HAL
open science

Valorisation des polysaccharides marins : élaboration de nanocomposites et synthèse de graphène dopé

Honore Tsotetzo

To cite this version:

Honore Tsotetzo. Valorisation des polysaccharides marins : élaboration de nanocomposites et synthèse de graphène dopé. Chimie organique. Normandie Université, 2017. Français. NNT : 2017NORMC216 . tel-01661461

HAL Id: tel-01661461

https://theses.hal.science/tel-01661461

Submitted on 12 Dec 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.

Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'ENSICAEN et l'Université de Caen Normandie

Valorisation des polysaccharides marins : élaboration de nanocomposites et synthèse de graphène dopé

Présentée et soutenue par
Honoré TSOTETZO

Thèse soutenue publiquement le (23/05/2017) devant le jury composé de		
M. Jacques DESBRIERES	Professeur des Universités, Université de Pau et des pays de l'Adour, IPREM	Rapporteur
M. Eric LEROY	Chargé de recherche, Université de Nantes, GEPEA	Rapporteur
M. Mickael CASTRO	Maître de conférence, HDR, Université de Bretagne Sud	Examinateur
Mme Annie-Claude GAUMONT	Professeur des Universités, Université de Caen Normandie, LCMT	Examinatrice
M. Richard RETOUX	Ingénieur, Université de Caen Normandie	Membre invité
M. Loïc LE PLUART	Professeur des Universités, Université de Caen Normandie, LCMT	Co-directeur de thèse
Mme Isabelle DEZ	Maître de conférence, Université de Caen Normandie, LCMT	Directrice de thèse

Thèse dirigée par Isabelle DEZ et co-dirigé par Loïc LE PLUART, laboratoire de Chimie Moléculaire et Thioorganique (LCMT)

UNIVERSITÉ CAEN NORMANDIE

ENSICAEN École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen

ed 508 NC Normande de Chimie

lcmt

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le Dr. Isabelle Dez et le Pr. Loïc Le Pluart de m'avoir permis de travailler sur ce projet de recherche, de m'avoir accordé leur confiance et d'avoir dirigé ce projet. A travers ces trois ans, j'ai pu acquérir des compétences sur le graphène et les polysaccharides marins qui suscitent beaucoup d'espoir pour de nombreux laboratoires et entreprises.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Jacques Desbrieres, Professeur à l'université de Pau et des Pays de l'Adour, et Eric Leroy, Chargé de recherche au GEPEA, qui ont accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Je tiens également à remercier Monsieur Mickael Castro, Docteur à l'université de Bretagne Sud, et le Pr. Annie-Claude Gaumont, d'avoir pris part à ce jury de thèse en tant qu'examinateurs.

Je souhaite adresser mes remerciements à l'équipe de microscopie en particulier à Richard Retoux (Laboratoire de cristallographie et science des matériaux, CRISMAT, Caen) pour toutes les analyses de MET et sa présence en tant qu'invité à ma soutenance. Je n'oublie pas Xavier Larose et la technicienne pour le temps qu'ils m'ont consacré à la préparation des échantillons, et les analyses des aérogels et des films aux MEB.

J'exprime ma gratitude à Guillaume CLET (Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie, LCS, Caen) pour les analyses en spectroscopie Raman et la confiance qu'il m'a accordée pour la réalisation en autonomie des analyses. Au sein de la même équipe je souhaite remercier Marie Desmurs pour les isothermes réalisées sur mes aérogels et Philippe Bazin pour les analyses de dégradation thermique des aérogels de chitosane. Et William GUERIN qui fait aussi partie de notre équipe PJM pour les bons moments de détentes.

Au sein de l'équipe du LCMT, je souhaite remercier Sami et Saloua Lakhdhar pour les discutions scientifique, politique, économique et footballistique. Cette année, le Cameroun est champion d'Afrique, je promets que pour la prochaine coupe on partagera les combines avec vous. Je remercie aussi Pierre-François Vittoz, David Guerin, Giovanni Fausti, pour les virés le midi, vous m'avez fait passer des bons moments. Merci au Dr. Bénédicte Lepoitevin pour m'avoir permis de faire mon stage de M2 sur les calixarènes, cette expérience m'a permis de découvrir le domaine des polymères. Je n'oublie pas le Dr. Cypriens Lemouchi qui est une vraie source d'idées innovantes, et je t'assure que je suis innocent dans cette affaire de saucisses. Je remercie le Dr. Thi-Nhàn Pham pour son aide qu'elle a pu m'apporter sur tous les appareils techniques du laboratoire. Merci aux futurs doctorants Julie Floch, Mélodie Nos, Florian Klipfel et Ronan Le Coz Botrel mais aussi aux anciens du labo, Alexis Ditta, Thibault Parein, Clément Paul et David Berthebaud pour les parties de foot. Je souhaite remercier aussi ceux qui contribuent ou qui ont contribué au bon fonctionnement du LCMT : Marie-Cécile, Elisabeth, Catherine, Jeannine et Catherine (le secrétariat), Guillaume (notre magasinier). A l'ensemble du service analytique, Rémi (pour ton bel accent chantonnant et tes propositions très osées… on s'est bien compris mon chéri), et Fabien (HPLC) pour les analyses élémentaires.

Merci à ma femme qui m'a suivi pendant ces trois années. On sait tous les deux que cette période n'a pas été facile, cette expérience nous a rendu plus fort. Merci de m'avoir soutenu du début jusqu'à la fin de la rédaction à la présentation de ma thèse. Derrière chaque grand homme il y a une femme, et j'espère qu'à travers ces quelques lignes je t'aurais placé devant moi. Je ne te remercierai jamais assez, encore merci pour tous ce que tu as fait pour moi.

Je remercie mes parents pour tous, il est difficile de se rendre compte que vous avez tout quitté pour nous offrir une meilleure vie. J'espère qu'à travers les efforts fournis par mes frères et moi cela vous conforte dans le choix que vous avez fait. Merci maman pour ton soutien, sache qu'à chaque fois que j'ai entendu ta voix ou que l'on s'est vu ça m'a fait beaucoup de bien et donné beaucoup de courage. Merci papa pour tout ce que tu as fait pour nous tu as toujours été de bons conseils. Je remercie mes frères Cyrille, Thierry et Willy, ne lâchez rien, on s'est battu pour faire ce que l'on voulait, on n'a pas le droit de lâcher maintenant ceci n'est qu'une étape. Je remercie aussi Serge mon grand frère et sa femme qui sont passés me voir avec leur famille. J'étais trop content de vous recevoir chez moi et te remercier pour toutes les fois où vous m'avez accueilli chez vous. Je remercie aussi Honorine d'être venue me rendre visite, et j'embrasse tous mes petits cousins. Je remercie aussi Lyne et Audrey qui ont égayé mon été. Je vous adore toutes les deux, rester unies petites sœurs. Je remercie aussi mes oncles papa Thomas, papa Pascale, grand Thierry, Serge, Dimitri, vous êtes avec mon père des exemples de réussites.

Je remercie aussi ma belle famille qui me supporte depuis plus de dix ans maintenant. Vos visites nous ont fait beaucoup de bien à Cécile et à moi. La Normandie n'a presque plus de secrets avec toutes ces belles sorties. Merci à Jean-Marc pour ses conseils, tu fais partie aussi de mes exemples de réussites. Merci à Brigitte pour l'aide apportée à la rédaction de mon manuscrit et pour nous avoir soutenus pendant cette période. Merci Marion et Clément d'être venus nous rendre visite, Marion de m'embêter toujours autant ... Maintenant Clément s'y met aussi ... Merci.

Je dédie ce travail à vous tous.

A partir de ce presque rien,

J'ai été proche de recréer l'Univers entier,

Qui contient tout !

Yohann Kepler, Etrenne ou La neige à six angles.

Liste des abréviations

AFM : Microscopie à force atomique

ATG : Analyse thermogravimétrique

ATRP : Polymérisation radicalaire par transfert d'atomes

CVD : Chemical Vapor Deposition

DA : Degré d'acétylation

DCL : Acide chlorhydrique deutéré

DD : Degré de désacétylation

DEPT : Distortionless Enhanced Polarization Transfer

DFT : Density Functional Theory

DMA : Analyse mécanique dynamique

DMF : N,N-Diméthylformamide

DMTA : Analyse Thermomécanique Dynamique

$[EMIm][dca]$: 1-Ethyl-3-Méthylimidazolium

G : Graphène

GO : Oxyde de graphène

HOPG : Graphite pyrolytique hautement orienté

HSP : Paramètres de Hansen

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

LCS : Laboratoire Catalyse et Spectrochimie

MB : Bleu de méthylène

MEB : Microscopie électronique à balayage

MHS : Mark – Houwing – Sakurada

MET : Microscopie électronique à transmission

MMA : Monomère de Méthyl Métacrylate

M_n : Masse molaire en nombre

M_w : Masse molaire moyenne en masse

NMP : N-Méthyl-2-pyrrolidone

NTC : Nanotube de carbone

PANI : Polyaniline

PE : Polyéthylène

PET : Polytéréphtalate d'éthylène

PLA : Acide polylactique

PMMA : Polyméthacrylate de Méthyle

PP : Polyphosphate

PS : Polystirène

PVA : Polyacétate de vinyle

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SEC : Size Exclusion Chromatography

SiC : Silicium de Carbone

T_d : Température de dégradation

T_{des} : Température de déshydratation

Théorie BET : Théorie Brunauer, Emmett et Teller

Théorie BJH : Théorie Barett, Joyener et Halenda

TPP : Tripolyphosphate

TPU : Polyurétane thermoplastique

UAV : Ultravide Vaccum

XPS : Spectrométrie XPS

(N)G : Graphène dopé en azote

(S)G : Graphène dopé en soufre

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE 7

CHAPITRE 1 : DES POLYSACCHARIDES MARINS AUX BIOMATERIAUX 11

1 LES POLYSACCHARIDES MARINS 13

1.1 LE CHITOSANE 13

1.1.1 Origine et structure 13

1.1.2 Procédé d'extraction et de désacétylation de la chitine 16

1.1.2.1 Méthode de production du chitosane 16
1.1.2.2 Les grades de chitosane 17

1.1.3 Propriétés du chitosane 18

1.1.3.1 Solubilité 18
1.1.3.2 Chélation des ions métalliques 19
1.1.3.3 Propriétés biologiques 19

1.1.4 Techniques de caractérisation du chitosane 20

1.1.4.1 Caractérisation par viscosimétrie 20
1.1.4.2 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) liquide 21

1.1.5 Modifications chimiques 24

1.2 LE K-CARRAGHENANE 25

1.2.1 Origine et structure 25

1.2.2 Production du κ-, ι-, λ-carraghénane 27

1.2.3 Les propriétés du κ-carraghénane 28

1.2.4 Modification chimique du κ-carraghénane 30

1.2.5 Techniques et caractérisation du carraghénane 31

1.2.5.1 Spectroscopie RMN ^{1}H 31
1.2.5.2 Spectroscopie RMN ^{13}C 33

2 LES HYDROGELS DE CHITOSANE ET DE CARRAGHENANE 33

2.1 LES HYDROGELS DE CHITOSANE 35

2.1.1 Hydrogels chimiques de chitosane 35

2.1.2 Les hydrogels physiques de chitosane 36

2.1.3 Les hydrogels physiques de κ-carraghénane 37

3 SECHAGE DES HYDROGELS 38

3.1 EVAPORATION 39

3.2 LYOPHILISATION 40

3.3 CO_2 SUPERCRITIQUE 40

3.4 AEROGELS DE CHITOSANE ET DE K-CARRAGHENANE 41

4 LES BIOMATERIAUX 42

4.1 APPLICATION DES AEROGELS DE CHITOSANE ET DE K-CARRAGHENANE 42

4.1.1 Utilisation des aérogels de chitosane en synthèse organique 42
4.1.1.1 Application en catalyse organique 42
4.1.1.2 Application en catalyse organométallique 43
4.1.2 Utilisation pour l'assainissement des eaux usées 44
4.1.3 Application pour la synthèse de matériaux carbonés 44
5 CONCLUSION 45
OBJECTIFS 47
CHAPITRE 2 : ETUDE DES MATERIAUX COMPOSITES CHITOSANE/GRAPHENE 51
1 INTRODUCTION 53
2 PRESENTATION DU GRAPHENE ET DE SON DERIVE OXYDE 54
2.1 LE GRAPHENE 54
2.1.1 Méthodes de synthèse du graphène 55
2.1.1.1 Méthodes Bottom-up 55
2.1.1.2 Méthodes Top-down 57
2.1.2 Techniques de caractérisation du graphène 60
2.1.2.1 Spectroscopie RAMAN 60
2.1.2.2 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) 62
2.1.2.3 Diffraction des rayons X 63
2.1.3 Technique de caractérisation par microscopie 64
2.1.3.1 Microscopie à force atomique (AFM) 64
2.1.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) 65
2.1.4 Propriétés électriques du graphène 65
2.1.5 Propriétés mécaniques du graphène 67
2.2 L'OXYDE DE GRAPHENE 67
2.2.1 La structure de l'oxyde de graphène 68
2.2.2 Les propriétés de l'oxyde de graphène 69
3 LES NANOCOMPOSITES 70
3.1 LES NANOCOMPOSITES POLYMERES/GRAPHENE 70
3.1.1 Méthodes d'élaboration de nanocomposites polymère/graphène 70
3.1.1.1 Dispersion en solution 71
3.1.1.2 Intercalation de polymère fondu 72
3.1.1.3 Polymérisation in situ 72
3.1.1.4 Assemblage couche par couche 74
3.1.2 Propriétés électriques des nanocomposites 74
3.1.3 Propriétés mécaniques des nanocomposites 76
3.2 LES NANOCOMPOSITES CHITOSANE/GRAPHENE 77
4 ELABORATION DE COMPOSITES CHITOSANE/GRAPHENE 79
4.1 MISE AU POINT DU PROCEDE D'ELABORATION 80
4.1.1 Synthèse et caractérisation du graphène 80
4.1.1.1 Spectroscopie RAMAN 81

4.1.1.2 Spectroscopie XPS 82
4.1.1.3 Microscopie électronique en transmission 84
4.1.2 Synthèse et caractérisation de l'oxyde de graphène 84
4.1.2.1 Spectroscopie RAMAN 85
4.1.2.2 Spectroscopie XPS 86
4.1.3 Préparation des suspensions « composites » chitosane/graphène 88
4.2 FILMS COMPOSITES CHITOSANE/GRAPHENE 89
4.2.1.1 Mise en forme des films nanocomposites 90
4.2.2 Caractérisation des films composites chitosane/graphène 91
4.2.3 Analyse des propriétés mécaniques des films chitosane/graphène 93
4.2.4 Les propriétés électriques des films composites chitosane/graphène 99
4.3 LES AEROGELS CHITOSANE/GRAPHENE 101
4.3.1 Mise en forme des aérogels de chitosane/graphène 101
4.3.2 Caractérisation structurale des aérogels chitosane/graphène 102
4.3.3 Capacité d'adsorption des aérogels chitosane/graphène 105
4.4 CONCLUSION 107
CHAPITRE 3 : SYNTHESE DE GRAPHENE DOPE EN AZOTE ET EN SOUFRE 109
1 DOPAGE DU GRAPHENE PAR DES HETEROATOMES 112
1.1 GRAPHENE DOPE EN AZOTE (N)G 113
1.1.1 Structure et propriétés du (N)G 113
1.1.2 Méthode de synthèse du (N)G 114
1.1.2.1 Dopage chimique 114
1.1.2.2 Fonctionnalisation du graphène 116
1.2 GRAPHENE DOPE EN SOUFRE (S)G 117
1.2.1 Structure et propriétés du graphène dopé en soufre 117
1.2.2 Méthode de synthèse du (S)G 117
1.2.2.1 Dopage chimique 117
1.2.2.2 Fonctionnalisation par un agent chimique 118
2 SYNTHESE DE (N)G A PARTIR DU CHITOSANE 118
2.1 PREPARATION ET CARACTERISATION DES AEROGELS DE CHITOSANE 119
2.2 PYROLYSE DES AEROGELS DE CHITOSANE 120
2.2.1 Protocole expérimental 120
2.2.2 Résultats de la pyrolyse des aérogels de chitosane 121
2.2.3 Suivi ATG de la pyrolyse 122
2.2.4 Caractérisation du (N)G 124
2.2.4.1 Spectroscopie Raman 124
2.2.4.2 Spectroscopie XPS 126
2.2.4.3 Microscopie électronique en transmission (MET) 129
2.3 MODULATION DE LA TENEUR EN AZOTE 130

2.3.1 Les liquides ioniques pour la conception de matériaux carbonés 130
2.3.1.1 Généralités sur les liquides ioniques 130
2.3.1.2 Liquide ionique en tant que précurseur de matériaux carbonés 132
2.3.2 Préparation et caractérisation des aérogels de chitosane imprégnés de *EMImdca* 136
2.3.2.1 Résultats 138
2.3.3 Pyrolyse des aérogels de chitosane imprégnés de liquide ionique *EMImdca* 138
2.3.3.1 Suivi ATG de la pyrolyse 140
2.3.4 Caractérisation du (N)G 142
2.3.4.1 Spectroscopie Raman 142
2.3.4.2 Spectroscopie XPS 143
2.3.4.3 Microscopie électronique en transmission (MET) 147
3 GRAPHENE DOPE EN SOUFRE A PARTIR DES AEROGELS DE κ-CARRAGHENANE 149
3.1 SYNTHESE ET CARACTERISATION DES AEROGELS A BASE DE κ-CARRAGHENANE 150
3.1.1 Microscopie électronique à balayage 151
3.1.2 Influence de la procédure de dégradation sur la conformation du κ-carraghénane 153
3.2 PYROLYSE DES AEROGELS DE κ-CARRAGHENANE 154
3.2.1 Suivi ATG des aérogels de κ-carraghénane 155
3.2.2 Caractérisation du (S)G 156
3.2.2.1 Spectroscopie Raman 157
3.2.2.2 Spectroscopie XPS 158
3.2.2.3 Microscopie électronique en transmission (MET) 160
4 CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE 162
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 165
BIBLIOGRAPHIE 171
EXPERIMENTAL PART 187
1 MATERIALS 189
2 GENERAL PROCEDURE FOR THE ELABORATION BIOMATERIALS 190
DESCRIPTION DES TECHNIQUES D'ANALYSE – ANNEXES 195
ANNEXE 1 : SPECTROSCOPIE RAMAN DU GRAPHENE 197
ANNEXE 2 : ISOTHERMES D'ADSORPTION ET DE DESORPTION DES AEROGELS DE K-CARRAGHENANE 199
ANNEXE 3 : DETERMINATION DE LA DISPERSION DU GRAPHENE DANS LA MATRICE PAR LE MODELE HALPIN-TSAI 201
ANNEXE 4 : CARACTERISATION DES FILMS COMPOSITES SYNTHETISES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X 203
ANNEXE 5 : ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (TGA) 204
ANNEXE 6 : CARACTERISATION DES PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES PAR DMA ET DMTA 205
ANNEXE 7 : MESURES DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE 207
ANNEXE 8 : ANALYSE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE 208
ANNEXE 9 : ANALYSE SPECTROSCOPIQUE 212

ANNEXE 10 : ANALYSE DES PROPRIETES STRUCTURALES.....216

INTRODUCTION GENERALE

Les enjeux écologiques et environnementaux se font de plus en plus pressants, c'est pourquoi la chimie se doit de développer de nouveaux axes de recherche à la fois respectueux de la nature et s'inscrivant dans une démarche globale éco-compatible. Dans ce contexte, les polymères naturels, notamment les polysaccharides, peuvent permettre de proposer différentes solutions pour des applications aussi diverses que celles de l'agroalimentaire, la dépollution des eaux, la catalyse, l'emballage, les membranes, etc. De plus, de nouvelles applications pour la synthèse d'aérogels carbonés, voire de graphène, ont été conçues.

Pourtant, les polysaccharides marins représentent moins de 1 % des biopolymères produits en 2016 selon l'association European Bioplastics. L'une des raisons de ce manque d'intérêt repose sur les propriétés mécaniques modestes de ces polysaccharides. Il est donc nécessaire d'améliorer cette caractéristique par l'utilisation de nanocharges. Parmi les nanocharges utilisables, le graphène présente l'avantage de pouvoir augmenter les propriétés mécaniques de différentes matrices polymériques mais aussi d'apporter des propriétés de conductivité électrique. En effet, le graphène est un des allotropes du carbone. Il a la particularité d'avoir une structure carbonée dont l'hybridation atomique des atomes de carbone est sp^2, ce qui lui confère une structure plane avec des propriétés électriques, thermiques, mécaniques et optiques excellentes. Il est donc un matériau de choix pour le renforcement mécanique des polymères, notamment des polysaccharides.

Toutefois, le caractère de semi-conducteur à gap nul et la faible réactivité du graphène limitent parfois son utilisation. C'est pourquoi le dopage de graphène par des hétéroatomes (azote, bore, oxygène, etc.) a été élaboré. Cette opération permet, en effet, de moduler les propriétés du graphène en modifiant sa densité électronique grâce aux hétéroatomes introduits dans sa structure. Récemment, la possibilité d'obtenir ces matériaux graphitiques dopés par des hétéroatomes à partir des polysaccharides marins tels que les chitosanes, les alginates, etc., a été développée. Les caractéristiques fonctionnelles de ces polymères, associées à la modularité importante de leur mise en forme, notamment sous forme d'aérogels, leur confèrent les caractéristiques nécessaires pour la synthèse de graphène par pyrolyse.

Ces travaux de thèse s'orientent sur les deux problématiques décrites précédemment : la première concernant l'association du chitosane avec du graphène afin d'améliorer les propriétés des biomatériaux en terme mécanique ou en terme d'adsorption ; la seconde concernant l'utilisation du chitosane ou du carraghénane pour la synthèse de graphène dopé en azote ou en soufre.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré au rappel des généralités sur les deux polysaccharides étudiés dans cette thèse : le chitosane et le κ-carraghénane. Les objectifs de cette thèse seront ensuite développés. Le deuxième chapitre sera consacré à la conception de composites chitosane/graphène. Ces composites sont principalement élaborés à partir de dérivés oxydés du graphène (GO) dont les propriétés hydrophiles facilitent leurs préparations. Cependant, en comparaison au graphène, le GO présente des propriétés mécaniques et électroniques plus faibles, c'est pourquoi, nous développerons dans ce chapitre des procédés de mise en œuvre permettant l'obtention de composites chitosane/graphène à partir de graphène structuralement pur. Des films chitosane/graphène seront préparés et caractérisés et leur propriétés thermiques, mécaniques et électroniques étudiées. De plus, ces composites seront préparés sous forme d'aérogels ; ces derniers seront caractérisés et appliqués à un système modèle de dépollution des eaux. Le troisième chapitre sera consacré à la synthèse de graphène dopé en azote ou en soufre à partir du chitosane et du κ-carraghénane, respectivement.

Ce procédé de synthèse est basé sur la pyrolyse contrôlée des aérogels de polysaccharide étudiés. Les matériaux carbonés dopés par des hétéroatomes ainsi obtenus seront caractérisés et leurs structures graphitiques confirmées par spectroscopie Raman, XPS et microscopie MET. Concernant le graphène dopé en azote, obtenu à partir d'aérogels de chitosane, le taux d'azote sera modulé par l'utilisation d'aérogels de chitosane imprégnés par du liquide ionique azoté.

CHAPITRE 1

Des polysaccharides marins aux biomatériaux

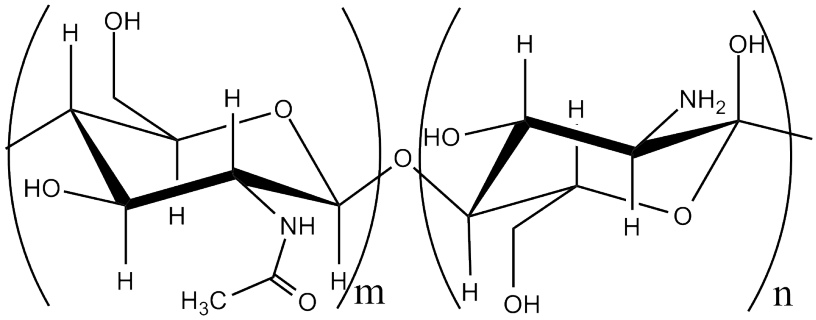
1. LES POLYSACCHARIDES MARINS

Ce premier chapitre bibliographique propose une synthèse des connaissances concernant les deux polysaccharides marins utilisés au cours de ces travaux de thèse : le chitosane et le κ-carraghénane. Nous commencerons par présenter la structure, les propriétés physico-chimiques ainsi que les différents domaines d'applications du chitosane. Dans un second temps, nous exposerons les caractéristiques du κ-carraghénane, ses conditions d'extraction, ses propriétés gélifiantes et les différents champs d'utilisation de ce biopolymère.

1.1 Le chitosane

1.1.1 Origine et structure

Le chitosane est un hétéropolysaccharide linéaire composé d'unités β-(1,4)-glucosamine majoritaires et N-acétyl-D-glucosamine (**Figure 1**). Il possède des groupements acétamide, ainsi que des groupements amine et hydroxyle qui lui confèrent un fort caractère hydrophile.[1]



Chitosane

Figure 1: Structure chimique du chitosane

Ce copolymère est issu de la désacétylation de la chitine en milieu basique.[2] Deuxième polysaccharide le plus abondant dans la nature, la chitine, découverte par le français Henri Braconnot en 1811,[3] est extrait de l'exosquelette de crustacés, les pinces de crabes par exemple. Contrairement à la chitine, le chitosane est moins répandu dans la nature, on peut le trouver dans certains types de champignons et chez certains insectes (termites).[1] La structure chimique de la chitine est similaire à celle du chitosane, avec majoritairement des unités N-acétyl-D-glucosamine.

La chitine présente trois formes polymorphiques qui ont en commun un arrangement hélicoïdal des macromolécules (hélice avec un pas de 1,03 nm).[4]

La chitine α (**Figure 2**) dont les chaînes sont organisées de manière anti-parallèle dans un système orthorhombique, est la forme la plus cristalline. C'est la configuration la plus stable et la plus abondante. On la retrouve notamment dans l'exosquelette des arthropodes (crevettes, crabes).

[1] Crini, G., Badot, P.M., Guibal, E. *Chitine et Chitosane : du biopolymère à l'application*. Presse universitaires de Franche-Comté : **2009**

[2] Rinaudo, M. *Prog. Polym. Sci*., **2006,** 31, 603

[3] Braconnot, H. *Ann. Chim. Phys*., **1811**, 79, 265

[4] Muzzareli, R. A. A. *Chitin*. Oxford : Pergamon Press Oxford, 1977, 45 p

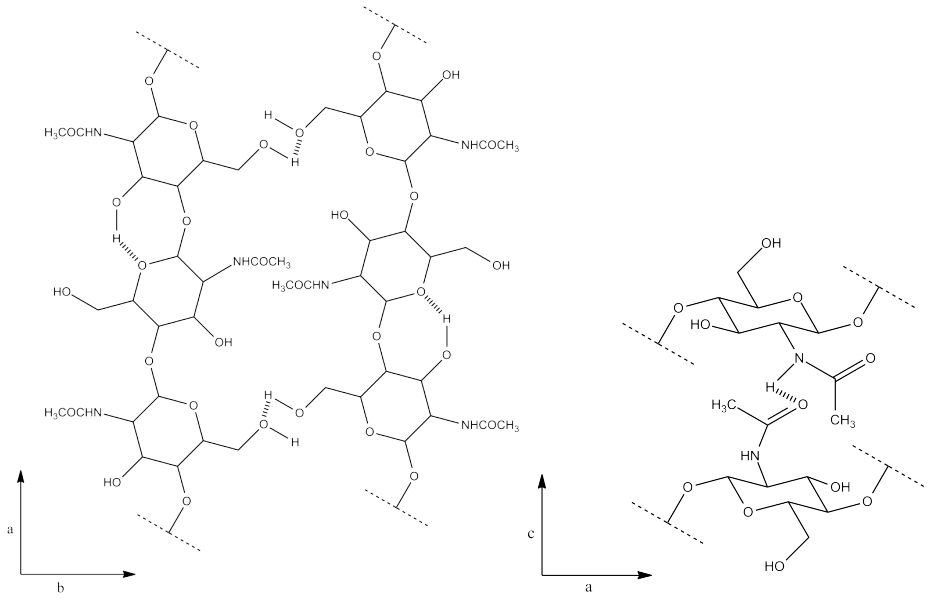


Figure 2 : Projections du modèle proposé pour la chitine α

La chitine β (**Figure 3**) dont les chaînes sont organisées de manière parallèle dans une maille monoclinique, est la forme cristalline la moins abondante. On la retrouve chez certaines diatomées marines et certains céphalopodes (calamar, seiche).

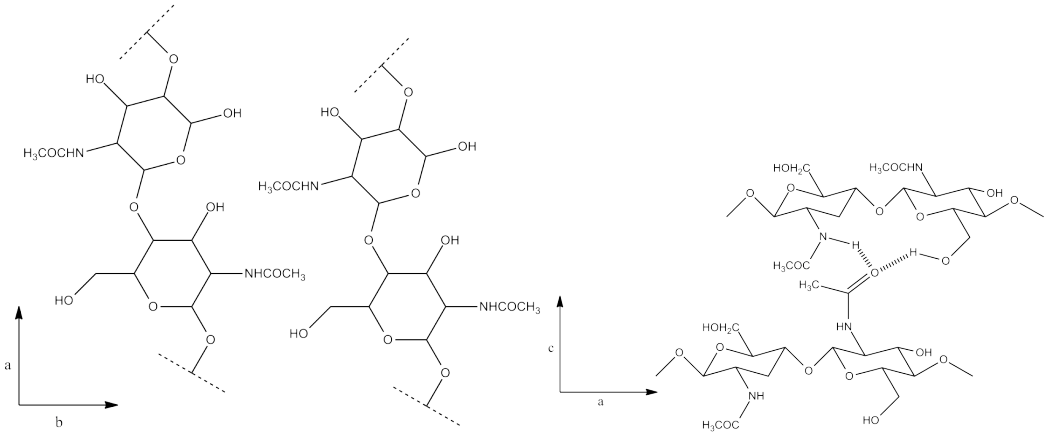


Figure 3: Projections du modèle proposé pour la chitine β

La chitine γ dont les chaînes sont organisées de façon à avoir deux chaînes parallèles pour une anti-parallèle, est une forme plus rare que la chitine α et β. La chitine γ est présente dans la cuticule de brachiopodes inarticulés et dans les cocons de scarabées.

L'étape de désacétylation de la chitine joue un rôle important dans la production de chitosane car elle permet de contrôler le degré de désacétylation (DD).

Le DD correspond à la fraction molaire des unités D-glucosamine par rapport au nombre d'unités totales (unités D-glucosamine et unités N-acetyl-D-glucosamine). Certains auteurs se réfèrent au degré d'acétylation (DA = 1-DD) qui correspond à la fraction molaire des unités N-acétyle-D-glucosamines par rapport au nombre d'unités totales.

La valeur du DD du chitosane est très importante car elle influence les propriétés du chitosane et son comportement en solution, c'est-à-dire :

- ✓ Sa solubilité ;
- ✓ Sa mobilité macromoléculaire ;
- ✓ Sa conformation ;
- ✓ Sa viscosité en solution.

De manière générale, on considère que la chitine a été transformée en chitosane lorsque le degré de désacétylation est supérieur à 50 %. Le mécanisme de désacétylation sera présenté dans le paragraphe 1.1.2.

Le chitosane est lui aussi un polymère semi-cristallin. En fonction des techniques de mise en œuvre, le taux de cristallinité et la structure cristalline du chitosane sont susceptibles de varier. Ainsi, la conception d'un film de chitosane par évaporation à partir d'une solution génère un matériau amorphe alors qu'un tendon de chitosane (hydraté) obtenu à partir de la désacétylation d'une fibre de chitine de crabe possède une structure cristalline orthorhombique de dimension : a = 8,95 Å ; b = 16,97 Å ; c = 10,34 Å. Pour obtenir un tendon de chitosane anhydre, un tendon de chitosane hydraté est plongé dans une solution d'acide acétique (4 M)/ isopropanol (1 : 3 v/v) à température ambiante, puis séché dans une enceinte avec une humidité relative de 100 % pendant plusieurs jours. Un tendon de chitosane anhydre a lui une structure cristalline orthorhombique : a = 8,26 Å ; b = 8,50 Å ; c = 10,43 Å. [5] Il est observé une diminution des paramètres a et b de la maille et de la distance entre les hélices de chitosane en raison de l'élimination des molécules d'eau.

De plus, par solubilisation du chitosane dans des acides organiques ou inorganiques[5], il est possible d'obtenir selon l'acide utilisé du chitosane sous deux formes cristallines orthorhombiques dénommées chitosane I (a = 9,57 Å; b = 18,64 Å ; c = 10,40 Å) et chitosane II (a = 10, 58 Å ; b = 10,58 Å ; c = 40,80 Å) dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau ci-dessous **Tableau 1**.

	Maille	Dimension (Å)	Pas de l'hélice	Θ (°)	PLANS
Chitosane I	orthorhombique	a = 9,57	5,2	9°	130
		b = 18,64		10°	022
		c = 10,40			
Chitosane II	orthorhombique	a = 10, 58	5,09	9	131
		b = 10,58		11	037
		c = 40,80			

Tableau 1 : Données cristallographiques du chitosane

Pour obtenir du chitosane I, un tendon de chitosane hydraté est plongé dans une solution HNO_3 (7M) pendant 10 - 20 min à température ambiante, puis le tendon est lavé avec de l'eau et séché à l'air libre. D'autres acides tels que HBr, HI, $HClO_4$, acide (L ou D-lactique, maléique, L-ascorbique, salicylique) permettent d'obtenir ce type de chitosane.[5]

[5] Ogawa, K., Yui, T., Okuyama, K. *Inter. J. Bio. Macromol.*, **2004**, 34, 1

Le chitosane II est obtenu à partir d'un tendon de chitosane hydraté qui est plongé dans une solution d'acide formique (4 M)/ isopropanol (1 : 3 v/v) à température ambiante, puis séché à l'air libre. D'autres acides tels que du HF, HCl, H_2SO_4, HIO_4, H_3PO_4, acide (succinique, fumarique, L-tartarique, formique, propionique, butyrique) permettent aussi d'obtenir du chitosane II.[5]

Les cristaux de type I sont anhydres alors que les cristaux de type II sont hydratés.

Le taux de cristallinité est un paramètre non négligeable dans le contrôle de certaines propriétés telles que l'accès à des groupements fonctionnels (amine, hydroxyle) sur les chaînes du polymère, les propriétés de gonflement dans l'eau ou les propriétés de diffusion.[2,6]

1.1.2 Procédé d'extraction et de désacétylation de la chitine

1.1.2.1 Méthodes de production du chitosane

Il existe une multitude de méthodes de préparation du chitosane à partir des déchets marins.[7] La plus couramment utilisée nécessite d'extraire en trois étapes la chitine des déchets de crustacés puis de désacétyler cette dernière pour synthétiser le chitosane (**Figure 4**) :

1) Les déchets de crustacés sont broyés ;

2) Les protéines et les colorants naturels sont éliminés en milieu basique (solution de soude NaOH entre 0,1 à 5 M) ;

3) Le carbonate de calcium ($CaCO_3$) présent dans la carapace est ensuite éliminé par dissolution en milieu acide HCl (1 - 10 M). On obtient alors de la chitine brute ;

4) La chitine brute (DD ~ 20 – 30 %) va subir une désacétylation en milieu basique (solution de NaOH 35 à 50 % en masse) pour donner du chitosane. La réaction est effectuée à des températures comprises entre 80 - 150 °C pendant une durée allant de 0,5 à 10 h.

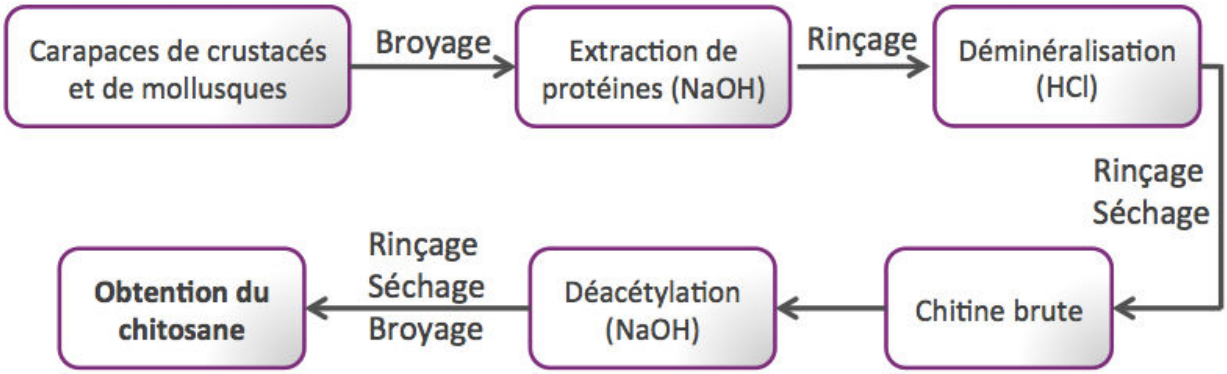


Figure 4 : Extraction de la chitine et synthèse du chitosane

[6] Kurita, K. *Marine Biotechnol*, **2006**, 8, 203

[7] Blackwell, J. Chitin. **In** : Walton AG, Blackwell J. *Biopolymers*. New York : Academic Press, **1973,** p. 474

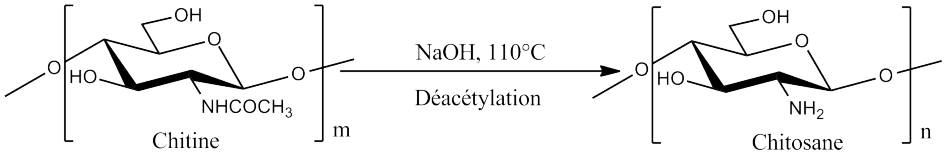


Figure 5 : Désacétylation de la chitine en milieu basique pour obtenir du chitosane

On obtient alors un chitosane dont le DD est compris entre 70 – 80 %. Il faut noter néanmoins que les trois étapes d'extraction de la chitine (déprotéinisation, déminéralisation et désacétylation) influencent la qualité du chitosane (**Figure 5**). Le choix des conditions opératoires est un véritable enjeu pour la synthèse de polymères de masse molaire moyenne élevée. Ce traitement a pour effet secondaire de rompre les chaînes polymères et de réduire la masse molaire du chitosane par rapport à celle de la chitine dont il est issu (cette dégradation peut être atténuée en travaillant sous une atmosphère non oxydante).

Le chitosane issu de champignons est extrait de sources fongiques de types *Agaricus bisparus* (Champignons de Paris) et *Aspergillus niger* (utilisée pour la production d'acide citrique). Ce chitosane est produit par un processus d'hydrolyse suivi de lavage (brevet de l'entreprise Kitozyme)[8].

1.1.2.2 Les grades de chitosane

L'extraction de la chitine et sa transformation en chitosane permettent d'obtenir différents grades de cet hétéropolysaccharide (**Tableau 2**) : le grade pharmaceutique, alimentaire, cosmétique, technique.[9]

Les grades de chitosane pharmaceutique et cosmétique ont un DD supérieur à 90 %. Une haute pureté est requise pour entrer dans la préparation de crèmes ou médicaments. C'est la raison pour laquelle le chitosane utilisé, pour ce grade, est issu de champignons ou d'insectes. Le grade alimentaire possède un DD entre 85 et 90 %. Une grande pureté du produit est également requise, car ce polysaccharide peut entrer dans la composition de produits alimentaires ou être utilisé dans le domaine de l'emballage alimentaire. Le grade technique du chitosane possède un DD entre 70 % et 90 %.

Origine de la chitine	Grades de chitosane	Degré de désacétylation	Viscosité (cP.s)
Champignon	Cosmétique	85 % - 92 %	10 - 100
Champignon	Pharmaceutique	90 % - 95 %	-
Arthropodes	Alimentaire	85 % - 92 %	-
Arthropodes, Céphalopodes	Technique	80 % - 92 %	50 - 250
		75 % - 85 %	200 - 750
		75 % - 83 %	700 - 2100

Tableau 2 : Liste des différents grades de chitosane

[8] Versali, M.-F., Clerisse, F., Bruyere, J.-M., Gautier, S. *Dérivés de membranes cellulaires provenant de la biomasse et leur préparation* **[en ligne].** 2003. Disponible sur : https://www.google.com/patents/WO2003068824A1?cl=fr&hl=fr (Consulté le 07/04/2017)

[9] Heppe Medical Chitosan GmbH (HMC+). *Products and Service* **[en ligne].** Disponible sur : https://www.gmp-chitosan.com/en/products-services/downloads/Productspecifications/lang,en-gb/

Les principaux producteurs de chitine et de chitosane sont, dans l'ordre, le Japon, l'Inde, les Etats-Unis et l'Europe. Le Japon reste leader dans la production, la commercialisation et la consommation. La production mondiale de chitine est estimée entre 2 000 et 3 000 $t.an^{-1}$ dont 60 à 70 % sert à la production de chitosane. Au Japon, on peut trouver plusieurs produits alimentaires enrichis en chitosane (nouilles, pâtes de soja). Aux Etats-Unis, le chitosane n'est autorisé que comme complément alimentaire pour réguler la flore intestinale et favoriser l'élimination du cholestérol. Le prix de vente du chitosane varie entre 20 et 10 000 euros le kilogramme en fonction de ses caractéristiques (**Tableau 3**).

Entreprises	Pays	Caractéristiques
Sigma aldrich	Etats-Unis	Origine : Arthropodes, Céphalopodes Haute pureté Masse molaire : 60 kDa – 1 000 kDa DD > 85 %
TCI Europe	Europe Etats-Unis Asie	Origine : Arthropodes, Céphalopodes Masse molaire : 60 kDa – 800 kDa DD > 75 %
Chitosanelab	France	Origine : Arthropodes, Céphalopodes Masse molaire : 60 kDa – 1 000 kDa DD > 90 %
Glentham Life Sciences	Angleterre	Origine : Arthropodes, Céphalopodes Masse molaire : 30 kDa – 1 800 kDa DD > 90 %

Tableau 3: Liste des entreprises qui vendent des lots de chitosane

1.1.3 Propriétés du chitosane

Comme nous l'avons expliqué dans la partie précédente, les propriétés du chitosane dépendent du DD et de la masse molaire. Ces paramètres influencent les propriétés physiques, chimiques et aussi biologiques.

1.1.3.1 Solubilité

Concernant la solubilité du chitosane, celui-ci est soluble dans l'eau en milieu acide (pH 3 à 4) grâce à la protonation de ses fonctions amines. L'acide le plus utilisé est l'acide acétique dilué, mais il est aussi possible de le solubiliser dans des solutions diluées (0,1 à 1 %) d'acide nitrique et chlorhydrique. Le chitosane a un pKa de 6,4.[10] Sa solubilité dépend de la force ionique, du pH, de la nature de l'acide et de la distribution des groupements acétylés le long de la chaine du polymère.[11,12]

[10] Sorlier, P., Denuziere, A., Viton, C., Domard, A. *Biomacromol.*, **2001**, 2, 765
[11] Kim, K.M., Son, J.H., Kim, S.-K., Weller, C.L., Hanna, M.A. *J. Food Sci.*, **2006**, 71, E119

Par exemple, un enchaînement successif de plusieurs motifs N-acétyle confère au polymère un caractère plus hydrophobe et des propriétés auto-associatives (telles que des propriétés viscosifiantes et gélifiantes) qui modifient sa solubilité.

Le caractère polycationique du chitosane intéresse l'industrie car il est possible de le faire réagir avec plusieurs types de molécules anioniques (protéines, lipides, tensioactifs). Ainsi, il peut être utilisé comme un agent antistatique et humectant.[13]

1.1.3.2 Chélation des ions métalliques

Le chitosane a une forte capacité de sorption et une forte affinité pour les ions métalliques. L'interaction se fait selon deux processus :

- ✓ La chélation de cations métalliques ;
- ✓ L'attraction électrostatique d'anions métalliques.

La chélation de cations métalliques est réalisable par le doublet non liant de l'amine. Cette interaction dépend du pH (neutre ou basique) et de l'accessibilité des fonctions amine. La chélation des anions métalliques est possible via l'attraction électronique entre l'anion et la fonction de l'ammonium du chitosane en milieu acide. L'interaction électrostatique est contrôlée par le pH en milieu acide et dépend fortement de l'accessibilité des fonctions amine et de leur nombre. Ses propriétés polyélectrolytes et chélatantes en font un bon candidat pour des applications environnementales, telles que le traitement des eaux de piscines et des effluents industriels contenant des métaux,[14,15] et des molécules aromatiques. [16]

1.1.3.3 Propriétés biologiques

En ce qui concerne les propriétés biologiques, le chitosane est utilisé comme un substitut des milieux biologiques en raison de la présence dans sa structure chimique de liaisons glycosidiques et de résidus N-acétyl-glucosamine. Ces deux éléments constituent les structures cellulaires de la plupart des tissus vivants.

Le chitosane est non toxique, biodégradable et bioactif.[1] Sa présence dans un organisme n'entraine ni réactions inflammatoires ni rejets. Il est biorésorbable, anti-thrombogénique, hémostatique, anti-tumoral et cicatrisant.

Dans le domaine du traitement biomédical et pharmaceutique, les propriétés biologiques et bioactives du chitosane le rendent très intéressant pour la mise au point de revêtements d'objets en contact avec le sang.[17] L'équipe de Zarycki et Modrzejawska[18] a montré qu'il était possible de fabriquer des organes ou des tissus artificiels, car le chitosane bénéficie de propriétés d'hémocompatibilité. Ce polysaccharide accélère aussi la cicatrisation des plaies.

---

[12] Rinaudo, M., Pavlov, G., Desbrieres, J. *Polym.*, **1999**, 40, 7029

[13] Struszczyk, M.H. *Polim.*, **2002**, 47, 396

[14] Gerente, C., Lee, V.K.C., Le Cloirec, P., Mckay, G. *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.*, **2007**, 37, 41

[15] Crini, G. *Bioresour. Technol.*, **2006**, 97, 1061

[16] No, H.K., Meyers, S.P., *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **2000**, 163, 1

[17] Sandford, P.A., Chitosan : commercial uses and potentials. **In** : Skjak-Brack, G., Anthonsen, T., Sandford, P.A. *Chitin and chitosan. Sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications*. London and New York : Elsevier, 1989, p. 51

[18] Zarzycki, R., Modrzejewska, Z. *Polim. Med.*, **2003**, 55, 1451

Des études récentes ont montré que le chitosane a un effet bénéfique sur le renforcement du système immunitaire.[19,20] Dans un autre domaine, ce biopolymère est également employé comme agent antimicrobien pour éviter la détérioration des aliments et la prolifération bactérienne. L'encapsulation des produits phytosanitaires avec du chitosane permet de les protéger des attaques de champignons et de bactéries pathogènes.[21,22]

1.1.4 Techniques de caractérisation du chitosane

Outre la viscosimétrie, qui permet d'accéder à la mesure des masses molaires moyennes, la caractérisation structurale du chitosane repose essentiellement sur l'utilisation de techniques de spectroscopie (Infra-Rouge[23], Résonance Magnétique Nucléaire, etc.), et de dosages[24] (dosage UV, dosage potentiométrique, dosage colloïdal et analyse élémentaire) qui permettent de déterminer son degré de désacétylation. Dans cette partie, la RMN ^{1}H, qui permet d'identifier le DD de façon précise, ainsi que la viscosimétrie seront présentées.

1.1.4.1 Caractérisation par viscosimétrie

La détermination des masses molaires moyennes par viscosimétrie peut être effectuée à l'aide d'un rhéomètre[25] ou d'un viscosimètre capillaire. La deuxième méthode est la plus utilisée dans la littérature pour le chitosane.[26] La masse molaire moyenne viscosimétrique du chitosane est obtenue à partir de la viscosité intrinsèque mesurée $[\eta]$ et de l'équation de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) (**Equation 1**) :

$$[\eta] = K\overline{M_v^a}$$

Equation 1

Généralement, les valeurs des constantes K et *a* dépendent du solvant, du polymère et de la température. Pour le chitosane, ces constantes sont influencées par le degré de désacétylation. Dans la littérature, une liste de valeurs est proposée selon le solvant, la température, et la concentration en acide utilisée dans le cas d'une dissolution en solution aqueuse acidifiée.[27] Choisir le bon solvant est important pour éviter la formation d'agrégats dont la présence fausserait les mesures. Les valeurs K et *a* ont été déterminées préalablement par viscosimétrie à partir d'échantillons dont les $\overline{M_W}$ sont obtenues par SEC, avec un détecteur à diffusion de la lumière. Il suffira de se placer pour l'analyse viscosimétrique dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour déterminer les constantes K et *a* de l'équation MHS.

---

[19] Ravi Kumar, M.N.V. *React. Funct. Polym.*, **2000**, 46, 1

[20] Shi, C., Zhu, Y., Ran, X., Wang, M., Su, Y., Cheng, T.J. *Surgical Research*, **2006**, 133, 185

[21] Muzzarelli, R.A.A., *Carbohydr. Polym.*, **1983**, 3, 53

[22] Azullo, E., Rodriguez, M.S., Ramos, V., Albertenga, L. *Macromol. Biosci.*, **2003**, 3, 521

[23] Brugnerotto, J., Lizardi, J., Goycoolea, F.M., Argülles-Monal, W., Desbrières, J., Rinaudo, M. *Polymer*, **2001**, 42, 3569

[24] A) Neugebauer, W.A. *Carbohydr. Res.*, **1989**, 189, 363. B) Tolaimate, A., Desbrière, J., Rhazi, M., Alagui, A., Vincendon, M., Vottero, P. *Polymer*, **2000**, 41, 2463. C) Chen, R.H., Chang, J.R., Shyur, J.S. *Carbohydr. Res.*, **1997**, 299, 287. D) Kasaai, M.R., Arul, J., Chin, S.L., Charlet, G. *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **1999**, 120, 201

[25] Iversen, C., Kjøniksen, A.L., Nyström, B., Nakken, T., Palmgren, O., Tande, T. *Polym. Bull.*, **1997**, 39, 747

[26] Roberts, G.A.F., Domszy, J.G. *Int. J. Biol. Macromol.*, **1994**, 101, 227

[27] Rinaudo, M. Milas, M., Le Dung, P., *Int. J. Biol. Macromol.*, **1993**, 15, 281

1.1.4.2 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) liquide :

Caractérisation

Le chitosane est constitué d'atomes de H, C, N, O. L'attribution des signaux est réalisée sur les spectres RMN de ^{1}H, de ^{13}C. La structure du chitosane ne permet pas une attribution facile, mais elle peut être réalisée en effectuant des spectres complémentaires (2 D_{C-H}, 2 D_{H-H}, DEPT). Ces spectres permettent d'effectuer une corrélation entre les atomes de H et de C, ou entre les atomes de H.

La présentation des techniques de RMN se limitera ici à l'analyse par RMN ^{1}H.

Analyse du spectre RMN ^{1}H

La **Figure 6** représente un spectre RMN ^{1}H de chitosane issu de la littérature.[28] Le spectre est réalisé à 65 °C dans un mélange d'eau deutérée (D_2O)/ acide chlorhydrique deutéré (DCl) en utilisant l'acétone comme référence interne.

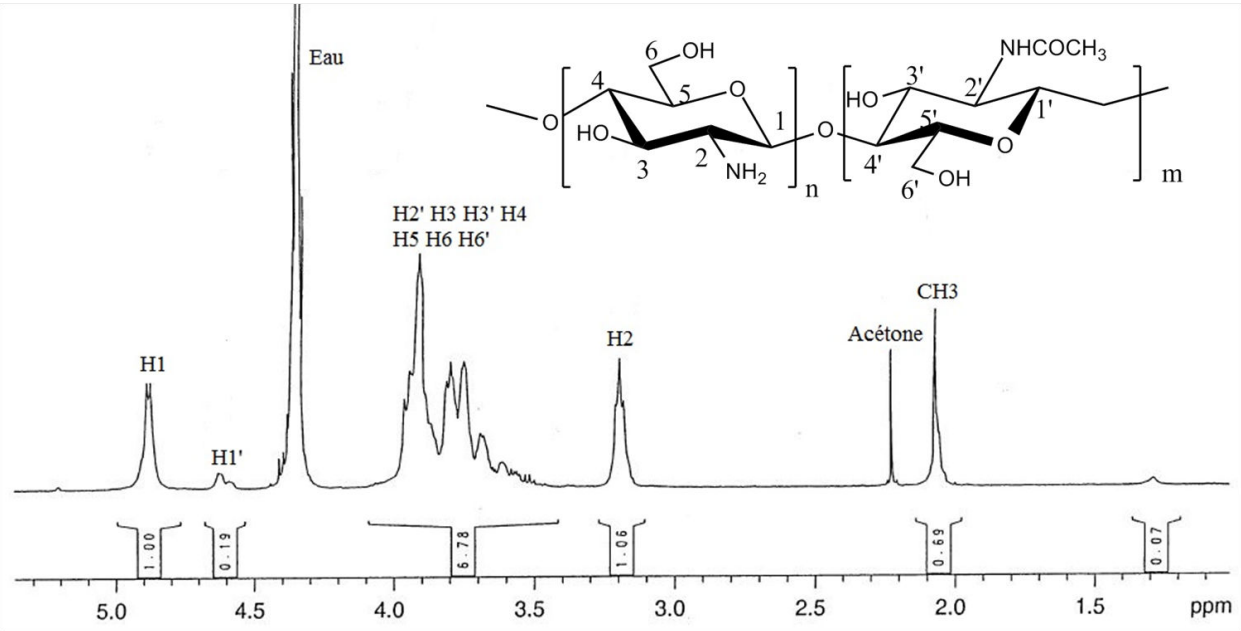


Figure 6: Spectre RMN ^{1}H du chitosane (D_2O / DCl , 65 °C)[32]

Sur le spectre ci-dessus plusieurs pics sont facilement attribuables. Ainsi, le déplacement chimique (δ = 2 ppm) correspond au groupement méthyle du motif N-acétyl-D-glucosamine. Les protons H1 et H1' des atomes de carbones C1 et C1' sont déblindés à cause de l'atome d'oxygène de la liaison glucosidique entre les deux motifs de glucosamine. Leurs déplacements chimiques sont respectivement (δ_1 = 4,8 ppm et $\delta_{1'}$ = 4,6 ppm). Il est aussi observé que les protons H2', H3, H3', H4, H5, H5', H6, et H6' sont considérés comme équivalents car il est difficile de les discriminer. Le déplacement chimique du H2 est δ = 3,2 ppm.

