes propriétés électriques et diélectriques. Cependant, l'inconvénient de ces matrices est leur tenue

limitée en température et au feu. En revanche, les composites à matrice métallique possèdent une bonne tenue en température ainsi que de bonnes propriétés électriques et thermiques. De plus, les composites à matrice céramique (C, Al₂O₃, SiO₂, Cr₂O₃, MgO, SiC....) sont réalisés dans le but de remédier au caractère fragile de la céramique et d'améliorer ainsi la ténacité du matériau [205-208].

➤ **Le renfort**

Le renfort a pour rôle d'assurer la fonction mécanique. Il existe deux types de renforts : les particules et les fibres. Ces renforts peuvent être :

- Inorganiques : verre, silice, carbone, céramiques.
- Organiques : polyester, polyamide, fibres végétales, fibres animales.

En fonction des propriétés mécaniques recherchées, on peut distinguer plusieurs architectures de renforcement :

- unidimensionnelle : où les fibres sont orientées dans la même direction ;
- bidimensionnelle : où les surfaces sont tissées ou non tissées ;
- tridimensionnelle : il existe des volumes préformés ou non, constitués par des fibres orientées suivant plusieurs directions de l'espace ;
- multidirectionnelle aléatoire : où les fibres coupées et broyées n'ont pas d'arrangement particulier, ou alors les feutres de fibres sont agglomérées par un liant.

Les biocomposites sont des matériaux composites utilisant des renforts d'origine animale ou végétale. Les polysaccharides sont beaucoup utilisés dans ce domaine de synthèse des matériaux composites renforcés. Le renforcement des polymères par les polysaccharides se justifie également par leurs spécificités telles que leur faible densité et leurs propriétés mécaniques. Ces biocomposites sont utilisés dans différents domaines d'applications, illustrés dans la figure.III.1.

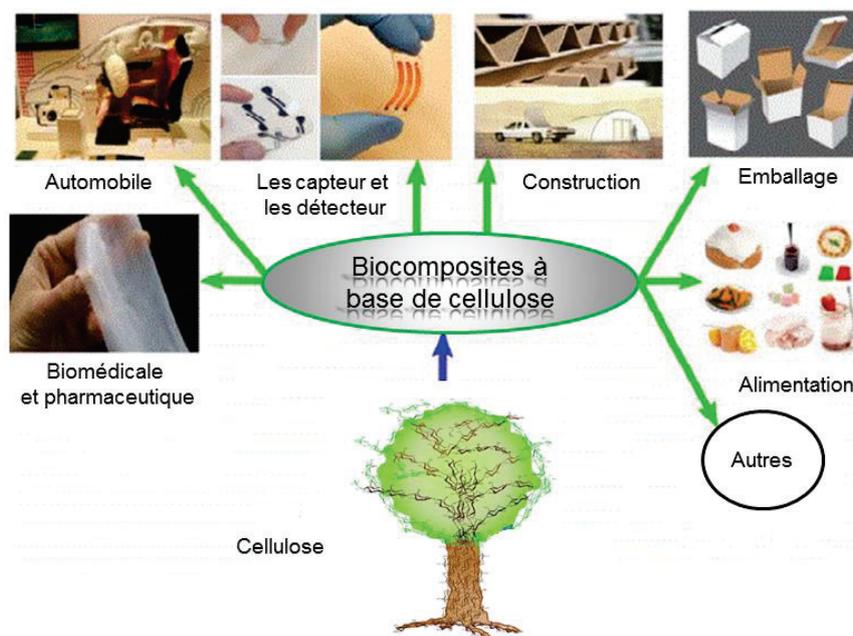


Figure III.1. Différentes applications des biocomposites.

III.2. Propriétés physico-chimiques

Très récemment, des chercheurs ont été intéressés par la fabrication des biocomposites à base de cellulose et/ ou du chitosane pour différentes applications. Davoodbasha et al [175] ont synthétisé des nano-biocomposites à base de chitosane et des nanoparticules d'argent (AgNPs) à différentes concentrations pour une application biomédicale. Ainsi, Corsello et al [176] ont étudié la morphologie et les différentes propriétés d'un film de biocomposites à base du chitosane et de cellulose nanocristalline par dispersion dans une solution de NaOH. De plus, Chen et al [177] ont préparé des biocomposites ayant des propriétés intéressantes par l'assemblage ionique entre le carboxyméthylcellulose anionique et des copolymères cationiques tel que le PDMAEMA et le PLA. La figure.III.2 illustre les procédés de synthèse des biocomposites.

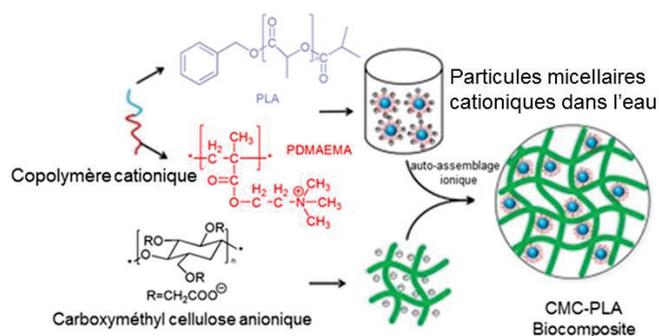


Figure III.2. Synthèse des biocomposites par assemblage ionique entre la cellulose microcristalline (CMC) et le PLA-b-PDMAEMA [177].

Les résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie infrarouge (FTIR) ont montré l'interaction entre les micelles de copolymère quaternisé et des réseaux CMC anioniques (Figure.III.3 A et B).

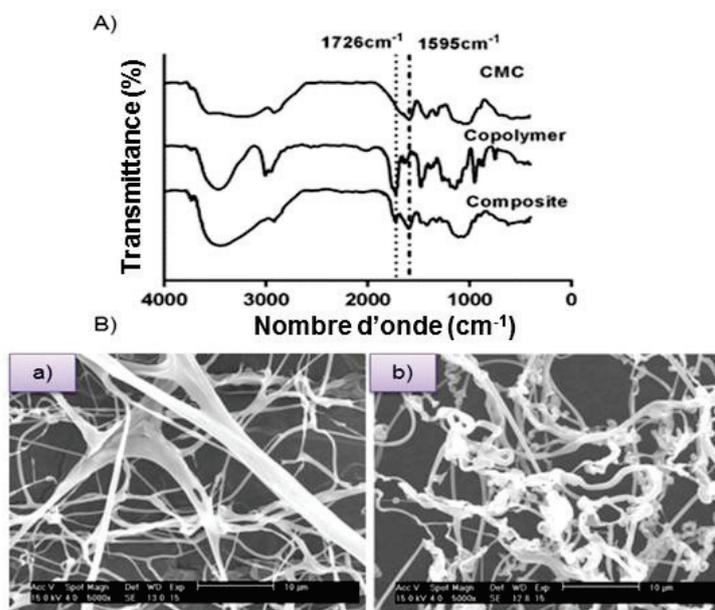


Figure III. 3. A) Spectre infrarouge, B) Clichés de microscope électronique à balayage a) du cellulose CMC et b) du biocomposite [177].

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour vérifier les interactions entre le copolymère cationique et le réseau de la cellulose CMC anionique, la liaison chimique de la CMC, le copolymère quaternisé et le biocomposite CMC / PLA. Les bandes d'absorption observées à environ 3500 cm⁻¹ et 3000 cm⁻¹ dans les trois échantillons peuvent être attribuées à la présence de groupes O-H des molécules d'eau résiduelles, ainsi qu'un groupe C-H (Figure.III.3A). De plus, les pics de forte intensité observés à 1595 cm⁻¹ et 1726 cm⁻¹ ont été attribués à la présence de liaisons C-O et d'un groupe carboxyle et ester, respectivement. Pour le carboxyméthylcellulose, toutes les liaisons C-O existent sous forme de carbonyle, par contre, seulement le pic à 1595 cm⁻¹ a été détecté. Alors que pour le copolymère, il y avait un pic d'intensité forte à 1726 cm⁻¹ qui peut être expliqué par l'existence des liaisons C-O des groupes ester dans le copolymère. De plus, par microscope électronique à balayage (MEB) on observe pour la suspension de la cellulose CMC des fibrilles individuelles qui forment un réseau et après l'ajout du copolymère cationique PLA-b-PDMAEMA, les fibrilles se rassemblent. De plus, des particules sphériques sur la surface des nanofibres de cellulose sont liées ensemble et forment un pont. Ceci vérifie l'interaction entre la cellulose CMC anionique et les copolymères cationiques pour former un biocomposite.

IV. Greffage de polysaccharides sur un substrat graphitique

Nous allons discuter dans cette partie les techniques les plus efficaces qui sont couramment utilisées pour la fabrication des nanocomposites à base de polysaccharides et de "graphène".

IV.1. Greffage direct de la cellulose sur le graphite oxydé

IV.1.1. Approche non covalente

Des nombreux chercheurs se sont intéressés au greffage de la cellulose sur la surface du GO [178-180] pour améliorer les propriétés physiques, chimiques et thermiques par différentes méthodes de greffage [147-151]. Par exemple, Ouyang et al [181] ont adsorbé la cellulose sur la surface du graphite oxydé par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes entre l'atome d'oxygène de la fonction acide carboxylique du GO et l'atome d'hydrogène de la fonction hydroxyle de la cellulose (Figure.IV.1a).

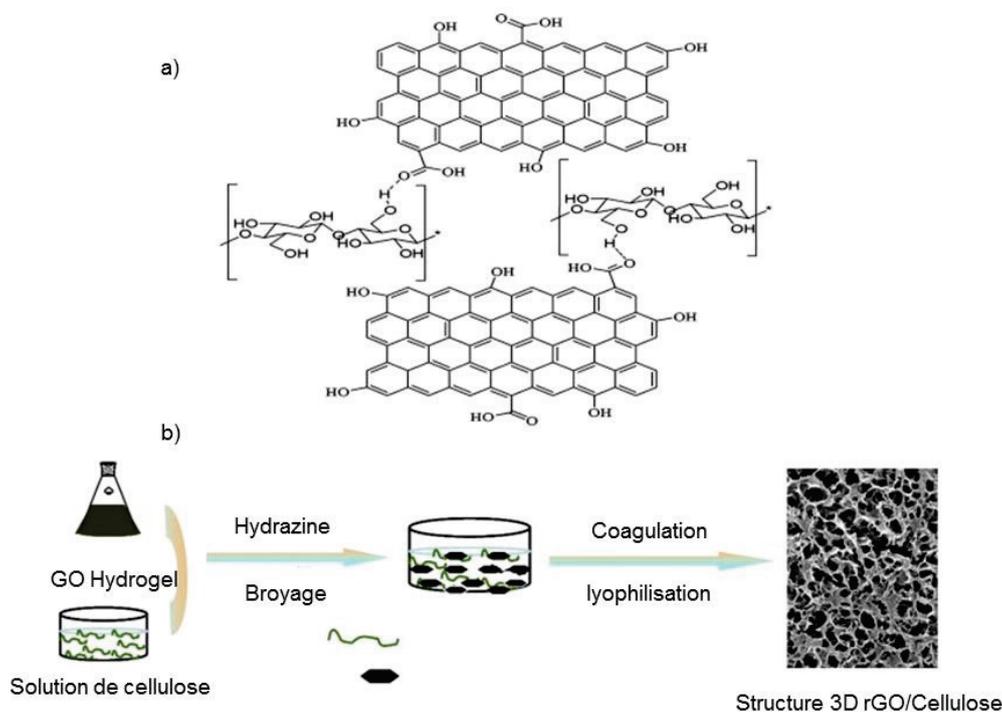


Figure IV.1. a) Adsorption de la cellulose sur la surface du rGO par des liaisons hydrogène, b) Procédés de fabrication d'une structure 3D rGO/ Cellulose [181].

De plus, ils ont fabriqué des structures poreuses 3D avec différents rapports de rGO/cellulose par la méthode de mélange en solution (Figure.IV.1b). En effet, le GO peut être dispersé dans

l'eau et certains solvants organiques. L'interaction par les liaisons hydrogènes ainsi que la force de cisaillement créé un hydrogel de rGO et de cellulose. Ils ont ensuite étudié la dispersion dans l'eau et la stabilité de films rGO/Cellulose à différentes concentrations de rGO. Les photos des composites rGO (x) / cellulose (x= 0, 0,1, 0,5, 1, 2, 5, et 10) fabriqués par broyage pendant 8h sont montré sur la figure. IV.2.

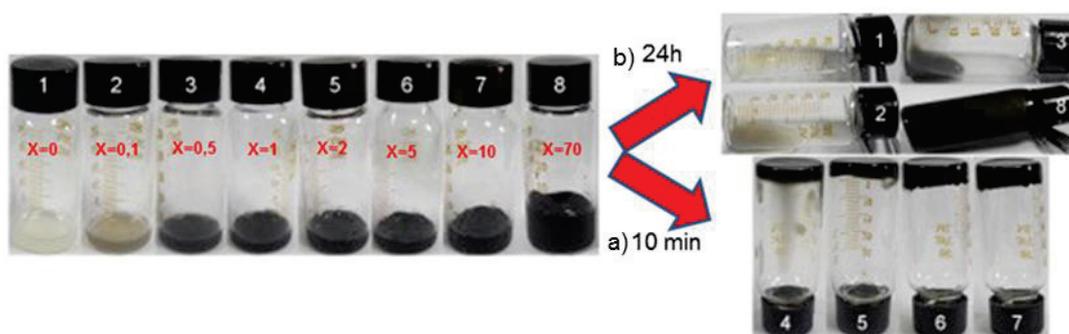


Figure IV.2. Photos des composites rGO(x) /Cellulose (100) dans l'eau a) 10 min après la synthèse et b) 24h après la synthèse (x= % massique/cellulose) [181].

Avec une teneur croissante de rGO, les composites synthétisés deviennent plus noirs. De plus, tous les mélanges sont homogènes ce qui indique une dispersion uniforme des feuillets de rGO dans les composites. La viscosité des composites augmente avec l'augmentation de la teneur en rGO car il y a des interactions par liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyle de la cellulose et les groupes contenant de l'oxygène résiduel des feuillets de rGO.

La gélification des mélanges rGO(x) / Cellulose (100) (% en poids) de x=1, 2, 5 et 10 se fait donc en 10 min (Figure.IV.2a), alors que la gélification des mélanges pour x = 0, 0,1 et 0,5 ne se produit pas facilement (Figure.IV.2b). Par contre, une exception a été observée pour le rGO (70) / cellulose (100) composite, qui forme seulement un état de semi gel (Figure.IV.2b8). Ce phénomène peut être expliqué par l'excès d'hydrazine dans le mélange. En effet, l'excès d'hydrazine dans la solution modifie la force ionique et forme aussi des interactions de type liaison hydrogène dans le composite. L'effet de coagulation de la cellulose maintient les feuillets de rGO dans les structures en 3D. Ces structures poreuses 3D de rGO composites / cellulose montrent une application potentielle dans le domaine des supercondensateurs.

De même manière, Zhang et al [182] ont synthétisé des films nanocomposites à base de graphène et de cellulose dans une solution de DMAC/LiCl. La préparation de films par modification chimique de la surface du GO avec la cellulose a été aussi étudiée par Peng et al

[183] à partir d'une solution de liquide ionique (le 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride ([Bmim]Cl) (Figure.IV.3).

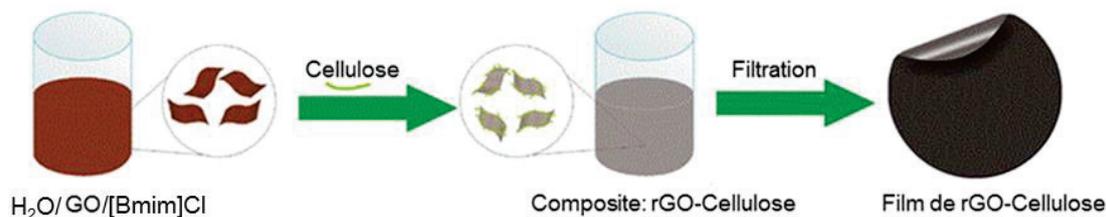


Figure IV.3. Modification chimique de la surface du GO par la cellulose dans une solution de liquide ionique [183].

Cette modification chimique a été caractérisée par spectroscopie UV-visible, spectroscopie IR, diffraction des rayons-X et la spectroscopie Raman (Figure.III.3).

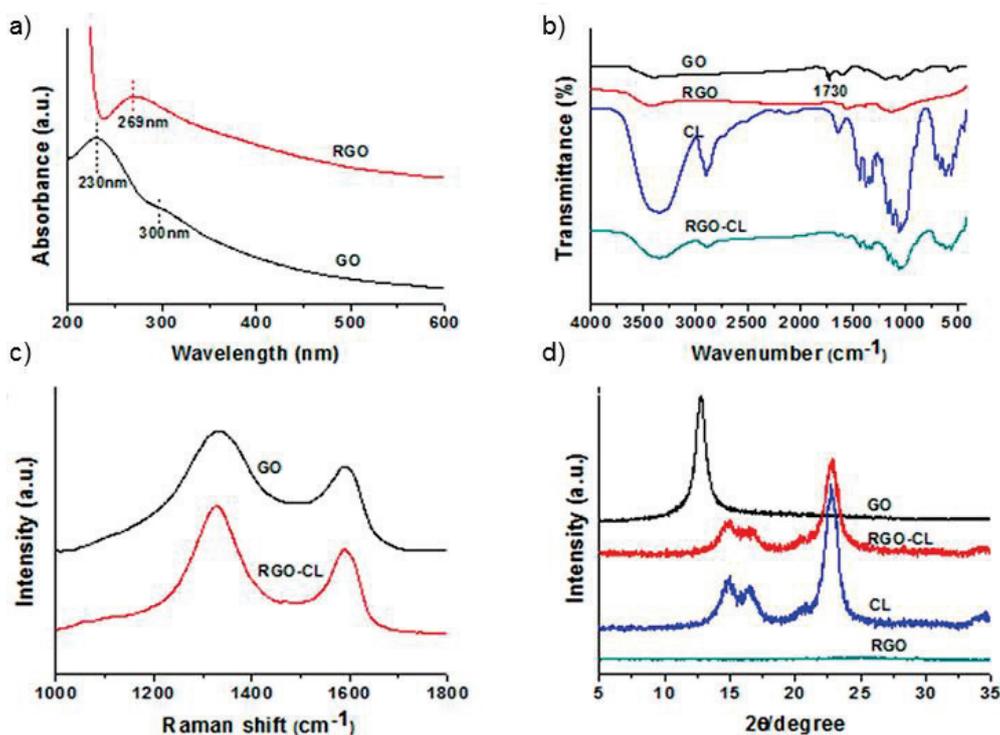


Figure IV.4. Analyses a) UV-Visible, b) IR, c) spectroscopie Raman et d) diffraction des Rayons-X des différents échantillons [183].

L'analyse par UV-Visible (Figure.IV.4a) montre que le GO a un pic caractéristique à 231 nm, correspondant à la transitions π - π^* de liaisons carbone-carbone, ainsi qu'un épaulement à environ 300 nm, dû à la transition n - π^* des liaisons carboxyles. En revanche, après la

réduction, le pic à 231 nm est décalé vers le rouge à 269 nm, avec la disparition du pic d'absorption à 300 nm. Cette disparition a été associée à la restauration de la conjugaison électronique dans le rGO. De plus, l'analyse IR (Figure.IV.4b) montre que les intensités des bandes de vibration de C-O à 1730 cm^{-1} et des bandes de vibration C-O (époxy) et (alcoxy) à 1220 et 1058 cm^{-1} , respectivement, sont diminuées dans le spectre de rGO, ce qui indique la réduction du GO. De plus, le spectre IR du rGO greffé cellulose est très similaire à celui de la cellulose de départ ce qui confirme la présence de la cellulose sur les nanofeuillets de rGO. De plus, la restauration de la structure sp^2 dans le rGO a été montrée par la spectroscopie Raman. Le spectre Raman du GO de départ montre deux pics importants à 1591 et 1331 cm^{-1} , correspondant aux bandes G et D. Ces deux bandes existent aussi dans le spectre Raman du rGO fonctionnalisé par la cellulose (rGO-CL). Par contre, le rapport de l'intensité des bandes D/G a été augmenté d'une manière significative de 1,32 à 1,53, ce qui indique la modification chimique des feuillets de rGO. De plus, l'analyse par DRX (Figure.IV.4d) montre un pic caractéristique de diffraction du GO à $11,9^\circ$ avec une distance intercalaire de $0,74\text{ nm}$ et ce pic disparaît dans les spectres de rGO-CL et rGO. Le diffractogramme montre aussi l'apparition de pics à $15,1$, $16,8$, et $22,5^\circ$, correspondants à la phase cristalline de la cellulose, ce qui confirme l'adsorption de cellulose sur le GO.

IV.1.2. Approche covalente

Kadla [184] et Klemm [185] ont utilisé les groupes hydroxyle situés sur la cellulose pour une fonctionnalisation par une réaction d'estérification. De plus, Yun et Kim [186] ont montré que le greffage direct de la cellulose sur le GO ou sur les nanotubes de carbone (NTC) peut aussi être effectué avec une liaison covalente et plus précisément par une réaction d'estérification entre les fonctions acides carboxyliques du GO et les fonctions hydroxyles de la cellulose. Le composite préparé a été utilisé pour fabriquer un papier électroactif et étudier ses propriétés mécaniques et ses performances (Figure.IV.5).

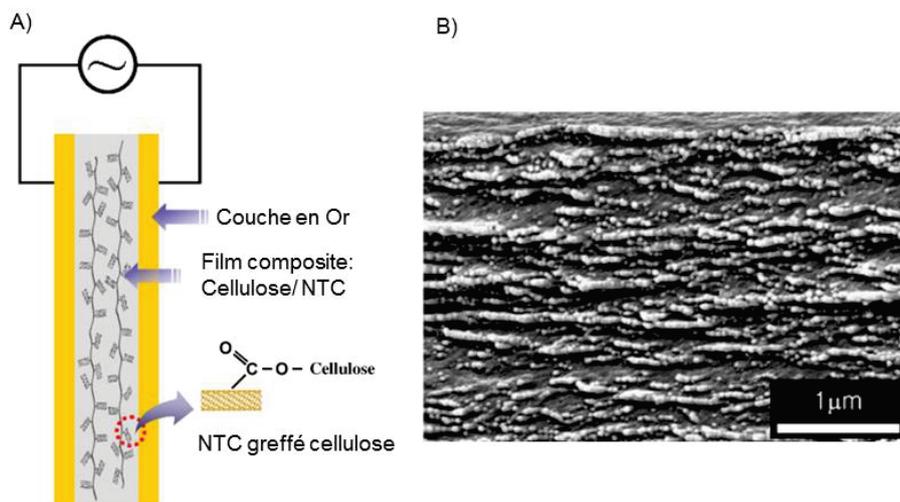


Figure IV.5. a) Fabrication d'un papier électroactif à base de NTC greffé cellulose, b) Cliché MEB du film composite Cellulose/NTC [186].

Très récemment, beaucoup de chercheurs se sont intéressés à la chloration du graphite oxydé par le chlorure de thionyle (SOCl_2) pour faciliter la modification chimique avec les polysaccharides. Par exemple, Yang et al [90] ont fonctionnalisé le "GO-Cl" par le chitosane oligosaccharide lactate (LMC) et l'hydroxypropyl cellulose (HPC) (Figure.IV.6).

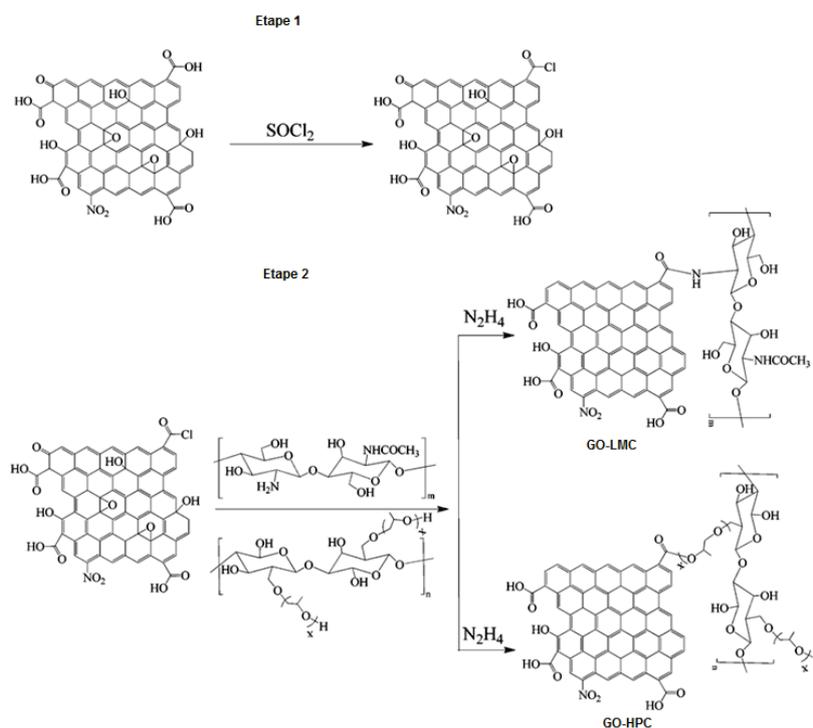


Figure IV.6. Chloration du graphite oxydé avec le chlorure de thionyle suivie d'une fonctionnalisation chimique par des polysaccharides [90].

Les quantités de HPC et de LMC greffés sur le graphène ont été estimées par ATG (Figure.IV.7).

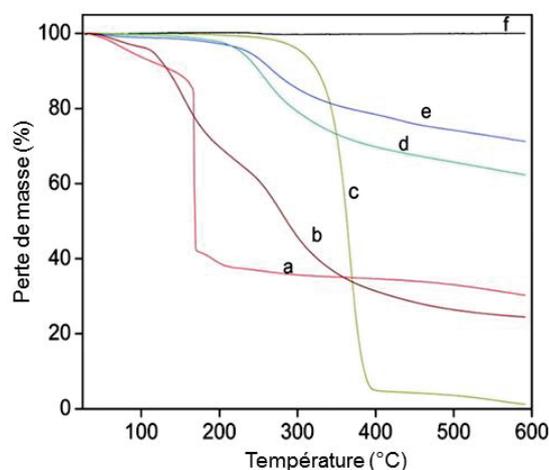


Figure IV.7. Thermogramme ATG a) GO, b) Chitosane (LMC), c) Cellulose (HPC), d) GO-LMC, e) GO-HPC et f) graphite [90].

Le thermogramme montre que les profils de décomposition du GO-HPC et du GO-LMC sont différents de ceux des polysaccharides, du graphite et du GO. La cellulose HPC se dégrade à une température de 342°C avec une perte de poids de 96% avant 400°C alors que la décomposition du GO-HPC a commencé vers 228°C et avec une perte d'environ 30% jusqu'à 340°C : cette perte est attribuée à la décomposition du HPC greffé sur le GO. De plus, le LMC se dégrade vers 123°C avec une perte de poids de 85% et un résidu de 20% en poids à 600°C. Enfin, le GO-LMC a commencé sa dégradation après 210°C (perte de 20% en poids) puis il est observé une perte de poids plus grande à 392°C, attribuée à la décomposition des chaînes LMC greffés sur le GO. Finalement, on peut déduire à partir du thermogramme que le GO-HPC et le GO-LMC contiennent respectivement 30% et 20% en poids de polysaccharides ce qui correspond à une densité de greffage de 0,033 mmol/g pour la cellulose et de 0,048mmol/g pour le chitosane.

IV.2. Greffage de la cellulose sur le graphite oxydé en présence d'agent de couplage

Pour augmenter la quantité du polymère greffé sur le substrat ainsi que pour augmenter l'affinité du GO avec la matrice polymère, l'idée est d'abord de greffer des molécules sur le GO qui vont ensuite servir le site d'ancrage pour la cellulose (Figure.IV.8) [187].

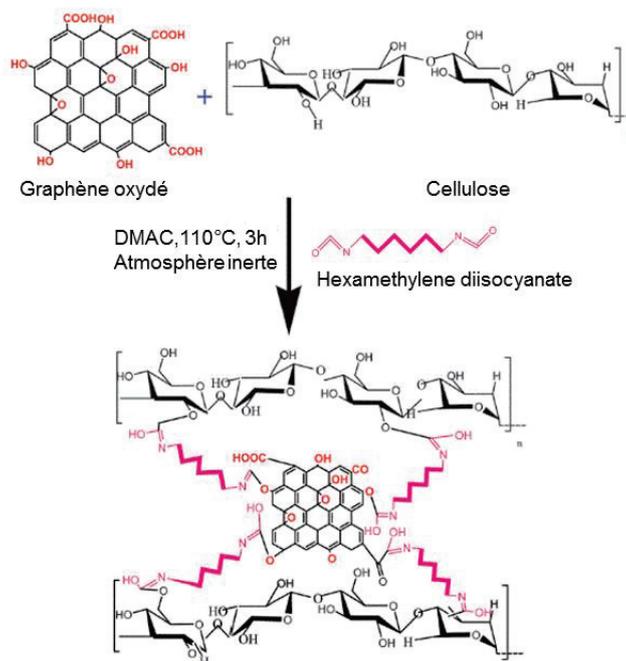


Figure IV.8. Modification chimique de la surface du GO par la cellulose en présence d'hexaméthylène diisocyanate [187].

Par exemple, Kafy [187] et Sadasivuni [188] ont greffé la cellulose sur le graphène oxydé en présence d'hexaméthylène diisocyanate (Figure.IV.8) et d'Isophorone diisocyanate (Figure.IV.10) respectivement, avec une densité de greffage voisine de 0,022 mmol/g selon la masse molaire de la cellulose utilisée. Kafy et al [187] ont préparé différents nanocomposites à base cellulose greffé GO (CFG) pour des applications dans le stockage d'énergie et les appareils électroniques. Ils ont montré que ces nanocomposites CFG ont un comportement ferroélectrique associé à une polarisation intégrée qui est commutable et varie avec la température. Ainsi, le greffage a été caractérisé par différentes méthodes telles que la diffraction de rayon X (Figure.I.9).

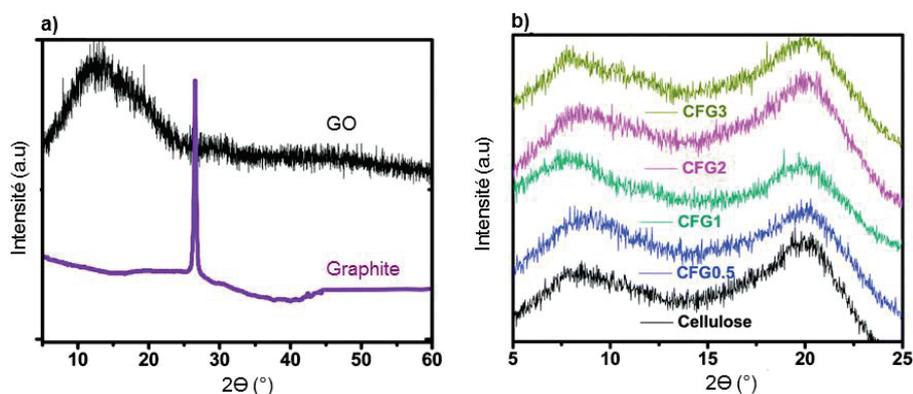


Figure IV.9. Spectre DRX du a) graphite et GO et b) nanocomposites CFG.

Le pic de diffraction du graphite naturel à environ $2\theta=26.521$ a une distance intercouche de 3.354 Å (Figure.I.8a). Dans le cas de GO, le pic correspond à une valeur de distance intercouche de 8,0854 Å (Figure.I.8a). Ainsi, la figure.I.8b donne des informations sur la structure cristalline des nanocomposites et la dispersion du GO dans la cellulose. En effet, le pic de diffraction large à 19° indique la nature partiellement cristalline de la cellulose. Cependant, les spectres DRX de tous les nanocomposites CFG sont semblables à la cellulose puisque le GO est efficacement dispersé dans la cellulose. De plus, le pic du GO a disparu dans les spectres DRX des nanocomposites CFG ce qui confirme l'exfoliation des nanofeuillets du GO dans la matrice cellulose.

Sadasivuni et al [188] ont greffé la cellulose sur le graphène oxydé en présence d'Isophorone diisocyanate (Figure.IV.10). Cette modification chimique permet le développement de capteurs de proximité avec une réponse plus rapide et une sensibilité plus élevée.

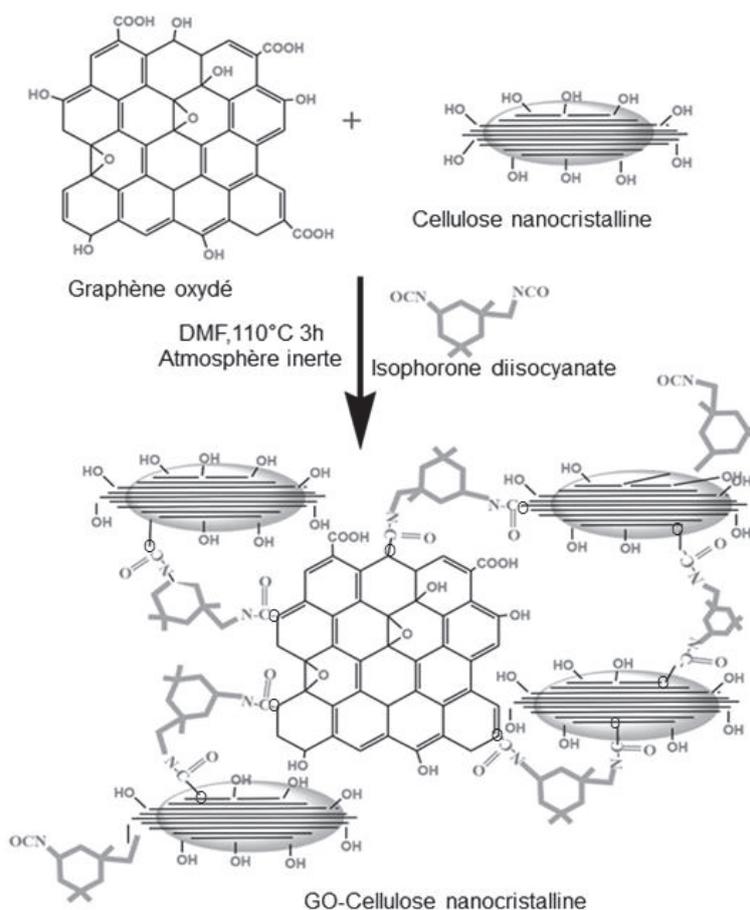


Figure IV.10. Modification chimique de la surface du GO par l'Isophorone diisocyanate et la cellulose [188].

La morphologie de la cellulose, du GO et du GO-Cellulose (GO-CNC) a été caractérisée par microscope électronique à transmission (TEM). Sur la figure.IV.11a, le GO synthétisé présente une structure en paillettes et transparente, alors que la figure.IV11b de la cellulose de départ montre la présence de nano cristaux de cellulose en forme de tige avec une longueur de 100 à 300 nm. La structure de la cellulose nanocristalline forme un réseau compact dû aux interactions intermoléculaires. Cependant, dans le cas de l'échantillon du GO-CNC, la Figure.IV11c montre que la structure est fortement réticulée en raison de la réaction entre les fonctions hydroxyles et les fonctions isocyanate de l'Isophorone diisocyanate (IPDI) aux bords de la surface des feuillets du GO modifié avec le CNC. Les nanofeuillets du GO ont été empilés en paillettes plus épaisses alors que les monocouches du GO ont été encapsulées par le CNC présent sur la surface supérieure de l'échantillon. Cependant, on peut voir clairement dans l'image de plus grand agrandissement représentée sur la figure.IV.11d, que le réseau de CNC sur les feuillets du GO apparaît sous forme de points blancs (forme circulaire) à la surface.

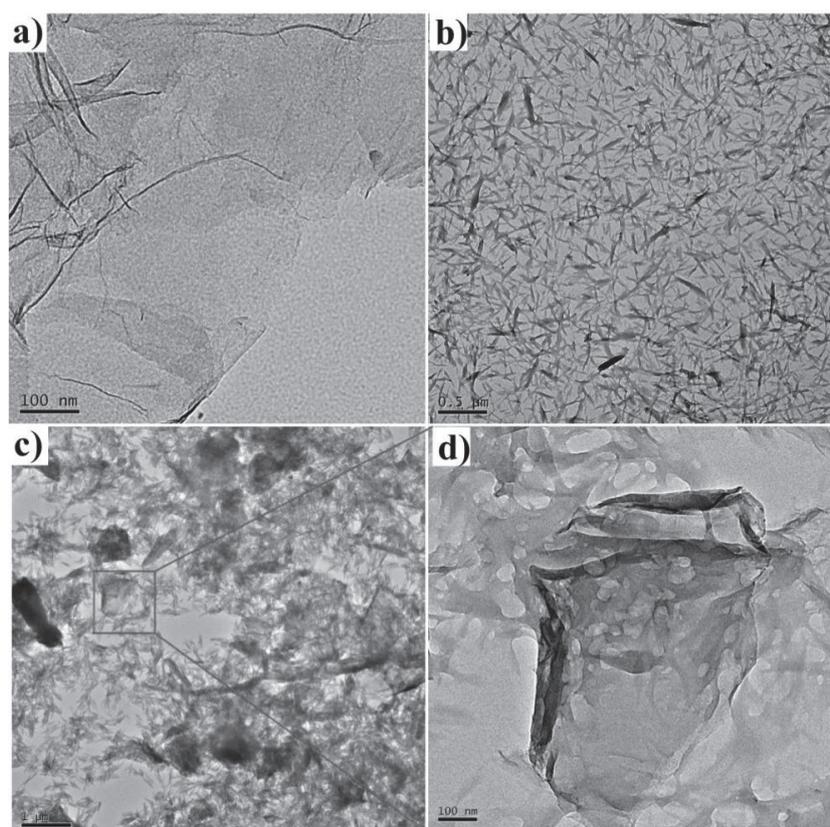


Figure IV.11. Images TEM du a) GO, b) CNC, c) et d) GO-CNC [188].

Ce type de greffage permet d'envisager différentes applications dans le domaine de la fabrication de capteurs chimiques ou encore de supercondensateurs.

IV.3. Greffage du chitosane sur le graphite oxydé

Les nanocomposites à base du graphène et de chitosane sont largement utilisés dans de nombreux domaines tels que l'électrochimie [189-192] et les biomatériaux [193-195]. Cependant, le greffage du chitosane sur les substrats graphitiques est généralement plus facile que celui de la cellulose grâce à sa solubilité dans l'acide acétique dilué. En effet, il est facile de séparer les chaînes non greffées par centrifugation suite à une réaction de fonctionnalisation du GO par le chitosane. Cette fonctionnalisation est effectuée par la formation d'une fonction amide entre les fonctions amine du chitosane et les fonctions acides carboxyliques présentes sur les bords de chaque feuillet du GO. Zuo et al [196] ont montré un renforcement des nanocomposites à base de graphène par une fonctionnalisation chimique du chitosane sur les bords des feuillets du GO (Figure.IV.12).

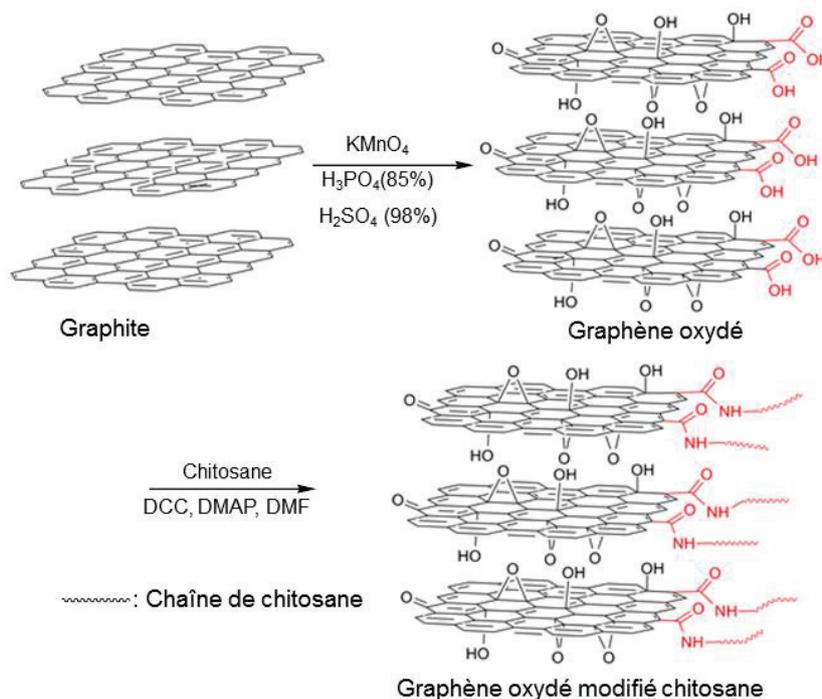


Figure IV.12. Greffage direct du chitosane sur le substrat du GO [196].

Ils ont en particulier montré que la résistance à la traction du film de chitosan augmente de 32,7 à 82,0 MPa après greffage sur le GO avec un taux de 20% entre 300 et 550°C (déterminé par ATG). Alors que la résistance à la traction du film issu d'un mélange GO/chitosan avec des proportions de 0,25% de GO et 2,25% de chitosane est de 43.8 MPa (Figure.IV.13).

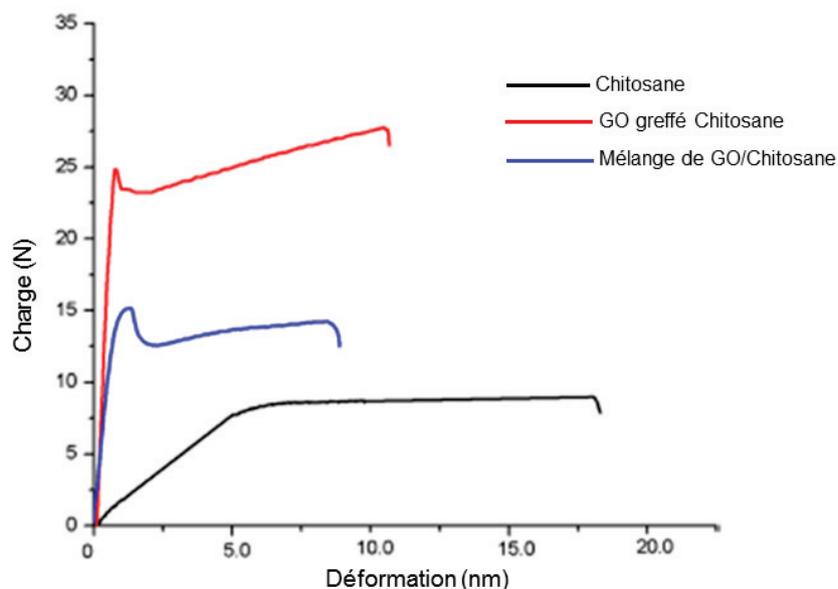


Figure IV.13. Comportement en traction des films à base de chitosane et de GO [196].

De plus, l'addition de GO diminue l'allongement au point de rupture. Ceci pourrait être attribué à l'interaction entre le GO et la matrice polymère, qui limite le mouvement régulier des chaînes de chitosane [197,198].

Les analyses quantitatives et qualitatives de ce greffage sont présentées sur la figure.IV14.