[28] Yung Yang, B., Montgomery, R., *Carbohydr. Res.*, **2000**, 323, 156

L'attribution du spectre RMN ^{1}H varie selon les auteurs. Les attributions les plus communes dans la littérature sont proposées dans le **Tableau 4**.

	Kubota[29]	Rinaudo[30]	Shigemasa[31]	Yun YANG[32] Crini[33]	Zong[34]	Domard[35]	Vårum[36]
Solvant	CF_3COOD	CD_3COOD	DCl	CD_3COOD	CF_3COOD	D_2O	D_2O
δ (ppm)							
CH_3	2,05	1,97	2	2,06	1,95	1,91	2,04
H1	4,86	4,59	-	4,87	4,4	4,77	4,85
H1'	4,57	-	-	4,60	-	-	4,55-4,65
H2	3,16	2,86	3	3,19	3	3,07	3,15
H2'	3,77	-	3,5-4	-	3,5-3,8	-	3,5-4
H3	3,87	3,63		-		3,8	
H3'	3,52	-		-		-	
H4	3,4 - 4,1	3,70		-		3,77	
H5		3,59		-		3,63	
H6		3,71 et 3,86		-		3,66	
H4'-H5'-H6'	-	-		-	-	-	-

Tableau 4 : Attributions des signaux du spectre RMN ^{1}H selon différents auteurs

La valeur du δ des différents protons dépend du solvant, ce qui explique les variations observées dans le **Tableau 4**. Dans les travaux de Crini[32] et Yun Yang[31], les protons H3, H4, H5, H6 sont considérés comme équivalents quel que soit le motif, car ils sont difficiles à discriminer.[37]

En général, l'acide acétique CD_3COOD (pour Rinaudo[29], Crini[32] et Yun Yang[31]) et l'acide chlorhydrique DCl (pour Shigemasa[35]) sont utilisés mais l'acide trifluoroacétique CF_3COOD (pour Kubota,[33] Zong[38]) a quelquefois été employé pour caractériser le chitosane.

[29] Kubota, N., Eguchi, Y. *Polym. J.*, **1997**, 29, 123

[30] Rinaudo, M., Le Dung, P., Grey, C., Milas, M. *Inter. J. Biol. Macromol.*, **1992**,14, 122

[31] Shigemasa, Y., Matsuura, H., Sashiwa, H., Saimoto, H. *Inter. J. Biol. Macromol,* **1996**, 18, 237

[32] Yun Yang, B., Montgomery, R. *Carbohydr. Res.*, **2000**, 323, 156

[33] Crini, G., Torri, G., Guerrini, M., Morcellet, M., Weltrowski, M., Martel, B. *Carbohydr. Polym.*, **1997**, 33, 145

[34] Zong, Z., Kimura, Y., Takahashi, M., Yamane, H. *Polym.,* **2000**, 41, 899

[35] Domard, A., Grey, C., Rinaudo, M., Terrassin, C. *Inter. J. Biol. Macromol.*, **1987**, 9, 233

[36] Vårum, K.M., Anthonsen, M. W., Grasdalen, H., Smidsrød, O. *Carbohydr. Res.*, **1991**, 211, 17

[37] Lebouc, Fanny. *Synthèse et caractérisation de polymères à base de chitosane- Chitosane greffé poly(éthylène glycol) et chitosane phosphore. Chimie organique, minérale, industrielle*. Caen : U.F.R. Science, Ecole doctorale normande chimie-biologie, 2004, 219.

Une grande partie des spectres RMN ^{1}H est réalisée à une température comprise entre 60 et 80 °C. En effet, à 25 °C, le pic de l'eau est présent au même déplacement chimique que les pics des protons anomériques du chitosane.

Augmenter la température permet de déplacer le pic de l'eau vers les champs forts. Ainsi à 80 °C, ce pic est à 4,1 ppm au lieu de 4,8 ppm à 20 °C. En outre, la viscosité de la solution diminue permettant une meilleure résolution du spectre.

Détermination du DD à partir des données RMN ^{1}H

La valeur du DD est déterminée en réalisant le rapport de la surface de pics précis par rapport à un standard interne. La totalité des pics caractéristiques du chitosane peut être employée pour définir les différents rapports d'intensité permettant le calcul du DD.

Les différents calculs du DD se font selon les équations suivantes :

✓ L'aire du pic (A) correspondant au proton du groupement méthyle est comparée à l'aire du pic du proton H2, présent dans le motif D-glucosamine[38] :

$$DD = 1 - DA = 1 - \frac{\frac{A_{CH_3}}{3}}{A_{H_2}}$$

Equation 2

✓ L'aire du pic du proton appartenant au groupement méthyle comparée à l'aire des deux protons anomériques, correspondant aux deux motifs du chitosane[39] :

$$DD = 1 - DA = 1 - \frac{\frac{A_{CH_3}}{3}}{A_{H_1+H_1'}}$$

Equation 3

✓ L'aire du pic du proton anomérique du motif N-acétyl-D-glucosamine comparée à l'aire des pics des deux protons anomériques,

$$DD = 1 - DA = 1 - \frac{A_{H_1'}}{A_{H_1+H_1'}}$$

Equation 4

✓ L'aire du pic du proton appartenant au groupement méthyle comparée à l'aire des pics des protons du motif D-glucosamine en excluant les protons anomériques[40],

$$DD = 1 - DA = 1 - \frac{\frac{A_{CH_3}}{3}}{\frac{A_{H_2+H_3+H_4+H_5+2H_6}}{6}}$$

Equation 5

[38] Shigemasa, Y., Matsuura, H., Sashiwa, H., Saimoto, H., *Inter. J. Biol. Macromol.*, **2002**, 31, 1

[39] A) Yun Yan, B., Montgomery, R., *Carbohydr. Res.*, **2000**, 323, 156. B) Crini, G., Torri, G., Guerrini, M., Morcelle, M., Weltrowski, M., Martel, B., *Carbohydrate Polym.*, **1997**, 33, 145.

[40] Kubota, N., Eguchi, Y. *Polym. J.*, **1997**, 29, 123

✓ Shigemasa[38] propose d'utiliser un autre groupe de proton utilisé comme standard interne (H2, H3, H3', H4, H4', H5, H5', H6). Il rassemble tous les protons du groupement méthyle du motif N-acétylé. Le DD est ensuite calculé en réalisant le rapport de l'aire du pic du proton H2 ou d'un proton du groupement méthyle sur celle de l'aire du standard.

$$DD = 1 - DA = 1 - \frac{A_{H_2}}{\frac{A_{H_2'+H_3+H_3'+H_4+H_4'+H_5+H_5'+2H_6+2H_6'}}{11}}$$

Equation 6

$$DD = 1 - DA = 1 - \frac{\frac{A_{CH_3}}{3}}{\frac{A_{H_2'+H_3+H_3'+H_4+H_4'+H_5+H_5'+2H_6+2H_6'}}{11}}$$

Equation 7

Le calcul du DD par RMN donne des valeurs fiables et reproductibles.

1.1.5 Modifications chimiques

Une chimie très riche s'est développée autour de la modification de l'amine primaire (**Figure 7**). Elle peut être fonctionnalisée par une réaction avec un aldéhyde ou une cétone par formation de l'imine correspondante (base de schiff). Cette voie a été utilisée pour la réticulation du chitosane par le glutaraldéhyde. [41] Le chitosane modifié par le glutaraldéhyde possède des propriétés mucoadhésives et peut être utilisé dans la libération ou le transport de principes actifs.

Les fonctions amine et alcool peuvent être acylées,[42] acétylées,[43] alkylées,[46] halogénées.[44] Certains dérivés peuvent servir de précurseurs pour de nouvelles modifications chimiques. Ils peuvent contribuer à la réticulation du chitosane en présence d'épichlorohydrine ou de l'acide adipique dihydrazine. [45]

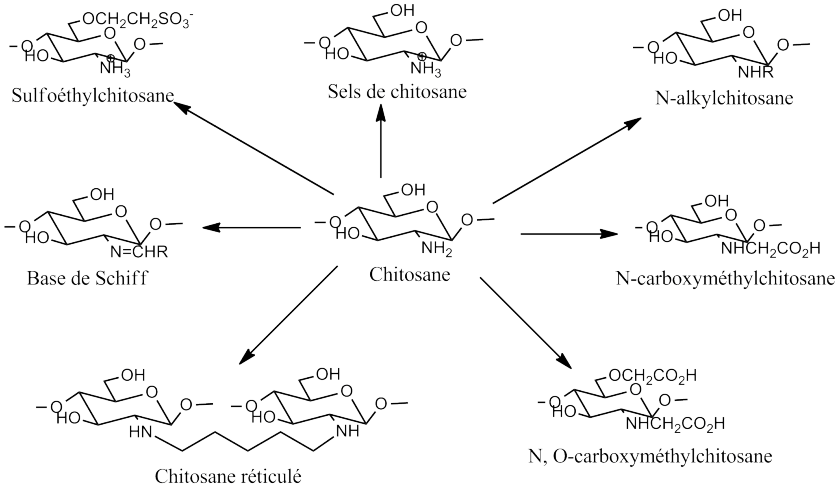


Figure 7: Dérivés chimiques du chitosane

[41] Genta, I., Constantini, M., Asti, A., Conti, B., Montanari, L. *Carbohydr. Polym.*, **1998**, 36, 81
[42] Sashiwa, H., Shigemasa, Y. *Carbohydr. Polym.*, **1999**, 39, 127
[43] Baumann, H., Faust, V. *Carbohydr. Res.*, **2001**, 331, 43
[44] Tseng, H., Takechi, K., Furuhata, K.I. *Carbohydr. Polym.*, **1999**, 39, 127
[45] Kituta, K., *Mar. Biotechnol.*, **2006**, 8, 203

Le chitosane est le deuxième polysaccharide le plus abondant sur Terre après la cellulose. Il est obtenu par la désacétylation de la chitine elle même issue des déchets de crustacés ou directement à partir des champignons. En fonction de l'origine de la source naturelle (animale ou végétale), le chitosane peut être utilisé pour des applications dans les domaines de la cosmétique, pharmacologie et l'alimentation. Ce polysaccharide marin est constitué d'unité D-glucosamine (majoritaire) et N-acétyl-D-glucosamine (minoritaire). Le chitosane est caractérisé par sa masse et son degré de désacétylation qui influent sur les propriétés physicochimiques du biopolymère (solubilité, viscosité, chélation de métaux).

1.2 Le κ-carraghénane

1.2.1 Origine et structure

Les carraghénanes sont des polysaccharides naturellement soufrés extraits des algues rouges (de l'espèce *Rhodophyceae*). Ils sont issus principalement de *Eucheuma cottoni, Chondras crispus*, *Gigartina stellata*, *Furcellaria fustigiato* et *Hypnea spp.* Les différentes formes de carraghénane trouvées dans la nature sont (**Figure 8**) appelées ν, μ et λ. A partir du μ-carraghénane et du ν-carraghénane, il est possible par voie enzymatique ou par un traitement alcalin d'obtenir du κ-carraghénane et du ι-carraghénane respectivement.

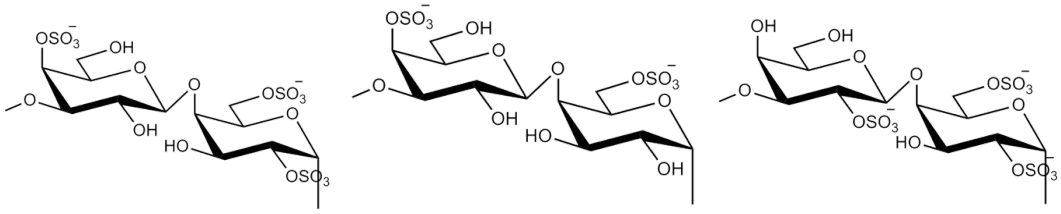


Figure 8 : Structures des formes de carraghénanes naturelles

Les carraghénanes possèdent deux unités galactose, notées G et D. Leurs principales différences structurales se situent au niveau de la position et du nombre des groupements sulfates, ainsi que la présence ou non de l'unité 3,6 anhydrogalactose (DA). Cette dernière unité est obtenue par la désulfatation du carbone C6 de l'unité D du μ-carraghénane ou ν-carraghénane par un traitement alcalin (ou par voie enzymatique). Il se produit une réaction de substitution (SN_2) entre l'alcoolate du carbone C3 (unité D) et le carbone C6 de cette même unité. La lettre S indique la présence d'un groupement sulfate sur l'unité D ou/et G. Les types de carraghénane les plus rencontrés dans le commerce sont le ι-carraghénane (deux groupements sulfate), le κ-carraghénane (un groupement sulfate), et le λ-carraghénane (trois groupements sulfate), ils sont présentés sur la **Figure 9**. Les carraghénanes forment donc une famille de galactoses hydrophiles linéaires à teneur en soufre variable : κ-carraghénane (22 % de sulfate) ; ι-carraghénane (32 % de sulfate) ; λ-carraghénane (38 % de sulfate).[46]

[46] FMC Health and Nutrition. *Carrageenan/Introduction* **[en ligne].** Disponible sur : http://www.fmcbiopolymer.com/Food/Ingredients/Carrageenan/Introduction.aspx

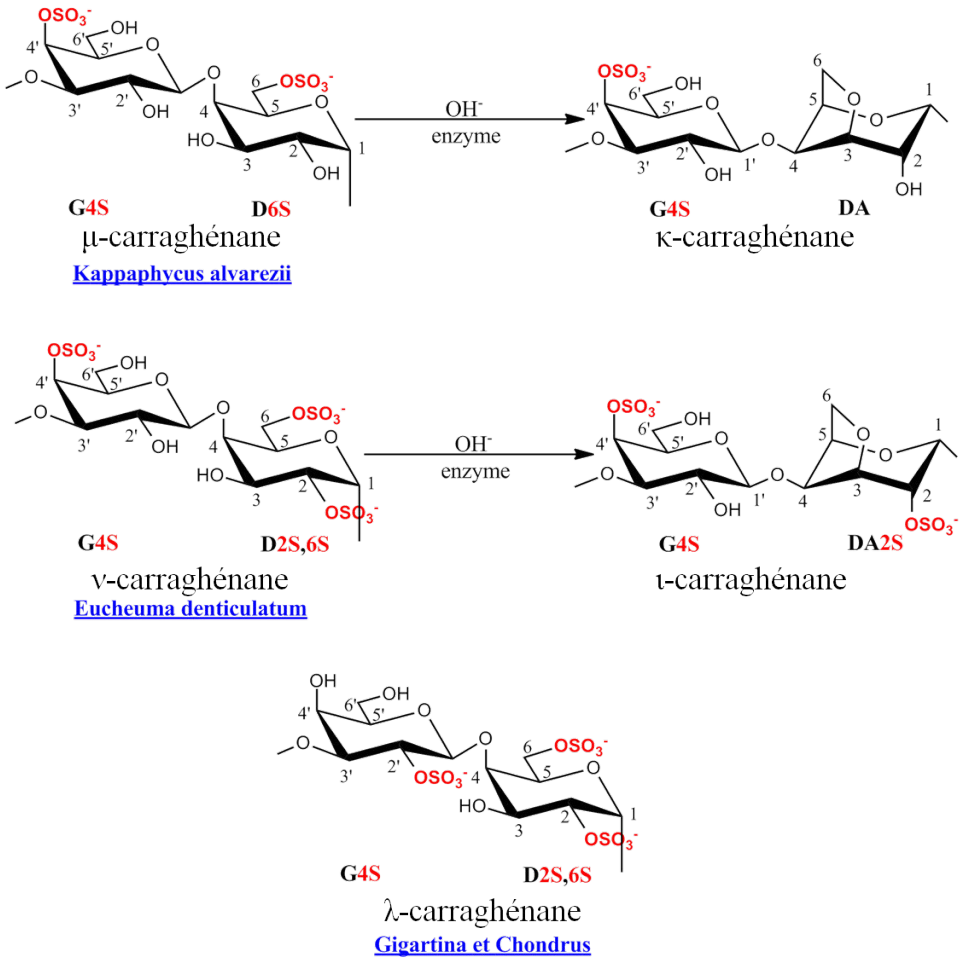


Figure 9: Représentation des différentes formes commerciales de carraghénane

La position du groupement sulfate dans le motif est signalée dans une dénomination codifiée par le numéro du carbone concerné par la liaison avec ce dernier. Leurs nomenclatures IUPAC et leurs notations codifiées sont présentées dans le **Tableau 5**.

Carraghénane	Nomenclature	Liaison glycosidique en C3	Liaison glycosidique en C4
κ	4'-sulfate carraghénane	G4S	DA
ι	2,4'-disulfate carraghénane	G4S	DA2S
λ	2, 6, 2'-trisulfate carraghénane	G2S	D2S, 6S

Tableau 5: Dénominations alternatives des différentes formes de carraghénane

Les principaux cations trouvés dans le carraghénane sont le sodium (Na^+) et le potassium (K^+). Leur nature dépend du traitement alcalin utilisé pour la production de carraghénane.

1.2.2 Production du κ-, ι-, λ-carraghénane

Le κ-, ι-, λ-carraghénane sont les carraghénanes majoritairement retrouvés dans le commerce. Le κ-, et le ι-carraghénane sont obtenus par un traitement alcalin ou enzymatique du μ- et ν-carraghénane, respectivement. Ils sont souvent utilisés en tant que gélifiants dans l'industrie alimentaire. Le λ-carraghénane extrait directement des algues rouges est utilisé en tant qu'épaississant dans les produits alimentaires.[47]

La production mondiale de κ-carraghénane est de l'ordre de 45 000 $t.an^{-1}$.[48] Environ 80 000 tonnes d'algues rouges séchées sont nécessaires pour obtenir 20 000 tonnes de κ-carraghénane.[49] Les algues rouges séchées de la famille *Gigartinaceae* sont traitées au préalable par NaOH (5 à 10 %) entre 80 et 90 °C.[50] Ensuite, les algues sont ébouillantées dans un mélange éthanol à 80 °C pour éliminer les substances solubles telles que les lipides, les pigments, et les protéines. Les résidus d'algues subissent un nouveau traitement dans l'eau à 100 °C. La phase aqueuse contenant le carraghénane et d'autres composés cellulosiques est conservée et lyophilisée. Ensuite, le lyophilisat est introduit dans de l'éthanol (96 %) ou du KCl pour faire précipiter le carraghénane. Cette étape permet d'éliminer une grande partie des composés cellulosiques. Le κ-carraghénane est collecté et séché à 60 °C (**Figure 10**).

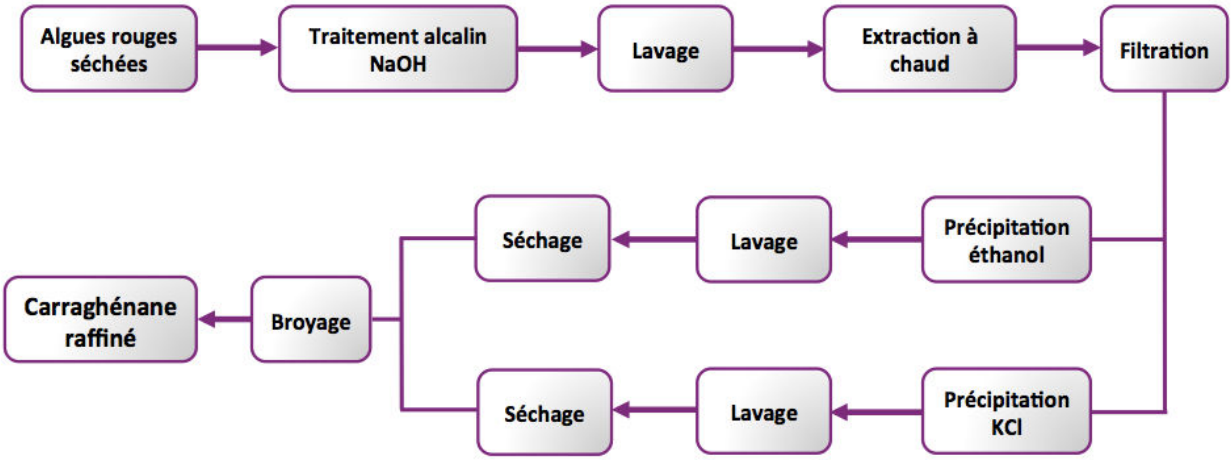


Figure 10 : Représentation des étapes d'extraction du κ-carraghénane

En ce qui concerne la production de λ- et de ι-carraghénane la description de la procédure n'est pas clairement présente dans la littérature.

Le λ-carraghénane est obtenu à partir de différentes espèces d'algues rouges *Gigartina* et *Chondrus*. Pour obtenir ce type de carraghénane, il est possible de réaliser le procédé présenté précédemment. Néanmoins, le λ-carraghénane est plus hydrophile que le κ-carraghénane.

[47] Prajapati, V.D., Maheriya, P.M., Jani, G.K., Solanki, H.K. *Carbohydr. Polym*., 2014, 105, 97

[48] McHugh, D.J. *A guide to the seaweed industry : FAO fisheries technical*. Rome : Food and Agriculture Organization of the United Nation, 2003, p. 61

[49] Bixler, H.J. *Hydrobiol.*, **1996**, 326, 35

[50] Ming Hou, J. Progressing and extraction of phycolloïds. **In** : *Report on the Regional workshop on the culture and utilization of seaweeds* (Vol II) Bangkok, Thailand : NACA, 1990

Une précipitation en présence d'alcool peut être effectuée. Le propanol ou l'éthanol sont souvent employés comme agent de précipitation.[51]

Le ι-carraghénane est plus hydrophile que le κ-carraghénane. Après une extraction à chaud, le pH de la solution alcaline (NaOH) est ajusté, puis la solution alcaline est soumise à une fine filtration. Le filtrat est concentré par évaporation pour réduire le volume. Une précipitation en présence d'alcool est réalisée. Le procédé est résumé sur la **Figure 11**.

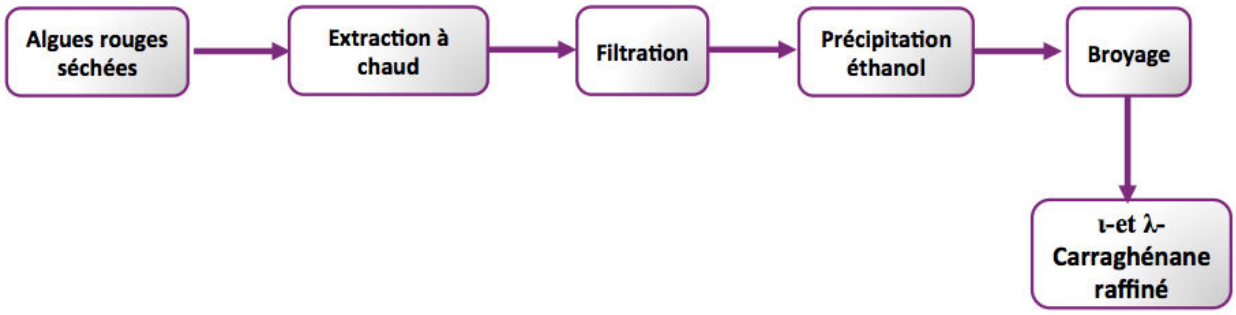


Figure 11 : Représentation des étapes d'extraction du ι et λ-carraghénane

De tous les types de carraghénane présentés, le κ-carraghénane est celui qui est le plus utilisé pour ses propriétés gélifiantes. Il présente un grand intérêt dans l'industrie alimentaire. Il existe deux grades de κ-carraghénane : du carraghénane raffiné (nommé E-407) ou semi-raffiné (nommé E-407a). Ces deux grades se différencient par une étape de précipitation qui est réalisée (E-407) ou non (E-407a) lors du procédé d'extraction. De plus, le carraghénane E-407a contient des impuretés cellulosiques.

Le carraghénane possède une structure amorphe à l'état solide. Néanmoins, il peut présenter une structure cristalline en présence de cations monovalents ou divalents (pour le ι-carraghénane). Les structures cristallines de ce polysaccharide seront présentées dans le paragraphe suivant 1.2.3.

1.2.3 Les propriétés du κ-carraghénane

Le κ-carraghénane est soluble dans l'eau mais insoluble dans les solvants organiques, et les huiles.

Les premiers paramètres qui influencent les propriétés du κ-carraghénane sont le nombre et la position des groupements sulfate, ainsi que la présence du motif 3,6-anhydrogalactose. Plus le nombre de fonctions ester sulfatées portées par le motif de répétition du carraghénane est élevé moins ces macromolécules sont solubles dans l'eau.

Les carraghénanes commerciaux ont une masse molaire moyenne comprise entre 100 000 $g.mol^{-1}$ et 1 000 000 $g.mol^{-1}$.[52] La valeur du pK_a des groupements sulfatés est aux alentours de 2.[53]

[51] Van de Velde, I.F., De Ruiter, G.A., Chapter 9 : Carrageenan. **In** : De Baets, S., Vandamme, E.J., & Steinbuchel, A., *Biopolymers, Volume 6, Polysaccharides II : Polysaccharides from Eukaryotes*. Wiley-VCH : Weinheim Germany, 2002, p. 245-273

[52] Campo, V. L., Kawano, D.F., Silva, D. B., Carvalho, D.I. *Carbohydr. Polym.*, **2009**, 77, 167

[53] Gu, Y.S., Decker, E. A., McClements, D. J. *J. Agric. Food Chem.*, **2004**, 52, 3626

Dans une solution de κ-carraghénane, la température est un paramètre qui influence la conformation des chaînes du polysaccharide. A une température élevée, les chaînes sont organisées de façon aléatoire alors qu'à basse température, elles se réorganisent et adoptent une conformation de type double hélice.[54]

La présence de l'unité DA est très importante car sa conformation chaise en $^{1}C_{4}$ (**Figure 12**) confère au κ-carraghénane des propriétés gélifiantes[55], liées à une structure secondaire de type hélicoïdale du carraghénane. Ainsi, l'absence de ces unités ne permet pas au μ-carraghénane, précurseur du κ-carraghénane, de former un gel.[56]

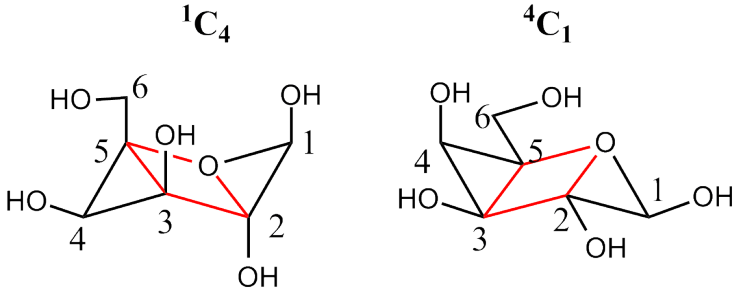


Figure 12: Représentation des conformations chaises présente dans le κ-carraghénane

Le κ -carraghénane peut former en solution un réseau tridimensionnel (**Figure 13**) qui est le résultat de la réticulation ou d'interactions ioniques entre les groupements sulfate du polysaccharide et un cation monovalent ou divalent.[57]

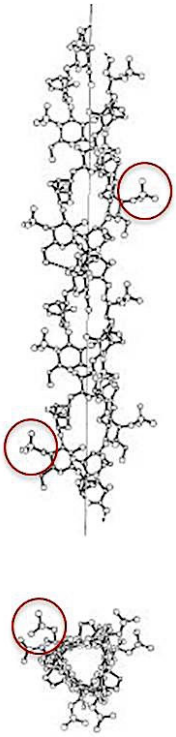


Figure 13 : Schéma des doubles hélices de κ-carraghénane (a) [57]. Les cercles rouges indiquent les groupements sulfates

[54] Stone, A.K., Nickerson, M.T. *Food Hydrocoll.*, **2012**, 27, 271

[55] Velde, F. *Food Hydrocoll.s*, **2008**, 22, 727

[56] Van de Velde,F., Knutsen, S.H.; Usov, A. L., Rollema, H.S., Cerezo, A.S. *Trends Food Sci. Technol.*, **2002**, 13, 73

[57] Millane, R.P., Chandrasekaran, R., Arnott, S. *Carbohydr. Res.*, **1988**, 182, 1

Le κ-carraghénane ne porte qu'une charge négative par unité disaccharidique. Le cation permettant la formation d'un réseau tridimensionnel stable pour le κ-carraghénane est le potassium (K^+).[57] Néanmoins, il est possible de former un réseau stable avec d'autres cations que le K^+ comme le sodium (Na^+), le calcium (Ca^{2+}), le magnésium (Mg^{2+}), et le strontium (Sr^{2+}).

Grâce à ses propriétés de gélification et physico-chimiques, le κ-carraghénane peut être utilisé dans l'industrie agroalimentaire comme additif pour les produits laitiers, les viandes, les condiments et les boissons.[58] Il est aussi employé comme agent émulsifiant, gélifiant, stabilisant, et épaississant.[59] Dans le domaine de l'industrie pharmaceutique, le κ-carraghénane va permettre d'immobiliser les cellules pour favoriser la production d'antibiotiques comme la tétracycline et ses dérivés.[60].

Enfin, le κ-carraghénane a également des propriétés biologiques intéressantes. Il possède notamment des propriétés anticoagulantes largement supérieures à celles de l'héparine[61] ainsi que des propriétés antivirales contre le VIH et le virus de l'herpès.[62,63] Un autre atout est sa capacité à limiter la progression de cellules cancéreuses par son effet antimétastasique, qui empêche les interactions entre les cellules cancéreuses et les différents substrats.[64] Il possède également des propriétés antioxydantes.

1.2.4 Modification chimique du κ-carraghénane

Plusieurs modifications chimiques ont été proposées pour moduler les propriétés physico-chimiques du carraghénane. Les fonctions hydroxyle primaires des unités G et secondaire des unités DA peuvent être modifiées par polymérisation, phosphorylation, acétylation, sulfatation, acylation pour des applications dans le domaine de la pharmacologie, et de la biotechnologie (**Figure 14)**.[52]

En 2005, Yuan *et al.*[65] ont modifié du κ-carraghénane par des réactions d'acétylation (AC_2O/Pyridine/DMF), sulfatation ($HClSO_3$/DMF), et de phosphorylation ($POCl_3$/formamide/ DMF) pour améliorer le pouvoir antioxydant du carraghénane. Ces réactions d'addition sont peu sélectives bien que dans le cas de la sulfatation la réaction se réalise d'abord sur l'hydroxyle primaire puis secondaire de l'unité G4S et dans un troisième temps sur l'hydroxyle secondaire de l'unité DA.

---

[58] McHugh, D.J. Ch. 7 : Carrageenan. **In** : *A guide to the seaweed industry : FAO fisheries technical*. Rome : Food and Agriculture Organization of the United Nation, 2003, p. 441

[59] Codex Alimentarias Commission (2010), GSFA Online : Food Additive Details, Carrageenan

[60] Asanza-Teruel, M.L., Gontier, E., Bienaine, C., Nava-Saucedo, J.E., Barbotin, J.N. *Enz. Micro. Technol.*, **1997**, 21, 314

[61] Senk, A.K., Das, A.K., Banerji, N., Siddhanta, A.K., Mody, K.H., Ramavat, B.K., *Inter. J. Bio. Macromol.* **1994**, 16, 279

[62] Caceres, P.J., Carlucci, M.J., Damonte, E.B., Matsuhiro, B., Zuniga, E.A. *Phytochem.*, **2000**, 53, 81

[63] Carlucci, M.J., Scolaro, L.A., Damonte, E.B. *Chemotherapy*, **1999**, 45, 429

[64] Yuan, H., Song, J., Li, X., Li, N., Dai, J. *Pharmacol. Res.*, **2004**, 50, 47

[65] Yuan, H., Zhang, W., Li, X.; Lue, X., Li, N., Gao, X. *Carbohydr. Res.*, **2005**, 340, 685

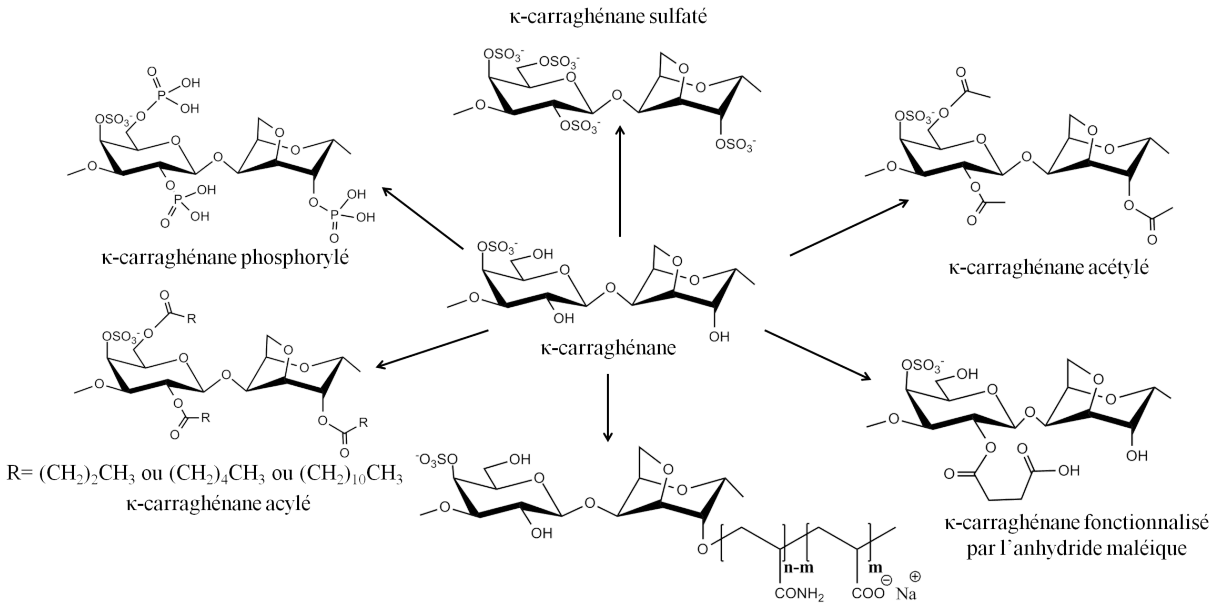


Figure 14: Schéma des modifications chimiques du κ-carraghénane

En 2006, Prasad *et al.*[66] ont greffé du polyméthacrylate de méthyle sur du κ-carraghénane par irradiation microonde en présence de persulfate de potassium. La fonction acide carboxylique aux deux extrémités du polyméthacrylate de méthyle se condense sur l'alcool primaire de l'unité D4S du disaccharide. Ces copolymères permettent de former des hydrogels biodégradables ayant un potentiel intéressant pour la vectorisation de principe actif[67] et pour l'immobilisation des enzymes.[68]

1.2.5 Techniques de caractérisation du carraghénane

La caractérisation du carraghénane est peu décrite dans la littérature. Cependant, des informations relatives à la polydispersité renseignent sur la qualité du polymère, de la même façon que la connaissance de la position des groupes sulfate permet de relier la structure polysaccharidique aux propriétés biologiques.[69] La spectroscopie RMN (^{1}H et ^{13}C) est la technique standard pour déterminer rapidement la structure chimique du carraghénane. La spectroscopie de masse a prouvé qu'elle pouvait également être utile pour caractériser des oligosaccharides sulfatés. D'autres techniques telles que la spectroscopie IR[70], la chromatographie d'exclusion stérique[71] et la colorimétrie[72] ont permis de caractériser ce polysaccharide marin.

1.2.5.1 Spectroscopie RMN

Cette technique permet de discriminer les différents types de carraghénane (κ, ι, λ) et la présence éventuelle d'impuretés au sein du polymère. La spectroscopie RMN ^{1}H est plus sensible et plus rapide que la RMN ^{13}C.[125]

[66] Prasad, K., Meena, R., Siddhanta, A.K. *J. Applied Polym. Sci.*, **2006**, 101, 161
[67] Pourjavadi, A., Barzegar, S., Zeidabadi, F. *React. Funct. Polym.*, **2007**, 67, 644
[68] Tumturk, H., Karaca, N., Demirel, G., Sahin, F. *Inter. J. Bio. Macromol.*, **2007**, 40, 281
[69] Aristotelis, A., Patrick, F., William, H., Michel, L. *J. Chromato.*, **2007**, 1147, 37
[70] Prado-Fernandez, J., Rodriguez-Vazquez, J.A.,Tojo, E., Andrade, J.M. *Anal. Chim. Acta*, **2003**, 480, 23
[71] Eremeeva, T. *J. Biochem. Biophys. Methods*, **2003**, 56, 253
[72] Soadjak, H.S., *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 4514

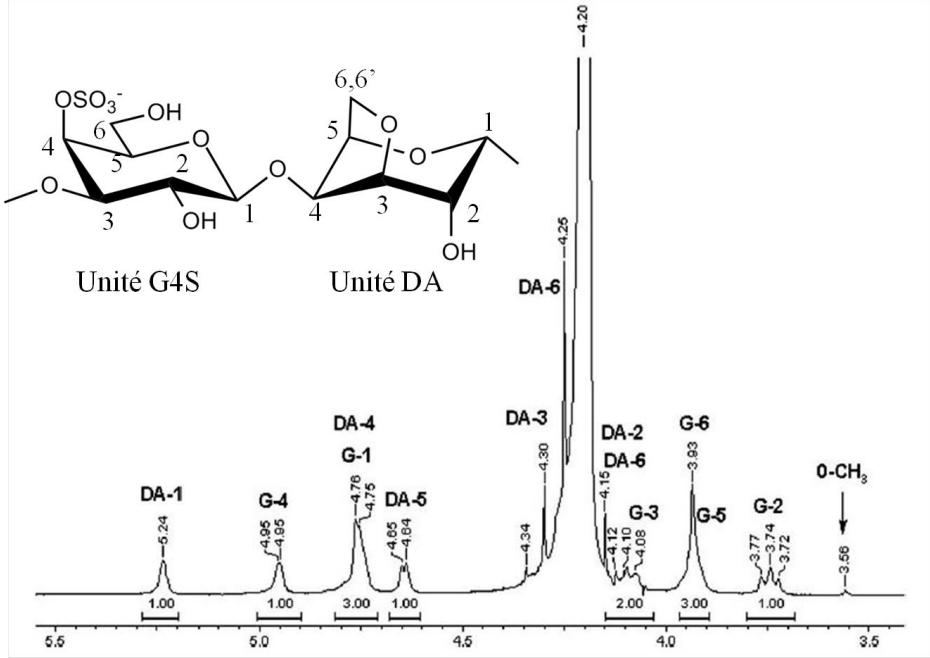


Figure 15 : Spectre RMN 1H du κ-carraghénane dans du deutérium (D_2O)

Un spectre RMN ^{1}H caractéristique du κ-carraghénane est présenté sur la **Figure 15**. Les déplacements chimiques des deux unités du κ-carraghénane sont présentés dans le **Tableau 6**. Les protons H1 de l'unité G et DA du κ-carraghénane sont déblindés du fait des deux atomes d'oxygène électroattracteurs liés aux C1 des unités G et DA. Dans l'unité G, le proton H1 a un déplacement chimique de 4,75 ppm alors que les autres protons H2 à H6 ont des déplacements chimiques dans la zone allant de 3,74 ppm à 4,10 ppm. Dans l'unité DA, le proton H1 a un déplacement chimique de 5,24 ppm alors que les autres protons H2 à H6 ont des déplacements chimiques dans la zone allant de 4,12 ppm à 4,75 ppm

De plus, il est observé dans ce tableau que les protons H6 et H6' de l'unité DA ont des déplacements chimiques différents, car la liaison 3,6-anhydro ne peut pas exercer de rotation, alors que dans l'unité G ces deux protons ont le même déplacement chimique.

Pour distinguer avec une grande précision les différents types de carraghénane, il est possible de fragmenter de manière spécifique le carraghénane par l'utilisation d'enzymes.

Carraghénane						
Unité G	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6
κ	4,75	3,74	4,10	4,95	3,93	3,93
Unité DA	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6exo/H-6'endo
κ	5,24	4,12	4,30	4,75	4,65	4,25/4,15

Tableau 6:Déplacements chimiques de RMN ^{1}H des κ, ι et λ carraghénane

1.2.5.2 Spectroscopie RMN ^{13}C

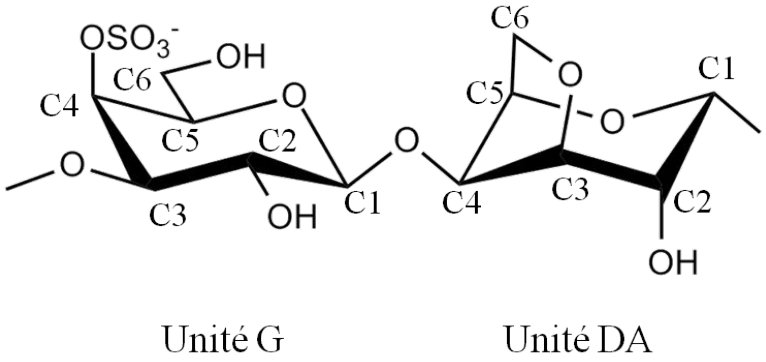


Figure 16: Structure du k-carraghénane pour la RMN 13C

Les déplacements chimiques du κ-carraghénane sont présentés dans le **Tableau 7**. Les carbones C1 (**Figure 16**) de l'unité G et DA sont en effet déblindés du fait des deux atomes d'oxygène électroattracteurs liés aux carbones C1. Dans l'unité G, le carbone C1 a un déplacement chimique de 102,2 ppm alors que les autres carbones C2 à C6 ont des déplacements chimiques dans la zone allant de 61 ppm à 78,5 ppm. Dans l'unité DA, le carbone C1 a un déplacement chimique de 94,9 ppm alors que les autres carbones C2 à C6 ont des déplacements chimiques dans la zone allant de 69,2 ppm à 78,9 ppm.

Carraghénane						
κ-carraghénane	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
Unité D	102,2	69,3	78,5	73,7	74,4	61,0
Unité DA	94,9	69,5	78,9	78,0	76,5	69,2

Tableau 7 : Déplacements chimiques de RMN ^{13}C des κ- et ι-carraghénane

2. LES HYDROGELS DE CHITOSANE ET DE CARRAGHENANE

Un hydrogel est un réseau tridimensionnel de polymère piégeant en son sein un volume d'eau important pouvant atteindre jusqu'à 95 % de son volume total. Ils sont généralement obtenus par un procédé de gélification à partir d'une solution de polymère.[73]

Le réseau macromoléculaire est construit par des interactions faibles (liaisons hydrogène ou Van Der Waals) pour former des hydrogels physiques (réversibles), ou par des liaisons covalentes, formant des gels chimiques (**Figure 17**).

[73] Quignard, F., Di Renzo, F., Guibal, E. *Top. Curr. Chem.*, **2010**, 294, 165

Ainsi, les propriétés physico-chimiques d'un hydrogel dépendent de sa structure, du degré de réticulation et de la quantité d'eau dans l'hydrogel.[74] De nombreux biopolymères et polysaccharides sont susceptibles de former des hydrogels.

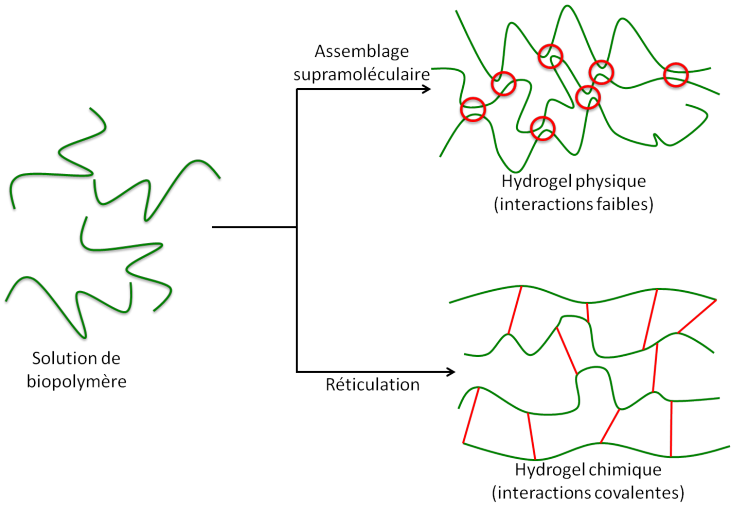


Figure 17 : Représentation schématique des hydrogels physiques et chimiques

Le procédé le plus utilisé pour gélifier une solution de biopolymère est la méthode de diffusion.[75] La solution de biopolymère est plongée goutte à goutte dans une solution de gélification (**Figure 18**) de façon à obtenir des hydrogels sous forme de billes.

La diffusion de l'agent gélifiant initialement présent dans la solution de gélification dans la phase contenant le polysaccharide permet d'accéder à la formation d'un hydrogel homogène. Cette méthode offre une cinétique rapide de gélification. Les paramètres impactant la formation des gels de chitosane et de carraghénane par cette méthode sont : la viscosité de la solution de biopolymère, la taille de l'aiguille utilisée pour la dispersion des gouttes de la solution de biopolymère dans le bain de gélification, la hauteur de la chute des gouttes, le choix des agents gélifiants et leur concentration, ainsi que le temps de coagulation qui correspond au temps de formation du réseau tridimensionnel. L'ajustement de tous ces paramètres permet d'obtenir des billes d'hydrogels uniformes et sphériques.[76]

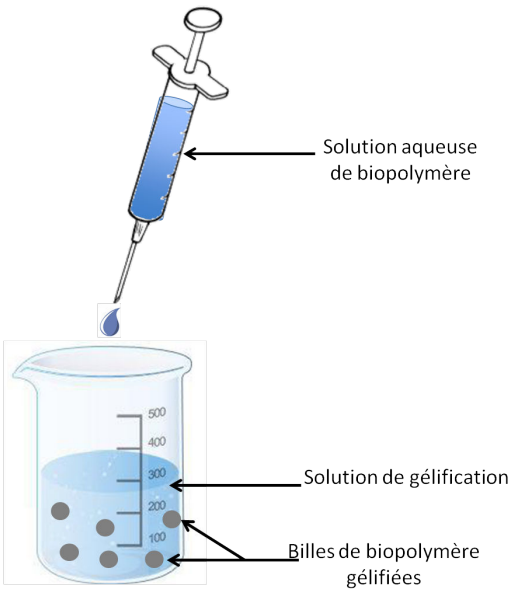


Figure 18 : Formation d'hydrogels de biopolymère par la méthode de diffusion

[74] Kumar, M.N.V.R. *React. Funct. Polym.*, **2000**, 46, 1
[75] Guibal, E., Vincent, T., Blondet, F.P. *Solv. Extraction Ion Exchange*, **2007**, 18, 151
[76] Chan, E.S., Lee, B.B., Ravindra, P., Poncelet, D. *J. Colloid Inter. Sci.*, **2009**, 338, 63

2.1 Les hydrogels de chitosane

2.1.1 Hydrogels chimiques de chitosane

L'agent de réticulation le plus employé pour former des hydrogels de chitosane par voie chimique est le glutaraldéhyde. Les fonctions ammonium du chitosane réagissent avec les fonctions aldéhyde du glutaraldéhyde pour former des liaisons imines (**Figure 19**). Un autre agent réticulant a été employé : la génipine.

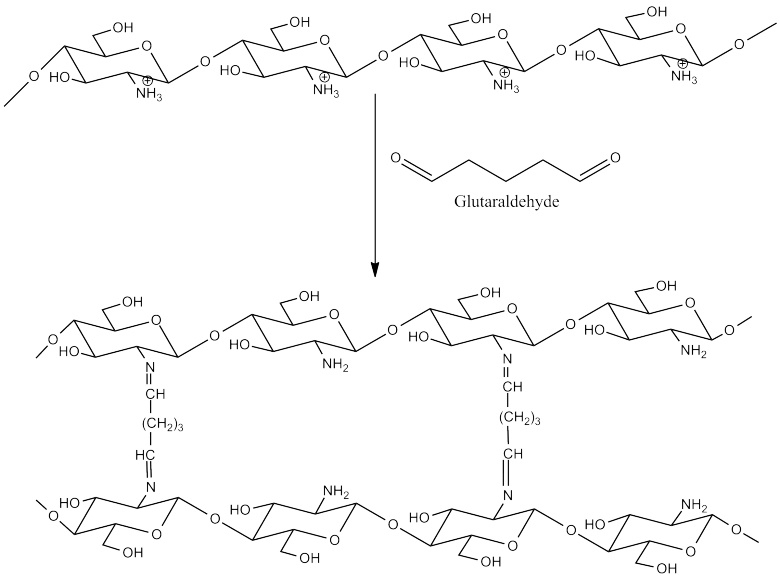


Figure 19 : Réticulation covalente de chitosane par du glutaraldéhyde

La génipine est un dérivé du géniposide (extrait du fruit de gardénia) et elle est très utilisée en Asie comme herbe médicinale ou colorant alimentaire. C'est un excellent agent de réticulation du chitosane, du collagène et des protéines. Elle est moins nocive et moins polluante que le glutaraldéhyde ce qui permet des applications dans le biomédical et l'industrie alimentaire.[77] La réticulation du chitosane avec la génipine est réalisée par une attaque nucléophile du groupement amine du chitosane entrainant l'ouverture du cycle à cinq atomes pour former un aldéhyde intermédiaire. Ce composé peut s'associer en dimères, trimères ou tétramères de génipine. Ils peuvent former des ponts qui lieront les chaînes macromoléculaires du chitosane. La deuxième réaction se fait par addition nucléophile de NH_2 sur le groupement ester de la génipine pour produire de l'éthanol et former un amide secondaire avec le glucosamine du chitosane. (**Figure 20**).

[77] Agnihotri, S.A., Mallikarjuna, N.N., Aminabhavi, T.M. *J. Control. Release*, **2004**, 100, 5

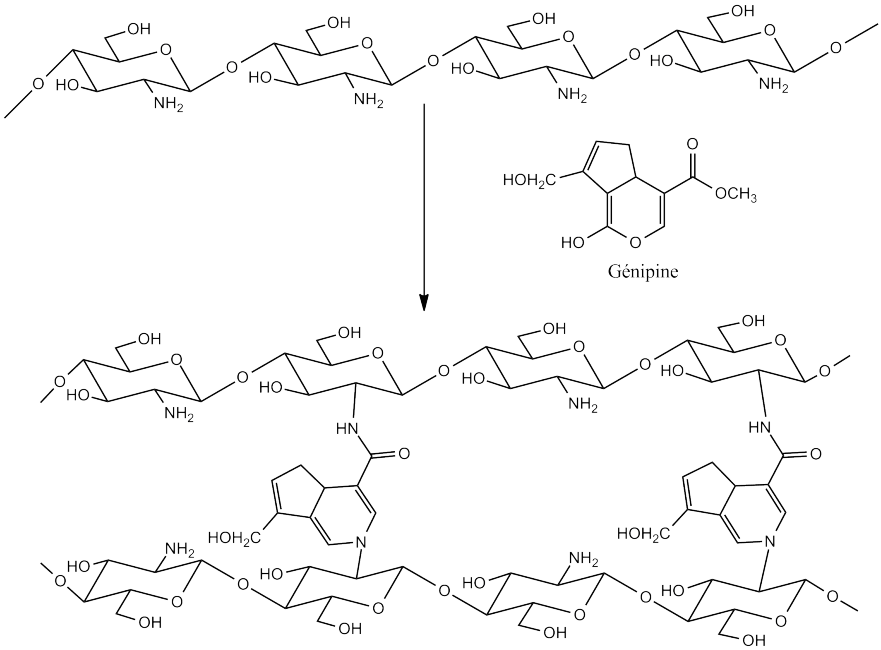


Figure 20: Réticulation du chitosane par la génipine

2.1.2 Les hydrogels physiques de chitosane

Les hydrogels physiques sont formés par des liaisons réversibles. Ces liaisons physiques réversibles sont généralement des liaisons hydrogène, et des interactions ioniques.[78]

Après dissolution dans une solution acide, conduisant au sel d'ammonium correspondant, la neutralisation du chitosane dans une solution basique d'hydroxyde de sodium (NaOH) concentrée permet ainsi la formation d'un hydrogel de chitosane. Grâce à l'établissement de liaisons hydrogène entre les fonctions hydroxyle et les fonctions amine.

La formation d'hydrogels de chitosane peut également être obtenue par la création d'interactions électrostatiques entre les groupements ammonium du chitosane et des anions tels que les polyphosphates. Pour avantager leur formation, des solutions polyanioniques comme le tripolyphosphate (TPP), le polyphosphate (PP) et le β-glycérophosphate peuvent être utilisées comme agents de gélification (**Figure 21**).[79,80]

[78] Rinaudo, M., Domard, A., Solution properties of chitosan. **In** : Skjak-Brack, G., Anthonsen, T., Sandford, P.A. *Chitin and chitosan. Sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications*. London and New York : Elsevier, 1989, p. 71

[79] Agnihotri, S.A., Mallikarjuna, N.N., Aminabhavi, J.M. *J. Control. Release*, **2014**, 100,5

[80] Mi, F.L., Shyu, S.S., Wong, T.B., Jang ,S.F., Lee, S.T.; Lu, K.T. *J. Appl. Polym*. Sci., **1999**, 74, 1093

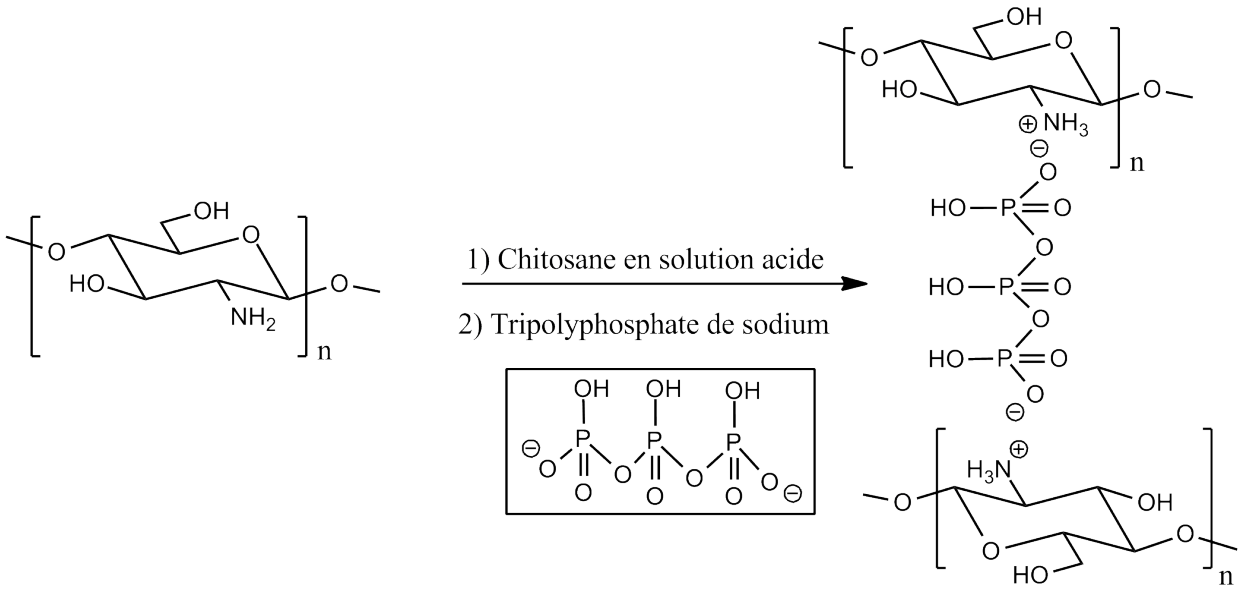


Figure 21: Gélification du chitosane avec du tripolyphosphate de sodium

2.1.3 Les hydrogels physiques de κ-carraghénane

Le κ- carraghénane a la capacité de former des gels physiques, par des liaisons non covalentes. Il est ainsi possible d'obtenir des gels thermotropiques ou ionotropiques (**Figure 22**).

Dans le cas d'un gel thermotropique, du κ-carraghénane en présence d'eau est chauffé à 70 °C pour obtenir un milieu homogène. Lorsque la température du milieu revient à température ambiante, un gel se forme. Les macromolécules de κ-carraghénane s'organisent en hélices par des interactions hydrophobes.

La formation d'un gel ionotropique est provoquée par la présence d'un cation. Un gel ionotropique ne permet pas aux macromolécules de revenir à l'état de pelote si on augmente la température. Le procédé de gélification ionotropique est décrit par deux mécanismes différents.

Le premier procédé, soumis par Morris et *al.*,[81] suggère que les ions K^+ agglomèrent plusieurs doubles hélices ensemble, en interagissant avec les fonctions sulfate du κ-carraghénane.

Un second procédé, proposé par Smirod et Grasdalen,[82] établit que des hélices simples se forment, puis les cations K^+ agglomèrent les hélices en dimères ou trimères (**Figure 22**).

Plusieurs sels ont été testés pour la formation d'un gel de κ-carraghénane : NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ et KCl.[83]

Le procédé de gélification peut être influencé par la nature du cation et de l'anion utilisé.

Le cation interagit avec les groupements sulfate des hélices de κ-carraghénane. Moins le cation est électronégatif et plus le gel obtenu sera stable. Ainsi il est possible de classer les cations en fonction de la stabilité du gel qu'ils sont capables de créer :

$$K^+ (\chi_K = 0{,}82) > Na^+ (\chi_{Na} = 0{,}93) > Sr^{2+} (\chi_{Sr} = 0{,}95) > Ca^{2+} (\chi_{Ca} = 1{,}0) > Mg^{2+} (\chi_{Mg} = 1{,}31)$$

[81] Morris, E.R., Rees, D.A., Robinson, C. *J. Mol. Biol.*, **1980**, 138, 349
[82] Te Nijenhuis, K. *Adv. Polym. Sci.*, **1997**, 130, 1
[83] Kara, S., Arda, E., Kavzak, B., Peckcan, O., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 102, 3008

L'anion joue lui aussi un rôle dans le procédé de gélification. Les anions de petite taille (cosmotropes)[78] sont fortement hydratés ce qui entraine une diminution de la solubilité du κ-carraghénane. Par contre, les anions de taille importante (chaotropes), faiblement hydratés, induisent une augmentation de la solubilité du κ-carraghénane (**Tableau 8**).

Anions cosmotropes	$OH^- < F < HCOO^- < MeCOO^- < Cl^-$
Anions chaotropes	$Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^- < SCN^- < CLO_4^-$

Tableau 8 : Classification des différents types d'anions. Les anions cosmotropes et chaotropes sont classés du plus hydraté au moins hydraté

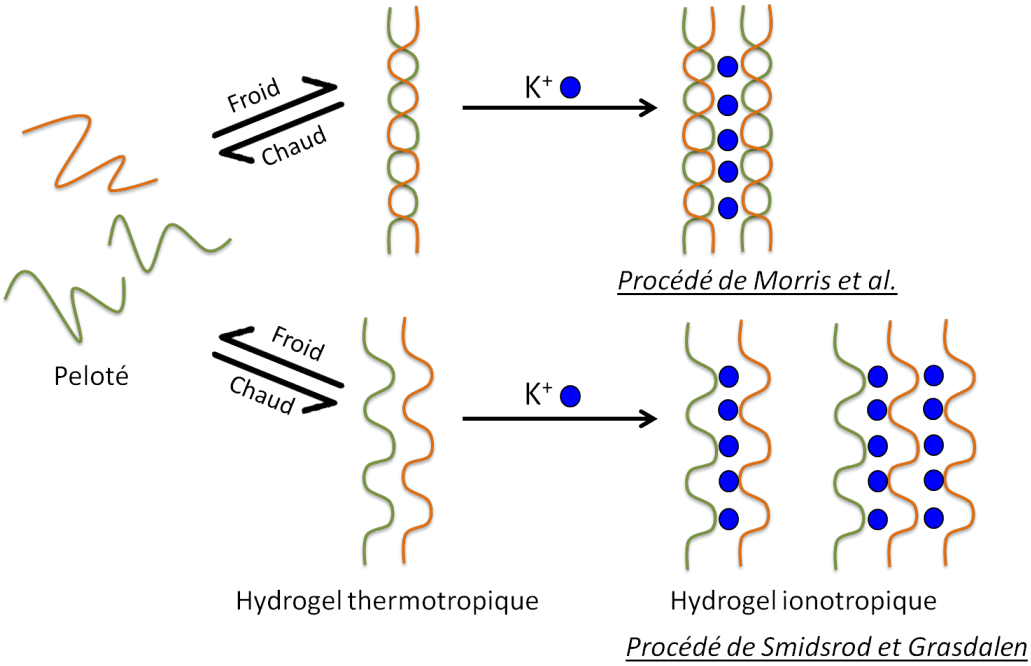


Figure 22 : Procédés de gélification du κ-carraghénane

3. SECHAGE DES HYDROGELS

Le séchage d'un hydrogel est une technique qui permet d'accéder à des biomatériaux. Cette étape impacte les propriétés texturales, telles que la surface spécifique, le volume poreux, et la taille des pores.[84] Il existe trois techniques de séchage : l'évaporation, la lyophilisation et le séchage au CO_2 supercritique. L'évaporation transforme l'hydrogel en un biomatériau appelé xérogel, la lyophilisation permet d'avoir un biomatériau appelé cryogel alors que le CO_2 supercritique conduit à un biomatériau appelé aérogel (**Figure 23**).

[84] Brinker, C.J., Scherer, G.W. *Sol-Gel Science*. San Diego : Academic Press, **1990**, 912

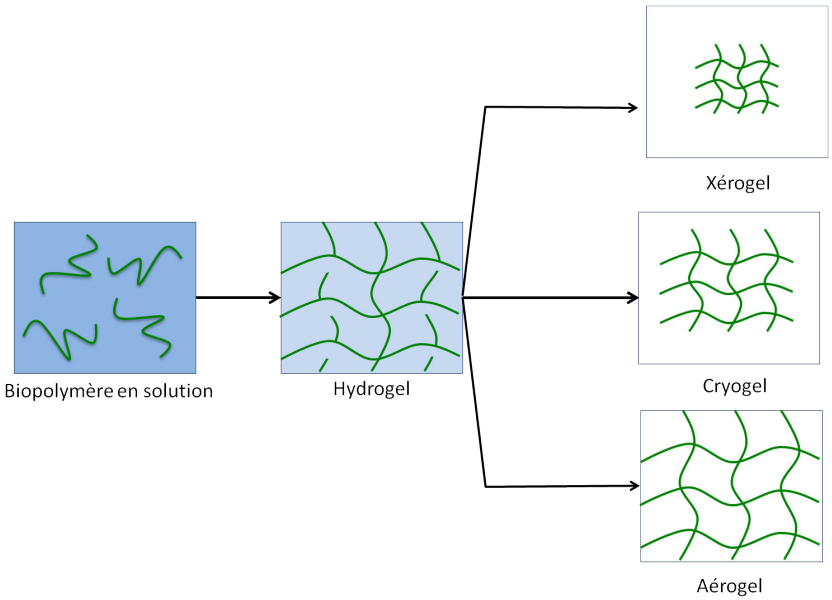


Figure 23: Différentes méthodes de séchage d'un hydrogel

3.1 Evaporation

Lorsque l'on sèche un hydrogel à l'air libre, le gel subit une perte de volume importante, due à la tension de surface de l'eau qui s'évapore. Le retrait du solvant à l'intérieur du gel exerce une traction capillaire qui rapproche les fibrilles de polymère. La contraction du gel lors du séchage à l'air libre conduit ainsi à un xérogel de faible porosité (voire sans porosité) dont le volume est d'environ 1,5 % du volume de l'hydrogel de départ. Cette méthode de séchage est utilisée pour la formation de films (études des propriétés mécaniques du chitosane ou de barrières de gaz)[85] ou membranes de polymère (applications dans la filtration de l'eau).[86]

Une conservation partielle de la porosité de l'hydrogel lors du séchage à l'air libre peut être obtenue en saturant les hydrogels d'un élément non réactif s'intercalant dans le réseau macromoléculaire tel que le saccharose.

Après séchage du matériau, il est éliminé du biomatériau par solubilisation dans un solvant adéquat (de l'eau dans le cas du saccharose), entraînant l'obtention d'un matériau poreux.[87]

Une autre voie permettant de conserver à l'état sec le volume de l'hydrogel nécessite la réduction de la tension capillaire. Par exemple, il suffit de remplacer l'eau, dont la tension de surface est de 0,072 $J.m^{-2}$, par un solvant ayant une tension de surface inférieure comme l'éthanol ~ 0,022 $J.m^{-2}$. L'efficacité de cette voie reste limitée car le volume du xérogel final ne représentera que 5 % du volume de l'hydrogel.

Afin de conserver le volume de l'hydrogel, il faut éliminer l'interface gaz-liquide : il est ainsi nécessaire d'utiliser d'autres techniques telles que la lyophilisation ou le séchage par CO_2 supercritique.

[85] A) Fan, H., Wang, L., Zhao, K., Li, N., Shi, Z.; Ge, Z., Jin, Z. *Biomacromol.,* **2010,** 11, 2345. B) Kurek, M., Galus, S., Debeaufort, F. *Food Pack. Shelf Life*, **2014**, 1, 56

[86] Liu, C., Bai, R. *J. of Memb. Sci.,* **2006**, 284, 313

[87] Ruiz, M., Sastre, A., Guibal, E. *Sep. Sci. Technol.*, **2002**, 37, 2143

3.2 Lyophilisation

La lyophilisation est une technique couramment utilisée pour éliminer de l'eau par sublimation. L'hydrogel est congelé avant d'être placé dans la chambre de lyophilisation à très basse température (**Figure 24**). La congélation est la phase la plus critique du cycle de lyophilisation. La baisse de température doit être très rapide pour éviter la dénaturation des macromolécules du biopolymère.

Une congélation trop lente entraine la formation de cristaux de glace au sein de l'hydrogel qui vont altérer la structure du matériau. Les conditions de congélation telles que la température et le temps, contrôlent la porosité du biomatériau résultant (taille et orientation des pores).[88,89,90] Elles peuvent altérer la structure du matériau en raison de l'augmentation du volume spécifique de l'eau lors de sa cristallisation.[91]

La lyophilisation est une technique plus adaptée que l'évaporation à l'air libre pour la conservation de la structure et de la porosité de l'hydrogel.

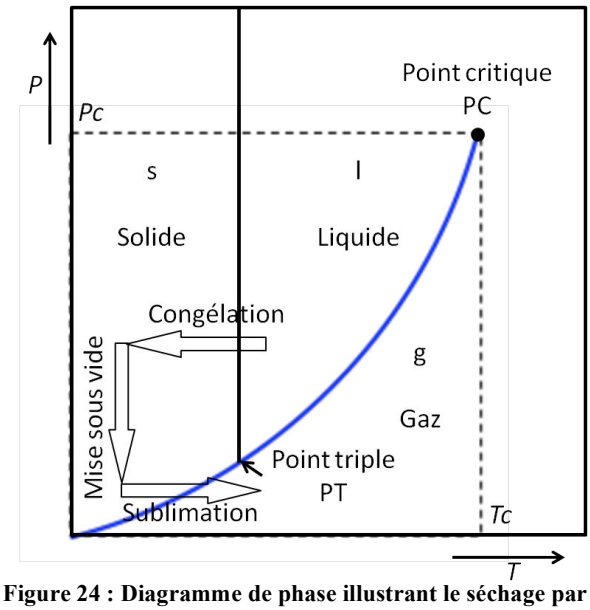


Figure 24 : Diagramme de phase illustrant le séchage par lyophilisation

3.3 CO_2 supercritique

La troisième méthode pour sécher les hydrogels est le séchage au CO_2 supercritique. Son utilisation nécessite un traitement préalable de l'hydrogel de façon à remplacer l'eau par un solvant miscible avec le CO_2 tel que l'éthanol ou l'acétone.

Les conditions de passage au fluide supercritique du CO_2 sont relativement basses (31,05 °C, 73,8 bars). Les gels sont déshydratés par échange progressif dans des bains successifs éthanol/eau de concentration en éthanol croissante. L'alcogel obtenu est ensuite introduit dans un autoclave et comprimé jusqu'au domaine de stabilité du CO_2 liquide (50 bars, 20 °C). Ces conditions permettent l'échange de l'éthanol par le CO_2 liquide, puis une augmentation de la température et de la pression permettent de passer le CO_2 liquide à l'état supercritique (**Figure 25**). Le biomatériau est alors obtenu après élimination du gaz de CO_2.

Lors de l'échange de solvant eau-éthanol, une contraction inférieure à 10 % du volume initial de l'hydrogel est observée.[92] Les aérogels obtenus par séchage au CO_2 supercritique possèdent une surface spécifique bien plus élevée que les cryogels obtenus par lyophilisation.[93,94]

---

[88] Madihally, S.V., Matthew, H.W.T. *Biomater.*, **1999**, 20, 1133
[89] Suh, J.K.F., Matthew, H.W.T. *Biomater.*, **2000**, 21, 2589
[90] Mao, J.S., Zhao, L.G., Yin, Y.J., Yao, K.D. *Biomater.*, **2003**, 24, 1067
[91] Quignard, F., Valentin, R.; Di Renzo, F. *New J. of Chem.*, **2008**, 32, 1300
[92] Valentin, R., Molvinger, K., Viton, C., Domard, , Quignard, F. *Biomacromol.*, **2005**, 6, 2785
[93] Robitzer, M., Di Renzo, F., Quignard, F. *Microp. Mesop. Mater.*, **2011**, 140,9

Par exemple un aérogel de chitosane possède une surface spécifique de 330 $m^2.g^{-1}$, alors qu'un cryogel de chitosane possède une surface spécifique inférieure à 100 $m^2.g^{-1}$. Cet aérogel conserve à l'état sec la structure de la phase solide de l'hydrogel d'origine.[95]

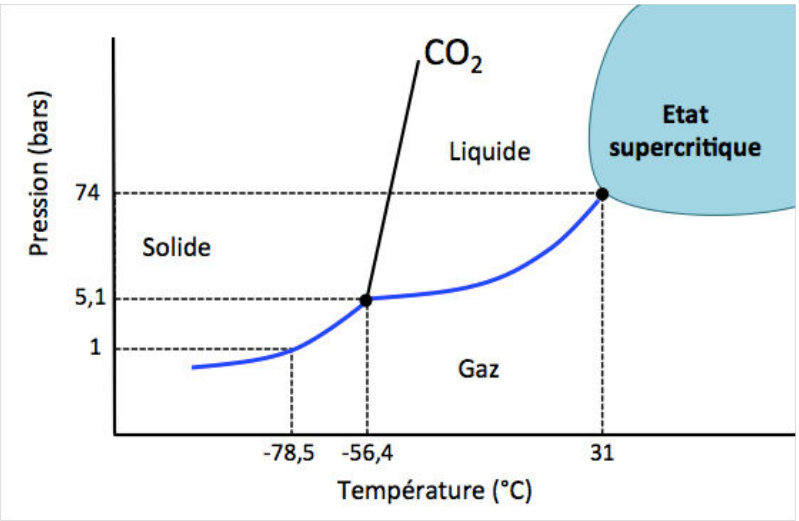


Figure 25 : Diagramme de phase du CO_2 illustrant par CO_2 supercritique

C'est un matériau poreux qui présente plusieurs types de porosité (micro, méso et macroporosité), ainsi qu'une surface spécifique importante. Cette dernière caractéristique le rend très intéressant pour plusieurs applications telles que : la chromatographie,[96] l'adsorption, la séparation, le stockage de gaz et la synthèse de matériaux carbonés. C'est la raison pour laquelle, nous avons porté une attention particulière à ce type de biomatériau dans ce manuscrit.

3.4 Aérogels de chitosane et de κ-carraghénane

Les aérogels de chitosane ont des propriétés texturales largement contrôlées par la viscosité initiale de la solution de biopolymère qui dépend du DD, de la masse molaire et de la nature de la chitine.[97] De manière générale, les aérogels avec une grande surface spécifique sont obtenus à partir d'hydrogels de chitosane issus de la désacétylation de chitine α. La surface spécifique et l'accessibilité des groupements fonctionnels (5,8 $mmol.g^{-1}$ de fonctions amine) rendent ces aérogels intéressants pour des applications en catalyse et en synthèse de matériaux carbonés.

Les hydrogels de κ-carraghénane peuvent donner des aérogels. L'équipe de Quignard *et al.*[98] a développé une méthode de préparation des aérogels de κ-carraghénane sous forme de billes. Une solution à 80 °C de κ-carraghénane est préparée puis gélifiée dans une solution de chlorure de potassium pour former des hydrogels physiques de type ionogel. Après un échange de l'eau par de l'éthanol, ils sont séchés au CO_2 supercritique. L'aérogel obtenu présente une structure mésoporeuse.

[94] Moucel, R., Perrigaud, K., Goupil, J.M., Madec, J.P., Marinel, S., Guibal, E., Gaumont, A.C., Dez, I. *Adv. Synth. Catal.*, **2010**, 352 (2-3), 433

[95] Pierre, A., Pajonk, G. *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 4243

[96] Okamoto, Y., Kamigaito, M., Fujisawa, M., Yamamoto, C., *Chirality*, **2008**, 20 ,288

[97] Tourette, A., Vachoud, L., Tourné-Péteilh, C., Bégu, S., Devoisselle, J.M., Quignard, F., *Adv. Chitin Sci.,* **2006**, 9, 284.

[98] Quignard, F., Valentin, R., Renzo, F., *New J. Chem.*, **2008**,32, 1300

Par contre cet aérogel a perdu 95 % du volume de l'hydrogel, au cours du séchage. Cette importante contraction du κ-carraghénane le rend peu utile pour des applications industrielles. Les aérogels obtenus présentent une surface spécifique de 200 $m^2.g^{-1}$ inférieure aux surfaces spécifiques des aérogels de chitosane (330 $m^2.g^{-1}$).

Récemment l'équipe de Ganesan et de Ratke[99] a mis au point une méthode où le rétrécissement du volume de l'hydrogel est réduit à 66 %. En utilisant une solution gélifiante de KSCN, l'anion chaotrope SCN^- favorise l'hydratation des chaînes du polymère et l'aérogel obtenu présente une structure méso et macroporeuse. De plus, la surface spécifique (300 $m^2.g^{-1}$) est supérieure à celle des aérogels de κ-carraghénane obtenue par Quignard.

4. LES BIOMATERIAUX

Un biomatériau est un matériau dont les éléments constitutifs sont issus de ressources renouvelables, possédant des propriétés biodégradables et non toxique pour les organismes avec lesquels il est en contact.

4.1 Applications des aérogels de chitosane et de κ-carraghénane

4.1.1 Utilisation des aérogels de chitosane en synthèse organique

Les aérogels de chitosane ont été employés principalement en catalyse organique et en catalyse organométallique, mais également pour la synthèse de matériaux carbonés.

4.1.1.1 Application en catalyse organique

Le chitosane a été employé en tant que catalyseur à partir de 2003. L'avantage d'utiliser un aérogel est que le pourcentage de fonctions amine accessibles est de 54 % dans le cyclohexane et de 73 % dans l'éthanol. Les fonctions amine accessibles du chitosane sont utilisées pour la synthèse de monoglycérides par réaction du glycidol et de l'acide laurique (**Figure 26**).[100] La réaction se fait en présence d'acide de Lewis ou de base. Cette réaction a été choisie pour évaluer l'activité de la fonction amine du chitosane.

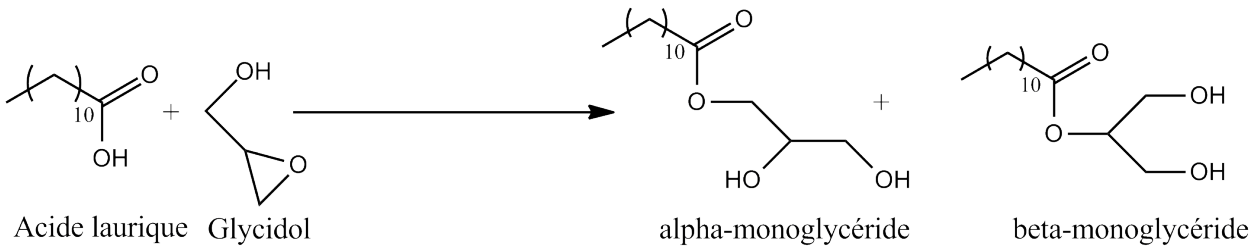


Figure 26 : Réaction de formation de glycérides à partir de glycidol

Le rendement est de 66 % après 24 h, ce matériau catalytique a une activité comparable à celle de la silice fonctionnalisée par des groupements amine.

[99] Ganesan, K., Ratke, L. *Soft Matter.*, **2014**, 10, 3218
[100] Valentin, R., Molvinger, K., Quignard, F., Brunel, D. *New J. Chem.*, **2003**, 27, 1690

Par contre, si l'hydrogel de chitosane est séché à l'air libre, aucune activité n'est observée, car les groupements amine ne sont pas accessibles.

4.1.1.2 Application en catalyse en organométallique

Dans la littérature, plusieurs complexes métalliques à base de chitosane ont été synthétisés et utilisés en catalyse : les réactions d'hydrogénation (métaux : Au, Pd, Rh, Pt, etc.),[101] les réactions d'oxydation (métaux : Cu, Co, Ni, Mn, Pd, Fe, Ru),[102] les réactions de substitution allylique pallado-catalysées, de couplage pallado-catalysées, et les réactions (Suzuku, Heck, Sonogashira).

A titre d'exemple, Macquerrie utilise le chitosane dans le cadre de réaction pallado-catalysée de Suzuki et Heck (**Figure 27**).[103] Un aérogel de chitosane est fonctionnalisé par le 2-pyridine carboxaldéhyde. Ainsi fonctionnalisé, il est utilisé comme ligand bidentate (N, N) du palladium (Pd). Ce catalyseur organométallique est actif dans la réaction de Suzuki et Heck et peut être recyclé par simple filtration.

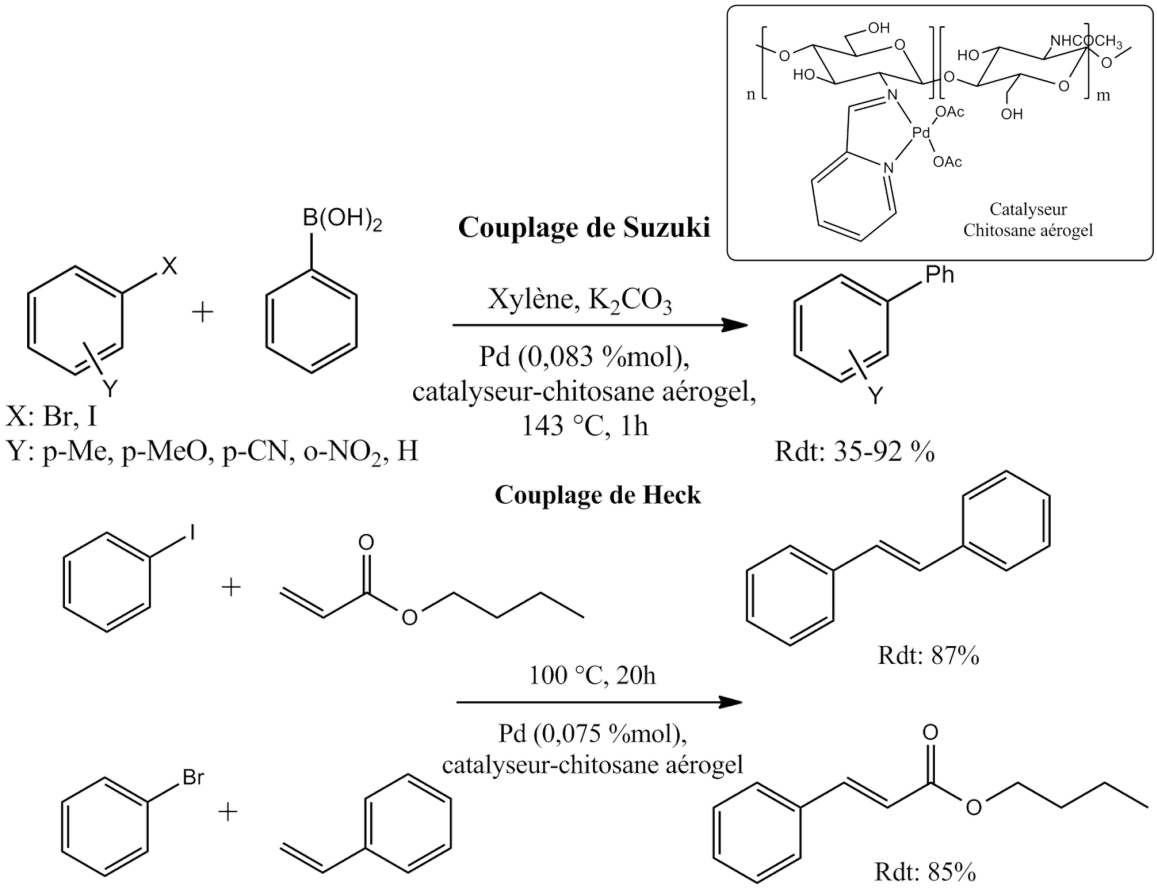


Figure 27 : Couplage de Suzuki et de Heck catalysés par Pd/Chitosane modifié

[101] A) Vincent, T., Spinelli, S., Guibal, E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, 42, 5968. B) Vincent, T., Guibal, E. *Langmuir*, **2003**, 19, 8475 C) Vincent, T., Guibal, E., *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, 38, 4233. D) Peirano, F., Vincent, T., Quignard, F., Robitzer, M., Guibal, E. *J. Membr. Sci*, **2009**, 329, 30. E) Tarasenko, E. A., Isaeva, V.I., Beletskaya, I.P., Kustov, L.M. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2001**, 60, 179

[102] Jabli, M., Touati, R., Kacem, Y., Ben Hassine, B. *J. Text. Inst.*, **2012**, 103, 434

[103] Hardy, J.J.E., Macquerrie, D.J., Wilson, A.J. *Green Chem.*, **2004**, 6, 53

4.1.2 Utilisation pour l'assainissement des eaux usées

L'utilisation du chitosane pour le traitement des eaux usées a reçu une attention particulière ces dix dernières années. L'emploi d'agents tensioactifs pour des activités industrielles est susceptible de contaminer l'eau.[104] Le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS acronyme anglais) est toxique et difficilement dégradé par les microorganismes. L'équipe de Chen[105] a étudié le pouvoir adsorbant d'un aérogel de chitosane sur le SDBS. Ils ont préparé différents types d'aérogels de chitosane réticulés par du glutaraldéhyde, du glyoxal et du formaldéhyde. Ces aérogels possèdent des surfaces spécifiques importantes allant de 66 à 569 $m^2.g^{-1}$ pour les aérogels réticulés au glutaraldéhyde, de 420 à 707 $m^2.g^{-1}$ pour ceux réticulés avec du glyoxal et de 525 à 845 $m^2.g^{-1}$ pour ceux réticulés par du formaldéhyde. La quantité maximale de SDBS adsorbée par les différents types atteint 1 800 $mg.g^{-1}$ pour les aérogels réticulés au formaldéhyde après 300 min. Ces capacités d'adsorption sont supérieures aux résines acryliques ester classiquement utilisées .[106]

4.1.3 Application pour la synthèse de matériaux carbonés

Les aérogels de chitosane représentent une classe de matériaux poreux intéressante pour la synthèse de nouveaux aérogels carbonés. Les aérogels de chitosane sont convertis en aérogels carbonés au cours d'un traitement thermique à 800 °C. Ces aérogels carbonés sont légers, stables thermiquement et poreux (macro, méso, micropores). Ils possèdent une structure graphitique ce qui leur confère des propriétés électriques, les rendant intéressant pour des applications dans l'énergie. Récemment, l'équipe de Garcia[107] a ainsi produit des matériaux carbonés dopés en azote à partir de chitosane. Les aérogels de chitosane sont trempés dans une solution de $(NH_4)_2SO_4$ avant d'être traités. Le $(NH_4)_2SO_4$ sert de catalyseur lors du traitement thermique pour obtenir le matériau carboné. Ce dernier possède une structure graphitique et des propriétés électriques (0,21 $\Omega.m^{-1}$) supérieures celle du graphite.

Les aérogels de κ-carraghénane peuvent aussi trouver des applications dans l'énergie pour la conception de super-condensateurs. L'équipe de Fang[108] a synthétisé des matériaux carbonés par carbonisation hydrothermale du κ-carraghénane à 900 °C. Pour activer la réaction, du KOH a été utilisé. Les matériaux carbonés obtenus ont une capacité électrique de 261 $F.g^{-1}$ à une densité de courant de 0,5 $A.g^{-1}$. Ces performances sont proches d'un matériau carboné obtenu par la pyrolyse à 420 °C d'un composite polystyrène-oxyde de graphène (capacité électrique de 273 $F.g^{-1}$ à une densité de 0,5 $A.g^{-1}$). Néanmoins, ces performances sont inférieures à celle du graphène qui a une capacité électrique de 550 $F.g^{-1}$ à une densité de 0,5 $A.g^{-1}$.

[104] Crini, G., Badot, P-. M. *Prog. Polym. Sci*. **2008**,33, 399
[105] Chang, X., Chen, D., Jiao, X. *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 7721
[106] Weiben, Y., Aimin, L., Jianguo, C., Guahua, M., Quanxing, Z. *Sci. China Ser. B Chem*. **2006**, 49, 445
[107] Primo, A., Forneli, A., Corma, A., Garcia, H. *ChemSusChem*, **2012**, 5, 2207
[108] Fang, Y., Yang, X., Zhu, B., Liu, P.F., Lu, H.T. *J. Power Sources*, **2014**, 268, 584

5. CONCLUSION

Les deux polysaccharides marins étudiés dans ce travail sont le chitosane issu des déchets de crustacés et le κ-carraghénane issu des algues rouges. Ces polysaccharides marins peuvent être produits en grande quantité et n'impactent pas l'environnement. Ils possèdent des fonctions chimiques hydroxyle, amine pour le chitosane, et sulfate pour le κ-carraghénane susceptibles de subir des modifications chimiques pour une utilisation dans différents domaines tels que la catalyse, ou la pharmacologie. Ils peuvent permettre la synthèse d'hydrogels. Les techniques de séchage à l'air libre, par lyophilisation ou par CO_2 supercritique permettent d'obtenir des biomatériaux. L'accès à des aérogels de surface spécifique importante (supérieure à 100 $m^2.g^{-1}$) et ayant une grande porosité permet d'utiliser ces polymères pour des applications en catalyse, en assainissement des eaux usées, et pour la préparation de matériaux graphitiques.

OBJECTIFS

Les différents travaux de la bibliographie présentés dans le chapitre précédent permettent de mettre en évidence l'apport des polysaccharides marins pour des applications variées.

Les objectifs de nos travaux se sont orientés sur deux axes :

- ✓ le premier axe a été d'étudier l'apport du graphène sur les propriétés de matériaux composites chitosane/graphène. L'enjeu ici est de mettre au point des conditions satisfaisantes de dispersion de nanoparticules de graphène au sein d'une matrice de chitosane. Dans un premier temps, son apport sur les propriétés mécaniques de films de chitosane a été évalué ; le potentiel et les limites de ces nouveaux matériaux composites ont été comparés à ceux des films composites chitosane/oxyde de graphène. Dans un second temps, l'apport du graphène sur les propriétés d'adsorption d'aérogels de chitosane vis à vis de l'éosine a été quantifié et les propriétés des nouveaux matériaux comparées à celles des aérogels composites chitosane/oxyde de graphène.

- ✓ le second axe a été de proposer une voie de synthèse efficace de graphène dopé en azote ou en soufre à partir de polysaccharides marins. Ces synthèses ont été conduites à partir du chitosane et du κ-carraghénane et ont nécessité, dans un premier temps, la préparation d'aérogels à hautes surfaces spécifiques en optimisant la préparation des hydrogels des polysaccharides correspondants et leur séchage. La pyrolyse contrôlée de ces matériaux chitosane ou carraghénane, suivie de leur exfoliation a permis d'obtenir des graphènes dopés en azote ou en soufre, respectivement. La structure des matériaux graphitiques a pu être analysée par les techniques spécifiques habituelles et leur nature chimique caractérisée. Enfin, dans le cas des graphènes dopés en azote, le taux d'azote a pu être modulé en associant les aérogels de chitosane avec différentes quantités de liquides ioniques azotés.

Les chapitres suivants seront structurés comme suit. Dans un premier chapitre, des films composites chitosane/graphène seront préparés. Le graphène synthétisé à partir du graphite, sera caractérisé par spectroscopie Raman, XPS et MET. La dispersion du graphène dans la matrice de chitosane sera étudiée. Ces informations relatives à la structure du graphène et sa dispersion dans la matrice, seront ensuite corrélées avec les performances mécaniques et électriques des composites chitosane/graphène ; ces dernières seront comparées à celles des films composites chitosane/oxyde de graphène. Enfin, ce chapitre traitera de la préparation d'aérogels composites chitosane/graphène pour l'adsorption de colorants tels que l'éosine.

Le second chapitre sera consacré à la synthèse de graphène dopé en azote ou en soufre à partir de chitosane ou de κ-carraghénane. Après quelques rappels bibliographiques, les conditions de synthèse des dérivés graphitiques à partir des aérogels de biopolymères seront exposées. Puis, leurs caractérisations par spectroscopie Raman, XPS et MET seront présentées ainsi que leurs structures graphitiques.

CHAPITRE 2

Etude des matériaux composites chitosane/graphène

1. INTRODUCTION

Les matériaux nanocomposites (matrice polymère incorporant des renforts de dimension nanométrique) sont étudiés depuis une vingtaine d'années. Cette nouvelle classe de matériaux présente notamment des propriétés mécaniques supérieures aux autres classes de composites. Cette amélioration des propriétés mécaniques est due à l'augmentation des interactions entre la matrice et le renfort au niveau de l'interface mais aussi à la capacité de moduler cette interaction.[109] Il existe dans la littérature une variété de renforts de taille nanométrique qui entre dans la composition de cette nouvelle classe de composites, tels que : les argiles lamellaires, les nanotubes de carbone ou le graphène, les nanoparticules de silice.

L'élaboration de nanocomposites (composites incorporant des charges minérales dont au moins une dimension est de l'ordre du nanomètre) permet généralement des améliorations significatives des propriétés mécaniques de ces matériaux polymères[110], de leur stabilité thermique[111] ou de leur conductivité électrique[112] pour de faibles taux de charges introduites. Le graphène fait partie des nanocharges les plus utilisées ces dix dernières années pour le développement de nanocomposites de haute performance.[113] L'incorporation de graphène et de ses dérivés est particulièrement étudiée, en raison des propriétés exceptionnelles de ces nouveaux matériaux et de leur capacité à modifier celles des polymères. Les biomatériaux élaborés à partir de polysaccharides marins sont également concernés par ces développements récents. Ainsi, par exemple, l'incorporation d' 1 %m d'oxyde de graphène a permis des améliorations significatives du module d'élasticité (+ 50 %) et de la résistance à la rupture (+ 90 %) sans perte de la transparence des films de chitosane.[114] En raison d'une hydrophilie supérieure à celle du graphène vierge, l'utilisation de l'oxyde de graphène est privilégiée pour l'élaboration de nanocomposites à partir de polymères biosourcés et hydrosolubles comme les polysaccharides marins.[115] La présence de défauts dans la structure graphénique impacte cependant le potentiel de renforcement de ce matériau comparativement au graphène. C'est pourquoi nous avons souhaité étudier la possibilité de disperser de façon satisfaisante des nanoparticules de graphène au sein de polysaccharides marins, et de caractériser l'impact de l'incorporation de ces nanocharges sur les propriétés mécaniques et sur les propriétés de sorption de biomatériaux élaborés à partir de chitosane.

Avant de présenter les résultats expérimentaux obtenus, la structure, les propriétés, les techniques de synthèse, les méthodes de caractérisation spécifiques du graphène et de son dérivé oxydé, l'oxyde de graphène, seront présentées.

---

[109] Ajayan, P.M., Schadler, L.S., Braun, P.V. *Nanocomposite science and technology*. Weinheim : Wiley, **2006**, p. 239

[110] Potts, J.R., Dreyer, D.R., Bielwaski, C.W., Ruoff, R.S. *Polymer*, **2011**, 52, 5

[111] Veca, L.M., Meziani, M.J., Wang, W., Lu, F., Zhang, P. *Adv. Mater*., **2009**, 21, 2088

[112] Hu, K., Kulkarni, D.D., Choi, I., Tsukruk, V.V. *Prog. Polym. Sci.*, **2014**, 39, 1934

[113] A) Das, P., Schipmann, S., Malho, J.M., Zhu, B., Klemradt, U., Walther, A. ACS *Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5, 3738. B) Podsiadlo, P., Tang, Z., Shim, B.S., Kotov, N.A. *Nano Lett*., **2007**, 7, 1224. C) Jiang, C., Markutsya, S., Tsukruk, V.V. *Adv. Matter*, **2004**, 16, 157

[114] Pan, Y., Wu, T., Bao, H., Li, L. *Carbohydrate Polymers,* **2011**, 83, 1908

[115] Veerapandian, M., Lee, M.-H., Krishnamoorthy, K., Yun, K. *Carbon*, **2012**, 50, 4228

Dans un second temps, les matériaux composites élaborés à partir de ces dérivés du graphène seront présentés, en apportant une attention particulière à l'état de l'art dans le domaine des composites à matrice chitosane. Puis nous exposerons notre étude relative à l'élaboration de nanocomposites chitosane/graphène.

2. PRESENTATION DU GRAPHENE ET DE SON DERIVE OXYDE

2.1 Le graphène

Le graphène est un des allotropes du carbone, comme les nanotubes de carbone, les fullerènes ou le diamant. Il se présente sous la forme d'une monocouche à deux dimensions de carbone au sein de laquelle les atomes de carbone en configuration sp^2 forment une structure en nid d'abeilles (**Figure 28**).[116]

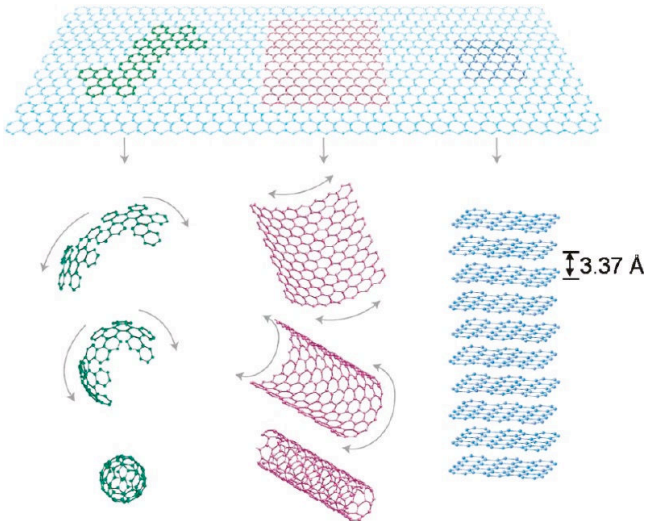


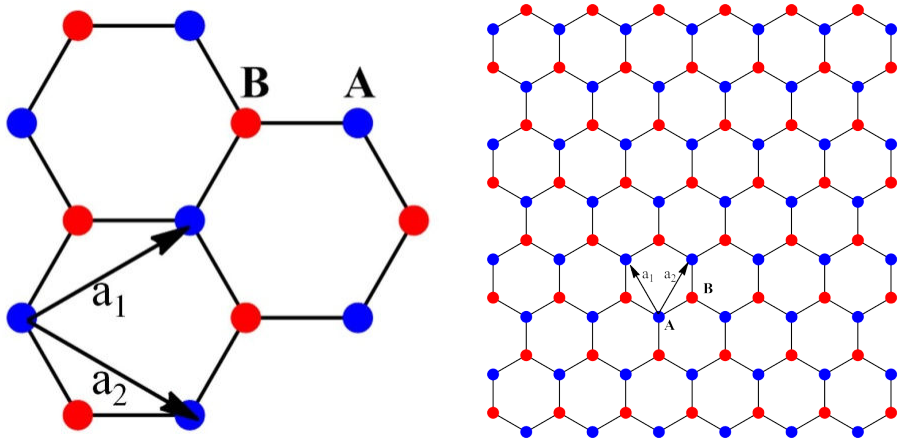
Figure 28 : Structure en nid d'abeilles du graphène. Allotropes du carbone fullerène (à gauche), nanotube de carbone (au centre) et le graphène (à droite).

Pour distinguer le graphène du graphite qui est une source minérale du graphène, il est considéré dans la littérature qu'au-delà de dix feuillets superposés, l'objet observé correspond à du graphite.[117] La distance entre deux feuillets de graphène est de 3,4 Å.

Cette structure cristalline en nid d'abeilles est un réseau triangulaire plan (**Figure 29**) dont le motif de répétition est constitué de deux atomes de base A et B en position (0,0) et (1/3 ; 1/3). Dans la structure hexagonale résultante, les liaisons entre atomes de carbone sont des liaisons covalentes, la distance interatomique est a = 1.42 Å. Les orbitales libres p_z, contenant le dernier électron de valence, sont perpendiculaires à ce plan et vont s'hybrider avec les plus proches voisins, pour former des liaisons π liantes et π∗ anti-liantes.

[116] Slonczewski, J.C., Weiss, P.R. *Phys. Rev.*, **1958**, 109, 272

[117] Lotya, M., Hernandez, Y., King, P. J., Smith, R. J., Nicolosi, V., Karlsson, L.S., Blighe, F. M., De, S., Wang, Z., McGovern, I.T., Duesberg, G. S., Coleman, J. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 3611



a. b.

Figure 29 : a) Réseau direct du graphène. b) Vue d'ensemble du réseau direct du graphène

Cette structure confère au graphène des propriétés très intéressantes, comme une haute mobilité électronique à température ambiante, ainsi que des propriétés thermiques[118] et mécaniques supérieures.[119]

2.1.1 Méthodes de synthèse du graphène

Plusieurs méthodes ont été développées pour la production du graphène. Nous distinguerons dans ce paragraphe les méthodes dites « bottom-up » permettant de synthétiser des feuillets de graphène à partir de précurseurs organiques ou inorganiques, des méthodes « top-down » qui permettent d'obtenir du graphène à partir du graphite.

2.1.1.1 Méthodes Bottom-up

Dans les processus « Bottom-Up », le graphène peut être préparé par différentes techniques expérimentales telles que : la technique de dépôt de vapeur chimique (CVD)[120], ou la croissance épitaxiale sur un substrat de SiC[121].

a. Déposition par vapeur chimique (CVD en anglais) :

La première synthèse de films de graphène par CVD a été présentée en 2006 par Somani *et al.*[122] à partir de camphre (source de carbone) sur des feuilles de Nickel (Ni). Dans un premier four, le camphre est évaporé à 180 °C et le gaz est transféré dans un deuxième four (entre 700 et 850 °C) contenant un support de nickel sous une atmosphère d'argon sur lequel le graphène va se former.

[118] A) Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morosov, S.V., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigoria, I.V. *Nature*, **2005**, 315, 1379. B) Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morosov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V. *Science*, **2004**, 306, 666

[119] Lee, C., Wei, X., Kyar, J.W., Hone, J. *Science*, **2008**, 321, 385

[120] A) Reina, A., Jia, X., Ho, J. *Nano Lett.,* **2009**, 9, 30. B) Dervishi, E., Li, Z., Watanabe, F., et al. *Chem. Commun.,* **2009**, 27, 4061. C) Li, X., Cai, W., An, J., et al. *Science,* **2009**, 324, 1312

[121] A) Alexander, M., Oleg, P. *Phys. Status Solidi. B,* **2008**, 245, 1425. B) Sutter, P.W., Flege, J.-I., Sutter, E. A., *Nature Mater.* **2008**, 7, 406. C) Seyller, T., Bostwick, A., Emtsev, K.V., et al. *Phys. Status Solidi. B,* **2008**, 245, 1436

[122] Somani, P.R., Somani, S.P., Umeno, M. *Chem. Phys. Lett*., **2006**, 430, 56

Bien que cette étude ouvre une nouvelle voie de synthèse du graphène, le contrôle du nombre de couches synthétisées est difficile car l'épaisseur la plus fine atteinte par cette méthode est de vingt feuillets de graphène. Depuis, de grands progrès ont été faits pour obtenir du graphène avec une épaisseur plus faible et un aspect des feuillets contrôlé.[123]

Un second mécanisme de croissance de graphène implique la dissolution de la source de carbone dans le substrat métallique à une température élevée (800 à 1 000 °C), suivie d'une précipitation du carbone à la surface du substrat par refroidissement. Selon le support métallique utilisé (exemple : Ni ou Cu), la concentration de la source en carbone dissous dans le support métallique sera différente et modifiera le procédé de synthèse du graphène. Le refroidissement du système permet une exclusion des atomes de carbone à la surface du support et leur recombinaison pour former le feuillet de graphène (**Figure 30**). Par conséquent, l'épaisseur et la structure cristalline du carbone précipité (feuillets de graphène) sont contrôlées par la vitesse de refroidissement et la concentration du carbone dissous dans le nickel.

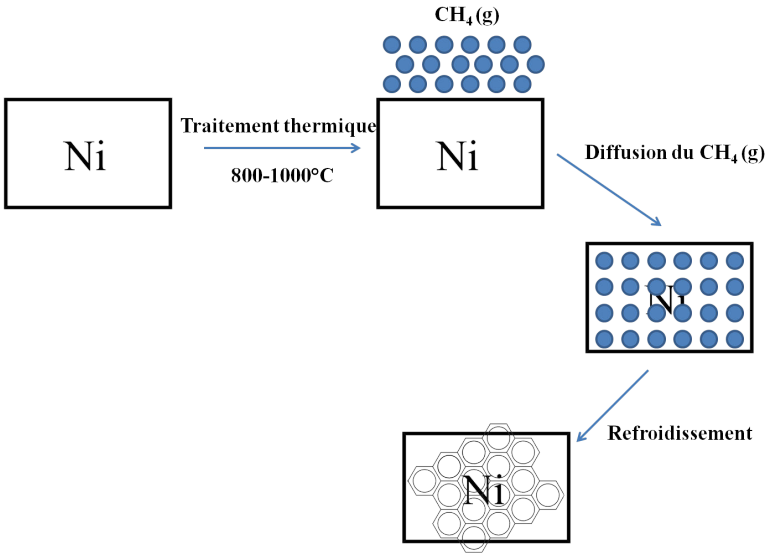


Figure 30 : Procédé de déposition par vapeur chimique

b. Décomposition thermique sur du carbure de silicium (synthèse par épitaxie)

Le chauffage du SiC à 1 200 °C sous ultravide (10^{-9} Torr), permet le réarrangement des atomes de carbone dans une structure de type graphitique après la sublimation du silicium. L'épaisseur des couches de graphène dépend de la durée de recuit et de la température. La formation de plusieurs couches de graphène (inférieures à dix feuillets superposés) nécessite généralement quelques minutes de recuit de la surface SiC à une température aux alentours de 1 200 °C[124]. La production de graphène, à partir d'une surface SiC recuite sous ultravide (UHV), a été développée spécifiquement pour l'industrie des semi-conducteurs.

[123] A) Cao, H., Yu, Q., Colby, R., Pandey, D., Park, C.S., Lian, J., et al. *J. Appl. Phys.,* **2010,** 107, 044310. B) Bhaviripudi, S., Jia, X., Dresselhaus, M.S., Kong, J. *Nano Lett.,* **2010,** 10, 4128. C) Kim, K.S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S.Y., Kim, J.M., Kim, K.S., et al. *Nature,* **2009,** 457, 706. D) Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., et al. *Science,* **2009**, 324, 1312. E) Lee, S., Lee, K., Zhong, Z. *Nano Lett*., **2010**, 10, 4702.

[124] Penuelas, J., Ouerghi, A., Lucot, D., David, C., Gierak, J., Estrade-Szwarckopt, H., et al. *Phys. Rev. B,* **2009**, 79, 033408

Contrairement à la technique CVD, les feuillets sont obtenus sur des substrats de SiC. Ainsi le graphène ne nécessite pas de transfert sur une autre surface pour être utilisé dans un composant électronique.[125]

Les méthodes bottom-up permettent de synthétiser des feuillets de graphène de très bonne qualité mais dans des quantités et à des coûts qui restent incompatibles avec une utilisation de masse et limitent son utilisation à des applications à forte valeur ajoutée.

2.1.1.2 Méthodes Top-down

Dans ce processus, les feuillets de graphène peuvent être produits par l'exfoliation directe de graphite. Les techniques « Top-Down » présentent un avantage économique par rapport aux procédés « Bottom-Up ». Sur la **Figure 31,** nous schématisons les différents processus « Top-Down » dans lesquels le graphite est utilisé comme matériau de départ.

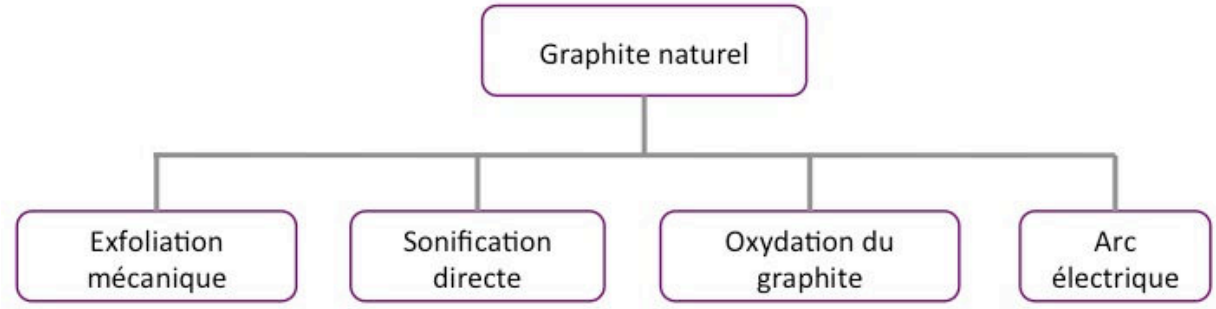


Figure 31 : Processus Top-Down pour la préparation du graphène à partir du graphite

a. Synthèse par la formation d'un arc électrique

Pour ce procédé, un arc électrique est établi entre deux électrodes de graphite dans une enceinte refroidie par de l'eau. Un courant entre 100 et 150 A est employé sous atmosphère de H_2. L'anode et la cathode étant très proches, le courant électrique appliqué provoque la formation d'un plasma pouvant atteindre 6 000 °C. L'anode est consommée, et pendant l'expérience la distance entre la cathode et l'anode est maintenue entre 1 et 2 mm par rotation de la cathode.

A la fin de l'expérience, seul le dépôt sur les parois est récupéré. Le dépôt se trouvant sur la surface inférieure de l'enceinte contient du graphite. Le H_2 joue un rôle important dans la synthèse car, en se fixant sur les atomes de carbone se trouvant sur les bords des feuillets de graphène, il empêche ceux-ci de s'enrouler et évite ainsi la formation de nanotubes de carbone. Le graphène synthétisé possède une épaisseur allant de 0,7 à 1 nm indiquant la présence de deux à trois feuillets superposés. Par rapport aux méthodes Bottom-up, les feuillets de graphène ainsi synthétisés présentent quelques défauts structuraux.[126]

---

[125] A) Forbeaux, I., Themlin, J.M., Debever, J.M. *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 16396. B) Hass, J., Heer, W., Conrad, E.H. *J. Phys. Condens. Matter*., **2008**, 20, 323202. C) De Heer, W.A., Berger, C., Wu, X., First, P.N., Conrad, E. H., Li, X., et al. *Solid State Commun.,* **2007**, 143, 92. D) Varchon, F., Feng, R., Hass, J., Li, X., Nguyen, B.N., Naud, C., et al. *Phy.s Rev. Lett.,* **2007**, 99, 126805

[126] Subrahmanyam, K.S., Panchakarla, L.S., Govindaraj, A., Rao, C.N.R. *J. Phys. Chem*., **2009**, 113, 4257

b. Exfoliation mécanique :

L'exfoliation mécanique est un processus de délamination d'une feuille de graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) disponible dans le commerce. On fixe le HOPG sur une résine, puis on le délamine avec un ruban adhésif. Les fins flocons qui se sont décollés sont récupérés par lavage à l'acétone puis déposés sur une plaque de silicium. Ces flocons minces sont composés d'un à trois feuillets de graphène, ils possèdent de larges dimensions latérales de 10 µm et sont d'une haute qualité structurale (très peu d'atomes de carbone de configuration sp^3). Cette méthode permet d'utiliser le graphène pour des études fondamentales ou dans le domaine de l'électronique.[127] Cette approche reste cependant limitée par la faible quantité de graphène produit.

L'empilement des feuillets de graphène au sein d'une structure de graphite peut également être réduit par l'incorporation de molécules ou de macromolécules entre les feuillets de graphite. L'exfoliation du graphite peut être réalisée par un procédé chimique (oxydation) ou physique (sonification).[128]

c. Oxydation du graphite :

Dans un procédé chimique, les molécules employées réagissent avec le graphite en formant des liaisons covalentes[129] qui perturbent le système sp^2. On observe la formation de liaisons carbone-carbone de configuration sp^3.