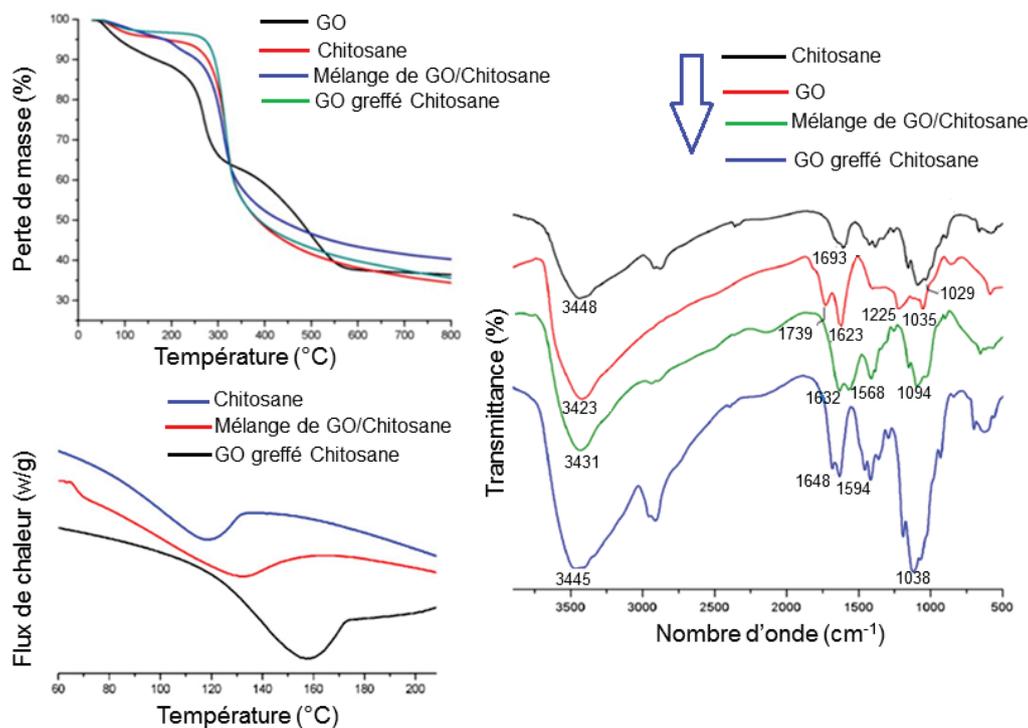


Figure IV.14. Thermogrammes (A) ATG et (B) DSC du GO greffé chitosane et (C) Spectre Infrarouge du GO greffé chitosane [196].

Les propriétés thermiques des films composites à base de graphène et de chitosane ont été évaluées par TGA (Figure.IV.14A) et DSC (Figure.IV.14B). L'analyse ATG de la poudre du GO de départ (Figure.IV.14A) montre que le GO est thermiquement instable alors que le composite GO-Chitosane est thermiquement plus stable. Il y a une légère perte de poids à une température inférieure à 150°C, qui peut être attribuée à la perte d'eau physisorbée dans le film de GO-chitosane. Cet échantillon ne présente aucune perte jusqu'à 300°C et sa perte majeure se produit vers 300°C, température similaire à la température de dégradation du chitosane (Figure.IV.14A). Ainsi, la densité de greffage du chitosane sur le GO est calculée à hauteur de $3,75 \cdot 10^{-4}$ mmol/g. De plus, la température de transition vitreuse (T_g) a été décalée à 118-119°C pour le chitosane et elle s'est décalée à 132°C pour le mélange GO/chitosane et à 158°C pour le composite GO greffé Chitosane.

Ces résultats étaient attendus car il y a une diminution de la mobilité des chaînes de chitosane après greffage.

Dans une autre étude, Bao et al [199] ont greffé le chitosane sur la surface du GO en présence de deux réactifs : le N-hydroxysuccinimide (NHS) et le 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide (EDC) pour augmenter la réactivité des fonctions acides carboxyliques situés sur les bords des feuillets du GO. La figure.IV.15 montre la stratégie de fonctionnalisation.



Figure IV.15. Fonctionnalisation du GO par le chitosane en présence des réactifs NHS et EDC [199].

L'EDC a été utilisé comme un agent activant pour les fonctions acide carboxylique afin d'assurer la formation d'une liaison amide entre le GO et le chitosane pour former un intermédiaire qui a été par la suite stabilisé par addition de NHS. De plus, le choix d'une masse molaire relativement faible ($M_n = 3000$ g/mol) a été effectuée pour éviter le phénomène de réticulation. Cette fonctionnalisation a été confirmée par RMN H^1 dans le D_2O/DCI ainsi que par FT-IR. L'analyse quantitative par ATG montre que le GO a été fonctionnalisé avec

les chaînes de chitosane avec un pourcentage de 64wt% qui correspond à une densité de greffage de 0,21mmol/g (Figure.IV.16).

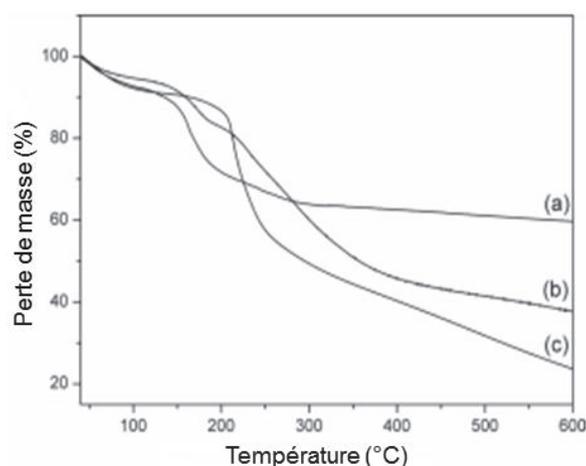


Figure IV.16. Courbes ATG de a) GO, b) GO-Chitosane et C) Chitosane (10°C/min sous azote) [199].

Très récemment, S. Sayyar [200] a aussi utilisé l'acide lactique, le N-hydroxysuccinimide (NHS) et le 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDC) pour effectuer une fonctionnalisation chimique du GO par du chitosane (Figure.IV.17).

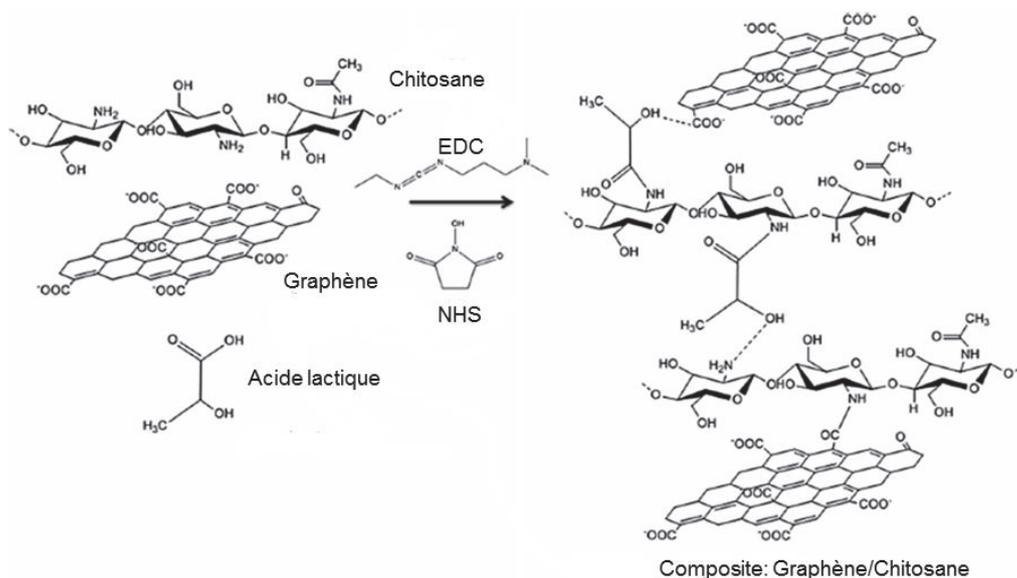


Figure IV.17. Fonctionnalisation du GO par de chitosane en présence d'acide lactique et des réactifs NHS et EDC [200].

En effet, l'acide lactique peut ponter les chaînes de chitosane entre elles par des liaisons hydrogène. D'autre part, le chitosane peut être aussi greffé directement sur le GO par formation d'une fonction amide: une densité de greffage de 3.10^{-4} mmol/g a été obtenue. Un mécanisme de formation des fonctions amide entre les fonctions amines et les fonctions acides carboxyliques à l'aide du NHS et de l'EDC est détaillé sur la figure.IV.18.

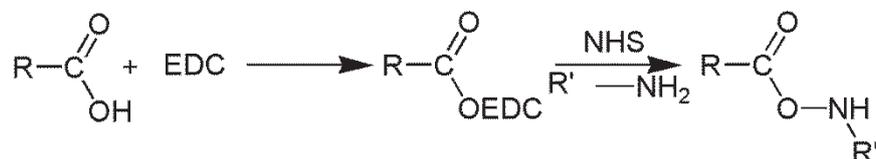


Figure IV.18. Formation d'une fonction amide entre une fonction acide carboxylique et une fonction amine activée par les réactifs NHS et EDC [200].

Leur étude a démontré qu'une augmentation contrôlable de la conductivité électrique du nanocomposite préparé était possible par l'augmentation de la quantité du GO dans ce matériau (Figure.IV.19).

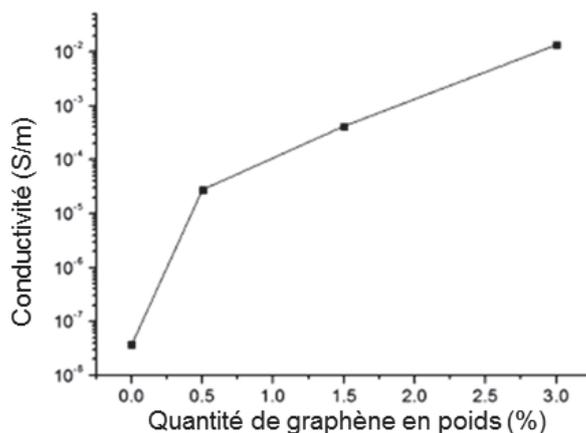


Figure IV.19. Mesure de la conductivité électrique du film en fonction du pourcentage en poids de graphène [200].

L'addition de graphène améliore la conductivité électrique du film GO-chitosane. La conductivité donnée par le chitosane pur est d'environ 10^{-8} S.m⁻¹. La conductivité du composite est considérablement augmentée à 10^{-5} S.m⁻¹ pour une teneur en graphène de 0,5% en poids. Ainsi, la conductivité maximale est d'environ $1,4 \cdot 10^{-2}$ S.m⁻¹ pour une teneur en graphène de 3% en poids. Au-delà de cette teneur, la conductivité reste stable.

Afin de réaliser une catalyse pour la réduction de 4-Nitrophénol en 4-Aminophénol, Rajesh [201] a greffé le chitosane sur le GO par la méthode usuelle de chloration des groupements

COOH situés sur les bords des feuillets du GO puis des nanoparticules d'Or ont été adsorbés sur le composite (Figure.IV.20a).

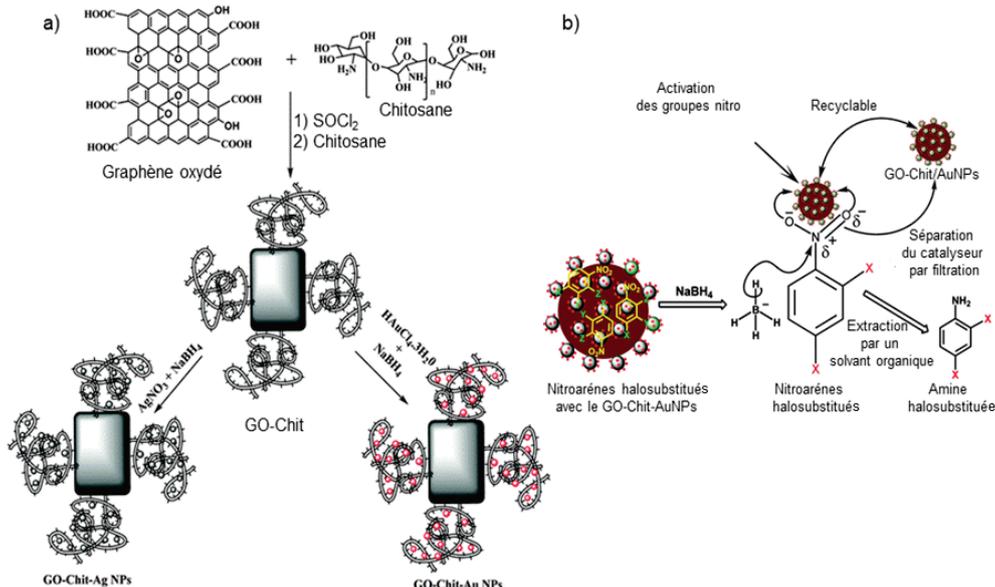


Figure IV.20. a) Fonctionnalisation du GO par le chitosane et adsorption de nanoparticules d'Or et d'Argent, b) Schéma du mécanisme de la réduction catalytique des nitroarènes par des nanoparticules métalliques adsorbées sur le GO-Chitosane [201].

Ainsi, ces nanoparticules adsorbées à la surface sont utilisées comme un catalyseur de la réaction de réduction de 4-nitrophénol en 4-aminophénol en présence de tétrahydroborate de sodium (NaBH₄) (Figure.IV20b). En effet, les ions borohydrures (BH₄⁻) réagissent avec la surface des nanoparticules pour transférer des ions d'hydrogènes sur cette surface. Simultanément, les molécules de nitroarènes sont absorbées sur la surface des nanoparticules. Ces deux étapes sont réversibles. L'étape finale de ce cycle catalytique est la désorption de l'aminophénol formé au cours de cette réaction et le catalyseur est éliminé par une simple filtration. La quantité de greffage du chitosane sur le GO a été calculée à partir du thermogramme ATG et plus précisément à partir de la perte de masse entre 200 et 800 °C (Figure.IV.21).

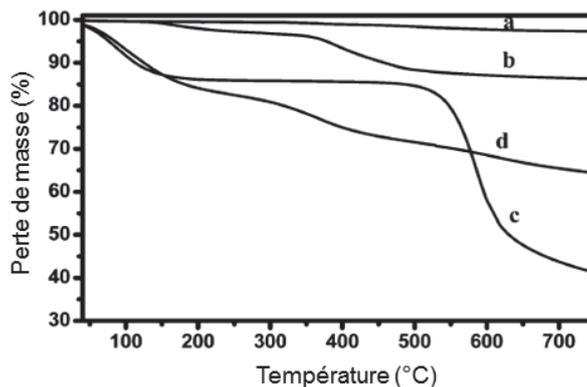


Figure IV.21. Thermogramme ATG de a) graphite pure, b) GO, c) Chitosane et d) GO-Chitosane [201].

Le thermogramme du GO-Chitosane (Figure.IV.21d) montre une perte de poids d'environ 16% en dessous de 400°C qui est probablement liée à la perte des chaînes de glucopyranose de chitosane et des groupes fonctionnels résiduels des feuillets de GO. La densité de greffage calculée est de 0,05 mmol/g.

Cette fonctionnalisation a été suivie par une adsorption des nanoparticules d'Or (AuNPs), qui a été examinée par TEM (Figure.IV.22).

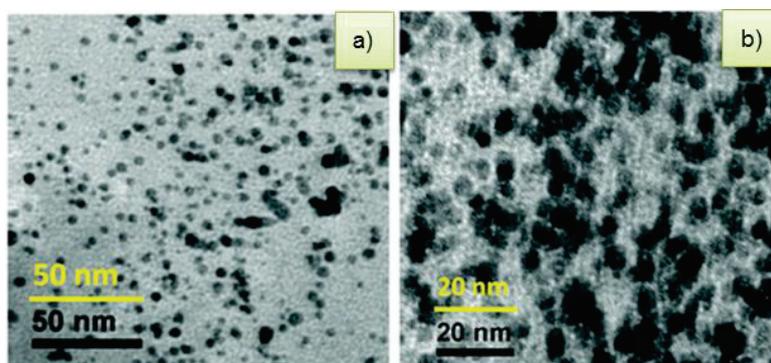


Figure IV.22. Images TEM du GO-Chitosane dopé AuNPs [201].

La Figure.IV.21a montre une image TEM du GO-Chitosane avec des nanoparticules d'or (AuNPs). Le diamètre de ces nanoparticules dispersées est d'environ 20 nm. De plus, une dispersion homogène des AuNPs est observée (Figure.IV.22b).

V. Conclusion

Cette étude bibliographique a été consacrée majoritairement à l'état de l'art sur les études fondamentales concernant le graphène et ces applications. Les formes allotropiques du graphite ainsi que les différentes techniques de préparation du graphène à partir du graphite ont été présentées. Ensuite, les méthodes de fonctionnalisation du graphite et du GO par les réactions usuelles de la chimie organique ont été discutées. Dans une deuxième partie, les propriétés mécaniques et thermiques, ainsi que les différentes applications industrielles, pharmaceutiques, biomédicales... de quelques polysaccharides, et en particulier la cellulose et le chitosane, ont été étudiées. Les biocomposites à base de polysaccharides ont ensuite été étudiés, en incluant les techniques de préparation et de caractérisation, ainsi que leurs propriétés et leurs utilisations dans différents domaines. Enfin, les différentes méthodes de greffage de chaînes polysaccharides (Cellulose et chitosane) sur la surface du GO ont été présentées. La fonctionnalisation covalente de la cellulose directement sur le GO par la méthode de chloration des fonctions COOH situés sur les bords des feuillets du GO a donné un pourcentage de greffage de 30 wt% ce qui correspond à une densité de greffage de 0,033mmol/g alors que la méthode de greffage en présence d'un agent de couplage a donné un pourcentage de greffage de 20wt% soit une densité de greffage de 0,022mmol/g. Cependant, pour le chitosane, une fonctionnalisation chimique directement sur le GO en présence d'EDC et NHS utilisés comme activateurs de la formation de liaisons amide a donné un pourcentage de greffage de 64wt%, qui correspond à une densité de greffage de 0,21 mmol/g. Ainsi, une fonctionnalisation par chloration des fonctions COOH a donné un pourcentage de greffage de 30wt%, soit une densité de greffage de 0,05mmol/g. Cette différence de densité de greffage dépend de plusieurs facteurs tels que la masse molaire des polysaccharides et la méthode de greffage utilisée. Plusieurs auteurs ont utilisés une masse molaire relativement faible pour le chitosane afin d'éviter le phénomène de réticulation des chaînes de chitosane pendant le greffage. Notre technique de greffage de la cellulose et du chitosane sur la surface du GO qui sera présentée dans la deuxième partie est basée sur le greffage de petites chaînes aminés et soufrés sur le substrat du GO suivie par une fonctionnalisation covalente des chaînes polysaccharides sur le GO fonctionnalisé.

Références bibliographiques

- [1] J. D. Bernal, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, **1924**, 106, 749–773.
- [2] Thèse E. Garrido, Fonctionnalisation de nanotubes de carbone pour leur incorporation dans des matrices métalliques, Université de Bordeaux (**2010**).
- [3] Thèse A. Guimont, Greffage de polydiméthylsiloxane et de polyéthylène sur des feuillets de graphène oxydé : Application à la synthèse de (nano) composites conducteurs, Université de Lyon (**2013**).
- [4] L. M. Viculis, J. J. Mack, O. M. Mayer, H. T. Hahn, R. B. Kaner, Journal of Materials Chemistry, **2005**, 15, 974-978.
- [5] G. H. Chen, D. J. Wu, W. U. Weng, C. L. Wu, Carbon, **2003**, 41, 619-621.
- [6] L. T. Drzal, H. Fukushima, [US2004/0127621 A1]. **2004**. Ref Type: Patent.
- [7] J. H. Lee, D. W. Shin, V. G. Makotchenko, A. S. Nazarov, V. E. Fedorov, Y. H. Kim, J. Y. Choi, J. M. Kim, J. B. Yoo, Advanced Materials, **2009**, 21, 4383.
- [8] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, L. T. Drzal, Carbon, **2007**, 45, 1446-1452.
- [9] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, P. Askeland, L.T. Drzal, Journal of Materials Science, **2008**, 43, 2895-2907.
- [10] A. Celzard, J. F. Mareche, G. Furdin, Carbon, **2002**, 40, 2713-2718.
- [11] K.S. Novoselov, A. K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A.A. Firsov, Science, **2004**, 306, 666–669.
- [12] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **2005**, 102, 10451–10453.
- [13] A. K. Geim, K. S. Novoselov, Nature Materials **2007**, 6, 183–191.
- [14] C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, Science, **2008**, 321, 385-388.
- [15] C. Gomez-Navarro, M. Burghard, K. Kern, Nano Letters, **2008**, 8, 2045-2049.
- [16] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Z. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, Nano Letters, **2008**, 8, 902-907.
- [17] M. D. Stoller, S. J. Park, Y. W. Zhu, J. H. An, R. S. Ruoff, Nano Letters, **2008**, 8, 3498-3502.
- [18] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen, Nano Letters, **2008**, 8, 2458-2462.

- [19] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, *Solid State Communications*, **2008**, 146, 351-355.
- [20] Thèse Bourourou. M, Conception des bioélectrodes enzymatiques à base de nanomatériaux dans des piles à combustible et des capteurs, Université de Grenoble (**2015**).
- [21] A. Ambrosi, S.K. Chua, A. Bananni, M. Pumera, *Chem Rev*, **2014**, 144, 7150-7188.
- [22] A. Reina, X. Jia, J. Ho, *Nano Letters*, **2009**, 9, 30.
- [23] W. Xianbao, Y. Haijun, L. Fangming, *Chem. Vapor Dep*, **2009**, 15, 53.
- [24] E. Rollings, G.H. Gweon, S. Y. Zhou, *J. Phys. Chem. Solids*, **2006**, 67, 2172.
- [25] M. Sprinkle, P. Soukiassian, W. A. de Heer, *Phys. Status Solidi RRL*, **2009**, 3, 91.
- [26] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, *Nature*, **2009**, 458, 872.
- [27] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, *Nature*, **2009**, 458, 877.
- [28] C.D. Kim, B.K. Min, W.S. Jung, *Carbon*, **2009**, 47, 1610.
- [29] Thèse S. HAAR, Supramolecular approaches to graphene: generation of functional hybrid assemblies, Université de Strasbourg (**2015**).
- [30] J. Vaari, J. Lahtinen, P. Hautojärvi, *Catalysis Letters*, **1997**, 44, 43-49.
- [31] H. Ueta, M. Saida, C. Nakai, Y. Yamada, M. Sasaki, S. Yamamoto, *Surface science*, **2004**, 560, 183-190.
- [32] M. Eizenberg, J. M. Blakely, *Surface Science*, **1979**, 82, 228-236.
- [33] X. Li, W. Cai, J. inho An, S. Kim, *Science*, **2009**, 324, 1312-1314.
- [34] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A.Y. Ogbazghi, *The journal of physical chemistry*, **2004**, 108, 19912-19916.
- [35] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, *Science*, **2006**, 112, 5925.
- [36] Li, Tianbo, *Characteristics of Graphite Films on Silicon- and Carbon-Terminated Faces of Silicon Carbide*, **2006**.
- [37] X. Li, *Epitaxial graphene films on SiC: growth, characterization and devices. Dissertation* **2008**.
- [38] Y. Hernandez, V. Nicolozzi, M. Lotya, F.M. Blighe, *Nat, Nanotechnol*, **2008**, 3, 563-568.
- [39] A. Ciesielski, P. Samori, *Chem. Soc. Rev*, **2014**, 43, 381-398.
- [40] C. E. Hamilton, J. R. Lomeda, Z. Sun, *Nano Let*, **2009**, 9, 3460-3462.
- [41] S. P. Economopoulos, G. Rotas, Y. Miyata, *ACS Nano*, **2010**, 4, 7499-7507.
- [42] U. Khan, A. O'Neill, M. Lotya, *Small*, **2010**, 6, 864-871
- [43] U. Khan, P. May, A. O'Neill, J.N. Coleman, *Carbon*, **2010**, 48, 4035-4041.
- [44] M. Lotya, Y. Hernandez, P.J. King, R.J. Smith, *J.Am.Chem. Soc*, **2009**, 131, 3611-3620.
- [45] M. Lotya, P.J. King, U. Khan, S.De, *ACS Nano*, **2010**, 4, 3155-3162.

- [46] R.J.Smith, M. Lotya, J.N. Coleman, *New.J.Phys*, **2010**, 12, 125008.
- [47] X. An, T. Simmons, R. Shah, C.r Wolfe, *Nano Lett*, **2010**, 10, 4295–4301.
- [48] Thèse H. Barés, Fonctionnalisation chimique du graphène vers des matériaux bidimensionnels photo-actifs pour la reconnaissance et l'électronique moléculaire, Université de Bordeaux (**2015**).
- [49] B. Brodie, *C. Philos, Trans. R. Soc. London*, **1859**, 149, 249.
- [50] L. Staudenmaier, *Ber. Dtsch, Chem. Ges*, **1898**, 31, 1481.
- [51] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc*, **1958**, 80, 1339.
- [52] M. Acik, C. Mattevi, C. Gong, *ACS Nano*, **2010**, 4, 5861.
- [53] B. Garg, T. Bisht, Y. Ling, *Molecules*, **2014**, 19, 14582-14614.
- [54] J. Li, X. Zeng, T. Ren, E. van der Heide, *Lubricants* **2014**, 2, 137-161.
- [55] J. Chen, Y. Zhang, M. Zhang, B. Yao, Y. Li, *Chem. Sci*, **2016**, 7, 1874–1881.
- [56] A. Gharib, L. Vojdani Fard, N. Noroozi Pesyan, M. Roshani, *Chemistry Journal*, **2015**, 1, 151-158.
- [57] W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, *Nature Chem*, **2009**, 1, 403.
- [58] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékány, *Chem. Mater*, **2006**, 18, 274.
- [59] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, *Carbon*, **2007**, 45, 1558.
- [60] S. Park, R. S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol*, 2009, 5, 217.
- [61] G. Bepete, E. Anglaret, L. Ortolani, V. Morandi, A. Pénicaud, C. Drummond, *arXiv preprint arXiv*, **2016**, 1603.
- [62] S. Thakur, N. Karak, *CARBON*, **2015**, 94, 224–242.
- [63] K. Singh, A. Ohlan, S.K. Dhawan, *Polymer-Graphene Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications* **2012**.
- [64] M. Hakimi, P. Alimard, *World Applied Programming*, **2012**, 2, 377-388.
- [65] D. R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, *Chem Soc Rev*, **2010**, 39, 228.
- [66] Z. Li, W. Zhang, Y. Luo, *J. Am. Chem. Soc*, **2009**, 131, 6320.
- [67] J.I. Parades, S. Villar-Rodil, A. M. Alonso, *Langmuir*, 2008, 24, 10560.
- [68] G. Wang, X. Shen, B. Wang, *Carbon*, **2009**, 47, 1359.
- [69] J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V.Kosynkin, *J. Am. Chem. Soc*, **2008**, 130, 16201.
- [70] T.S. Anirudhan, J. Nima, S. Sandeep, V.R.N. Ratheesh, *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 209, 362–371.
- [71] H. F. Yang, F. H. Li, C. S. Shan, D. X. Han, Q. X. Zhang, L. Niu, A. Ivaska, *Journal of Materials Chemistry*, **2009**, 19, 4632-4638.

- [72] L. Q. Xu, W. J. Yang, K. G. Neoh, E. T. Kang, G. D. Fu, *Macromolecules*, **2010**, 43, 8336-8339.
- [73] H. F. Yang, C. S. Shan, F. H. Li, D. X. Han, Q. X. Zhang, L. Niu, **2009**, 3880-3882.
- [74] T.A. Pham, N.A. Kumar, Y.T. Jeong, *Syn Met*, **2010**, 160, 2028–36.
- [75] Y. Si, E. T. Samulski, *Nano Letters*, **2008**, 8, 1679-1682.
- [76] Z. Sun , S.I. Kohama, Z. Zhang, J.R. Lomeda, J.M. Tour, *Nano Res*, **2010**,3,117–125.
- [77] X. Y. Qi, K. Y. Pu, X. Z. Zhou, H. Li, B. Liu, F. Boey, W. Huang, H. Zhang, *Small*, **2010**, 6, 663-669.
- [78] H. T. Hu, X. B. Wang, J. C. Wang, F. M. Liu, M. Zhang, C. H. Xu, *Applied Surface Science*, **2011**, 257, 2637-2642.
- [79] S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, J. L. McWilliams, M. A. Hamon, R. C. Haddon, *Journal of the American Chemical Society*, **2006**,128, 7720-7721.
- [80] Y. J. Guo, S. J. Guo, J. T. Ren, Y. M. Zhai, S. J. Dong, E. K. Wang, *Acs Nano*, **2010**,4, 5512.
- [81] Y. F. Xu, Z. B. Liu, X. L. Zhang, Y. Wang, J. G. Tian, Y. Huang, Y. F. Ma, X. Y. Zhang, Y. S. Chen, *Advanced Materials*, **2009**, 21, 1275.
- [82] M. C. Hsiao, S. H. Liao, M. Y. Yen, P. I. Liu, N. W. Pu, C. A. Wang, C. C. M. Ma, *Acs Applied Materials & Interfaces*, **2010**, 2, 3092-3099.
- [83] H. K. He, C. Gao, *Chemistry of Materials*, **2010**, 22, 5054-5064.
- [84] G. X. Wang, B. Wang, J. Park, J. Yang, X. P. Shen, J. Yao, *Carbon*, **2009**, 47, 68-72.
- [85] H. F. Yang, F. H. Li, C. S. Shan, D. X. Han, Q. X. Zhang, L. Niu, A. Ivaska, *Journal of Materials Chemistry*, **2009**, 19, 4632-4638.
- [86] Lee Jh et al, *Prog Polym Mater Sci*, **2012**, 57, 1061.
- [87] H. Yang, F. Li, C. Shan, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, *J Mater Chem*, **2009**, 19, 4632–4638.
- [88] M. Fang, K. G. Wang, H. B. Lu, Y. L. Yang, S. Nutt, *Journal of Materials Chemistry*, **2009**, 19, 7098-7105.
- [89] A. Ashori, H. Rahmani, R. Bahrami, *Polymer Testing*, **2015**, 48, 82-88.
- [90] Q. Yang, X. Pan, K. Clarke, K. Li, *Ind. Eng. Chem. Res*, **2012**, 51, 310–317.
- [91] M. C. Hsiao, S. H. Liao, M. Y. Yen, P. I. Liu, N. W. Pu, C. A. Wang, C. C. M. Ma, *Acs Applied Materials & Interfaces*, **2010**, 2, 3092-3099.
- [92] H.C. Schniepp, J.L. Li, M. J. McAllister, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 8535.
- [93] M. J. McAllister, J.L. Li, D. H. Adamson, *Chem. Mater*, **2007**, 19, 4396.

- [94] S. Some, Y. Kim, Y. Yoon, H. Yoo, S. Lee, Y. Park, H. Lee, *Sci. Rep*, **2013**, 3, 1929.
- [95] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon*, **2007**, 45, 1558-1565.
- [96] J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, W. F. Hwang, J. M. Tour, Diazonium, *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, 130, 16201-16206.
- [97] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature*, **2006**, 442, 282-286.
- [98] S. Ansari, A. Kellarakis, L. Estevez, E. P. Giannelis, *Small*, **2010**, 6, 205-209.
- [99] J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, *J. Am. Chem. Soc*, **2008**, 130, 16201.
- [100] H. Wang, J. T. Robinson, *J. Am. Chem. Soc*, **2009**, 131, 9910.
- [101] G. Wang, J. Yang, J. Park, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 8192.
- [102] Y. Si, E. T. Samulski, *Nano Lett*, **2008**, 8, 1679.
- [103] W. Chen, L. Yan, P. R. Bangal, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 19885.
- [104] G. Williams, B. Seger, P. V. Kamat, *ACS Nano*, **2008**, 2, 1487.
- [105] M. J. F. Merino, L. Guardia, J. I. Paredes, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 6426.
- [106] Z.J. Fan, W. Kai, J. Yan, *ACS Nano*, **2011**, 5, 191.
- [107] X. B. Fan, W. C. Peng, Y. Li, *Adv. Mater*, **2008**, 20, 4490.
- [108] D. Chen, L. Li, L. Guo, *Nanotechnology*, **2011**, 22, 325601.
- [109] D.R. Dreyer, S. Murali, Y. Zhu, R.S. Ruoff, C.W. Bielawski, *Journal of Materials Chemistry*, **2011**, 21, 3443-3447.
- [110] C. Zhu, S. Guo, Y. Fang, S. Dong, *ACS nano*, **2010**, 4, 2429-2437.
- [111] I.K. Moon, J. Lee, R.S. Ruoff, H. Lee, *Nature communications*, **2010**, 1, 73.
- [112] Z. Fan, K. Wang, T. Wei, J. Yan, L. Song, B. Shao, *Carbon*, **2010**, 48, 1686-1689.
- [113] H. F. Yang, C. S. Shan, F. H. Li, D. X. Han, Q. X. Zhang, L. Niu, *Chemical Communications*, **2009**, 3880-3882.
- [114] T.A. Pham, N.A. Kumar, Y.T. Jeong, *Syn Met*, **2010**, 160, 2028–2036.
- [115] H.A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R.M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen, *ACS nano*, **2008**, 2, 463-470.
- [116] Y. Wang, Z. Ni, T. Yu, Z.X. Shen, H. Wang, Y. Wu, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, 112, 10637-10640.
- [117] P. Cui, J. Lee, E. Hwang, H. Lee, *Chemical communications*, **2011**, 47, 12370-12372.
- [118] R. Karimzadeh, A. Arandian, *Laser Physics Letters*, **2015**, 12, 025401.
- [119] M. Venkanna, A.K. Chakraborty, In *SOLID STATE PHYSICS*, **2014**, 1591, 574-576.

- [120] T.P. NEVELL, S.H. ZERONIAN, Ed. NEVELL, T.P. ZERONIAN, S.H., Horwood, Chichester, **1985**, 15-29.
- [121] J.S. LIN, M.Y. TANG, J.F. FELLERS, ACS Symposium Series, **1987**, 340, 233-254.
- [122] Y. Nishiyama, J. Sugiyama, H. Chanzy, P. Langan, Journal of the American Chemical Society, **2003**, 125, 14300-14306.
- [123] L. VALENTINE, Journal of Polymer Science, **1958**, 27, 313-333.
- [124] A.M. SCALLAN, Transformation Symposium, **1978**, 1, 9-29.
- [125] A.A. ROBERTSON, Interactions of liquids with cellulose. Tappi, **1970**, 53, 1331-1339.
- [126] A.A. ROBERTSON, Pulp & Paper Magazine of Canada, **1964**, 65, 171-177.
- [127] S.H. ZERONIAN, in Cellulose Chemistry and Its Application, Ed. NEVELL, T.P. and ZERONIAN, S.H., Horwood, Chichester, **1985**, 138-158.
- [128] S.H. ZERONIAN, in Cellulose Chemistry and Its Application, Ed. NEVELL, T.P. and ZERONIAN, S.H., Horwood, Chichester, **1985**, 159-180.
- [129] Y.H. P. Zhang, L. R. Lynd, Biotechnology and Bioengineering, **2004**, 88, 797-824.
- [130] G. Schmid, M. Biselli, C. Wandrey, Analytical Biochemistry, **1988**, 175, 573-583.
- [131] A. N. Pereira, M. Mobedshahi, M. R. Ladisch, S. T. K. Willis A. Wood, in Methods in Enzymology, **1988**, 160, 26-38.
- [132] P. C. Scherer, Journal of the American Chemical Society, **1931**, 53, 4009-4013.
- [133] G.M. Benoit, Transport et propriétés vibrationnelles des nanotubes de carbone et composites polymère-nanotubes, Thèse de doctorat, Nantes: Université de Nantes, **2001**, 195.
- [134] F. Gojny, K. Schulte, Comp. Sci. Tech, **2004**, 64, 2303-2308.
- [135] D. Puglia, L. Valentini, I. Armentano, Diamond and related materials, **2003**, 12, 827-832.
- [136] S. Cui, R. Canet, A. Derre, Carbon, **2003**, 41, 797-809.
- [137] J.N. Coleman, M. Cadec, R. Blake, Adv. Funct. Mater, **2004**, 14, 791-798.
- [138] H.D. Wagner, O. Lourie, Y. Feldma, Appl. Phys. Lett, **1998**, 72, 188-190.
- [139] K.H. Gardmer, J. Sugiyama, Macromolecules, **1998**, 31, 6275-6279.
- [140] L.M.J. Kroom-Batenbury, J. Kroon, M.G. Northolt, Polym. Commun, **1986**, 27, 290-292.
- [141] K. Tashiro, M. Kobayashi, Polymer, **1991**, 32, 1516-1526.
- [142] K. Tashiro, Prog. Polym. Sci, **1993**, 18, 377-435.
- [143] I. Balberg, C.H. Anderson, S. Alexander, Phys. Rev. B, **1984**, 30, 3933-3943.
- [144] J.P. Salvetat, J.M. Bonard, N.H. Thomson, Appl. Phys. A, **1999**, 69, 255-260.
- [145] C.A. Cooper, D. Ravich, D. Lips, Comp. Sci. Tech, **2002**, 62, 1105-1112.

- [146] I. González, F. Vilaseca, M. Alcalá, M.A. Pèlach, S. Boufi, P. Mutjé, *Cellulose*, **2013**, 20, 1425–1435.
- [147] T. Kuila, S. Bose, P. Khanra, A.K. Mishra, N.H. Kim, J.H. Lee, *Biosens Bioelectron*, **2011**, 26, 4637-648.
- [148] Y. Xu, X Shi, *J. Mater. Chem*, **2011**, 21, 3311–323.
- [149] T.P. Ghosh, S. Gope, *Int. J. Biol. Macromol*, **2014**, 66, 338-345.
- [150] Y. Wu, W. Li, X. Zhang, B. Li, X. Luo, S. Liu, *Compos. Sci. Technol*, **2014**, 104, 52–58.
- [151] M.S. Moghaddam, P. Pasbakhsh, M.U. Wahit, H.C. Bidsorkhi, R.H. Pour, W.T. Whye, R.T. De Silva, *Polymer*, **2014**, 55, 3130-3138.
- [152] O. Regev, P.N.B. Elkati, J. Loos, *Adv. Mater*, **2004**, 16, 248-251.
- [153] J.C. Halpin, *J. Compos. Mater*, **1969**, 3, 732-734.
- [154] J.M. Berthelot, *Masson*, **1992**, 620.
- [155] M.A. Van Es, *Polymer-Clay nanocomposites: The importance of particle dimensions*, Thèse, Technische Universiteit Delft, **2001**.
- [156] N. Ouali, J. Y. Cavallé, J. Perez, *Elastic, Rubber and Compos. Process. Appl*, **1991**, 16, 55-60.
- [157] J.N. Coleman, S. Curran, A.B. Dalton, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 7492-7495.
- [158] M. Rinaudo, *Prog. Polym. Sci*, **2006**, 31, 603–632.
- [159] A.M. Neyrinck, L.B. Bindels, F. De Backer, B.D. Pachikian, P.D. Cani, N.M. Delzenne, *Int. Immunopharmacol*, **2009**, 9, 767–773.
- [160] A. Domard, M. Domard, *Marcel Dekker, Inc*, **2002**, 187–212.
- [161] M. Zuber, K.M. Zia, M. Barikani, In *Advances in Natural Polymers*, **2013**, 55-119.
- [162] Y.W.N. Cho, S.H. Chung, G. Yoo, S.W. Ko, *Biomaterials*, **1999**, 20, 2139–2145.
- [163] E. Guibal, a review, *Technol*, **2004**, 38, 43–74.
- [164] J. Coleman, U. Khan, K. GunKo, *Adv. Mater*, **2006**, 18, 689-706.
- [165] G. Ke, W. Guan, C. Tang, W. Guan, D. Zeng, F. Deng, *Biomacromol*, **2007**, 8, 322-326.
- [166] He. Linghao, W. Hongfang, *Appl. Surf. Sci*, **2014**, 314, 510–515.
- [167] H. Huating, W. Xianbao, *Appl. Surf. Sci*, **2011**, 257, 2637–2642.
- [168] Y. Guo, X. Sun, Y. Liu, W. Wang, H. Qiu, *Carbon*, **2012**, 50, 2513-2523.
- [169] L. Valenti, J. Mathieu, Y. Chancerelle, *Cellular Immunology*, **2003**, 221, 50-63.
- [170] P. Lestaevel, D. Agay, A. Peinnequin, *Burns*, **2003**, 29, 557-562.
- [171] S. Hirano, H. Tsuchida, N. Nagao, *Biomaterials*, **1989**, 10, 574-576.
- [172] G. Paradossi, E. Chiessi, M. Venanzi, *Int J Biol, Macromol*, **1992**, 14, 73-80.

- [173] K. Y. Lee, W.S. Ha, W.H.Park, *Biomaterials*, **1995**, 16, 1211-1216.
- [174] K. Kamiyama, H. Onishi, Y. Machida, *Biol. Pharm. Bull.*, **1999**, 22, 179-186.
- [175] M. Davoodbasha, S. Kim, S. Lee, J. Kim, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **2016**, 605, 49-58.
- [176] F.A. Corsello, P.A. Bolla, P.S. Anbinder, M.A. Serradell, J.I. Amalvy, P.J. Peruzzo *Carbohydrate Polymers*, **2017**, 156, 452–459.
- [177] N. Chen, Z. Tong, W. Yang, A. Brennan, *Carbohydrate Polymers*, **2015**, 128, 122–129.
- [178] N. D. Luong, N. Pahimanolis, U. Hippi, J. T. Korhonen, J. Ruokolainen, L. S. Johansson, J. D. Namd and J. Seppala, *J. Mater. Chem*, **2011**, 21, 13991–13998.
- [179] K. Gao, Z. Shao, X. Wu, X. Wang, J. Li, Y. Zhang, W. Wang and F. Wang, *Carbohydr. Polym*, **2013**, 97, 243–251.
- [180] W. Ouyang, J. Sun, J. Memon, C. Wang, J. Geng and Y. Huang, *Carbon*, **2013**, 62, 501–509.
- [181] W. Ouyang, J. Sun, J. Memon, C. Wang, *CARBON*, **2013**, 62, 501 –509.
- [182] X. Zhang, X. Liu, W. Zheng, J. Zhu, *Carbohydrate Polymers*, **2012**, 88, 26–30.
- [183] H. Peng, L. Meng, L. Niu, Q. Lu, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 16294–16299.
- [184] J.F. Kadla, R.D. Gilbert, a review, *Cellul. Chem. Technol*, **2000**, 34, 197-216.
- [185] D. Klemm, B. Heublein, H.P. Fink, A. Bohn, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2005**, 44, 3358-3393.
- [186] S. Yun, J. Kim, *Sensors and Actuators A*, **2009**, 154, 73–78.
- [187] A. Kafy, K. K. Sadasivuni, H. Kim, A. Akther, J. Kim, *Phys.Chem.Chem.Phys*, **2015**, 17, 5923.
- [188] K. K. Sadasivuni , A. Kafy , L. Zhai, *small*, **2015**, 11, 994–1002.
- [189] H. Yin, Q. Ma, Y. Zhou, S. Ai, L. Zhu, *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 7102–7108.
- [190] Q. Wang, Y. Wang, S. Liu, L. Wang, F. Gao, W. Sun, *Thin Solid Films*, **2012**, 520, 4459–4464.
- [191] B. Liu, H.T. Lian, J.F. Yin, X.Y. Sun, *Electrochim. Acta*, **2012**, 75, 108–114.
- [192] L. He, H. Wang, G. Xia, J. Sun, R. Song, *Appl. Surf. Sci*, **2014**, 314, 510–515.
- [193] F. Mohandes, M. Salavati-Niasari, *RSC Adv*, **2014**, 4, 25993–26001.
- [194] M. Li, Y. Wang, Q. Liu, Q. Li, Y. Cheng, Y. Zheng, T. Xi, S. Wei, *J. Mater. Chem. B* **2013**, 1, 475–484.