Un exemple classique d'exfoliation chimique est la synthèse de feuillets d'oxyde de graphène (GO). Ce dérivé du graphène est obtenu par le procédé de Hummers qui implique l'oxydation du graphite par des agents oxydants tels que $KMnO_4$, ou $NaNO_3$ dans une solution de H_2SO_4/H_3PO_4.[130] La présence des atomes d'oxygène augmente l'espace interfoliaire de graphène, de 3,4 Å à 9,5 Å ce qui favorise l'exfoliation sous l'effet d'ultrasons dans un mélange DMF/eau (9 : 1).

L'oxydation du graphite entraîne la formation de groupements chimiques à la surface du feuillet de graphène de type hydroxyle, époxyde, carbonyle ou carboxyle qui perturbent le réseau sp^2 et augmentent le nombre d'atomes de carbone de configuration sp^3.[131] Néanmoins, il est possible de réduire ultérieurement ces groupements chimiques par un second traitement chimique permettant la régénération du graphène. La réduction chimique peut être réalisée soit par l'utilisation d'hydrazine[132], soit par l'utilisation de tetrahydroborate de sodium ($NaBH_4$).[133]

---

[127] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., et al. *Science*, **2004**, 306, 666

[128] A) Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., et al. *Carbon* **2007,** 45, 1558. B) Eda, G., Fanchini, G., Chhowalla, M. *Nature Nanotechnol*, **2008**, 3, 270

[129] A) Blake, P., Brimicombe, P.D., Nair, R.R., Booth, T.J., Jiang, D., Schedin, F., et al. *Nano Lett*., **2008**, 8, 1704. B) Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F.M., Sun, Z., De, S., et al. *Nat. Nanotechnol* , **2008**, 3, 563

[130] Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., et al. *Chem. Soc. Rev.,* **2010**, 39, 228

[131] Veerapandian, M., Lee, M.-H., Krishnamoorthy, K. *Carbon*, **2012**, 50, 4228

[132] A) Eda, G., Fanchini, G., Chowalla, M. *Nature Nanotechnol.*, **2008**, 3, 270. B) Becerril, H.A., Man, J., Liu, Z., Stoltenberg, R.M., Bao, Z., Chen, Y. *ACS Nano*, **2008**, 2, 463. C) Gomez-Navarro, C., Weitz, R.T., Bittner, A.M., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M. *Nano Lett*., **2007**, 7, 3499. D) Lee, C.-G., Park, S., Ruoff, R.S., Dodabalapur, A. *Appl. Phys. Lett*., **2009**, 95, 023304

[133] A) Athanasios, B., Bourlinos, D.G., Dimitrios, P., Tamaz, S., Anna, S., Imre, D. *Langmuir*, **2003**, 19, 6050. B) Shin, H.-J., Kim, K.K., Benayad, A., Yoon, S.-M., Park, H.L., Jung, I.-S. *Adv. Funct. Mater*., **2009**, 19, 1987

L'hydrazine est le meilleur agent réducteur, car il n'interagit pas avec l'eau, alors que le $NaBH_4$ peut être hydrolysé par l'eau. L'hydrazine réagit uniquement avec les groupements époxydes du GO par ouverture du cycle pour former un groupement hydroxyle et hydrazine. Le groupement hydrazine va réagir avec le GO pour former un cycle aziridine, puis va subir une élimination thermique sous forme de diimide et le graphène retrouve son réseau sp^2.

La réduction thermique nécessite une pyrolyse de l'oxyde de graphène à 1 000 °C pour éliminer les groupements chimiques sous la forme de CO_2. Ce procédé entraîne la formation de défauts (carbone de configuration sp^3) au sein du matériau même si l'on retrouve un réseau majoritairement sp^2.

L'inconvénient d'un procédé chimique d'exfoliation est que les propriétés électriques, mécaniques, thermiques et optiques du graphène ne sont pas retrouvées à 100 % même après un traitement par réduction. Il reste toujours de groupements oxydés à la surface du graphène. Le graphène obtenu par exfoliation chimique est nommé oxyde de graphène réduit (rGO).

d. Sonification directe :

Dans un procédé physique, les molécules utilisées interagissent de façons non-covalentes et le graphène n'est pas altéré chimiquement.

Le procédé de synthèse du graphène par sonification le plus efficace utilise la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) en présence d'ultrasons. L'équipe de J.N. Coleman[134] a dispersé du graphite dans de la NMP. La suspension subit des ultrasons (400 W) pendant plusieurs heures, puis est centrifugée pour séparer le graphène en suspension des cristaux de graphite. La suspension est filtrée sur une membrane. Le graphène obtenu est lavé par de l'éthanol pour éliminer la NMP. La concentration initiale de graphène dispersé est de 0,5 $mg.mL^{-1}$ et le rendement final est de 17 %. Le choix du solvant est basé sur l'étude des paramètres de Hansen du graphène dont les valeurs sont proches de celles de la NMP comme on peut le voir dans le **Tableau 8**.

	δ_D ($MPa^{1/2}$)	δ_P ($MPa^{1/2}$)	δ_H ($MPa^{1/2}$)
Graphène	18	9,3	7,7
NMP	18	12,3	7,2

Tableau 8 : Paramètres de solubilité de Hansen du graphène et de la NMP

Le matériau obtenu présente une haute qualité bien qu'il y ait une faible présence de carbone de configuration sp^3. L'énergie apportée par les ultrasons diminue les interactions π-π entre les feuillets de graphène. De plus, l'absence d'atomes d'oxygène à la surface du matériau permet de conserver toutes les propriétés électroniques, mécaniques, thermiques et optiques. Le nombre maximum de feuillets superposés est de six. Dans la suspension obtenue après exfoliation, la dimension latérale des feuillets de graphène varie de 500 nm à 3 µm.

[134] Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F.M., Sun, Z., De, S., McGovern, I.T., Holland, B., Byrne, M., Gun'ko, Y.K., Boland, J.J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A.C., Coleman, J.N. *Nature Nanotechnol.*, **2008**, 3, 563

Néanmoins, il est possible de réaliser une discrimination en taille latérale des feuillets de graphène en faisant varier la vitesse de centrifugation. En diminuant la vitesse de centrifugation, on augmente la taille latérale des feuillets. Par exemple, une centrifugation à 500 rpm, 1 000 rpm et 3 000 rpm permet d'obtenir des feuillets de graphène dont la dimension latérale moyenne est de 3 µm, 1 µm et 0,94 µm respectivement. Cette discrimination permet d'obtenir des feuillets de graphène avec différentes surfaces spécifiques. En théorie, la surface spécifique d'un monofeuillet de graphène est de 2 760 $m^2.g^{-1}$.[135] Une caractérisation par BET de multifeuillets de graphène a révélé que la surface spécifique pouvait varier de 270 à 1 550 $m^2.g^{-1}$. [136]

D'autres procédés d'exfoliation par ultrasons utilisent de l'hydrate de sodium cholate[137] ou du dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS)[138]. Bien que ces molécules soient moins chères que la NMP, elles offrent une faible concentration de graphène après l'exfoliation de l'ordre de 10^{-3} $mg.mL^{-1}$. De plus la qualité du graphène est inférieure : le nombre de feuillets superposés est proche de la limite (dix feuillets) : soit les feuillets de graphène ont beaucoup de défauts soit les molécules utilisées sont difficiles à éliminer du matériau.

Suite à la réalisation de cet état de l'art, nous avons décidé d'utiliser la méthode de J.N. Coleman pour synthétiser du graphène par sonification directe. En effet, cette méthode simple permet de préparer à faible coût et avec une pureté et un rendement satisfaisants, la grande quantité de graphène qui sera requise pour la conception de matériaux composites chitosane/graphène.

2.1.2 Techniques de caractérisation du graphène

Ce paragraphe a pour vocation de présenter les techniques de caractérisation fréquemment utilisées pour quantifier la qualité du graphène, qu'il s'agisse de sa pureté structurale ou des dimensions des particules obtenues en fonction des conditions de synthèse utilisées.

2.1.2.1 Spectroscopie RAMAN

En spectroscopie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau par une source lumineuse monochromatique de type laser. La radiation réémise est ensuite collectée puis analysée par un détecteur adéquat.

Dans un matériau de graphène en monofeuillet ou en multifeuillets, la dispersion des phonons a fait l'objet d'études théoriques ab-initio, et de mesures expérimentales par diffusion inélastique des rayons X (IXS).[139]

Le spectre Raman d'un monofeuillet graphène (**Figure 32**) est caractérisé par trois bandes : G, D, 2D. On distingue les modes de premier ordre (G) et de second ordre (D, D', 2D = G', 2D'). Tous les détails relatifs à la nature de ces bandes sont présentés dans l'Annexe « spectroscopie Raman du graphène » de ce manuscrit.

---

[135] Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacsa, R.R., Rousset, A. *Carbon*, **2001**, 39, 507

[136] Rao, C.N.R., Sood, A.K., Subrahmunyam, K.S., Govindaraj, A. *Ang. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 7752

[137] Green, A.A., Hersam, M.C. *Nano Lett.*, **2009**, 9, 4031

[138] Lotya, M., Hernandez, Y., King, P.J., Smith, R.J., Nicolosi, V., Karlson, K.S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 3611

[139] Malard, L.M., Pimenta, M.A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S. *Phys. Rep.*, **2009**, 473, 51

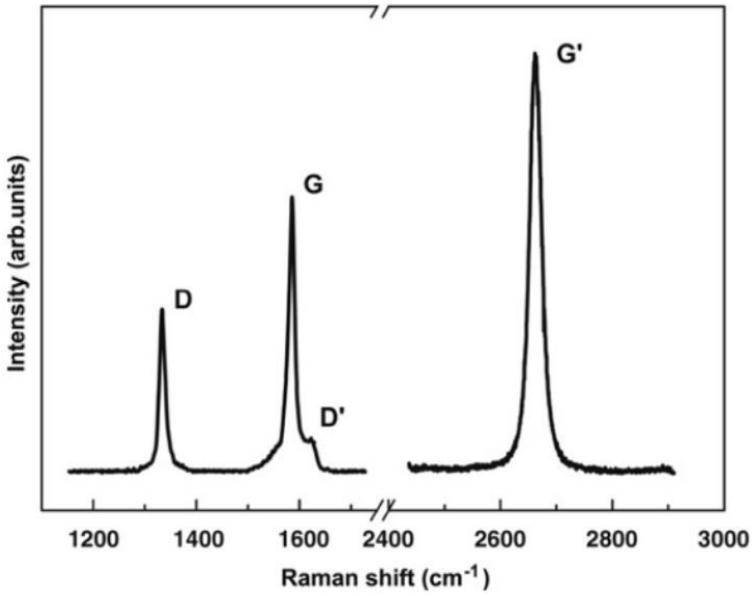
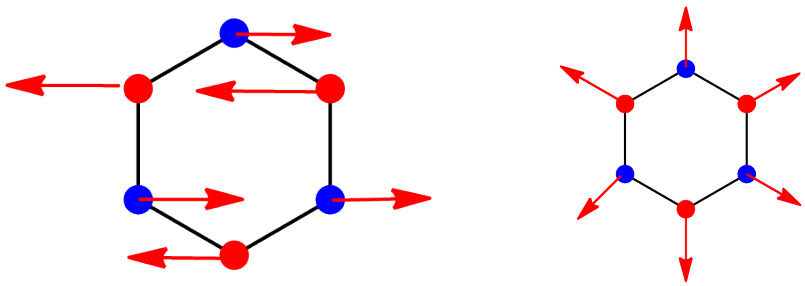


Figure 32 : Spectre Raman d'un monofeuillet de graphène[31]

La bande G du graphène apparait à 1 560 cm^{-1}, c'est un procédé d'un premier ordre où un électron excité diffuse de manière inélastique, et émet un phonon d'énergie (1 560 cm^{-1}) dans le réseau cristallin. Puis l'électron va se recombiner de façon radiative en émettant un photon d'énergie égale à (E_{laser} - E_{phonon}).[178] D'un point de vue structural, ce phénomène se traduit par un étirement (longitudinal et transversal) de la liaison carbone-carbone sp^2 du cycle aromatique (**Figure 33a**).

La bande D du graphène apparait à 1 360 cm^{-1}. C'est un procédé du second ordre qui est le résultat de deux processus de diffusion. D'un point de vue structural, ce phénomène se traduit par un mode de type respiration des atomes de carbone de configuration sp^2 (**Figure 33b**). On attribue aussi à la bande D la présence d'atomes de carbone en configuration sp^3 qui perturbent le réseau de carbone sp^2. Les explications détaillées relatives au processus d'émission de cette bande, tout comme celle de la bande D' qui en est un cas particulier, sont disponibles dans l'Annexe « spectroscopie Raman du graphène ».



a. Mode d'étirement longitudinal b. Mode de respiration

Figure 33 : Mode de vibration des atomes de carbone du graphène.

La bande 2D ou G' du graphène apparaît à 2 700 cm^{-1}. C'est un procédé du second ordre de la bande D. Ce phénomène, appelé « double résonnance », est détaillé lui aussi dans l'Annexe « spectroscopie Raman du graphène ».

La bande 2D permet d'obtenir des informations sur le nombre de feuillets superposés dans le graphène analysé. De plus, lorsqu'un monofeuillet est caractérisé par spectroscopie Raman, l'intensité de la bande 2D, notée I (2D), est quatre fois supérieure à l'intensité de la bande G, notée I (G) (**Figure 34a)**. Lorsque le nombre de feuillets superposés augmente de deux à dix feuillets, il est observé un élargissement et un épaulement de la bande 2D, ainsi qu'un décalage vers les hauts nombres d'onde. Plus ce pic est fin plus on se rapproche d'une structure de monofeuillet (**Figure 34b**).

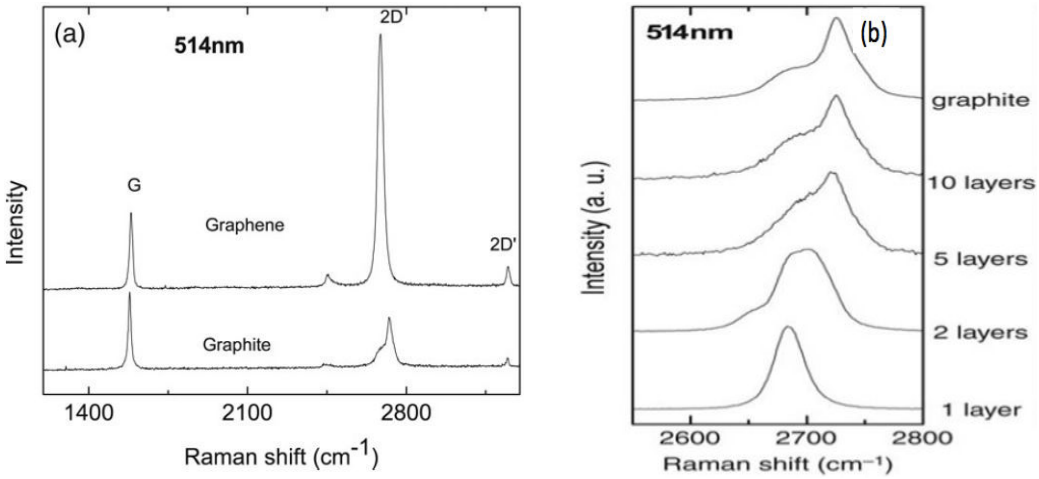


Figure 34 : Spectre Raman d'un monofeuillet de graphène comparé à celui du graphite (a). Evolution de la bande 2D en fonction du nombre de feuillets superposés (b).[140]

2.1.2.2 Spectrométrie de photoélectrons induits par rayon X (XPS)

La spectrométrie photoélectronique X est l'une des techniques de caractérisation les plus utilisées pour déterminer la composition chimique surfacique des matériaux. Elle permet d'avoir une information qualitative sur la nature des atomes constituant la surface du matériau, ainsi que le type de liaisons chimiques établies entre eux. En ce qui concerne le graphène, le matériau est uniquement composé d'atomes de carbone, et sa structure chimique ne diffère pas de celle du graphite. Ainsi le graphène et le graphite présentent des spectres XPS équivalents en termes d'aspect et d'énergies de liaison. La **Figure 35** présente la déconvolution du pic du carbone du graphite (**Figure 35a**) et du graphite traité par du H_2 (**Figure 35b**). Le traitement du graphite par du H_2 permet de créer des liaisons C-H au sein du matériau. D'un point de vue quantitatif, il est possible de connaître le pourcentage de chaque atome au sein du matériau et le pourcentage de chaque type de liaison interatomique (**Tableau 9**).[141]

[140] Ferrari, A.C. *Solid State Commun.,* **2007**, 143, 47
[141] Nikitin, A., Näslund, L.-A., Zhang, Z., Nilson, A. *Surf. Sci.*, **2008**, 602, 2575

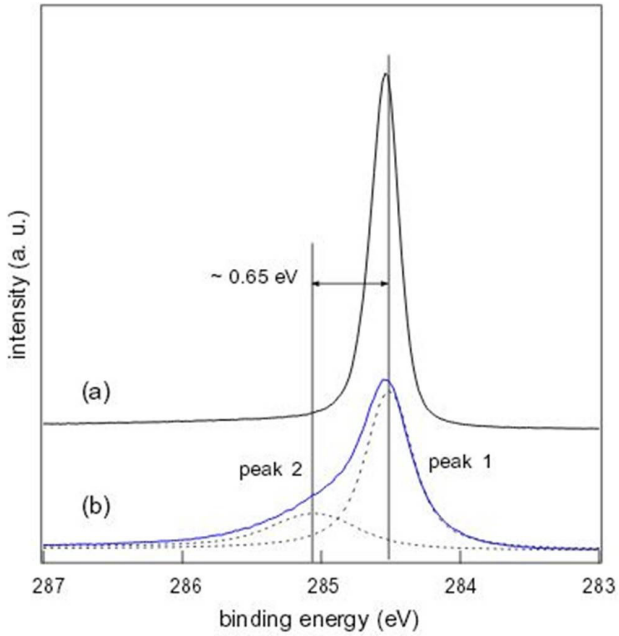


Figure 35 : Déconvolution du pic du carbone pour le graphène sans traitement (a) et pour le graphite traité par du H_2 (b)[141]

Le graphène non traité présente un pic du carbone fin à 284,5 eV correspondant à des liaisons carbone-carbone dont les atomes sont de configuration sp^2. Le graphène traité par du H_2 possède un pic élargi. Ce pic peut être déconvolué en deux pics d'énergies différentes à 284,5 eV et 285,1 eV. L'écart d'énergie entre ces deux pics est ~ 0,65 eV. L'énergie à 285,1 eV implique des liaisons interatomiques entre des atomes de carbone de configuration sp^3.

Types de liaisons	Energies
C=C (sp^2)	284,5 eV
C-C (sp^3)	285,1 eV

Tableau 9 : Données sur les énergies de liaisons des atomes de carbone.

2.1.2.3 Diffraction des rayons X

Les analyses de diffraction des rayons X permettent d'obtenir des informations sur l'empilement des feuillets de graphène. Ainsi le pic de diffraction observé à 2 θ ~ 20° correspond au plan (002) caractérisé par la distance interréticulaire moyenne d_{002} ~ 3,34 Å (**Figure 36**).[142] La présence de ce pic sur un diffractogramme témoigne de la présence de multicouches de graphène. La largeur du pic relatif à la raie (002) est d'autant plus importante que le nombre de couches est faible et, d'un point de vue mathématique, ce phénomène est traduit par l'équation de Scherrer ci-dessous (**Equation 8)**.

[142] Ruammaitree, A., Nakahara, H., Akimoto, K., Soda, K., Saito, Y. *Appl. Surf. Sci.,* **2013**, 282, 297

Equation de Scherrer :

$$t = \frac{\lambda}{\varepsilon \times \cos\theta}$$

Avec :

t : taille du crystallite
λ : longueur d'onde
θ : angle de diffraction
ε : largeur du pic à mi-hauteur

Equation 8

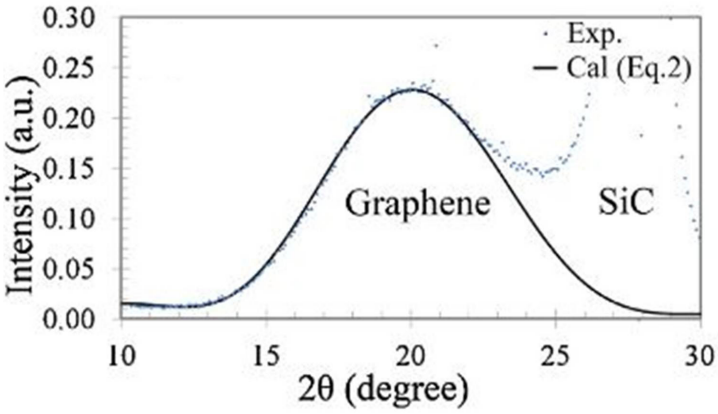


Figure 36 : Spectre de diffraction des rayons X d'un feuillet de graphène sur un support de silice.[142]

2.1.3 Technique de caractérisation par microscopie

2.1.3.1 Microscopie à force atomique (AFM)

L'analyse du graphène par cette technique permet d'obtenir une topographie de la surface du matériau (**Figure 37 a et b**). A partir de la topographie, il est possible d'extraire des données sur l'épaisseur et la taille latérale du matériau. La qualité du graphène en fonction du nombre de feuillets superposés est déterminée à l'aide des données sur l'épaisseur du matériau. De plus, il est possible d'observer la présence de défauts structuraux. L'AFM permet de faire un contraste topographique mais il n'est pas possible de distinguer le graphène de l'oxyde de graphène. Cette technique a aussi permis de déterminer les propriétés mécaniques du graphène qui seront présentées dans la partie dédiée aux propriétés mécaniques.

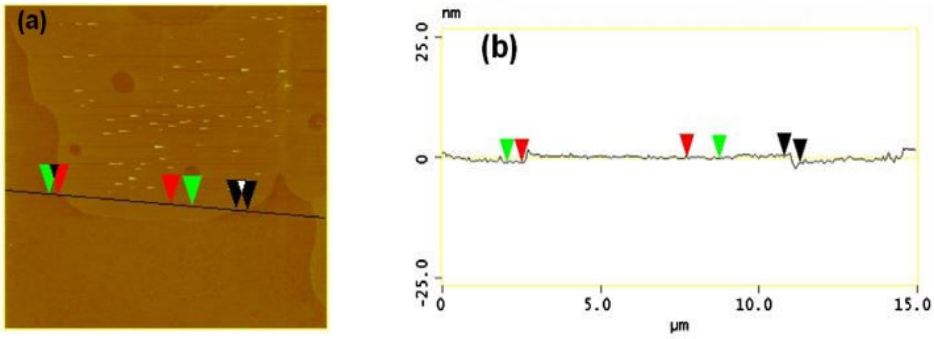


Figure 37 : Image AFM (15 µm x 15 µm) de feuillets de graphène sur une surface de Si (a). Profil d'épaisseur du feuillet de graphène (b).[136]

2.1.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie pouvant donner un aperçu qualitatif de la structure du graphène.[143] Tang *et al.* ont aussi utilisé le MEB pour caractériser du graphène, de l'oxyde de graphène, et de l'oxyde (GO) de graphène réduit (rGO) (**Figure 38**).

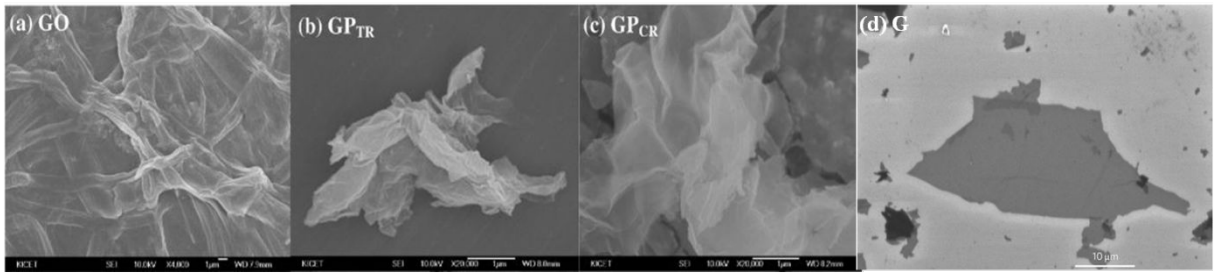


Figure 38 : Clichés MEB de feuillets d'oxyde de graphène (a), d'oxyde de graphène réduit thermiquement (b), d'oxyde de graphène réduit chimiquement (c)[143], et un feuillet de graphène (d)[144].

La microscopie électronique à transmission (MET) est fréquemment utilisée pour connaître la structure d'un feuillet de graphène à une échelle atomique. La caractérisation par MET est limitée à un faible voltage (40 kV). Au delà, l'échantillon caractérisé se retrouve abimé par le faisceau d'électrons. Le groupe de Mayer[145] a, pour la première fois, montré une image haute résolution et un voltage de 80 kV du réseau d'atomes de carbone du graphène (**Figure 39**). Pour y parvenir, ils ont utilisé un MET monochromatique de dernière génération le TEAM 0.5.

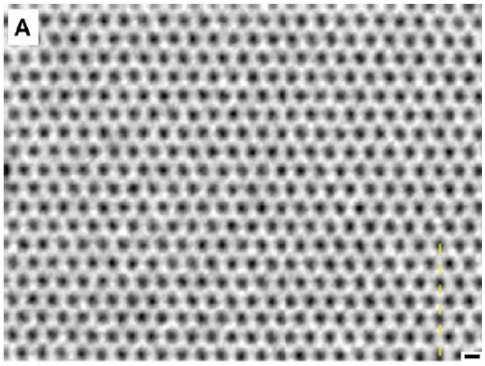


Figure 39 : Cliché MET haute résolution d'un réseau d'atomes de carbone issu d'un feuillet de graphène.[183]

2.1.4 Propriétés électriques du graphène

On peut observer, sur la **Figure 40,** les bandes de valence (en bleu), et de conduction (en rouge) du graphène.[146] Ces bandes de valence et de conduction, au lieu d'être éloignées par une bande interdite comme dans un semi-conducteur, se rejoignent en deux points appelés K et K' (**Figure 40**). Le gap entre la bande de valence et de conduction est donc nul. La bande de valence est pleine en électrons et la bande de conduction est vide : autrement dit, le niveau de Fermi arrive juste au point de contact entre ces deux bandes, pour une énergie nulle. Le graphène est donc un semi-conducteur mais à gap nul.

---

[143] Ju, H.-M., Huh, S.H., Choi, S.-H., Lee, H.-L. *Mater. Lett.*, **2010**, 64, 357
[144] Tung, V.C., Allen, M.J., Yang, Y., Kaner, R.B. *Nature Nano*, **2009**, 4, 25
[145] Mayer, J.C., Kisielowski, C., Erni, R., Rossell, M.D., Crommie, M.F., Zettl, A. *Nano Lett*, **2008**, 8, 3582
[146] Oostinga, J.B., Heersche, H.B., Liu, X., Morpurgo, A.F., Vandersypen, L.M.K. *Nature Mater.*, **2008**, 7, 151

Néanmoins, on peut également le décrire comme un métal en considérant que les bandes de valence et de conduction se touchent et forment une seule grande bande. De plus, la densité d'états au niveau de Fermi est nulle. Le graphène est à la fois un très mauvais isolant car le gap est nul et un très mauvais métal car la densité d'états est nulle.

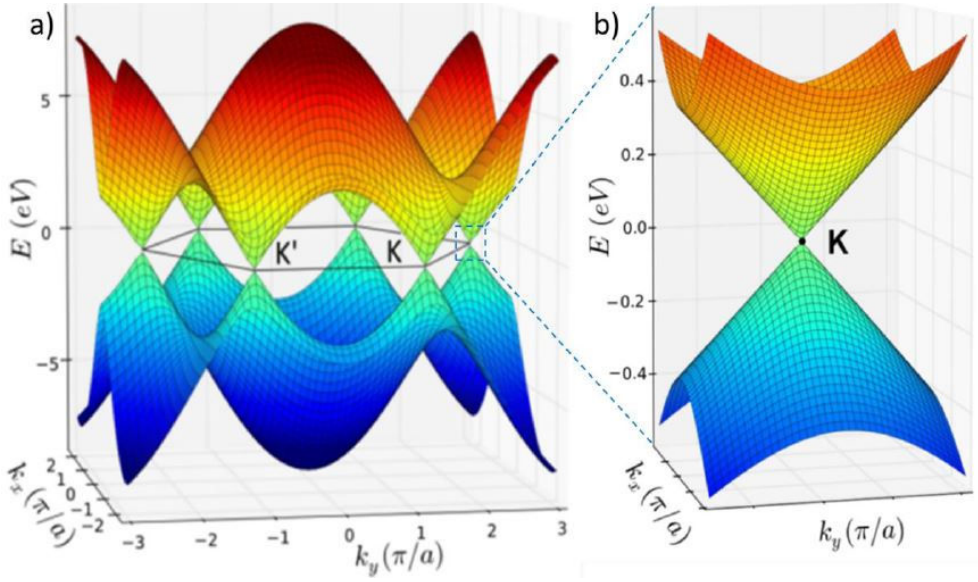


Figure 40 : Structure de bande du graphène obtenue dans le modèle de liaisons fortes de Wallace.[147]

La mobilité électronique du graphène peut atteindre 200 000 $cm^2/(V.s)$[148] à température ambiante dans le cas de monofeuillets, soit deux cents fois la mobilité atteinte dans le silicium. La valeur de la mobilité est fortement influencée par les propriétés structurales du graphène (présence de défauts, nombre de couches) et par son environnement (nature du support). Un monofeuillet de graphène sur un support de silicium a une mobilité électronique de 15 000 $cm^2/(V.s)$[149], sur un support de nitrure de bore hexagonal, la mobilité est de 100 000 $cm^2/(V.s)$.[150] Pour un film de graphène multicouche, les valeurs peuvent varier de 200 $cm^2/(V.s)$ à 3 500 $cm^2/(V.s)$.[151] L'empilement de différentes couches de graphène modifie donc sensiblement ses propriétés électroniques.

En raison de cette mobilité électronique élevée, le graphène a souvent été utilisé dans le domaine des nanocomposites, afin de conférer des propriétés de conductivité électrique à des polymères isolants.

---

[147] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S.,Geim, A. K. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, 81, 109

[148] Bolotin, K.I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P., and Stormer, H.L. *Solid State Commun.*, **2008**, 146, 351

[149] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigorieva, I.V., Dubonos, S.V., and Firsov, A.A. *Nature*, **2005**, 438, 197

[150] Britnell, L., Gorbachev, R.V., Jalil, R., Belle, B.D., Schedin, F., Katsnelson, M.I., Eaves, L., Morozov, S.V., Mayorov, A.S., Peres, N.M.R., Castro Neto, A.H., Leist, J., Geim, A.K., Ponomarenko, L.A., and Novoselov, K.S. *Nano Lett.*, **2012**, 12, 1707

[151] Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M.S., and Kong, J. *Nano Lett.*, **2009**, 9, 30

2.1.5 Propriétés mécaniques du graphène

Le graphène a été identifié comme le matériau ayant la plus grande rigidité et la plus grande résistance. A l'aide de la microscopie à force atomique (AFM), l'équipe de Lee *et al.*[152] a caractérisé expérimentalement un monofeuillet de graphène. Celui-ci présente un module de Young ~ 1 ± 0,1 TPa et une contrainte à la rupture ~ 130 ± 10 GPa.

Outre ses propriétés électriques et mécaniques, le graphène possède des propriétés thermiques et optiques exceptionnelles qui n'ont pas été détaillées dans cet état de l'art puisque nous ne les avons pas exploitées dans les applications que nous avons ciblées. En effet, nous nous sommes focalisés sur la mise en œuvre de nanocomposites biopolymère/graphène afin d'évaluer l'apport de l'incorporation de cette nanocharge sur les propriétés de sorption de ce biopolymère ainsi que sur ses propriétés mécaniques et sa conductivité électrique.

2.2 L'oxyde de graphène

La transformation du graphite en oxyde de graphène (GO) est une autre voie ayant été développée afin de synthétiser du graphène en grande quantité.[153]

L'oxyde de graphène est généralement obtenu à partir du graphite grâce à l'utilisation d'oxydants tels que le chlorate de potassium, l'acide sulfurique, l'acide nitrique et le permanganate ou le chlorate de potassium. C'est en 1859 que Benjamin Collins Brodie s'intéresse à la réactivité du graphite. Il ajoute dans sa réaction du chlorate de potassium ($KClO_3$) à une suspension de graphite dans de l'acide nitrique (HNO_3).[154] Le matériau obtenu après cette étape a une masse plus élevée et il est composé de carbone (C), d'hydrogène (H) et d'oxygène (O). L'oxydation du graphite par cette voie se réalise en quatre étapes et le matériau est composé de carbone (61 %), d'hydrogène (2 %) et d'oxygène (37 %).

Après la découverte de Brodie, une autre méthode d'oxydation du graphite apparaît, celle de Staudenmaier.[155] La procédure n'est pas fondamentalement différente de celle de Brodie, on peut souligner l'utilisation d'acide sulfurique (H_2SO_4) et d'une plus grande quantité de chlorate de potassium. Le matériau résultant n'est guère différent de celui préparé par Brodie avec un ratio C/O proche de 2.

Il faut attendre soixante ans avant de voir arriver une nouvelle méthode, celle de Hummers et Offeman.[156] Cette méthode utilise du permanganate de potassium ($KMnO_4$) et de l'acide sulfurique concentré comme réactifs. Cette approche se distingue de celle de Brodie notamment par une durée de réaction plus courte. Néanmoins, la méthode d'Hummers nécessite une étape supplémentaire d'élimination des ions permanganate par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

---

[152] Lee, C., Wei, X.D., Kysar, J.W., Hone, J. *Science*, **2008**, 321, 385

[153] A) Schniepp, H.C., Li, J.L., Mc Allister, M.J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D.H. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 8535. B) Gomez-Navarro, C., Weitz, R.T., Bittner, A.M., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M. *Nano Lett*., **2007**, 7, 3499

[154] Brodie, B.C. *Philos. Trans. R. Soc. London*, **1859**, 149, 249

[155] Staudenmaier, L. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1898**, 31, 1481

[156] Koch, K.R. *J. Chem. Educ.*, **1982**, 59, 973

Ces trois méthodes représentent les trois principales voies à partir desquelles d'autres protocoles ont été établis ces dernières années avec quelques modifications.

Les différentes méthodes du graphite pour obtenir du GO sont présentées dans le **Tableau 10.**

	Brodie	**Staudenmaier**	**Hummers**
Année	1859	1898	1958
Réactifs	$KClO_3$ et HNO_3	$KClO_3$ (ou $NaClO_3$), HNO_3 et H_2SO_4	$NaNO_3$, $KMnO_4$ et H_2SO_4
Temps de réaction	3 - 4 jours (10 h)	1 - 2 jours ou 10 jours	~ 2 h à 9 – 10 h
C/O	2,16 2,28	Non communiqué 1,85	2,25

Tableau 10 : Les différentes méthodes de synthèse d'oxyde de graphène[157]

2.2.1 La structure de l'oxyde de graphène

Par rapport au graphène vierge, l'oxyde de graphène ou GO est fortement oxygéné par des groupes hydroxyle et époxyde sur des carbones hybridés sp^3 dans le plan de base, ainsi que par des groupes carbonyle et carboxyle situés au niveau des bords des feuillets sur les carbones hybridés sp^2 (**Figure 41**). La structure chimique du GO ainsi que le type et la distribution de l'oxygène contenant des groupes fonctionnels ont été étudiés par RMN avec de l'oxyde de graphène marqué au ^{13}C.[158] Ces travaux ont fait état de la présence de doubles liaisons carbonées aromatiques et conjuguées. De plus, cette étude suggère que les bords des feuillets sont fonctionnalisés non seulement avec des fonctions hydroxyle et époxyde mais également par d'autres groupes fonctionnels en faible quantité : hémiacétals cycliques, esters, acides, et cétones.[159] Ces groupes fonctionnels sont des sites réactifs potentiels pour une variété de réactions de modification de surface.

[157] Compton, O.C., Nguyen, S.T. *Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene : Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials*. Small, **2010**, 6, p. 711

[158] A) Cai, W.W., Piner, R.D., Stademann, F.J., Park, S., Sahibat, M.A., Ishii, Y. *Science*, **2008**, 321, 1815 B) Gao, W., Alemany, L.B., Ci, L., Ajayan, P.M. *Nat. Chem*., **2009**, 1, 403

[159] Klemens, P.G. *Int. J. Thermophys*., **2001,** 22, 265

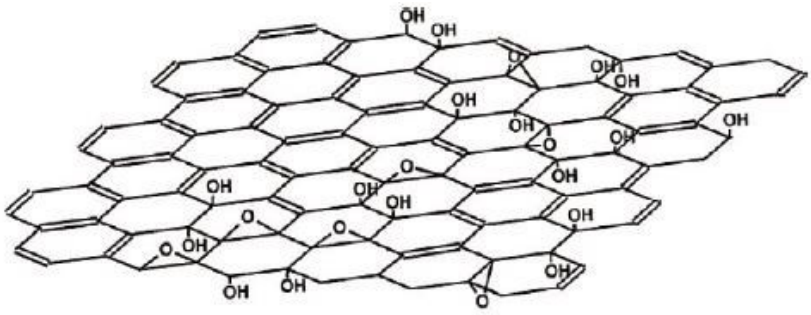


Figure 41 : Structure de l'oxyde de graphène

2.2.2 Les propriétés de l'oxyde de graphène

Le GO est moins bon conducteur que le graphène en raison de la présence de fonctions oxygénées. Il est possible d'éliminer ces groupements fonctionnels par une réduction chimique ou thermique pour restaurer les propriétés électriques. Par contre, ce procédé implique des imperfections dans la matrice de carbone et dégrade les propriétés électriques comparées au graphène vierge. La conductivité (0,05 à 2 S/cm) et la mobilité des électrons (2 à 200 cm^2/Vs) de l'oxyde de graphène réduit restent de deux à trois ordres de grandeur, inférieurs au graphène vierge obtenu par CVD.[160]

Les propriétés mécaniques du GO ont également été étudiées. Celles-ci sont inférieures au graphène vierge. Une monocouche d'oxyde de graphène possède un module de Young de 207, 6 $\pm$ 23,4 GPa et une résistance à la rupture de 76,8 $\pm$ 19,9 MPa. Cette différence pourrait être due notamment à la présence de liaisons carbone-carbone sp^3 dans le plan en raison des liaisons carbone-oxygène des sites époxyde et hydroxyle.[161]

En raison de la stabilité des suspensions aqueuses de GO, ce matériau est parfois considéré à tort comme étant hydrophile. En effet, des zones du graphène vierge initialement hydrophobe persistent après l'oxydation. Les travaux de Kim *et al.*[162] ont mis en évidence ce caractère amphiphile en étudiant la capacité de feuillets de GO à se localiser aux interfaces d'émulsions et à diminuer les énergies interfaciales.

Le comportement hydrophile est apporté majoritairement par les bords des feuillets porteurs notamment de nombreuses fonctions acide carboxylique. En conséquence, l'intensité du caractère amphiphile varie avec la dimension des feuillets puisque de plus faibles dimensions accentueront le caractère hydrophile.

---

[160] Gomez-Navarro, C., Weitz, R.T., Bittner, A.M., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M. *Nano Lett.*, **2007**, 7, 3499

[161] Suk, J.W., Piner, R.D., An, J., Ruoff, R.S. *ACS Nano*, **2010**, 4, 6557

[162] A) Kim, J., Cote, L.J., Kim, F., Yuan, W., Shull, K.R., Huang, J. *J. Am. Chem. Soc.,* **2010,** 132, 8180. B) Kim, F., Cote, L.J., Huang, J. *Adv. Mater.,* **2010,** 22, 1954

Le graphène est un matériau à deux dimensions dont la configuration des atomes de carbone lui confère des propriétés inattendues telles que le gap de 0 eV entre la bande de valence et de conduction permettant aux électrons d'avoir une mobilité importante au sein du matériau. Les méthodes de synthèse Bottom-up permettent l'obtention de graphène de très haute pureté mais en faible quantité et à coût élevé. Les méthodes top-down ont permis, quant à elles, de faciliter la production de graphène en grande quantité et d'étudier la possibilité de l'utiliser en tant que charge dans les matériaux polymères. En effet, le facteur de forme et la surface spécifique élevés de ce matériau, couplés à ses propriétés électroniques et mécaniques ont suscité un intérêt pour le développement de nanocomposites polymère/graphène. Dans la partie suivante, nous présenterons un résumé des travaux réalisés dans la littérature sur ces matériaux. Les méthodes de synthèse de ces nanocomposites seront exposées, ainsi que l'influence du graphène sur les propriétés physicochimiques des polymères. Nous nous focaliserons sur les études réalisées concernant les nanocomposites biopolymère/graphène.

3. LES NANOCOMPOSITES

3.1 Les nanocomposites polymères/graphène

En raison de leurs propriétés électroniques et mécaniques, le graphène et ses dérivés ont été incorporés à une multitude de matrices polymériques au cours des dix dernières années afin d'en améliorer les propriétés. [163,164,165,166,167,168]

Dans ce paragraphe, nous réserverons les différentes méthodes d'élaboration envisagées, les améliorations de propriétés électroniques et mécaniques apportées aux polymères, puis nous conclurons cet état de l'art par une présentation plus fine des études utilisant le chitosane en tant que matrice.

3.1.1 Méthodes d'élaboration de nanocomposites polymère/graphène

Dans ce paragraphe, nous présenterons tout d'abord les méthodes d'élaboration classiques comme la dispersion en solution, l'intercalation de polymère fondu, ou la polymérisation in situ puis la méthode spécifique de grafting from plus lourde à mettre en œuvre, mais permettant une meilleure compatibilisation interfaciale.

---

[163] Kuilla, T., Bhadra, S., Yao, D., Kim, N.H., Bose, S., Lee, J.H. *Prog. Polym. Sci*., **2010**, 35, 1350

[164] Compton, O.C., Nguyen, S.T. *Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene : versatile building blocks for carbon-based materials*. Small, **2010**, 6, 711

[165] Huang, X., Yin, Z., Wu, S., Qi, X., He, Q., Zhang, Q., Yang, Q., Boey, F., Zhang, H. *Graphene-based materials : synthesis, characterization, properties, and applications*. Small, **2010,** 6, 711

[166] Young, R.J., Kinloch, I.A., Gong, I., Novoselov, K.S. *Compos. Sci. Technol.,* **2012**, 72, 1459

[167] Wu, D., Zhang, F., Liang, H., Feng, X. *Chem. Sov. Rev.*, **2012**, 41, 6160

[168] Yang, M., Hou, Y., Kotov, N.A. *Nano today*, **2012**, 7, 430

3.1.1.1 Dispersion en solution

Le procédé d'élaboration en solution implique généralement le mélange d'une suspension de graphène ou d'oxyde de graphène avec une solution de polymère ou, dans de plus rares cas, la solubilisation directe du polymère broyé dans la suspension de graphène.

La suspension résultante est précipitée ce qui entraîne l'intégration du renfort à la matrice polymère. Le composite précipité est extrait, séché et analysé. La suspension composite de polymère/graphène peut également être déposée sur un support, et le solvant évaporé par la suite. Néanmoins, cette dernière technique peut conduire à la formation d'agrégats susceptibles de limiter l'amélioration des propriétés du composite.[169]

Le procédé de mélange en solution a été utilisé dans la littérature pour l'introduction d'oxyde de graphène (GO) dans différents polymères tels que : polystyrène[170], polycarbonate[171], polyacrilamide[172], polyimide[173], et polyméthyl métacrylate.[174]

L'équipe de Stankovich *et al.*[170] a synthétisé un composite polystyrène/oxyde de graphène réduit (rGO). Le GO est dispersé dans une solution de phénylisocyanate par ultrasons. Le polystyrène est ajouté à cette solution de GO et dissous par agitation. Le GO est réduit par l'ajout de diméthylhydrazine à 80 °C. Le polymère est précipité par l'ajout d'une solution DMF/méthanol (10 : 1). Le nanocomposite est récupéré, filtré et séché à 130 °C pendant plusieurs heures. Après analyse, le nanocomposite obtenu présente une conductivité électrique de 0,1 $S.m^{-1}$ pour 1 vol% de rGO alors que la conductivité d'un polystyrène non chargé n'est que de 10^{-16} $S.m^{-1}$.

La production simple de suspensions stables de GO dans l'eau par sonification rend le procédé de mélange en solution attractif pour la synthèse de composites dont la matrice est hydrosoluble telle que le polyacétate de vinyle (PVA).[175]

L'équipe de Das *et al.*[214] a ainsi synthétisé un composite PVA/rGO. L'oxyde de graphène réduit est dispersé par ultrasons. Le PVA est solubilisé dans de l'eau à 80 °C. Ensuite, la solution de PVA est ajoutée à la solution de rGO. L'ensemble est déposé dans une boîte de pétri et séché à 40 °C pendant plusieurs jours pour obtenir un film. Le film nanocomposite présente une augmentation du module d'élasticité de 34 % par rapport au PVA seul pour une fraction volumique de rGO de 0,6 %.

---

[169] Moniruzzaman, M., Winey, K.I. *Macromolecules*, **2006**, 39, 5194

[170] Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H.B., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A., et al. *Nature*, **2006**, 442, 282

[171] Higginbotham, A.L., Lomeda, J.R., Morgan, A.B., Tour, J.M. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2009**, 1, 2256

[172] Pandey, R., Awasthi, K., Tiwari, R.S., Srivastava, O.N. *Investigation on synthesis and characterization of functionalized graphene sheets-polyacrylamide composites,* **2010**, arXiv :1004.4281[condmat.mes-hall]

[173] Chen, D., Zhu, H., Liu, T. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, Doi :10.1021/am1008437

[174] Das, B., Prasad, K.E., Ramamurty,U., Rao, C.N.R. *Nanotechnol.*, **2009**, 20, 125705

[175] A) Xu, Y.X., Hong, W.J., Bai, H., Li, C., Shi, G.Q. *Carbon*, **2009**, 47, 3538. B) Satti, A., Larpent, P., Gun'ko Y. *Carbon*, **2010**, 48, 3376

3.1.1.2 Intercalation de polymère fondu

La dispersion du renfort par intercalation de polymère fondu est généralement réalisée via l'application de contraintes de cisaillement à des températures assurant la fluidité du polymère. Ce procédé est considéré comme étant plus écologique (car on n'utilise pas ou peu de solvant) et plus économique puisque basé sur l'utilisation des outils de production industrielle des matériaux polymères.

L'équipe de Macosko *et al.*[176] a synthétisé des nanocomposites polyuréthanes (TPU)/GO par trois méthodes différentes : intercalation de polymère fondu, mélange en solution et polymérisation in situ afin de comparer leur efficacité. La dispersion par intercalation de polymère fondu est réalisée dans une extrudeuse à 180 °C, sous une atmosphère de N_2. Le procédé de mélange en présence de solvant est réalisé par la dispersion de GO dans une solution de DMF. Ensuite, le TPU est ajouté à la solution de GO. La solution est agitée pendant plusieurs jours. La polymérisation du TPU en présence de GO est réalisée dans le DMF. Un prépolymère est préalablement synthétisé en présence de polyol et de 4,4-méthylène diphényl diisocyanate à 95 °C puis une suspension de GO dans du DMF est ajoutée au prépolymère. Enfin, après plusieurs heures d'agitation à 45 °C, du 1,4-butane-diol est ajouté à la solution pour étendre la chaîne du polymère. Le polymère est précipité en présence de méthanol, puis il est redissous dans du DMF et déposé sur un support à 55 °C pour obtenir un film composite. Le film est retiré et séché à 50 °C pour éliminer le DMF.

Après analyse des trois films, les auteurs ont observé que les feuillets de graphène sont mieux orientés pour le film obtenu par le procédé de mélange par extrusion par rapport au procédé de mélange en solution et par polymérisation où l'orientation est aléatoire. Néanmoins, le procédé par extrusion offre des feuillets moins bien dispersés au sein de la matrice par rapport aux deux autres méthodes, qui comportent une pré-exfoliation des feuillets de GO dans le MDF avant le mélange avec le polymère.

3.1.1.3 Polymérisation in situ

La polymérisation in situ implique généralement le mélange des renforts dans une solution de monomères. Puis une polymérisation des monomères en présence du renfort bien dispersé est réalisée. Cette méthode permet, en fonction du type de monomère choisi et de la réactivité superficielle des feuillets de graphène, d'obtenir ou non des liaisons covalentes entre le polymère et le graphène.[177-186]

Ainsi, des exemples récents décrivent l'utilisation d'une approche de polymérisation par greffage.[177, 178] Cette approche est basée sur l'utilisation de la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP). La molécule (initiateur) est attachée de façon covalente (par une réaction d'estérification) à une fonction hydroxyle présente sur le GO.

---

[176] Kim, H., Miura, Y., Macosko, C.W. *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 3441

[177] Lee, S.H., Dreyer, D.R., An, J.H., Velamakanni, A., Piner, R.D., Park S. *Macromol. Rapis. Commun.*, **2010**, 31, 281

[178] Zhang, B., Chen, Y., Zhung, X.D., Liu, G., Yu, B., Kang E.T. *J. Polym. Sci. Part. A Polym. Chem.*, **2010**, 48, 2642

Par l'ajout d'un monomère compatible avec l'ATRP (styrène, butyacrylate, methyl métacrylate) et d'une source de Cuivre (I), des chaînes de polymère vont croitre de manière contrôlée à la surface du renfort et former une matrice. Pour certains polymères, la formation de liaisons covalentes entre la matrice et le renfort de GO peut se faire au cours de la polymérisation sans avoir besoin de fonctionnaliser au préalable le GO. Par exemple, les composites à matrice époxyde incorporent directement le GO dans son réseau de réticulation. Il en va de même pour le polyuréthane et l'oxyde de graphène qui agissent comme des extenseurs de chaînes en réagissant avec un groupement isocyanate du monomère ou prépolymère.[179] La polymérisation par ouverture de cycles des caprolactames a entrainé le greffage de brosses de polyamide sur le GO par réaction de condensation entre un groupement amine du monomère et un groupement carboxyle du GO.[180]

L'utilisation de la polymérisation in-situ, permet d'atteindre un haut taux de dispersion sans nécessairement créer de liaisons covalentes entre les feuillets et la matrice. Cette méthode a ainsi été utilisée pour produire des nanocomposites à partir d'une variété de polymères telle que : le polyéthylène,[181] PMMA,[182] le polypyrole.[183]

L'équipe de Jeong *et al.*[222] a synthétisé deux types de nanocomposites PMMA/GO par polymérisation in situ. Les nanocomposites de la série A sont obtenus par polymérisation radicalaire à 65 °C en présence de monomères de méthyle métacrylate (MMA), d'AIBN et de GO. Les nanocomposites de la série B sont obtenus par le même procédé mais en présence de MMA, d'AIBN et de MAI/GO. Cette molécule azotée, nommée MAI (pour macroazoinitiator), est issue de la condensation entre le 4,4'-azobis(acide 4-cyanopentanoïque) et le polyéthylène glycol. Pour l'obtenir, l'oxyde de graphène est dispersé en présence d'une molécule azotée qui va initier la polymérisation radicalaire dans un mélange de solvant acétonitrile/méthanol (1/1 en volume). Après avoir appliquer des ultrasons à ce mélange MAI/GO, ils obtiennent des produits solides en réalisant une évaporation sous vide du solvant à 25 °C. Les auteurs observent par diffraction des rayons X que les feuillets de GO de la série B sont mieux exfoliés que ceux de la série A et que cette série de nanocomposites offre une conductivité électrique plus importante (10^{-5} S.cm^{-1} pour 4,2 % de GO) que celle de la série A AIBN (10^{-6} S.cm^{-1} pour 4,2 % de GO).

Il est à noter que dans le cas de l'utilisation d'oxyde de graphène l'espace interfoliaire est plus grand (entre 6 Å et 8 Å) que dans le cas du graphène ce qui facilite l'intercalation des monomères et la formation du polymère.[184] Cette méthode a notamment été utilisée pour la conception de composites incluant une matrice polymère de type poly(acétate de vinyle)[185] et poly(aniline).[186]

---

[179] A) Yang, H., Shan, C., Li, F., Zhang, Q., Han, D., Niu L. *J. Mater. Chem*., **2009**, 19, 8856. B) Lee, Y.R., Raghu, A.V., Jeong, H.M., Kim, B.K. *Macromol. Chem. Phys*., **2009**, 210, 1247

[180] Xu,Z., Gao, C. *Macromol.*, **2010**, 43, 6716

[181] Fim, F.C., Guterres, J.M., Basso, N.R.S., Galland, G.B., *J. Polym. Sci. Part. A Polym. Chem*., **2010**, 48, 692

[182] Jang, J.Y., Kim, M.S., Jeong, H.M., Shin,C.M., *Compos. Sci. Technol*., **2009**, 69, 186

[183] Gu, Z., Zhang, L., Li, C., *J. Macromol. Sci. Part. B Phys*., **2009**, 48, 1093

[184] Jang, B.Z., Zhamu, A., *J. Mater. Sci.*, **2008**, 43, 5092

[185] Liu, P., Gong, K., Xiao, P., Xiao, M., *J. Mater. Chem*., **2000**, 10, 933

[186] Liu, P., Gong, K. *Carbon*, **1999**, 37, 701

3.1.1.4 Assemblage couche par couche

Il est bien connu que l'assemblage couche par couche est une approche efficace pour le développement de films et membranes nanocomposites. Il est possible de contrôler la distribution et la quantité de graphène introduite en alternant la déposition du graphène et des polymères. De plus, la morphologie du film de nanocomposites peut être modulée par le mode de déposition : trempage, spin-coating, ou vaporisation.

Hu *et al.*[187] ont synthétisé un nanocomposite de fibroine de soie/GO par spin-coating. Sur un support de polystyrène, une solution de fibroine et de GO est déposée de façon alternée à une vitesse de 3 000 rpm pendant 25 secondes. Le matériau obtenu a une épaisseur de 50 nm et différents pourcentages volumiques de GO allant de 3 % à 23 %. Les auteurs ont observé une amélioration des propriétés mécaniques (module d'élasticité de 145 GPa) pour 23 %vol de GO. Ces propriétés mécaniques sont dues aux fibres polaires et à l'organisation de la structure secondaire des fibroines en feuillets β qui interagissent avec les groupements oxydés et les régions graphitiques du GO par des interactions de Keesom, des interactions de London et des liaisons hydrogènes.