- [195] A.M. Pinto, I.C. Gonçalves, F.D. Magalhães, A review, *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2013**, 111, 188–202.
- [196] P.P. Zuo, H.F. Feng, Z.Z. Xu, L.F. Zhang, Y.L. Zhang, W. Xia, W.Q. Zhang, *Chemistry Central Journal*, **2013**, 7,39.
- [197] X. Zhao, Q.H. Zhang, D.J. Chen, P. Lu, *Macromolecules*, **2010**, 43, 2357–2363.
- [198] S. Vadukumpully, J. Paul, N. Mahanta, S. Valiyaveetil, *Carbon*, **2011**, 49,198–205.
- [199] H. Bao, Y. Pan, Y. Ping, N. Gopal Sahoo, *small*, **2011**, 7, 1569–1578.
- [200] S. SAYYAR, E. MURRAY, S. GAMBHIR, G. SPINKS, *The Minerals, Metals & Materials Society*, **2015**.
- [201] R. Rajesh, E. Sujanthi, S. Senthil Kumar, R. Venkatesan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**,17, 11329–11340.
- [202] A. Guimont, E. Beyou, P. Alcouffe, P. Cassagnau, *Polymer*, **2014**, 55, 22-28.
- [203] Thèse M. Mazza, *Modification chimique de la cellulose en milieu liquide ionique et CO₂ supercritique*, Université de Toulouse (**2009**).
- [204] S. Kalia, S. Boufi, A. Celli, S. Kango, *Colloid Polym. Sci.*, **2014**, 292, 5–31.
- [205] C. Bathias, *Matériaux composites Architecture, mise en oeuvre, propriétés et applications industrielles*. 2ème Edition. DUNOD, **2013**.
- [206] D. Gay, *Matériaux composites*. Hermès, **1997**.
- [207] P.E. Bourban, *Matériaux composites à matrice organique: constituants, procédés, propriétés*. PPUR presses polytechniques, **2004**.
- [208] M. Chatain, *Matières thermoplastiques - Introduction*. Techniques de l'Ingénieur **1998**.
- [209] H.J. Martin, K.H. Shultz, J.D. Bumgardner, K.B. Walters, *Langmuir*, **2007**, 6645–6651.



Partie expérimentale

Introduction

Le but de notre étude est l'élaboration des nano-composites à base de graphène/Polysaccharides/métal pour améliorer les propriétés électriques, thermiques et magnétiques du graphène. Le schéma.I.1 représente la stratégie globale de synthèse :

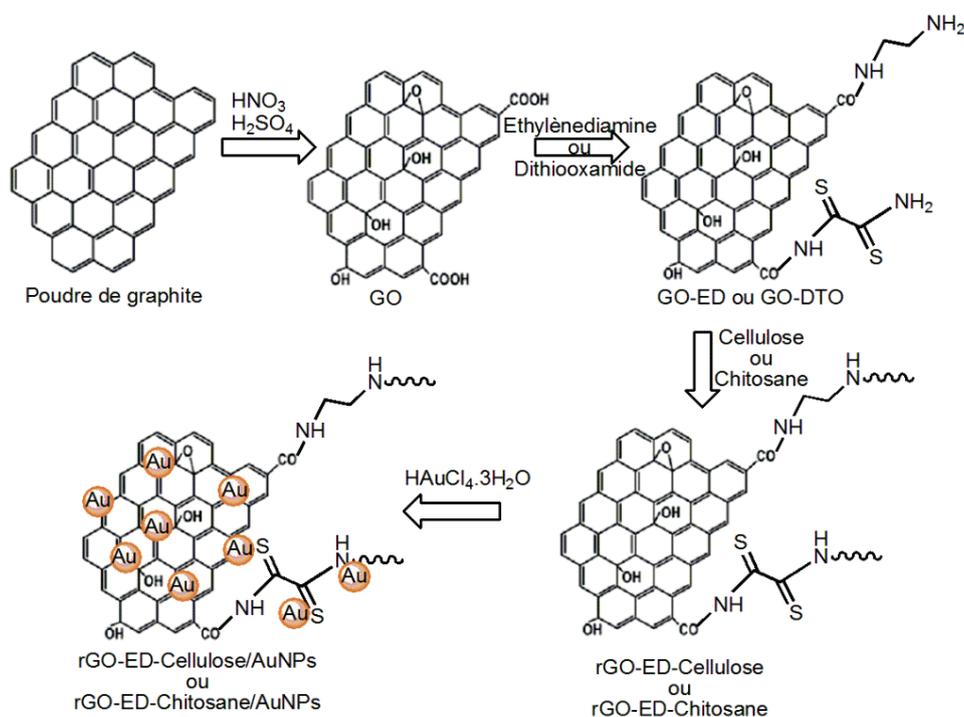


Schéma.I.1. Synthèse des composites à base de graphène et de polysaccharides.

Cette stratégie met en jeu les étapes suivantes :

- Oxydation de la surface du graphite par la méthode de Hummers [1].
- Greffage des chaînes aminées ou bien soufrées sur le graphite oxydé (GO).
- Greffage des polysaccharides sur le GO modifié.
- Réduction du GO après les étapes de greffage.
- Dopage des composites avec des métaux par la réaction « in situ ».

Chaque étape de synthèse nécessite la mise au point de protocoles expérimentaux et des caractérisations physico-chimiques pour étudier la fonctionnalisation de la surface du GO.

I. Techniques d'analyse des matériaux graphitiques

I.1.L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique permettant de déterminer les pertes de masse d'un matériau tout au long d'un cycle de température ou de temps dans une atmosphère contrôlée. Ainsi, cette technique permet d'étudier la stabilité

thermique d'un matériau et de déterminer les taux de greffage. Le tableau.I.1 résume les conditions de mesure fixées pour chaque échantillon dans nos analyses ATG.

Echantillons	Atmosphère	Vitesse de chauffe (°C/min)	Gamme de T° de mesure (°C)
Graphite oxydé	Hélium	5°C/min	25-700
Graphène oxydé réduit	Hélium	5°C/min	25-700
GO fonctionnalisé cellulose/chitosane/Au/Ni	Hélium/Azote et air	5°C/min	25-800
Cellulose/Chitosane	Hélium	10°C/min	25-600

Tableau I.1. Conditions de mesure pour chaque échantillon lors des analyses ATG.

Les mesures ATG ont été effectuées sur une machine de marque TA instruments, modèle SDT Q600.

I.2.La spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge (FT IR) (en anglais, Fourier Transform Infrared Spectroscopy), permet de révéler de façon qualitative la structure chimique d'un échantillon inconnu. Dans cette étude, les analyses FTIR ont été réalisées avec un spectromètre infrarouge "Nicolet FTIR 460 spectrometer" en utilisant des pastilles de KBr de poudre pressée.

Cette analyse a été utilisée pour :

- Etudier la fonctionnalisation chimique du GO par des chaînes polysaccharides.
- Evaluer la modification chimique de la cellulose en chlorocellulose.

Toutes les analyses ont été effectuées à la température ambiante.

I.3.La spectrométrie photo électronique X (XPS)

La spectrométrie photo électronique X ou spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy XPS) est une méthode physique d'analyse des surfaces pour connaître des informations quantitatives et qualitatives d'une surface modifiée (profondeur d'analyse = 0,5-10nm). Nos analyses XPS ont été faites par un analyseur PHI Quantera SXM selon les paramètres suivants: la profondeur d'analyse est inférieure à 10 nm (environ 3 nm) et peut atteindre quelque 1/10^{ième} de µm au maximum, sur une distance de 200 µm. Tous les éléments sont détectables, sauf H et He et le seuil de détection est de 0,1 % à

0,5 % atomique. L'analyse quantitative a une précision de 2 à 5 % selon la teneur des atomes étudiés.

Ce test d'analyse élémentaire a été réalisé sur une poudre à base de graphite fonctionnalisé dans le but de déterminer sa composition de surface.

I.4. La spectroscopie de RAMAN

La spectrométrie Raman permet de caractériser les feuillets de graphène fonctionnalisés. Elle est basée sur la détection des photons diffusés suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. Cette technique permet de déterminer l'épaisseur des feuillets de graphène empilés, à l'aide des différentes bandes suivantes:

- La bande G (ou bande Graphite) située généralement autour de 1590 cm^{-1} correspond aux liaisons des carbones sp^2 dans un réseau de carbone conjugué.
- La bande D (ou bande Diamant) observée généralement autour de 1300 cm^{-1} n'est observée qu'en présence de défauts correspondant au signal des carbones sp^3 présents dans un cristal de carbone comme le diamant. Dans le cas du graphite ou des nanotubes de carbone, cette bande correspond aux carbones sp^3 présents dans la structure de carbones sp^2 du nanotube ou du feuillet de graphène empilé.
- La bande 2D, notée G' est observée autour de 2600 cm^{-1} et correspond à la seconde harmonique de la bande D.

Les rapports des intensités des bandes D et G permet d'évaluer qualitativement le greffage sur la structure graphitique, voire de dénombrer le nombre de feuillets contenus dans les empilements.

I.5. La diffraction des rayons-X (DRX)

La technique d'analyse par diffraction des rayons-X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. L'irradiation de la matière a pour objectif de connaître sa nature cristallographique et ses dimensions caractéristiques.

Dans notre étude, les analyses par DRX ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre 'Bruker D8 Discover' avec une source de radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184\text{ nm}$) qui fonctionne à un voltage d'accélération de 45 kV et un courant d'intensité de 100 mA.

Cette technique a été utilisée pour :

- Etudier la structure cristalline et la distance inter-planaire dans le graphite, le GO, le rGO et le GO fonctionnalisé.

I.6. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images de surface des matériaux solides à l'échelle micro- et nano-métrique. Dans le domaine des nanocomposites polymère-graphène, cette technique peut nous renseigner sur l'état de dispersion, la taille des nanoparticules ou encore la distribution des charges dans une matrice.

Pour effectuer l'analyse par MEB, les échantillons sont préalablement métallisés par une couche très fine d'Or en utilisant une machine de métallisation sous vide (pour assurer la conductivité de la surface à observer).

Le MEB FEI QUANTA 250 FEG est réglé sur 10 KV lors des manipulations.

I.7. La microscopie électronique à transmission (TEM)

Le microscope électronique à transmission (TEM) permet de caractériser la structure des nanoobjets et en particulier les nanostructures de carbone comme les nanotubes de carbone et les nanofeuillets de graphène, ...). Cette technique permet l'observation à l'échelle atomique et la caractérisation de la morphologie des nanostructures. Dans le microscope électronique à transmission (TEM), un faisceau d'électrons accéléré à plusieurs centaines de kV traverse un échantillon de faibles épaisseurs (< 100 nm). L'interaction entre l'électron et la matière permet de visualiser le matériau analysé à fort grossissement et de déterminer sa morphologie et leurs dimensions structurales.

Dans notre étude, les analyses ont été effectuées avec un « Philips CM-120 » à une tension de fonctionnement de 80 keV. Les solutions de graphène ont été préparées dans l'eau avec une concentration de 0.15mg/mL.

I.8. Microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (AFM) permet de caractériser l'état de surface d'un échantillon à l'échelle atomique et de mesurer la taille des particules dans certains cas. Cette technique est basée sur la mesure de différentes forces d'interactions entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un bras de levier et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...).

Cette technique a été utilisée pour visualiser l'oxydation du GO et pour évaluer le greffage de l'éthylène diamine sur le GO.

Les échantillons ont été préparés par de simples dépôts d'une goutte de suspensions colloïdales de GO et de GO-éthylènediamine dans l'eau sur un substrat en mica.

I.9. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu des photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm–400 nm), du visible et jusqu'au proche de l'infrarouge (750 nm -1400 nm). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules subissent des transitions électroniques.

Cette méthode d'analyse est largement utilisée pour étudier la stabilité de suspensions de nanoparticules dans des solvants.

Dans cette étude, les analyses par la spectroscopie UV-Vis ont été réalisées avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 35 équipé d'une sphère d'intégration.

Cette technique a été utilisée pour :

- Vérifier la réduction chimique du GO en rGO par déplacement du pic d'absorption.
- Evaluer la fonctionnalisation chimique du GO par les polysaccharides.
- Etudier la cinétique de la réduction catalytique du 4-Nitrophénol en 4-Aminophénol en présence de NaBH₄.

Les analyses ont été effectuées trois jours après la préparation des suspensions avec une concentration de 0.35 mg/ml.

II.Fonctionnalisation du GO par la cellulose

La fonctionnalisation chimique du GO par la cellulose se fait généralement par une réaction d'estérification des fonctions acides carboxyliques situées sur la surface du GO avec les fonctions alcools au bout des chaînes de la cellulose ou bien à partir d'une chloration du GO avec le SOCl₂ [2-6].

Dans cette étude, nous allons greffer préalablement une chaîne éthylène diamine sur la surface du GO pour améliorer la dispersion des feuillets du GO dans les solvants organiques tel que le DMF et donc pour favoriser le greffage ultérieur de chaînes cellulose sur la surface du GO.

II.1.Synthèse du graphite oxydé (GO)

II.1.1.Protocole expérimental

En se basant sur la méthode de Hummers [1], une oxydation complète du graphite a été obtenue à partir du graphite naturel (d=4 µm).

7 g de poudre de graphite et 3 g de nitrate de sodium ont été mélangés dans un réacteur optimax lorsque l'enveloppe a atteint 0°C puis 140 mL d'acide sulfurique ont été ajoutés. Une fois que ce mélange atteint 0°C, 3g de NaNO₃ sont ajoutés suivi de 18g de KMnO₄. Le milieu réactionnel devient alors opaque et de couleur marron.

Après une agitation de la solution pendant 30 min à une température de 35°C, 180 ml d'eau distillée ont été lentement ajoutés et l'exothermie de la réaction a augmenté la température du milieu réactionnel jusqu'à 95°C.

Lors de cette opération, des vapeurs roses, puis marron, se dégagent par formation de HMnO₄. Après 15 min d'agitation à 95°C, 750 mL d'eau et 75,15 g d'une solution à 35 wt% de peroxyde d'hydrogène sont ajoutés. En fin de la réaction, le GO est lavé avec de l'eau permutée jusqu'à obtenir un pH neutre du surnageant de centrifugation puis séché sous vide à 80°C pendant 48h.

II.2. Fonctionnalisation du GO par l'éthylène diamine

L'éthylène diamine ou 1,2-diaminoéthane est un composé organique très utilisé en synthèse organique. De ce fait, nous avons greffé l'éthylène diamine sur la surface du GO à l'aide du HATU (2-(7-aza-1H-benzotriazole-1yl)-1,1,3,3-tetraméthyluronium hexafluorophosphate) afin d'augmenter sa dispersion dans l'eau et dans les solvants organiques. La Figure.II.1 représente les structures chimiques des composés utilisés dans la synthèse.

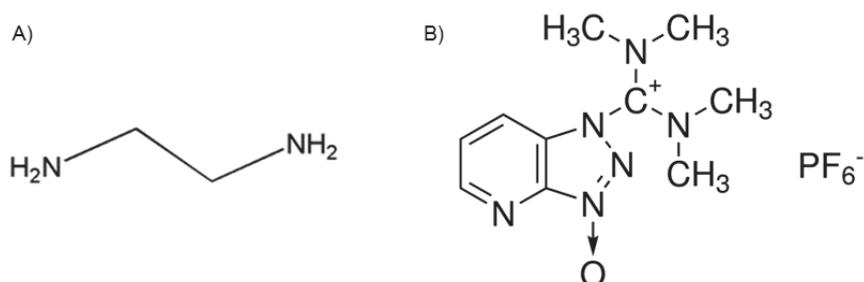


Figure II.1. Structures chimiques de a) l'éthylène diamine et b) le HATU.

Nous avons utilisé la méthode de synthèse suivante :

- cette réaction est réalisée à reflux dans le diméthylformamide :

Dans un ballon de 250mL 1g du GO a été sonifié dans 100mL de N,N-diméthylformamide pendant 1h suivi d'une addition lente de 150mL de l'éthylène diamine et 10 mg de HATU. Le HATU est un liquide ionique utilisé dans la synthèse organique pour activer les fonctions acides carboxyliques lors de la réaction de synthèse [7]. La réaction est agitée et portée à une température de 60°C pendant 6h (Figure.II.2).

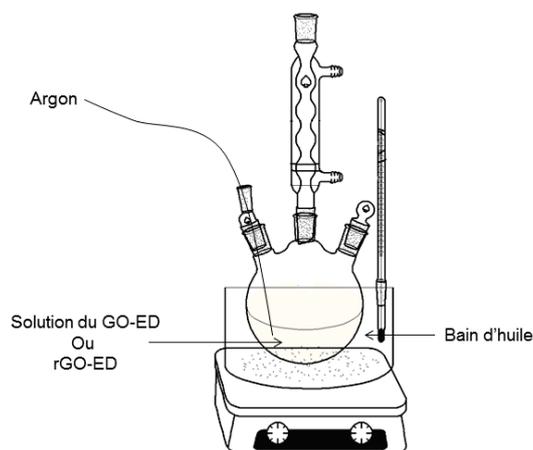


Figure II.2. Montage expérimental de la procédure de fonctionnalisation du GO par l'éthylène diamine.

- le produit obtenu a été purifié par centrifugation dans l'eau et l'éthanol :

En fin de réaction, les molécules non greffées de l'éthylène diamine sont éliminées par lavage à l'aide d'une centrifugation (1000rpm/min pendant 30min) plusieurs fois avec de l'éthanol et de l'eau désionisée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre pour le surnageant. Le produit obtenu a été séché sous vide à 60°C pendant 24h.

Ensuite, le produit obtenu (GO fonctionnalisé éthylène diamine ou GO-ED à C=0,1g/100mL) a été traité par sonification dans l'eau désionisée et transféré dans un ballon de 250mL suivi d'une addition de 10mL d'hydrazine afin d'effectuer la réduction chimique du GO-ED en rGO-ED. Ce montage est porté sous agitation à une température de 100°C sous flux d'argon pendant 24h. Le produit obtenu (rGO-ED) a été purifié par centrifugation dans l'eau désionisée jusqu'à un pH neutre du surnageant et séché sous vide à 60°C pendant 24h.

II.3. Caractérisation de la surface modifiée

La surface modifiée par l'éthylène diamine a été ensuite caractérisée par les différentes techniques d'analyse des matériaux graphitiques cités précédemment pour évaluer la fonctionnalisation chimique. Nous avons discuté les différents résultats de greffage de l'éthylène diamine sur la surface du GO dans la troisième partie, et les autres résultats de caractérisation sont présentés dans l'annexe.

II.4. Modification chimique de la cellulose

En se basant sur la méthode de synthèse décrite dans la littérature [8], la cellulose fibreuse a été modifiée par le chlorure de thionyle (SOCl₂) pour obtenir le 6-chloro-6-dioxycellulose. La modification chimique de la cellulose en 6-chloro-6-dioxycellulose a été effectuée afin de

greffer la cellulose sur la surface du rGO-éthylènedimine (rGO-ED) par addition nucléophile des fonctions $-NH_2$ sur les fonctions $-CH_2-Cl$.

Pour effectuer la synthèse, 10g de la cellulose fibreuse sont d'abord activées dans 100mL de diméthylformamide pendant 12h à 80°C sous reflux, suivie d'une addition très lente de 15 mL du chlorure du thionyle pendant 2h. La réaction est ensuite agitée sous reflux pendant 4h. Enfin, le produit est purifié par agitation dans une solution de carbonate de sodium puis filtré et lavé par centrifugation avec l'eau désionisée jusqu'à un pH neutre du surnageant. Le produit obtenu est ensuite séché sous vide à 50°C pendant 24h.

II.5. Greffage du 6-chloro-6-dioxycellulose sur le substrat du GO

La fonctionnalisation du 6-chloro-6-dioxycellulose sur les feuillets du graphène modifié par l'éthylène diamine est effectuée par une réaction de substitution nucléophile (SN1) des fonctions amines de l'éthylène diamine et les fonctions CH_2-Cl du 6-chloro-6-dioxycellulose. Rappelons le principe d'une réaction de substitution nucléophile qui est une réaction de substitution au cours de laquelle un groupe nucléophile (NH_2 dans notre cas) noté Nu^- attaque une molécule électrophile ayant un site pauvre en électrons (CH_2-Cl dans notre cas), et remplace un atome appelé groupement partant ou nucléofuge (Cl^- dans notre cas).

Dans un ballon de 250mL, 0,5g de 6-chloro-6-dioxycellulose a été activé dans une solution de DMAC/LiCl (91mL/9g) et chauffé à 100°C pendant 3h il y a alors formation d'un gel. Ensuite, une solution de 100mg de rGO-ED en suspension dans le DMAC/LiCl est ajoutée à la solution de 6-chloro-6-dioxycellulose et la réaction est portée sous agitation vigoureuse à 85°C pendant 30min [3]. La purification se fait ensuite par centrifugation dans l'eau désionisée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre pour la neutralisation de pH du surnageant. Le produit obtenu (rGO-ED-Cellulose) a enfin été séché sous vide à 80°C pendant 24h.

II.6. Greffage « in situ » des nanoparticules sur le GO greffé Cellulose

II.6.1. Synthèse d'une structure hybride

Le nanocomposite préparé a été dopé par des nanoparticules d'Or (AuNPs) afin d'obtenir une structure hybride (rGO-ED-Cellulose/AuNPs). L'acide chloraurique ou acide tétrachloraurique de formule $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ est principalement utilisé dans cette réaction. Cette structure hybride a été préparée par la méthode suivante : dans un ballon de 100 mL, le nanocomposite rGO-ED-Cellulose a été dispersé par ultrasons dans l'eau désionisée (30mL; 0,5mg/mL) suivie d'une addition lente d'une solution de $HAuCl_4$ (15mL ; 20mM). La solution est ensuite traitée par sonification et agitée pendant 15 min à 85°C, selon la procédure de Tang et al [9].

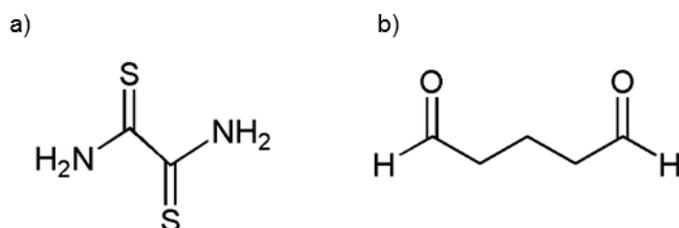
Le produit est ensuite purifié par centrifugation et lavage avec l'eau désionisée et séché à 60°C pendant 24h pour obtenir le nanocomposite final rGO-ED-Cellulose/AuNPs.

III. Fonctionnalisation du GO par le chitosane

Le GO a été aussi fonctionnalisé par le chitosane afin de préparer des nanocomposites à base de graphène et du chitosane. Ce greffage est similaire à celui de la cellulose. En effet, cette fonctionnalisation a été aussi réalisée par différentes étapes.

III.1. Fonctionnalisation du GO par le dithiooxamide/Glutaraldéhyde

D'abord, le GO a été fonctionnalisé par deux agents de couplage tels que le dithiooxamide (Figure.III.1a) et le glutaraldéhyde (Figure.III.1b).



Agent de couplage	Formule brute	Masse molaire	N° CAS
Dithiooxamide	C ₂ H ₄ N ₂ S ₂	120,197 g/mol	79-40-3
Glutaraldéhyde	C ₅ H ₈ O ₂	100,1158 g/mol	111-30-8

Figure III.1. Structures chimiques des agents de couplage utilisés.

III.1.1. Fonctionnalisation du GO par le dithiooxamide

Le greffage de dithiooxamide sur la surface du GO se fait par une réaction entre les fonctions amine du dithiooxamide et les fonctions acides carboxyliques et époxydes localisées sur le GO. Ensuite, cette fonctionnalisation est effectuée par formation d'une liaison amide qui a été confirmée par l'analyse XPS (Annexe). Cette fonctionnalisation a pour but d'augmenter la dispersion des feuillets du GO dans les solvants organiques et en particulier, l'eau et le DMF. Ainsi, cette fonctionnalisation peut assurer la préparation des sites d'ancrage pour le chitosane.

Dans un ballon de 250mL, 1g de GO a été traité par ultrasons dans 100mL de N,N-diméthylformamide. Ensuite, 5g de dithiooxamide sont ajoutés à la solution avec 10mg de HATU. La réaction est ensuite portée sous agitation pendant 24h à 60°C, sous atmosphère d'azote. En fin de réaction, le GO greffé dithiooxamide (GO-DTO) a été purifié par centrifugation avec de l'éthanol et de l'eau désionisée et séché sous vide à 50°C pendant 24h.

III.1.2. Préparation du GO greffé chitosane en trois étapes

Le greffage des molécules sur le GO se fait sur les fonctions COOH du GO par les fonctions NH₂ du DTO et entre les fonctions NH₂ de DTO et les fonctions aldéhydes du GA. La synthèse du GO-DTO modifié glutaraldéhyde (rGO-DTO-GA) se fait selon le protocole expérimental suivant : le GO-DTO (0,1g) a été dispersé dans 20 mL d'eau désionisée pendant 1h suivie d'une addition de 25mL de glutaraldéhyde (GA) et la réaction est portée sous agitation à température ambiante pendant 24h. En fin de réaction le produit obtenu (GO-DTO-GA) a été purifié par centrifugation dans l'eau désionisée et séché sous vide à 60°C pendant 24h. Ensuite, 0,1g de GO-DTO-GA a été transféré dans un ballon de 250 mL et traité par ultrasons pendant 10 min dans 100 mL d'eau désionisée. Ensuite, 10 mL d'hydrazine (agent réducteur) a été ajouté à la solution du GO-DTO-GA en suspension puis la réaction est portée à reflux (à 100°C) pendant 24h et sous atmosphère d'azote. Le produit obtenu après la purification par centrifugation est enfin séché afin d'obtenir le rGO-DTO-GA.

Cette fonctionnalisation a été suivie par l'addition du chitosane solubilisé dans l'eau et l'acide acétique (3%) pour préparer le nanocomposite final (GO fonctionnalisé -DTO, -GA et chitosane). Le chitosane utilisé (Mn = 75 000g/mol, degré d'acétylation DA = 95%) possède des fonctions amine sur sa structure ce qui facilite la fonctionnalisation de ces fonctions avec les fonctions aldéhydes du GA par formation d'une fonction imine [10]. Le rGO-DTO-GA (0,1g) est traité dans 100 mL d'eau par ultrasons suivi d'une addition de 0,5g de chitosane dans 30 mL d'acide acétique. Ensuite, la réaction est agitée à reflux pendant 24h et le pH de la solution est fixé à 7, par addition d'hydroxyde de sodium (NaOH). Le produit obtenu après la purification par centrifugation et le séchage à 60°C pendant 24h est le rGO-DTO-GA-CS.

III.2. Adsorption des nanoparticules d'Or sur le GO greffé chitosane

La fonctionnalisation du GO par le chitosane a été suivie par un dopage de nanoparticules d'Or (AuNPs). Cette réaction est similaire à celle de la réaction d'adsorption des nanoparticules d'or sur le GO greffé cellulose discuté dans la partie II. Le sel utilisé dans cette réaction est l'Acide tétrachloraurique de formule brute H₂AuCl₄.3H₂O. La structure hybride rGO-DTO-GA-CS/AuNPs est préparée comme suit : (15 mL, 20 mM) de H₂AuCl₄.3H₂O sont ajoutés lentement à une solution en suspension dans l'eau de rGO-DTO-GA-CS (30 mL ; 0,5 mg/mL). Ensuite, 5 mL d'une solution aqueuse de NaBH₄ (C=0,01M) a été ajoutée à la solution afin d'effectuer la réduction du sel. La réaction est traitée par ultrasons pendant 10 min et agitée pendant 30 min à 84°C [9]. Le produit obtenu (rGO-DTO-GA-CS/AuNPs) est ensuite purifié par centrifugation avec l'eau désionisée puis séché à 50°C pendant 24h.

III.4. Réduction catalytique de 4-Nitrophénol en 4-Aminophénol

Récemment, des chercheurs ont été intéressés par la réduction du Nitrophénol (NP) (substitué ou non) en Aminophénol (AP) [11,12]. Cependant, vue la toxicité du NP et les applications industrielles et pharmaceutiques du AP, la réaction de réduction de NP en AP est très utilisée pour ces domaines d'application [13,14]. Des nanocomposites à base de graphène et des nanoparticules d'Argent (Ag), Nickel (Ni), d'Or (Au) ont été utilisées comme des catalyseurs en présence d'un agent réducteur tel que le Tétrahydroborate de sodium (NaBH_4) afin d'effectuer la réduction du NP en AP (Schéma.III.5).

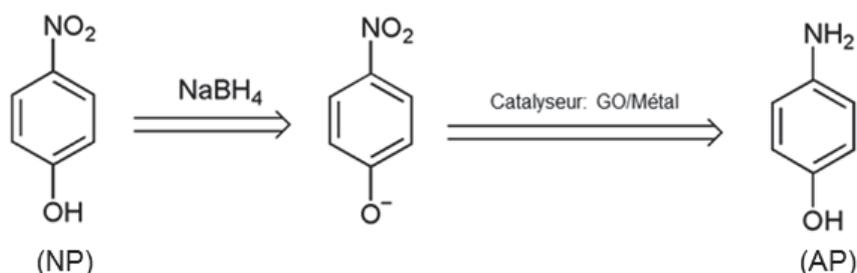


Schéma III.5. Réduction de NP en AP.

Le mécanisme de cette réaction de réduction a été discuté par quelques auteurs [15]. Les étapes de la réduction catalytique de NP en AP sont détaillées sur la figure.III.2.

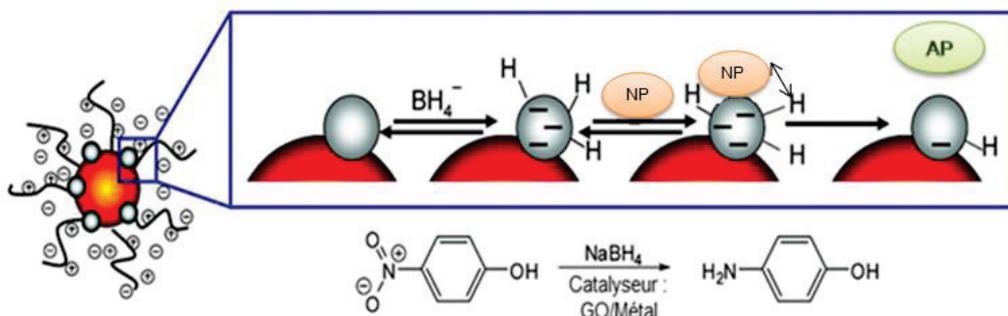


Figure III.2. Mécanisme de la réduction catalytique du NP en AP [15].

Tout d'abord, les ions borohydrure (BH_4^-) réagissent avec la surface des nanoparticules d'or et transfèrent des atomes d'hydrogène sur cette surface. Simultanément, les molécules de NP sont absorbées sur la surface des nanoparticules. Ces deux étapes sont réversibles et peuvent être modélisées par un «isotherme de Langmuir». En supposant que la diffusion des réactifs vers les nanoparticules d'or et que les étapes d'adsorption/désorption sont rapides, la réduction du NP adsorbé sur la surface des nanoparticules d'or est l'étape limitante de la cinétique. Enfin, la dernière étape du cycle catalytique est la désorption du produit réduit (AP) qui est rapide.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit les principales techniques de caractérisation du GO et du GO fonctionnalisé. Ensuite, les modes opératoires et les conditions expérimentales utilisés pour la préparation des nanocomposites à base du graphène sont présentés. Enfin, nous avons détaillé le mécanisme de la réduction de NP en AP qui est utilisé dans notre étude.

Références bibliographiques

- [1] W.S. Hummers, R.E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 1339-339.
- [2] T.P. Ghosh, S. Gope, *J. Biol. Macromol.*, **2014**, 66, 338-45.
- [3] Y. Zhang, Y. Liu, X.R. Wang, Z.M. Sun, J.K. Ma, T. Wu, F.B. Xing, J.P. Gao, *Polymer*, **2014**, 101, 392-400.
- [4] L. Yao, Y. Lu, Y. Wang, L. Hu, *Carbon*, **2014**, 69, 552–562.
- [5] Y. Wu, W. Li, X. Zhang, B. Li, X. Luo, S. Liu, *Compos. Sci. Technol.*, **2014**, 104, 52–58.
- [6] M.S. Moghaddam, P. Pasbakhsh, M.U. Wahit, H.C. Bidsorkhi, R.H. Pour, W.T. Whye, R.T. De Silva, *Polymer*, **2014**, 55, 3130-138.
- [7] J. Yan, G. Chen, J. Cao, W. Yang, B. Xie, M. Yang, *New Carbon Materials*, **2012**, 27, 370–376.
- [8] E. Filho, C. P. de Melo, C. Airoidi, *Carbohydrate Research*, **2006**, 341, 2842–2850.
- [9] M. Tang, X. Wang, F. Wu, Y. Liu, S. Zhang, X. Pang, X. Li, H. Qiu, *Carbon*, **2014**, 71, 238–248.
- [10] H.J. Martin, K.H. Shultz, J.D. Bumgardner, K.B. Walters, *Langmuir*, **2007**, 2007, 6645-6651.
- [11] B.H. Liu, Z.P. Li, *Journal of Power Sources*, **2009**, 187, 527–534.
- [12] Pablo Herve's, Moise's Pe'rez-Lorenzo, Luis M. Liz-Marza, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 5577–5587.
- [13] Y. Tiana, Y. Liub, F. Pang, F. Wangb, X. Zhangb, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2015**, 464, 96–103.
- [14] W. Lu, R. Ning, X. Qin, Y. Zhang, G. Chang, *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 197, 320–326.
- [15] S. Wunder, F. Polzer, Y. Lu, Y. Mei, M. Ballauff, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 8814–8820.



Résultats et discussions

A. Synthèse et caractérisation de nanocomposites à base de graphène et de cellulose

A.I. Introduction

La préparation de nanocomposites conducteurs à base de graphène et de polymères est un enjeu majeur compte-tenu des propriétés exceptionnelles du graphène en termes de conductivités électrique et thermique et de résistance mécanique (cf chapitre bibliographique). La synthèse de ces nanocomposites requiert en général une modification chimique préalable du graphite afin de l'exfolier et le fonctionnaliser pour améliorer la compatibilité du graphite avec la matrice polymère. En particulier, l'oxydation du graphite naturel en graphite oxydé (GO) permet de générer des sites d'ancrages sur la surface graphitique tels que des fonctions acides carboxyliques, des fonctions hydroxyles et des fonctions époxydes. Après une étape de fonctionnalisation de ces sites réactifs, une étape de réduction thermique ou chimique est nécessaire afin de retrouver une conductivité électrique du matériau élaboré. La cellulose est un polymère naturel (polysaccharide) qui peut être associé au « graphène » pour des applications potentielles dans les domaines des biocomposites et des biocapteurs. Dans la littérature, la méthode la plus couramment utilisée pour la synthèse de matériaux nanocomposites à base de cellulose et de GO, est le mélange en solution. Par ailleurs, des travaux très récents ont montré l'intérêt de doper ces nanocomposites par des métaux tels que l'or (Au), le platine (Pt) et le nickel (Ni) afin d'obtenir des performances intéressantes dans les domaines de la catalyse hétérogène, de l'électrochimie et de l'obtention de supercondensateurs.

Dans cette première partie de thèse, nous présenterons le greffage des chaînes cellulosiques sur le graphène oxydé suivi par une étape de réduction chimique. Enfin, le dopage de ces nanocomposites par des nanoparticules d'or sera discuté. Les étapes de synthèses ont été caractérisées qualitativement et quantitativement par des méthodes spectroscopiques et microscopiques. Tous les résultats sont présentés ci-après sous la forme d'un résumé en Français et d'une publication parue dans le journal Mat. Chem. Phys.

A.II. Résumé

Nous avons greffé chimiquement des fibres de cellulose sur la surface du GO puis nous avons dopé le matériau obtenu avec des nanoparticules d'Or (AuNPs). Dans un premier temps, l'oxydation du graphite naturel en GO a été réalisée par la méthode Hummers puis le GO a été fonctionnalisé par l'éthylène diamine (GO-ED) afin d'obtenir des sites d'ancrage

potentiels pour y fixer une cellulose modifiée. Après une étape de purification par une procédure de lavage avec de l'éthanol puis séchage, le greffage de l'éthylène diamine sur le GO a d'abord été caractérisé par des études de stabilité des suspensions de GO et de GO-ED dans le DMF ont été effectuées. En effet, le GO possède beaucoup de fonctions oxygénés sur sa surface ce qui rend les feuillets de GO relativement stables dans l'eau et dans des solvants organiques tel que le diméthylformamide (DMF). Le GO et le GO-ED ont donc été dispersés dans le DMF à une concentration de 0,35 mg/mL et nous avons obtenu des suspensions stables après un temps de 10 min de sonication. Après 24h de repos, le GO-ED conserve une affinité élevée pour le DMF contrairement au GO qui a entièrement précipité. Nous pouvons supposer que les fonctions amines localisées sur la surface du GO ont renforcé l'affinité du GO pour le DMF grâce à la formation de liaisons hydrogène. L'analyse quantitative a été effectuée par une analyse thermogravimétrique qui a permis d'évaluer une densité de greffage de l'ordre de 2.1 mmol/g. Les surfaces du GO et du GO-ED ont aussi été étudiées par microscopie AFM afin de visualiser les feuillets à base de GO. Les clichés AFM obtenus pour le GO-ED ont permis d'observer des feuillets de graphène individuels avec des dimensions latérales de plusieurs micromètres. Contrairement au GO, qui présente une épaisseur moyenne voisine de 1 nm avec une surface lisse, la surface du GO-ED a fait apparaître quelques « protubérances » avec une hauteur moyenne de 2 nm. Cette différence de rugosité de surface a été attribuée à la présence des greffons ED. De plus, la spectrométrie photoélectronique X (XPS) a été utilisée pour déterminer la composition de la surface de la poudre du GO et du GO-ED. Cette analyse a montré la présence d'atomes de carbone engagés majoritairement sous la forme de liaisons C-C/C-H (forme graphite faiblement détectée) avec une forte proportion de liaisons O/C et N/C confirmant la fonctionnalisation du GO par l'éthylènediamine.

La deuxième étape a consisté en la réduction chimique du GO-ED en GO-ED réduit (rGO-ED) en présence d'hydrazine pour restaurer l'hybridation sp^2 des atomes de carbone du graphène. Ensuite, des fibres de cellulose ont été modifiées en fibres de chlorocellulose par chloration avec le chlorure de thionyle $SOCl_2$ dans le diméthylformamide pendant 24h puis la chlorocellulose (ou le 6-chloro-6-deoxy-cellulose) a été greffée sur le rGO-ED par une réaction chimique entre les fonctions NH_2 de l'éthylènediamine et les fonctions CH_2-Cl localisée sur la cellulose modifiée. La présence de cellulose sur le substrat rGO-ED a été étudiée qualitativement par la spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR) et la spectroscopie de Raman. Comme attendu, le spectre IR du rGO-ED-Cellulose a révélé la présence d'une bande large d'absorption dans la gamme $3600-3100\text{ cm}^{-1}$ associée à la

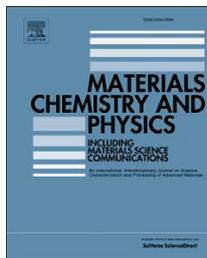
présence de groupes hydroxyles issus de la cellulose greffée avec une disparition de la bande de vibration associée à la liaison C–Cl (709 et 752 cm^{-1}) localisée sur la chlorocellulose de départ. Le greffage a aussi été mis en évidence par une analyse par spectroscopie Raman. La comparaison des rapports d'intensité entre la bande D (localisée à 1359 cm^{-1} et associée aux vibrations des carbones sp^3) et la bande G (localisée à 1579 cm^{-1} et associée aux vibrations des carbones sp^2) du GO-ED et du rGO-ED ($0,88$ contre $0,73$) a surtout mis en évidence le fait que la structure du GO-ED a été réduite chimiquement avant la fonctionnalisation par la chlorocellulose. Comme pour l'étape de greffage de l'ED, la quantité de cellulose greffée sur le GO-ED a été déterminée par analyse thermogravimétrique et nous avons obtenu une quantité massique de 35% , valeur bien supérieure à celle publiée dans la littérature pour un greffage de la cellulose sur le GO par une réaction « click » (23%). De plus, une observation par microscope électronique à balayage (MEB) a montré des modifications de la morphologie du GO avant et après la fonctionnalisation chimique avec l'ED et la cellulose. Le cliché MEB du GO a mis en évidence une surface homogène et relativement lisse alors que le rGO-ED-cellulose est sous la forme de gros flocons agrégés avec des rides ondulées et avec des bords de feuillets minces et repliés.

La dernière étape a été de doper le rGO-ED-cellulose par des nanoparticules d'or à partir de la réduction spontanée de l'acide tétrachloraurique ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) par le graphène. La formation des nanoparticules d'or sur la surface de rGO-ED-cellulose a été caractérisée par microscopie électronique à balayage et a mis en évidence la formation de nombreuses particules réparties de façon homogène avec une forme sphérique et des diamètres variant de 10 à 50 nm . Quelques agrégats plus grands ont aussi été observés avec un diamètre moyen voisin de 200 nm . Des analyses par spectroscopie UV-Visible de suspensions aqueuses de GO et de rGO-ED-cellulose dopé par des nanoparticules d'or ont montré un déplacement de la bande d'absorption du GO de 260 nm à 280 nm et l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 550 nm correspondant à la présence de nanoparticules d'or. La quantité de particules d'or formées a été évaluée à hauteur de 15% massique par analyse thermogravimétrique.

Enfin, la conductivité électrique des poudres de GO et de GO fonctionnalisés ont été mesurées à différentes températures. La conductivité du GO est de $5,8 \cdot 10^{-9}\text{ S cm}^{-1}$ et cette valeur est passée à $5,35 \cdot 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$ après l'étape de fonctionnalisation par l'ED puis sa réduction chimique, comme attendu (restauration partielle du réseau conjugué de la structure graphitique). En ce qui concerne, la conductivité du rGO-ED-cellulose dopé par des nanoparticules d'or, nous avons obtenu une conductivité de $4,8 \cdot 10^{-2}\text{ S cm}^{-1}$ après un

traitement thermique à 180 °C permettant d'espérer des applications potentielles dans les domaines des biocatalyseurs et des biocapteurs.

A.III. Synthesis and characterization of Au-immobilized nanoparticles onto cellulose-ethylenediamine-grafted reduced graphite oxide sheets



Abdelwaheb Dhahri,^{1, 2)} Emmanuel Beyou,^{*1)} Pierre Alcouffe¹⁾, Anatoli

Serghei¹⁾, Mohammed Hassen V Baouab²⁾

¹⁾Ingénierie des Matériaux Polymères, CNRS UMR 5223, Université de Lyon, F-69003, France, Université Lyon1, Villeurbanne, F-69622 Lyon, France.

²⁾Laboratoire de Microélectroniques et Instrumentations, Université de Monastir, Faculté des Sciences de Monastir, Boulevard de l'environnement, 5019 Monastir, Tunisie.

*beyou@univ-lyon1.fr

ABSTRACT

The synthesis of Au-immobilized nanoparticles onto graphite oxide sheets (GO) having attached cellulose fibrous was investigated as well as their electrical properties. The synthesis of GO-based materials was accomplished in two steps through ethyleneamine nucleophilic addition onto carboxylic acid and epoxide groups located on the GO sheets' surface followed by the grafting of chloro-cellulose onto the activated graphite oxide sheets. Finally, the corresponding material was doped with gold nanoparticles after a chemical reduction and their electrical properties were studied as a function of temperature.

Keywords

Composite materials; chemical synthesis; polymers; electrical properties

1. Introduction

Graphene typically refers to a monolayer of carbon atoms packed into a honeycomb crystal structure, which are one-atom thick of sp^2 bonded carbon, thus yielding a two-dimensional array of carbon arranged in a hexagonal structure. The fundamental properties of the single flat monolayer of graphite have been intensively investigated after the successful isolation of graphene layers by simple mechanical exfoliation [1-3]. The introduction of organic groups into carbon based nanostructures by covalent bonding [4-7] enables the control of the dispersion of fillers in polymers and improves the properties of polymer nanocomposites [4, 7]. It is believed that incorporation of graphene sheets in a polymer matrix may lead to ultimate fibre reinforcement nanocomposites with significantly enhanced electrical and mechanical properties. Functionalising the carbon substrate with polymers includes ‘grafting to’ and a ‘grafting from’ approaches. The classical approach first involves aggressive oxidation of graphite according to the Hummers’ method [8] leading to the formation of graphite oxide (GO) with a highly oxygenated surface bearing high density of epoxy and hydroxyl groups on both sides of the basal carbon plane and carboxyl groups around their edges [9]. For example, we have demonstrated that the treatment of graphite oxide with organic alkoxy silanes (e.g., acryloxy propyl trimethoxysilane (APTMS) and triethoxysilane-terminated PDMS) can lead to the derivatization of both the edge carboxyl and surface hydroxyl functional groups [10,11]. Then, the reduction of functionalized graphite oxide sheets to restore the C=C carbon bonds can be achieved using strong reductants such as hydrazine [12] and thermal, hydrothermal, and photothermal reducing techniques [13, 14]. Cellulose is a polysaccharide exhibiting excellent properties such as nontoxicity, hydrophilicity, biocompatibility, and biodegradability so it can be used in the functionalization of graphene for potential applications in the areas of biocomposites, biomedical areas, and biosensors [15, 16]. Several works reported the synthesis of cellulose/graphite oxide nanocomposite materials [17-21]. The most common method to synthesize polymer / graphene (oxide) hybrid materials is based on the use of melt and solvent blending techniques. Recently, Gao et al. [18] prepared orderly porous graphene oxide/carboxymethyl cellulose (GO/CMC) monoliths by a unidirectional freeze-drying method and they showed that the incorporation of GO changed the porous structure of the GO/CMC monoliths and significantly increased their compressive strength. Aqueous and solution-mixing method was also used to make GO/functionalized cellulose (HPMC)

nanocomposite films having better thermal and mechanical properties than pure cellulose [17, 20] and improved crystallinity for cellulose [19].

In addition, De Silva et al. [21] prepared green nanocomposites of regenerated cellulose/exfoliated graphite nanosheets films with low nanofiller loadings using 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIMCl) ionic liquid while Huang et al. [22] studied the effect of various ratios of reduced graphite oxide sheets (rGO) to cellulose on the thermal properties of the corresponding nanocomposites that have been fabricated by a scalable approach consisting of ball milling assisted chemical reduction of GO, template shaping, coagulating, and lyophilization. It is well-known that among various functional groups, the amine group has a relatively high reactivity and can easily react with many chemicals so Yang et al. [23] attached amine groups onto GO providing amino-grafted GO sheets with higher thermal stability in comparison with the GO one. Moreover, the nitrogen functional groups inserted into carbon network can also provide active sites for anchoring metal particles, strengthening the metal-carbon support interaction [24, 25]. Indeed, doping should further optimize the properties of carbon-based material. Kuang et al. [26] employed chemical method to prepare ethyleneamine grafted carbon nanotubes as Pt and Pt–Ru nanoparticles support for ethanol electrooxidation. Recent studies have revealed that metal loaded on N-doped graphene [27, 28] demonstrate remarkable enhanced performance for heterogeneous catalysis, electrochemistry, and supercapacitor. Au nanoparticles (AuNPs) are often employed in electronic materials, the detection of heavy metal ions, and catalysis. However, nanoparticles (NPs) tend to aggregate when fabricated alone and therefore a supporting material is needed to grow and anchor the metal nanoparticles that is why GO has been used as a support material for many types of NPs including Au, Pd, Pt and Ag [29-35]. In particular, Sun et al. [32] demonstrated that carbon dots can be used as photocatalyst for the simultaneous reduction of Au(III) complex and graphene oxide to form Au nanoparticles decorated reduced graphene oxide nanocomposites by UV irradiation of a mixture of GO and H₂AuCl₄ aqueous solution. In addition, Lu et al. [33] synthesized Au nanoparticles decorated graphene oxide nanosheets by in situ reduction of H₂AuCl₄ aqueous solution in the presence of polyoxyethylene sorbitol anhydride monolaurate as a stabilizing agent for GO. In this paper, we demonstrated for the first time a convenient and cost-effective synthetic route for the preparation of AuNPs on covalently grafted cellulose with GO. Indeed, the presence of cellulose onto GO is expected to increase the number of anchor groups for AuNPs in comparison with neat GO. Experiments reported here assess the ethylenediamine nucleophilic addition onto carboxylic acid and epoxide groups located on the GO sheets' surface. Then,

chloro-cellulose was grafted onto the formed amino-grafted graphite oxide sheets and doped by gold nanoparticles. Each step was discussed with the help of IR, NMR, DRX, TGA, SEM and AFM images. Moreover, the powder electrical conductivity of the resulting material was studied as a function of temperature.

2. Experimental

2.1. Materials

Graphite powder was kindly provided by TIMCAL Graphite & Carbon, France (4 μm in size). Graphite oxide (GO) was synthesized from graphite powder using the Hummers' method [11]. A C/O atomic ratio of 2.22 was determined by elemental analysis. Potassium permanganate (KMnO_4), sodium nitrate (NaNO_3), concentrated sulfuric acid (H_2SO_4) Ethylenediamine (ED), Hydrazine hydrate 60%, lithium chloride (LiCl), 2-(7-aza-1H-benzotriazole-1yl)-1,1,3,3-tetramethyluronium hexafluorophosphate (HATU), hydrogen tetrachloroaurate (III) hydrate 99.9% ($\text{H}_2\text{AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) cellulose fibrous and thionyl chloride (SOCl_2) were all purchased from Aldrich. Dimethylformamide (DMF), Dimethylacetamide (DMAC) and Ethanol were used as solvents and purchased from Sigma-Aldrich-France; 99 % pure.

2.2. Methods

2.2.1. Grafting of ethylenediamine onto GO and its reduction (rGO-ED)

1g of graphite oxide (GO) was sonicated for 1 h in 100 mL of N,N-dimethyl-formamide in a Schlenk-type reactor using an ultrasonic bath. Then, 150 mL of ethylene diamine and 10 mg of HATU were added and the grafting reactions was carried out under constant stirring and heating at 60 °C for 6 hours. At the end of the reaction, ethyleneamine grafted GO (GO-ED) was centrifugated and further purified by centrifugation with Ethanol as solvent. The solid material was collected, dried and chemically reduced in water using 10 mL of hydrazine for 24h giving reduced GO-ED sheets (rGO-ED).

2.2.2. Synthesis of 6-Chloro-6-deoxycellulose

A stirred suspension of the cellulose fibrous (10g) in DMF (100 mL) was treated with thionyl chloride (15 mL) by dropwise addition at 80°C. After heating for 4h, the product was purified by stirring in an aqueous solution (100 mL) of sodium carbonate, filtering, washing with water (4 x 100 mL), and finally drying under vacuum at 50°C.

2.2.3. Preparation of cellulose-functionalized graphene oxide sheets

The cellulose-functionalized reduced graphene oxide sheets was prepared through a nucleophilic displacement between rGO-ED and 6-chloro-6-deoxycellulose. First, 0.5g of 6-chloro-6-deoxycellulose was activated into 100mL DMAC/LiCl (91/9, weight ratio) solution and then heated to 100 °C for about 3h until it formed a gel. A solution of 100mg of rGO-ED in 100mL DMAC/LiCl solution was then added to the 6-chloro-6-deoxycellulose and stirred vigorously at 85 °C for 30 min according to the procedure of Zhu [36]. The resultant product (rGO-ED-cellulose) was purified by centrifugation after extensive washing with water and dried under vacuum at 80 °C for overnight.

2.2.4. Preparation of Au/rGO-ED-Cellulose hybrid structure

Au/rGO-ED-cellulose hybrid structure was synthesized via the method as follows: 15 mL of 20 mM HAuCl₄ was added dropwise to rGO-ED-cellulose aqueous dispersion (30 mL, 0.5 mg/mL).

The mixture was sonicated for 10 min and stirred for 15 min at 84°C according to the procedure of Tang [37]. The product was collected by centrifugation and washed with water, followed by drying at 60°C overnight.

2.2.5. Characterizations

FTIR spectra were recorded on a Nicolet FTIR 460 spectrometer using powder-pressed KBr pellets. Specimens for the measurements were prepared by mixing 1 mg of the sample powder with 150 mg of KBr and by pressing the mixture into pellets. The FTIR spectra were obtained at a resolution of 6.0 cm⁻¹ at room temperature in a wavenumber range between 4,000 and 400 cm⁻¹ and averaged over 70 scans. The powder X-ray diffraction (XRD) measurements were performed on a Siemens D500 diffractometer (Ni-filtered Cu KR radiation, 1.5405 Å). The $d_{(0\ 0\ 2)}$ basal spacings were calculated from the 2θ values using the Bragg's law. TGA analyses were carried out with a TA SDT Q600. Samples were heated at 5 °C.min⁻¹ under helium flow (25 mL min⁻¹).

Sonication was accomplished using an Elma S40 Ultrasonic apparatus (Sheller, 37 kHz, 140W).

The powder conductivity measurements were carried out with a high voltage source-measure unit Keithley 237. The sieved powder (0.5 mm diameter) was introduced into a 1 cm internal diameter teflon ring capped with aluminum electrodes. The aluminum caps were compressed at 100 N (~2 MPa) between a two point electrode system.

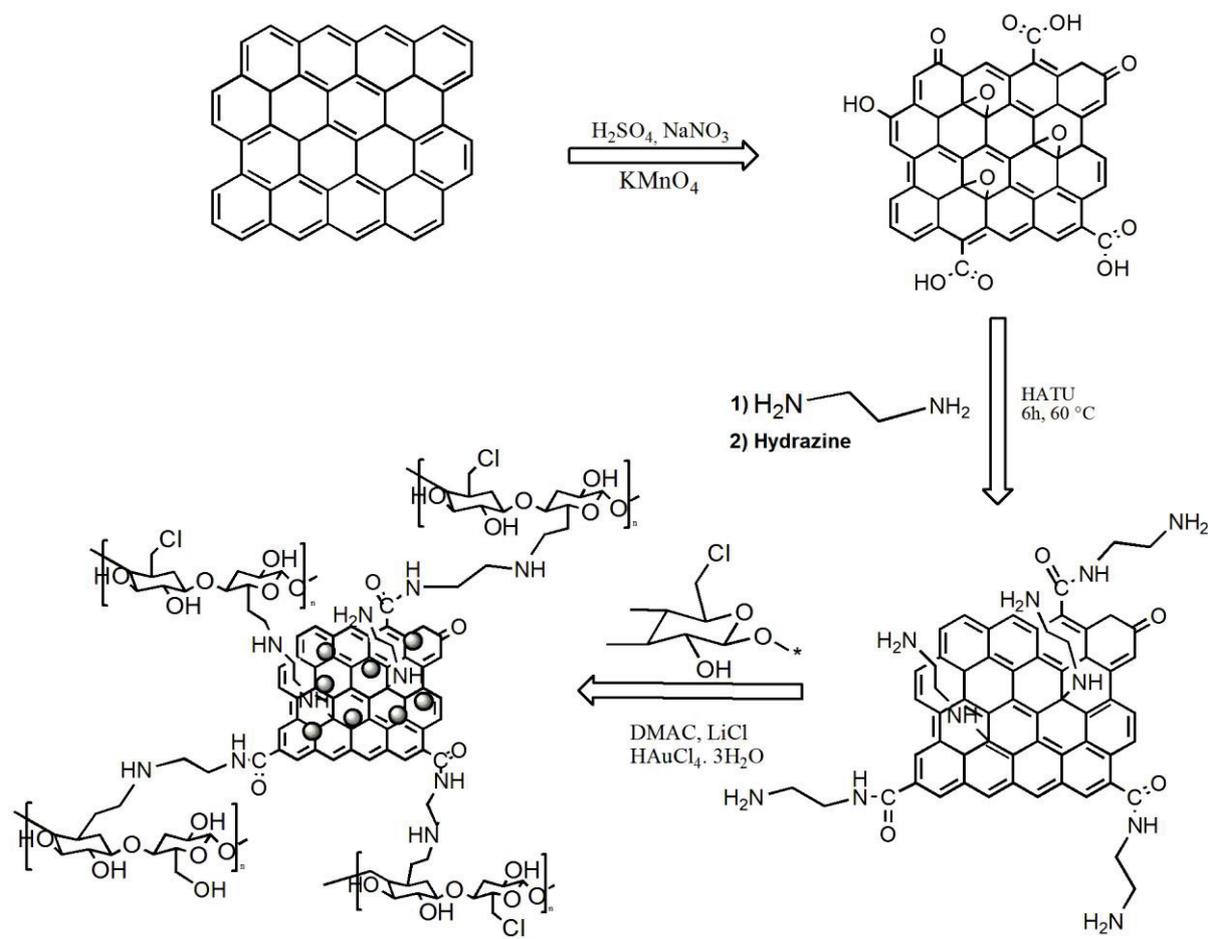
The electrical conductivity of the corresponding films was determined by both DC and AC measurements using a high resolution dielectric spectrometer (Alpha Analyzer) assisted by a Quatro temperature controller (Novocontrol GmbH). The measurements were carried out in a two-point configuration by employing a parallel plate geometry. The thickness of the sample was typically in the range of 0.5 mm while the area of the electrodes was 0.5 cm². In the AC measurements, the real part σ' of the complex conductivity function $\sigma^*(\omega, T) = \sigma'(\omega, T) + i\sigma''(\omega, T)$ was investigated in a broad frequency range (from 10 MHz to 0.1 Hz) and as a function of temperature (from 180 °C to -10 °C, in steps of 10 °C). The value of the DC-conductivity was determined from the plateau observed in the frequency dependence of σ' .

Atomic Force Microscopy (multimode 8, Bruker) was used to characterize the morphology of functionalised GO. Ethyleneamine-grafted GO in a diluted DMF solution was deposited on a freshly cleaved mica wafer by spin coating and AFM images were obtained in a tapping mode under ambient conditions. Scanning electron microscopy (SEM) images were taken by a commercial FEI Quanta 250 FEG. UV–Vis absorption spectra were obtained by using a Lambda 35 UV–Vis spectrophotometer (Perkin Elmer). The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses were performed with a PHI Quantera SXM instrument equipped with a 180° hemispherical electron energy analyzer and a monochromatized Al K_α (1486.6 eV) source operated at 15 eV and 4 mA. The analysis spot had a diameter of 200 μm and the detection angle relative to the substrate surface was 45°. Insulating samples were analyzed with dual-beam charge neutralization. The powder was deposited on carbon tape and observed at low voltage.

Solid ¹³C NMR spectra of the samples were obtained on a Bruker AC 300/P spectrometer at room temperature.

3. Results and discussion

Covalent functionalization of carbon based materials with polysaccharides is usually done through an esterification reaction. However, the latter experimental procedure is not enough efficient and requires activation of the carboxyl groups located onto the oxidized carbon surface by thionyl chloride [38]. So, we synthesize cellulose grafted GO by using ethylenediamine-grafted GO sheets followed by amidation with chlorocellulose (scheme 1).



Scheme 1. Grafting of cellulose onto GO sheets via a nucleophilic addition between ethylenediamine-grafted GO and chlorocellulose.

3.1 Grafting of ethylenediamine onto graphite oxide sheets

Graphite oxide (GO) has been used widely as a starting material for the synthesis of processable graphene. The oxygen-based polar groups located on its surface can significantly alter the Van der Waals interactions between the GO sheets and lead to a range of more or less stable suspensions in water and organic solvents [39]. A strategy for enhancing the compatibility between GO sheets and polymers consists in functionalising the surface of GO with organic groups or polymers either by a ‘grafting to’ or a ‘grafting from’ approach. Herein, the direct grafting of ethylenediamine onto GO was studied in DMF under sonication according to the procedure of Yan et al. [23]. The characterization of GO-ED by XPS can be found in the literature [23] and in supporting information (Fig. S1-S2). The effect of the grafting of ethylenediamine onto GO was also checked by studying the stability of its dispersion in a DMF and compared to GO (Fig. 1).

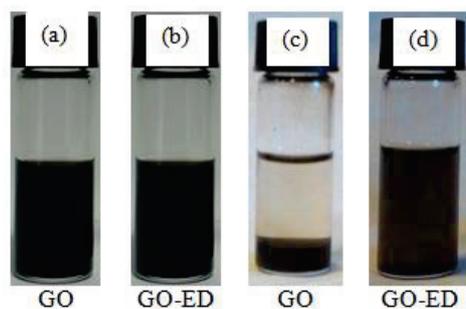


Fig. 1. Digital images of graphite oxide derivative based-dispersions in DMF with a concentration of 0.20 mg/mL a) GO, b) GO-ED c) GO after 24h d) GO-ED after 24h.

It is well known that the highly oxygenated surfaces of GO sheets lead to a range of solubility in water and organic solvent such as DMF [39]. As expected, after 10 min of sonication, rather stable dispersions were obtained for GO and GO-ED in DMF (Fig. 1a and 1b). After 24h, GO-ED keeps a high affinity for DMF (Fig. 1d) while GO almost entirely precipitates (Fig. 1c). Indeed, when placed in DMF, GO-ED sheets form strong hydrogen bonds with DMF due to the amine groups.

Thermogravimetric analysis was performed on the reaction product in order to gain a more quantitative picture of the extent of GO functionalization (Fig. S1). GO is thermally unstable and exhibits a low mass loss below 200 °C which may be attributed to the loss of physisorbed water but the major mass loss occurs around 225 °C (Fig. 3a). As discussed by Gao et al. [42], the pyrolysis of the labile oxygen-containing functional groups to yield CO, CO₂, and steam may explain the weight loss at 225 °C. The overall weight loss of GO is about 45 %. As shown in Fig. 3b, the thermal degradation behavior of GO after functionalization is quite different from the GO one. Two large mass losses are observed at 150°C and 300°C, respectively. Both non-covalently attached ethylenediamine molecules and labile oxygen-containing groups may explain the mass loss between 100°C and 200°C while the more stable grafted amine groups are degraded at 200-450 °C. After the reduction in presence of hydrazine, TGA results of GO-ED reflects the removal of most labile oxygen-containing groups and physisorbed ethylenediamine molecules (Fig. 3c). Indeed, Fig. 3c shows a less significant mass loss between 100°C and 250°C. The graft density of ethyleneamine was determined from the weight loss between 250 and 450 °C. Considering a weight loss of 12.5 wt% (Fig S1), the calculation gave a ethyleneamine graft density of 2.1 mmol/g. For comparison, Yan et al. [23] reported a weight loss of 20wt% using a similar procedure and Tessonnier [40] reported a value 2 times larger for the grafting of decane onto GO in the presence of butyllithium as basic agent ensuring grafting of decane either by C–C coupling

or by C–O coupling, following the Williamson reaction. However, it is well known that grafting reactions of aliphatic amines and other organic functionalities are very sensitive to experimental conditions (moisture content, functionality of azote, washing procedures and curing treatments) [41] which may lower the corresponding grafting density.

Morphology observation is also a way to estimate the attachment effect of molecules or polymer chains onto the GO surface. Indeed, AFM images can determine whether the functionalization of graphene sheets is successfully realized [42]. The AFM measurement was carried out to visualize the ethyleneamine grafted GO sheets deposited on freshly cleaved mica by spin-casting (Fig. 2).

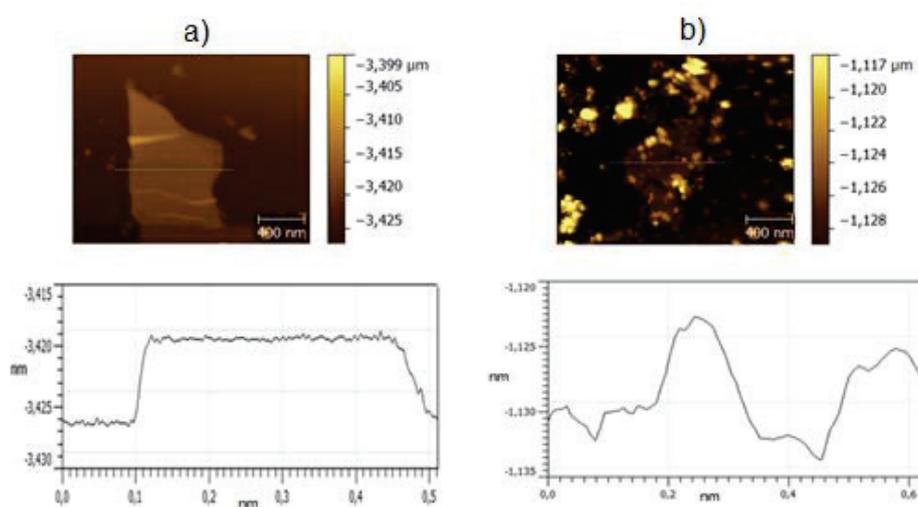


Fig. 2. AFM images of (a) GO and (b) GO-ED and their corresponding and height profiles.

It can be seen individual graphene sheets with lateral dimensions of several micrometers (Fig. 2). The average thickness of GO is close to 1nm and its surface is smooth (Fig. 2a) while the introduction of ethyleneamine onto the GO surface makes it relatively coarse with the apparition of some protuberances displaying a height close to 2nm (Fig. 2b).

3.2. Grafting of 6-chloro-6-deoxycellulose onto ethyleneamine-graphite graphite oxide sheets

As discussed by Kadla [43] and Klemm [44], hydroxyl groups located on the cellulose skeleton are usually available for a functionalization process through esterification reaction. Herein, in order to improve the cellulose grafting yield, cellulose was first modified with thionyl chloride and then reacted with GO-ED sheets. The characterization of 6-chloro-6-deoxy-cellulose by ^{13}C NMR can be found in the literature [45] and in supporting information (Fig. S2). Then, the grafting of chlorocellulose onto GO-ED was qualitatively evidenced by

FTIR (Fig. 3) analysis and X-ray diffraction (Fig. S3). The FTIR spectrum of the hydroxyl region of GO exhibits a strong and wide OH stretching vibration band in the range 3600-3100 cm^{-1} due to physisorbed water molecules and hydroxyl groups located on the GO surface (Fig. 3a).

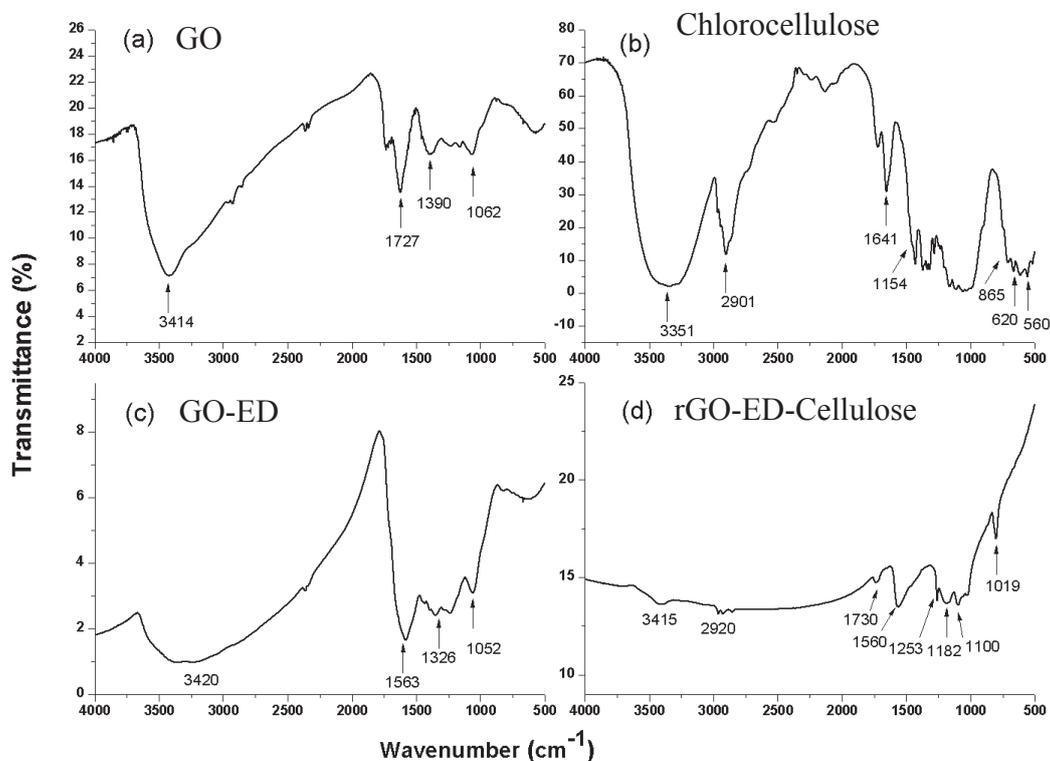


Fig. 3. The FTIR Spectra of a) GO, b) chlorocellulose, c) GO-ED and d) rGO-ED-Cellulose.

Characteristic peaks of carboxyl (1727 cm^{-1}), epoxy (1062 cm^{-1}) and remaining graphitic sp^2 (1390 cm^{-1}) are also observed (Fig. 3a). Ethylenediamine grafted GO shows the appearance of peaks at 1052 cm^{-1} and in the range $1320\text{-}1570 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 3c) corresponding to NH and CN stretching vibrations, respectively, in ethylenediamine while the wide stretching vibration band in the range $3600\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$ may be due to both remaining hydroxyl groups and amino groups located on the GO surface. As expected, the FTIR spectrum of the hydroxyl region of rGO-ED-Cellulose also exhibits a OH stretching vibration band in the range $3600\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$ due to remaining hydroxyl groups on both cellulose and GO sheets (Fig. 3d). Moreover, after grafting, the stretching vibrations of the C-Cl bond from the branched part of the original chlorocellulose, expected at 709 and 752 cm^{-1} [45], disappear in cellulose-grafted GO. The vibrations around $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ are assigned to C-H stretching of CH and CH_2 groups and the appearance of strong C-O stretching bands at $1100\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ confirm cellulose immobilization on the GO-ED surface. Structural changes of GO sheets may also be probed by raman spectroscopy (Fig. 4).

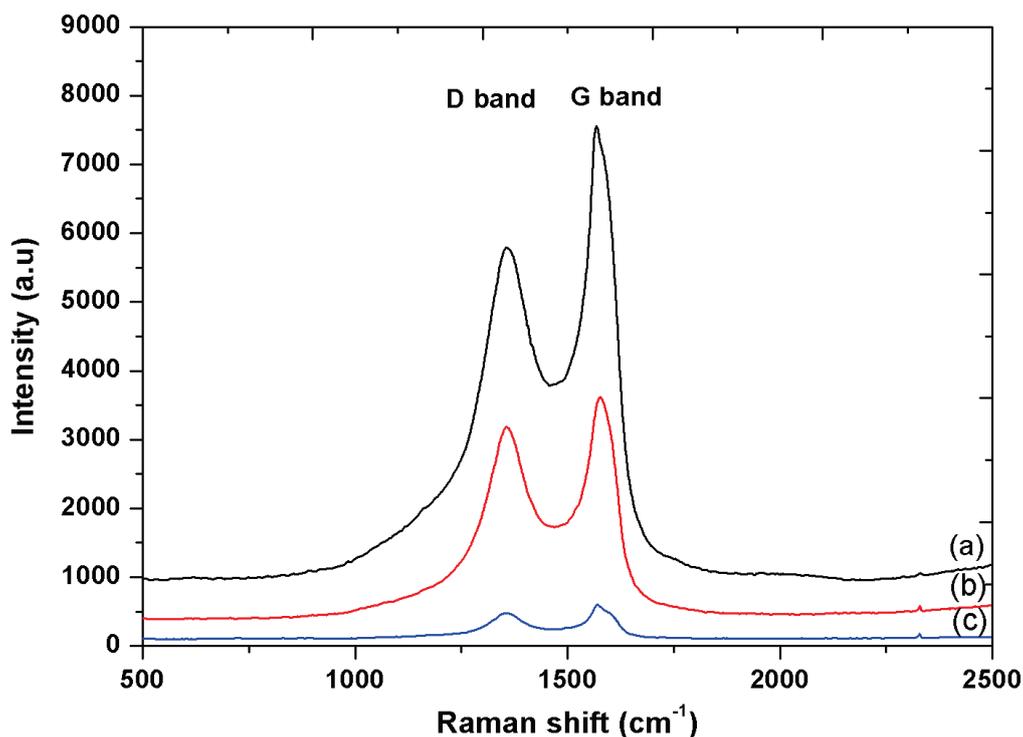


Fig.4. Raman spectra of (a) GO, (b) GO-ED and (c) rGO-ED-g-Cellulose.

The two bands located at 1359 cm^{-1} and 1579 cm^{-1} are generally assigned to D band and G band, respectively and the D band is associated with the vibrations of sp^3 carbon atoms while the G band is related to the vibrations of sp^2 carbon atoms in a graphitic 2D hexagonal lattice [46-48]. The ratio of intensities for the D and G bands for GO is 0,77 and 0,88 for GO-ED suggesting that functionalization does not permit to recover of the orders of graphene contrary to the rGO-ED-g-cellulose sample ($I(\text{D})/I(\text{G}) = 0,73$) for which the additional reduction step in presence of hydrazine reduces its disorders, as discussed by Gao [48].

Similar conclusions were obtained regarding the X-ray diffraction patterns of GO, GO-ED and GO-cellulose (Fig. S3). Indeed, as discussed by Nethravathi [49], the presence of a small broad diffraction peak shifted to 22.5° in the rGO-ED X-ray diffraction pattern may be due to a poor order along the stacking direction and the presence of many free nanosheets while the appearance of diffraction peak at $2\theta = 22.62^\circ$ after cellulose grafting may be attributed to the crystalline nature of the grafted cellulose instead of restacking of the GO sheets [50] (Fig. S3). Then, thermal gravimetric analysis (TGA) allowed us to accurately determine the weight of the cellulose grafted on the GO-EA surface and we obtained 45 mass % (Fig. S4) considering the weight loss between 250 and 700 °C and taking into account the contribution of ethylenediamine groups. For comparison, Kabiri et al. [51] reported a weight loss 23% for the grafting of nanocrystalline cellulose onto graphene oxide sheets by a click reaction.

3.3. Doping cellulose-grafted rGO with gold nanoparticles

As discussed in the experimental section, HAuCl_4 was added to a rGO-ED-cellulose aqueous dispersion according to the procedure of Tang [37]. Indeed, the deposition of metallic Au-NPs on the GO-ED-cellulose surface occurs through spontaneous chemical reduction of (Au^{3+}) by the graphene: $\text{AuCl}_4^- + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{Cl}^-$. The mechanism of the reductive deposition process that generates gold nanoparticles on the rGO sheets likely involves Galvanic displacement and redox reaction by relative potential difference, as discussed by Jung et al. [52]. It is likely that gold cations (Au^{3+}) in a salt solution can be reduced spontaneously, because of the electrons donated from negative-charged rGO sheets and the lower reduction potential of rGO [52, 53]. To obtain more understanding of the morphology developed as a result of the grafting of gold nanoparticles onto rGO-ED-Cellulose sheets, electron microscopy (SEM) was conducted (Fig. 5).

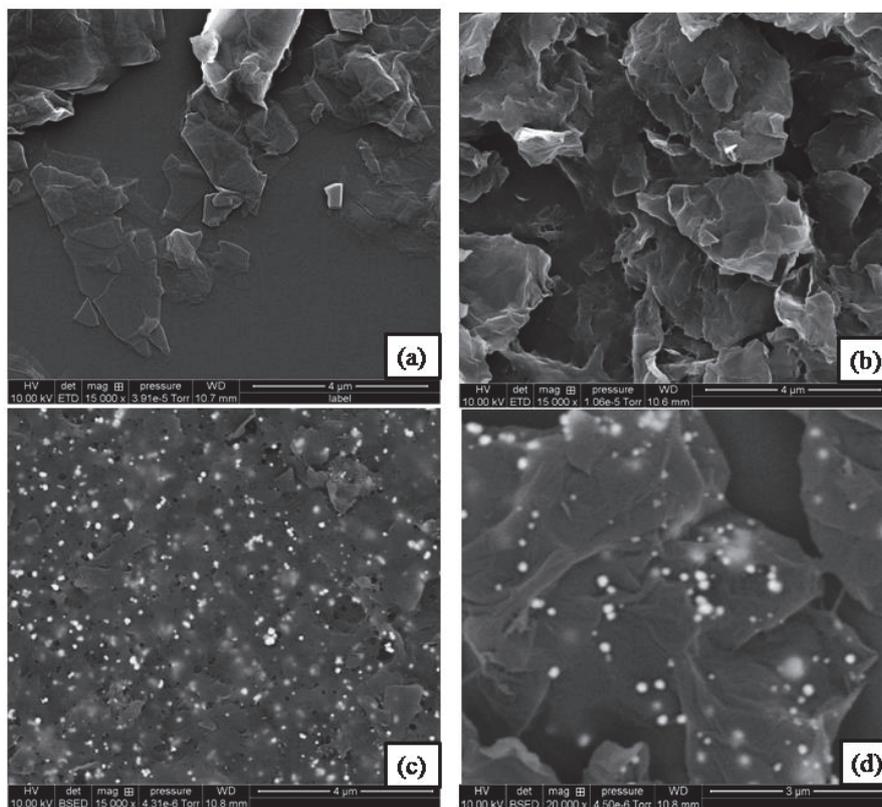


Fig. 5. SEM images of (a) GO, (b) rGO-ED-Cellulose, (c) and (d) rGO-ED-Cellulose doping Au-NPs.

SEM image of GO show relatively smooth surfaces (Fig. 5a) while the rGO-ED-cellulose one exhibits some randomly aggregated thin large flakes with wavy wrinkles and the edges of the thin sheets seem curved (Fig. 5b). Incorporation of gold nanoparticles in the GO-cellulose material leads to the presence of lots of protuberances on the SEM image, confirming the

presence of gold nanoparticles (Fig. 5c and 5d). It can be seen that the gold nanoparticles are homogeneously dispersed in the GO-cellulose material. Moreover, Fig. 5c and 5d reveal that the AuNPs are spherical in shape and have diameters ranging from 10nm to 50nm. A few larger aggregates with an average diameter centered at 200nm are also observed.”

UV-Vis analysis of an aqueous dispersion of rGO-ED- Cellulose doping Au-NPs also confirms the formation of gold nanoparticles onto the GO surface (Fig. 6). Indeed, Fig. 6a shows that GO exhibits a strong absorption band around 260 nm corresponding to the π - π^* transitions of the aromatic C=C band while Fig. 6b indicates a red-shifted from 260nm to 280nm for GO after grafting as well as the apparition of a new absorption band at 550nm corresponding to the presence of gold nanoparticles. This is consistent with the literature [37, 53].

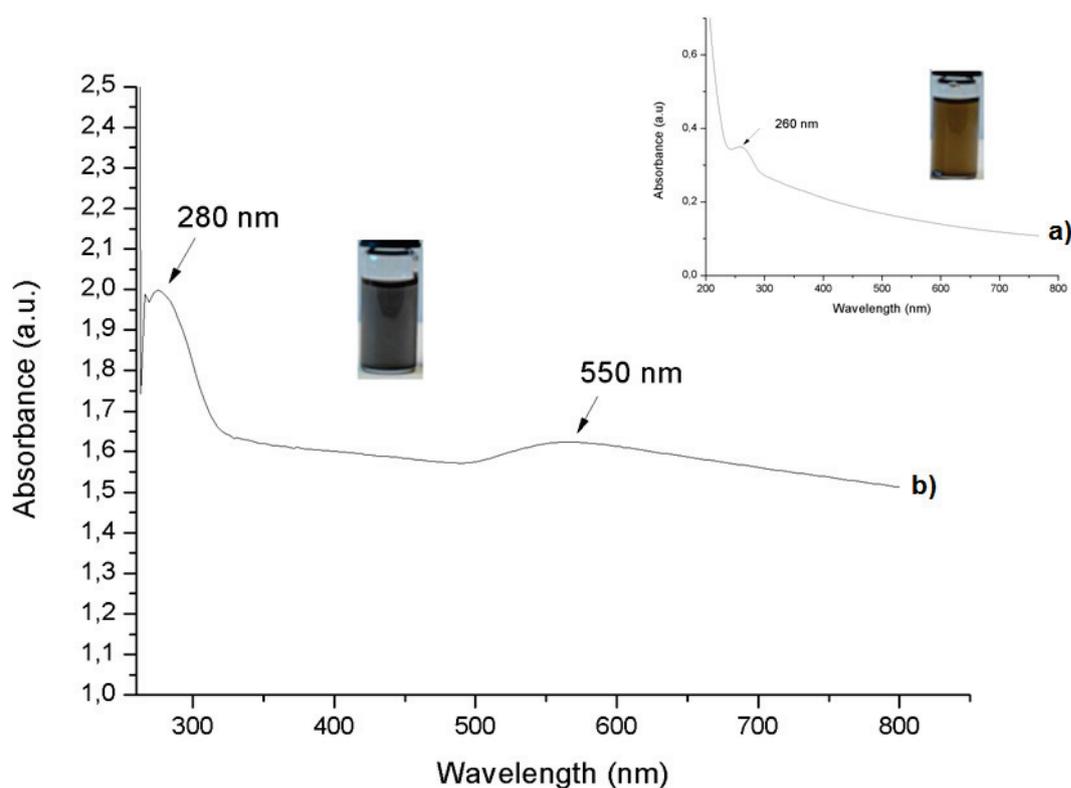


Fig. 6. UV-Vis spectra of an aqueous (a) GO and (b) rGO/ED/Cellulose-Au-NPs.

The functionalization of graphite-based materials may break the conjugation network through the conversion of sp^2 into sp^3 bonds so it is important to measure the electrical conductivity after the grafting step. Then, content of grafted gold nanoparticles in the functionalized graphene oxide sheets was estimated by TGA. The TGA curves of rGO-ED-Cellulose and rGO-ED-Cellulose doped Au-NPs are shown in Fig. S4 and suggest that rGO-ED-Cellulose

doped Au-NPs contains 15% weight gold nanoparticles (Fig. S4b) considering a remaining weight content of 35% for rGO-ED-g-Cellulose at 800°C (Fig S4a). So, the rGO-ED-g-Cellulose-AuNPs final product contains 5w% of physisorbed water, 45w% of cellulose, 15w% of AuNPs and 35w% of rGO.

The powder electrical conductivities for GO and functionalized graphite oxide sheets under low compaction have been measured (Fig. 7).

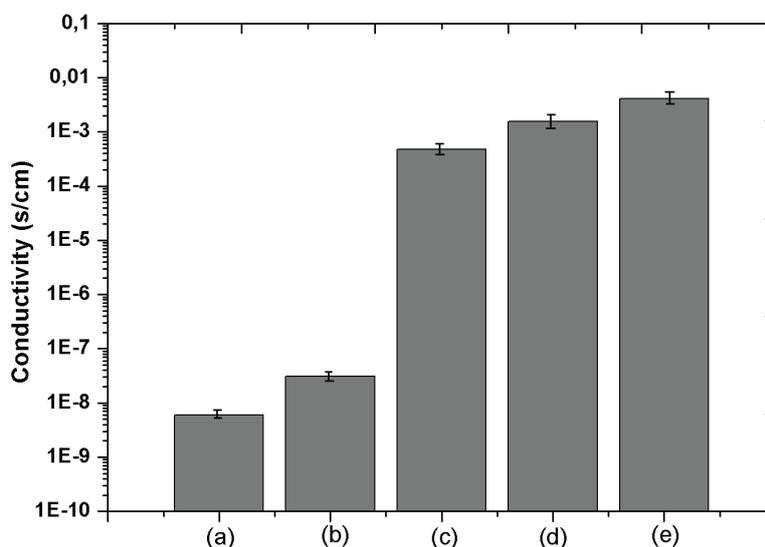


Fig. 7. Powder electrical conductivity at room temperature of (a) GO, (b) GO-ED, (c) rGO-ED, (d) rGO/ED/Cellulose and (e) rGO/ED/ Cellulose-Au-NPs.

We obtained an electrical conductivity of $5.8 \cdot 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ for GO sample which is consistent with the values reported in the literature [54]. The higher conductivity of GO measured after the functionalization with ethylenediamine and the hydrazine treatment (e.g. $5.35 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) indicates, as expected, the partial restoration of the conjugated network in ethyleneamine-grafted GO. Moreover, we studied the temperature dependence of the electrical properties of the corresponding films in the range between 180°C and -10°C (Fig. 8). The plateau observed in the frequency dependence of σ' gives, by definition, a direct experimental determination of the DC-conductivity of the sample. The values of the DC-conductivity were additionally measured, independently, from the slope of the linear dependence between the applied DC-voltage and the resulting DC-current. Identical values were observed between these two independent determinations of the DC-conductivity of the sample.

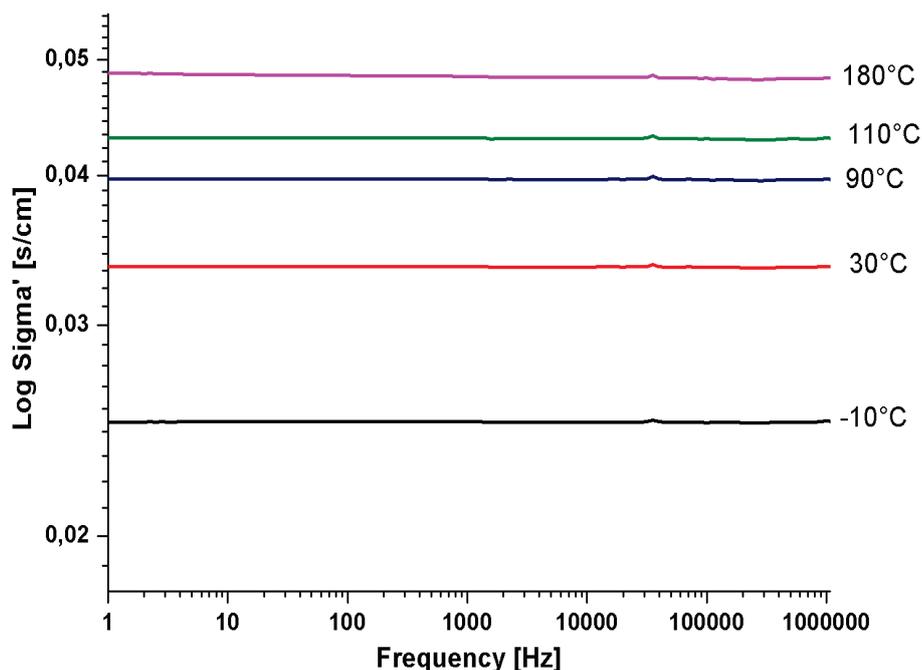


Fig. 8. Variation of the powder electrical conductivity of rGO-ED-Cellulose doped Au-NPs as a function of frequency and temperatures (1) -10 °C, (2) 30 °C, (3) 90 °C, (4) 110 °C, (5) 180 °C. The plateau observed in the frequency dependence of σ' gives a direct determination of the DC-conductivity value of the sample at different temperatures, as indicated.