3.1.2 Propriétés électriques des nanocomposites

L'incorporation de graphène à une matrice polymère isolante permet de la rendre conductrice d'électricité. Ainsi l'ajout de 2,5 vol% dans une matrice de polystyrène fait passer la conductivité du polymère de 10^{-16} à ~ 1 $S.m^{-1}$.[188] Pour qu'un polymère isolant obtienne un caractère conducteur, la concentration du renfort conducteur doit être au-dessus du seuil de percolation électrique.[189] L'augmentation de la conductivité électrique au sein d'une matrice isolante peut être représentée par l'**Equation 9** :

$$\sigma_C = \sigma_f (\Phi - \Phi_C)^t$$

Equation 9

Où Φ correspond à la fraction volumique du graphène, Φc le seuil de percolation, σ_f correspondant à la conductivité de la charge, σ_c correspond à la conductivité du composite et t est l'exposant critique.

Le renfort n'a pas besoin nécessairement d'être en contact direct pour être traversé par un courant. Le passage du courant peut prendre place par effet tunnel à travers une fine couche de polymère autour du renfort. La résistance du tunnel électrique est le facteur limitant dans la conductivité électrique du composite.[190]

---

[187] Hu, K., Gupta, M.K., Kulkarni, D.D., Tsukruk, V.V. *Adv. Mater.*, **2013**, 25, 2301

[188] Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H.B., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A. *Nature*, **2006**, 442, 282.

[189] Balogun, Y.A., Buchanan, R.C. *Compos. Sci. Technol.*, **2010**, 892

[190] A) Roldughin, V.I., Vysotskii, V.V. *Prog. Org. Coat.*, **2000**, 39, 81. B) Toker, D., Azulay, D., Shimoni, N., Balberg, I., Millo, O. *Phys. Rev. B Condens. Matter. Maters. Phys.*, **2003**, 68, 41403

La percolation électrique des nanocomposites polymère/graphène est souvent comparée à celle des composites polymère/nanotube de carbone. En général, les nanocomposites de graphène ont une conductivité électrique plus importante que celle des nanocomposites de nanotube de carbone (**Tableau 11**).[191] Néanmoins, il est observé que le seuil de percolation est plus faible pour les composites polymère/NTC par rapport aux composites polymère/graphène. Par exemple, un nanocomposite polystyrène/rGO atteint le seuil de percolation pour 0,6 % de rGO,[192] alors qu'un nanocomposite polystyrène/nanotube de carbone (NTC) atteint le seuil de percolation pour 0,28 % de NTC et offre une conductivité maximale de 1 $S.m^{-1}$.[193]

Composites	Seuil de percolation (%)	Conductivité (S/m)	Fraction volumique (%)	Référence
PS-rGO	0,6	15	7,5	127
PS-SWCNT	0,28	1	1,5	128
Epoxy-rGO	0,52	5	19	194
Epoxy-SWCNT	0,04	10	4	195
PANI-graphène	0,7	52200	10	196
PANI-SWCNT	0,3	300	15	197
PE-rGO	0,2	10	1,3	129
PE-SWCNT	0,25	0,5	3	198
PET-rGO	1	2	6,5	199
PET-SWCNT	0,7	10^{-4}	2	200

Tableau 11 : Valeurs pour les plus bas seuils de percolation et les conductivités électriques maximales des composites polymère/graphène et polymère/nanotube de carbone

Il a été montré qu'un degré de dispersion optimal (exfoliation complète du GO) des feuillets de graphène n'est pas forcément souhaitable pour diminuer le seuil de percolation[201], car la matrice de polymère peut isoler les feuillets de graphène exfolié et empêcher un contact direct interparticule.

[191] Bauhofer, W., Kovacs, J.Z. *Compos. Sci. Technol.*, **2009**, 69, 1486
[192] Tkalya, E., Ghislandi, M., Alekseev, A., Koning, C., Loos, J. *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 3035
[193] Regev, O., ElKati, P.N.B, Loos, J., Koning, C.E. *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 248
[194] Liang, J.J., Wang, Y., Huang, Y., Ma, Y.F., Liu Z.F, Cai, F.M. *Carbon,* **2009**, 47, 922
[195] Gojny, F.H., Wichmann, M.H.G., Fiedler, B., Kinloch, I.A., Bauhofer, W., Windle, A.H. *Polymer*, **2006**, 47, 2036
[196] Wu, X., Qi, S., He, J., Duan, G. *J. Mater. Sci.*, **2010**, 45, 483
[197] Blanchet, G.B., Fincher, C.R., Gao, F. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 82, 1290
[198] Mierczynska, A., Mayne-L'Hermite, M., Boiteux, G. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 105, 158
[199] Zhang, H.B., Zheng, W.G., Yan, Q., Yang, Y., Wang, J.W., Lu, Z.H. *Polymer*, **2010,** 51, 1191
[200] Anoop, A.K., Agarwal, U.S., Joseph, R. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 104, 3090
[201] Schaefer, D.W., Justice, R.S. *Macromol.*, **2007**, 40, 8501

Ainsi, le seuil de percolation le plus bas enregistré pour un nanocomposite polymère/graphène est de 0,076 %m pour une conception du nanocomposite par mélange en solution.[202] Or, ce nanocomposite ne contient pas de charges de graphène dispersées de façon homogène au sein de la matrice puisque dans cette étude les particules de polyéthylène (PE) ont été mélangées avec du GO dans une solution eau/éthanol. Le GO est réduit par utilisation d'hydrazine puis le rGO va se déposer sur le PE. Ce système hétérogène a été pressé à chaud (200 °C ; P = 10 MPa) pour obtenir un nanocomposite avec une conductivité électrique de 10 $S.m^{-1}$ pour 1,3 % massique de rGO.

L'alignement des renforts joue aussi un rôle dans la manifestation de la percolation électrique. Lorsque les feuillets sont alignés dans la matrice (pour une faible concentration en renfort), il y a moins de probabilité de contacts entre les feuillets et le seuil de percolation augmente.[203] Par exemple, des nanocomposites polycarbonate/rGO et polyester/rGO obtenus par une méthode de compression possèdent des feuillets alignés et présentent un seuil de percolation électrique deux fois plus élevé que des composites où l'orientation des feuillets est aléatoire.

3.1.3 Propriétés mécaniques des nanocomposites

Outre les propriétés mécaniques intrinsèques du renfort, les deux facteurs les plus importants dans l'amélioration des propriétés mécaniques d'un polymère par incorporation de charges, sont d'un côté la qualité de l'état de dispersion (résultant du mode d'élaboration du composite et contrôlant la quantité d'interfaces développées au sein du matériau), et de l'autre la nature des interactions interfaciales pilotant l'efficacité du transfert de contrainte au sein du matériau.

En fonction des matrices et des méthodes d'élaboration utilisées, ces facteurs (dispersion, propriétés intrinsèques du renfort et interactions interfaciales) peuvent influencer les propriétés mécaniques du composite. Par exemple, l'équipe de Magalhães et al.[204] a analysé les propriétés mécaniques de nanocomposites acide polylactique (PLA)/GO et PLA/G.

Ces nanocomposites ont été préparés par un procédé de dispersion en solution. Au préalable, le GO est dispersé par sonification dans l'acétone puis est ajouté à la solution PLA/Chloroform. A partir de cette suspension, deux séries de nanocomposites sont développées : l'une contenant un plastifiant (Chloroform) avec un taux de 3 %m après un séchage à l'air libre de sept jours, et l'autre sans Chloroform, après un séchage sous étuve (40 °C) pendant dix jours. Pour la synthèse du composite PLA/G, le G est dispersé par sonification dans du Chloroform puis est ajouté à une solution de PLA/Chloroform. A partir de cette suspension, deux séries de nanocomposites sont créées de la manière que précédemment.

L'analyse des propriétés mécaniques pour les films composites contenant le plastifiant révèle que le film PLA/GO (0,4 % m) améliore le module d'élasticité (+ 115 %) et la résistance à la rupture (+ 95 %). Au-delà d'un taux optimal de 0,4 %m, le GO n'est plus efficace pour améliorer les propriétés mécaniques du composite. Dans le cas du film composite PLA/G (0,3 %m), le module d'élasticité est amélioré de 156 % et la résistance à la rupture de 129 %. Les auteurs ont aussi observé, qu'au-delà de 0,3 %m, l'efficacité du G est moins importante.

---

[202] Pang, H., Chen, T., Zhang, G., Zeng, B., Li, Z.M. *Mater. Lett.*, **2010**, 64, 2226

[203] Haggenmueller, R., Gommans, H.H., Rinzler, A.G., Fischer, J.E., Winey, K.L. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 330, 219

[204] Pinto, A.M., Cabral, J., Pacheco Tanaka, D.A., Mendes, A.M., Magalhães, F.D. *Polym. Int.,* **2013**, 62, 33

Pour expliquer les meilleures performances des composites PLA/G par rapport au PLA/GO, les auteurs suggèrent que l'aspect « chiffonné » du GO défavorise les interactions avec le polymère alors que la forme plane et large du graphène favorise les interactions avec la matrice polymère. La seconde analyse, pour les films PLA/GO et PLA/G sans plastifiant, montre que l'introduction de ces deux renforts offre les mêmes performances pour l'amélioration des propriétés mécaniques. Les auteurs suggèrent que le plastifiant a un effet sur le nombre d'interactions entre le renfort et la matrice.

Dans cet article, les auteurs ne relient pas l'état de dispersion aux améliorations des propriétés mécaniques et ne mentionnent pas les propriétés intrinsèques différentes entre le GO et le G, pour expliquer ces données. Néanmoins, ces deux facteurs ne peuvent pas être négligés car le GO a des propriétés mécaniques inférieures à celles du G, et au-delà de 0,4 %m pour le GO ou 0,3 %m pour le G, on observe une efficacité moindre des renforts probablement due à la formation d'agrégats.

Dans cette partie, nous avons présenté quatre méthodes d'élaboration permettant de concevoir des nanocomposites polymère/graphène. Ces méthodes offrent différents états de dispersion du graphène qui influencent les propriétés électriques et mécaniques du nanocomposite. Il est intéressant de voir, que dans le cas des propriétés électriques, une exfoliation complète du graphène n'est pas nécessaire pour obtenir le seuil de percolation le plus bas. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, une méthode de dispersion en solution permet d'améliorer de manière très significative les propriétés mécaniques de la matrice polymérique. A travers les différents articles présentés, il en ressort que la dispersion du renfort, les propriétés intrinsèques et les interactions à l'interface sont des facteurs qui influencent les propriétés électriques et mécaniques.

3.2 Les nanocomposites chitosane/graphène

Les articles dédiés à l'élaboration de nanocomposites chitosane/graphène ne sont pas nombreux dans la littérature. Ils ont été consacrés à l'amélioration des propriétés mécaniques et électriques de films de biopolymère, ainsi qu'à l'amélioration de sa capacité à dépolluer les eaux usées.

L'équipe Li *et al.*[205] a utilisé les propriétés de dispersion de l'oxyde de graphène pour concevoir un film composite de chitosane/GO et mesuré les propriétés mécaniques du matériau. Plusieurs films composites avec différents taux de GO (0,25 %m, 0,5 %m, 0,75 %m, et 1 %m) ont été préparés par un mélange en solution. Le chitosane est solubilisé dans une solution d'acide acétique. En parallèle, une suspension de GO dans l'eau est préparée par sonification et ajoutée à la solution de chitosane. La solution composite est séchée dans une boîte de Pétri à 50 °C. Les films composites chitosane/oxyde de graphène ne subissent pas de neutralisation des fonctions ammonium du chitosane. Une caractérisation par microscopie électronique à balayage montre que les feuillets de GO sont alignés au sein de la matrice et parallèles à la surface du film. Les films nanocomposites chitosane/GO (1 %m) possèdent une rigidité (~ 4,42 GPa) plus élevée que le film de chitosane pur (~ 2,92 GPa). Ce composite offre une amélioration de 93 % de la résistance à la rupture et une augmentation de 51 % de la rigidité du matériau. Les auteurs attribuent ces améliorations à la dispersion homogène et à l'alignement des feuillets de GO dans la matrice.

[205] Pan, Y., Wu, T., Bao, H., Li, L. *Carbohydr. Polym.*, **2011**, 82, 1908

L'ajout du GO au sein de la matrice de chitosane permet à la fois d'augmenter la rigidité du matériau, la résistance à la rupture mais également la déformation à la rupture du film (de 22,5 % à 31,6 %). Il est à noter que l'amélioration simultanée des trois paramètres est rare car l'addition d'un renfort tend généralement à diminuer l'élongation à la rupture.

Dans une autre étude, les propriétés électriques de nanocomposites chitosane/rGO ont été étudiées. Le nanocomposite a été obtenu par mélange en solution du chitosane et du rGO comme précédemment.[206] Dans cet exemple, les films composites chitosane/rGO n'ont pas subi de neutralisation des fonctions ammonium. Plusieurs nanocomposites à différentes teneurs en rGO ont ainsi été réalisés (de 1 à 7 %m). Les propriétés mécaniques du film composite chitosane/rGO (module d'élasticité ~ 6,8 GPa et résistance à la rupture ~ 180 MPa pour 7 % de charge en rGO) sont ici supérieures au chitosane pur (~ 2,4 GPa et ~ 88 MPa respectivement). En revanche, il est observé une diminution de l'élongation du film nanocomposite avec l'augmentation du taux de rGO. En ce qui concerne les propriétés électriques, l'apport de 0,25 %m de rGO transforme la matrice isolante de chitosane en matrice conductrice. La conductivité des films nanocomposites augmente de cinq ordres de grandeur (jusqu'à 0,33 $S.m^{-1}$) pour une charge de rGO allant de 0,25 % à 1 % massique. Le chitosane sans rGO possède une conductivité inférieure à 10^{-16} $S.m^{-1}$. Le nanocomposite avec la plus grande conductivité (1,28 $S.m^{-1}$) possède un taux de rGO de 6 %m. A partir de 7 %m, il est observé la formation d'agrégats dans le film qui vont perturber le réseau électriquement conducteur du nanocomposite.

L'équipe Bai et Li[207] a mis au point un composite chitosane/GO pour la purification des eaux usées. Le chitosane est solubilisé dans une solution d'acide acétique. Le GO est ajouté à la solution de chitosane et l'ensemble subit une sonification pendant dix minutes. Ensuite, la solution composite est déposée dans une solution de NaOH (0,5 M). Une analyse de l'adsorption de plusieurs éléments a été réalisée : l'éosine Y, le bleu de méthylène (MB), le cuivre (II) et le plomb (II). L'analyse des isothermes d'adsorption a montré que la capacité maximale d'adsorption du nanocomposite pour le MB est de ~ 390 $mg.g^{-1}$ et de 326 $mg.g^{-1}$ pour l'éosine Y pour une concentration initiale de 100 $mg.L^{-1}$. Ces résultats suggèrent que les composites CS/GO ont des capacités d'adsorption de l'éosine Y supérieures aux hydrogels de chitosane. En effet, l'équipe de Guha et al.[208] a rapporté que la capacité d'adsorption maximale des hydrogels de chitosane est de ~ 80 $mg.g^{-1}$. La différence de valeur d'adsorption entre le MB et l'éosine Y est attribuée aux charges portées par les molécules. Le MB est chargé positivement alors que l'éosine Y est chargée négativement. Le MB interagissant avec le nuage électronique du GO, alors que, pour l'éosine Y, on a une répulsion des charges avec le GO limitant son adsorption. Néanmoins, le chitosane a la capacité d'adsorber l'éosine Y car il a une affinité pour les molécules anioniques. En ce qui concerne les métaux, la capacité maximale d'adsorption du Pb^{2+} est de 70 $mg.g^{-1}$ et celle du Cu^{2+} est de 90 $mg.g^{-1}$ pour une concentration initiale en métaux de 100 $mg.L^{-1}$. L'affinité du nanocomposite pour les métaux est modeste par rapport aux molécules organiques. Ainsi, le nanocomposite chitosane/oxyde de graphène est capable d'adsorber une variété de molécules anioniques, cationiques, possédant des cycles aromatiques et des métaux.

---

[206] Wang, X., Bai, H., Yao, Z., Liu, A., Shi, G. *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 9032
[207] Chen, Y., Chen, L., Bai, H., Li, L. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 1992
[208] Chatterjee, S., Chatterjee, S., Chatterjee, B.P., Das, A.R., Guha, A.K. *J. Colloid Inter. Sci.*, **2005**, 288, 30

L'association du graphène et de l'oxyde de graphène à des matrices polymères permet de renforcer, voire d'apporter de nouvelles propriétés à la matrice. Le caractère amphiphile de l'oxyde de graphène favorise son emploi par rapport au graphène qui est peu réactif et hydrophobe. En effet, la plupart des travaux concernant ce type de biocomposites utilisent quasi-exclusivement de l'oxyde de graphène.

Ce dérivé du graphène qui a subi un dopage en oxygène, possède des propriétés plus faibles que le graphène vierge. C'est pourquoi préparer un composite chitosane/graphène constitue un défi qui pourra donner accès à des matériaux aux propriétés originales. Le chitosane étant le deuxième biopolymère naturel le plus abondant sur Terre, il a été utilisé pour de nombreuses applications telles que les peaux artificielles grâce à sa biocompatibilité[209], les membranes de séparation[210], et le traitement des eaux usées en raison de son pouvoir complexant.[211] L'incorporation de l'oxyde de graphène pour renforcer les propriétés du chitosane a été réalisée par différents groupes. Sachant que les propriétés électroniques et mécaniques du graphène surpassent celles de l'oxyde de graphène, l'introduction de graphène permettrait d'améliorer de façon plus conséquente les propriétés mécaniques du chitosane et donc lui conférer de nouvelles propriétés électriques (antistatiques ou conductrices). Dans cette optique, nous avons choisi de synthétiser des composites chitosane/graphène, de façon à évaluer les propriétés du matériau composite dans le domaine de l'adsorption de polluants ou la préparation de films aux propriétés mécaniques et électriques améliorées.

4. ELABORATION DE COMPOSITES CHITOSANE/GRAPHENE

Nous avons ainsi choisi d'associer le chitosane au graphène de façon à obtenir des composites aux propriétés mécaniques améliorées par rapport à celles des composites chitosane/oxyde de graphène. Etant donné que le graphène possède d'excellentes propriétés électriques, une étude sur la capacité des films composites chitosane/graphène à conduire l'électricité a été également entreprise.

La conception des matériaux composites chitosane/graphène nécessite à la fois la solubilisation du chitosane et la dispersion du graphène en solution, sans altérer sa structure par l'utilisation d'éléments oxydants. Une voie de synthèse originale permettant d'obtenir de manière simple une solution composite et de préparer des biomatériaux composites sous différentes formes a été envisagée. Les propriétés mécaniques, électriques ainsi que le pouvoir adsorbant de ces biocomposites ont été étudiés.

[209] Shin, Y., Frysell, G.E., Um, W., Parker, K., Mattigod, S.V., Skagge, R. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17, 2897

[210] Primo, A., Sanchez, E., Delgado, J.M., Garcia, H. *Carbon,* **2014**, 68, 777

[211] Prajapati, V., Maheriya, P., Jani, G., Solanki, H. *Carbohydr. Polym.*, **2014**, 105, 97

Dans un premier temps, des films composites CS/G seront caractérisés par différentes techniques telles que le MET, et la diffraction des rayons X. L'étude des propriétés mécaniques se focalisera sur la mesure de la rigidité du matériau, et de ses propriétés à la rupture. La conductivité électronique du film sera également évaluée. De plus, l'apport du graphène par rapport au GO (plus généralement utilisé) sera comparé.

Dans un second temps, les propriétés texturales d'aérogels CS/G seront caractérisées par BET et MEB. L'étude de l'adsorption de colorants sur ces aérogels permettra d'accéder à la capacité d'adsorption, les mécanismes de diffusion, et l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du pH. Ces résultats seront comparés à ceux d'aérogels de CS sans renfort et d'aérogels de CS/GO.

4.1 Mise au point du procédé d'élaboration

Cette partie se focalise sur la préparation des solutions composites CS/G qui serviront à la conception des films et des aérogels. L'objectif des travaux présentés est de montrer qu'il est possible de solubiliser le CS et d'y disperser efficacement le G. Les méthodes de synthèse du G et du GO seront également présentées. En effet, l'utilisation du GO permettra de comparer les analyses mécaniques des films CS/GO aux films CS/G. Il en sera de même pour les analyses concernant l'adsorption de polluants par des aérogels.

4.1.1 Synthèse et caractérisation de graphène

Le graphène utilisé dans cette étude a été préparé selon la méthode mise au point par Coleman.[134] Elle consiste à exfolier sous l'effet d'ultrasons du graphite dans un solvant adapté à la dispersion du graphène. Le solvant utilisé par Coleman est la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) présentée en **Figure 42**. Le graphène que nous avons utilisé dans cette étude, a été obtenu à partir du graphite dispersé dans la NMP avec un rendement de 17 %.

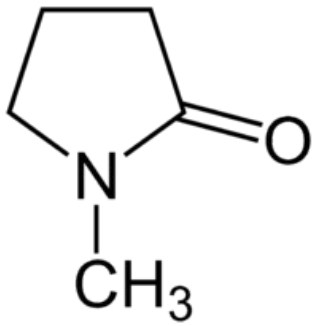


Figure 42 : Structure de la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP)

4.1.1.1 Spectroscopie RAMAN

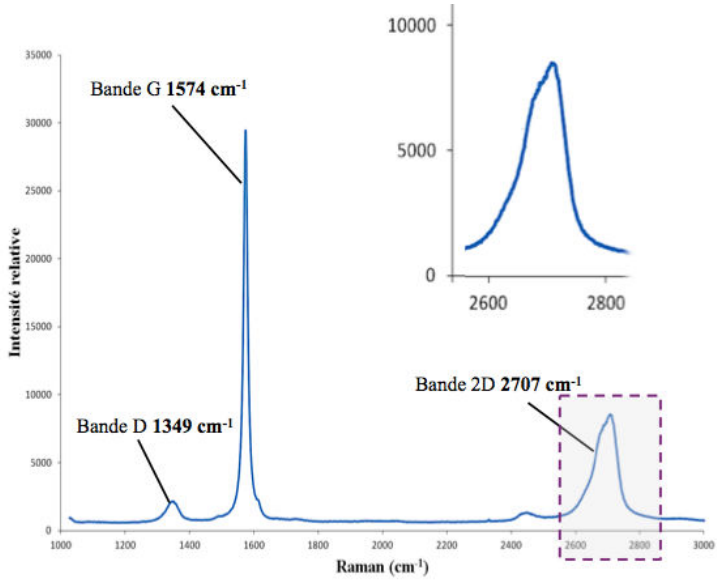


Figure 43 : Spectre Raman du graphène synthétisé par sonification en présence de NMP

La **Figure 43** présente le spectre Raman du graphène obtenu en suivant le protocole précédemment décrit. Ces spectres présentent trois bandes caractéristiques du graphène, la bande G, D et 2D.

La bande G à 1 574 cm^{-1} correspond à l'étirement élastique des liaisons carbone-carbone (sp^2). Le matériau observé possède donc une structure graphitique. La présence de la bande D à 1 349 cm^{-1} est provoquée par le mode de vibration en respiration de six atomes de carbone (sp^2) formant un hexagone. Cette information indique aussi la présence d'atomes de carbone de configuration sp^3. En ce qui concerne la bande 2D à 2 707 cm^{-1}, il est observé une large bande qui indique une superposition de plusieurs feuillets de graphène. En comparant l'allure de la bande 2D à celle de la **figure 43**, il est possible d'affirmer que le nombre de feuillets superposés est entre cinq et dix feuillets. Les valeurs des bandes G, D et 2D sont conformes aux valeurs présentes dans la littérature.[140]

Il est possible d'estimer la qualité de l'échantillon de graphène observé en calculant le rapport des intensités I(D)/I(G). Le graphène vierge sans défaut a un rapport qui tend vers 0, dans notre cas le rapport des intensités ~ 0,07, ce qui démontre que le graphène synthétisé par sonification du graphite en présence de NMP offre du graphène de haute qualité.

4.1.1.2 Spectrométrie XPS

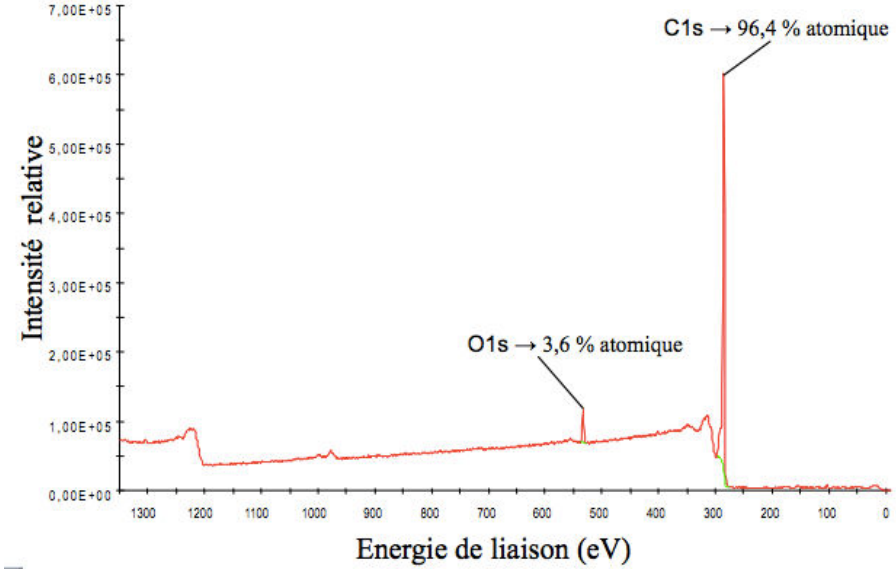


Figure 44 : Spectre XPS du graphène

La **Figure 44** présente le spectre XPS du graphène synthétisé. Il est observé deux pics : celui de l'atome de carbone à 285, 06 eV et celui de l'oxygène à 552, 38 eV. A partir du spectre, il a été possible d'extraire le pourcentage atomique de l'échantillon. L'analyse a révélé que l'échantillon est constitué de carbone à 96,4 % et d'oxygène à 3,6 %.

Ces deux pics ont été déconvolués afin d'obtenir plus d'informations sur le type de liaisons chimiques engagé par ces atomes.

Atomes	Types de liaison	Pourcentages (%)	Energie de liaison (eV)
Carbone (96,4 %)	C=C	85,3	284,51
	C=O	0,8	288,91
	C1s plasmon	2,5	293,68
	Transition π-π*	7,7	291,07
Oxygène (3,6 %)	O-C	3,6	532,13

Tableau 12 : Données de la déconvolution du spectre XPS du graphène

Le **Tableau 12** présente les résultats de la déconvolution des pics du spectre XPS du graphène vierge. Le pic de l'atome de carbone qui est présent à 96,4 % dans l'échantillon peut être déconvolué en quatre pics (**Figure 45**). Le pic de la liaison C=C à 284,51 eV est caractéristique d'une liaison carbone-carbone de configuration sp^2.

Elle représente 85,3 % des C=C au sein du matériau.[212] Ainsi le matériau possède majoritairement une structure graphitique. Le pic de la liaison C=O à 288,91 eV correspond à un groupement carbonyle. Il représente 0,8 % des liaisons carbone-oxygène de l'échantillon. La présence de cette liaison indique que le matériau s'est légèrement oxydé.

Le pic C1s plasmon à 293,68 eV et le pic transition π-π* à 291, 0,7 eV représentent respectivement 2,5 % et 7,7 % des transitions des électrons dans l'échantillon.

Le pic de l'atome d'oxygène présent à 3,6 % dans l'échantillon a été déconvolué. Le pic de déconvolution est à 532,13 eV et il correspond à la liaison O=C d'un groupement carbonyle.

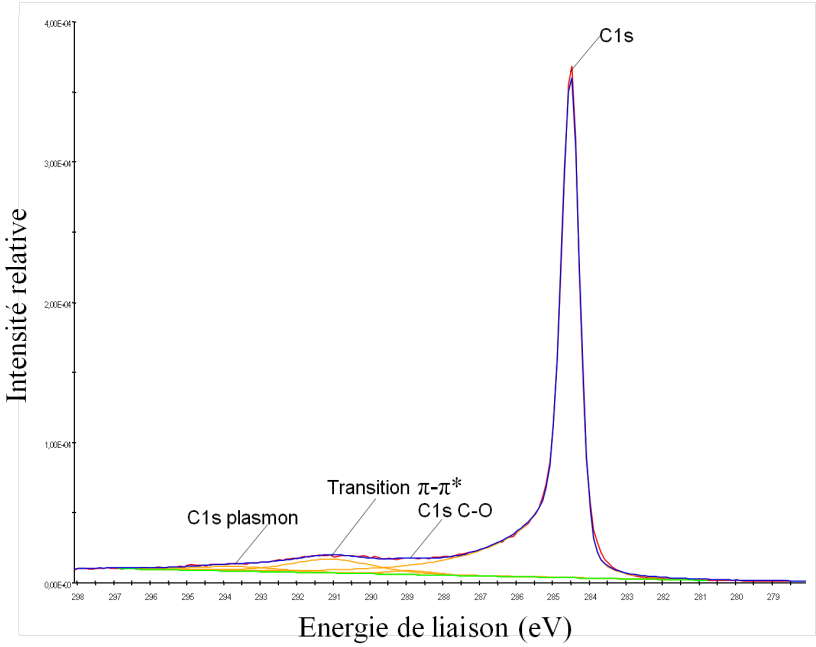


Figure 45 : Spectre XPS de la déconvolution de l'atome de carbone du graphène vierge

La **Figure 45** présente le spectre de la déconvolution du graphène vierge. Il est observé un pic intense correspondant à l'énergie d'un électron de l'orbitale un 1s (eV), et trois pics larges d'intensité modeste : C1s plasmon, transition π-π* et C1s correspondant à une liaison carbone-oxygène.

[212] Paton, K.R. *Nature Materials*, **2014**, 13, 624

4.1.1.3 Microscopie électronique en transmission

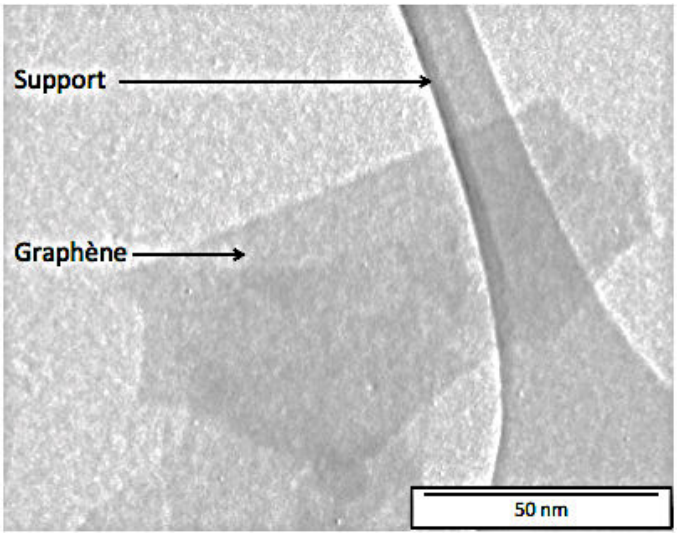


Figure 46 : Cliché MET du graphène synthétisé

La **Figure 46** ci-dessus présente le cliché MET du graphène sous forme d'un monofeuillet obtenu par la sonification du graphite en présence de NMP. On observe un matériau plan avec des dimensions latérales inférieures à 1 µm. L'observation est en accord avec les autres observations de la littérature sur ce matériau.[213]

La caractérisation du graphène issu de la sonification du graphite en présence de NMP a été réalisée par spectroscopie Raman, spectrométrie XPS et MET. Les analyses ont révélé la structure graphitique du matériau, et une haute qualité de graphène. Le matériau est constitué majoritairement de carbone de configuration sp^2. Néanmoins, il est observé des groupements carboxyle lors de l'analyse XPS. Les analyses ont aussi montré que le graphène synthétisé présente un aspect de type feuillet, avec une taille latérale inférieure à 1 µm et un nombre de feuillets superposés entre cinq et dix. Le procédé de sonification du graphite en présence de NMP permet la synthèse de graphène avec une bonne qualité, de taille contrôlée, et une faible superposition des feuillets.

4.1.2 Synthèse et caractérisation de l'oxyde de graphène

Pour synthétiser de l'oxyde de graphène, un mélange 9 : 1 de H_2SO_4/H_3PO_4 est ajouté à un second mélange de graphite (1 équiv en masse) et $KMnO_4$ (6 équiv en masse). La réaction est réalisée à 50 °C pendant 12 h. Après le refroidissement du mélange à température ambiante, celui-ci est déposé dans une solution glacée de H_2O_2 (30 %). Ce nouveau mélange est filtré à travers un tamis (Ø ~ 300 µm). Le solide restant subit des lavages successifs avec H_2O, HCl, et l'éthanol. L'oxyde de graphène est floculé en présence d'éther puis filtré sur une membrane de nylon (Ø ~ 45 µm). A la fin du procédé, on obtient de l'oxyde de graphène avec un rendement 43 %.

[213] Coleman, J.N., *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46, 14

4.1.2.1 Spectroscopie RAMAN

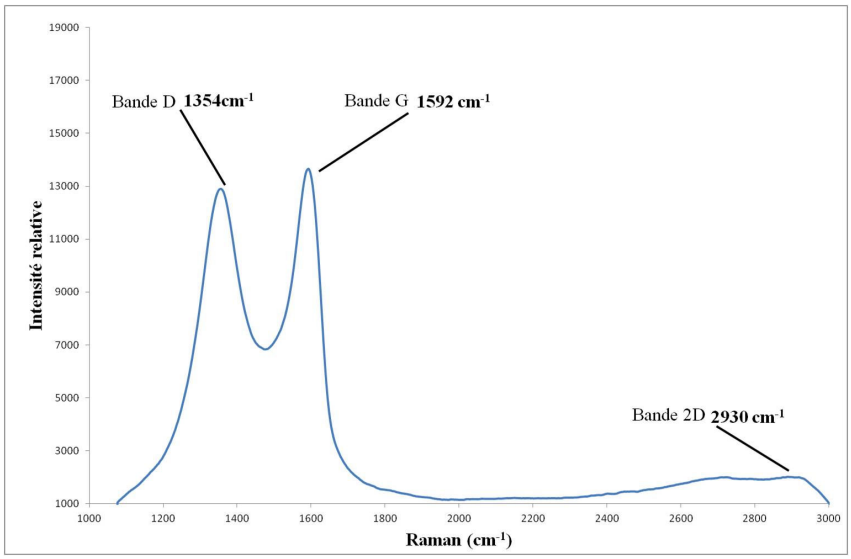


Figure 47 : Spectre Raman de l'oxyde de graphène synthétisé par la méthode de Hummers

La **Figure 47** présente le spectre Raman de l'oxyde de graphène synthétisé par la méthode de Hummers. Les trois bandes caractéristiques du graphène apparaissent sur ce spectre, c'est-à-dire la bande D, G et 2D.

	Graphène	Oxyde de graphène
Bande G	1574 cm^{-1}	1592 cm^{-1}
Bande D	1349 cm^{-1}	1354 cm^{-1}
Bande 2D	2707 cm^{-1}	2930 cm^{-1}

Tableau 13 : Valeurs des bandes G, D, et 2D pour le graphène et l'oxyde de graphène

Le **Tableau 13** présente les valeurs des bandes de l'oxyde de graphène et du graphène. L'introduction de défauts structuraux induit une augmentation des liaisons carbone-carbone de configuration sp^3.[214] Cela se traduit par une intensification de la bande D par rapport à la bande G. Ainsi le rapport des intensités I(D)/I(G) est de 0,98 pour l'oxyde de graphène alors qu'il est de 0,07 dans le cas du graphène vierge, ce qui démontre que l'introduction de défauts structuraux par des atomes d'oxygène au sein du matériau a été effectuée.

Il est observé un décalage de la bande G de l'oxyde de graphène vers les hauts nombres d'onde par rapport à la bande G du graphène. Une différence de 18 cm^{-1} pour la bande G, et de 5 cm^{-1} pour la bande D est observée.[215] En ce qui concerne la bande à 2 930 cm^{-1} de l'oxyde de graphène elle est peu discutée dans la littérature voire non présentée.

[214] Kudin, K.N., Ozbas, B., Schniepp, H.C., Prud'homme, R.K., Aksay, I.A., Car, R. *Nano. Lett.*, **2008,** 36, 41

[215] Beams, R., Cançado, L.G., Novotny, L. *J. Phys. Condens. Matter.*, **2015**, 27, 26

La présence de la bande G, D, 2D et le rapport I(D)/I(G) de 0,98 démontrent que le matériau analysé est un matériau graphitique possédant des défauts de structure.

4.1.2.2 Spectroscopie XPS

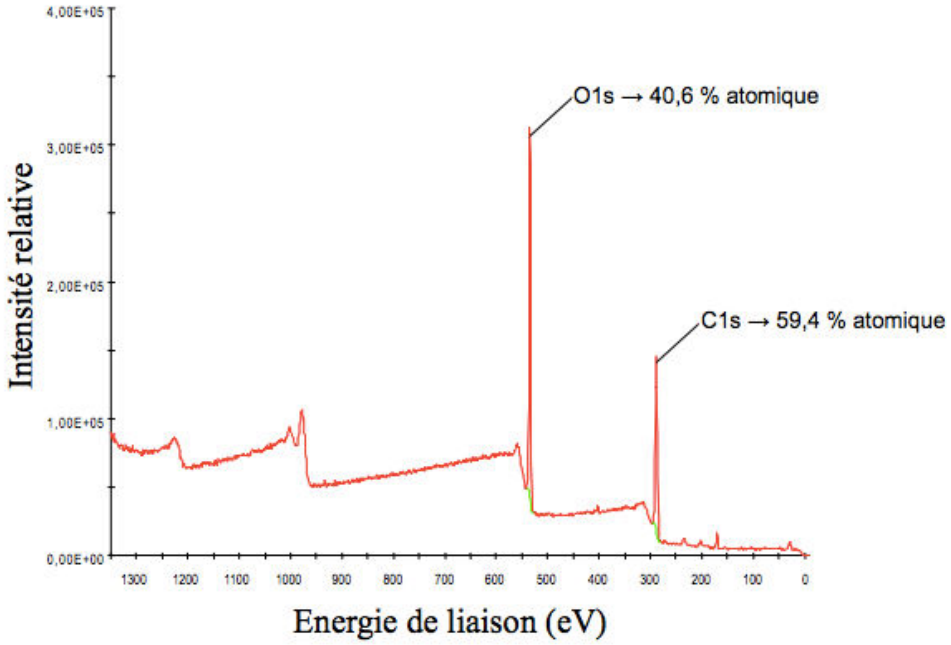


Figure 48 : Spectre XPS de l'oxyde de graphène

La **Figure 48** ci-dessus présente le spectre XPS de l'oxyde de graphène synthétisé par la méthode de Hummers modifiée. Le spectre révèle la présence de deux pics correspondant à l'atome de carbone et l'atome d'oxygène. Il en a été déduit le pourcentage atomique au sein de l'échantillon, le carbone représente 59,4 % et l'atome d'oxygène représente 40,6 %.

La déconvolution des pics des atomes de carbone et de l'oxygène est présentée sur la **Figure 49.**

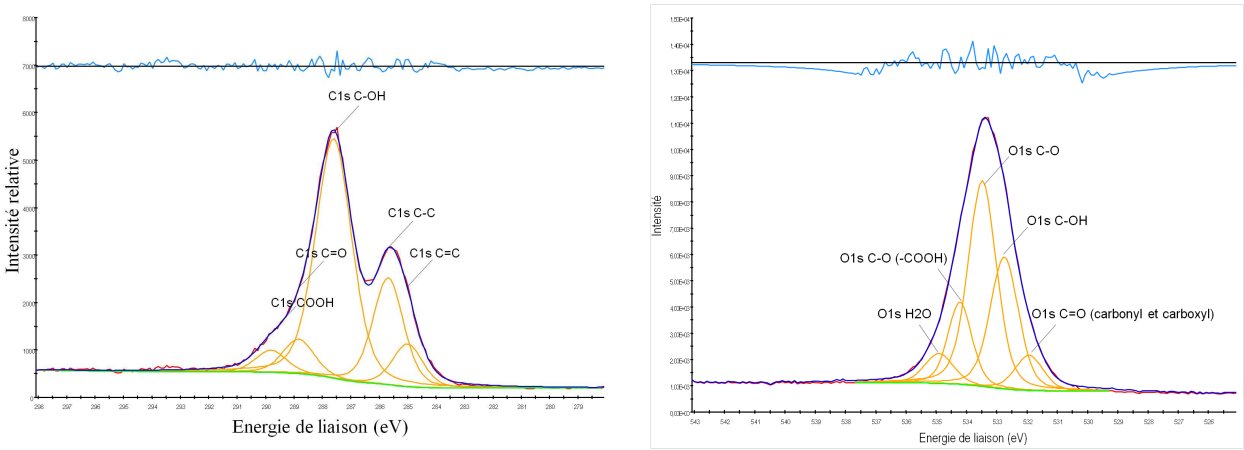


Figure 49 : Déconvolution des pics de carbone et de l'oxygène pour l'oxyde de graphène

Type de liaison	Pourcentage (%atm)	Energie de liaison (eV)[216]
C=C	5,7	284,99
C-C	14,4	285,68
C-OH	31,9	287,59
C=O	4,5	288,83
COOH	2,9	289,8

Tableau 14 : Déconvolution du pic des atomes de carbone

Le **Tableau 14** résume les résultats issus de la déconvolution du pic des atomes de carbone provenant de l'oxyde de graphène. Les atomes de carbone de configuration sp^2 (284,99 eV) représentent 5,7 % des atomes de carbone alors que les atomes de carbone de configuration sp^3 (285,68 eV) représentent 14,4 % des atomes de carbone. Donc le réseau graphitique est minoritaire au sein du matériau.

Le matériau possède 31,9 % des groupements hydroxyle (287,59 eV), 4,5 % des groupements carbonyle (288,83 eV), et 2,9 % des groupements carboxyle (289,8 eV). Les valeurs des énergies pour les liaisons carbone-carbone ou carbone-oxygène sont en accord avec les données issues de la littérature.[217]

Types de liaison	Pourcentages (%)	Energie de liaison (eV)[217]
O=C	3	531,93
HO-C	11,3	532,75
O-C	17,6	533,48
H_2O	2,6	534,91
COOH	6	534,22

Tableau 15 : Déconvolution du pic des atomes d'oxygène

Le **Tableau 15** présente les résultats issus de la déconvolution du pic des atomes d'oxygène. Les groupements carbonyle représentent 3 % au sein du matériau, les groupements hydroxyle 11,3 %, les groupements époxyde 17,6 %, et les groupements carboxyle 6 %.

[216] Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., Jiricek, P., Bieloshapka, I. *J. Elec. Spectr. Rel. Phenom.,* **2014,** 195,145

[217] Rella, S., Giuri, A., Corcione, C.E., Acocella, M.R., Colella, S., Guerra, G., Listorti, A., Rizzo, A., Malitesta, C. *Vacuum*, **2015**, 119, 159

Il y a 2,6 %m d'eau au sein du matériau graphitique, bien que le matériau soit sec et que l'analyse ait été réalisée sous vide.

Le matériau synthétisé est constitué d'un réseau majoritairement composé d'atomes de carbone de configuration sp^3. Ce matériau graphitique est dopé par des atomes d'oxygène qui sont impliqués dans les groupements de type carbonyle, carboxyle, hydroxyle et époxyde. La présence d'eau dans l'échantillon d'analyse montre que le graphène dopé en oxygène est hygroscopique.

4.1.3 Préparation des suspensions « composites » chitosane/graphène

La voie la plus simple pour élaborer des nanocomposites à matrice chitosane est de préparer une solution de chitosane et d'y disperser le graphène de façon à obtenir une suspension stable qui sera utilisée pour la préparation de films et d'aérogels. Le solvant généralement utilisé pour solubiliser le chitosane est l'acide acétique. Néanmoins, cette solution ne permet pas d'obtenir une suspension stable après dispersion du graphène. En effet, ce dernier se dépose au fond du récipient après trente minutes. C'est pourquoi, la première partie de notre étude, a consisté à choisir un acide permettant de simultanément solubiliser le chitosane et de disperser efficacement le graphène. Pour choisir l'acide adéquat, nous nous sommes basés sur la théorie de Hansen.

Les paramètres de Hansen (HSP) correspondent aux composantes du paramètre de solubilité de Hildebrand caractérisant l'intensité des interactions de type dispersive (δ_D), polaire (δ_P) et liaisons hydrogène (δ_H).[218]

Le **Tableau 16** présente les HSP du graphène, de la NMP, de l'acide acétique et de l'acide benzoïque. Le graphène et la NMP possèdent des HSP proches, donc la NMP est un solvant qui permet d'obtenir une dispersion stable du graphène. En effet, plus les HSP entre deux molécules sont proches et meilleure sera la solubilité de l'une dans l'autre. En revanche, l'acide acétique et le graphène ont des HSP éloignés. L'acide benzoïque et le graphène présentent des HSP relativement proches. C'est pourquoi, nous avons choisi de tester l'acide benzoïque.

De plus, l'acide benzoïque possède un pKa = 4,2 proche de celui de l'acide acétique. Nous avons donc choisi de réaliser des solutions aqueuses à 0,055 $mol.L^{-1}$ afin de rester au plus près de nos protocoles expérimentaux usuels de solubilisation de chitosane en solution acide.

	δ_D ($MPa^{1/2}$)	δ_P ($MPa^{1/2}$)	δ_H ($MPa^{1/2}$)
Graphène	18	9,3	7,7
NMP	18	12,3	7,2
Acide benzoïque	18,2	6,9	9,8
Acide acétique	14,5	8,0	13,5

Tableau 16 : Paramètres de solubilité de Hansen du graphène, de la NMP, de l'acide benzoïque, et de l'acide acétique.

[218] Hansen, C.M. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, CRC Press, Inc., Boca Raton FL, 1999, 208 p. ISBN: 0-8493-1525-5

La comparaison de la stabilité des suspensions de graphène dans l'acide benzoïque a été réalisée par analyse UV-visible (660 nm). Une suspension de graphène (5.10^{-2} mg.mL^{-1}) dans l'acide benzoïque ($5,5.10^{-2}$ M) a été préparée par sonification. La suspension de graphène dans l'acide acétique a été préparée dans les mêmes conditions.

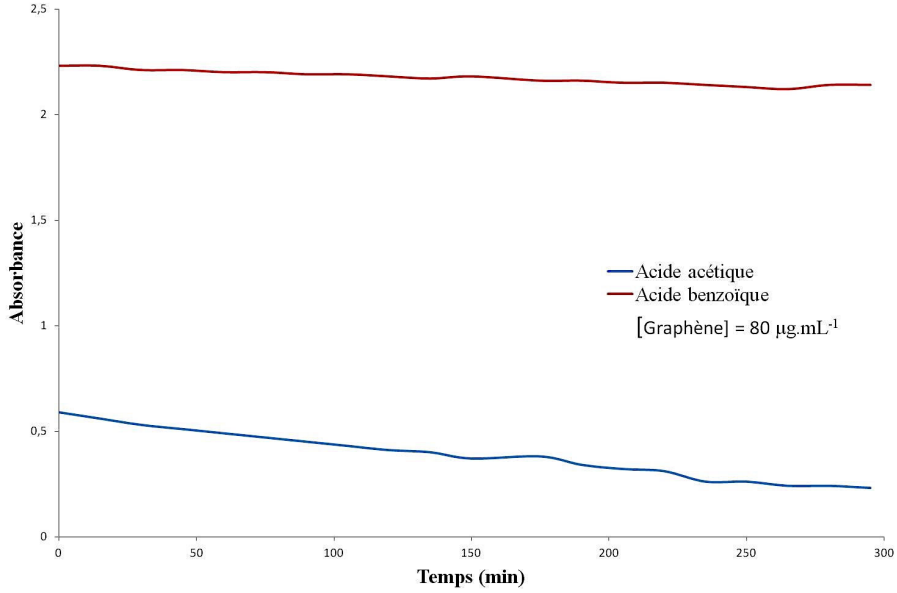


Figure 50 : Spectre UV-visible de suspension de graphène dans l'acide acétique (en bleu) et acide benzoïque (en rouge)

La **Figure 50** ci-dessus présente l'évolution de l'absorbance mesurée en fonction du temps. A t = 0 min, il est observé une différence d'absorbance de 1,64 unité d'absorbance entre la suspension de graphène dans la solution d'acide benzoïque et celle d'acide acétique. Cette donnée indique qu'il y a une formation rapide d'agrégats dans l'acide acétique juste après l'arrêt des ultrasons. De plus, l'absorbance de cette suspension diminue significativement au cours du temps témoignant de l'existence de processus de sédimentation ou de formation d'agrégats. L'absorbance de la suspension de graphène dans l'acide benzoïque reste constante pendant plusieurs heures. Au bout de cinq heures, l'absorbance de l'échantillon n'a diminué que de 4 % par rapport à sa valeur initiale.

La suspension de graphène dans la solution dans l'acide benzoïque reste stable, c'est pourquoi ce milieu est adapté pour préparer nos matériaux composites.

4.2 Films composites chitosane/graphène

Afin d'analyser l'impact de l'incorporation de graphène sur les propriétés mécaniques et sur la conductivité électrique du chitosane, nous avons élaboré des films à partir de solutions de chitosane dans l'acide benzoïque contenant respectivement 0,02 %m, 0,05 %m, 0,1 %m, 0,2 %m, 0,5 %m, 0,8 %m, 1 %m, 3 %m de graphène.

Des films nanocomposites chitosane/graphène ont été préparés par coulage/évaporation. Le chitosane est donc à l'état solide sous sa forme acide (fonction ammonium).

4.2.1 Mise en forme des films nanocomposites

Une suspension de graphène dans une solution aqueuse d'acide benzoïque a été préparée par sonification. Du chitosane est ajouté à la suspension de graphène et agité vigoureusement pendant 12 h à température ambiante jusqu'à solubilisation complète du chitosane. Ensuite, 4 mL de la suspension sont déposés à la surface d'un cylindre en téflon (préalablement poli). Les films sont séchés à 70 °C dans une étuve pendant 12 h. Les films sont sortis de l'étuve et laissés à l'air libre à une température de 20 °C pendant deux jours afin de stabiliser leur hygrométrie. La quantité d'eau retenue dans les films déterminée par analyse thermogravimétrique après 48 h est de 10 % (**Figure 51**), indépendante de la teneur en G.

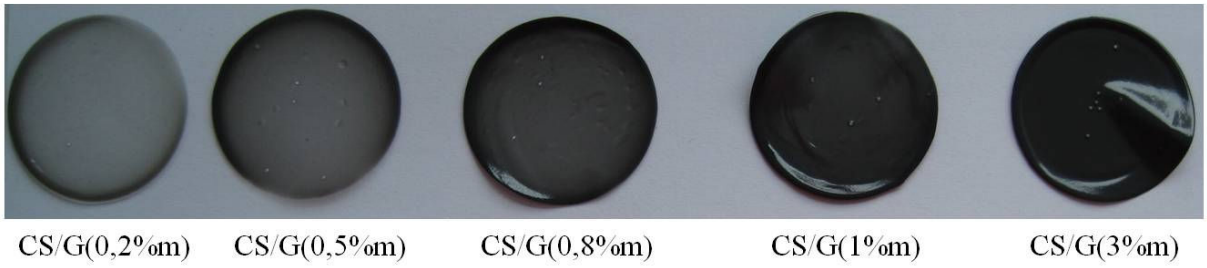


Figure 51 : Films nanocomposites chitosane/graphène sans neutralisation par NaOH

Dans les composites CS/G, le graphène interagit avec les ions benzoates par des interactions de type π-stacking. Ces ions benzoates pourraient favoriser les interactions avec le chitosane par des liaisons ioniques (CS-NH_3^{+-}OOC-Ac. Benzoïque) telles que proposées sur la **Figure 52.**

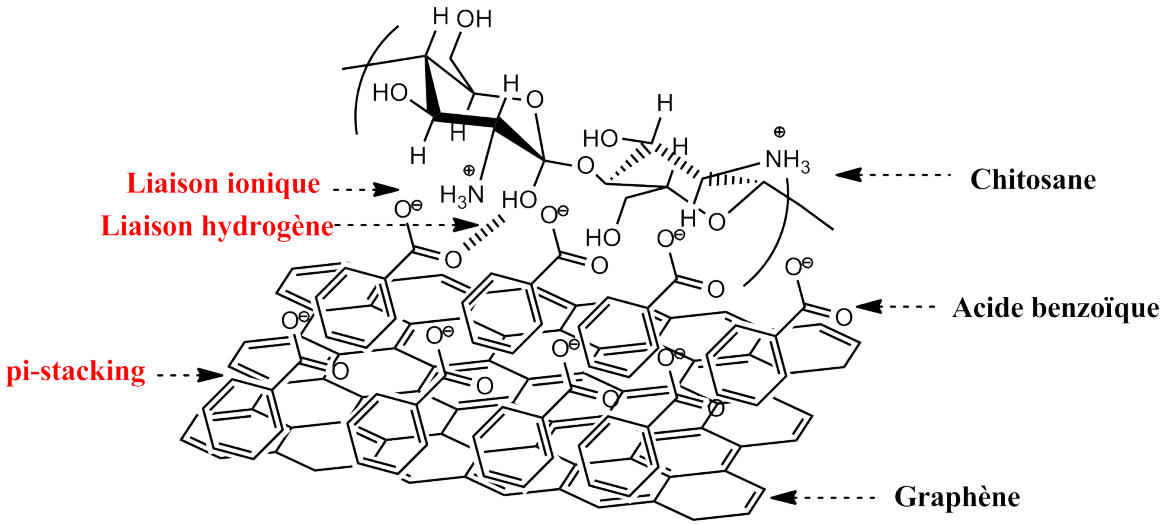


Figure 52 : Possibilité d'interactions chimiques dans les films composites chitosane/graphène

4.2.2 Caractérisation des films composites chitosane/graphène

Les films composites ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB). La surface et une coupe transversale des films composites chitosane/graphène (0,5 %m) et des films composites chitosane/graphène (3 %m) ont été réalisées.