Upon varying the temperature, a weak temperature dependence is observed: the conductivity decreases from 0.048 S cm^{-1} at 180°C to 0.024 S cm^{-1} at -10°C . This proves the exceptional stability of the electrical functionality of our materials in a very broad range of temperature variations, which is an essential requirement in many practical applications. In particular, it could be possible to tune electrical properties of rGO-ED-Cellulose doped Au-NPs via annealing.

4. Conclusions

In this study, gold nanoparticles were deposited on the surface of cellulose-grafted graphene oxide sheets with the aim to obtain high conductive fillers. First, ethylenediamine was covalently grafted onto the surface of graphene oxide sheets by nucleophilic addition reactions. After chemical reduction by hydrazine, the graphene oxide sheets reacted with chlorocellulose followed by the deposition of the gold particles via a chemical reduction of Au^{3+} . Qualitative evidence of cellulose grafting was done by FTIR and X-ray diffraction patterns suggested a disordered stacking of graphite oxide like sheets after the grafting procedure. A grafted cellulose weight mass of 45% was determined by TGA while the gold

nanoparticles content was approximately 15% weight. Moreover, the resulting material was electrically conductive exhibiting a conductivity of $4.8 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ after a heat treatment at 180 °C. The cellulose functionalized graphene sheets have potential applications in the field of biosensor and biocatalyst.

Acknowledgments:

We would like to acknowledge the financial support of Region Rhône-Alpes (France) through CMIRA exchange program and we would personally like to thank Pierre Alcouffe and all the staff of the Technological Centre of Microstructures of the University of Lyon 1 for their technical help.

References

- [1] X. Li, W. Cai, J. An et al., Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, *Science* 324 (2009) 1312-314.
- [2] K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang et al., Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature* 457 (2009) 706-10.
- [3] T.M. Swager, Functional Graphene: Top-Down Chemistry of the π -Surface, *ACS Macro Lett.* 1 (2012) 3-5.
- [4] K. Hu, D.D. Kulkarni, I. Choi et al., Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 1934-972.
- [5] S. Akbar, E. Beyou, P. Chaumont et al., Synthesis of polyethylene-grafted multiwalled carbon nanotubes via a peroxide-initiating radical coupling reaction and by using well-defined TEMPO and thiol end-functionalized polyethylenes, *J. Polym. Sci. : Part A:Polym. Chem.* 49 (2011) 957-65.
- [6] S. Akbar, E. Beyou, P. Cassagnau et al., Effect of radical grafting of tetramethylpentadecane and polypropylene on carbon nanotubes' dispersibility in various solvents and polypropylene matrix, *Polymer* 50 (2009) 5901-908.
- [7] O.C. Compton, S.B.T. Nguyen Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials, *Small* 6 (2010) 711-23.
- [8] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1339-339.
- [9] S. Park, R.S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes, *Nature Nanotechnol.* 4 (2009) 217-24.

- [10] A. Guimont, E. Beyou, G. Martin et al., Viscoelasticity of Graphite Oxide-Based Suspensions in PDMS, *Macromolecules* 44 (2011) 3893-900.
- [11] A. Guimont, E. Beyou, P. Alcouffe et al., Synthesis and characterization of PDMS-grafted graphite oxide sheets, *Polymer* 54 (2013) 4830-837.
- [12] S.V. Kachev, E.Y. Buslaeva, S.P. Gubin, Graphene: a novel carbon nano-material, *Inorg. Mater.* 47 (2011) 1–10.
- [13] S. Pei, H.M. Cheng, The Reduction of Graphene Oxide, *Carbon* 50 (2012) 3210–228.
- [14] S. Mao, H. Pu, J. Chen, Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress, *RSC Adv.* 2 (2012) 2643–662.
- [15] T. Kuila, S. Bose, P. Khanra, A.K. Mishra, N.H. Kim, J.H. Lee, Recent advances in graphene-based biosensors, *Biosens Bioelectron* 26 (2011) 4637-648.
- [16] Y. Xu, X. Shi, Assembly of chemically modified graphene: methods and applications, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3311–323.
- [17] T.P. Ghosh, S. Gope, Assessment of morphology and property of graphene oxide-hydroxypropylmethylcellulose nanocomposite films, *Int. J. Biol. Macromol.* 66 (2014) 338-45.
- [18] Y. Zhang, Y. Liu, X.R. Wang, Z.M. Sun, J.K. Ma, T. Wu, F.B. Xing, J.P. Gao, Regenerated cellulose/graphene nanocomposite films prepared in DMAC/LiCl solution, *Carbohydr. Polym.* 101 (2014) 392-400.
- [19] L. Yao, Y. Lu, Y. Wang, L. Hu, Effect of graphene oxide on the solution rheology and the film structure and properties of cellulose carbamate, *Carbon* 69 (2014) 552 – 62.
- [20] Y. Wu, W. Li, X. Zhang, B. Li, X. Luo, S. Liu, Clarification of GO acted as a barrier against the crack propagation of the cellulose composite films, *Compos. Sci. Technol.* 104 (2014) 52–58.
- [21] M.S. Moghaddam, P. Pasbakhsh, M.U. Wahit, H.C. Bidsorkhi, R.H. Pour, W.T. Whye, R.T. De Silva, Regenerated cellulose nanocomposites reinforced with exfoliated graphite nanosheets using BMIMCL ionic liquid, *Polymer* 55 (2014) 3130-138.
- [22] W. Ouyang, J. Sun, J. Memon, C. Wang, J. Geng, Y. Huang, Scalable preparation of three-dimensional porous structures of reduced graphene oxide/cellulose composites and their application in supercapacitors, *Carbon* 62 (2013) 501–09.
- [23] J. Yan, G. Chen, J. Cao, W. Yang, B. Xie, M. Yang, Functionalized graphene oxide with ethylenediamine and 1,6-hexanediamine, *New Carbon Materials* 27 (2012) 370–76.
- [24] C. Xu, X. Wang, J.W. Zhu, Graphene metal particle nanocomposites, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 19841–9845.

- [25] Y.C. Xin, J.G. Liu, X. Jie, W.M. Liu, F.Q. Liu, Y. Yin, Preparation and electrochemical characterization of nitrogen doped graphene by microwave as supporting materials for fuel cell catalysts, *Electrochim. Acta* 60 (2012) 354–58.
- [26] X.X. Zhong, J.H. Chen, X.P. Sun, B. Liu, X.H. Zhang, Y.F. Kuang, *Chin. J. Chem.* 27 (2009) 56–62.
- [27] X.K. Kong, Z.Y. Sun, M. Chen, C.L. Chen, Q.W. Chen, Metal-free catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol by N-doped graphene, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 3260–266.
- [28] J. Liang, X. Du, C. Gibson, X.W. Du, S.Z. Qiao, N-Doped Graphene Natively Grown on Hierarchical Ordered Porous Carbon for Enhanced Oxygen Reduction, *Adv. Mater.* 25 (2013) 6226–231.
- [29] H.Q. Wang, J.B. Liu, X. Wu, Z.H. Tong, Z.X. Deng, Tailor-made Au@Ag core-shell nanoparticle 2D arrays on protein-coated graphene oxide with assembly enhanced antibacterial activity, *Nanotechnol.* 24 (2013) 205102.
- [30] S.S. Li, J.J. Lu, Y.Y. Hu, J.N. Zheng, J.R. Chen, A.J. Wang, Popcorn-like PtAu nanoparticles supported on reduced graphene oxide: Facile synthesis and catalytic applications, *J. Power Sources* 247 (2014) 213–18.
- [31] Chen XM, Wu GH, Chen JM, Chen X, Xie ZX, Wang XR. *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 3693–695.
- [32] X.Y. Qin, W.B. Lu, A.M. Asiri, A.O. Al-Youbi, X.P. Sun, Green, low-cost synthesis of photoluminescent carbon dots by hydrothermal treatment of willow bark and their application as an effective photocatalyst for fabricating Au nanoparticles–reduced graphene oxide nanocomposites for glucose detection, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 1027–035.
- [33] W.B. Lu, R. Ning, X.Y. Qin, Y.W. Zhang, G.H. Chang, S. Liu, Y.L. Luo, X.P. Sun, Synthesis of Au nanoparticles decorated graphene oxide nanosheets: Noncovalent functionalization by TWEEN 20 in situ reduction of aqueous chloroaurate ions for hydrazine detection and catalytic reduction of 4-nitrophenol, *J. Hazard. Mater.* 197 (2011) 320–26.
- [34] S. Liu, L. Wang, J.Q. Tian, Y.L. Luo, X.X. Zhang, X.P. Sun, Aniline as a dispersing and stabilizing agent for reduced graphene oxide and its subsequent decoration with Ag nanoparticles for enzymeless hydrogen peroxide detection, *J. Coll. Inter. Sci.* 363 (2011) 615–19.
- [35] H.J. Salavagione, M.A. Gomez, G.P. Martinez, Polymeric Modification of Graphene through Esterification of Graphite Oxide and Poly(vinyl alcohol), *Macromolecules* 42 (2009) 6331–334.

- [36] X. Zhang, X. Liu, W. Zheng, J. Zhu, Regenerated cellulose/graphene nanocomposite films prepared in DMAC/LiCl solution, *Carbohydr. Polym.* 88 (2012) 26-30.
- [37] M. Tang, X. Wang, F. Wu, Y. Liu, S. Zhang, X. Pang, X. Li, H. Qiu, Au nanoparticle/graphene oxide hybrids as stabilizers for Pickering emulsions and Au nanoparticle/graphene oxide@polystyrene microspheres, *Carbon* 71 (2014) 238–48.
- [38] Q. Yang, X. Pan, K. Clarke, K. Li, Covalent Functionalization of Graphene with Polysaccharides, *Indust. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 310-17.
- [39] T. Kuila, S. Bose, A.K. Mishra, P. Khanra, N.H. Kim, J.H. Lee, Chemical functionalization of graphene and its applications, *Prog. Mat. Sci.* 57 (2012) 1061–105.
- [40] J.M. Tessonier, M.A. Barteau, Dispersion of Alkyl-Chain-Functionalized Reduced Graphene Oxide Sheets in Nonpolar Solvents, *Langmuir* 2 (2012) 6691–697.
- [41] A. Guimont, E. Beyou, P. Alcouffe, P. Cassagnau, A. Serghei, Pentadecane functionalized graphite oxide sheets as a tool for the preparation of electrical conductive polyethylene/graphite oxide composites, *Polymer* 55 (2014) 22-28.
- [42] H.K. He, C. Gao, General Approach to Individually Dispersed, Highly Soluble, and Conductive Graphene Nanosheets Functionalized by Nitrene Chemistry, *Chem. Mater.* 22 (2010) 5054-064.
- [43] J.F. Kadla, R.D. Gilbert, Cellulose structure: A review, *Cellul. Chem. Technol.* 34 (2000) 197–216.
- [44] D. Klemm, B. Heublein, H.P. Fink, A. Bohn, Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 3358–393.
- [45] C. Edson, F. da Silva, C. Ju' lio, P. de Melo Claudio, Preparation of ethylenediamine-anchored cellulose and determination of thermochemical data for the interaction between cations and basic centers at the solid/liquid interface, *Carbohydr. Res.* 341 (2006) 2842–850.
- [46] A. Estandiar, O. Akhavan, A. Irajizad, Melatonin as a powerful bio-antioxidant for reduction of graphene oxide, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 10907
- [47] M.K. Chuang, S.W. Lin, F.C. Chen, C.W. Chu, C.S. Hsu, Golf nanoparticles-decorated graphene oxides for plasmonic-enhanced polymer photovoltaic devices, *Nanoscale* 6 (2014) 1573.
- [48] H. He, C. Gao, General approach to individually dispersed, highly soluble and conductive graphene nanosheets functionalized by nitrene chemistry.
- [49] C. Nethravathi, M. Rajamathi, Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide, *Carbon* 46 (2008) 1994-998.

- [50] W. Shang, J. Huang, H. Luo, P.R. Chang, J. Feng, Hydrophobic modification of cellulose nanocrystal via covalently grafting of castor oil, *Cellulose* 20 (2013) 179–90.
- [51] R. Kabiri, H. Namazi, Surface grafting of reduced graphene oxide using nanocrystalline cellulose via click reaction, *J. Nanopart. Res.* 16 (2014) 2474-473.
- [52] B.S. Kong, J. Geng, H.T. Jung, Layer-by-layer assembly of graphene and gold nanoparticles by vacuum filtration and spontaneous reduction of gold ions, *Chem. Com.* (2009) 2174-176.
- [53] M. Martin-Gallego, M.A. Lopez-Manchado, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 605–10.
- [54] A. Celzard, J.F. Mareche, F. Payot, F. Furdin, electrical conductivity of carbonaceous powders, *Carbon* 40 (2002) 2801-815.

SUPPORTING INFORMATION

Synthesis and characterization of Au-immobilized nanoparticles onto cellulose-ethyleneamine-grafted GO sheets

Abdelwaheb Dhahri,^{1,2)} Emmanuel Beyou,^{*1)} Pierre Alcouffe¹⁾, Anatoli Serghei¹⁾, H Baouab²⁾

¹⁾Ingénierie des Matériaux Polymères, CNRS UMR 5223, Université de Lyon, F-69003, France, Université Lyon1, Villeurbanne, F-69622 Lyon, France.

²⁾Laboratoire de Microélectroniques et Instrumentations, Université de Monastir, Faculté des Sciences de Monastir, Boulevard de l'environnement, 5019 Monastir, Tunisie.

The TGA traces for both the starting GO reactant and the GO-ED before and after the reduction step with hydrazine are shown in Fig. 2.

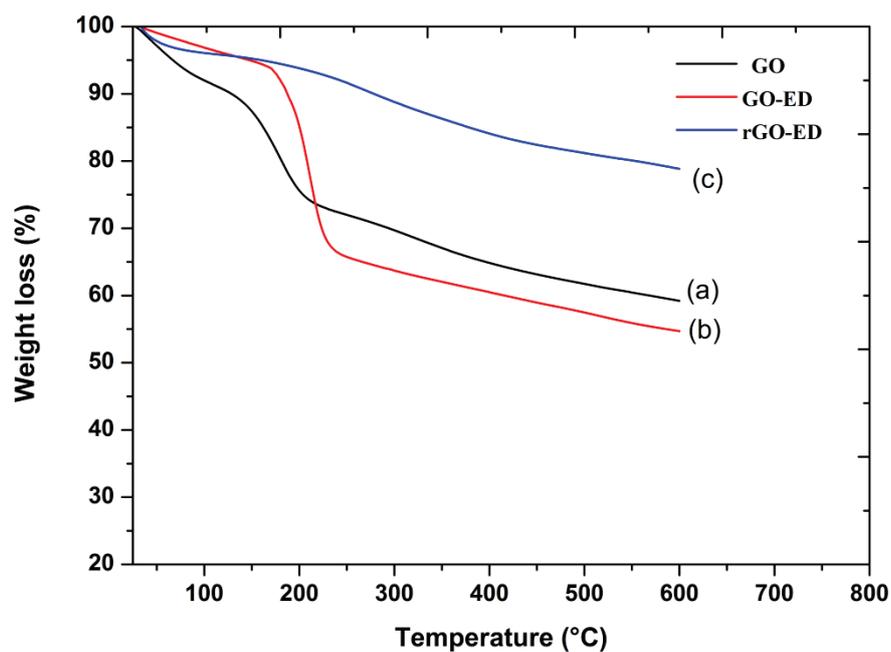


Fig. S1. Thermogravimetric data obtained for (a) GO, (b) GO-ED before reduction and (c) GO-ED after reduction, under He.

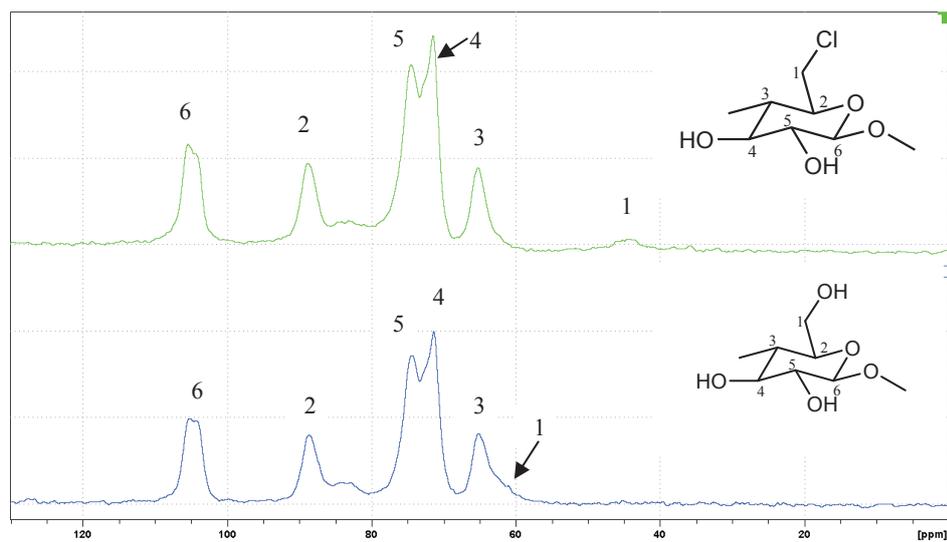


Fig. S2. ^{13}C NMR in solid state of (a) Cellulose and (b) 6-chloro-6-deoxycellulose.

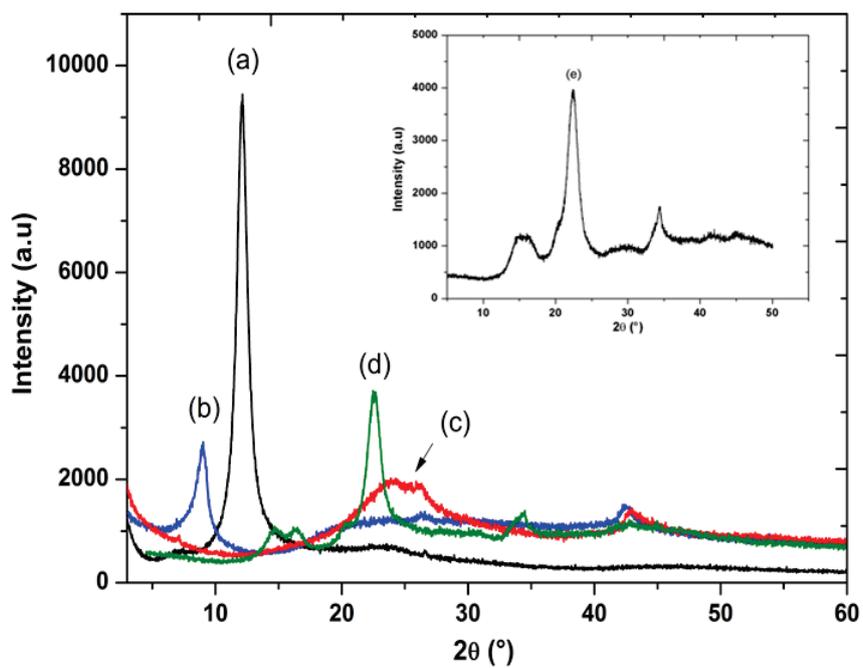


Fig. S3. XRD patterns for (a) GO, (b) GO-ED, (c) rGO-ED, (d) rGO-ED-Cellulose and (e) cellulose

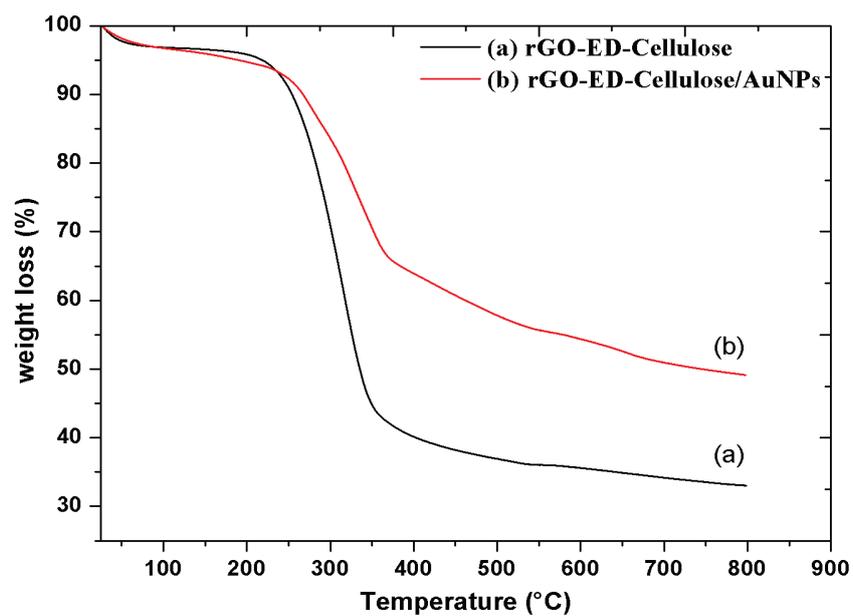


Fig S4. TGA curves of (a) rGO-ED-Cellulose and (b) rGO-ED-Cellulose doped Au-NPs.

B. Synthèse et caractérisation de nanocomposites à base de graphène et du chitosane

B.I. Introduction

À ce jour, le graphène a reçu un intérêt particulier en raison de sa nanostructure remarquable améliorant considérablement les propriétés de conduction électrique, les propriétés mécaniques et les propriétés barrière aux gaz des nanocomposites graphène / polymère. Par ailleurs, les nanoparticules d'or (AuNPs) sont souvent utilisées dans les matériaux électroniques, la détection d'ions de métaux lourds et la catalyse mais ces nanoparticules ont tendance à s'agréger lorsqu'elles sont fabriquées seules et donc un matériau de support est nécessaire pour ancrer les nanoparticules de métal c'est pourquoi GO a été utilisé comme substrat pour de nombreux types de nanoparticules y compris Au, Pd, Pt et Ag. Parmi celles-ci, les nanoparticules d'or ont attiré une grande attention car elles sont capables de catalyser des réactions chimiques telles que la réduction du 4-nitrophénol en 4-aminophénol. Les polysaccharides comme le chitosane (CS) sont aussi connus pour adsorber sélectivement les ions métalliques grâce à la présence de groupes amino et de groupes hydroxyle qui peuvent agir comme sites de chélation pour des ions métalliques et l'adsorption de métaux. Le chitosane peut donc aussi fortement s'adsorber sur la surface du GO par des attractions électrostatiques et par des liaisons hydrogène. Plusieurs travaux ont rapporté la synthèse de nanocomposites CS/GO et les méthodes les plus courantes sont basées sur des mélanges à l'état fondu ou en présence de solvants.

Ici, nous avons utilisé une nouvelle voie de synthèse pour la préparer des composites nanoparticules d'or/chitosane/GO à partir d'un greffage covalent du chitosane sur la surface du GO. Le dithiooxamide et le glutaraldéhyde ont été préalablement fixés sur le GO afin de pouvoir augmenter le nombre de sites d'ancrage potentiels à la fois pour le chitosane et les nanoparticules d'or. Le greffage covalent du CS sur la surface du GO et la fixation des nanoparticules d'or sur le chitosane greffé GO a été caractérisée à l'aide des spectroscopies IR et Raman, de la diffraction des rayons X, de l'analyse thermogravimétrique et de la microscopie électronique à balayage. De plus, des mesures de conductivités électriques sur poudre ont été effectuées en fonction de la température et l'activité catalytique du matériau composite nanoparticules d'or/chitosane/GO a été étudiée pour la réduction du 4-nitrophénol en 4-aminophénol.

Tous les résultats expérimentaux sont présentés ci-après sous la forme d'un résumé en Français et d'une publication parue dans le journal *European Polymer Journal*.

B.II. Résumé

La fonctionnalisation covalente des feuillets de GO par du chitosane a été réalisée selon un procédé en trois étapes. La première étape de réaction a impliqué le greffage du dithiooxamide (DTO) sur la surface du GO par une réaction d'addition nucléophile entre groupes amino du DTO et les fonctions acide carboxylique et les fonctions époxyde du GO. Les molécules de DTO ont été fixées sur le GO afin d'augmenter l'affinité du GO pour les solvants organiques et de favoriser la fixation ultérieure de nanoparticules d'or grâce à la présence des atomes de soufre sur lesquels sont susceptibles de s'adsorber les nanoparticules métalliques. La deuxième étape a consisté à faire réagir les groupes amino résiduels du DTO greffé sur la surface du GO avec une partie des groupes aldéhydes du glutaraldéhyde (GA) afin de générer des sites d'ancrage pour le chitosane. Avant le greffage du chitosane, une étape de réduction chimique avec de l'hydrazine a été effectuée pour restaurer l'hybridation sp^2 des atomes de carbone des feuillets de graphite oxydé. La dernière étape a donc consisté à greffer le chitosane sur la surface du GO-DTO-GA réduit selon une réaction de base de Schiff : réaction entre les groupes résiduels du glutaraldéhyde greffé GO et les groupes amino du chitosane avec formation de fonctions imines.

L'impact du greffage du dithiooxamide (DTO) et du chitosane sur le GO a d'abord été vérifié par une étude de la stabilité des différentes suspensions dans l'eau à une concentration de 0,35 mg/mL et comparé à celle du GO. Après un traitement ultrasons de 10 min, nous avons constaté une bonne stabilité des suspensions de GO, de GO-DTO et du rGO-DTO-GA-CS dans l'eau. Cependant, après 24h de repos, nous avons observé que seule la suspension à base de rGO-DTO-GA-CS restait stable alors que les suspensions à base de GO et de GO-DTO ont sédimenté, au moins partiellement : nous avons attribué ce fait à la présence du greffon chitosane sur le GO qui a renforcé ses interactions avec l'eau par des liaisons hydrogène. La fonctionnalisation du GO par le DTO, le GA et le CS a été confirmée qualitativement par spectroscopie FTIR et par diffraction des rayons X qui a permis de déceler une augmentation de la distance inter-feuillets d'environ 2,0 Å après le greffage du CS. Cette faible augmentation de l'espacement entre les feuillets a été attribuée à l'étape de réduction chimique intermédiaire qui a entraîné une augmentation des interactions π - π entre les feuillets. L'analyse quantitative été possible grâce à des analyses thermo-gravimétriques à l'issue des différentes étapes de greffage. En particulier, nous avons pu évaluer une quantité de chitosane greffé de 20% en poids correspondant à une densité de greffage de 9,04 mmol/mg. L'observation des échantillons par microscopie électronique à balayage (MEB) a

aussi été effectuée sur les différents échantillons afin de visualiser l'effet du greffage sur la morphologie du GO initial. Le cliché MEB du GO a montré une surface lisse avec quelques couches minces transparentes alors que le greffage du chitosane a entraîné la formation de rides ondulées sur sa surface.

L'ultime étape a été consacrée au dopage du rGO-DTO-GA-CS par des nanoparticules d'or. En effet, la réduction spontanée des cations Au^{3+} issus de l'Acide tétrachloraurique ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en présence du rGO-DTO-GA-CS et du tétrahydroborate de sodium (NaBH_4) permet la formation de nanoparticules d'or. La présence de ces nanoparticules d'or sur le substrat graphitique a été confirmée par spectroscopie UV-visible avec l'apparition d'un pic d'absorption à 550 nm et l'analyse quantitative par ATG a permis de quantifier sa présence à l'échelle de 20% en poids. Les clichés MEB ont aussi montré la présence de nanoparticules d'or dispersées de façon homogène sur la surface du rGO-DTO-GA-CS et de formes sphériques avec des diamètres allant de 40 nm à 180 nm. Les mesures des conductivités électriques sur poudres compactées des différents échantillons ont, comme attendu, montré une augmentation de la conductivité quand on passe de l'échantillon de GO ($6,1 \times 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$) à l'échantillon de rGO-DTO-GA-CS ($3,3 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) ce qui a été associé à la restauration partielle du réseau conjugué du GO après l'étape de réduction chimique par l'hydrazine. Un facteur 100 a encore été gagné sur la conductivité électrique après la fixation des nanoparticules d'or. Enfin, l'effet de la température sur la conductivité électrique a aussi été sondé et nous avons obtenu une conductivité $1,45 \text{ S.cm}^{-1}$ à 180°C .

Enfin, l'activité catalytique du rGO-DTO-GA-CS / AuNPs vis-à-vis de la réduction du 4-nitrophénol en 4-aminophénol a été étudiée en présence de NaBH_4 . Des preuves convaincantes de la réduction ont d'abord été mises en évidence par spectroscopie UV-Vis sur des solutions aqueuses avec l'apparition d'une bande d'absorption à une longueur d'onde de 300 nm liée à la présence de 4-aminophénol dans la solution aqueuse et nous avons calculé une constante de vitesse de la réaction de $16 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ à partir de la corrélation linéaire de la courbe $\ln(C/C_0)$ en fonction de temps.

B.III. Chitosan-dithiooxamide-grafted rGO sheets decorated with Au nanoparticles: synthesis, characterization and properties



Abdelwaheb Dhahri,^{1, 2)} Anatoli Serghei¹⁾, Ghomalali Farzi³⁾, Mohamed

Hassen V Baouab²⁾, Emmanuel Beyou,^{*1)}

¹⁾Univ Lyon, Université Lyon1, UMR CNRS5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, F-69622, Villeurbanne, France.

²⁾Laboratoire de Microélectroniques et Instrumentations, Université de Monastir, Faculté des Sciences de Monastir, Boulevard de l'environnement, 5019 Monastir, Tunisie.

³⁾Department of Material and Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Hakim Sabzevari University, P.B 397, Sabzevar, Iran

ABSTRACT

The grafting of Au nanoparticles onto reduced graphite oxide sheets (GO) having attached chitosan chains was investigated through the use of glutaraldehyde and dithiooxamide as linkers. First, the functionalization of graphite oxide sheets by dithiooxamide was accomplished followed by the grafting of chitosan onto the activated graphite oxide sheets in the presence of glutaraldehyde. Finally, the corresponding material was doped with gold nanoparticles after a chemical reduction and their electrical properties were studied as a function of temperature. Moreover, it was found that this material exhibits a catalytic activity toward the reduction of nitrophenol.

Keywords

composite materials; graphene; chitosan; Au nanoparticles; electrical properties ; catalytic reduction

1.Introduction

By now, graphene has received particular interest due to its remarkable nanostructure significantly improving electrical, mechanical and gas barrier properties of graphene/polymer nanocomposites [1-9]. However, preparation of graphene-based composite materials is not a trivial task because graphene sheets are held together by electrostatic forces into stacky agglomerates when derived from naturally abundant, low cost graphite [10, 11]. In oxidized form, graphene oxide sheets displays a highly oxygenated surface bearing high density of epoxy and hydroxyl groups on both sides of the basal carbon plane and carboxyl groups around their edges [12]. The latter oxygenated groups makes the functionalization of graphene sheets much easier [13-18]. Then, the reduction of functionalized graphite oxide sheets to restore the C=C carbon bonds can be achieved using strong reductants such as hydrazine [19] and thermal, hydrothermal, and photothermal reducing techniques [20, 21]. Au nanoparticles (AuNPs) are often employed in electronic materials, the detection of heavy metal ions, and catalysis. However, nanoparticles (NPs) tend to aggregate when fabricated alone and therefore a supporting material is needed to grow and anchor the metal nanoparticles that is why GO has been used as a support material for many types of NPs including Au, Pd, Pt and Ag [22-26]. Among GO-based nanocomposites, the Au nanoparticles have attracted great attention as they play a key role in catalytic reactions such as the reduction of 4-nitrophenol [27]. AuNPs/GO composites have been prepared by both covalent and non-covalent bonding. For example, Pham et al. [28] have reported the immobilization of Amino—functionalized gold nanoparticles onto the surface of graphene oxide sheets by covalent bonding through an amidation reaction Choi et al. [29] demonstrated a simple, one-step synthesis of hybrid gold nanoparticle—graphene oxide nanosheets (Au—GO) through electrostatic self-assembly. Recently, Dhahri [30] demonstrated for the first time a convenient and cost-effective synthetic route for the preparation of AuNPs on covalently grafted cellulose with GO in order to increase the number of anchor groups for AuNPs in comparison with neat GO. The latter biopolymers are well known to selectively adsorb several metallic ions and among them chitosan (CS) is a promising material. Chitosan is a linear polysaccharide and the presence of both amino and hydroxyl groups can act as chelation sites for metal ions and metal adsorption may involve different mechanisms (chelation versus electrostatic attraction), depending on solution composition, pH and speciation of the metal ions, as discussed by Guibal [31]. Due to the abundant reactive hydroxyl and amino functional groups of CS, the oxygen-containing groups and negative

charges on the GO surface can result in strong interactions between GO and the CS matrix through hydrogen bonding and electrostatic attraction [32-33]. Several works reported the synthesis of CS/GO nanocomposite materials and the most common method to prepare polysaccharides/graphite oxide hybrid materials is based on the use of melt and solvent blending techniques [34-35]. An environment-friendly approach to the synthesis of stable reduced GO aqueous dispersions using CS as both a reducing and a stabilizing agent has been developed by Guo [36]. Recently, a carboxyl activating reagent (N-(3-dimethylaminopropyl)-N-ethylcarbodiimide hydrochloride, EDC) was utilized to initiate the formation of an amide linkage between GO and CS by forming an active intermediate, which was further stabilized by adding NHS (N-hydroxysuccinimide) [37]. In a similar work, Rana et al. [38] reported the covalent grafting of chitosan onto the edges of GO via an amide linkage in the presence of pyridine, following standard chemistry. Finally, Rajesh et al. [39] reported the covalent grafting of chitosan on graphene oxide (GO) followed by a simple approach for anchoring silver (AgNPs) and gold (AuNPs) nanoparticles onto a chitosan grafted graphene oxide surface by a NaBH₄ reduction method. Catalytic activity of prepared heterogeneous GO grafted chitosan stabilized silver and gold nanocatalysts was explored for the reduction of aromatic nitroarenes and degradation of hazardous azo dyes in the presence of NaBH₄ [39]. In this paper, we demonstrated a new synthetic route for the preparation of AuNPs on covalently grafted chitosan with GO using both dithiooxamide and glutaraldehyde linkers. The presence of the latter linkers are expected to increase the number of anchor groups for chitosan and AuNPs in comparison with neat GO. The covalent grafting of CS on GO and the stabilization of Au nanoparticles was thoroughly characterized with the help of IR, Raman, DRX, TGA, SEM images. Moreover, the powder electrical conductivity of the resulting material was studied as a function of temperature and the catalytic activity of prepared Au-CS-GO material towards reduction of 4-nitrophenol was also evaluated.

2. Experimental

2.1. Materials

Graphite powder was kindly provided by TIMCAL Graphite & Carbon, France (4 μm in size). Graphite oxide (GO) was synthesized from graphite powder using the Hummers' method [40]. A C/O atomic ratio of 2.22 was determined by elemental analysis. Potassium permanganate (KMnO₄), sodium nitrate (NaNO₃), concentrated sulfuric acid (H₂SO₄), Hydrazine hydrate 60%, Dithiooxamide (DTO), 4-nitrophenol (4-NP), acetic acid, glutaraldehyde 50%, 2-(7-aza-1H-benzotriazole-1yl)-1,1,3,3-tetramethyluronium

hexafluorophosphate (HATU), hydrogen tetrachloroaurate (III) hydrate 99.9% ($\text{H}_2\text{AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), chitosan ($M_n = 75\ 000\text{g/mol}$, DA = 95%) were all purchased from Aldrich. Dimethylformamide (DMF) and Ethanol were used as solvents and purchased from Sigma-Aldrich-France; 99 % pure.

2.2. Methods

2.2.1. Grafting of dithiooxamide onto GO (GO-DTO)

1g of graphite oxide (GO) was sonicated for 1 h in 100 mL of N,N-dimethyl-formamide in a Schlenk-type reactor using an ultrasonic bath. Then, 5g of dithiooxamide and 10 mg of HATU were added and the grafting reaction was carried out under constant stirring and nitrogen atmosphere at 60 °C for 24 hours. At the end of the reaction, dithiooxamide grafted GO (GO-DTO) was centrifugated and further purified by centrifugation with Ethanol and deionized water as solvents. The corresponding solid material was collected and dried under vacuum at 50°C for 24h.

2.2.2. Preparation of chitosan-functionalized reduced graphene oxide sheets in three steps

First, a GO-DTO aqueous dispersion was prepared by sonicating 0.1g of GO-DTO in 20mL ultrapure water for 1h. Then, a solution of 25 mL of glutaraldehyde (GA) was added to the GO-DTO dispersion with continuous stirring for 24h at room temperature. After filtration, the recovered precipitate was washed with water and dried in a vacuum oven at 60°C. Thereafter, the collected solid was redispersed and dialyzed ($MWCO = 8\ \text{kDa}$) against DI water for 3 days according to the procedure of Bao [41]. The solid material was collected, dried and chemically reduced in water using 10 mL of hydrazine for 24h giving reduced GO-DTO-GA sheets (rGO-DTO-GA). GO-CS, was prepared by the amidation of rGO-DTO-GA with CS. In a typical procedure, CS (0.5 g, 6.7 μmol) in 30 mL of a 3% (v/v) aqueous acetic acid solution was added to 20 mL of a dispersion of 0.1 g of rGO-DTO-GA in ultrapure water. The pH was adjusted to 7 by adding a few drops of sodium hydroxide and the mixture was sonicated for 1 h to get a homogeneous colloidal suspension. Then, the solution was stirred at 60°C for 24h. After the reaction was terminated, the suspension was filtered over a 0.2 μm nylon micros membrane and thoroughly washed with a large amount of acetic acid solution (0.1 M) to remove unreacted CS and dried in a vacuum oven at 60°C. The obtained product is named rGO-DTO-GA-CS.

2.2.3. Preparation of rGO-DTO-GA-CS/Au NPs hybrid structure

rGO-DTO-GA-CS/AuNPs hybrid structure was synthesized via the method as follows: 15 mL of 20 mM HAuCl₄ was added dropwise to rGO-DTO-GA-CS aqueous dispersion (30 mL, 0.5 mg/mL). Then, 5 mL of a 0.01 M NaBH₄ aqueous solution was added dropwise and the mixture was sonicated for 10 min and stirred for 30 min at 84°C according to the procedure of Tang [42]. The product was collected by centrifugation and washed with water, followed by drying under vacuum at 50°C overnight.

2.2.4. Characterizations

FTIR spectra were recorded on a Nicolet FTIR 460 spectrometer using powder-pressed KBr pellets. Specimens for the measurements were prepared by mixing 1 mg of the sample powder with 150 mg of KBr and by pressing the mixture into pellets. The FTIR spectra were obtained at a resolution of 6.0 cm⁻¹ at room temperature in a wavenumber range between 4,000 and 400 cm⁻¹ and averaged over 70 scans. The powder X-ray diffraction (XRD) measurements were performed on a Siemens D500 diffractometer (Ni-filtered Cu KR radiation, 1.5405 Å). The $d_{(0\ 0\ 2)}$ basal spacings were calculated from the 2θ values using the Bragg's law. TGA analyses were carried out with a TA SDT Q600. Samples were heated at 5 °C.min⁻¹ under helium flow (25 mL min⁻¹).

Sonication was accomplished using an Elma S40 Ultrasonic apparatus (Sheller, 37 kHz, 140W).

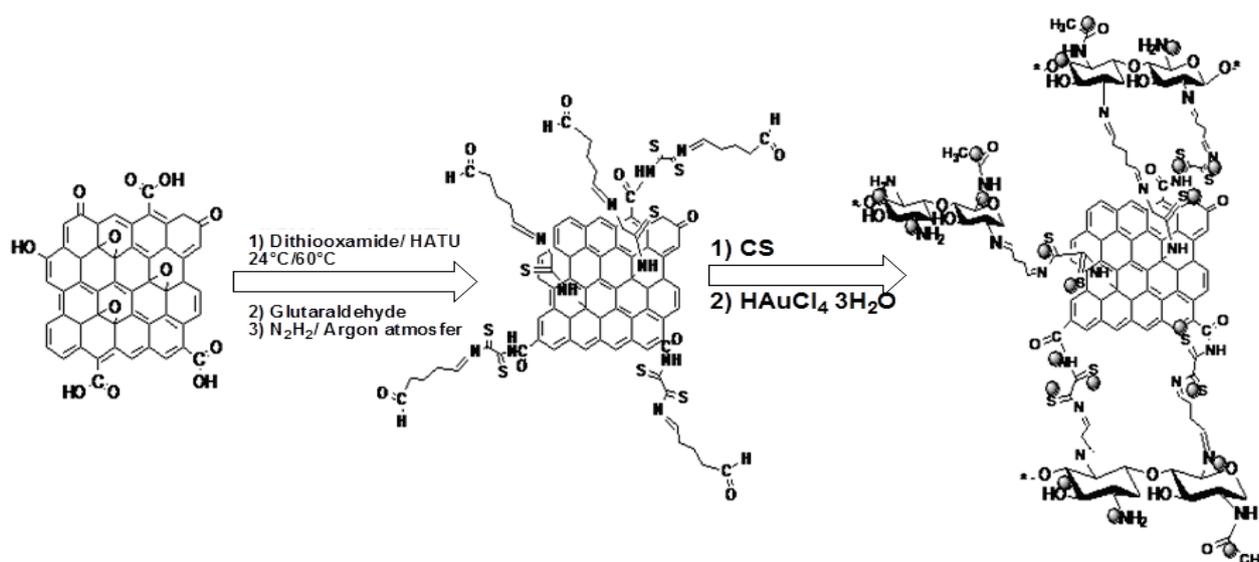
The powder conductivity measurements were carried out with a high voltage source-measure unit Keithley 237. The sieved powder (0.5 mm diameter) was introduced into a 1 cm internal diameter teflon ring capped with aluminum electrodes. The aluminum caps were compressed at 100 N (~2 MPa) between a two point electrode system.

The electrical conductivity of the corresponding films was determined by both DC and AC measurements using a high resolution dielectric spectrometer (Alpha Analyzer) assisted by a Quatro temperature controller (Novocontrol GmbH). The measurements were carried out in a two-point configuration by employing a parallel plate geometry. The thickness of the sample was typically in the range of 0.5 mm while the area of the electrodes was 0.5 cm². In the AC measurements, the real part σ' of the complex conductivity function $\sigma^*(\omega, T) = \sigma'(\omega, T) + i\sigma''(\omega, T)$ was investigated in a broad frequency range (from 10 MHz to 0.1 Hz) and as a function of temperature (from 180 °C to -10 °C, in steps of 10 °C). The value of the DC-conductivity was determined from the plateau observed in the frequency dependence of σ' .

Scanning electron microscopy (SEM) images were taken by a commercial FEI Quanta 250 FEG. UV–Vis absorption spectra were obtained by using a Lambda 35 UV–Vis spectrophotometer (Perkin Elmer).

3. Results and discussion

Herein, the covalent functionalization of GO sheets with chitosan was conducted in a three step process according to a procedure adapted from the work of Bumgardner [43] (scheme 1). The first reaction step involved the grafting of DTO onto GO sheets through an amide linkage. Then, glutaraldehyde provided reactive aldehyde groups to form covalent bonds with amino groups located on the GO surface. The third step involved a typical example of chemical-mediated structural modification of chitosan : this reaction occurs through a Schiff's base reaction between aldehyde ends of glutaraldehyde-grafted GO sheets and amine moieties of chitosan to form imine functions, as discussed by Bumgardner et al. [43].



Scheme 1. Grafting of chitosan and Au nanoparticles onto GO sheets using both dithiooxamide and glutaraldehyde linkers

Finally, Au nanoparticles were immobilized onto rGO-DTO-GA-CS by the use of HAuCl_4 through the spontaneous reduction of gold cations (Au^{3+}) in presence of rGO sheets.

3.1 Grafting of DTO and chitosan onto graphite oxide sheets

First, we qualitatively evidenced the grafting of DTO and chitosan onto graphite oxide by FTIR analysis. Figure 1 compares the FTIR spectra of GO before and after the grafting reaction with DTO and chitosan. In the spectra of GO-DTO (Figure 1b), the new dominant peaks at 1057 cm^{-1} and 1588 cm^{-1} correspond to the stretching vibration from $\text{C}=\text{O}$ of -

NHCO- and the N-H bending of NH_2 , respectively, compared with pure GO (Figure 1a). The peak at 1739 cm^{-1} , corresponding to C=O in carboxylic acid and carbonyl moieties in GO, decreases in intensity after DTO grafting in comparison with the peak at 1625 cm^{-1} . Moreover, the FTIR spectrum of the hydroxyl region of GO exhibits a strong and wide OH stretching vibration band in the range $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ due to physisorbed water whereas the GO-DTO spectrum displays less intense OH stretching vibration band due to grafting. In the spectrum of chitosan, the large peak at 1062 cm^{-1} and the peak at 1560 cm^{-1} correspond to an absorbance of glucosidic bond, stretching vibration from C=O of-NHCO- and the N-H bending of NH_2 , respectively [44] and the latter peaks are shifted to 1062 cm^{-1} and 1560 cm^{-1} after both glutaraldehyde and chitosan grafting (Figures 1c and 1d).

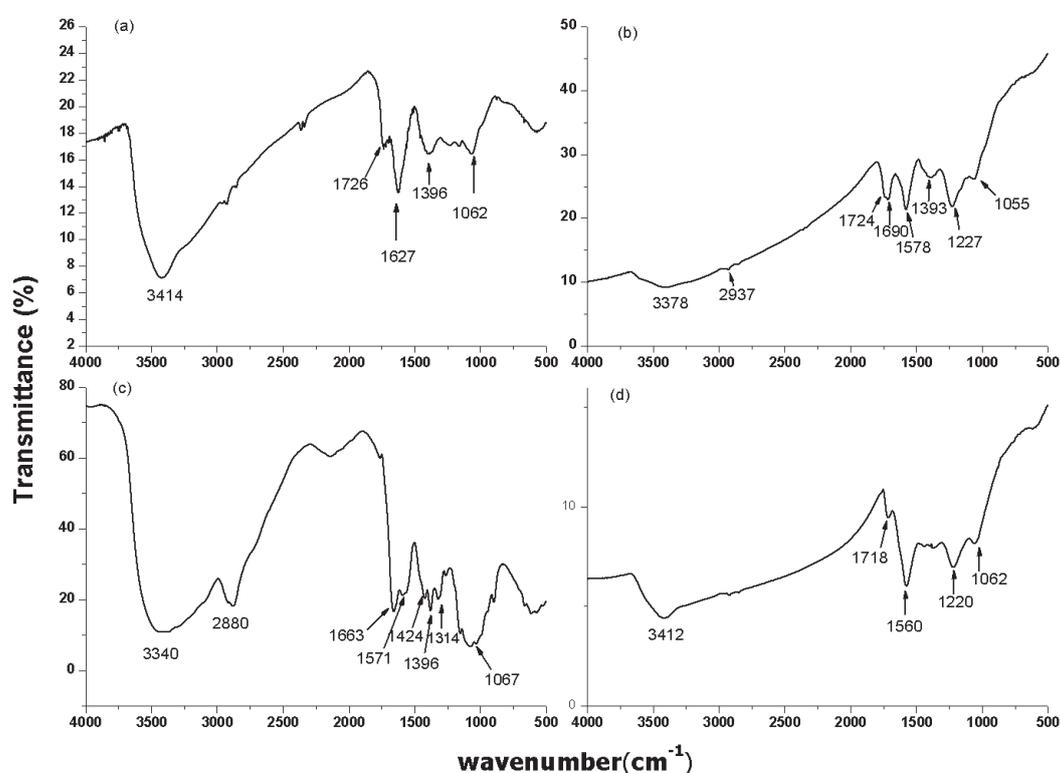


Fig. 1. FT-IR spectra of (a) GO, (b) GO-DTO, (c) CS and (d) rGO-DTO-GA-CS.

The X-ray diffraction patterns of GO, Chitosan, GO-DTO and rGO-DTO-GA-CS are plotted in Fig. 2A. As expected, a peak centered around $2\theta = 11.5^\circ$ ($d_{(001)} = 7.6\text{ \AA}$) attributable to a degree of ordering is observed for GO. GO exhibits an hygroscopic behavior generated by the presence of oxygen functions on its surface and its interlayer distance strongly depends on its level of hydration [45]. After chitosan grafting, the diffraction peak is shifted to a lower angle indicating an increase of the interlayer distance of the graphene oxide sheets of about 2.0 \AA (Fig. 2Ac). Herein, the small increase in interlayer spacing after chitosan grafting may be

presumably attributed to restacking of graphene-based sheets after the additional reduction step in presence of hydrazine reduces its disorders, as discussed by Gao [46].

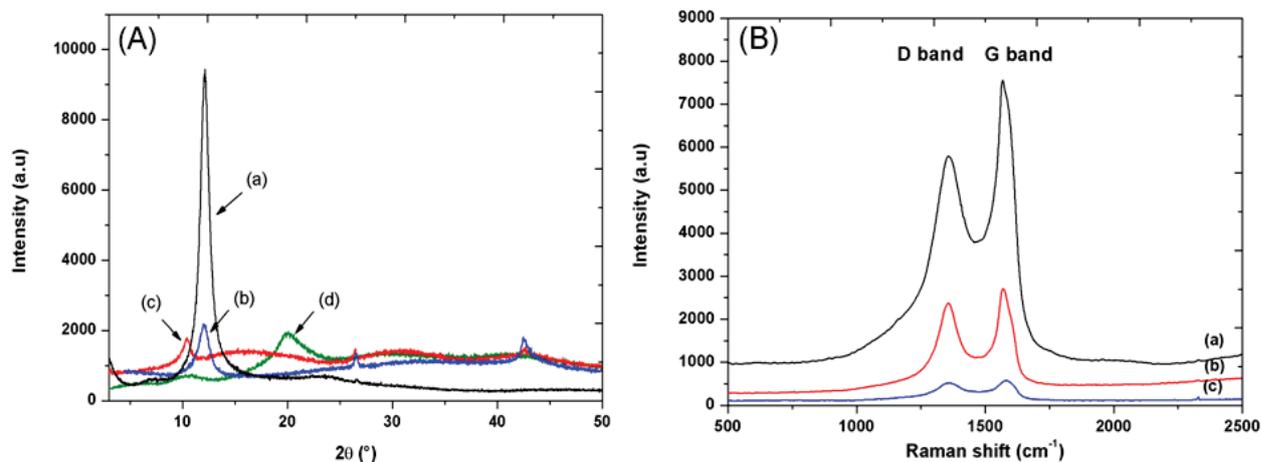


Fig. 2. A) XRD patterns of (a) GO, (b) GO-DTO, (c) rGO-DTO-GA-CS and (d) CS. ; B) RAMAN shift of (a) GO, (b) rGO-DTO-GA-CS and (c) GO-DTO.

Additional qualitative conclusions were obtained regarding the Raman spectra of GO, GO-DTO and rGO-DTO-GA-CS (Fig. 2B). Raman spectroscopy is strongly sensitive to the electronic structure and has been proved to be an essential tool to characterize graphene materials. Both the typical D band (1359 cm^{-1}) and G band (1575 cm^{-1}) are observed for GO in Figure 2B. The latter two bands are generally associated with the vibrations of sp^3 carbon atoms and with the vibrations of sp^2 carbon atoms in a graphitic 2D hexagonal lattice, respectively [47-48]. Herein, the ratio of intensities for the D and G bands for GO is 0,76 indicating the reduction in size of the in-plane sp^2 domains in comparison with graphite (ratio of 0.13, Fig 2Ba) [49]. After grafting, the D and G bands displayed a small red-shift for both GO-DTO and rGO-DTO-GA-CS and the I_D/I_G intensity ratios of GO-DTO and rGO-DTO-GA-CS increased to 0.87 and 0.85 respectively suggesting chemical interactions between the GO sheets and both DTO and CS (Figs. 2Bb and 2Bc).

Samples	ID/IG	D band (RAMAN shift (cm-1))	G band (RAMAN shift (cm-1))
GO	0,76	1359	1575
GO-DTO	0,87	1364	1582
GO-DTO-GA-CS	0,85	1353	1571

Table 1: RAMAN data for GO, GO-DTO, GO-DTO-GA-CS.

The effect of the grafting of DTO and chitosan onto GO was also checked by studying the stability of its dispersion in water and compared to GO (Fig. 3).

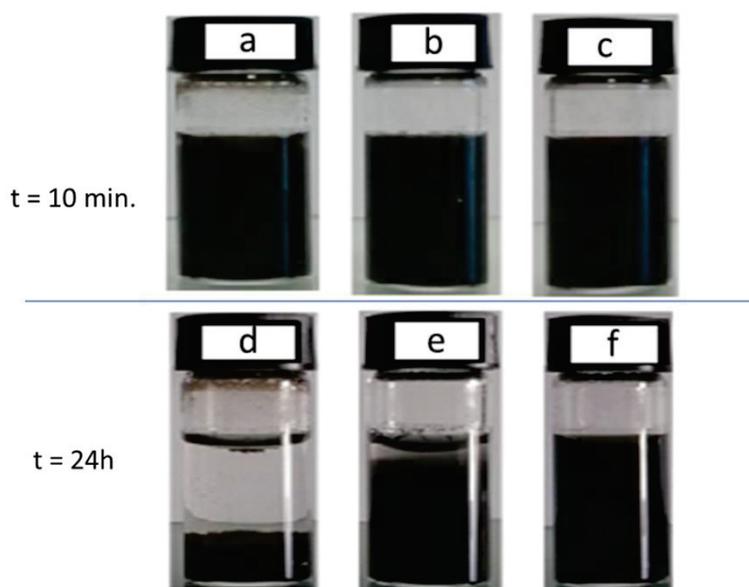


Fig. 3. Digital images of graphite oxide derivative dispersions in water with a concentration of 0.35 mg/mL. (a) GO, (b) GO-DTO, (c) rGO-DTO-CS at $t=10\text{min.}$, and (d) GO, (e) GO-DTO, (f) rGO-DTO-GA-CS after 24h.

As expected, after 10 min of sonication, GO, GO-DTO and GO-DTO-GA-CS disperse well in water giving a homogeneous black suspension (Figs. 3a, 3c and 3e). In contrast, after 24h, only GO-DTO-CS keeps a high affinity for water (Fig. 3f) while GO almost entirely precipitates (Fig. 3b). Indeed, when placed in water, GO-DTO-GA-CS sheets favorably interact with water by hydrogen bonding due to the amine groups.

A quantitative approach by thermal gravimetric analysis (TGA) allowed us to accurately determine the grafting density of chitosan on the surface (Fig. 4). GO is thermally unstable and starts to lose mass (adsorbed water) below 100 °C but the major mass loss occurs at about 200 °C due to the pyrolysis of the labile oxygen-containing functional groups to yield CO, CO₂, and steam (Figure 4a) [50]. The amount of grafted chitosan on GO can be calculated from the TGA data by measuring the difference in weight loss observed in the temperature range 200-600 °C with the chemical reduced GO-DTO (Figs. 4b and 4c).

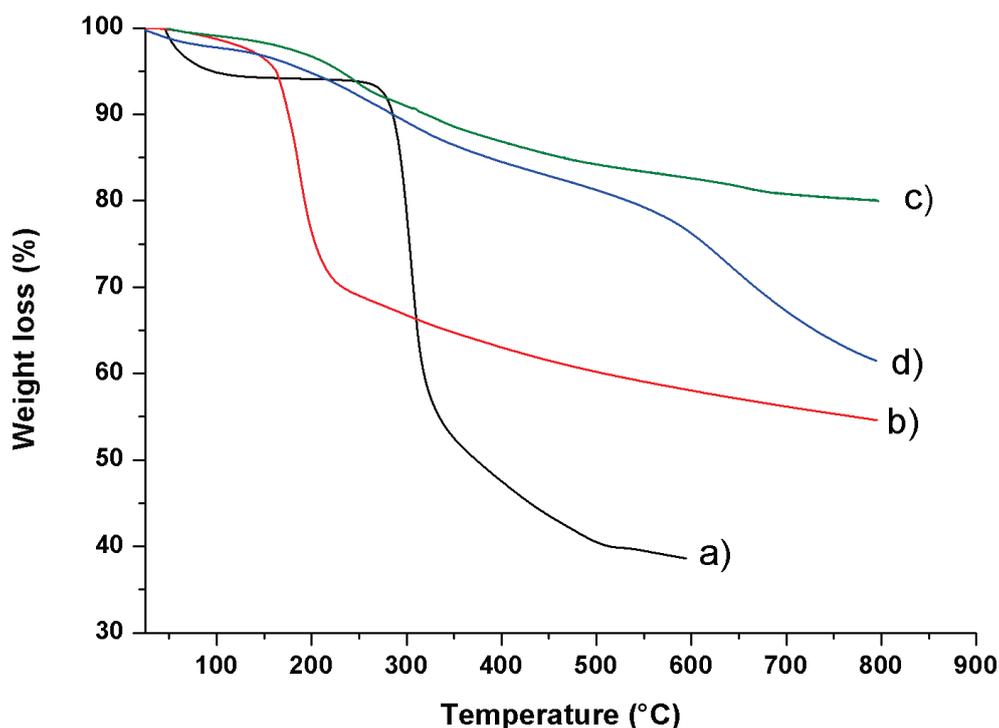


Fig 4. TGA curves of a) CS, b)GO, c) rGO-DTO-GA and d) rGO-DTO-GA-CS

As shown in Fig. 4d, the thermal degradation behavior of chitosan after functionalization with GO is quite different from the chitosan one (Figure 4a). Three large mass losses are observed at 80°C, 200°C, and 300°C respectively for rGO-DTO-GA-CS (Figure 4d) which may be due to the presence of adsorbed water and both instable dithiooxamide and glutaraldehyde linkers. Considering a weight loss of 35 wt% for rGO-DTO-GA-CS, after subtracting the contribution of the reduced GO-DTO-GA with hydrazine and additional contribution of 40 wt% of the residue of chitosan degradation (Fig. 4a), the calculation gave a chitosan rGO content of 68% corresponding to a grafting density of $9.04 \text{ mmol.mg}^{-1}$. In comparison, Rana et al. [38] reported a value of 2.2 mmol.mg^{-1} for the direct grafting of chitosan onto the GO surface by an esterification reaction. Herein, the use of dithiooxamide linker, as described in scheme 1, may favor the efficiency of its insertion into the interlayer zone of GO by hydrogen-bonding interactions and chemical grafting of the amine to the GO surfaces via nucleophilic substitution reactions on the epoxy groups of GO leading to a higher amount of grafted chitosan in the next step.

3.2. Doping chitosan-grafted rGO with gold nanoparticles

HAuCl_4 was added to a rGO-DTO-GA-CS aqueous dispersion according to the procedure of Tang [42] ensuring the spontaneous reduction of gold cations (Au^{3+}) because of the electrons donated from negative-charged rGO sheets and the lower reduction potential of rGO [51-52].

As discussed by Martin-Gallego [52], UV-Vis analysis of Au/GO-based aqueous dispersions is a suitable technique to confirm the presence of gold nanoparticles onto the GO surface. Indeed, Fig. 5a shows that GO exhibits a strong absorption band around 260 nm corresponding to the π - π^* transitions of the aromatic C=C band while Fig. 5b indicates a red-shifted from 260nm to 280nm for GO after chitosan and Au nanoparticles grafting as well as the apparition of a new absorption band at 550nm corresponding to the formation of gold nanoparticles.

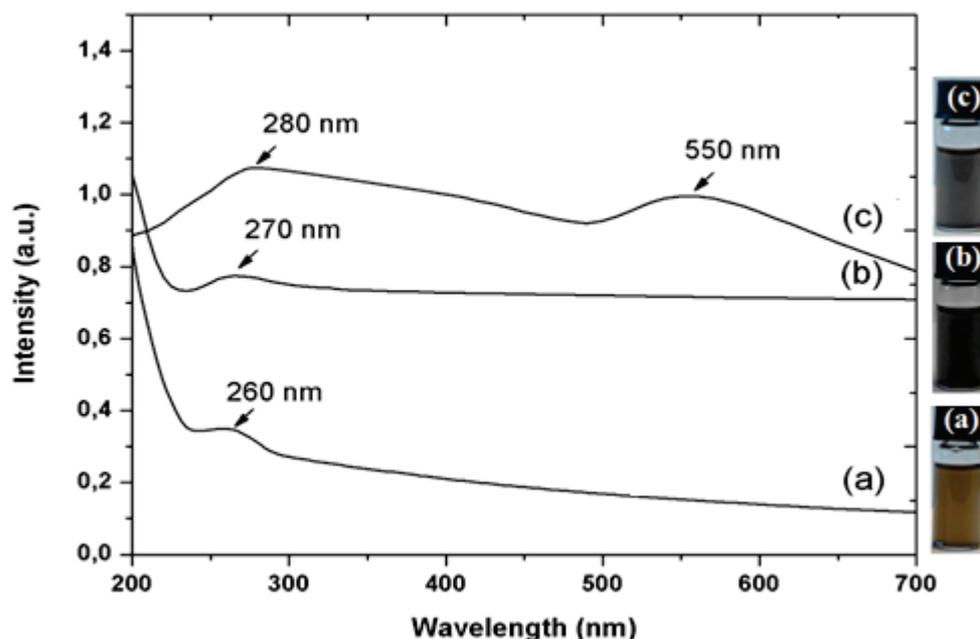


Fig. 5. UV-Vis spectra of an aqueous suspension of (a) GO, (b) rGO-DTO-GA-CS and (c) rGO-DTO-GA-CS/AuNPs

Then, content of grafted gold nanoparticles in the functionalized graphene oxide sheets was estimated by TGA. The TGA curves of rGO-DTO-GA-CS and rGO-DTO-GA-CS doped Au-NPs are shown in Fig. S1 and suggest that rGO-DTO-GA-CS doped Au-NPs contains 20% weight gold nanoparticles (Fig. S1b) considering a remaining weight content of 35% for rGO-DTO-GA-CS at 800°C (Fig S1a).

Surface morphologies of DTO-, chitosan- and AuNPs- grafted GO sheets were evaluated by using scanning electron microscopy (SEM) measurements (Fig. 6a). The SEM image of GO shows a smooth surface with some transparent thin layers while the SEM image of DTO grafted GO shows randomly aggregated thin large flakes and the edges of the thin sheets seem curved (Fig 6b).

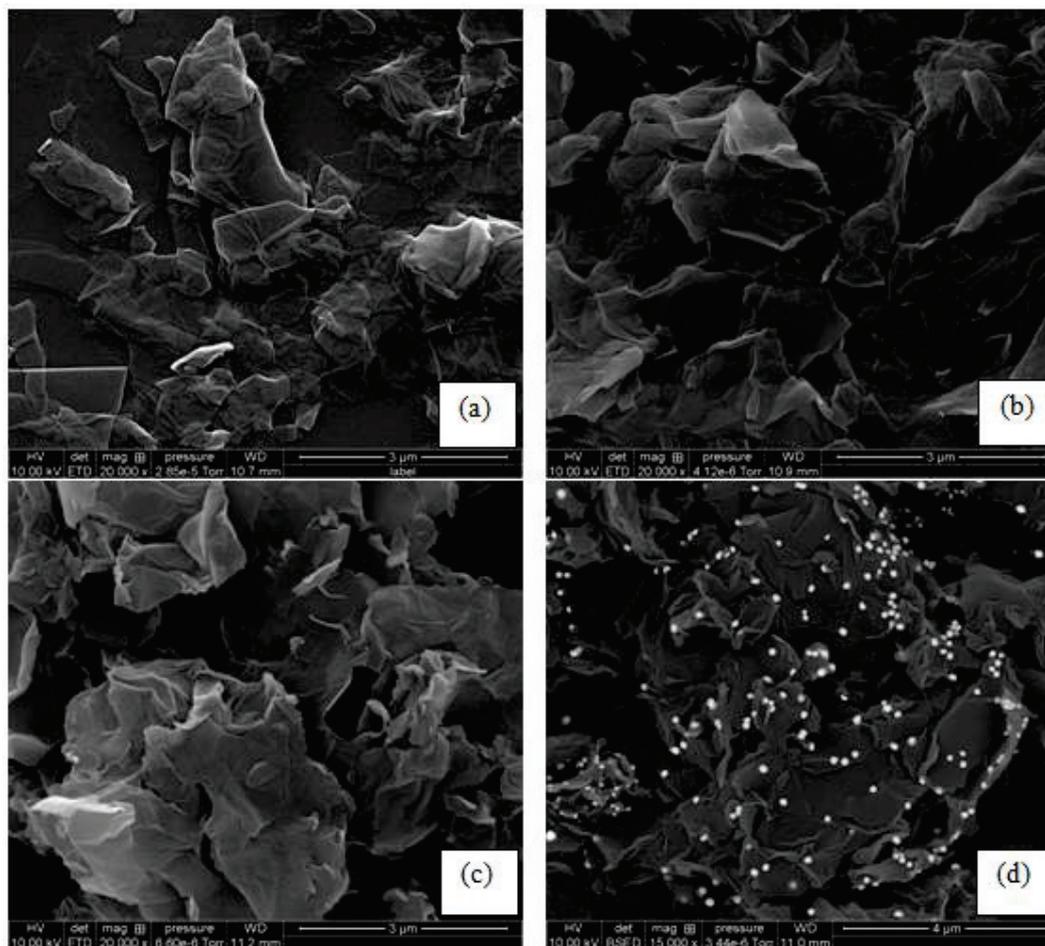


Fig. 6. SEM images of (a) GO, (b) GO-DTO, (c) rGO-DTO-GA-CS and (d) GO-DTO-GA-CS/Au-NPs.

After chitosan grafting, the GO sheets surface displays wavy wrinkles (Fig. 6c) and the decoration of rGO-DTO-GA-CS with can be observed in Figure 6d. It can be seen that the formed gold nanoparticles are spherical in shape with diameters ranging from 40nm to 180nm and homogeneously dispersed in the rGO-DTO-GA-CS.

3.3. Electrical and catalytic reduction properties of rGO-DTO-GA-CS/AuNPs

As discussed in the literature [53], the measured electrical conductivity for pristine graphite is 2 S m^{-1} . In contrast, oxidation and functionalization of graphite-based materials break the conjugated network through the conversion of carbon atoms from sp^2 hybridization to sp^3 hybridization greatly decreases electrical conductivity. Herein, the powder electrical conductivities for GO and functionalized graphite oxide sheets under low compaction have been measured (Fig. 7).

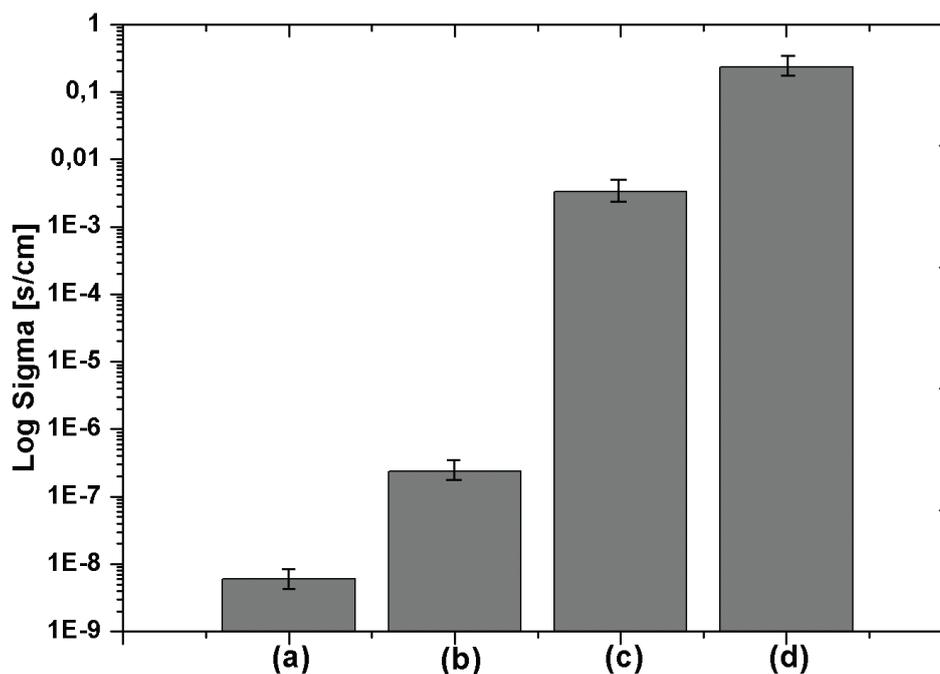


Fig. 7. Powder electrical conductivity at room temperature of (a) GO, (b) GO-DTO, (c) rGO-DTO-GA-CS and (d) rGO-DTO-GA-CS/AuNPs.

We obtained an electrical conductivity of $6.1 \cdot 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ for GO sample (Fig. 7a) and a value of $2.3 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ for the GO-DTO one (Fig. 7b). The higher conductivity of GO measured after both the hydrazine treatment and the functionalization with chitosan (e.g. $3.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, Fig. 7c) indicates, as expected, the partial restoration of the conjugated network in the graphite-based architecture. Moreover, the presence of AuNPs increased the electrical conductivity of rGO-DTO-GA-CS by a factor 100 (Fig. 7d). The effect of temperature on the electrical properties of the corresponding films in the range between 30°C and 180°C has been also studied (Fig. S2) and it was found a maximum value of 1.45 S cm^{-1} at 180°C . Similarly to the work of Rajesh [39] for GO-CS/AgNPs, the catalytic activity of rGO-DTO-GA-CS/AuNPs toward the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol was studied in presence of NaBH_4 . Convinving evidence for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol came from the UV-Vis spectroscopy absorbance on aqueous solutions of AuNPs-based materials. Indeed, both appearance of an absorption band at 300 nm, related to the formation of 4-aminophenol, and the decrease of the absorption band at 400 nm with time confirm the catalytic activity of rGO-DTO-GA-CS/AuNPs (Figs 8a and 8b).

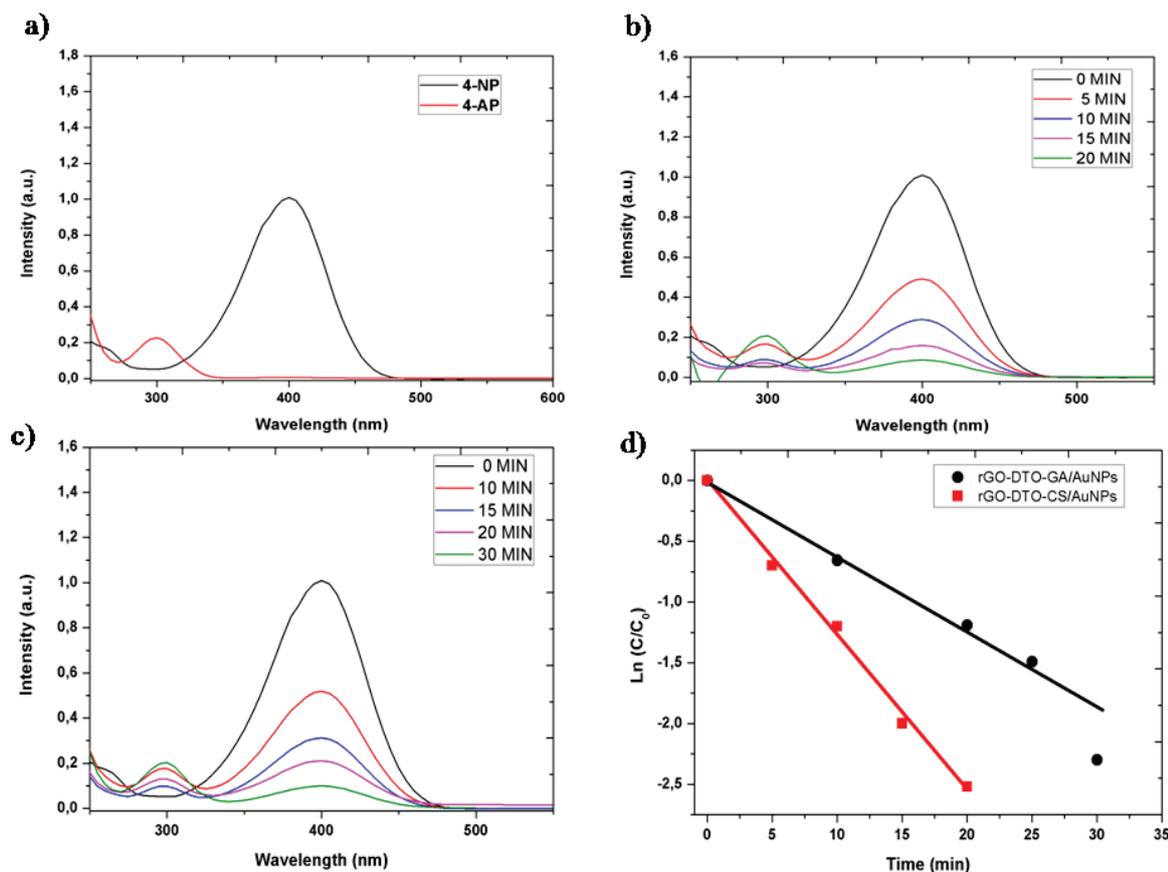


Fig. 8. UV-vis absorption spectra of a) 4-nitrophenol and 4-aminophenol , b) the products formed through the catalytic reduction of 4-nitrophenol as a function of time, in presence of rGO-DTO-GA-CS/AuNPs and (c) the products formed through the catalytic reduction of 4-nitrophenol as a function of time, in presence of rGO-DTO-GA/AuNPs. d)Plot of $\ln C/C_0$ versus time for the catalytic reduction of 4-nitrophenol, in presence of rGO-DTO-GA/AuNPs and rGO-DTO-GA-CS/AuNPs.

The pseudo first order rate constant was calculated from the linear correlation of $\ln (C/C_0)$ with time and it was found to be $16 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ for the use of rGO-DTO-GA-CS /AuNPs and $6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for the use of rGO-DTO-GA/AuNPs. These results clearly indicate that the catalytic activity of chitosan based material (rGO-DTO-GA-CS/AuNPs) is higher than the rGO/AuNPs one. Indeed, as discussed earlier, chitosan can absorb more metal ions than both neat rGO (20wt% vs 10wt%, Figure S1) and rGO-DTO-GA by the strong interactions with the positive amino groups of its glucosamine units and metal anions such as AuCl_4^- leading to a higher gold nanoparticles content that improves the catalytic activity of the Au-based material.

4. Conclusions

In this study, gold nanoparticles were deposited on the surface of chitosan-grafted graphene oxide sheets with the aim to obtain high conductive fillers and catalytic activity for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. First, dithiooxamide was covalently grafted onto the surface of graphene oxide sheets through an amide linkage followed by the grafting of glutaraldehyde and chitosan through a Schiff's base reaction. After chemical reduction by hydrazine, the deposition of the gold particles onto the chitosan grafted GO surface was done via a chemical reduction of Au^{3+} . A grafted chitosan weight mass of 68% was determined by TGA while the gold nanoparticles content was approximately 20% weight. Moreover, the resulting material was electrically conductive exhibiting a conductivity of 1.45 S cm^{-1} after a heat treatment at $180 \text{ }^\circ\text{C}$ and we obtained a pseudo first order rate constant of $16 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. The chitosan functionalized graphene sheets have potential applications in the field of biosensor and biocatalyst.

Acknowledgments:

We would like to acknowledge the financial support of Region Rhône-Alpes (France) through CMIRA exchange program and we would personally like to thank Pierre Alcouffe and all the staff of the Technological Centre of Microstructures of the University of Lyon 1 for their technical help.

References

- 1 Zhan Y. Lei Y. Meng, F. Zhong J. Zhao R. Liu X. *J Mater Sci* 2011;46:824.
- 2 Wu X. Qi S. Qi J. Duan J. *Mater. Sci* 2010; 45:483-489.
- 3 George J. Bhowmick A. *J. Mater. Sci* 2008; 43:702-708.
- 4 Lu W. Wu D. Wu C. Chen G. *J. Mater. Sci* 2006; 41:1785-1790.
- 5 Jang B. Zhamu A. *J. Mater. Sci* 2008; 43:5092-5101.
- 6 Allen M. Tung V. Kaner R. *Chem. Rev* 2010;110:132-145.
- 7 Podsiadlo P. Kaushik A. Arruda E. Waas A. Shim B. Xu J. Nandivada H. Pumphlin B. *Science* 2007;318:80-83.
- 8 Moniruzzaman M. Winey K. *Macromolecules* 2006;39:5194-5205.
- 9 Okada A. Usuki A. *Macromol. Mater. Eng* 2006; 291:1449-1476.
- 10 Kim H. Abdala A. Macosko C. *Macromolecules* 2010;43:6515-6530.
- 11 Kim H. Macosko C. *Macromolecules* 2008; 41:3317-3327.
- 12 Park S. Ruoff R. *Nature Nanotechnol* 2009;4:217-24.

- 13 Dreyer D. Park S. Bielawski C. *ChemSoc Rev* 2009;39:228-240.
- 14 Lerf A. He H. Forster M. *J Phys Chem B* 1998;102: 4477-4482.
- 15 Lee D. De Los Santos V. Seo J. *J PhysChem B* 2010;114:5723-5728.
- 16 Marcano D. Kosynkin D. Berlin J. *ACS nano* 2010;4:4806-4814.
- 17 Guimont A. Beyou E. Martin G. *Macromolecules* 2011; 44:3893-900.
- 18 Guimont A. Beyou E. Alcouffe P. *Polymer* 2013 ;54:4830-837.
- 19 kachev S. Buslaeva E. Gubin S. *Inorg. Mater* 2011;47:1–10.
- 20 Pei S. Cheng H. *Carbon* 2012;50:3210–228.
- 21 Mao S. Pu H. J Chen, *RSC Adv* 2012;2:2643–662.
- 22 Wang H. Liu J. Wu X. Tong Z. Deng Z. *Nanotechnol* 2013 ;24 :205102.
- 23 Li S. Lu J. Hu Y. Zheng J. Chen J. Wang A. *J. Power Sources* 2014 ;247: 213–18.
- 24 Chen X. Wu G. Chen J. Chen X. Xie Z. Wang X. *J. Am. Chem. Soc* 2011 ;133:3693–695.
- 25 Qin X. Lu W. Asiri A. Al-Youbi A. Sun X. *Catal. Sci. Technol* 2013;3:1027-1035.
- 26 Lieu S. Wang L. Luo Y. Zhang X. Sun X. *J. Coll. Inter, Sci* 2011;363:615-619.
- 27 Zhang Z. Shao C. Zou P. Zhang P. Zhang M. Mu J. Guo Z. Li X. Wang C. Liu Y. *Nanoscale* 2011;3:3357–3363.
- 28 Pham T. Choi B. Lim K. Jeong Y. *Appl. Surf. Sci* 2011;257:3350–3357.
- 29 Choi Y. Son Bae H. Seo E. Jang S. Hyum Park K. Kim B. *J Mater Chem* 2011;21: 15431-15436.
- 30 Dhahri A. Beyou E. Alcouffe P. Serghei A. Baouab M. *Mat. Chem. phys* 2016;171:303-311.
- 31 Guibal E. a review. *Technol* 2004;38:43–74.
- 32 Coleman J. Khan U. GunKo K. *Adv. Mater* 2006;18:689-706.
- 33 Ke G. Guan W. Tang C. Guan W. Zeng D. Deng F. *Biomacromol* 2007;8:322-326.
- 34 Linghao He. Hongfang W. *Appl. Surf. Sci* 2014;314:510–515.
- 35 Huating H. Xianbao W. *Appl. Surf. Sci* 2011;257:2637–2642.
- 36 Guo Y. Sun X. Liu Y. Wang W. Qiu H. *Carbon* 2012;50:2513-2523.
- 37 Pan Y. Bao H. Li L. *ACS appl. mater &interf* 2011;3:4819-4830.
- 38 Rana V. Choi M. Kong J. Kim G. Kim M. *Macromol. Mater.and Eng* 2011;296:131-140.
- 39 Rajesh R. Sujanthi E. Senthil Kumar S. Venkatesan R. *Phys. Chem. Chem. Physics* 2015;17:11329-11340.
- 40 Hummers W S. Offeman R E. *J. Am. Chem. Soc* 1958;80:1339-339.
- 41 Bao H. Pan Y. PingN.Sahoo Y. Wu T. Li L. Gan L. *Small* 2011;7:1569-1578.
- 42 Tang M. Wang X. Wu F. Liu Y. Zhang S. Pang X. Li X. Qiu H. *Carbon* 2014;71: 238-248.

- 43 Martin HJ. Shultz KH. Bumgardner JD. Walters KB. Langmuir 2007;2007:6645-6651.
- 44 Lee W. Lim C. Shi H. Tang L. Wang Y. Lim C. Loh K. *ACS Nano* 2011;5:7334-7341.
- 45 Liu Z. Wang Z. Yang X. Ooi K. Langmuir 2002;18:4926-4932.
- 46 He H. Gao C. Chem of Mater 2010;22:5054-5064.
- 47 Estandiar A. Akhavan O. Irajizad A. J. Mater. Chem 2011;21:10907-10914.
- 48 Chuang M. Lin S. Chen F. Chu C. Hsu C. Nanoscale 2014;6:1573-1579.
- 49 Tang L. Li X. Du D. He C. Prog.in Nat. Sc: Mater Intern 2012;22:341-346.
- 50 Zhang N. Li R. Zhang R. Chen H. Wang W. Liu Y Wu T. Wang X. Wang W. Li Y. J. Soft. Matter 2011;7:7231-7239.
- 51 Kong B. Geng J. Jung H. Chem. Com 2009:2174-2176.
- 52 Martin-Gallego M. Lopez-Manchado M A. J. Mater. Sci 2015;50:605-610.
- 53 Celzard A. Mareche J F. Payot F. Furdin F. Carbon 2002;40:2801-2815.

SUPPORTING INFORMATION

Chitosan-dithiooxamide-grafted rGO sheets decorated with Au nanoparticles: synthesis, characterization and properties

Abdelwaheb Dhahri,^{1, 2)} Anatoli Serghei¹⁾, Ghomalali Farzi³⁾, Mohammed Hassen V Baouab²⁾, Emmanuel Beyou,^{*1)}

¹⁾ Univ Lyon, Université Lyon1, UMR CNRS5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, F-69622, Villeurbanne, France.

²⁾Laboratoire de Microélectroniques et Instrumentations, Université de Monastir, Faculté des Sciences de Monastir, Boulevard de l'environnement, 5019 Monastir, Tunisie.

³⁾Department of Material and Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Hakim Sabzevari University, P.B 397, Sabzevar, Iran

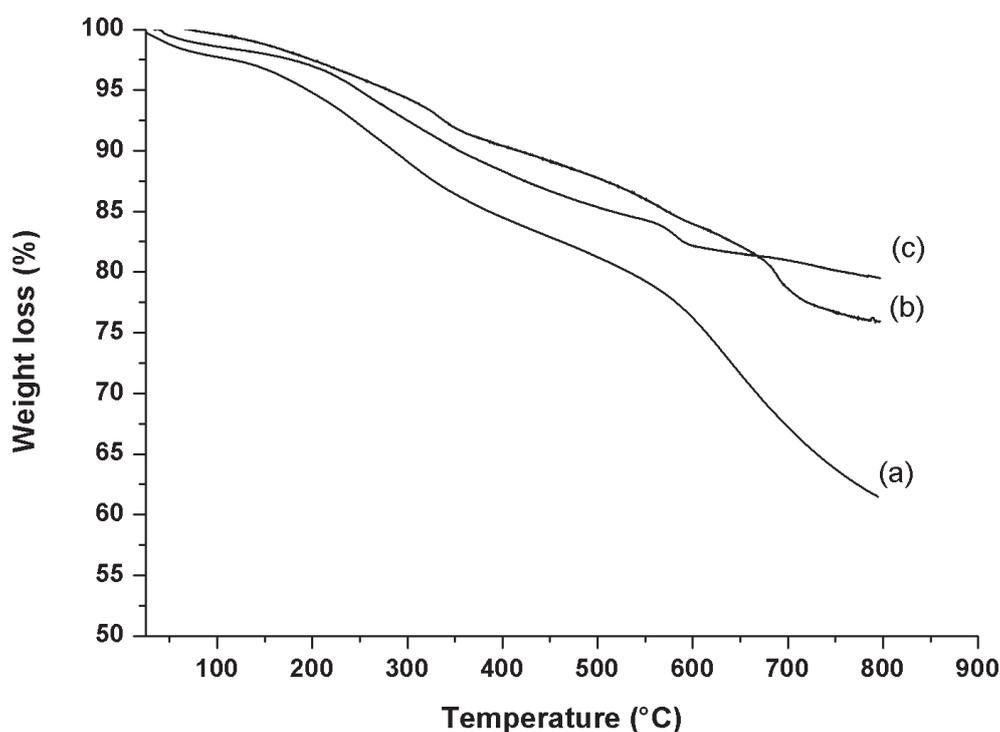


Fig. S1. TGA curves of a) rGO-DTO-GA-CS, b)rGO/AuNPs and c) rGO-DTO-GA-CS/Au-NPs.

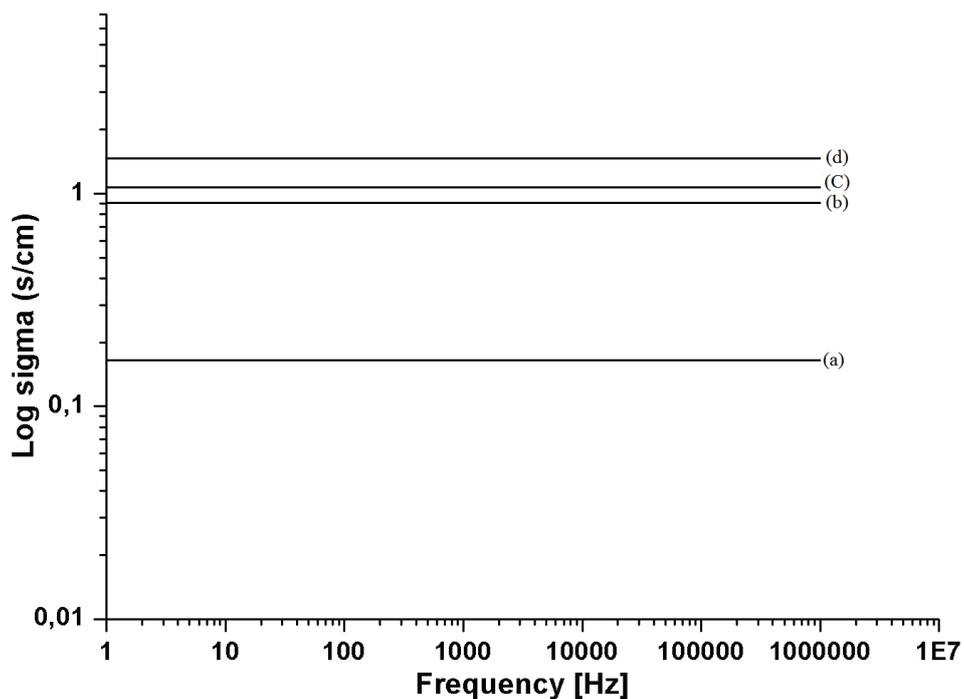


Fig. S2. Variation of the powder electrical conductivity of rGO-DTO-CS doped Au-NPs as a function of frequency and temperatures (a) 30°C (b) 70°C, (c) 130°C and (d) 180°C.