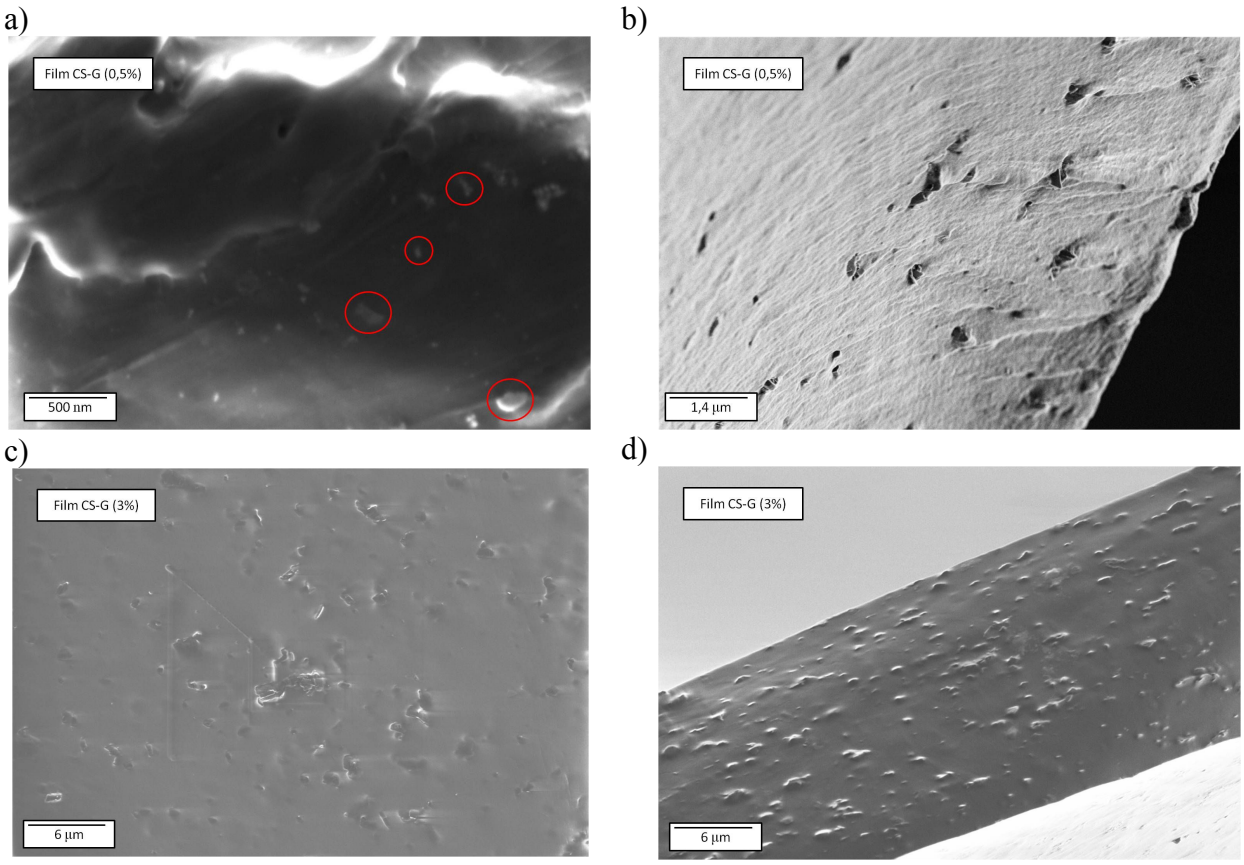


Figure 53 : Clichés MEB de la surface (a) et de la section (b) d'un film composite chitosane/graphène (0,5 %m). Clichés MEB de la surface (c) et de la section (d) d'un film composite chitosane/graphène (3 %m)

La **Figure 53** présente les clichés obtenus en microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface et de la section des films composites chitosane/graphène. En ce qui concerne le film composite CS/G (0,5 %m), la surface est plus homogène, il y a peu d'agrégats de feuillets de graphène, et ceux-ci sont de dimension submicronique (**Figure 53a**). L'observation de la section du film composite CS/G (0,5 %m) présente des feuillets orientés de manière parallèle à la surface du film (**Figure 53b**). La surface du film composite CS/G (3 %m) présente une répartition hétérogène des feuillets de graphène avec de nombreux agrégats dont la dimension atteint le micromètre (**Figure 53c**). L'observation de la section du film composite CS/G (3 %m) révèle que ces agrégats de graphène sont orientés de façon parallèle à la surface du film, ce qui peut suggérer une orientation préférentielle des feuillets (**Figure 53d**). Sachant que la résolution maximale en MEB se trouve entre 0,4 nm et 20 nm et que la distance entre deux feuillets de graphène superposés est de 0,34 nm, il est impossible d'observer un monofeuillet de graphène par cette technique. L'observation des films composites par cette technique indique donc que les feuillets de graphène au sein de la matrice ne se sont pas complètement exfoliés, et que le degré d'agrégation augmente avec le taux de graphène introduit dans le chitosane.

Les films composites ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Les spectres des films composites chitosane/graphène 0,05 %m et 0,08 %m sont présentés dans la **Figure 54** ainsi que les spectre du chitosane et du graphène (poudre).

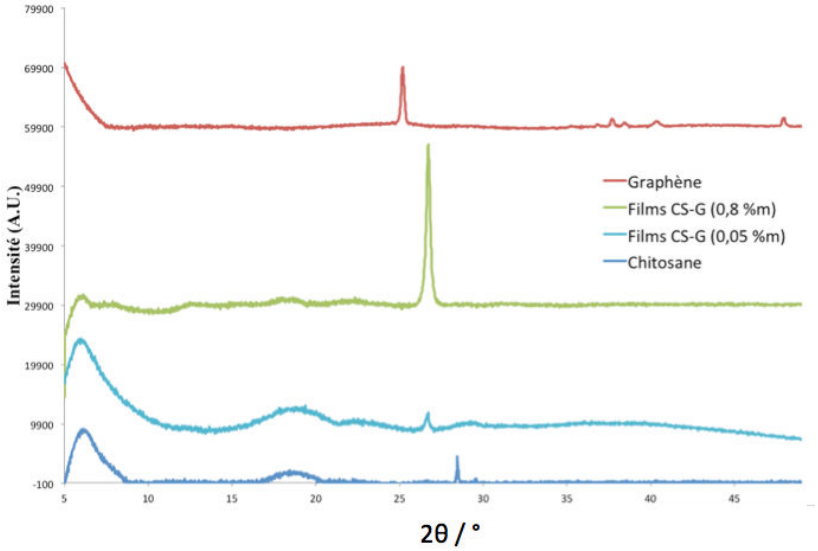


Figure 54 : Diffractogrammes X du graphène, du chitosane et des films composites chitosane/graphène (0,05 % ; 0,8 %)

La **Figure 54** présente les diffractogrammes X du graphène, d'un film chitosane et des films composites CS/G (0,05 %m ; 0,8 %m). Le graphène présente un pic à 2θ = 25° correspondant au plan d_{002} = 3,5 Å. Le film de chitosane présente un large pic à 2θ = 18° lié à sa structure semi-cristalline.[219] Pour les films composites CS/G (0,05 %m et 0,8 %m), un décalage du pic de graphène 2θ = 26° (002) est observé, soit d_{002} = 3,3 Å. La présence du pic du graphène indique que les feuillets de graphène ne sont pas complètement exfoliés. Le décalage du pic d_{002} signifie que les chaines de polymère rapprochent les feuillets entre eux. Par contre l'intensité du pic du chitosane diminue quand le taux de graphène augmente indiquant la destruction de la structure semi-cristalline causée par le graphène. La formule de Scherrer nous a permis de calculer la taille des cristaux au sein de la matrice. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Teneur en graphène (%m)	Taille des cristallites (nm)
0,02	-
0,05	2,4
0,2	1
0,5	21
0,8	20
1	15
3	12

Tableau 17 : Tailles des cristaux de graphène au sein de la matrice de chitosane

[219] Kim, D.S., Dhand, V., Rhee, K.Y., Park, S.-J. *Polymers*, **2015**, 7, 527

D'après les données du **Tableau 17**, il est observé une augmentation de la taille des cristaux de graphène en fonction de la teneur en graphène. Il est intéressant de remarquer qu'au-delà de 0,2 %m en graphène, on a une variation importante de la taille des cristaux. Ce résultat suggère qu'au-delà de 0,2 %m, on a la formation d'agrégats.

Il est possible d'obtenir une suspension stable de graphène dans l'acide benzoïque. En effet, les HSP et le pKa de l'acide benzoïque ont permis à la fois de disperser le graphène et solubiliser le chitosane. Les films composites CS/G ont été caractérisés par MEB et diffraction des rayons X. Les analyses ont révélé que la formation d'agrégats augmente avec la teneur de graphène, que les agrégats de graphène ont une organisation préférentielle dans la matrice de chitosane, et qu'une haute teneur en graphène modifie la structure cristalline du chitosane le rendant amorphe. Au sein de la matrice, les feuillets de graphène ne sont pas totalement exfoliés, la distance interfeuillet est toujours de 3 Å quelle que soit la teneur de graphène, et la dispersion des charges est dans un état « intercalé ».

4.2.3 Analyse des propriétés mécaniques des films chitosane/graphène

Dans cette partie, nous analysons les propriétés des films composites CS/G. Puis, nous comparons les propriétés mécaniques des films CS/G à celles des films CS/GO dans le but d'étudier les performances du graphène par rapport à l'oxyde de graphène.

La rigidité (module d'Young), la résistance (contrainte au seuil d'écoulement) et l'allongement à rupture des composites chitosane/graphène ont été évalués. La détermination du module de Young a été réalisée au cours d'essais d'analyse mécanique dynamique aux très faibles déformations (ε = 1 %, T = 20 °C, ω = 1 Hz). La contrainte au seuil d'écoulement et l'allongement à rupture ont été mesurés au cours d'essais de traction à rupture réalisés à 500 µm/min. La contrainte au seuil d'écoulement est la contrainte qu'il est nécessaire d'appliquer pour obtenir une déformation plastique (irréversible) du matériau. En raison de la faible épaisseur des films composites mis en œuvre, ces essais ont été réalisés avec un analyseur mécanique dynamique dont le capteur de force de 10 N est particulièrement adapté aux échantillons de faible section.

Un emporte-pièce a permis de prélever les éprouvettes dans le film avec une largeur normée à ~ **2 mm** afin de maximiser la répétabilité des essais. L'épaisseur de chaque film a été rigoureusement mesurée en trois points avant chaque essai et systématiquement moyennée. Enfin, la longueur initiale des éprouvettes a été maintenue constante pour tous les essais à ~ **6 mm**. Ces précautions ne permettent pas d'éviter un fort pourcentage d'essais rejetés en raison principalement de glissements au niveau des mors. Chaque essai a été reproduit entre huit et dix fois et les valeurs de module deYoung et de contrainte seuil présentées dans ce paragraphe ont été obtenues à partir des quatre essais les plus représentatifs d'une série. Les valeurs d'allongement à rupture moyen ont, quant à elles, été calculées à partir de l'ensemble des essais.

Les courbes de traction du chitosane et de ses composites à différentes fractions massiques de graphène sont présentées sur la **Figure 55**.

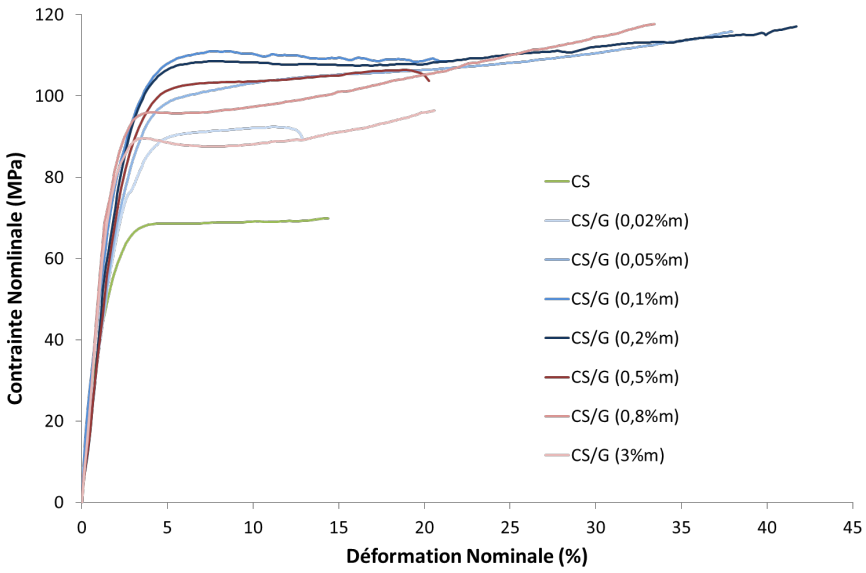


Figure 55 : Courbes de traction obtenues pour les composites chitosane/graphène contenant 0,02 %m ; 0,05 %m ; 0,1 %m ; 0,2 %m ; 0,5 %m ; 0,8 %m ; et 3 %m de graphène

Il est tout d'abord intéressant de noter que l'incorporation à ce biopolymère de nanoparticules ne le fragilise pas de façon significative puisque les valeurs d'allongement à rupture restent stables.

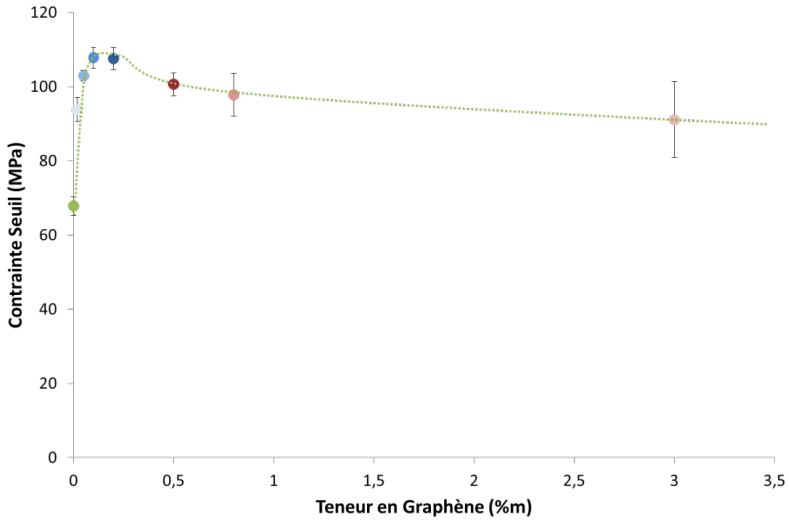


Figure 56 : Courbe de traction seuil des films CS/G en fonction de la teneur en graphène

La **Figure 56** présente l'évolution de la résistance de traction en fonction de la fraction massique de graphène. Les valeurs de résistance de traction (σ_y) ont été extraites des courbes de contrainte-déformation de la **Figure 56**. Au vu de cette courbe, il semblerait que le renforcement du chitosane soit maximal pour une teneur en graphène comprise entre 0,1 et 0,2 %m. La résistance des films est considérablement améliorée par l'incorporation de graphène. Ainsi, on peut noter une amélioration de près de 60 % de la valeur de la contrainte seuil avec une teneur en graphène de 0,1 %m. Ceci suggère qu'à faible taux le graphène est exfolié dans la matrice chitosane, mais qu'au-delà d'une certaine teneur en graphène, les feuillets s'associent pour former des agrégats dont le potentiel de renforcement est plus faible.

Cette observation est compatible avec l'observation faite de l'existence d'agrégats de feuillets de graphène en diffraction des rayons X. La formule de Scherrer nous a permis de calculer une taille des renforts de 1 nm pour une teneur en graphène de 0,2 %m et de 21 nm pour une teneur en graphène de 0,5 %m suggérant la formation d'agrégats.

%m G	E (GPa)	σ_y (MPa)	ε^R (%)
0	3,6±0,4	68±3	15±6
0,02	4,0±0,1	94±3	15±9
0,05	4,2±0,1	103±1	23±9
0,1	4,6±0,3	108±3	21±12
0,2	4,8±0,5	108±3	24±19
0,5	5,3±0,9	101±3	20±6
0,8	6,2±0,4	98±6	18±9
3	6,1±0,6	91±10	26±10

Tableau 18 : Propriétés mécaniques des films composites chitosane/graphène.

Le **Tableau 18** rassemble les valeurs des contraintes au seuil d'écoulement, de l'allongement à rupture et du module de Young de ces matériaux. Les incertitudes renseignées correspondent aux écarts-types issus de la répétition des mesures.

On peut noter, dans un premier temps, que le module de Young du chitosane est important (E ~ 3,6 GPa) pour un polysaccharide. Sa valeur augmente progressivement avec la teneur en graphène : il évolue de 3,6 GPa à 6,2 GPa (0 à 3 %m de graphène). On atteint une amélioration de 50 % par rapport au chitosane non chargé pour une quantité de 0,8 %m de graphène.

A faible taux, l'ajout de graphène améliore à la fois la rigidité et la résistance du chitosane sans diminuer l'élongation à rupture du film. Il faut noter que l'amélioration simultanée de ces trois paramètres pour des films polymères/G est rarement observée dans la littérature.

La qualité de la dispersion du graphène dans la matrice peut être estimée par comparaison des valeurs expérimentales obtenues à des valeurs calculées à partir du modèle de Halpin Tsai. Le choix de ce modèle s'appuie sur sa capacité à prédire le module d'élasticité des films composites CS/GO à partir des propriétés les constituants, de la géométrie des renforts, de leur distribution, et de leur orientation. Les valeurs simulées ont été obtenues en considérant des feuillets de graphène ayant un module de Young de **1 TPa**, une épaisseur de **0,35 nm** et des dimensions latérales de **1 µm**. Les équations (détaillées en Annexe 3) correspondant à une dispersion aléatoire des feuillets ou à leur alignement dans le plan ont été utilisées, et des bornes hautes et basses ont été tracées en raison de l'incertitude type portant sur la valeur du module du chitosane ne contenant pas de nanocharges.

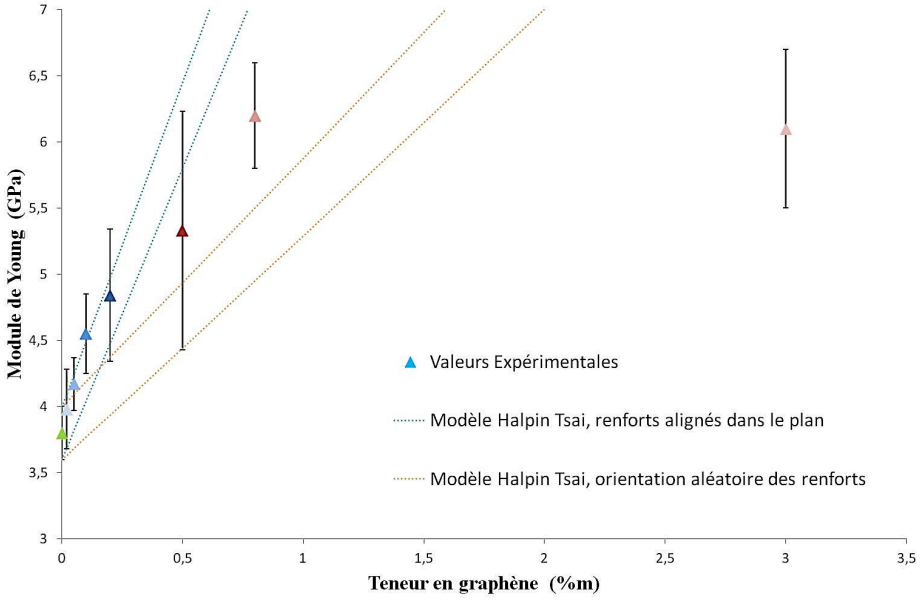


Figure 57 : Modélisation du module d'élasticité et de la résistance à la rupture des films composites CS/G en fonction de la teneur en graphène

La **Figure 57** ci-dessus présente les modélisations des propriétés mécaniques des films composites de chitosane/graphène. Il est observé que le modèle avec une orientation aléatoire des charges sous-estime les propriétés mécaniques de nos films composites tant que le taux est inférieur à 3 %m. Cette observation nous indique qu'à faible taux les feuillets de graphène ne sont pas orientés de manière aléatoire au sein de la matrice.

Le modèle Halpin-Tsai avec orientation parallèle des charges par rapport au film a ses bornes supérieure et inférieure qui encadrent les valeurs expérimentales du module de Young jusqu'à une teneur en graphène de 0,2 %m. Ainsi, ce modèle est capable de prédire l'évolution du module élastique des films composites chitosane/graphène de 0 %m à 0,2 %m. Au-delà de 0,2 %m de graphène, les valeurs de module de Young ne suivent plus la même tendance, et s'en éloignent même de plus en plus avec l'augmentation de la quantité de nanocharges introduites.

Ceci peut être attribué à une agrégation croissante des feuillets au-delà de ce taux optimal de 0,2 %m qui conduit à une augmentation progressive de l'épaisseur des objets dispersés. En conséquence, il se produit une diminution du facteur de forme des particules dispersées dans la matrice. La formation d'agrégats justifie pleinement cette diminution de l'aptitude du graphène à rigidifier le chitosane.

La très bonne adéquation des valeurs du module de Young avec les prévisions du modèle d'Halpin Tsai à faible taux, suggère également d'excellentes interactions interfaciales entre le chitosane et le graphène. La capacité des films composites à transférer les contraintes au niveau de leurs interfaces semble quasiment optimale comme à celle des composites à base de PVA élaborés par Coleman.[220].

Par ailleurs, du fait de la non fragilisation du polymère, la ténacité de ces matériaux, qui représente l'énergie nécessaire pour obtenir leur rupture, est également remarquable. Celle-ci peut être estimée en première approximation par l'aire contenue sous la courbe de traction.

[220] May, P., Khan, U., O'Neill, A., Coleman, J.N. *J. Mater.Chem.*, **2012**, 22, 1278

Elle est ainsi d'environ 9,6 MJ/m^3 pour le chitosane et atteint 21,8 MJ/m^3 pour le composite contenant 0,2 %m de graphène.

En conclusion, l'incorporation via l'utilisation d'une solution aqueuse d'acide benzoïque d'une quantité optimale de 0,2 %m de graphène au chitosane permet d'améliorer simultanément sa résistance de 60 %, sa rigidité de 30 % et sa ténacité de 100 %.

De façon à évaluer l'apport du graphène sur les propriétés mécaniques des films de chitosane, par rapport à l'oxyde de graphène plus fréquemment utilisé, les propriétés mécaniques des films composites CS/GO préparés dans des conditions similaires contenant différentes teneurs de GO (0,05 %m ; 0,2 %m ; 0,5 %m ; 0,8 %m ; 3 %m) ont été évaluées.

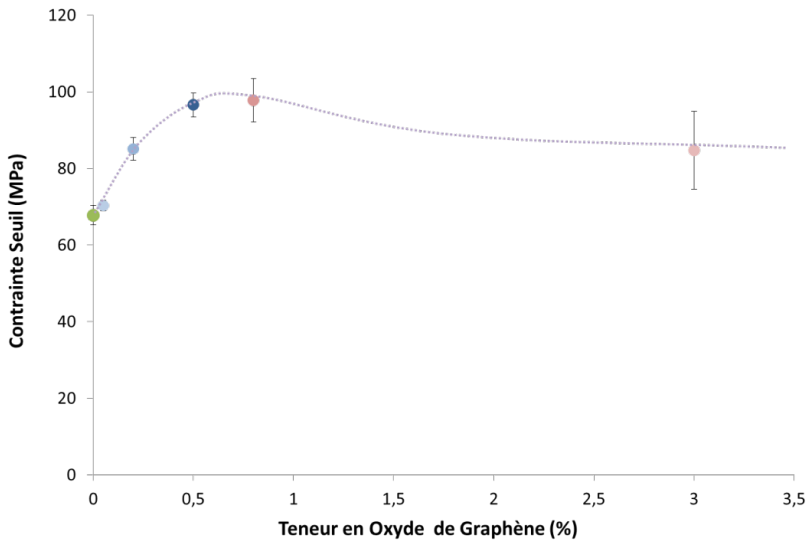


Figure 58 : Evolution de la contrainte seuil en fonction de la teneur en graphène dans les films composites chitosane/oxyde de graphène.

Le tracé de l'évolution de la contrainte au seuil en fonction du taux de GO (**Figure 58**) indique une teneur en GO optimale de 0,8 %m d'oxyde de graphène correspondant à 98 MPa. Au-delà, la contrainte seuil n'est plus améliorée.

Les données sur le module E, la contrainte σ et l'élongation ε des films composites chitosane/oxyde de graphène sont présentées dans le **Tableau 19**. Le film contenant 0,8 %m de graphène possède aussi un module de Young de 6,2 GPa. Par contre, la valeur d'élongation optimale de 27 % est atteinte pour un film composite chitosane/oxyde de graphène (0,2 %m).

Une quantité de 0,8 %m d'oxyde de graphène dans un film composite a la capacité d'améliorer de 72 % le module, et de 44 % la résistance du film de chitosane. Ces résultats sont comparables à ceux présentés dans la littérature, pour une teneur en GO de 0,75 %m dans une matrice de chitosane.[202]

Fraction massique (%m)	Module de Young (GPa)		Contrainte (MPa)		Allongement (%)	
	CS-G	CS-GO	CS-G	CS-GO	CS-G	CS-GO
0	3,6±0,4		68±3		15±6	
0,05	4,2±0,1	3,9±0,1	103±1	61,2±0	23±9	12±8
0,2	4,8±0,5	4,7±0,7	108±3	85±2	24±19	27±9
0,5	5,3±0,9	6,0±0,4	101±3	97±9	20±6	26 ±10
0,8	6,2±0,4	6,2±0,4	98±6	98±6	18±9	7±2
3	6,1±0,6	4,6±0,2	91±10	85±3	26±10	7±2

Tableau 19 : Comparaison des propriétés mécaniques des films composites CS/G aux films composites CS/GO

La comparaison des propriétés mécaniques des films composites CS/G aux films CS/GO permet de mettre facilement en évidence un renforcement des films par de faible teneur en G. Par exemple, avec 0.05 %m de charge dans le film composite, la contrainte seuil est de 103 MPa avec du graphène alors qu'elle n'est que de 61 MPa avec du GO. Le module est de 4,2 GPa avec le graphène alors qu'il est de 3,9 GPa avec l'oxyde de graphène.

Ces différences de propriétés mécaniques des films chitosane renforcés au G ou GO peuvent être expliquées par les propriétés mécaniques intrinsèques du graphène. Ce dernier est (Module de Young ~ **1 TPa ;** Contrainte à la rupture ~ **130 GPa)** cinq fois plus rigide que le GO (Module de Young ~ **200 GPa ;** Contrainte à la rupture ~ **77 MPa**) et 1 600 fois plus résistant à la rupture que le GO.

En comparant l'évolution de la contrainte seuil et du module des composites avec le taux de nanoparticules introduit avant l'atteinte de la teneur optimale, il est possible de comparer de façon quantitative la capacité de renforcement des particules de graphène et de GO (**Figure 59**).

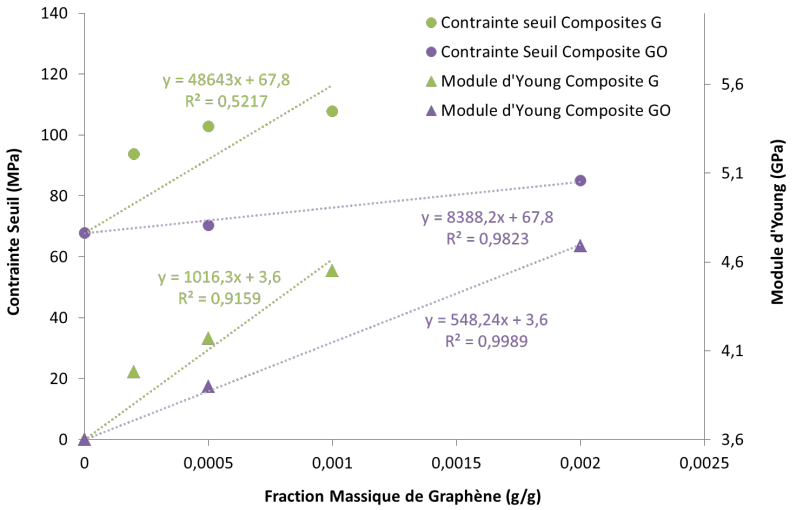


Figure 59 : Représentation de la contrainte seuil et du module de Young en fonction de la fraction massique de graphène ou d'oxyde de graphène.

Des régressions linéaires ont ainsi effectuées sur la **Figure 59**, pour comparer l'effet de l'incorporation de graphène et de GO à faible taux. En raison des incertitudes élevées pesant sur les valeurs des contraintes, des modules et de la teneur en graphène de nos composites, nous ne relierons pas les valeurs des pentes aux propriétés intrinsèques des feuillets comme ont pu le faire Coleman *et al*[221]. La comparaison de ces valeurs permet néanmoins de mettre en évidence que le graphène améliore le module de Young du chitosane, deux fois plus efficacement que le GO, et sa contrainte au seuil d'écoulement cinq fois plus efficacement. Ces meilleures performances peuvent être le reflet de propriétés intrinsèques plus élevées mais également de facteurs de formes différents des nanoparticules, d'un meilleur alignement de celles-ci dans le plan du film, mais également d'interactions polymère/nanocharge plus intenses permettant un transfert de contraintes plus efficace aux interfaces.

En conclusion, l'exfoliation de feuillets de graphène dans une matrice de chitosane a permis de renforcer simultanément la rigidité, la résistance et la ténacité de ce biopolymère dans des proportions inégalées grâce à la mise au point d'un protocole spécifique original d'incorporation de ces nanocharges. Les propriétés des nanocomposites sont optimisées pour des teneurs en graphène de l'ordre de 0,2 %m. Au-delà de cette teneur, la qualité de la dispersion des nanocharges dans la matrice est réduite et l'efficacité du renforcement s'en trouve diminuée. L'utilisation d'un modèle mathématique pour évaluer la dispersion des feuillets de graphène au sein de la matrice de chitosane nous a indiqué qu'il n'était pas possible d'estimer le module de Young pour une dispersion aléatoire des feuillets. Néanmoins, l'estimation du module de Young pour un alignement des feuillets a été possible jusqu'à une teneur de 0,2 %m. Au-delà d'un taux de 0,2 %m, un écart se crée entre les valeurs expérimentales et celles du modèle. Ce phénomène est peut-être dû à la formation d'agrégats qui augmente avec la teneur en graphène. Ainsi, l'épaisseur du renfort augmente ce qui entraîne une diminution du facteur de forme et une modeste augmentation du module de Young. Cette hypothèse est cohérente avec les données obtenues par MEB et diffraction des rayons X sur la dispersion des feuillets de graphène.

Enfin, la comparaison de l'efficacité du renforcement obtenue avec du graphène à ce qui peut être obtenu avec de l'oxyde de graphène justifie pleinement la mise au point d'un protocole d'incorporation spécifique permettant d'exfolier, de façon optimisée, ce type de nanoparticules. Cet écart peut s'expliquer soit par des propriétés intrinsèques, meilleures dans le cas de graphène, soit par une meilleure individualisation des feuillets, soit un meilleur transfert des contraintes à l'interface.

4.2.4 Les propriétés électriques des films composites chitosane/graphène

Les propriétés de conductivité électrique des films composites chitosane/graphène traités ou non par NaOH ont été étudiées en utilisant le dispositif présenté ci-dessous (**Figure 60**). Les films sont découpés avec un emporte pièce de largeur de 2 mm et placé entre deux plaques de cuivre. Une plaque de verre permet de maintenir les films lors de l'expérience.

[221] Coleman et al., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 1278

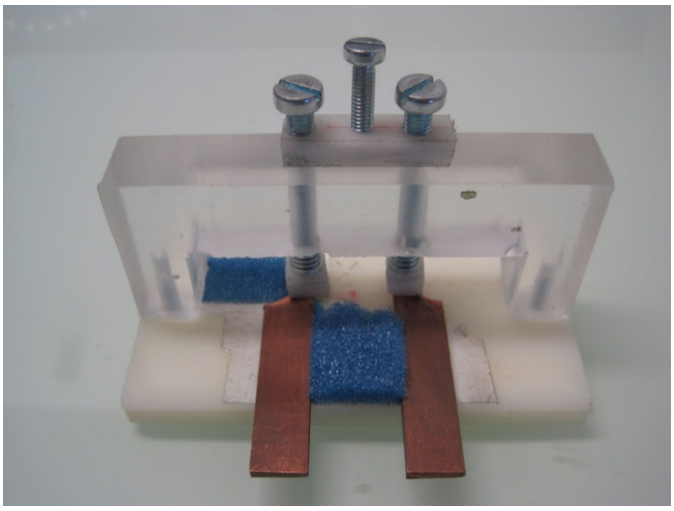


Figure 60 : Dispositif de mesure de la conductivité électrique des films composites chitosane/graphène

Les données de conductivité électrique sont présentées sur la figure ci-dessous (**figure 61**).

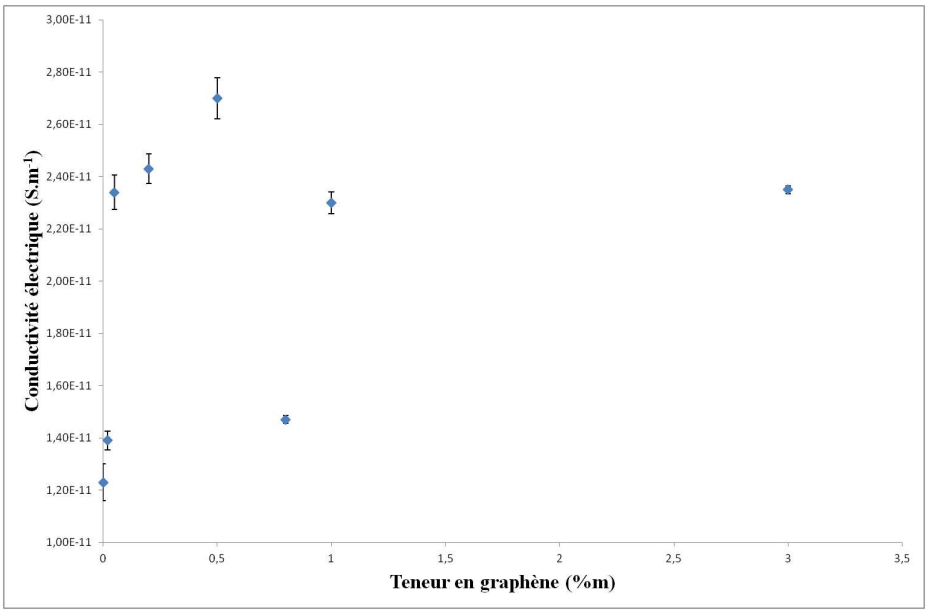


Figure 61 : Conductivité électrique des films composites chitosane/graphène

La **figure 61** présente la conductivité électrique des films composites chitosane/graphène. Le film de chitosane sans graphène possède une conductivité électrique de $1{,}23.10^{-11}$ $S.m^{-1}$, ce qui est en accord avec ce que l'on trouve dans la littérature.[222] Il est observé une augmentation modérée de la conductivité à partir de 0,05 %m de graphène ($2{,}34.10^{-11}$ $S.m^{-1}$). Il n'y a pas de saut de conductivité témoignant d'un phénomène de percolation. Donc, il n'est pas possible d'induire une conductivité électrique pour de modestes charges en graphène. Le seuil de percolation doit être atteint pour des teneurs en graphène supérieures à 3 %m. Ceci est peut-être dû à l'orientation préférentielle des charges dans le plan du film.

[222] Mobarak, N.N., Ahmad, A., Abdullah, M.P., Ramli, N., Rahman, M.Y.A., *Electrochimica Acta*, **2013**, 92, 161

Des films composites chitosane/graphène ont été élaborés à partir d'une suspension de graphène dans une solution de chitosane. La caractérisation des films composites a mis en évidence une exfoliation incomplète des feuillets de graphène et une orientation parallèle de ces renforts par rapport à la surface du film composite. L'analyse des propriétés mécaniques des films composites chitosane/graphène a révélé l'apport du graphène sur l'amélioration du module d'élasticité, de la résistance à la rupture et de l'absence de fragilisation des films. L'utilisation d'un modèle théorique qui suggère la possibilité d'une exfoliation optimale des renforts au sein des films composites pour des teneurs en graphène inférieures à 0,2 %m. Une comparaison des films composites chitosane/graphène à des films chitosane/oxyde de graphène a démontré que le graphène améliore plus efficacement les propriétés mécaniques de chitosane que l'oxyde de graphène. Une analyse des propriétés électriques des films composites chitosane/graphène n'a pas permis de mettre en évidence un seuil de percolation pour de faibles taux de charges de graphène.

4.3 Les aérogels chitosane/graphène

Le chitosane trouve aussi des applications pour la décontamination des eaux usées grâce à son caractère polyélectrolyte en milieu acide, et chélatant de métaux. Plusieurs revues ont décrit le potentiel du chitosane dans ce domaine, en l'utilisant sous différentes formes : billes (hydrogels, xérogels), poudres, ou flocons.[223] Néanmoins, il semble que les aérogels de chitosane n'aient pas fait l'objet d'études dans ce domaine, alors qu'ils possèdent une surface spécifique importante. Le graphène possède lui aussi un potentiel dans ce domaine d'application en raison de son importante surface spécifique (2 630 $m^2.g^{-1}$). Plusieurs articles sur l'emploi de composites chitosane/oxyde de graphène ont permis de mettre en évidence des capacités de sorption supérieures au chitosane sans renfort.[203] La caractérisation d'aérogels chitosane/graphène n'a jamais été étudiée à notre connaissance, sans doute en raison de la faible stabilité des suspensions aqueuses de graphène.

4.3.1 Mise en forme des aérogels de chitosane/graphène

Les nanocomposites CS/GO présentent des teneurs importantes en GO allant de 5 %m à 15 %m, par exemple.[224, 225] Cependant, de telles teneurs entrainent des difficultés pour la réalisation d'aérogels composites CS/GO ou CS/G dues aux viscosités importantes des solutions « composites ». C'est pourquoi, tous les matériaux élaborés dans cette partie contiennent une teneur en graphène fixe de 0,5 %m. Les aérogels chitosane/graphène sont préparés à partir des mêmes suspensions « composites » que les films. Après solubilisation complète du chitosane, la suspension est ajoutée au goutte à goutte dans une solution de gélification (NaOH 0.25 M) afin de former des billes d'hydrogels. Les billes d'hydrogels sont laissées dans la solution de NaOH pendant 3 h, puis rincées. Elles sont ensuite déshydratées par échange de solvant avec l'éthanol pour obtenir des alcogels (**Figure 62**), qui sont enfin séchés au CO_2 supercritique afin d'obtenir les aérogels souhaités.

[223] A) Guibal, E. *Sep. Purif. Technol.*, **2004**, 38, 43. B) Crini, G., Badot, P.-M. *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, 33, 399

[224] Liu, L., Li, C., Bao, C., Jia, Q., Xiao, P., Liu, X., Zhang, Q. *Talanta,* **2012**, 93, 350

[225] Fan, L., Luo, C., Sun, M., Li, X., Qiu, H. *Colloids Sur. B : Biointerf.,* **2013**, 103, 523

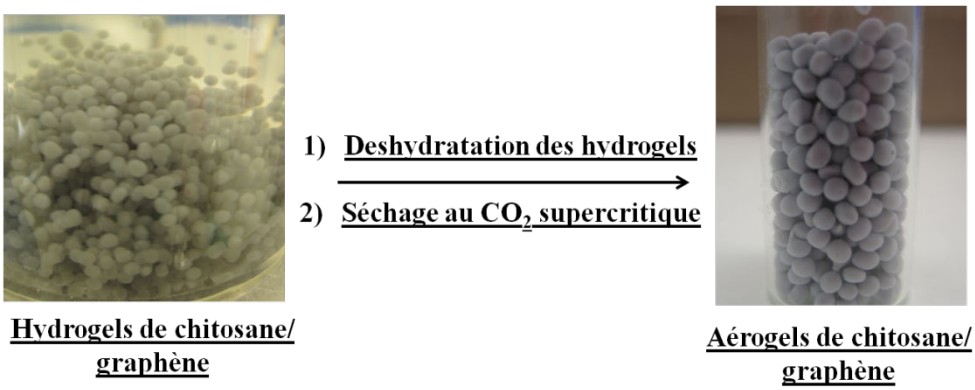


Figure 62 : Conception des aérogels composites de chitosane/graphène

4.3.2 Caractérisation structurale des aérogels chitosane/graphène

Les aérogels de chitosane/graphène (0,5 %m) ont été caractérisés par microcopie électronique à balayage (MEB).

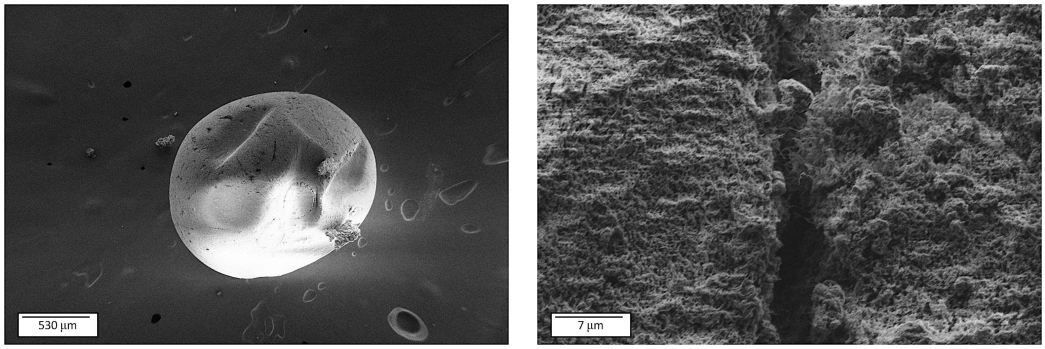


Figure 63 : Clichés MEB des aérogels composites de chitosane/graphène

La **Figure 63** ci-dessus présente les clichés obtenus en MEB d'un aérogel de chitosane/graphène. Il est observé une forme quasiment sphérique de l'aérogel, une surface homogène et poreuse de l'aérogel, sur laquelle on ne distingue pas d'agrégats de graphène.

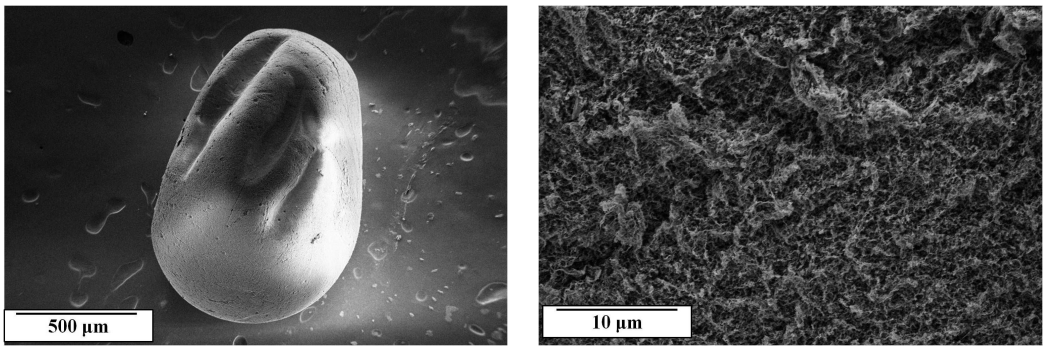


Figure 64 : Cliché MEB des aérogels de chitosane

La **Figure 64** ci-dessus présente les clichés obtenus en MEB d'un aérogel de chitosane. Les aérogels de chitosane et les aérogels chitosane/graphène présentent une structure semblable. Les aérogels sont sphériques, poreux et leur aspect est homogène sur toute la surface des aérogels.

Une observation d'une coupe de l'aérogel chitosane/graphène a été réalisée (**Figure 65).** La forte porosité de l'aérogel est confirmée par cette observation, et à cette échelle non plus il n'est pas possible de mettre en évidence de façon claire d'éventuels agrégats de feuillets de graphène. La présence d'agrégats de faible dimension peut être suggérée par l'observation de formes irrégulières au sein de la matrice chitosane (cercles rouges), mais il n'est pas possible de les identifier avec certitude.

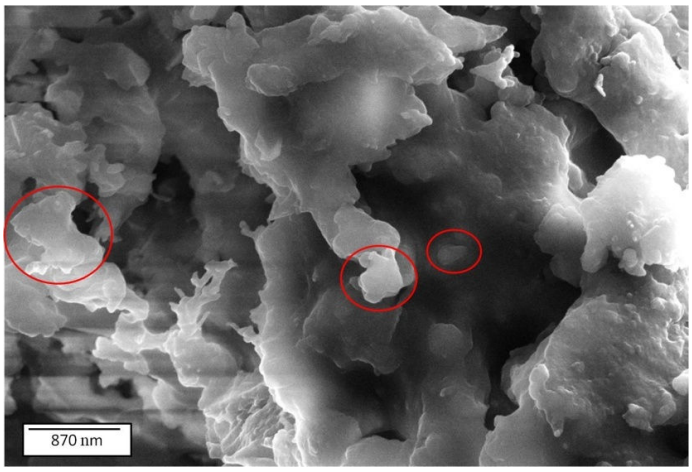


Figure 65 : Cliché MEB d'une coupe transversale d'un aérogel composite de chitosane/graphène

La technique de physisorption d'azote a été employée afin de déterminer la surface spécifique des billes de chitosane. Par application de la méthode BJH, la taille des pores peut être déterminée et les pores peuvent être classés dans trois catégories selon leur taille :

- ✓ Les macropores dont la largeur est supérieure à 50 nm ;
- ✓ Les mésopores dont la largeur est comprise entre 2 et 50 nm ;
- ✓ Les micropores dont la largeur est inférieure à 2 nm.

Les aérogels de chitosane ont été comparés aux aérogels contenant 0.5 %m de graphène ou d'oxyde de graphène (0,5 %m).

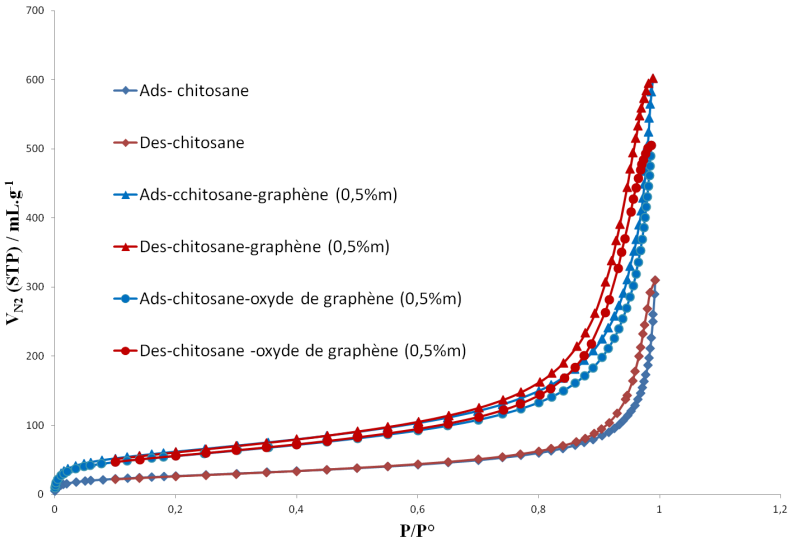


Figure 66 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote pour les aérogels de CS, CS/G (0,5 %m), CS/GO (0,5 %m)

La **Figure 66** présente les isothermes d'adsorption et de désorption des aérogels de CS, CS/G (0,5 %m), CS/GO (0,5 %m). Les isothermes CS/G (0,5 %m) et CS/GO (0,5 %m) ont des volumes de N_2 adsorbés et désorbés plus importants que les aérogels de chitosane, indiquant que ces aérogels ont une surface spécifique plus importante que les aérogels de chitosane. Les trois types d'aérogels séchés par CO_2 supercritique présentent une isotherme d'adsorption de type IV selon la classification de l'IUPAC. Ce type d'isotherme est caractérisé par un palier de saturation. Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'étant pas réversible, on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption. Pour ces matériaux, cette hystérésis est peu prononcée. Ils ont ainsi une large surface spécifique avec de larges pores (faible proportion du domaine mésoporeux).

Les surfaces spécifiques et les tailles de pores des matériaux étudiés par physisorption d'azote sont regroupées dans le **Tableau 20**.

	Séchage par CO_2 supercritique		
	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Volume des pores ($cm^3.g^{-1}$)
Chitosane	198,7	19	0,94
Chitosane/graphène (0,5 %m)	224,8	16	0,90
Graphène (synthétisé au laboratoire)	48,0	21	0,25
Chitosane/oxyde de graphène (0,5 %m)	203,1	14,9	0,75
Oxyde de graphène (0,5 %m)	14,8	2	0,009

Tableau 20 : Surfaces spécifiques et tailles des pores des aérogels de chitosane, des aérogels chitosane/graphène (0,5 %m) et des aérogels chitosane/graphène (0,5 %m).

Les aérogels obtenus présentent de grandes surfaces. Le volume des pores est compris entre 0,75 $cm^3.g^{-1}$ et 0,94 $cm^3.g^{-1}$. Les aérogels composites de chitosane préparés avec 0,5 %m de graphène ou d'oxyde de graphène offrent une surface spécifique légèrement supérieure aux aérogels de chitosane. Il semble donc que la présence de feuillets de graphène ou d'oxyde de graphène permette d'augmenter les surfaces spécifiques des matériaux analysés. Ce phénomène a déjà été observé dans le cas de composites chitosane/montmorillonite. On remarque aussi une différence de surface spécifique entre le G et le GO qui se retrouvent dans les aérogels CS/G et CS/GO. En effet, la surface spécifique du G étant supérieure à celle du GO, les aérogels CS/G ont, eux aussi, une surface spécifique supérieure à celle du CS/GO.

4.3.3 Capacité d'adsorption des aérogels chitosane/graphène

Afin d'évaluer le potentiel des matériaux composites chitosane/graphène dans des applications liées à la dépollution des eaux usées, nous allons caractériser leur capacité à adsorber des espèces polluantes. Nous avons choisi comme molécule modèle l'éosine Y car elle a déjà été étudiée pour évaluer le pouvoir adsorbant du chitosane.[226] C'est un colorant de couleur rose-orangé qui possède des propriétés asséchantes et antiseptiques.

Afin de quantifier cette propriété, nous avons utilisé une méthode d'adsorption liquide/solide nommée "batch". Les méthodes batch sont très utilisées car elles sont simples, faciles à mettre en place et rapides. De plus, elles permettent de faire varier un nombre important de paramètres (type de particules, granulométrie, masse de particules, concentration, force ionique). Elles consistent à mettre en contact un volume fixe de solution à épurer dont la concentration initiale en espèce "polluante" est connue avec une masse d'adsorbant donnée, dans des conditions préalablement établies (temps d'agitation, concentration, pH, température). L'ensemble est alors agité pendant un certain temps, puis séparé par filtration. Le dosage de l'espèce polluante dans le surnageant et dans la solution initiale par spectroscopie UV-Visible permet de déterminer l'efficacité de l'adsorbant utilisé.

L'éosine Y (appelé aussi Acid red 87), dont la structure, à pH = 7, est présentée sur la **figure 67**, possède une structure polycyclique aromatique (dérivée du xanthène) et une charge négative puisqu'elle est sous forme di-ionique. La fonction carboxyle a un pKa de 3,8 et la fonction phénolate a un pKa de 2,02.

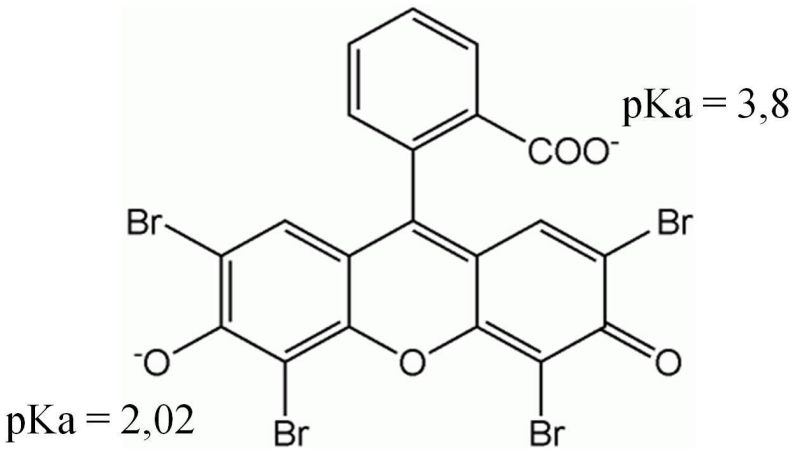


Figure 67 : Structure de l'éosine Y

[226] Chatterjee, S., Chatterjee, S., Chatterjee, B.P., Das, A.R., Guha, A.K. *J. Colloid Inter. Sci.*, **2005**, 288, 30

La quantité adsorbée après un temps t de mise en contact de l'adsorbant avec la solution à épurer est facilement calculée par l'équation suivante (**Equation 9)**:

Capacité d'adsorption :

$$q_t = \frac{V(C_o - C_t)}{m}$$

Avec :

q_t : Quantité de colorant adsorbé à un instant t ($mg.g^{-1}$)

V : Volume de la solution (mL)

m : Masse de l'objet adsorbant (g)

C_o : Concentration initiale en colorant ($mg.mL^{-1}$)

C_t : Concentration à un instant t en colorant ($mg.mL^{-1}$)

Equation 9

Pour réaliser l'étude, une solution de 100 mL d'éosine Y dans l'eau (7 $mg.L^{-1}$) a été préparée. Puis, 10 mg d'aérogels ont été plongés dans cette solution, à pH = 4, et la vitesse d'agitation du batch est de 100 $tour.min^{-1}$. A un tel pH, les amines libres des aérogels de CS, CS/G (0,5 %m), et CS/GO (0,5 %m) sont protonées.