The plateau observed in the frequency dependence of σ' gives a direct determination of the DC-conductivity value of the sample at different temperatures, as indicated (measurement error : less than 1%).

C. Etude des propriétés magnétiques et électriques d'un nanocomposite à base de graphène et de cellulose dopé avec de nanoparticules de Nickel (Ni)

C.I. Introduction

Bien que de nombreux procédés aient été mis au point pour la préparation de feuilles de graphène, l'approche la plus appropriée et la plus efficace est basée sur la réduction chimique de l'oxyde de graphite exfolié en oxyde de graphène réduit (rGO) en raison de son faible coût. Les nanoparticules métalliques sont susceptibles d'améliorer les propriétés physiques du rGO et en particulier la résistivité de rGO en faisant varier la concentration des nanoparticules métalliques adsorbées. Les nanoparticules métalliques peuvent être préparées par plusieurs méthodes telles que le broyage à haute énergie en présence de billes, la voie sol-gel, l'échange d'ions ou encore la pulvérisation cathodique. Cependant, une limitation est leur réactivité vis-à-vis de l'environnement de l'air qui peut dégrader leur caractère ferromagnétique en formant une couche d'oxyde antiferromagnétique. Les nanoparticules de nickel ont récemment reçu une attention considérable en raison de leur faible coût et de performances remarquables dans divers domaines d'application de nombreuses applications comme les capteurs et les matériaux pour le stockage de l'hydrogène, les électrodes pour les batteries, la catalyse de réactions chimiques, etc. Pour limiter leur agrégation et donc l'amointrissement de ses propriétés, les nanoparticules de Nickel sont généralement dispersées sur des substrats pour préparer des catalyseurs hétérogènes de nickel en dépit d'une perte de performances, principalement liées des changements de morphologie et à son oxydation partielle. La combinaison des nanoparticules métalliques avec le graphène peut minimiser cet effet délétère en limitant les changements significatifs de la morphologie du nickel pendant le processus de réduction. Par ailleurs, La cellulose est un polysaccharide non toxique présentant d'excellentes propriétés telles que l'hydrophilie, la biocompatibilité et la biodégradabilité donc il peut être utilisé dans la fonctionnalisation du graphène en présence de nanoparticules de nickel pour des applications potentielles dans les domaines des biocomposites, des domaines biomédicaux et des biocapteurs. Ici, le nanocomposite cellulose greffé GO discuté dans un chapitre précédent a été utilisé comme support de la génération in situ de nanoparticules de Nickel en présence d'un agent réducteur (l'hydrazine). Le matériau obtenu a été caractérisé à l'aide des techniques d'analyse usuelles EDX, DRX, ATG, SEM et TEM et sa conductivité électrique a été étudiée sous un champ magnétique après une étape de dispersion dans une matrice polymère (PVAC).

C.II. Résumé

Comme nous l'avons décrit dans un précédent article, le GO greffé cellulose a été effectué en utilisant des feuillets de GO fonctionnalisés par l'éthylènediamine suivie d'une étape d'amidation avec la chlorocellulose. L'analyse gravimétrique thermique (TGA) avait permis de déterminer une teneur en cellulose de 45% en poids.

Pour la préparation du composite Ni/cellulose greffée rGO greffé de Ni, la première étape a consisté en l'hydrolyse du NiCl_2 dans une suspension d'oxyde de graphite greffé cellulose dans l'eau. Ce traitement permet de former une couche de Ni(OH)_2 sur la surface des feuillets d'oxyde de graphite greffé cellulose grâce à la présence de groupes d'ancrage tels que les groupes hydroxyle, époxy, carboxyle sur la surface des feuillets de GO et/ou sur la surface de la cellulose. Après l'ajout d'hydrazine à la suspension aqueuse correspondante, il est attendu que les ions Ni^{2+} soient réduits en particules métalliques de Nickel et que les feuillets de GO soient réduits. Après l'étape de réduction, la suspension devient moins stable dans l'eau et la formation de nanoparticules de Nickel dans la suspension a d'abord été montrée en appliquant un barreau aimanté sur la paroi du flacon contenant la suspension. En effet, la totalité du composite s'est alors fixé sur la paroi du verre sur laquelle reposait le barreau aimanté. L'immobilisation de nanoparticules de Ni sur la surface du rGO greffé cellulose a également été mise en évidence en utilisant à la fois l'analyse EDX et la diffraction des rayons X. L'analyse thermogravimétrique nous a ensuite permis d'évaluer la quantité de particules de nickel qui ont été fixées sur la surface du substrat et nous avons obtenu un taux de 20% en poids. Les clichés de microscopie à balayage et à transmission ont montré que les nanoparticules de Nickel formées présentent une morphologie sphérique et sont réparties de manière homogène sur la surface des feuillets à base de GO. Quelques agglomérats de particules de Nickel ont quand même aussi été observés. Le diamètre moyen des nanoparticules formées est d'environ 20 nm tandis que la distribution granulométrique est large, allant de 10 à 60 nm.

Nous avons également testé les propriétés magnétiques de ces nanocomposites à l'aide d'un appareil appelé « SQUID ». Les mesures ont été effectuées sur les nanoparticules de nickel seules et sur le nanocomposite dopé avec des nanoparticules de nickel afin de comparer les valeurs du moment magnétique de saturation (M_s), du moment magnétique rémanent (M_r) et du champ coercitif (H_c). Pour les nanoparticules de Nickel, nous avons obtenu des valeurs de 1,28emu/g, de 0,23emu/g et de 38,28, respectivement pour le M_s , le M_r et le H_c . Après la fixation de ces nanoparticules sur la surface de graphène fonctionnalisé, le rapport des valeurs

de Mr et de Ms a augmenté par rapport à celui des nanoparticules de Nickel seules peut être liée au fait que la partie organique cellulosique et le support à base de GO réduit n'ont pas de propriétés magnétiques. Enfin, nous avons dispersé le nanocomposite obtenu dans une matrice polyvinylacetate (PVAc) en présence d'un liquide ionique (le 1-ethyl-3-methylpyridinium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide) afin d'en faire un film et d'en étudier ses propriétés électriques sous un champ magnétique. Des mesures de la conductivité électrique sous un champ magnétique de 2 tesla ont donc réalisées sur cet échantillon à une fréquence de 10^{-4} Hz. Ces mesures, effectués alternativement (avec et sans champ magnétique) en fonction du temps avec une période de 30 min, ont permis d'augmenté la conductivité électrique de l'échantillon d'une valeur de $1,89 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ à $t=0$ min à une valeur de $2,60 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ à $t=3\text{h}$ sans application du champ magnétique et à une valeur de $9,46 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ à $t=3\text{h}$ sous champ magnétique. Ce phénomène suggère donc que la présence du champ magnétique induit un déplacement des nanoparticules de nickel sur la surface du rGO greffé cellulose.

C.III. Electrical and magnetic properties of rGO grafting cellulose decorated with Ni nanoparticles

Abdelwaheb Dhahri,^{1, 2)} Anatoli Serghei,¹⁾ Mohamed Hassen V Baouab²⁾, Dominique Luneau,³⁾
Emmanuel Beyou^{*1)}

¹⁾Ingénierie des Matériaux Polymères, CNRS UMR 5223, Université de Lyon, F-69003, France, Université Lyon1, Villeurbanne, F-69622 Lyon, France.

²⁾Laboratoire de Microélectroniques et Instrumentations, Université de Monastir, Faculté des Sciences de Monastir, Boulevard de l'environnement, 5019 Monastir, Tunisie.

³⁾ Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (UMR 5615) 69622 Villeurbanne cedex, Lyon, France

ABSTRACT

We report the immobilization of nickel nanoparticles on the surface of cellulose-grated reduced graphite oxide sheets (rGO). The decoration of GO with magnetic nickel nanoparticles was conducted in three steps. First, pure graphite oxide (GO) was functionalized by cellulose. Then, the corresponding material was doped with NiNPs using $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ followed by a chemical reduction in presence of hydrazine, as reducing agent. The resulting rGO-ED-Cellulose/NiNPs material with a 20wt% NiNPs content was found to be nearly ferromagnetic. Finally, rGO-ED-Cellulose/NiNPs was dispersed in a polyvinylacetate matrix and its electrical properties was studied under a magnetic field.

Keywords

nanocomposite; reduced graphite oxide; cellulose; Ni nanoparticles; magnetic properties ; PVAC matrix ; electrical properties;

1. Introduction

In recent years, graphene and its derivatives have attracted considerable attention in different fields and created a revolution in materials science and condensed matter physics, owing to their amazing unique physical and chemical properties such as high electrical conductivity [1], thermal conductivity [2], surface area [3] and tensile strength [4]. This single-layer carbon material is regarded as a significant substitute in fabrication of transistors, integrated circuits, solar cells, chemical sensors and others [5–12]. Therefore, attention has been increasingly paid to synthesize modified graphene or graphene based nanocomposites. Although a lot of methods have been developed for the preparation of graphene sheets, the most suitable and efficient approach is based on the chemical reduction of exfoliated graphite oxide to reduced graphene oxide (rGO) because of its low-cost and facile synthetic nature in a controlled, scalable, and reproducible manners [13, 14]. In addition, metal nanoparticles can improve the physical properties of GO and, in particular, Benayad et al [15] controlled the resistivity of rGO by varying the concentration of adsorbed metal nanoparticle. Metallic nanoparticles can be prepared by several methods such as high energy ball milling, sol-gel, ion-exchange and sputtering [16]. However, one limitation is their reactivity toward air environment which may degrade their ferromagnetic character by forming an antiferromagnetic oxide layer resulting in a shell core morphology. Recently, rGO decorated with metallic nanoparticles such as Au, Ag, Pt, Pd, and Ni have been used in new catalytic, magnetic and optoelectronic materials [17-19]. Indeed, the presence of oxygen functional groups in graphene oxide (GO) can act as nucleation centres or anchoring sites for the landing of nanoparticles [20], limiting the nanoparticles growth and improving the stability and dispersion of nanoparticles onto the GO surface. The latter nanoparticles can also enlarge the interplanar spacing of the GO sheets and avoid them aggregating on the graphene structure [21]. Magnetic particles are metal/metal oxide nanoparticles with magnetic properties depending on the chemical composition, the size and the aspect ratio [22]. As discussed by Lu [22], magnetic nanoparticles are superparamagnetic below a critical diameter with their magnetic moment having a fast response to a magnetic field. Magnetic nanoparticles are a great interest for a wide range of scientific fields including magnetic fluids [23], data storage [24], biotechnology/biomedicine [25] catalysis [26,27], etc. Therefore, the dispersion of magnetic nanoparticles onto the GO surface provides a new way to develop novel catalytic, magnetic, adsorbing, and electrode materials [28-31]. Nickel nanoparticles (Ni NPs) have received considerable attention recently because of their low cost and remarkable performances in various scientific fields [32-37]. To limit

nanoparticles aggregation, Ni NPs are commonly dispersed onto solid matrices to prepare heterogeneous nickel catalysts despite a loss of performance during some applications [38, 39]. Combining metal nanoparticles with graphene can minimize this deleterious effect by limiting significant changes in the nickel morphology during the reduction process [39]. Nickel nanoparticles/graphene nanocomposites, have many applications like sensors and materials for hydrogen storage [40], electrodes for batteries [41], catalyst [42], etc. Recently, Yeh and Chen [43] successfully fabricated Ni/rGO nanocomposite via the hydrazine reduction in ethylene glycol. The Ni nanoparticles of about 3.3 nm were synthesized and agglomerated into larger agglomerates of about 30 nm on the surface of rGO. The deposition of Ni nanoparticles made the nanocomposite magnetically recoverable and efficient for the catalytic reduction of 4-NP to 4-AP with NaBH₄. In addition, Gao et al. [44] prepared a PtNi alloy NP graphene composite through a facile and green one-step electrochemical reduction process from GO and metal precursors, by which well dispersed alloy NPs with high density can be loaded on the effectively electrochemically reduced GO. Cellulose is a polysaccharide exhibiting excellent properties such as nontoxicity, hydrophilicity, biocompatibility, and biodegradability so it can be used in the functionalization of graphene in presence of Nickel nanoparticles for potential applications in the areas of biocomposites, biomedical areas, and biosensors [45, 46]. Several works reported the synthesis of cellulose/graphite oxide nanocomposite materials [47-51]. The most common method to synthesize polymer/graphene (oxide) hybrid materials is based on the use of melt and solvent blending techniques. Recently, we reported the immobilization of gold nanoparticles on the surface of cellulose-grafted graphene oxide sheets with the aim to obtain high conductive fillers [52]. First, ethylenediamine was covalently grafted onto the surface of graphene oxide sheets by nucleophilic addition reactions. After chemical reduction by hydrazine, the graphene oxide sheets reacted with chlorocellulose followed by the deposition of the gold particles via a chemical reduction of Au³⁺. In this work, cellulose-grafted graphite oxide and nickel ions were reduced simultaneously in presence of hydrazine to form Ni/cellulose-grafted rGO nanocomposite which was thoroughly characterized with the help of DRX, TGA, SEM and TEM images. Moreover, its electrical conductivity was studied under a magnetic field and it was demonstrated that the Ni/cellulose grafted rGO nanocomposite was magnetically recoverable.

2. Experimental

2.1. Materials

Graphite powder was kindly provided by TIMCAL Graphite & Carbon, France (4 μm in size). Graphite oxide (GO) was synthesized from graphite powder using the Hummers' method [55]. A C/O atomic ratio of 2.22 was determined by elemental analysis. Potassium permanganate (KMnO_4), sodium nitrate (NaNO_3), concentrated sulfuric acid (H_2SO_4), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1-ethyl-3-methylpyridinium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide, polyvinylacetate (PVAc), Ethylenediamine (ED), Hydrazine hydrate 60%, lithium chloride (LiCl), 2-(7-aza-1H-benzotriazole-1yl)-1,1,3,3-tetramethyluronium hexafluorophosphate (HATU), cellulose fibrous and thionyl chloride (SOCl_2) were all purchased from Aldrich. Dimethylformamide (DMF), Dimethylacetamide (DMAC) and Acetone were used as solvents and purchased from Sigma-Aldrich-France; 99 % pure.

2.2. Methods

2.2.1. Preparation of Ni/cellulose grafted rGO nanocomposite

Cellulose-grafted-GO sheets was prepared according to our previous work [54]. Then, typically, 35mg of cellulose-grafted GO was dispersed in 70 mL of desionized water with ultrasonication for 30 min and then mixed with 20 mL of NiCl_2 aqueous solution (76 mM). The pH of the corresponding brown solution was then adjusted to 10.5 by dropping an appropriate amount of a NaOH aqueous solution (0,3M). Subsequently, 5 mL of hydrazine hydrate solution (60 wt%) were added under stirring and the reaction was conducted at 100°C for 3 h under argon atmosphere, according to the procedure of Ji [56]. The resulting homogeneous black solution was centrifugated and the isolated solid product was washed thoroughly with water and absolute ethanol and then dried in an oven at 50°C under vacuum for 24 h.

2.2.2. Preparation of the PVAC-based composite

Ni/Cellulose-grafted-GO (100mg) was dispersed in 2mL of acetone using an ultrasonic bath for 10 min. A solution of PVAC-ionic liquid was prepared by dissolving 0.15g of PVAC and 0.13 cm^3 of ionic liquid in 2 mL of acetone. The two solutions were mixed together and sonicated in ultrasonic bath for 1h gave PVAC-based composite.

2.2.3. Characterizations

The powder X-ray diffraction (XRD) measurements were performed on a Siemens D500 diffractometer (Ni-filtered Cu KR radiation, 1.5405 Å). The $d_{(0\ 0\ 2)}$ basal spacings were calculated from the 2θ values using the Bragg's law. TGA analyses were carried out with a TA SDT Q600. Samples were heated at 5 °C.min⁻¹ under helium flow (25 mL min⁻¹).

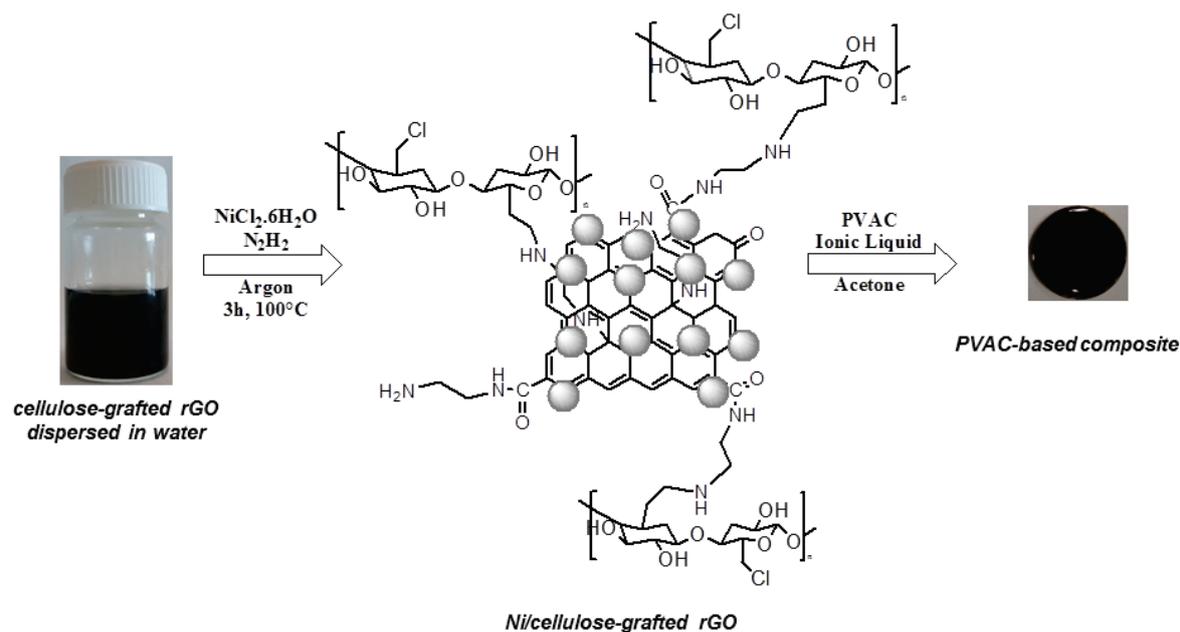
Sonication was accomplished using an Elma S40 Ultrasonic apparatus (Sheller, 37 kHz, 140W). The powder conductivity measurements were carried out with a high voltage source-measure unit Keithley 237. The sieved powder (0.5 mm diameter) was introduced into a 1 cm internal diameter teflon ring capped with aluminum electrodes. The aluminum caps were compressed at 100 N (~2 MPa) between a two point electrode system.

Scanning electron microscopy (SEM) images were taken by a commercial FEI Quanta 250 FEG. Magnetic measurement was performed on a superconducting quantuminterference device (SQUID) magnetometer (MPMS7, Quantum Design).

Transmission electronic microscopy (TEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy analysis were performed on a high resolution field emission transmission electron microscopy (HRTEM, Philips CM120 electron microscope operating at 200 kV in the "Centre Technologique des Microstructures de l'Université Lyon 1"). In a typical experiment, one drop of the colloidal dispersion was deposited on a carbon film supported by a copper grid and allowed to air-dry before observation.

3. Results and discussion

As described in a previous paper [54], we synthesize cellulose-grafted GO by using ethylenediamine-grafted GO sheets followed by amidation with chlorocellulose (scheme 1) and thermal gravimetric analysis (TGA) allowed us to determine a cellulose weight content of 45%.



Scheme 1. Immobilization of Ni nanoparticles onto cellulose-grafted rGO and preparation of PVAC-based composite.

For the preparation of the Ni/cellulose-grafted rGO composite, NiCl_2 was first hydrolyzed in the graphene oxide suspension yielding a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ coating on the surface of the graphene oxide sheets due to the presence anchor groups (such as hydroxyl, epoxy, and carboxyl) onto both the surface of the GO sheets and the grafted cellulose chains. After hydrazine addition to the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /cellulose-grafted GO aqueous suspension, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ is expected to decompose to yield NiO particles, as discussed by several authors [45, 57-59], and simultaneously GO-based sheets are reduced yielding rGO-based sheets.

3.1 Characterization of the Ni/cellulose-grafted rGO composite

The deposition of Ni nanoparticles on the surface of cellulose-grafted rGO was first confirmed by studying the aqueous suspensions of cellulose-grafted GO and Ni/cellulose-grafted rGO without and with a magnet on the outer wall of the vessel (Fig. 1).

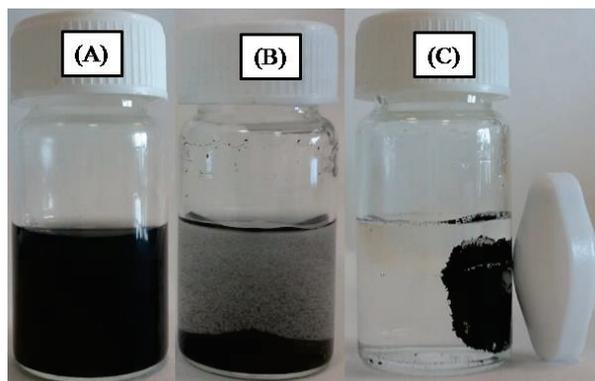


Fig. 1. Digital images of aqueous suspensions ($c = 0.35 \text{ mg/mL}$) of (A) Cellulose-grafted GO, (B) Ni/Cellulose-grafted rGO and (C) Ni/Cellulose-grafted rGO with a magnet on the outer wall of the vessel.

As expected, after 10 min of sonication, Cellulose-grafted GO in aqueous solution gives a homogeneous black suspension (Fig. 1A) while the Ni/cellulose-graftedrGO one sediments quickly (Fig 1B). Moreover, it can be observed that the Ni/Cellulose-grafted rGOs nanocomposite is completely held on the inner wall of the vessel by using a magnet providing a proof that the Ni nanoparticles deposited on the surface of cellulose-grafted-rGO sheets made the nanocomposite magnetically recoverable. The immobilization of Ni nanoparticles onto the cellulose-grafted rGO surface was also evidenced by using both EDX analysis (Fig 2) and X-ray diffraction (Fig 3).

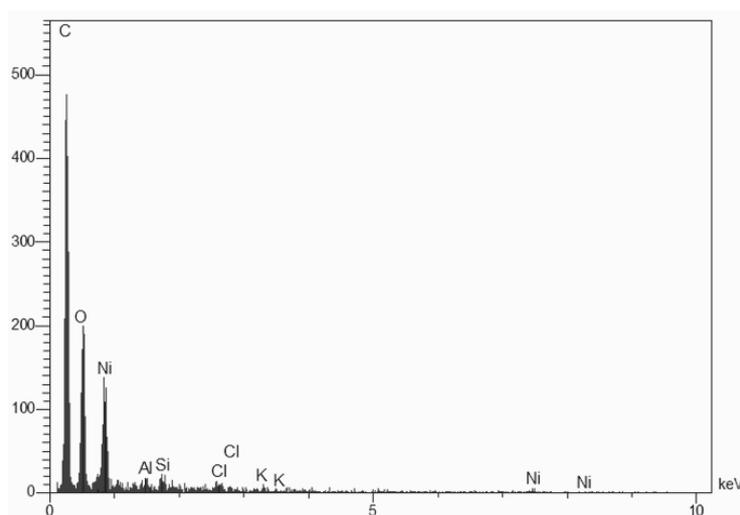


Fig. 2. EDX spectrum of Ni/cellulose-grafted rGO

The X-ray diffraction patterns of GO, and cellulose-grafted GO and Ni/cellulose-grafted rGO are plotted in Fig. 3.

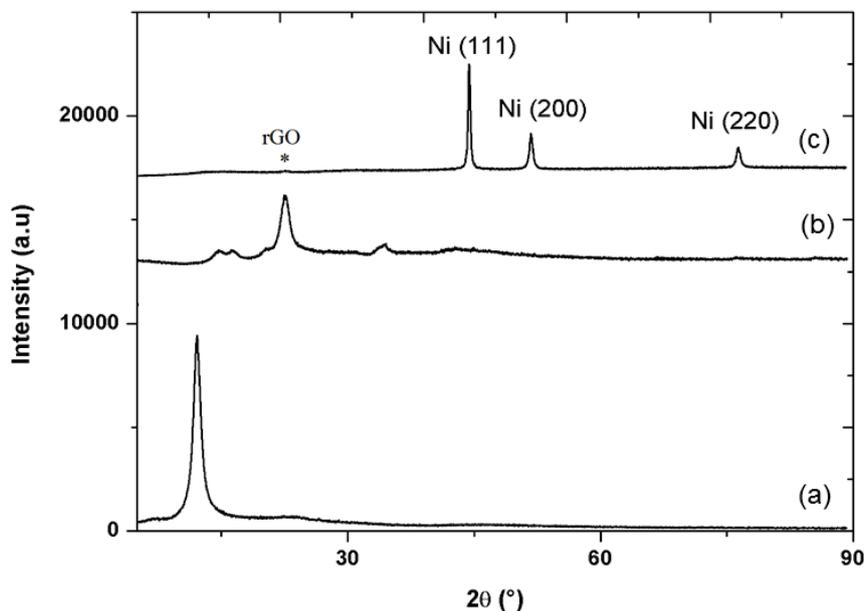


Fig. 3. XRD patterns of (a) GO, (b) cellulose-grafted rGO and (c) Ni/cellulose-grafted rGO.

A peak centered around $2\theta = 11.5^\circ$ ($d_{(0\ 0\ 1)} = 7.6 \text{ \AA}$) attributable to a degree of ordering is observed for GO (Fig. 3a). By introducing cellulose chains onto the GO sheets, a new diffraction peak appears at $2\theta = 22.7^\circ$ which may be attributed to the crystalline nature of the grafted cellulose instead of restacking of the GO sheets (Fig 3b) [60]. For the Ni/cellulose-grafted rGO sample, three main characteristic peaks are observed at $2\theta = 44.5^\circ$, 51.6° and 76.4° corresponding to the (111), (200) and (220) planes, respectively, of the face-centered cubic (fcc) structure of Ni crystal confirming the reduction of Ni^{2+} ions in presence of hydrazine (Fig 3c) [43]. Moreover, there is no detection of GO peak suggesting that GO is well reduced to rGO in presence of hydrazine.

Then, Thermogravimetric (TG) measurements were carried out to determine the mass ratio of Ni/cellulose-grafted rGO in the composite (Fig 4).

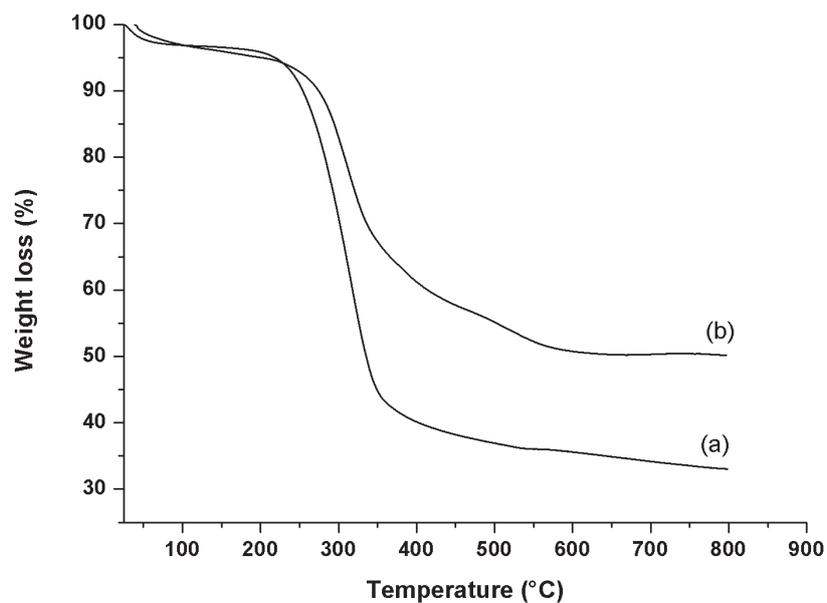


Fig 4. TGA curves of a) Cellulose-grafted rGO and b) Ni/cellulose-grafted rGO

On the TG curves, two main steps of weight loss are observed whatever the sample. The first step occurs at temperatures below 200°C, which is due to the removal of the physisorbed water. The larger weight loss in the temperature range 200-500°C is attributed to the removal of cellulose and the content of Ni nanoparticles was calculated to be around 20wt% (Fig 4b) considering a remaining weight content of 35% for Cellulose-grafted rGO at 800°C (Fig 4a).

The morphology of the Ni/cellulose-grafted rGO composite was studied by both scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy, as shown in Fig. 5.

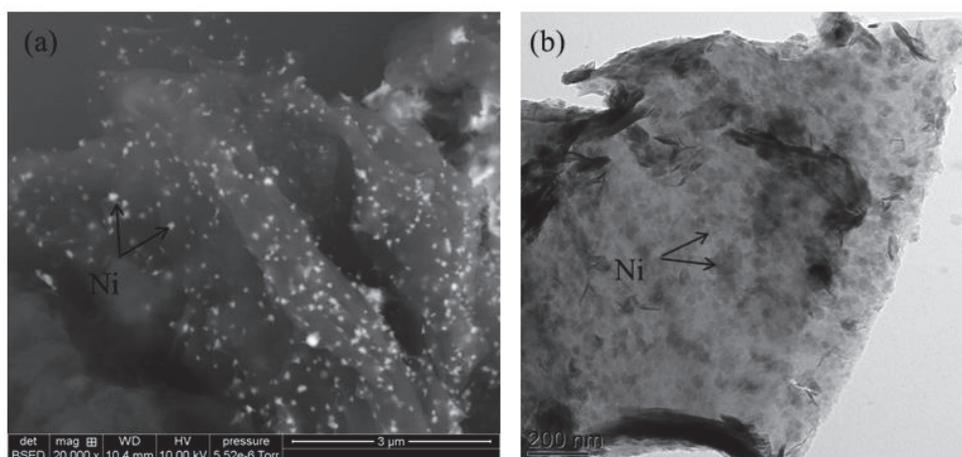


Fig. 5. (a) SEM and (b) TEM images of Ni/cellulose-grafted rGO

It can be seen from Fig. 4a that Ni nanoparticles display a sphere-like structure and are homogeneously distributed on the surface of rGO sheets. A few large agglomerates NiNPs can be observed and the NiNPs average diameter is approximately 20 nm while the particle size distribution is broad, ranging from 10 to 60 nm (Fig 5a). The TEM image (fig. 5b) confirmed the in situ formation of Ni nanoparticles (black spots) onto the rGO-based surface.

3.2. Magnetic properties of Ni/cellulose-grafted rGO

Magnetic properties were recorded by using superconducting quantum interference device (SQUID). The plot of magnetization versus magnetic field at 300K for NiNPs and Ni/cellulose-grafted rGO nanocomposite are illustrated in Fig. 6.

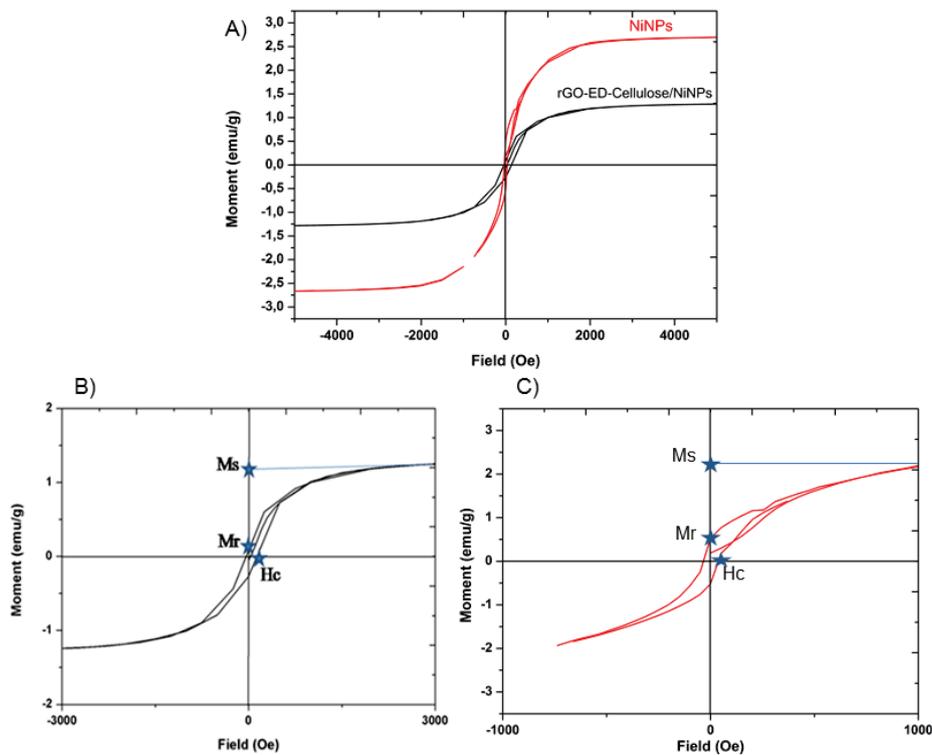


Fig. 6. Magnetic hysteresis loops of A) rGO-ED-Cellulose/NiNPs and NiNPs, B) rGO-ED-Cellulose/NiNPs and C) NiNPs.

The Ni/cellulose-grafted rGO nanocomposite exhibits a typical ferromagnetic behavior (Fig 6A). The saturation magnetization (M_s), remanent magnetization (M_r), and coercivity (H_c) could be determined to be 1.32 emu/g, 0.82 emu/g and 65.15 Oe, respectively (Fig 6B, Table 1).

Table1: Value of Ms, Mr and Hc for different samples.

Samples	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Mr/Ms	Hc
rGO-ED-Cellulose/NiNPs	1.32	0.82	0.61	65.15
rGO/NiNPs	1.28	0.23	0.17	38.28
NiNPs	2.74	0.75	0.27	96.79

In comparison, Tian et al. [61] obtained values of 37.8 emu/g, 6.7 emu/g and 78.1 Oe, respectively, for the direct grafting of NiNPs onto the GO surface and 55.9 emu/g, 7.4 emu/g and 46.2 Oe, respectively for Ni NPs. The decrease in Ms for Ni/cellulose-grafted rGO and Ni NPs/rGO samples in comparison with the pure Ni NPs one may be attributed to the presence of non-magnetic rGO sheets. Herein, the use of cellulose-grafted rGO sheets may favor the efficiency by increasing the number of anchor groups for Ni NPs in comparison with neat GO. In addition, the electron exchange between rGO grafting cellulose and supported Ni NPs in Ni/cellulose-grafted rGO hybrids could also quench the magnetic moment and lower the Ms, as discussed by Tian and Veiga et al [61, 62].

3.3. Electrical properties of PVAC-based composite.

The electrical properties of PVAC-based composite materials under the application of strong magnetic fields is shown in Fig. 7.

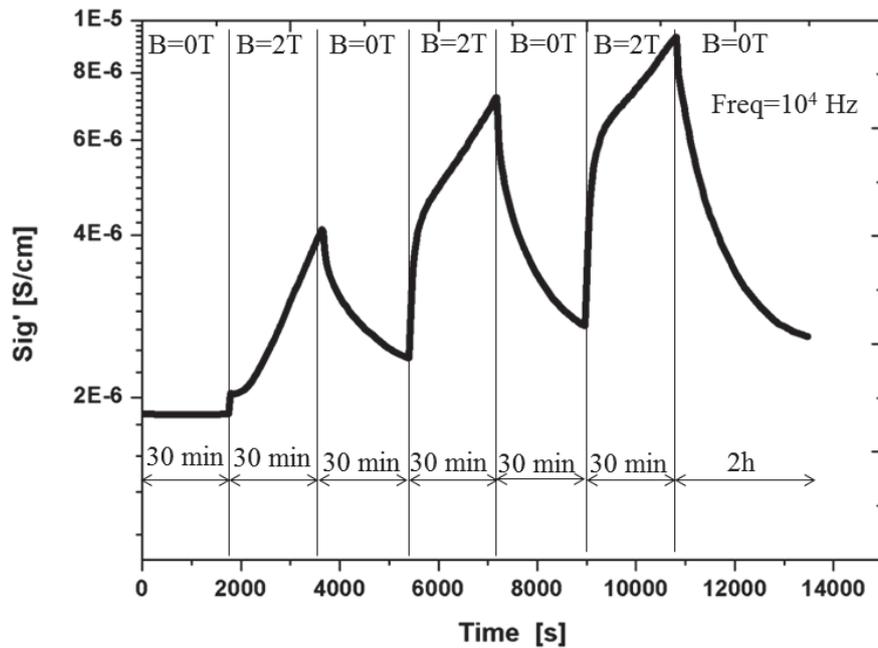


Fig. 7. Variation of the electrical conductivity of PVAC-based composite under the application of strong magnetic fields.

The measurements bring a clear experimental evidence that the distribution of the Ni/cellulose-grafted rGO samples can be adjusted and potentially controlled by the application of strong magnetic fields, leading to an enhancement in the global electrical properties of the composite material under study. Further investigations are necessary in order to control the relaxation effects after switching-off the magnetic field, in order to obtain permanent (irreversible) states of enhanced performance. This could be done by adjusting the viscoelastic properties of the polymer material, with the purpose of inducing a stable polymer conformation after the application of the magnetic field.

4. Conclusions

In situ generation of nickel nanoparticles has been done successfully onto the surface of cellulose-grafted. Qualitative evidence of NiNPs immobilization was done by EDX analysis and X-ray EDX analysis while SEM and TEM observations showed that Ni NPs with an average diameter of 20 nm are homogeneously decorated onto the cellulose-grafted rGO surface. A Ni NPs content of 20wt% was determined by TGA. Moreover, the conductivity of PVAC-based composite was tested in presence of magnetic field and this phenomenon therefore suggests that the magnetic field induces a displacement of the nickel nanoparticles on the surface of Cellulose-grafted rGO sheets that increase the electrical conductivity. The Ni/cellulose-grafted rGO have potential applications in the field of biosensor and biocatalyst.

Acknowledgments:

We would like to acknowledge the financial support of Region Rhône-Alpes (France) through CMIRA exchange program and we would personally like to thank Pierre Alcouffe and all the staff of the Technological Centre of Microstructures of the University of Lyon 1 for their technical help.

References

- 1 X. Du, I. Skachko, A. Barker and E.Y. Andrei, *Nature Nanotechnology*, 2008, **3**, 491.
- 2 A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao and C.N. Lau, *Nano Letters*, 2008, **8**, 902.
- 3 J.S. Bunch, S.S. Verbridge, J.S. Alden, A.M. van der Zande, J.M. Parpia, H.G. Craighead and P.L. McEuen, *Nano Letters*, 2008, **8**, 2458.
- 4 C. Lee, X.D. Wei, J.W. Kysar and J. Hone, *Science*, 2008, **321**, 385.
- 5 M.J. Allen, V.C. Tung and R.B. Kane, *Chemical Reviews*, 2010, **110**, 132.
- 6 A.K. Geim and K.S. Novoselov, *Nature Materials*, 2007, **6**, 183.
- 7 X. Wang, L. Zhi and K. Mullen, *Nano Letters*, 2008, **8**, 323.
- 8 H. Becerril, J. Mao, Z. Liu, M. Stoltenberg, Z. Bao and Y. Chen, *ACS Nano*, 2008, **2**, 463.
- 9 R.S. Sundaram, C. Gomez-Navarro, K. Balasubramaniam, M. Burghard and K. Kern, *Advanced Materials*, 2008, **20**, 3050.
- 10 M. Hirata, T. Gotou and M. Ohba, *Carbon*, 2005, **43**, 503.
- 11 B. Kong, J. Geng and H. Jung, *Chem. Commun*, 2009, 2174.
- 12 R. Pasricha, S. Gupta and A.K. Srivastava, *Small*, 2009, **5**, 2253.
- 13 D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski and R.S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* 2010, **39**, 228–240.
- 14 G. Eda, G. Fanchini and M. Chhowalla, *Nat. Nanotechnol*, 2008, **3**, 270–274.
- 15 A. Benayad, H.J. Shin and H.K. Park, *Chem Phys Lett*, 2009, **475**, 91-95.
- 16 X. Nie, J.C. Jiang, E.I. Meletis, L.D. Tung and L. Spinu, *J Appl Phys*, 2003, **93**, 4750.
- 17 B. Naik, S. Hazra, V.S. Prasad and N.N. Ghosh, *Catal. Commun*, 2011, **12**, 1104–1108.
- 18 H. Yamamoto, H. Yano, H. Kouchi, Y. Obora, R. Arakawa and H. Kawasaki, *Nanoscale*, 2012, **4**, 4148–4154.
- 19 Z.Y. Ji, X.P. Shen, G.X. Zhu, H. Zhou and A.H. Yuan, *J. Mater. Chem*, 2012, **22**, 3471–3477.
- 20 Y. Yamada, Y. Suzuki, H. Yasuda, S. Uchizawa, K. Hirose-Takai and Y. Sato, *Carbon*, 2014, **75**, 81-94.

- 21 J. Wintterlin and M.L. Bocquet, *Surface Science*, 2009, **10**, 1841-1852.
- 22 A.H. Lu, E.I. Salabas and F. Schuth, *Angewandte Chemie*, 2007, **46**, 1222-1246.
- 23 S. Chikazumi, S. Taketomi, M. Ukita, M. Mizukami, H. Miyajima, M. Setogawa and Y. Kurihara, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1987, **65**, 245.
- 24 D. Chiba, M. Sawicki, Y. Nishitani, Y. Nakatani, F. Matsukura and H. Ohno, *Nature*, 2008, **455**, 515.
- 25 A. K. Gupta and M. Gupta, *Biomaterials*, 2005, **26**, 3995.
- 26 A. H. Lu, W. Schmidt, N. Matoussevitch, H. Bpnnermann, B. Spliethoff, B. Tesche, E. Bill, W. Kiefer and F. Schuth, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 4303.
- 27 S. C. Tsang, V. Caps, I. Paraskevas, D. Chadwick and D. Thompssett, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 5645.
- 28 Y. S. Fu and X. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50**, 7210.
- 29 X. Y. Yang, X. Y. Zhang, Y. F. Ma, Y. Huang, Y. S. Wang and Y. S. Chen, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 2710.
- 30 H. M. Sun, L. Y. Cao and L. H. Lu, *Nano Res.*, 2011, **4**, 550.
- 31 M. Zhang, D. N. Lei, X. M. Yin, L. B. Chen, Q. H. Li, Y. G. Wang and T. H. Wang, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 5538.
- 32 Y. Du, H. Chen, R. Chen and N. Xu, *Applied Catalysis A: General*, 2004, **277**, 259-264.
- 33 W.M. Millan and M.A. Smit, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **112**, 2959-2967.
- 34 A.P. LaGrow, B. Ingham, S. Cheong, G.V.M. Williams, C. Dotzler and M.F. Toney, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**, 855-858.
- 35 X. Li, A. Dhanabalan and C. Wang, *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 9625-9630.
- 36 I.M. Sadiq, A.M. Mohammad, M.E. El-Shakre and M.S. El-Deab, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 68-77.
- 37 H. Inoue, Y. Namba and E. Higuchi, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 6239-6244.
- 38 J. Zhu, S. Chen, H. Zhou and X. Wang, *Nano Research*, 2012, **5**, 11-19.
- 39 D. L. Fang, Z.D. Chen, X. Liu, Z.F. Wu and C.H. Zheng, *Electrochimica Acta*, 2012, **81**, 321-329.
- 40 X. Zhu, Q. Jiao, C. Zhang, X. Zuo, X. Xiao and Y. Liang, *Microchimica Acta*, 2013, **180**, 477-483.
- 41 I.R.M. Kottegoda, N.H. Idris, L. Lu, J.Z. Wang and H.K. Liu, *Electrochimica Acta*, 2011, **56**, 5815-5822.
- 42 Z. Ji, X. Shen, G. Zhu, H. Zhou and A. Yuan, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 3471.

- 43 C.Yeh and D.H.Chen, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 298–304,
- 44 Y.Y. Yang, Z.A. Hu, Z.Y. Zhang, F.H. Zhang, Y.J. Zhang and P.J. Liang, *Materials Chemistry and Physics*, 2012, **133**, 363-368.
- 45 X. Zhu, H. Dai, J. Hu, L. Ding and L. Jiang, *Journal of Power Sources*, 2012, **203**, 243-249.
- 46 H. Gao, F. Xiao, C.B. Ching and H. Duan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, **3**, 3049-3057.
- 47 T. Kuila, S. Bose, P. Khanra, A.K. Mishra, N.H. Kim and J.H. Lee, *Biosens Bioelectron*, 2011, **26**, 4637-648.
- 48 Y. Xu and X. Shi, *J. Mater. Chem*, 2011, **21**, 3311–323.
- 49 T.P. Ghosh and S. Gope, *Int. J. Biol. Macromol*, 2014, **66**, 338-45.
- 50 Y. Zhang, Y. Liu, X.R. Wang, Z.M. Sun, J.K. Ma, T. Wu, F.B. Xing and J.P. Gao, *Carbohydr. Polym*, 2014, **101**, 392-400.
- 51 L. Yao, Y. Lu, Y. Wang and L. Hu, *Carbon*, 2014, **69**, 552 – 562.
- 52 Y. Wu, W. Li, X. Zhang, B. Li, X.Luo and S. Liu, *Compos. Sci. Technol*, 2014, **104**, 52–58.
- 53 M.S. Moghaddam, P. Pasbakhsh, M.U. Wahit, H.C. Bidsorkhi, R.H. Pour, W.T. Whye and R.T. De Silva, *Polymer*, 2014, **55**, 3130-138.
- 54 A. Dhahri, E. Beyou, P. Alcouffe, A. Serguei and M.H.V. Baouab, *Materials Chemistry and Physics*, 2016, **171**, 303-311.
- 55 W. S. Hummers and R.E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc*, 1958, **80**, 1339-339.
- 56 Z. Ji, X. Shen and G. Zhu, *J. Mater. Chem*, 2012, **22**, 3471.
- 57 M. Salimian, M. Ivanov and F. L. Deepak, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 11516-11523.
- 58 K. Bhowmik, A. Mukherjee and M.K. Mishra, *Langmuir*, 2014, **30**, 3209–3216.
- [59] Y. Tian, Y. Liu, F. Pang, F. Wang, X. Zhang, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2015, **464**, 96–103.
- [60] W. Shang, J. Huang, H. Luo, P.R. Chang, J. Feng, *Cellulose*, 2013, **20**, 179–190.
- [61] Y. Tian, Y. Liu, F. Pang, F. Wang, X. Zhang, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2015, **464**, 96–103.
- [62] R. G. A. Veiga, R. H. Miwa, G. P. Srivastava, *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 2008, **128**, 201101.

Conclusion générale et perspectives

Ce manuscrit de thèse décrit différentes approches de fonctionnalisation des feuillets de graphène par des polysaccharides ainsi que la fixation des nanoparticules métalliques sur ces substrats fonctionnalisés.

Les aspects suivants ont été successivement abordés :

- 1) L'optimisation du greffage de la cellulose sur le graphite oxydé
- 2) la fixation de nanoparticules d'or sur le nanocomposite GO-greffé cellulose afin d'améliorer ses propriétés de conduction électrique
- 3) le greffage de chitosane sur le graphite oxydé puis l'immobilisation de nanoparticules d'or sur sa surface afin d'avoir de l'utiliser en tant que biocatalyseur de la réduction du 4-nitrophénol en 4-aminophénol
- 4) la génération in situ de nanoparticules magnétiques de Nickel sur le GO-greffé cellulose afin d'étudier ses propriétés électriques sous un champ magnétique

En ce qui concerne le greffage de la cellulose sur le graphite oxydé, l'idée a été de fixer d'abord des molécules « liantes » telles que l'éthylène diamine sur le GO pour faciliter le greffage de la cellulose sur le GO à partir de l'utilisation de chlorocellulose. Les différentes étapes mises en jeu ont nécessité un travail de caractérisation à l'aide de techniques qualitatives comme l'Infra-rouge, la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie de photo-électrons X (XPS) et quantitatives comme l'analyse thermo-gravimétrique (ATG) et l'analyse élémentaire. Nous avons ainsi calculé un taux massique de 35% en cellulose dans le nanocomposite. L'augmentation de la conductivité électrique de $4.9 \cdot 10^{-8} \text{ S m}^{-1}$ à $5.35 \cdot 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ après la fonctionnalisation du graphite oxydé a aussi mis en évidence une solvo-thermo réduction simultanément à la fonctionnalisation. Ensuite, le dopage de ce nanocomposite par 15% en poids de nanoparticules d'or a permis d'obtenir une conductivité électrique de $4.50 \cdot 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ à température ambiante et de $0,048 \text{ S cm}^{-1}$ après un traitement thermique à 180°C .

La deuxième partie a été consacrée au greffage de chaînes de chitosane sur la surface du GO suivi par une fixation des nanoparticules d'or sur la surface. La démarche scientifique de la préparation du matériau composite à base de graphène et de chitosane a été la même que pour l'analogie cellulose. Dans un premier temps, des molécules de dithiooxamide et de glutaraldéhyde ont été fixées sur le GO afin d'augmenter l'affinité du GO pour les solvants organiques et de générer un maximum de groupes d'ancrage pour le chitosane. Nous avons

ainsi obtenu une quantité de chitosane greffé sur le GO de 20% en poids correspondant à une densité de greffage de 9,04 mmol/mg. Ensuite, la réduction spontanée des cations Au^{3+} issus de l'Acide tétrachloraurique ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en présence du GO greffé chitosane et du tétrahydroborate de sodium (NaBH_4) a permis la formation de nanoparticules d'or avec un taux de 20% en poids. Enfin, l'activité catalytique du nanocomposite correspondant vis-à-vis de la réduction du 4-nitrophénol en 4-aminophénol a été étudiée en présence de NaBH_4 et nous avons calculé une constante de vitesse de la réaction de $16 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Enfin, dans la troisième partie, nous nous sommes intéressés à la fixation de nanoparticules magnétiques de nickel sur le nanocomposite à base de graphène et de la cellulose qui a été décrit dans la première partie. La première étape a consisté à former une couche de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sur la surface des feuillets d'oxyde de graphite greffé cellulose puis l'ajout d'hydrazine à la suspension aqueuse correspondante a permis la formation de nanoparticules métalliques à un taux de 20% en poids avec un diamètre moyen d'environ 20 nm. Les mesures magnétiques ont montré une augmentation du rapport des valeurs des moments magnétiques rémanent et de saturation après le dépôt des particules de Nickel sur le GO greffé cellulose ce qui a été associé au fait que la partie organique cellulosique et le support à base de GO réduit n'ont pas de propriétés magnétiques. Enfin, le nanocomposite obtenu a été dispersé dans une matrice polyvinylacetate (PVAc) et les mesures de la conductivité électrique sous un champ magnétique de 2 tesla ont permis d'augmenter la conductivité électrique de l'échantillon d'une valeur de $1,89 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ à $t=0 \text{ min}$ à une valeur de $2,60 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ à $t=3\text{h}$ sans application du champ magnétique et à une valeur de $9,46 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ à $t=3\text{h}$ sous champ magnétique.

Comme perspective à ce travail, l'idée sera de réaliser le greffage de β -cyclodextrine sur la surface du graphite oxydé en vue d'obtenir de nanocomposites à base de graphène et de β -cyclodextrine qui peuvent servir pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques et biologiques. En effet, le cyclodextrine peut adsorber plusieurs métaux grâce à sa structure et à l'existence des groupes hydroxyles sur sa surface. De plus, nous envisagerons une réaction simple par l'utilisation d'une β -cyclodextrine fonctionnalisée par des fonctions amines sur sa surface afin d'effectuer la fonctionnalisation chimique en une seule étape. Dans le cadre de l'obtention de nanobiocomposites, une autre approche pourrait être basée sur le greffage de poly(acide lactique) (PLA) et de la poly(epsilon caprolactone) (PCL) sur le graphite oxydé par la voie de polymérisation in situ. En effet, la présence des sites hydroxyle

des feuillets d'oxyde de graphène serviraient comme co-initiateur de la polymérisation par ouverture de cycle des esters cycliques (lactide et caprolactone) permettant ainsi le greffage de ces polymères sur la surface des feuillets. Des polyesters aliphatiques biodégradables obtenus par polycondensation de diols et de diacides (cas poly(butylène adipate) PBA, poly(butylène succinate) PBS et leurs copolymères PBAT et PBSA) pourront aussi greffés chimiquement sur des sites fonctionnalisés de l'oxyde de graphène (grafting onto). Parmi les travaux consacrés à l'élaboration et la caractérisation des nanobiocomposites, seuls quelques articles ont traité l'aspect durabilité de ces nanocomposites. En effet, l'utilisation de ces derniers dépend fortement de leur comportement vis-à-vis de l'environnement où ils sont employés ainsi, l'étude de la dégradation des polymères nanobiocomposites s'avère d'une extrême importance pour l'avenir.

Annexes

I. Greffage de l'éthylènediamine sur les feuillets du GO

- Etude par spectroscopie photo électronique X.

Le spectre de la poudre du GO-ED est représenté ci-dessous:

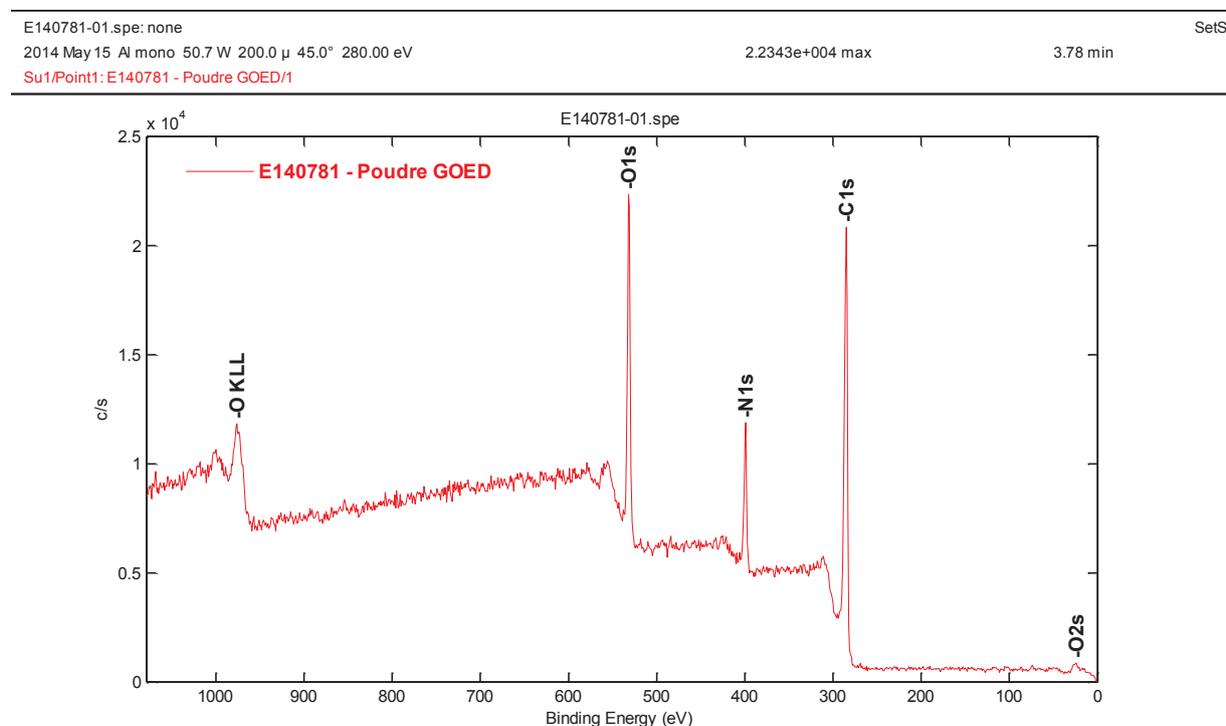
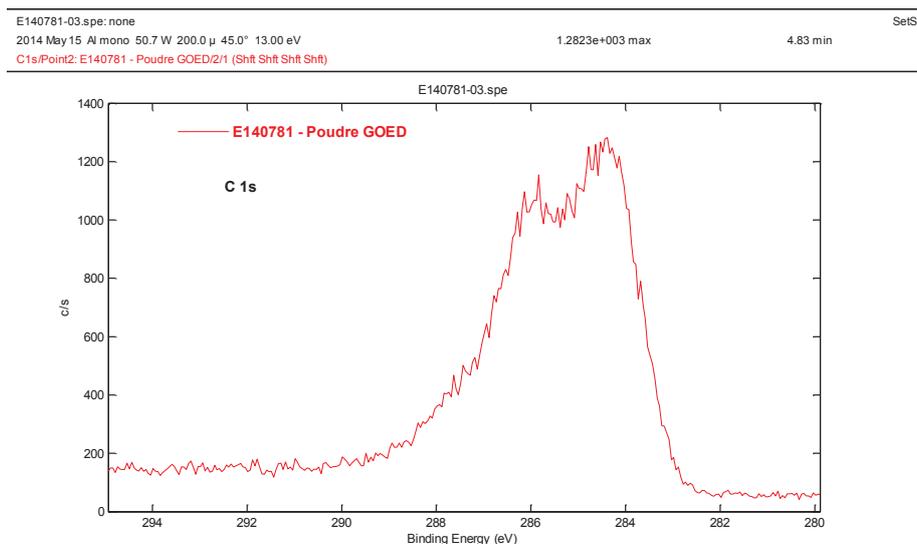


Figure.I.1. Spectroscopie photo électronique X du GO-ED.

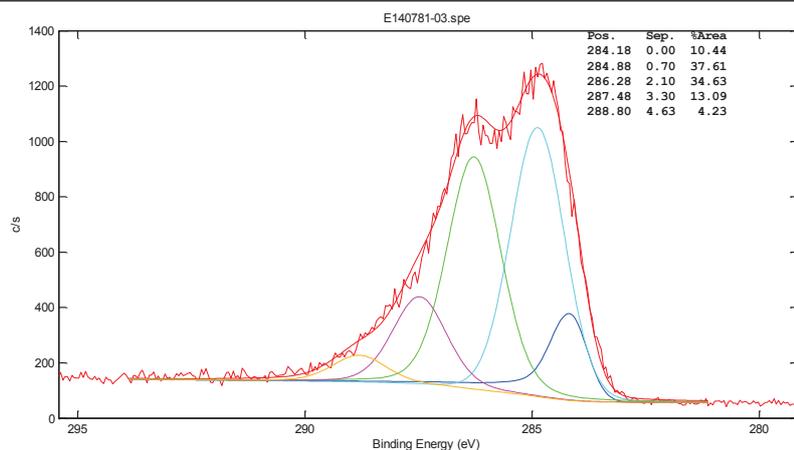
Les spectres haute-résolution des éléments détectés, ainsi que la décomposition du carbone, sont représentés ci-dessous:



E140781-03.spe: none
2014 May 15 Al mono 50.7 W 200.0 μ 45.0° 13.00 eV
C1s/Point2: E140781 - Poudre GOED/2/1 (Shft)

1.2823e+003 max

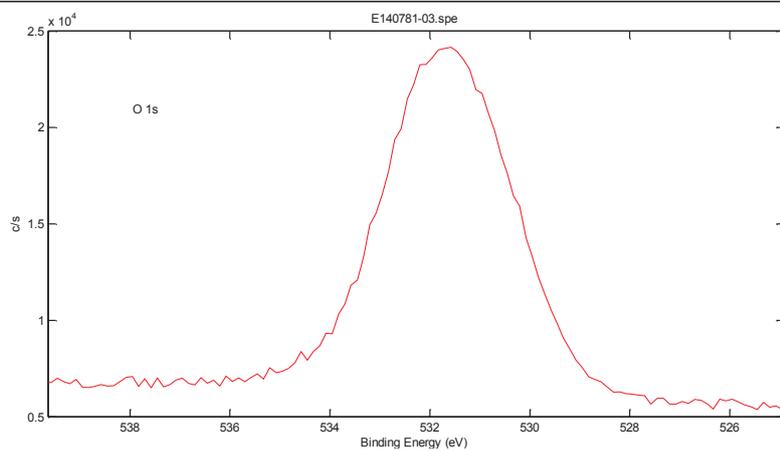
SCIENCE ET SURF
5:22 min



E140781-03.spe: none
2014 May 15 Al mono 50.7 W 200.0 μ 45.0° 140.00 eV
O1s/Point2: E140781 - Poudre GOED/2/1 (Shft)

2.4163e+004 max

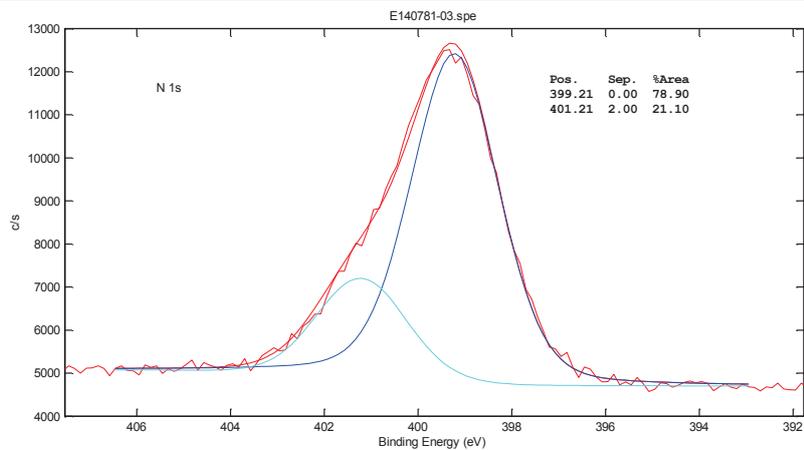
SCIENCE ET SURF
37:76 s



E140781-03.spe: none
2014 May 15 Al mono 50.7 W 200.0 μ 45.0° 140.00 eV
N1s/Point2: E140781 - Poudre GOED/2/1 (Shft)

1.2514e+004 max

SCIENCE ET SURF
1:35 min



II. Fonctionnalisation du rGO-ED par la cellulose

L'analyse par ATG après chaque modification chimique est le suivant :

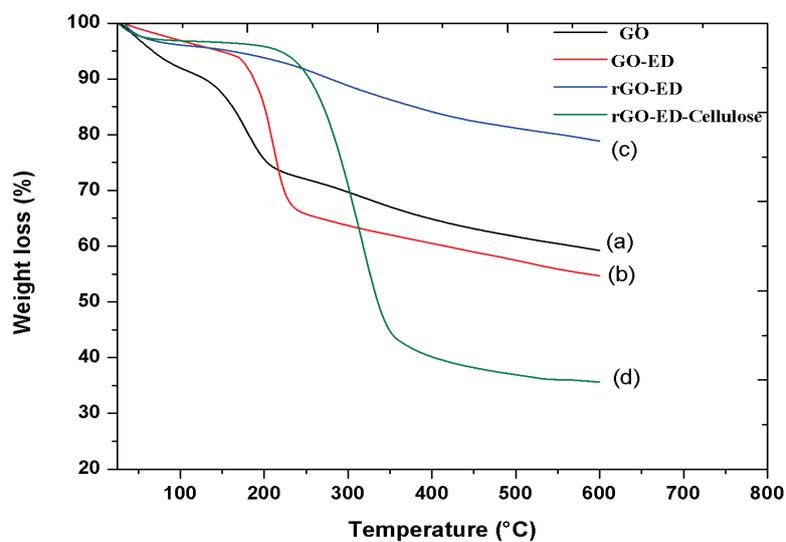


Figure.II.1. Thermogramme ATG du a) GO, b) GO-ED, c) rGO-ED et d) rGO-ED-Cellulose sous atmosphère d'hélium avec une vitesse de 5°C/min.

Après la modification chimique de la cellulose fibreuse en 6-chloro-6-deoxycellulose en présence du chlorure de thionyle SOCl_2 le spectre FT-IR et ATG sont les suivants :

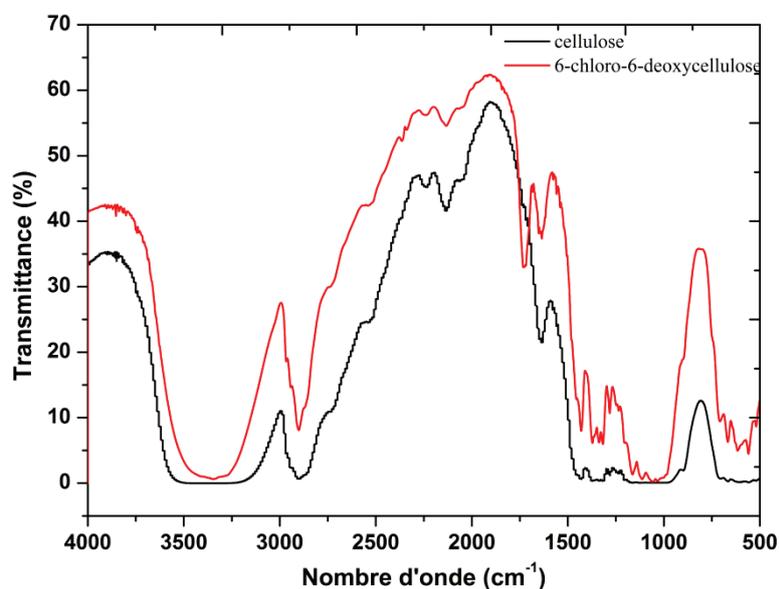


Figure.II.2. Spectre FT-IR de la cellulose fibreuse et le 6-chloro-6-deoxycellulose.

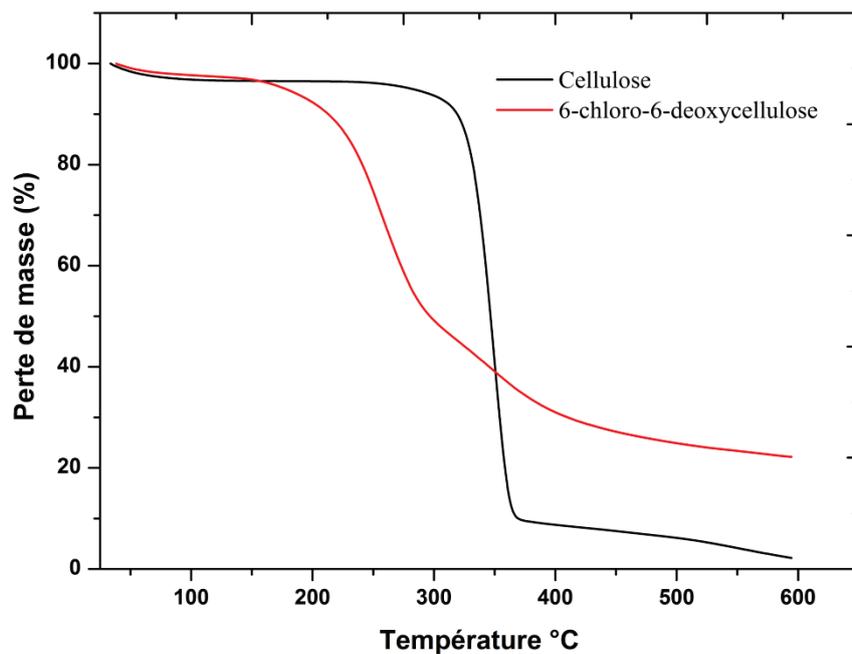


Figure.II.3. Thermogramme ATG de la cellulose et le 6-chloro-6-deoxycellulose.

III. Greffage de dithiooxamide sur les feuillets du GO

- Etude par spectroscopie photo électronique X

Les spectres du GO et du GO-DTO sont représentés ci-dessous:

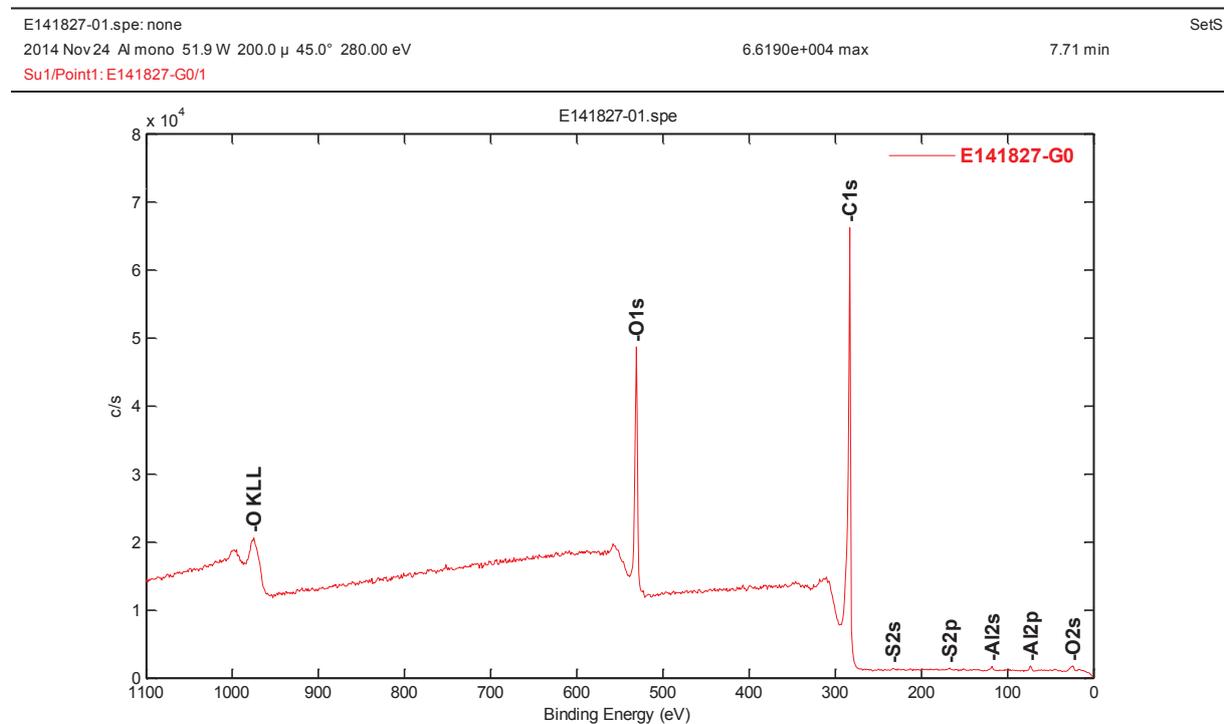


Figure.III.1. Spectre photo électronique X du GO.

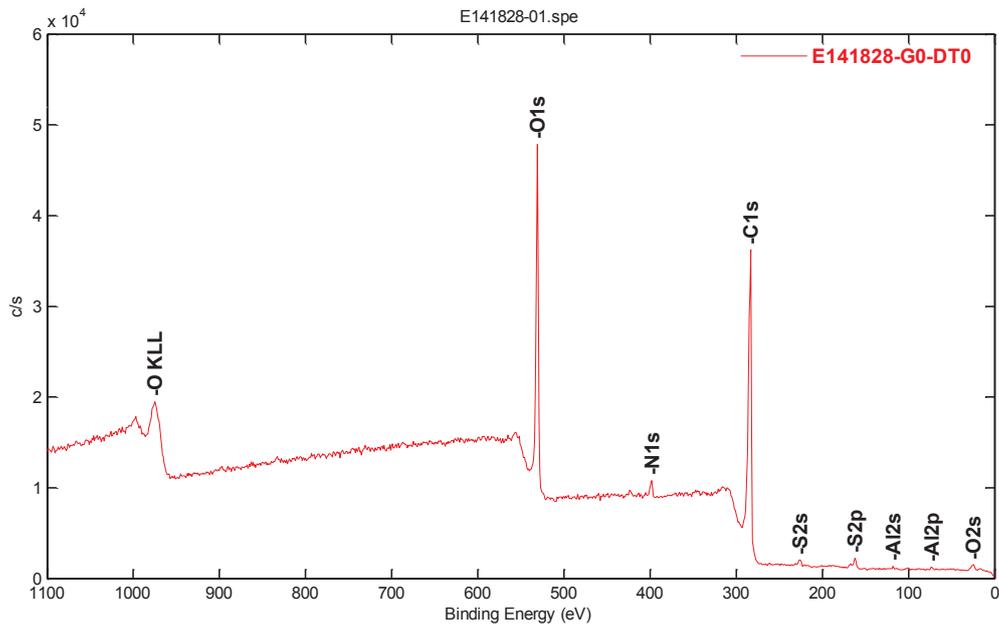
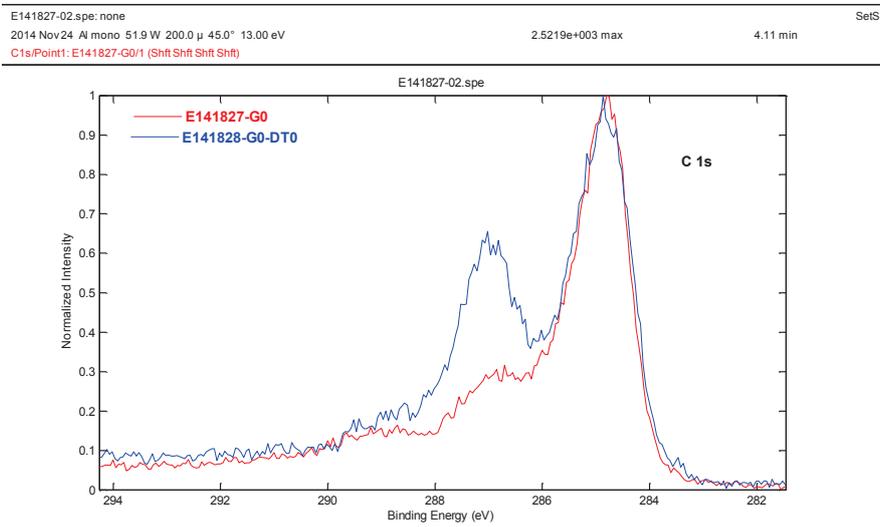
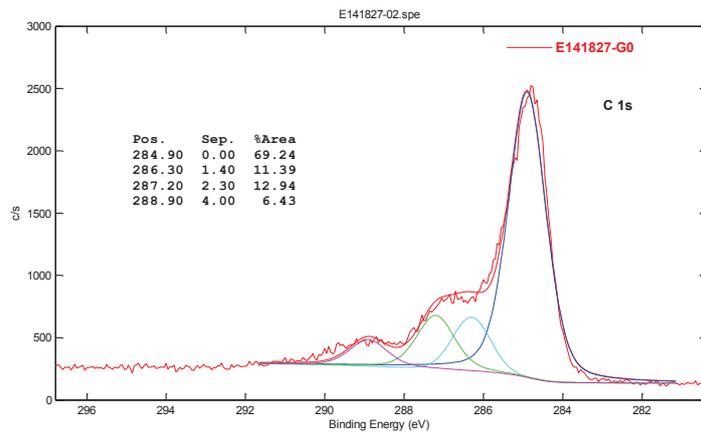


Figure.III.1. Spectre photo électronique X du GO-DT0.

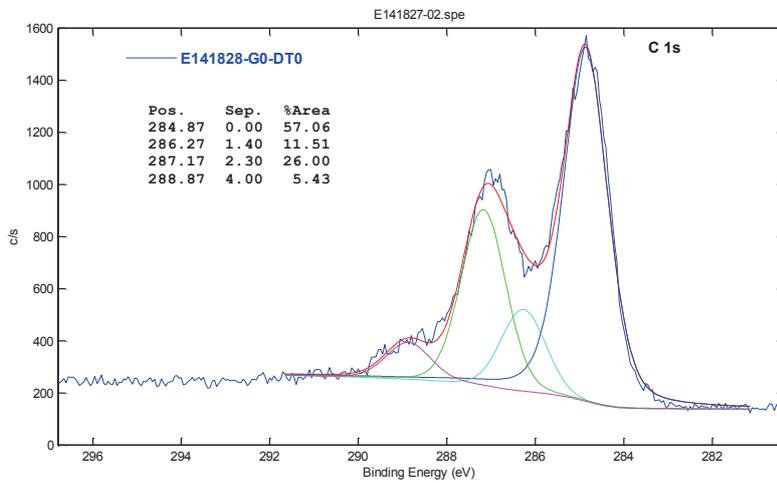
Les spectres haute-résolution des éléments détectés, ainsi que la décomposition du carbone, sont représentés ci-dessous:



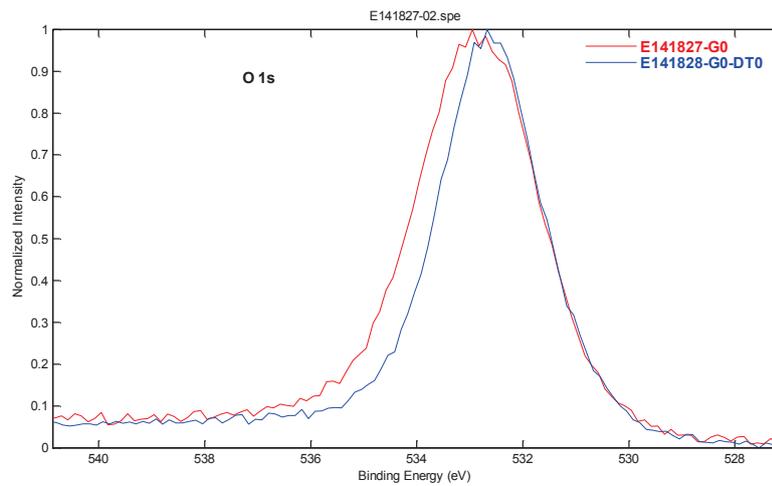
E141827-02.spe: none
2014 Nov 24 Al mono 51.9 W 200.0 μ 45.0° 13.00 eV
C1s/Point1: E141827-G0/1 (Shift Shift Shift Shift) 2.5219e+003 max 5.26 min SetS



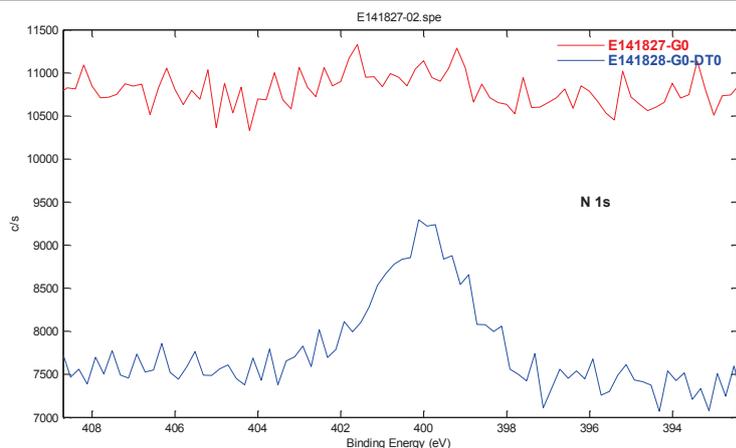
E141828-02.spe: none
2014 Nov 24 Al mono 51.9 W 200.0 μ 45.0° 13.00 eV
C1s/Point2: E141828-G0-DT0/1 (Shift Shift Shift Shift) 1.5714e+003 max 5.26 min SetS



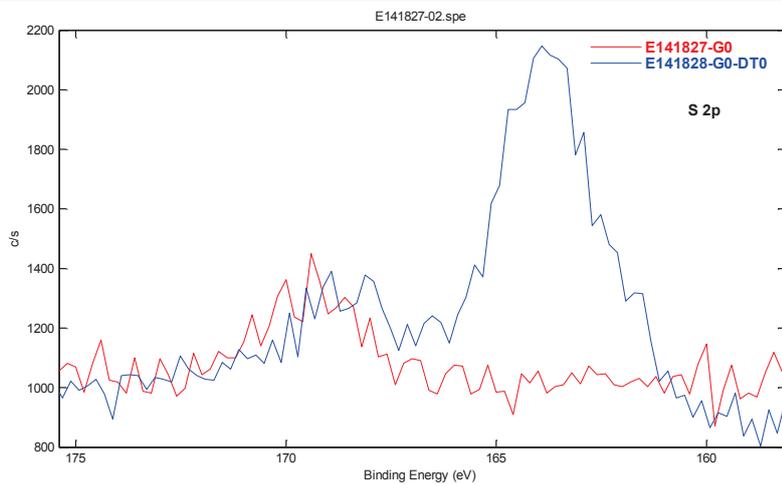
E141827-02.spe: none
2014 Nov 24 Al mono 51.9 W 200.0 μ 45.0° 140.00 eV
O1s/Point1: E141827-G0/1 (Shift Shift Shift Shift) 1.0000e+000 max 35.52 s SetS



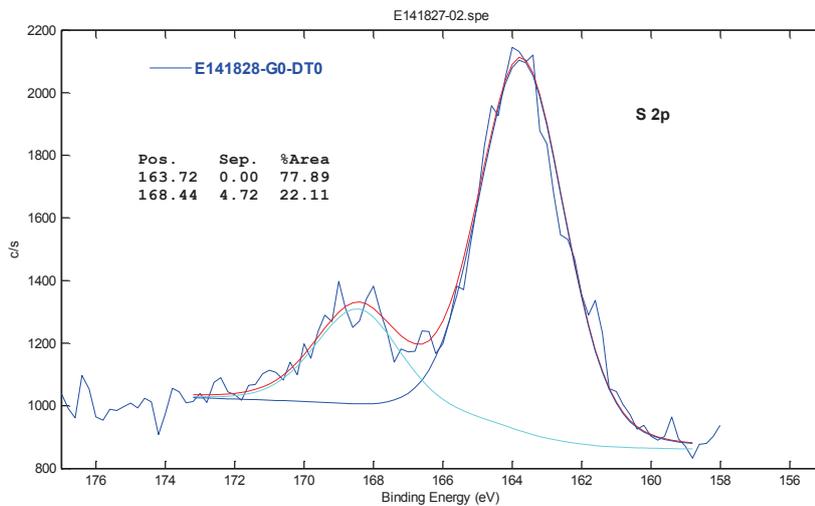
E141827-02.spe: none
 2014 Nov 24 Al mono 51.9 W 200.0 μ 45.0° 224.00 eV
 N1s/Point1: E141827-G0/1 (Shft Shft Shft Shft) 1.1331e+004 max 26.24 s SetS



E141827-02.spe: none
 2014 Nov 24 Al mono 51.9 W 200.0 μ 45.0° 224.00 eV
 S2p/Point1: E141827-G0/1 (Shft Shft Shft Shft) 1.4500e+003 max 27.84 s SetS



E141828-02.spe: none
 2014 Nov 24 Al mono 51.9 W 200.0 μ 45.0° 224.00 eV
 S2p/Point2: E141828-G0-DT0/1 (Shft Shft Shft Shft) 2.1453e+003 max 30.72 s SetS



Titre : Synthèse et caractérisation de nanocomposites conducteurs à base de « graphène » et de polysaccharides**Résumé :**

L'objectif principal de cette thèse a été d'expérimenter de nouvelles voies d'exfoliation des feuillets de graphène dans des matrices polysaccharides telles que la cellulose et le chitosane dopé avec des nanoparticules d'or (Au). Notre stratégie a été d'explorer de nouvelles voies de greffage de molécules et de macromolécules sur des feuillets d'oxyde de graphène (GO). Dans un premier temps, nous avons donc oxydé un graphite commercial par la méthode de Hummers qui est a priori la méthode la plus simple à mettre en œuvre pour produire une suspension stable de feuillets d'oxyde de graphène totalement exfoliés dans l'eau. L'intérêt de cette oxydation est l'obtention de fonctions acide carboxylique et époxyde susceptibles d'être fonctionnalisées en deux étapes par l'éthylènediamine puis par un polysaccharide tel que la cellulose. En effet, afin d'améliorer la compatibilité du graphite oxydé avec des matrices organiques telle que la cellulose, l'idée est de lui greffer des chaînes polysaccharides. Ces résultats ont permis de mettre en évidence l'exfoliation partielle des feuillets de graphène après fonctionnalisation et l'obtention d'un taux de greffage massique d'environ 35% pour la cellulose. La conductivité électrique des nano-composites correspondants a aussi été étudiée par des mesures diélectriques à des températures variées. L'augmentation de la conductivité électrique après la fonctionnalisation du graphite oxydé a mis en évidence une solvo-thermoréduction simultanément à la fonctionnalisation. Enfin, le dopage de ce matériau par des particules d'or a permis d'obtenir une conductivité électrique de $1.60 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$. En ce qui concerne le matériau composite à base de chitosane, la démarche scientifique a été la même que pour l'analogue cellulose, le taux de greffage massique a été d'environ 20% et nous avons en plus testé son activité catalytique vis-à-vis de la conversion du 4-Nitrophénol en 4-Aminophénol et les résultats obtenus ont été très satisfaisants.

Mots clés : Graphite oxydé, Polysaccharides, Propriétés électriques, Nanoparticules d'or, Réduction catalytique.

Title: Synthesis and characterization of conducting nanocomposites based « graphene » and polysaccharides.**Abstract :**

The main objective of this thesis has been to experiment a new ways of exfoliation of graphene sheets in polysaccharide matrices such as cellulose and chitosan doped with gold nanoparticles (Au). Our strategy was to explore new routes for the grafting of molecules and macromolecules onto graphene oxide (GO). First, we have oxidized commercial graphite by the method of Hummers which is a priori the simplest method to implement to produce a stable suspension of graphene oxide sheets totally exfoliated in water. The advantage of this oxidation is the formation of carboxylic acid and epoxy functional groups onto the graphite surface that can be functionalized in two stages by ethylenediamine and then by a polysaccharide such as cellulose. Indeed, in order to improve the compatibility of graphite oxide with organic matrix such as cellulose, the idea is to graft it onto polysaccharide chains. These results made it possible to demonstrate the partial exfoliation of the graphene sheets after functionalization and to obtain a percentage of grafting of about 35wt% for cellulose. The electrical conductivity of the corresponding nanocomposites has also been studied by dielectric measurements at various temperatures. The increase of the electrical conductivity after the functionalization of graphite oxide showed a solvo-thermo reduction simultaneously with the functionalization. Finally, the doping of this material by gold particles made it possible to obtain an electrical conductivity of $1.60 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$. Concerning chitosan-based composite materials, the scientific approach was the same as cellulose substrate and we obtained a percentage of grafting of 20wt%. In addition, its catalytic activity for the conversion of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol was of high efficiency.

Keywords: Graphite oxide, Polysaccharides, Electric properties, Gold nanoparticles, Catalytic reduction.