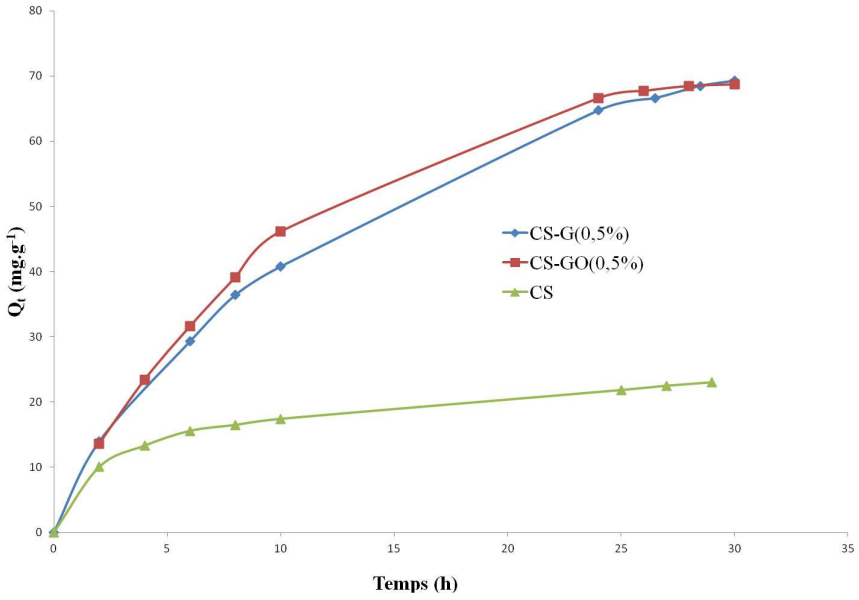


Figure 68 : Capacité d'adsorption du chitosane (en bleu), des nanocomposites chitosane/graphène (0,5%m) et chitosane/oxyde de graphène (0,5%m)

L'évolution de la quantité d'éosine Y adsorbée en fonction du temps est présentée sur la **Figure 68**. L'équilibre semble atteint au bout de 34 heures pour les aérogels CS/G (0,5 %m) et CS/GO (0,5 %m). L'adsorption à l'équilibre (q_e) des aérogels de chitosane est de 24 $mg.g^{-1}$, alors qu'elle est de 69 $mg.g^{-1}$ pour les aérogels CS/G (0,5 %m) et de 68 $m.g^{-1}$pour les aérogels de CS/GO (0,5 %m). Donc les aérogels de chitosane chargés de graphène ou d'oxyde de graphène adsorbent des quantités d'éosine Y plus importantes que les aérogels de chitosane.

De plus, on peut noter que la nature de la charge graphitique (graphène ou oxyde de graphène) a peu d'influence sur la capacité de sorption, car les billes de chitosane/graphène (0,5 %m) ont une capacité d'adsorption semblable à celle des aérogels CS/GO (0,5 %m).

Sachant que les aérogels de CS, CS/G (0,5 %m) et CS/GO (0,5 %m) ont des surfaces spécifiques proches, nous pouvons supposer que la surface spécifique n'est pas le seul paramètre qui régit l'adsorption de l'éosine Y. Ces résultats pourraient s'expliquer soit par la présence d'interactions entre le G ou le GO avec l'éosine Y, soit par une accessibilité des fonctions amine plus importante dans les aérogels CS/G ou CS/GO.

En observant l'allure des courbes de cinétiques d'adsorption de l'éosine Y, dans le cas des aérogels composites, il apparait deux tendances qui peuvent refléter deux mécanismes d'adsorption différents :

- ✓ Entre 0 h et 10 h, avec une cinétique rapide ;
- ✓ Entre 20 h et 34 h avec une cinétique lente.

La cinétique rapide pourrait correspondre à une adsorption de l'éosine Y au niveau de la surface de l'aérogel alors que la cinétique lente pourrait correspondre à l'adsorption de l'éosine Y à l'intérieur des pores de l'aérogel.

La capacité d'adsorption du chitosane a été évaluée et comparée à celle des nanocomposites contenant du graphène et de l'oxyde de graphène. Pour évaluer cette capacité d'adsorption, le chitosane et ses composites ont été mis sous forme d'aérogels de forme sphérique. Les observations en microscopie électronique n'ont pas permis de mettre en évidence la présence d'agrégats de graphène ni de porosités additionnels au sein de ces composites. L'utilisation de la méthode BET a permis de mettre en évidence que la surface spécifique des aérogels composites était plus élevée que celle des billes de chitosane sans graphène.

Les analyses ont révélé que les capacités d'adsorption de l'éosine Y par les aérogels de CS/G (0,5 %m) ou CS/GO (0,5 %m) sont supérieures aux aérogels de chitosane.

4.4 Conclusion

Nous avons choisi de synthétiser des composites chitosane /graphène, de façon à évaluer les propriétés de ces matériaux composites dans le domaine de l'adsorption de polluant ou la préparation de films aux propriétés mécaniques et électriques améliorées.

Dans un premier temps, les films composites chitosane/graphène ont été synthétisés par un procédé original de mélange en solution du chitosane et du graphène. L'utilisation de l'acide benzoïque a permis de développer cette méthode inédite pour à la fois disperser le graphène et solubiliser le chitosane. La caractérisation de ces films a mis en évidence une dispersion des feuillets de graphène dite « intercalée » et une orientation parallèle de ces feuillets par rapport à la surface du film composite. L'analyse des propriétés mécaniques des films composites chitosane/graphène a permis de mettre en évidence des améliorations importantes du module d'élasticité, de la résistance à la rupture et l'absence de fragilisation du film. L'utilisation du modèle Halpin-Tsai a suggéré un état d'exfoliation optimal des renforts pour des taux de graphène inférieurs à 0,2 %m. De plus, ce modèle laisse supposer qu'il se produit une réagrégation progressive des feuillets de graphène et une diminution de l'efficacité du renforcement pour des taux de graphène supérieurs à 0,2 %m. Une comparaison des films composites CS/G à des films CS/GO a été réalisée. Il ressort de ces analyses que le graphène améliore le module de Young deux fois plus efficacement que le GO et la contrainte au seuil d'écoulement cinq fois plus efficacement.

Ce phénomène peut être attribué soit à une meilleure propriété intrinsèque du G par rapport au GO, soit à un meilleur état de dispersion, soit par de meilleures interactions interfaciales. L'analyse des propriétés électriques des films composites chitosane/graphène n'a pas permis de mettre en évidence un seuil de percolation pour de modestes charges de graphène, ce qui indique que le graphène a peu d'effet sur la conductivité électrique dans la matrice de chitosane.

Dans la littérature, aucun article concernant l'étude d'aérogels de chitosane, n'a été réalisé pour l'adsorption de colorants. Dans cette optique, la capacité d'adsorption de l'éosine Y par des aérogels de chitosane/graphène (0,5 %m) a été comparée aux aérogels de chitosane et chitosane/oxyde de graphène (0,5 %m). Les aérogels de CS/G (0,5 %m) et de C/-GO (0,5 %m) ont été préparés par un procédé de mélange en solution comme pour les films composites. Les solutions composites CS/G (0,5 %m) et de CS/GO (0,5 %m) ont été gélifiées sous forme sphérique dans une solution de NaOH pour obtenir des hydrogels. Les hydrogels ont été déshydratés par CO_2 supercritique pour obtenir des aérogels de CS/G (0,5 %m), et CS/GO (0,5 %m). Les aérogels de chitosane ont été préparés dans les mêmes conditions. La caractérisation des aérogels CS, CS/G (0,5 %m), CS/GO (0,5 %m) a montré que les surfaces des aérogels sont homogènes, qu'elles présentent des pores, et qu'elles ont une surface spécifique importante par rapport aux aérogels de chitosane. De plus, la surface spécifique des aérogels CS est inférieure à celle des aérogels CS/GO (0,5 %m), et CS/G (0,5 %m). La capacité d'adsorption des aérogels composites CS/G (0,5 %m) a été analysée et comparée à celle des aérogels de chitosane et des aérogels CS/GO (0,5 %m). L'analyse a révélé que la capacité d'adsorption de l'éosine Y par les aérogels de CS/G (0,5 %m) est supérieure aux aérogels de chitosane et semblable à celle des aérogels CS/GO (0,5 %m).

CHAPITRE 3

Synthèse de graphène dopé en azote et en soufre

Ce chapitre présentera les travaux effectués sur la synthèse de graphène dopé en azote ou en soufre par un traitement thermique des polysaccharides marins tels que le chitosane et le κ-carraghénane. Dans l'optique de valoriser les polysaccharides marins, l'obtention de matériaux ayant un haut potentiel technologique est intéressante. En effet, bien que la possibilité d'obtenir du (N)G à partir de chitosane a déjà été démontrée, la compréhension des mécanismes conduisant à l'obtention de ce matériau reste à améliorer pour pouvoir contrôler le taux de dopage de ces matériaux et de transposer cette démarche à d'autres polysaccharides.

Notre démarche a donc consisté à acquérir, dans un premier temps, une meilleure connaissance des mécanismes de formation du (N)G à partir de chitosane. Puis, afin de mieux maitriser le taux d'azote dans le (N)G, nous avons associé au chitosane des liquides ioniques azotés. Enfin, nous avons transposé au κ-carraghénane les procédés établis pour le chitosane afin d'évaluer la possibilité de synthétiser du (S)G par cette voie innovante.

Après avoir présenté un état de l'art du graphène dopé en azote et en soufre, les études réalisées seront présentées en trois parties.

La synthèse de graphène dopé en azote à partir du chitosane a été réalisée à partir d'aérogels de chitosane dont la mise au point et la caractérisation seront rapportées dans un premier temps. Puis les études relatives à la formation du (N)G et sa caractérisation seront présentées.

Dans un deuxième paragraphe, nous présenterons les résultats relatifs à l'obtention d'un meilleur contrôle du taux d'azote via l'utilisation de liquide ionique au cours du procédé de graphitisation ainsi que la caractérisation des matériaux obtenus dans cette étude.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la synthèse de graphène dopé en soufre à partir de κ-carraghénane. Pour la conception des aérogels de κ-carraghénane, l'influence du sel et du solvant de déshydratation sur les propriétés texturales de l'aérogel a été étudiée. La formation des matériaux graphitiques à partir des aérogels a également été suivie et les matériaux obtenus caractérisés. Le matériau issu de la pyrolyse du κ-carraghénane sera caractérisé par différentes techniques d'analyse.

1. DOPAGE DU GRAPHENE PAR DES HETEROATOMES

Les feuillets de graphène vierge ont un comportement métallique, ce qui limite leur utilisation pour la conception d'appareils électroniques.[227]

Pour surmonter cet inconvénient, il est possible de modifier la structure du graphène avec des hétéroatomes tels que : l'oxygène[228], l'azote[229] et plus rarement le soufre[230], le phosphore[231], le bore[232], le fluor[233], l'iode[234] ou le chlore[235] pour lui apporter de nouvelles propriétés électroniques.

La modification chimique du graphène par l'azote a fait l'objet de nombreux travaux dans la littérature.[236] La présence dans le graphène d'un atome d'azote (χ = 3,04) plus électronégatif que le carbone (χ = 2,55) conduit à une polarisation de la liaison carbone-azote. Ce dérivé du graphène possède des propriétés électroniques[278], magnétiques[237] et optiques[238] différentes du graphène vierge qui le rendent intéressant pour des applications en catalyse, pour des réactions d'oxydoréduction et des applications dans le domaine de l'énergie.[271]

La modification du graphène par un atome de soufre n'a pas suscité autant d'intérêt que l'azote, alors qu'il possède lui aussi des propriétés intéressantes. Bien que la différence d'électronégativité entre le carbone (χ = 2,55) et le soufre (χ = 2,58) soit faible, les matériaux carbonés soufrés présentent un intérêt pour des applications dans l'adsorption de gaz, de métaux lourds et la conception de batteries Lithium-air.[239]

Pour parvenir à concevoir ces dérivés azotés et soufrés du graphène, deux voies de synthèse peuvent être envisagées : la fonctionnalisation par un groupement chimique et le dopage chimique.

---

[227] A) Biwas, C., Lee, Y.H. *Adv. Funct. Mater.,* **2011**, 21, 3806. B) Huang, C., Li, C., Shi, G. *Energy Environ. Sci.,* **2012**, 5, 8848

[228] Chen, D., Feng, H., Li, J. *Chem. Rev*., **2012**, 112, 6027

[229] Wang, H., Maiyalagan, T., Wang, X. *ACS. Catal*., **2012**, 2, 781

[230] Kinciński, W., Szala, M., Bystrejewski, M. *Carbon*, **2014**, 68, 1

[231] Zhang, C., Mahmood, N., Yin, H., Liu, F., Hou, Y. *Adv. Mater*., **2013**, 25, 4932

[232] Lherbier, A., Blasé, X., Niquet, Y.M., Triozon, F., Roche, S. *Phys. Rev. Lett*., **2008**, 101, 036

[233] Robinson, J.T., Burgess, J.S., Junkermeier, C.E., Badescu, S.C., Reinecke, T.L., Perkins, F.K., Zalalutdniov, M.K., Baldwin, J.W., Culbertson, J.C., Sheehan, P.E., Snow, E.S. *Nano Lett*., **2010**, 10, 3001

[234] Yao, Z., Nie, H., Yang, Z., Zhou, X., Liu, Z., Xu, X., Hunag, S. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 1027

[235] Zhang, X., Hsu, A., Wang, H., Song, Y., Kong, J., Dresselhaus, M. S., Palacios, T. *ACS Nano*, **2013**, 7, 7262

[236] A) Liu, H., Liu, Y., Zhu, D. *J. Mater. Chem*., **2011**, 21, 3335. B) Guo, S., Dong, S., *Chem. Soc. Rev*., **2011**, 40, 2644

[237] Liu, Y., Feng, Q., Tang, N., Wan, X., Liu, F., Lv, L., Du, Y. *Carbon*, **2013**, 60, 549

[238] Chiou, J.W., Ray, S.C., Peng, S.I., Chuang, C.H., Wang, B.Y., Tsai, H.M., Pao, C.W., Lin, H.-J., Shao, Y.C., Wang, Y.F., Chen, S.C., Pong, W.F., Yeh, Y.C., Chen, C.W., Chen, L.-C., Chen, K.-H., Tsai, M.-H., Kumar, A., Ganguly, A., Papakonstantinou, P., Yamane, H., Kosugi, N., Regier, T., Liu, L., and Sham, T.K. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 16251

[239] Kiciński, W., Szala M., Bystrzejewski, M. *Carbon*, **2014**, 68, 1

La fonctionnalisation par une molécule (ou Post-treatment en anglais) implique une réaction à une haute température entre le graphène et un agent chimique (de type NH_3, ou H_2S).[240] Cette approche nécessite l'utilisation d'oxyde de graphène qui est facilement modifiable et plus réactif que le graphène vierge. En effet, l'oxyde de graphène est constitué de groupements hydroxyle, époxyde, carbonyle et carboxyle.[241]

Le dopage chimique (ou in situ doping en anglais) correspond à l'introduction d'un hétéroatome dans la structure graphitique. Cette voie résulte soit de la réaction entre deux précurseurs lors de la synthèse du graphène (exemple : CH_4 et NH_3 ou H_2S), soit de la pyrolyse directe d'une espèce qui contient un hétéroatome (polymère, polysaccharides ou liquide ionique).[242] Ainsi, la synthèse du graphène et le dopage par un hétéroatome se produisent simultanément. Le dopage chimique est une approche intéressante pour modifier les propriétés du graphène, car elle ne nécessite pas l'utilisation de graphène ou d'oxyde de graphène préformé, et la répartition des hétéroatomes introduits est généralement homogène dans le matériau.

Les caractéristiques, les applications et les méthodes de synthèse du graphène dopé par des atomes d'azote seront présentées dans un premier temps. Puis les informations concernant le graphène modifié par des atomes de soufre seront, elles aussi, exposées.

1.1 Graphène dopé en azote (N)G

1.1.1 Structure et propriétés du (N)G

Dans le graphène dopé en azote, l'atome d'azote peut présenter quatre configurations (**Figure 69**) :

- ✓ Graphitique (ou quaternaire) : dans ce cas, l'atome d'azote remplace un atome de carbone dans la structure graphitique ;
- ✓ Pyridinique ;
- ✓ Pyrrolique qui perturbe la structure plane du graphène ;
- ✓ Pyridinique oxydé : l'atome d'azote est alors lié à la fois à un atome de carbone et à un atome d'oxygène (**figure 69**).[243]

[240] Shen, W., Fan, J. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 999

[241] Kuila, T., Bose, S., Mishra, A.K., Khanra, P., Kim, N.H., Lee, J. H. *Prog. Mater. Sci*., **2012**, 57, 1061

[242] A) Paraknowitsch, J.P., Thomas, A. *Macromol. Chem. Phys*., **2012**, 213, 1132. B). Sanchez, M.L., Primo, A., Garcia, H. *Angew. Chem. Int. Ed*, **2013**, 52, 11813.

[243] Kundu, S., Nagaiah, T.C., Xia, W., Wang, Y., Dommele, S.V., Bitter, J.H., Santa, M., Grundmeier, G., Bron, M., Shuhmann, W., Muhler, M. *J. Phys. Chem. C*., **2009**, 113, 14302

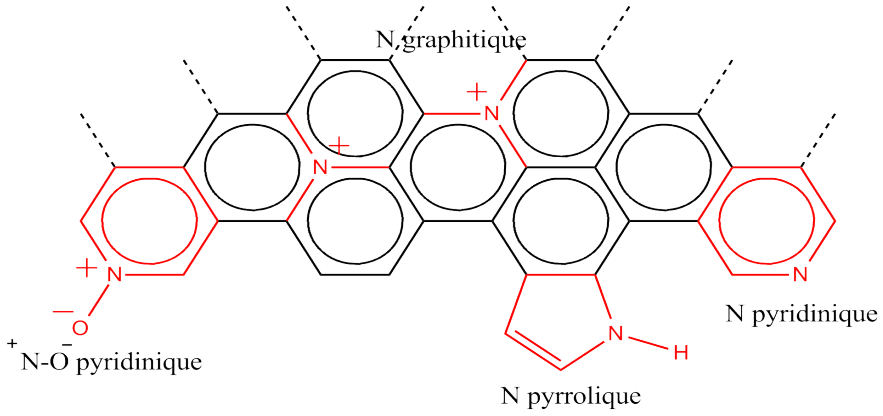


Figure 69 : Structure générale du graphène dopé en azote

L'azote est un atome plus électronégatif que le carbone. La liaison carbone-azote est polarisée et provoque un changement de la densité électronique et l'apparition de sites réactifs localisés aux alentours de la liaison carbone-azote. Cette caractéristique a un intérêt pour la catalyse et les réactions d'oxydoréduction ou la chélation de nanoparticules métalliques. Elle a aussi un intérêt dans l'électronique, car, contrairement au graphène vierge, le graphène dopé en azote se comporte comme un semi-conducteur. Le caractère semi-conducteur dépend de la configuration de l'agent dopant. Des études en DFT sur les différents types de configuration de l'atome d'azote dans le graphène ont révélé que l'atome d'azote graphitique est un dopant de type n et les configurations des atomes d'azote pyridinique et pyrrolique formés sont des dopants de type p.[244]

1.1.2 Méthodes de synthèse du (N)G

1.1.2.1 Dopage chimique

a. Déposition par Vapeur Chimique (CVD pour Chemical Vapor Deposition)

Cette technique utilise un catalyseur métallique (Cuivre ou Nickel) [245] comme support. Après avoir appliqué une haute température au support, un mélange gazeux est introduit dans l'enceinte. Ce mélange de gaz est constitué d'une source de carbone (CH_4 ou C_2H_4)[245a,b] et d'une source d'azote (NH_3). Les atomes de ces gaz se dissocient et se recombinent en dérivé azoté du graphène à la surface du métal. Le taux d'atome d'azote par cette méthode peut varier de 4 % à 9 % en fonction du débit de gaz.[245b] A la fin du processus, on obtient un monofeuillet ou deux feuillets superposés de graphène. Le matériau graphitique possède des atomes d'azote dans des configurations graphitique, pyridinique, et pyrrolique. La configuration graphitique de l'azote est majoritairement présente au sein du matériau.[245a,b] Néanmoins, la déposition par vapeur chimique ne permet pas de synthétiser du graphène en grande quantité.

[244] A) Schiros, T., Nordlund, D., Palova, L., Prezzi, D., Zhao, L.Y., Kim, K.S., Wurstbauer, U., Gutierrez, C., Delongchamp, D., Jaye, C., Fischer, D., Ogasawara, H., Petterson, L.G.M., Reichman, D.R., Kim, P., Hybertsen, M.S., Pasupathy, A.N. *Nano. Lett.*, **2012**, 12, 4025

[245] A) Wei, D.C., Liu, Y.Q., Wang, Y., Zhang, H.L., Huang, L.P., Yu, G. *Nano Lett.*, **2009**, 9, 1752. B) Luo, Z., Lim, S., Tian, Z., Shang, J., Lai, L., MacDonald, B., Fu, C., Shen, Z., Yu, T., Lin, J. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 8038. C) Qu, L., Liu, Y., Baek, J.B., Dai, L. *ACS Nano*, **2010**, 4, 3121

b. Méthode solvothermale

C'est la première méthode utilisée pour augmenter la production du graphène dopé par un hétéroatome. Pour synthétiser du (N)G dans ces conditions, il est possible de partir de mélanges de : nitrure de lithium (Li_3N) et de tétrachlorure de méthane (CCl_4) ou de chlorure cyanurique ($N_3C_3Cl_3$) et de Li_3N et du CCl_4.

Ces réactifs réagissent à 300 °C pour donner du graphène dopé en azote. Une analyse en microscopie en transmission révèle jusqu'à six feuillets de graphène superposés. Le (N)G issu du premier mélange (Li_3N + CCl_4) offre un rapport N/C de 4,5 %. Les atomes d'azote sont, en configuration : pyridinique, pyrrolique et graphitique. La structure graphitique est majoritaire pour ce (N)G. Le (N)G issu du second mélange possède un rapport N/C de 16,4 %. L'azote présente, ici aussi, des structures de type pyridinique, pyrrolique, et graphitique, mais au sein du matériau, les configurations majoritaires sont pyridiniques et pyrroliques.[246]

c. Méthode de l'arc électrique

Cette technique de synthèse est fréquemment utilisée pour la synthèse de nanotubes de carbone (NTC). La source de carbone est généralement du graphite. L'équipe de Rao *et al.*[247] a synthétisé du graphène dopé en azote par cette méthode en présence de pyridine ou d'ammoniac.

Le (N)G obtenu possède trois feuillets superposés et le taux en azote varie en fonction de la source en azote utilisée. Le (N)G obtenu à partir de la pyridine offre un taux d'azote de 0,6 %, alors que le (N)G obtenu à partir de NH_3 offre un taux d'azote de 1,4 %. L'azote est ici dans une configuration pyridinique et graphitique aussi bien en utilisant NH_3 que la pyridine.

d. Pyrolyse des polysaccharides marins

En 2012, l'équipe de Garcia *et al.*[248] a produit avec un haut rendement (~ 90 %) du (N)G à partir du chitosane. Le procédé de synthèse nécessite trois étapes : la préparation d'un aérogel, la pyrolyse contrôlée de l'aérogel, suivie de l'exfoliation du matériau carboné.

L'obtention d'un aérogel à haute surface spécifique est importante car elle permet d'accéder à de hauts rendements de graphène. L'étape de pyrolyse est réalisée à 900 °C. L'exfoliation est réalisée dans l'eau ce qui permet de stabiliser les feuillets de graphène dopé en azote. Le taux d'azote dans ce matériau est de 5 % et les atomes sont dans des configurations: pyridinique, pyridinique oxydée, pyrrolique et graphitique.

Ce procédé de synthèse est particulièrement intéressant, car il permet d'accéder facilement à du graphène dopé en azote. De plus, il est possible de valoriser des déchets de crustacés pour l'obtention de dérivés du graphène.

---

[246] Deng, D., Pan, X., Yu, L., Cui, Y., Yang, Y., Qi, J., Li, W.X., Fu, Q., Ma, X., Xue, Q., Sun, G., Bao, X. *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 1188

[247] A) Panchakarla, L.S., Subrahmanyam, K.S., Saha, S.K., Govindaraj, A., Krishnamurthy, H.R., Waghmare, U.V., Rao, C.N. *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 4726. B) Ghosh, A., Late, D.J., Panchakarla, L.S., Govindaraj, A., Rao, C.R. *J. Exp. Nanosci.*, **2009,** 4, 313

[248] A) Primo, A., Atienzar, P., Sanchez, E., Delgado, J.M., Garcia, H. *Chem. Comm.*, **2012**, 48, 9254. B) Primo, A., Sanchez, E., Delgado, J.M., Garcia, H. *Carbon*, **2014**, 68, 777. C) Lavorato, C., Primo, A., Molinari, R., Garcia, H. *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 187

1.1.2.2 Fonctionnalisation du graphène

a. Traitement par la mélamine

Cette technique utilise de l'oxyde de graphène (GO). Ainsi, l'équipe de Sheng *et al.*[249] a procédé au traitement thermique du GO et de la mélamine entre 700 et 1 000 °C. Le GO et la mélamine sont mélangés (rapport 1 : 5) puis ce mélange est pyrolysé sous atmosphère inerte. Le dérivé azoté du graphène obtenu par cette voie présente plusieurs feuillets superposés. Le taux d'azote varie de 6,6 % à 10 % en fonction de la température et de la quantité en mélamine. Plus la quantité de mélamine est importante, plus le taux d'azote augmente. De plus, une augmentation de la température de pyrolyse (700 °C à 800 °C) entraine une diminution du taux d'azote de 10 % à 6,6 %. Les configurations de l'azote, au sein du matériau, sont de types : pyridinique (qui est majoritaire), pyrrolique et graphitique.

b. Traitement plasma

De l'oxyde de graphène est placé dans un plasma de N_2. Un faible rendement en (N)G est obtenu avec un taux d'azote pouvant varier entre 1,68 % et 2,51 % selon le temps d'exposition du GO au plasma. Le taux d'azote peut varier de 3 % à 8,5 %. L'azote est présent dans le matériau sous forme pyridinique, pyrrolique et graphitique. Selon le temps d'exposition du GO au plasma, il est possible d'obtenir différentes proportions de motifs azotés. Pour un temps d'exposition de 0,5 min, une configuration pyridinique est majoritairement présente, alors que la configuration pyrrolique est majoritaire pour un temps d'exposition de 3 min.[250]

c. Traitement à l'hydrazine

L'utilisation d'hydrazine N_2H_4 pour synthétiser du graphène dopé en azote est une technique très exploitée. Du GO est introduit dans un mélange de NH_3/N_2H_4 et la réaction est conduite à des températures basses (80 °C ; 120 °C ; 160 °C et 200 °C). Plus la température de réaction entre le GO et le couple NH_3/N_2H_4 augmente, plus le taux d'azote diminue de 5,21 % à 4,01 %.[251] Il y a cinq types de configurations présentes dans le matériau : pyridinique, pyridinique oxydée, pyrrolique, graphitique, cyanuramide. Plus la température de réaction augmente et plus la configuration pyridinique est majoritaire au sein du matériau.

Le (N)G peut être synthétisé par plusieurs procédés. Pourtant, il n'y a pas de méthodes de synthèse permettant, aujourd'hui, de contrôler le taux d'azote du (N)G. Ce matériau a cependant démontré qu'il pouvait être plus performant que le graphène pour la réalisation d'électrodes pour des piles à combustibles[252], des batteries Li-ions[253], et des dispositifs tels que les transistors à effet de champs.[254] La méthode de synthèse présentant les rendements les plus intéressants et donc la plus à même de permettre la synthèse de (N)G en grande quantité à moindre coût est celle basée sur la pyrolyse du chitosane.

---

[249] Sheng, Z.H., Shao, L., Chen, J.J., Bao, W.J., Wang, F.B., Xia, X.H. *ACS Nano*, **2011**, 5, 4350

[250] Jeong, H.M., Lee, J.W., Shin, W.H., Choi, Y.J., Shin, H.J., Kang, J.K., Choi, J.W. *Nano Lett.*, **2011,** 11,2472

[251] Long, D., Li, W., Ling, L., Miyawaki, J., Mochida, I., Yoon, S.H. *Langmuir*, **2010**, 26, 16096

[252] Qu, L., Liu, Y., Baek, J.B., Dai, L. *ACS Nano,* **2010,** 4, 1321

[253] A) Wu, Z.S., Ren, W., Xu, L., Li, F., Cheng, H.M. *ACS Nano,* **2011,** 5, 5463. B) Wang, H., Zhang, C., Liu, Z., Wang, L., Han, P., Xu, H., Zang, K., Dong, S., Yao, J., Cui, G. *J. Mater. Chem.,* **2011,** 21, 5430

[254] Wei, D., Liu, Y., Wang, Y., Zhang, H., Huang, L., Yu, G. *Nano Lett.,* **2009**, 10, 715

C'est pourquoi nous avons souhaité étudier plus en profondeur les mécanismes permettant d'obtenir du (N)G à partir de ce polysaccharides marins afin d'évaluer la possibilité d'obtenir un meilleur contrôle du taux et de la configuration de l'azote dans ces matériaux

1.2 Graphène dopé en soufre (S)G

1.2.1 Structure et propriétés du graphène dopé en soufre

Le soufre est un atome légèrement plus électronégatif (χ = 2,58) que le carbone (χ = 2,55). Sa paire de doublet non liant permet de modifier la densité électronique, ce qui induit une modification du comportement du matériau graphitique. L'atome de soufre dans le (S)G (**Figure 70**) peut être de type thiophène, thiol, ou sulfate.

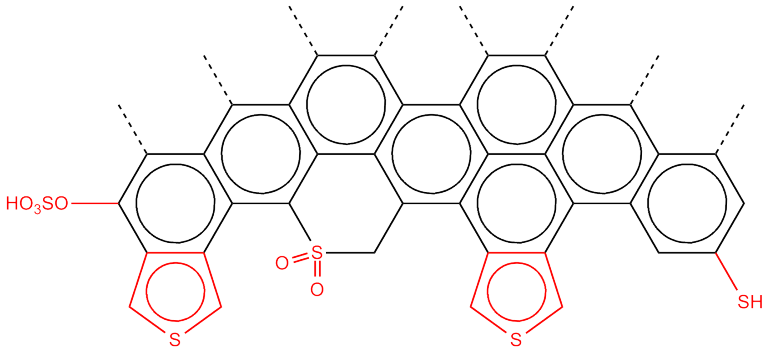


Figure 70 : Structure possible du graphène dopé en soufre

La paire d'électrons non liants de l'atome de soufre entraîne une modification de la densité de charge à proximité des atomes de carbone liés au soufre. Il acquière un comportement de semi-conducteur. L'atome de soufre agit comme un donneur d'électrons (type n). L'équipe de Denis *et al.*[255] a montré par des études DFT que l'introduction d'atomes de soufre entraîne la formation d'un gap de 0,3 eV.

1.2.2 Méthodes de synthèse du (S)G

1.2.2.1 Dopage chimique

Du (S)G a été synthétisé par la méthode CVD. Une poudre de soufre pur est dissoute dans de l'hexane. En parallèle, un support de cuivre est chauffé à 950 °C sous une atmosphère de dihydrogène et d'argon. Ensuite, le mélange de soufre-hexane est introduit dans la chambre de réaction avec un faible débit. Après la croissance du feuillet, le système est refroidi. Le (S)G obtenu possède un taux de soufre de 0,6 %. Dans ce type de (S)G, l'atome de soufre est sous forme sulfate.

[255] Denis, P.A., Faccio, R., Mombru, A.W. *ChemPhysChem*, **2009**, 10, 715

1.2.2.2 Fonctionnalisation par un agent chimique

Le traitement thermique implique la pyrolyse à 600 °C ou 1 050 °C de GO et du disulfure de benzyle sous argon. Le graphène possède d'un taux en soufre allant de 1,5 % à 1,3 %.[256] Ce taux diminue avec l'augmentation de la température de pyrolyse du GO et du disulfure de benzyle. Les atomes de soufre au sein du matériau sont de type : thiophène, sulfate, sulfone. La configuration de type thiophène des atomes de soufre dans le graphène augmente avec l'augmentation de la température de pyrolyse alors que l'on obtient l'inverse pour les configurations de type sulfate et sulfone. Le matériau présente un intérêt pour les réactions d'oxydoréduction.

Le (S)G est un matériau potentiellement intéressant car il est utilisable pour la préparation d'électrodes pour les piles à combustibles[257], les batteries Li-air[258], et les transistors à effet de champs.[259] Les méthodes de synthèse du (S)G ne permettent pas d'avoir un haut rendement, d'où notre volonté de transposer le procédé mis au point pour le (N)G au (S)G en tentant de synthétiser du (S)G à partir du κ-carraghénane.

Dans la partie qui va suivre, nous allons présenter le protocole de synthèse et la caractérisation des aérogels de chitosane. Puis la procédure consistant à un traitement thermique sous condition contrôlée des aérogels sera suivie par ATG. Enfin, le produit de la pyrolyse sera caractérisé par différentes techniques.

2. SYNTHESE DE (N)G A PARTIR DU CHITOSANE

Pour synthétiser du graphène dopé en azote, il convient de préparer le chitosane sous forme d'aérogels. La préparation de l'aérogel nécessite la solubilisation du chitosane dans une solution aqueuse d'acide acétique, sa gélification sous forme de gouttes dans une solution basique, puis le séchage de l'hydrogel par CO_2 supercritique.

Sachant que les solutions d'acide benzoïque (réf. chapitre 2) ont également la capacité de solubiliser le chitosane, nous avons décidé d'étudier l'influence de l'utilisation de cet acide sur la surface spécifique de l'aérogel final.

L'hydrogel est déshydraté puis séché au CO_2 supercritique pour obtenir un aérogel avec une surface spécifique importante. Cette étape est importante car elle conditionne le rendement final en graphène. La pyrolyse de l'aérogel est réalisée à 900 °C, sous argon. L'exfoliation du matériau graphitique est réalisée dans l'eau ultra pure sous l'action d'ultrasons. Cette étape permet de stabiliser les feuillets de (N)G dans l'eau.

Dans un premier temps, la préparation de l'aérogel de chitosane sera présentée, puis les propriétés texturales de ce biomatériau seront étudiées et discutées. L'évolution du matériau au cours du traitement thermique de pyrolyse sera ensuite étudiée. Enfin, le matériau graphitique sera caractérisé en profondeur par différentes méthodes microscopiques et spectroscopiques.

---

[256] Yang, A., Yao, Z., Li, G., Fang, G., Nie, H., Liu, Z., Zhou, X., Chen, X., Huang, S. *ACS Nano*, **2012**, 6, 205

[257] Yang, S., Zhi, L., Tang, K., Feng, X., Maier, J., Müllen, K. *Adv. Funct. Mater.,* **2012**, 22, 3634

[258] Seredych, M., Idrobob, J.-C., Bandosz, T.J. *J. Mater. Chem. A,* **2013**, 1, 7059

[259] Li, Y., Wang, J., Li, X., Geng, D., Banis, M.N., Tnag, Y. *J. Mater. Chem.,* **2012,** 22, 20170

2.1 Préparation et caractérisation des aérogels de chitosane

Deux lots d'aérogels de chitosane ont été préparés. Pour le premier lot, une solution d'acide benzoïque (0,055 M) est préparée à 80 °C. Après refroidissement de la solution acide, le chitosane y est dissous à température ambiante. Cette solution de biopolymère est ajoutée goutte à goutte dans une solution de gélification (NaOH à 0,25 M) afin de former un hydrogel de chitosane (**Figure 71a**). Les hydrogels sont laissés dans la solution de NaOH pendant 3 h, puis rincés jusqu'à neutralité du filtrat. Les hydrogels sont ensuite déshydratés à l'éthanol pour obtenir des alcogels. Enfin, ces alcogels sont séchés au CO_2 supercritique (**Figure 71b**). Pour le deuxième lot, une solution d'acide acétique a été préparée (0,055 M) et les mêmes conditions de gélification et de séchage ont été employées.

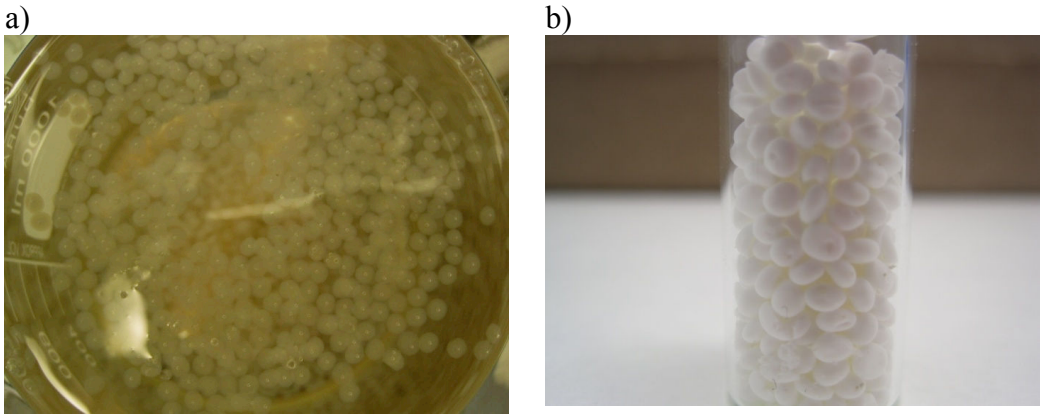


Figure 71 : a) Hydrogels de chitosane ; b) Aérogels de chitosane

Les aérogels de chitosane ont été observés en microscopie électronique à balayage (**Figure 72**).

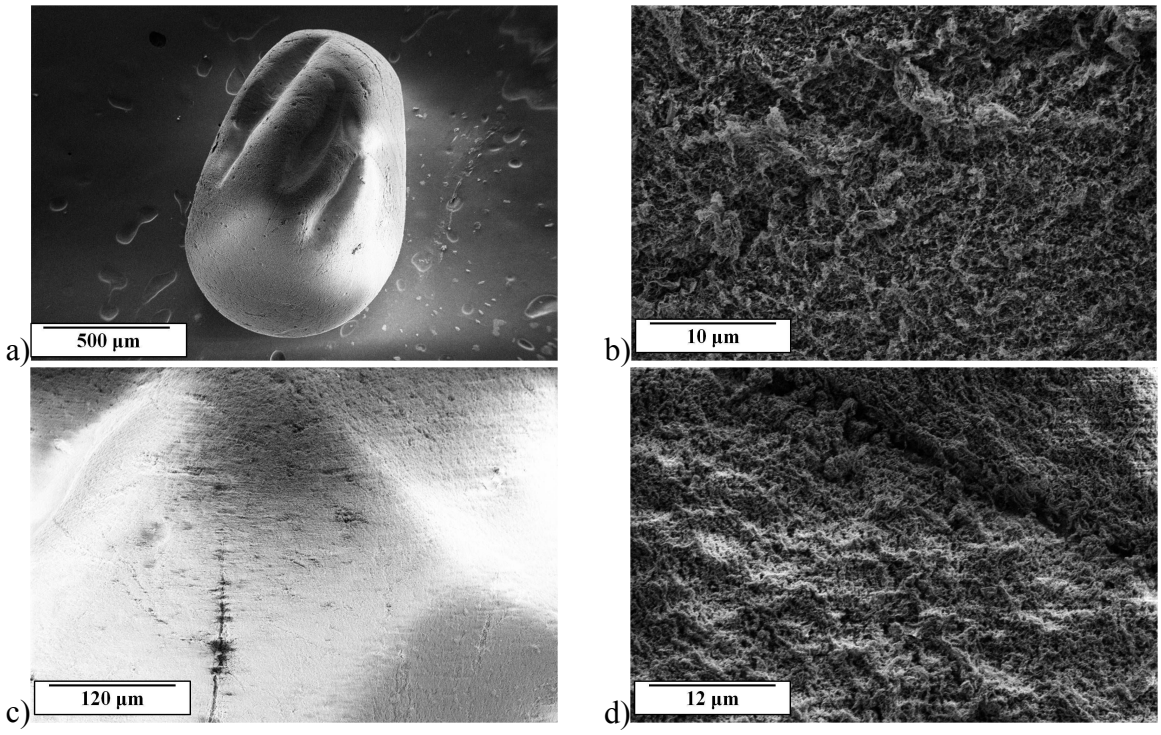


Figure 72 : Clichés MEB d'aérogels de chitosane séchés au CO_2 supercritique. a) et b) : lot 1 (b) agrandissement de la surface de l'aérogel présenté (a) ; et c) et d) : lot 2 (d) agrandissement de la surface de l'aérogel présenté en (c)

Les clichés MEB (**Figure 72a et Figure 72c**) présentent les aérogels avec un faible grossissement (30 x pour le cliché a et 200 x pour le cliché c) et les cliché MEB (**Figure 72b et Figure 72d**) présentent les aérogels avec un plus fort grossissement (2 000 x). La porosité superficielle des aérogels peut être détectée mais aucune différence significative en fonction de l'acide utilisé pour la solubilisation ne peut être observée.

La technique de physisorption d'azote a été employée afin de déterminer la surface spécifique des aérogels de chitosane.

Les surfaces spécifiques des matériaux étudiés et les dimensions des pores qu'ils contiennent, sont regroupées dans le **Tableau 21**.

Aérogel de chitosane	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Taille moyenne des pores (nm)	Volume des pores ($cm^3.g^{-1}$)
Voie « acide benzoïque »	189±9	16±3	0,94±0,02
Voie « acide acétique »	161±13	15±4	0,80±0,03

Tableau 21 : Surfaces spécifiques et tailles des pores des aérogels de chitosane

Tous les matériaux obtenus présentent des surfaces spécifiques élevées. La taille moyenne des pores est d'environ 16 nm, indiquant qu'il y a des mésopores au sein des aérogels. Les aérogels de chitosane préparés avec de l'acide benzoïque offrent une surface spécifique et un volume poreux supérieurs aux aérogels préparés avec de l'acide acétique.

C'est la raison pour laquelle il a été décidé d'utiliser uniquement les aérogels de chitosane/acide benzoïque pour la pyrolyse et l'exfoliation de matériau carboné.

2.2 Pyrolyse des aérogels de chitosane

Les aérogels de chitosane préparés à partir d'une solution dans l'acide benzoïque ont été retenus pour la production de graphène dopé en azote, par un traitement thermique, dont les conditions sont présentées ci-dessous.

2.2.1 Protocole expérimental

Les aérogels de chitosane sont placés dans un creuset de platine. Le creuset est introduit dans un four tubulaire avec un flux d'argon 80 $mL.min^{-1}$. Ensuite, la pyrolyse se réalise en cinq étapes (**Figure 73**) :

1) Augmentation de la température de 25 °C à 200 °C avec une vitesse de 3 $°C.min^{-1}$;
2) Isotherme à 200 °C pendant 2 h permettant de modifier la conformation des fibrilles de chitosane de pelote statistique à zig-zag.[248, 260] ;
3) Augmentation de la température de 200 °C à 900 °C avec une vitesse de 3 $°C.min^{-1}$;
4) Isotherme à 900 °C pendant 2 h. L'isotherme à 900 °C permet d'avoir un taux d'atomes de carbone optimal ;
5) Retour à 25 °C.

[260]Shimane, Y., Inoue, Y., Inagaki, T., Ishioka, T., Ijitsu, T., Yukinari, T. *Polymer*, **1992**, 33, 488

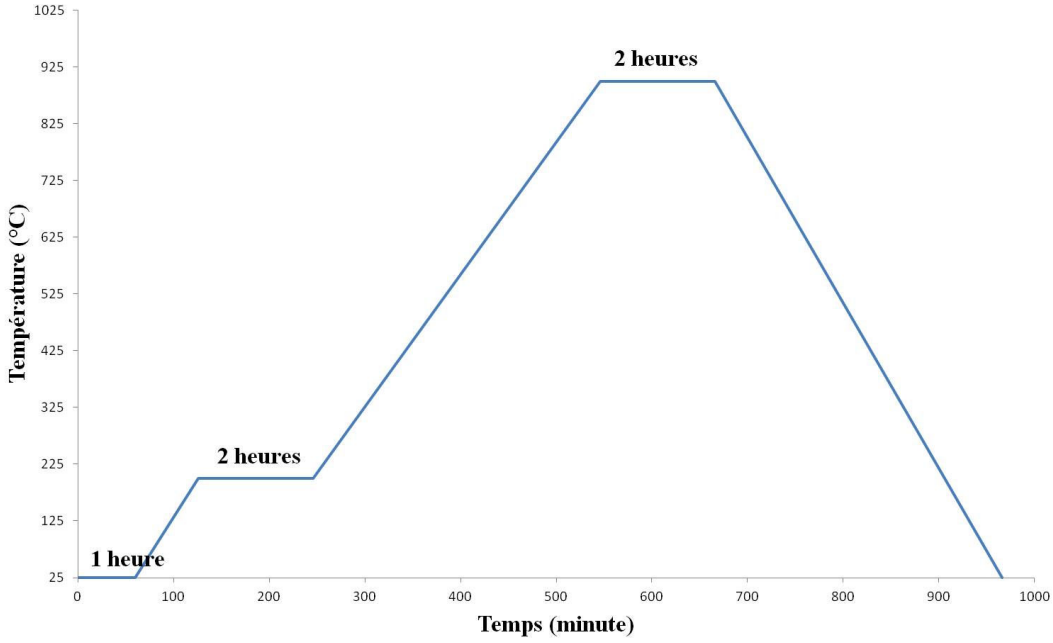


Figure 73 : Conditions de pyrolyse du chitosane sous argon

2.2.2 Résultats de la pyrolyse des aérogels de chitosane

Après refroidissement, les aérogels carbonés (ou pyrolysés) obtenus avec un rendement de 15 % (**Figure 74**), sont d'abord broyés, puis dispersés dans de l'eau ultra pure pour subir un traitement d'exfoliation par ultrasons. La suspension résultante est centrifugée afin de séparer les feuillets stables dans l'eau des matériaux graphitiques non exfoliés. La phase liquide est retirée à l'aide d'une pipette et déposée sur une membrane de nylon pour récupérer le graphène dopé en azote. Après séchage à l'étuve (50 °C), un rendement de ~ 90 % (calculé à partir des 15 % de matériaux carbonés récupérés) a été obtenu après plusieurs cycles exfoliation-centrifugation.

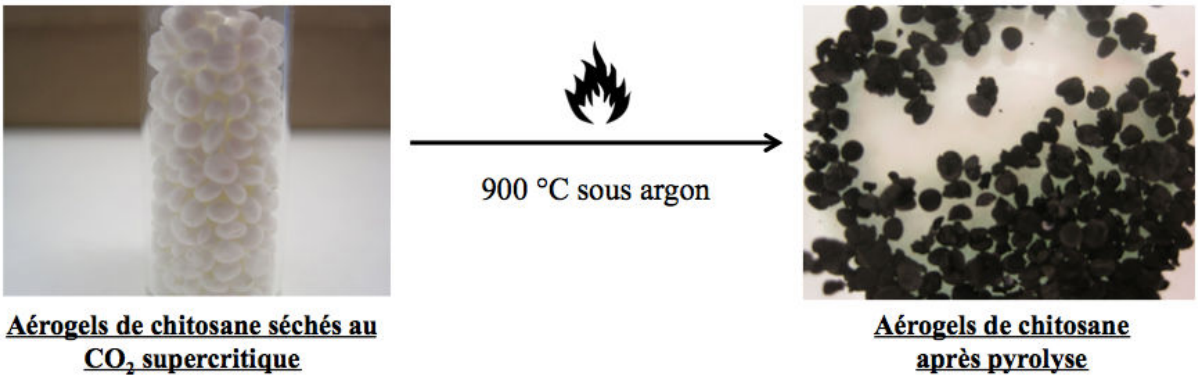


Figure 74 : Pyrolyse des aérogels de chitosane (acide benzoïque) à 900 °C

De façon à comprendre les phénomènes mis en jeu au cours de la pyrolyse, une analyse thermogravimétrique des aérogels de chitosane a été réalisée.

2.2.3 Suivi ATG de la pyrolyse

L'analyse thermogravimétrique des aérogels de chitosane a été réalisée sous atmosphère inerte (N_2) de façon à analyser le comportement de l'échantillon au cours du processus de pyrolyse. L'échantillon y a subi le cycle de dégradation thermique sur la **Figure 75**.

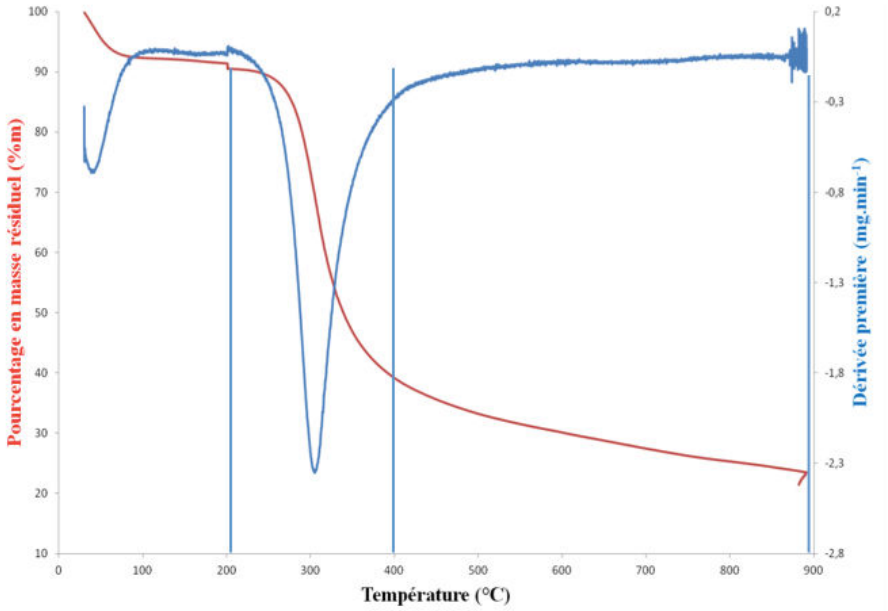


Figure 75 : Thermogramme des aérogels de chitosane (rouge). Dérivée première de la masse résiduel par rapport au temps en fonction de la température (bleu).

Le thermogramme, **Figure 75,** présente l'évolution de la masse de l'aérogel ainsi que de la dérivée première de la masse par rapport au temps en fonction de la température. A partir de la **Figure 75**, la pyrolyse du chitosane peut être décrite en trois étapes principales:

Entre 50 °C et 200 °C :

Au cours de cette étape, l'aérogel subit une perte de masse de 10 %. Cette perte de masse correspond à l'élimination des molécules d'eau présente au sein des pores du matériau.[261] La vitesse maximale de déshydratation est atteinte pour T_{des} = 50 °C.

Entre 200 °C et 400 °C :

Lors de cette étape une perte de masse de 59 % est observée Cette étape de dégradation pourrait correspondre à l'ouverture et à la dégradation des cycles pyranoses.[262] La vitesse maximale de perte de masse est atteinte à la température T_d = 300 °C.

Entre 400 °C à 900 °C :

Une faible perte de masse (8 %) de l'aérogel de chitosane est observée pendant cette dernière étape. Elle pourrait correspondre à la graphitisation du matériau, c'est-à-dire la formation des cycles aromatiques avec une élimination de CO_2.[362b]

[261] Zawadzki, J., Kaczmarek, H. *Carbohydr. Polym.*, **2010**, 80, 394

[262] A) Bengisu, M., Yilmaz, E. *Carbohydr. Polym.*, **2002**, 50, 165. B) Pawlak, A., Muscha, M. *Thermochim. Acta*, **2003**, 396, 153. C) Wanjun, T., Cunxin, W., Donghua, C. *Polym. Degr. Stab.*, **2005**, 87, 389

Il est intéressant de constater qu'au cours du palier isotherme qui favorise un réarrangement d'après Garcia, une perte de masse de 0,91 % est observée. Elle peut être associée à un phénomène d'évaporation entre 100 et 200 °C et se signalent sur le signal de la dérivée (**Figure 75**) par un pic centré sur 150 °C. Ce pic pourrait être lié à l'élimination de l'eau lié ou confiné dans des petits pores de l'aérogel ou à un premier mécanisme de dégradation du chitosane.

Enfin lors de l'isotherme final, la masse continue de diminuer jusqu'à atteindre un pourcentage en masse résiduelle de ~ 20 % ce qui est différent des 15 % de rendement obtenu après la pyrolyse des aérogels de chitosane. Cet écart léger de rendement est peut être dû au fait que nous n'avons pas suivi l'évolution de la masse lors du refroidissement final ou aux légères différences de conditions expérimentales (atmosphère, débit de gaz, etc.).

Une analyse des gaz générés lors de la pyrolyse des aérogels de chitosane a été réalisée pour mieux comprendre la formation du matériau carboné. L'analyse a été effectuée en collaboration avec Philippe BAZIN au sein du Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie (LCS). L'étude a été réalisée sous une atmosphère d'argon. Il n'a pas été possible d'étudier la phase de graphitisation de 500 °C à 900 °C car ce dispositif expérimental ne permet pas de dépasser 500 °C. De plus, avant d'effectuer l'analyse, un dégazage des aérogels de chitosane a été réalisé à 90 °C pendant 2 h.

Il a été possible de suivre l'intensité relative des pics caractéristiques au cours au temps et de la température. Ces informations sont présentées sur la **figure 76.**

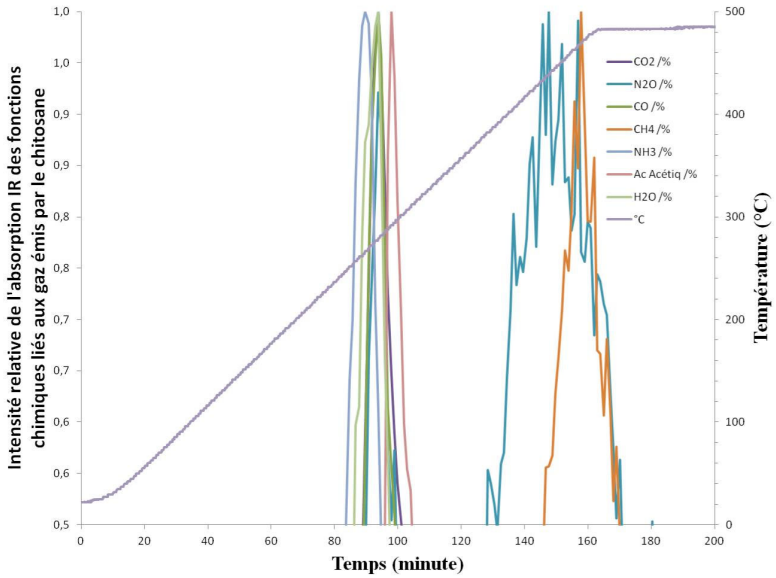


Figure 76 : Spectre des intensités relatives de molécules libérées par les aérogels de chitosane. La ligne bleue traversant le graphe de gauche à droite correspond à l'évolution de la température en fonction du temps d'analyse (soit la vitesse de montée en température)

Cette analyse révèle que l'eau n'est pas complètement libérée à des températures inférieures à 200 °C. Deux étapes importantes de libération de gaz sont ensuite détectées entre 250 °C et 300 °C puis entre 400 °C et 500 °C. Ainsi, les émissions de NH_3, de CO, de CH_3COOH et d'H_2O sont détectées au cours de la deuxième étape. D'autres espèces telles que NO_2 et CH_4 sont générées lors de la deuxième étape.

L'ensemble de ces observations semblent confirmer l'existence de deux procédés chimiques distincts lors de la pyrolyse des aérogels qui pourraient être attribués à une phase de dépolymérisation du chitosane puis à une phase de graphitisation. Par ailleurs, la détection parmi les gaz émis de N_2O et de NH_3 indique que tous les atomes d'azote du chitosane ne seront pas dans le (N)G et que le taux d'azote sera probablement inférieur au taux de pourcentage théorique.

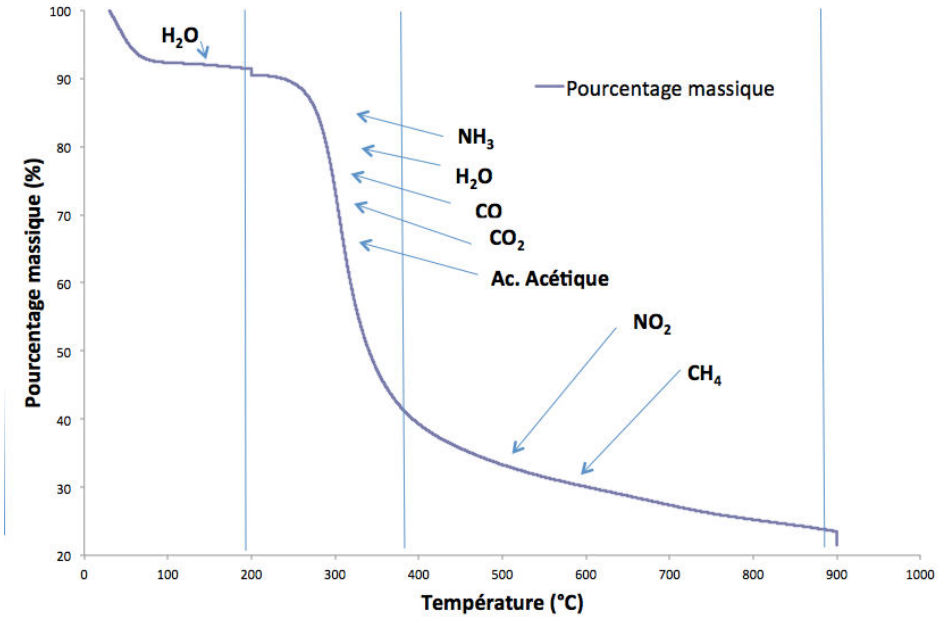


Figure 77 : Données issues de l'analyse IR des aérogels de chitosane couplée au thermogramme des aérogels de chitosane

La **Figure 77** résume les données issues du suivi de la pyrolyse des aérogels de chitosane. Trois étapes de transformation du chitosane en matériau graphitique ont été identifiées :

- ✓ Déshydratation : de l'eau qui est libérée entre 50 °C et 200 °C ;
- ✓ Dépolymérisation et une perte de masse : de l'ammoniac, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et de l'eau sont émis. Dans cette étape, l'acide acétique participe à la rupture des liaisons glycosidiques ;
- ✓ Graphitisation : du dioxyde d'azote et du méthane sont principalement libérés.

2.2.4 Caractérisation du (N)G

Le graphène dopé en azote, issu de l'exfoliation du matériau carboné, a été caractérisé par spectroscopie Raman, microscopie électronique en transmission, et spectrométrie photoélectronique pour étudier la structure du matériau.

2.2.4.1 Spectroscopie Raman

L'analyse a été effectuée en collaboration avec M. Guillaume CLET au sein du Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie (LCS).

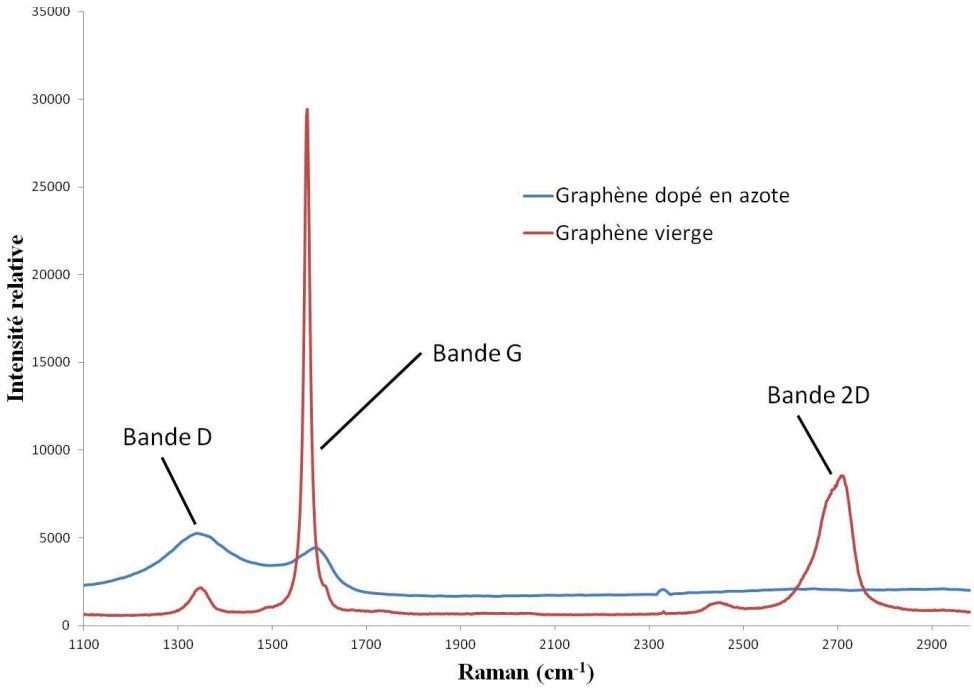


Figure 78 : Spectre Raman du graphène dopé en azote et du graphène vierge

La **Figure 78** présente le spectre Raman du (N)G exfolié et celui du graphène vierge obtenu par la méthode de Coleman présentée dans le chapitre 2. Ces spectres présentent trois bandes caractéristiques du graphène (**Tableau 22**). Les valeurs des bandes G, et D sont conformes aux valeurs présentes dans la littérature.[229]

	Graphène vierge	**(N)G**
Bande G	1574 cm^{-1}	1591 cm^{-1}
Bande D	1349 cm^{-1}	1340 cm^{-1}
Bande 2D	2707 cm^{-1}	2649 cm^{-1}

Tableau 22 : Valeurs des bandes caractéristiques du graphène

La bande G est la signature d'un matériau contenant des atomes de carbone en configuration sp^2. On remarque la présence d'un décalage de la bande G vers les hauts nombres d'ondes dans le cas du graphène dopé en azote.[229] Ce phénomène a déjà été observé lorsque le graphène subit un dopage de type n.

La présence de la bande D indique que le réseau graphitique du matériau est perturbé par des atomes de carbone en configuration sp^3. Dans le cas du graphène dopé en azote que nous avons synthétisé, ce rapport est de I(D)/I(G) = 1,2 ce qui signifie que le matériau présente des défauts structuraux. L'introduction d'hétéroatomes perturbe fortement le réseau graphitique du matériau. La qualité du réseau graphitique du matériau issu de la pyrolyse du chitosane est très inférieure à celle du graphène vierge.

La bande 2D présente des pics élargis et de moindre intensité que dans le cas du graphène vierge.

La spectrométrie Raman permet d'obtenir des informations qualitatives sur le matériau issu de l'exfoliation des aérogels de chitosane pyrolysées. La structure graphitique est probablement perturbée par les atomes d'azote comme le suggère le décalage de la bande G et le rapport des intensités I(D)/I(G) ~ 1,2. La nature des groupements chimiques de ce matériau graphitique sera déterminée par XPS.

2.2.4.2 Spectrométrie XPS

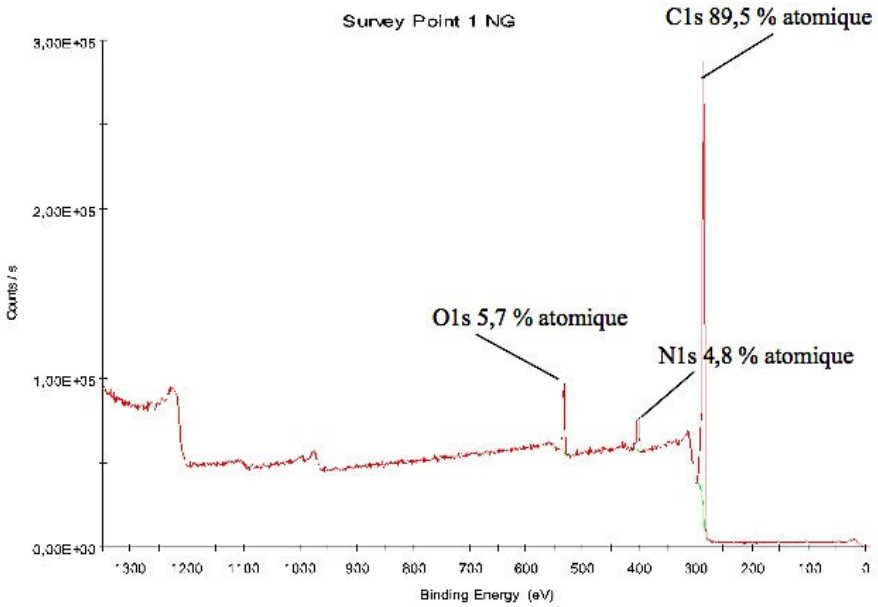


Figure 79 : Spectre XPS du matériau graphitique issu de la pyrolyse des aérogels de chitosane

La **Figure 79** présente le spectre XPS du matériau graphitique dopé en azote. On peut remarquer la présence de trois pics, correspondant aux atomes présents dans le graphène préparé : l'azote à 4,8 % (d'intensité faible), le carbone à 89,5 % (d'intensité très forte), et l'oxygène à 5,7 % (d'intensité faible). Cette analyse confirme bien la présence d'azote dans ce matériau. Elle révèle également que le matériau graphitique contient de l'oxygène (issu de la structure du polysaccharide) qui n'a pas été totalement éliminé lors de la pyrolyse.

Déconvolution atomique	Type de liaisons	Pourcentage (%)	Pics
Carbone (89,5 %)	C=C	28,9	284,5 eV
	C-C	27,5	284,9 eV
	C-N ou/et C-O	21,7	285,8 eV
	C=O	6,6	287,6 eV
	COOH	4,6	289,4 eV
Azote (4,8 %)	N-C pyridinique	1,20	398,2 eV
	N-C pyrrolique	0,4	399,8 eV
	N-O pyridinique	0,23	403,2 eV
	N-C graphitique	2,9	400,9 eV

Tableau 23 : Déconvolution des pics des atomes d'azote et de carbone

La déconvolution des pics résultants de l'émission d'électrons des atomes de carbone et d'azote a été réalisée afin d'analyser plus en détail leurs configurations au sein du matériau. Le résultat de ces déconvolutions est présenté dans le **Tableau 23**.

La structure graphitique est majoritairement présente au sein du matériau carboné[263] puisque 28,9 % des atomes de carbone du matériau sont impliqués dans une liaison carbone-carbone de configuration sp^2 (~ 284,4 eV). Cependant, 27,5 % des atomes de carbone sont inclus dans une liaison carbone-carbone en configuration sp^3 (~ 284,9 eV).[263] Ces données confirment les informations obtenues en Raman avec la présence de la bande D liée aux atomes de carbone de configuration sp^3. La présence de ce type de configuration des atomes de carbone est due à la perte d'organisation liée à la présence de défauts structuraux et d'hétéroatomes au sein du matériau.

De plus, 21,7 % des atomes de carbone sont liés à des atomes d'oxygène (fonctions hydroxyle et époxyde), ou à des atomes d'azote (signature énergétique de 285,8 eV).[264] Ces deux types de liaisons sont difficiles à distinguer car leurs pics de déconvolution apparaissent au même endroit. Enfin, 6,6 % des atomes de carbone sont intégrés dans des fonctions carbonyle (287,6 eV) et 4,6 % des atomes de carbone participent à des fonctions carboxyle (289,4 eV).

En ce qui concerne la déconvolution du pic lié aux atomes d'azote, les informations du **Tableau 23** nous permettent de conclure que 2,9 % des atomes d'azote sont impliqués dans une liaison azote-carbone de configuration sp^2 (~ 400,9 eV). Cette valeur de 400,9 eV correspond à une liaison azote-carbone dans une structure de type graphitique.[265]

[263] Primo, A., Sanchez, E., Delgado, J.M., Garcia, H. *Carbon*, **2014**, 68, 777

[264] Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., Jiricek, P., Bieloshapka, I. *J. Electron Spec. Related Phenom.*, **2014**, 195, 145

[265] Casanova, J., Ricart, J.M., Rubio, J., Illas, F., Jimenez-Mateos, J.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 8071

Donc le matériau est majoritairement dopé par des atomes d'azote qui ont « remplacé » un atome de carbone dans le réseau graphitique. Ensuite, 1,20 % des atomes d'azote sont inclus dans une liaison azote-carbone de configuration sp^2 (~ 398,2 eV). Cette énergie correspond à une liaison azote-carbone faisant partie d'une structure de type pyridinique.[266] Il est aussi observé que 0,4 % des atomes d'azote participent à la formation d'une liaison azote-carbone de configuration sp^3 (~ 399,8 eV). Cette énergie correspond avec une liaison azote-carbone dans une structure de type pyrrolique.[267] Le dernier motif identifié représente 0,23 % des atomes d'azote qui s'inscrivent dans une liaison azote-carbone de configuration sp^2 (~ 403,2 eV). Cette valeur de 403,2 eV correspond à une liaison carbone-azote-oxygène dans une structure de type pyridinique oxydée.[264] On retrouve donc l'ensemble des configurations potentielles identifiées dans la littérature.

Pour expliquer leurs formations, l'équipe de Qin *et al.* [268] a proposé que les pyridines soient obtenues à partir d'une réaction d'addition nucléophile intermoléculaire entre une amine primaire et un groupement carbonyle issu de glucosamines provenant de la dépolymérisation du chitosane.

La spectrométrie XPS a permis de caractériser le matériau issu de l'exfoliation de l'aérogel carboné. Ces informations qualitatives et quantitatives ont confirmé que la structure graphitique est majoritaire au sein du graphène dopé en azote. Ces informations indiquent que le graphène est dopé par des atomes d'azote et qu'il est légèrement oxydé par des groupements hydroxyle, époxyde, acides carboxylique. Ainsi la pyrolyse, à 900 °C sous argon, n'a pas permis d'éliminer totalement les atomes d'oxygène issus du chitosane. Une représentation de la structure chimique du matériau est proposée dans la **Figure 80.** Ces analyses ont été complétées par des études en microscopie électronique en transmission afin de compléter cette caractérisation structurale du (N)G.

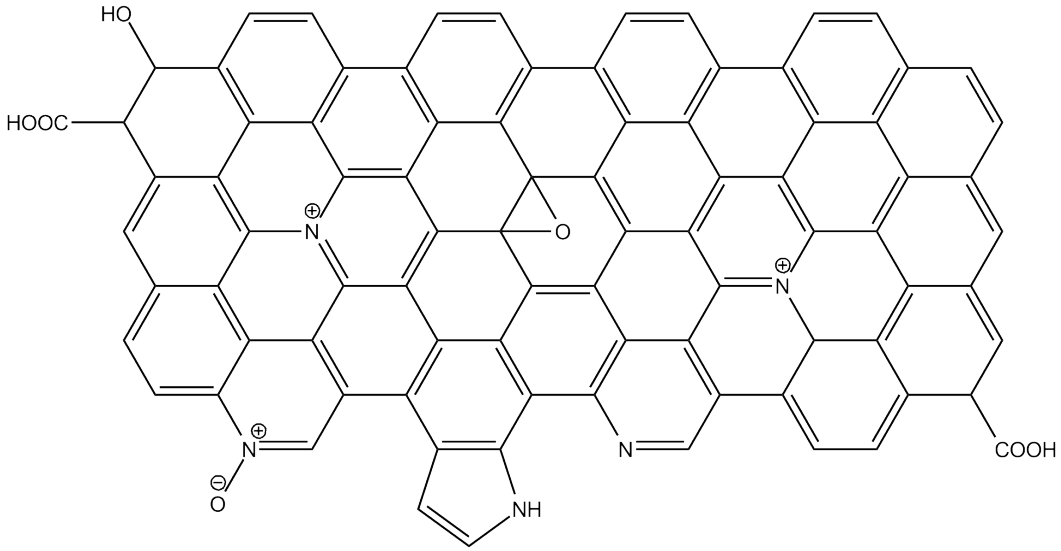


Figure 80 : Structure du graphène dopé en azote issu du chitosane

[266] Arenillas, A., Drage, T.C., Smith, K., Snape, C.E. *J. Anal. App.l Pyrolysis*., **2005**, 74, 706
[267] Yamada, Y., Kim, J., Matsuo, S., Sato, S. *Carbon*, **2014**, 70, 59
[268] Zeng, L., Qin, C., Wang, L., Li, W. *Carbohydr. Polym.*, **2011**, 83, 1553

2.2.4.3 Microscopie électronique en transmission (MET)

Cette étude a été effectuée en collaboration avec M. Richard RETOUX au sein du Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT). Au cours de cette étude, il n'a pas été possible d'observer de monofeuillets de (N)G. Ce matériau s'organise sous forme d'agrégats de quelques feuillets superposés présentant souvent des plis témoignant de la relative souplesse de leur structure (**Figure 81**). La présence de plis pourrait être due au mode de synthèse ou comme l'ont suggéré Garcia *et al* à la présence de défauts structuraux dans le (N)G.[263]

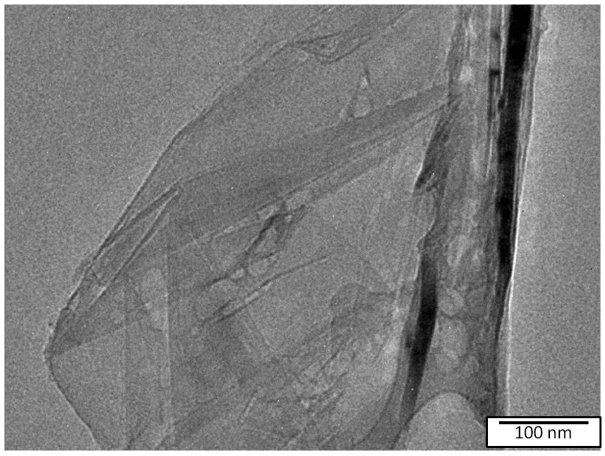


Figure 81 : Cliché de MET du graphène dopé en azote

Une analyse de cartographie élémentaire a été réalisée pour compléter les informations obtenues par le MET. Les cartographies MET-EDS réalisées sont présentées sur le **Figure 82** (a-d).

a) Image du graphène b) Carbone (rouge) c) Oxygène (bleu) d) Azote (vert)

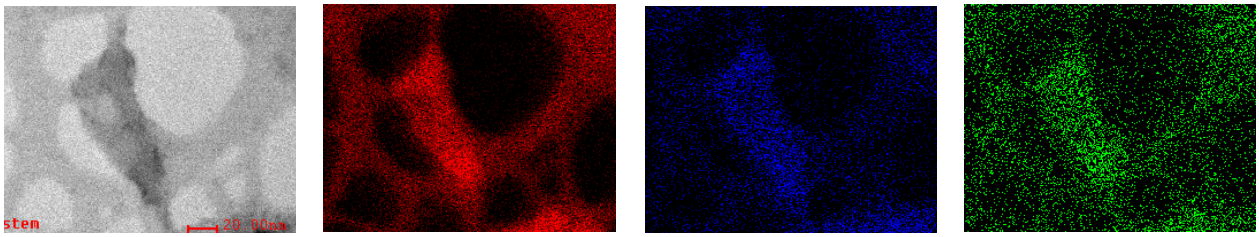


Figure 82 : Clichés MET-EDS d'un feuillet de graphène dopé en azote

Ces analyses révèlent la distribution homogène sur l'ensemble du feuillet des atomes de carbone, d'oxygène et d'azote à l'échelle du feuillet. Le dopage réalisé sont donc homogène et ne résulte pas d'hétérogénéité ponctuelle.

En conclusion, nous avons synthétisé (N)G à partir d'un aérogel de chitosane. L'acide benzoïque a permis d'obtenir un aérogel de chitosane de grande surface spécifique. Le suivi IR/ATG de la pyrolyse a permis d'identifier trois étapes : déshydratation, dépolymérisation graphitisation. Une perte partielle des atomes d'azote initialement présents dans le chitosane a été mise en évidence au cours de ces deux dernières étapes.

La caractérisation (N)G a confirmé la présence d'un réseau graphitique, d'une organisation en feuillets du matériau et d'un dopage homogène en azote du matériau.

Le (N)G possède un taux d'azote de 4,9 % et quatre structures azotées différentes : pyridinique, pyridinique oxydé, pyrrolique, et graphitique. Ces analyses ont également mis en évidence une légère oxydation du matériau. L'observation en microscopie électronique en transmission a montré la présence d'un matériau composé de plusieurs feuillets de graphène superposés. Néanmoins, les analyses précédentes nous permettent d'affirmer que le matériau majoritairement graphitique et dopé en azote est du graphène dopé en azote.

2.3 Modulation de la teneur en azote

De façon à moduler le taux d'azote du (N)G synthétisé à partir du chitosane, nous avons décidé d'associer le chitosane à des liquides ioniques azotés en raison de leur capacité intrinsèque à être précurseurs de matériaux carbonés. Dans ce paragraphe, une présentation des liquides ioniques permettant la synthèse de matériau graphitique sera réalisée, dans un premier temps, puis les conditions de pyrolyse ainsi que la caractérisation des matériaux obtenus seront exposées.

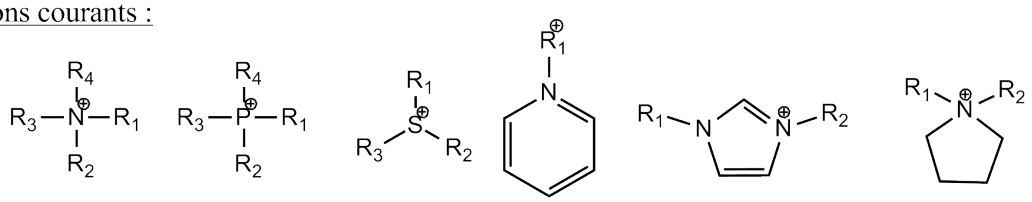
2.3.1 Les liquides ioniques pour la conception de matériaux carbonés

2.3.1.1 Généralités sur les liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des sels dont le point de fusion est inférieur à 100 °C.[269] Ils sont généralement composés d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique.

Les cations les plus utilisés sont des ions : tétraalkylphosphonium, tétraalkylammonium, sulfonium, N-alkylpyridinium, N,N'-dialkyl-imidazolium, ou encore N,N'dialkylpyrrolidinium. Un grand nombre d'anions peut leur être associé (**Figure 83**). Il en découle de multiples combinaisons qu'il est impossible de lister de manière exhaustive.

Cations courants :



Anions courants :

Cl^- , Br^- , I^- TfO^- , $CF_3CO_2^-$ NTf_2^- , $N(CN)_2^-$ PPF_6^- , BF_4^- , SbF_6^-

NO_3^- , PO_4^{3-} , HSO_4^- , SO_4^{2-}

Figure 83 : Exemples de cations et d'anions constitutifs de liquides ioniques

[269] A) Pucheault, M., Vaultier, M. *Chapitre 9, "liquids ioniques"*. **In** *: Génie des procédés durables: du concept à la concrétisation industrielle*, Poux, M., Cognet, P., Gourdon, C., Dunod. Paris, 2010 (ISBN 978-2-10-051605-6) ; B) Olivier-Bourbigou, H., Magna, L. *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **2002**, 183, 419. C) Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., Morvan, D. *Appl. Catal. A.*, **2010**, 373, 1. D) Sheldon, R. *Chem. Commun.*, **2001**, 23, 2399. E) Welton, T. *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2071. F) Welton, T. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 2459. G) Sheldon, R. *Chem. Commun.*, **2001**, 23, 2399. H) Zhang, Q., Zhang, S., Deng, Y. *Green Chem.*, **2011**, 13, 2619. I) Wasserscheid, P., Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 3772

Ils sont utilisés en tant que solvants.[270]

Devant la diversité de la structure des liquides ioniques, l'emploi de règles communes de nomenclature est nécessaire. Cependant, cette nomenclature est, en réalité, multiple. Par exemple, le chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolim a pour abréviation [bmim]Cl où le cation est mis entre crochet et les charges sont implicites. D'autres préfèrent nommer ce sel par l'abréviation [C_4mim]Cl ou encore [BMIm][Cl]. Il est ainsi fréquent de rencontrer plusieurs noms pour le même composé. Pour ce manuscrit, nous utiliserons la nomenclature [cation][anion].

Les propriétés des liquides ioniques telles que la densité, le point de fusion, la viscosité, la miscibilité dans l'eau ou les solvants organiques, peuvent être modulées par le choix de l'anion et du cation. Les principales caractéristiques physico-chimiques des liquides ioniques (température de fusion, volatilité …) sont succinctement rappelées ci-après.[271]

- ✓ La température de fusion des liquides ioniques dépend à la fois de la nature du cation et de celle de l'anion ;
- ✓ La volatilité des liquides ioniques est très faible. Leur température d'ébullition est souvent supérieure à leur température de décomposition ;
- ✓ Le caractère ininflammable des liquides ioniques est principalement dû à leur faible volatilité, ils sont cependant combustibles ;
- ✓ La stabilité thermique et chimique des liquides ioniques est grande puisque la majorité d'entre eux se dégradent à une température supérieure à 350 °C et ils sont souvent utilisés comme solvant ;
- ✓ La densité des liquides ioniques est généralement comprise entre 1 et 1,6, ils sont donc plus denses que l'eau et la majorité des solvants organiques ;
- ✓ La viscosité des liquides ioniques est élevée comparativement à celle des solvants organiques, elle est généralement comprise entre 66 et 1 110 mPa·s à 20 – 25 °C. Ce caractère visqueux peut être à l'origine de problèmes de diffusion ;
- ✓ Les liquides ioniques présentent une conductivité élevée, comprise entre 0,1 et 20 $ms.cm^{-1}$. Ils peuvent à la fois jouer le rôle de solvant et d'électrolyte pour les réactions électrochimiques ;
- ✓ Les liquides ioniques ne sont pas des milieux réactionnels classiques. Leur structuration à l'échelle nanométrique modélisée par simulation moléculaire est composée de zones polaires présentant un réseau tridimensionnel de canaux ioniques et de zones apolaires agissant comme une microphase dispersée ou continue selon la longueur de la chaîne alkyle ;
- ✓ Grâce à leur forte polarité, les liquides ioniques sont à la fois des solvants d'espèces organiques, inorganiques ou organométalliques ;

[270] Robinson, J., Osteryoung, R.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 323
[271] Zhang, S., Sun, N., He, X., Lu, X., Zhang, X. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **2006**, 35, 1475

✓ Le caractère hydrophile/hydrophobe peut être modulé par la nature de l'anion et la longueur de la chaîne alkyle. Ainsi le liquide ionique tétrafluoroborate de 1-butyle-3-méthylimidazolium [BMIm]BF_4 présente un caractère hydrophile plus marqué que l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium [BMIm]PF_6.

Les liquides ioniques sont employés depuis une quinzaine d'années dans de nombreux domaines tels que les capteurs, les piles à combustible, les batteries, les condensateurs, les fluides thermiques, les plastifiants, les lubrifiants, les ionogels, en tant que solvant en analyse, en synthèse, en catalyse, et en séparation.[272] Récemment, des applications dans la conception de matériaux carbonés dopés par des hétéroatomes ont été trouvées.[273]

2.3.1.2 Liquide ionique en tant que précurseur de matériaux carbonés

Dans cette partie, nous allons présenter différentes classes de liquides ioniques susceptibles de donner des matériaux graphitiques après une pyrolyse. Ces liquides ioniques sont classés en différents types : les liquides ioniques au groupement cyano/nitrile, les liquides ioniques confinés, les polymères de liquides.

a. Les liquides ioniques à base de groupement cyano/nitrile

Les liquides ioniques peuvent être protiques ou aprotiques. Ces liquides ioniques aprotiques sont composés d'anions à base de groupements cyano ou nitrile et de cations imidazole dont les chaînes alkyles possèdent différentes fonctions (**Figure 84**).

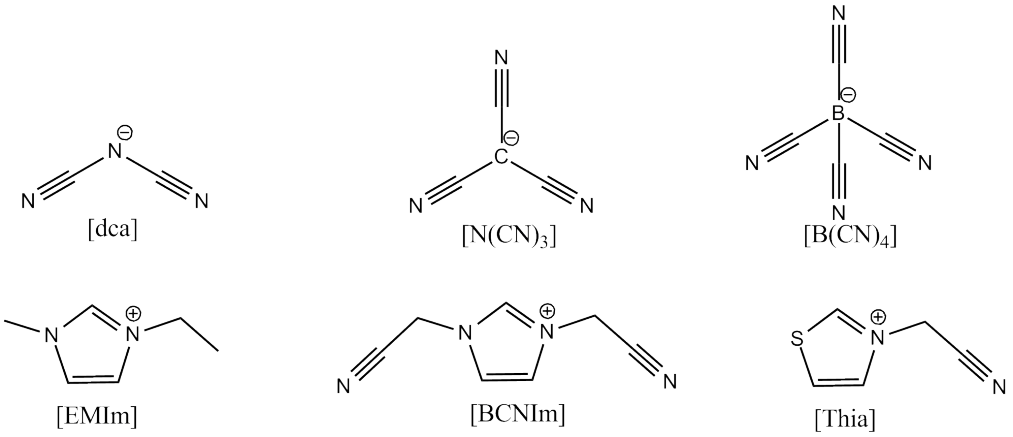


Figure 84 : Exemple de liquide ionique composé d'imidazole cyano/nitrile

La pyrolyse de ces liquides ioniques est souvent réalisée entre 600 °C et 1 000 °C sous une atmosphère de N_2 pour obtenir un matériau graphitique. [274] Différents rendements en matériaux carbonés peuvent être obtenues allant de 15 à 50 % en fonction de l'anion utilisé. Par exemple, le liquide ionique [BCNIm][Cl] offre un rendement de 53 % , le [BCNIm][Tf2N] offre un rendement de 22,8 % et le [BCNIm][beti] offre un rendement de 23 %.[274]

[272] Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., Morvan, D. *Appl. Cata. A : Gen.,* **2010,** 373, 1
[273] Zhang, S., Dokko, K., Watanabe, M. *Mater. Horiz.,* **2015,** 2, 168
[274] Lee, J.S., Wang, X.Q., Luo, H.M., Baker, G.A., Dai, S. *J. Am.Chem. Soc.*, **2009**, 131, 4596

L'étude XPS des matériaux carbonés, issus de la pyrolyse des liquides ioniques constitués de groupements cyano/nitrile, révèle un taux d'azote pouvant varier de 3 % à 10,7 %.[275] Cette variation peut être influencée par la quantité d'atomes d'azote du liquide ionique précurseur.

L'analyse XPS indique aussi la présence d'une structure graphitique, et des atomes d'azote dans des structures de types graphitique, pyridinique et pyridinique oxydée. Pour expliquer le mécanisme de synthèse de matériau graphitique à partir de liquide ionique, il est supposé qu'il se produit, dans un premier temps, une rupture des chaines alkyle du cation par une attaque nucléophile de l'anion, puis une condensation des molécules par trimérisation des groupements nitrile pour former des cycles triazine (**Figure 85**). L'existence de ces cycles triazines a été démontrée par une analyse RMN ^{13}C du solide.[275]

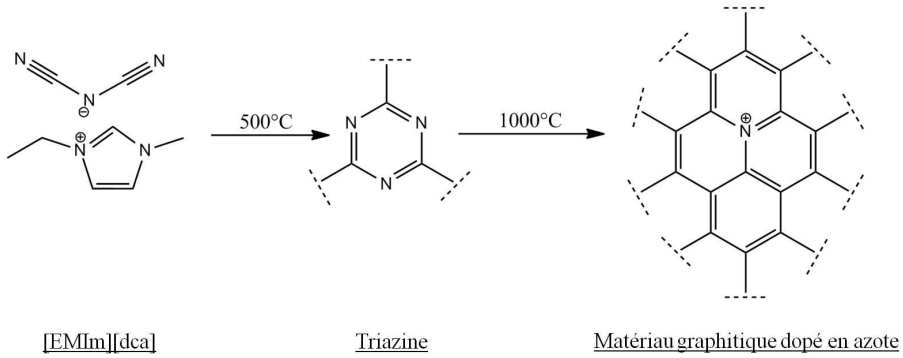


Figure 85 : Schéma de la synthèse du matériau graphitique dopé en azote à partir du [EMIm][dca]

Les liquides ioniques protiques (par exemple : le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène, [3-CNPy][HSO_4], [Phen][HSO_4], [CNC_2phIm][HSO_4]) peuvent former un matériau graphitique avec un rendement de 25 %. Les liquides ioniques protiques sont obtenus par la réaction entre un acide fort et une base faible (**Figure 86**). Watanabe *et al.*[276] ont montré que ces liquides ioniques protiques et les sels protiques ont un grand potentiel, pour réaliser une synthèse simple, peu chère et versatile de matériaux graphitiques. A l'instar des liquides ioniques aprotiques, les précurseurs possèdent des groupements cyano ou nitrile pour tolérer les conditions drastiques de la pyrolyse.

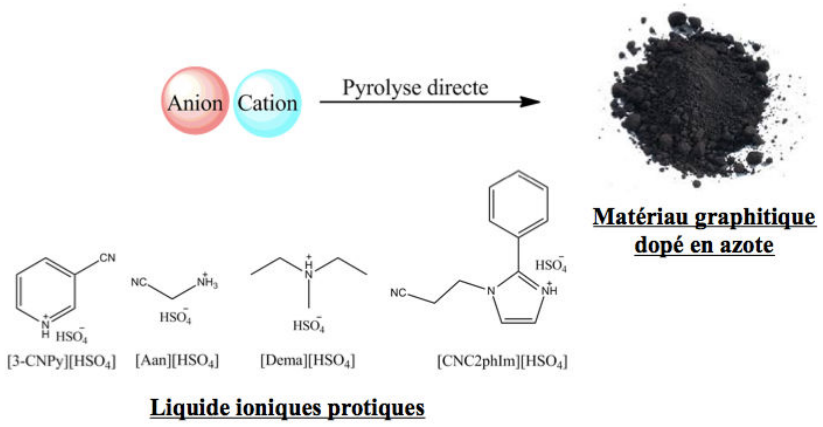


Figure 86 : Représentation de la synthèse de matériaux carbonés par carbonisation directe de liquides ioniques protiques et sels protiques. Structures des liquides ioniques protiques conventionnels

[275] Paraknowitsch, J.P., Zhang, J., Su, D., Thomas, S., and Antonietti, M. *Adv. Matter.*, **2010**, 22, 87

[276] Miran, M.S., Kinoshita, H., Yasuda, T., Susan, M.A., Watanabe, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 5178

Par exemple, les matériaux graphitiques issus de la pyrolyse directe à 1 000 °C du [3-CNPy][HSO_4] (**Figure 86**) sont obtenus avec un rendement de 10,1 % et présentent un taux d'azote de 11 %. Selon le type de cation ou d'anion, il est possible d'influencer le rendement en matériau graphique, sa structure et le taux en atome d'azote. Ainsi, un liquide ionique dont l'anion porte un groupement benzyle ou/et des liaisons carbone-carbone insaturées ([3-CNPy][HSO_4]) sera thermiquement plus stable et offrira un meilleur rendement qu'un liquide ionique dont l'anion n'a qu'une chaine aliphatique saturée ([Dema][HSO_4]) (**Tableau 24 entrée a et b**).

Plus le taux d'azote du liquide ionique protique est important (c'est-à-dire C/N entre 3 et 5), plus le taux d'azote dans le (N)G sera augmenté (**Tableau 24 entrée b et c).**

Entrée	Liquide ionique protique	Rendement matériau graphitique (%)	Taux d'azote (%)	Rapport C/N
a	[Dema][HSO4]	5,4	2,1	5
b	[3-CNPy][HSO4]	10,1	11	3
c	[Aan][HSO4]	1,2	2,7	1

Tableau 24 : Données sur les matériaux graphitiques issus de la pyrolyse de différents liquides ioniques [Dema][HSO_4],[3-CNPy][HSO_4],[Aan][HSO_4].

Les matériaux carbonés issus des liquides ioniques protiques possèdent des propriétés de conductivité électrique intéressantes. L'atome d'azote étant riche en électrons, il induit un état de donneur en électrons au dessus du niveau de Fermi et une modification de la densité électronique.[277] Pour un matériau issu du [3-CNPy][HSO_4], une conductivité semblable à celle du graphite peut être atteinte, ce résultat est similaire à celui obtenu avec du [EMIm][dca].[275]

b. Les liquides ioniques confinés

La stratégie de pyrolyse directe des liquides ioniques pour obtenir des matériaux graphitiques fonctionne généralement avec des liquides ioniques cyano/nitrile chers, et peu variés du point de vue de leurs structures.[275,278] Les liquides ioniques conventionnels sont des liquides ioniques qui ne possèdent pas de groupements fonctionnels permettant la graphitisation des molécules lors de la pyrolyse sous N_2. Les structures intermédiaires formées lors de la pyrolyse ne sont pas stables et entrainent la formation de molécules volatiles.

Une stratégie récemment développée consiste à piéger les liquides ioniques conventionnels dans une structure inorganique (SiO_2, FeO_4, $LiFePO_4$, et $Li_3V_2(PO_4)_3$) ce qui permet d'augmenter au cours de la pyrolyse le phénomène d'aromatisation.[279,280]

---

[277] A) Meng, Y., Gu, D., Zhang, F., Shi, Y., Yang, H., Li, Z., Yu, C., Tu, B., Zhao, D. *Angew. Chem.,* **2005**, 117, 7215. B) Wiggins-Camacho, J.D., Stevenson, K.J. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 19082. C) Czerw, R., Terrones, M., Charlier, J.C., Blasé, X., Foley, B., Kamalakaran, R., Grobert, N., Terrones, H., Tekleab, D., Ajayan, P.M., Blau, W., Ruhl, M., Caroll, D.L. *Nano Lett*., **2001**, 1, 457

[278] Wooster, T.J., Johanson, K.M., Fraser, K.J., Macfarlane, D.R., Scott, J.L. *Green Chem*., **2006**, 8, 691

[279] A) Chen, S.M., Wu, G.Z., Sha, M.L., Hunag, S.R. *J. Am. Chem. Soc*., **2007**, 129, 2416. B) Im, J., Cho, S.D., Kim, M.H., Jung, Y.M., Kim, H.S., Park, H.S. *Chem. Commun*., **2012**, 48, 2015

Par exemple, la synthèse d'un matériau graphitique dopé en azote à partir d'un composite SiO_2-[C_8MIm] a été réalisée.[281] Le [C_8MIm]Br seul n'offre pas de résidu graphitique lorsqu'il subit une pyrolyse à 800 °C. Le composite a été obtenu par l'interaction entre des particules sphériques de SiO_2 chargées négativement et le cation $[C_8MIm]^+$. Le composite subit alors une pyrolyse à 800 °C.

Ensuite, le matériau carboné est séparé du SiO_2 par l'utilisation d'acide hydrofluorique. Le matériau graphitique obtenu présente un taux d'azote de 3,2 % et les atomes d'azote sont introduits dans des structures de types graphitique et pyridinique. Cette méthode a été appliquée à d'autres liquides ioniques tels que le [RMIm][Br], [EMIm][NTf_2], [BMIm][NTf_2] et [C_4mpyr][NTf_2]. [282] Dans ces cas précis, la silice améliore la stabilité thermique du liquide ionique et permet l'augmentation du rendement du résidu graphitique. La formation des cycles aromatiques est favorisée par le confinement des liquides ioniques et la catalyse de la pyrolyse par les groupements oxydes du support inorganique.[275, 282]

c. Les Poly(liquides ioniques)

Les poly(liquides ioniques) sont les formes polymérisées des liquides ioniques. Ils sont obtenus soit par polymérisation directe d'un monomère de liquide ionique, soit par modification chimique d'un polymère existant qui réagit avec un précurseur d'un liquide ionique (**Figure 87**).[283]

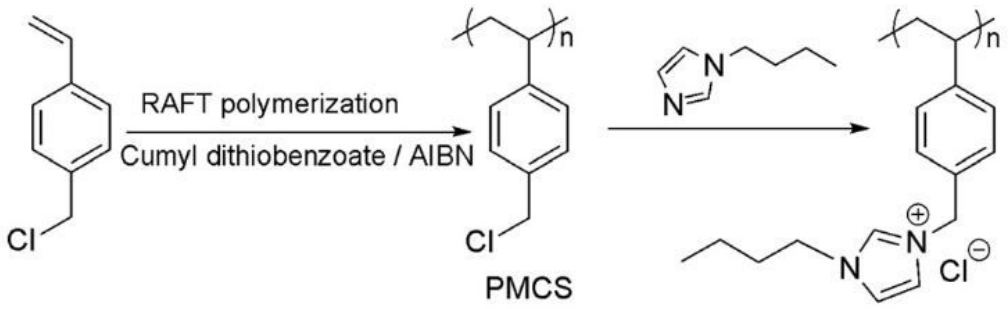


Figure 87 : Synthèse du poly(1-butyl-3-vinylbenzylimidazolium chloride) par modification chimique du poly(p-chloromethylstyrene).[283a]

[280] A) Ma, Y., Zhang, C., Ji, G., Lee, J.Y. *J. Mater. Chem*., **2012**, 22, 7845. B) Yoon, S., Liao, C., Sun, X.-G., Bridges, C.A., Unocic, R.R., Nanda, J., Dai, S., Paranthaman, M.P. *J. Mater. Chem*., **2012**, 22, 4611. C) Cui, Z., Wang, S., Zhang, Y., Cao, M. *J. Power Sources*, **2014**, 259, 138. D) Zhang, X., Böckenfeld, N., Berkemeier, F., Balducci, A. *ChemSusChem*, **2014**, 7, 1710. E) Song, H., Li, N., Cui, H., Wang, C. *Nano Energy*, **2014**, 4, 81. F) Ding, Z., Zhao, L., Suo, L., Jiao, Y., Meng, S., Hu, Y.-S., Wang, Z., Chen, L., *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2011**, 13, 15127

[281] Chen, A., Yu, Y., Lv, H., Wang, Y., Shen, S., Hu, Y., Li, B., Zhang, Y., Zhang, J. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 1045

[282] A) Antonietti, M., Kuang, D., Smarly, B., Zhou, Y. *Angew. Chem. Int. Ed*., **2004**, 43, 4988. B) Chen, A., Yu, Y., Lv, H., Wang, Y., Shen, S., Hu, Y., Li, B., Zhang, Y., Zhang, J. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 1045

[283] A) Yuan, J., Antonietti, M. *Polymer*, **2011**, 52, 1469. B) Yuan, J., Macerreyes, D., Antonietti, M. *Prog. Polym. Sci.*, **2013**, 38, 1009. C) Lu, J., Yan, F., Texter, J. *Prog. Polym. Sci.*, **2009**, 34, 431

Bien que la polymérisation nécessite beaucoup de temps, ces poly(liquide ionique) ont un grand potentiel pour la synthèse de matériaux carbonés :

1) Contrairement au cas des monomères de liquides ioniques dont les propriétés fluidiques rendent difficiles l'obtention des matériaux carbonés avec une forme spécifique (c'est-à-dire sous forme de sphère, éponge, etc.) sans l'utilisation d'une matrice inorganique[284], leur nature polymérique leur permet d'être utilisée pour la synthèse de matériaux carbonés ;

2) La polymérisation permet d'améliorer le rendement en matériaux carbonés synthétisés à partir de liquides ioniques conventionnels ; [285]

3) Les poly(liquide ionique) peuvent interagir fortement avec une matrice inorganique, par un recouvrement homogène de la surface de la matrice. Ainsi, il est possible d'obtenir des matériaux graphitiques poreux ; [285e]

L'équipe de Antionetti a synthétisé un matériau graphitique par pyrolyse à 1 000 °C sous N_2. Le matériau carboné est obtenu avec un rendement de 6,55 % pour le PIL-A et 28,6 % pour le PIL-B. Le matériau dopé en azote obtenu par la pyrolyse du monomère est caractérisé par TEM, XPS et Raman. Il n'est pas fait référence du taux en azote ni du type de structures dans lesquels sont introduits les atomes d'azote de ce (N)G et sa structure n'est pas précisée.

Les liquides ioniques sont des composés stables thermiquement qui ont la capacité d'offrir un matériau graphitique dopé en azote lorsqu'ils subissent une pyrolyse à haute température. Dans l'optique de moduler le taux en azote du matériau graphitique issu de la pyrolyse d'un aérogel de chitosane, nous avons décidé d'employer des liquides ioniques azotés connus pour synthétiser des matériaux graphitiques. Notre choix s'est porté sur le [EMIm][dca], car il possède un taux d'azote important (C/N ~ 1,58, soit 39,5 % d'azote). Ce liquide ionique offre un matériau graphitique après une pyrolyse à 1 000 °C, avec un rendement de 12,7 % et un taux d'azote de 10,4 %. De plus, il ne nécessite ni polymérisation au préalable, ni confinement au sein d'une matrice inorganique.

2.3.2 Préparation et caractérisation des aérogels de chitosane imprégnés de [EMIm][dca]

Dans cette étude, nous avons choisi de travailler avec des hydrogels de chitosane qui ont été préparés à partir d'une solution de chitosane dans l'acide benzoïque. Précédemment, nous avons montré que les aérogels synthétisés possèdent une grande surface spécifique. Ces aérogels de chitosane seront associés à un liquide ionique de type [EMIm][dca] de façon à moduler le taux d'azote dans le matériau graphitique obtenu.

---

[284] Fulvio, P.F., Lee, J.S., Mayes, R.T., Wang, X., Mahurin, S.M., Dai, S. *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2011**, 13, 13486

[285] A) Balach, J., Wu, H., Polzer, F., Kirmse, H., Zhao, Q., Wei, Z., Yuan, J. *RSC. Adv*., **2013**, 3, 7979. B) Kuzmicz, D., Coupillaud, P., Men, Y., Vignolle, J., Vendraminetto, G., Ambrogi, M., Taton, D., Yuan, J. *Polymer,* **2014**, 55, 3423. C) Zhao, Q., Fellinger, T.P., Antonietti, M., Yuan, J. *Macromol. Rapid. Commun.*, **2012,** 22, 1149. D) Bo, X., Bai, J., Ju, J., Guo, L. *J. Power Sources*, **2011**, 196, 8360. E) Wu, B., Kuang, Y., Zhang, Y., Zhang, X., Chen, J. *J. Mater. Chem*., **2012**, 22, 13085

Les aérogels de chitosane imprégnés de liquide ionique ont été préparés de la manière suivante : le chitosane est dissous dans une solution aqueuse d'acide benzoïque ($5{,}5.10^{-3}$ M). La solution est ajoutée goutte à goutte dans une solution de NaOH ($2{,}5.10^{-1}$ M) afin de former des hydrogels. Les hydrogels sont laissés dans une solution de gélification pendant 3 h et rincés. Ensuite, les hydrogels subissent une déshydratation à l'éthanol. Enfin, les alcogels sont séchés au CO_2 supercritique. Les aérogels de chitosane sont ensuite associés au liquide ionique par imprégnation sous vide.

Le liquide ionique étant très visqueux, il a été nécessaire de le solubiliser dans l'acétonitrile pour optimiser son imprégnation dans les aérogels de chitosane. Les aérogels de chitosane sont plongés dans une solution d'acétonitrile/[EMIm][dca] et l'ensemble est agité pendant une nuit.

L'acétonitrile est ensuite éliminé par évaporation et les matériaux de chitosane/[EMIm][dca] sont placés sous vide pour confiner le liquide ionique dans les pores (**Figure 88**).

Différents lots d'aérogels imprégnés de [EMIm][dca] ont été préparés en modulant le volume de liquide ionique :

- ✓ Lot 1 : aérogels de chitosane (52 mg) avec 0,6 mL de [EMIm][dca] ;
- ✓ Lot 2 : aérogels de chitosane (52 mg) avec 1 mL de [EMIm][dca].

Figure 88 : Aérogels de chitosane imprégnés de [EMIm][dca]

2.3.2.1 Résultats

Les résultats correspondant à chaque volume d' [EMIm][dca] sont présentés dans le **Tableau 25** suivant.

Entrée	Désignation	$m_{aérogels}$ (mg)	Vol_{LI} avant imprégnation (mL)	$m_{aérogels/LI}$ (mg)	m_{LI} imprégné (mg)	Vol_{LI} imprégné (mL)	R
1	Lot 1	52,9	0,6	627,8	574,9	0,61	11,5
2	Lot 2	52,8	1	978,9	926,1	0,91	18,6

Tableau 25 : Données sur les deux lots des aérogels de chitosane imprégnés de liquide ionique.

Le tableau ci-dessus présente la masse totale des aérogels sans liquide ionique pour chaque lot ; le volume de liquide ionique introduit avant l'imprégnation pour chaque lot ; la masse totale des aérogels de chitosane imprégnés de liquide ionique pour chaque lot ; la masse de liquide ionique imprégné dans les aérogels de chitosane pour chaque lot ; le volume de liquide ionique imprégné dans les aérogels de chitosane pour chaque lot ; et le rapport R pour chaque lot.

L'augmentation de la masse des aérogels après imprégnation de liquide ionique indique que le [EMIm][dca] recouvre la surface des aérogels. A partir de ces masses, il a été possible d'en déduire le volume de liquide imprégné par les aérogels de chitosane pour chaque lot. Ce volume varie de 0,61 mL à 0,91 mL révélant qu'une grande partie du volume de liquide ionique introduit avant le processus d'imprégnation se retrouve dans les aérogels de chitosane. Le rapport de masse de liquide ionique imprégné sur les aérogels de chitosane sur la masse totale des aérogels de chitosane seuls, noté R, varie de 11,5 à 18,6 révélant que les aérogels de chitosane représentent moins de 10 % du matériau composite.

2.3.3 Pyrolyse des aérogels de chitosane imprégnés de liquide ionique [EMIm][dca]

Les lots 1 et 2 de chitosane/[EMIm][dca] ont subi une pyrolyse à 900 °C pour produire un matériau graphitique modifié en azote. La modulation du taux d'atomes d'azote se fait en fonction de la quantité de liquide ionique imprégné dans les aérogels de chitosane.

La pyrolyse des aérogels chitosane/[EMIm][dca] est réalisée dans les mêmes conditions que celles employées pour la synthèse de graphène dopé en azote à partir des aérogels de chitosane. Les aérogels imprégnés par du liquide ionique sont placés dans un creuset de platine. Le creuset est introduit dans un four tubulaire avec un flux d'argon 80 $mL.min^{-1}$.

Ensuite, la m` ntée en température se réalise en cinq étapes :

1) Augmentati` n de la température de 25 °C à 200 °C avec une vitesse de 3 °C.min^{-1} ;
2) Is` therme à 200 °C pendant 2 h ;
3) Augmentati` n de la température de 200°C à 900 °C avec une vitesse de 3 °C.min^{-1} ;
4) Is` therme à 900 °C pendant 2 h ;
5) Ret` ur à 25 °C ;

Après la pyr` lyse, les résidus de matériau carb` né ` nt été récupérés : le l` t 1 présente un rendement en matériau carb` né de 12, 6 %, et le l` t 2 présente un rendement en matériau carb` né de 9,6 %. Ces rendements s` nt semblables au rendement du résidu ` btenu à partir de la pyr` lyse à 1 000 °C du [EMIm][dca] ~ 12,7 %[275] et à partir de la pyr` lyse à 900 °C des aér` gels de chit` sane ~ 15 %.

Les ph` t` s des résidus ` btenus après la pyr` lyse des aér` gels de chit` sane/[EMIm][dca] s` nt présentées dans la **figure 89**. Les résidus de la **figure 89** ` nt un aspect différent des résidus issus de la pyr` lyse des aér` gels de chit` sane sans liquide i` nique qui c` nserve une f` rme sphérique.

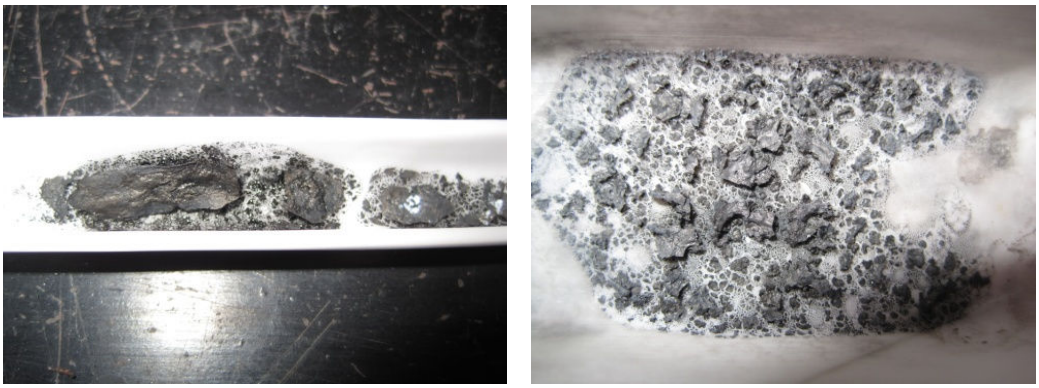


Figure 89 : Photos de matériau carboné issu de la pyrolyse à 900 °C des aérogels de chitosane imprégnés de [EMIm][dca]. Matériau carboné issu du lot 1 (à gauche). Matériau carboné issu du lot 2 (à droite).

Les matériaux graphitiques ` btenus après la pyr` lyse de l'aér` gel s` nt ensuite br` yés. Puis, ils s` nt intr` duits dans de l'eau ultra pure p` ur subir un traitement par ultras` ns. Plusieurs essais d'exf` liati` n du matériau graphitique dans l'eau ultra pure ` nt été réalisés, mais n'` nt pas permis de récupérer le matériau graphitique m` difié en az` te car l'eau n'est pas efficace p` ur exf` lier le matériau graphitique. C'est p` urqu` i la N-méthyl-2-pyrr` lid` ne (NMP) déjà utilisée p` ur exf` lier le graphène a été empl` yée ici.[286]

Les rendements ` btenus après l'exf` liati` n dans le NMP s` nt de 10, 7 % p` ur le l` t 1 et de 12,5 % p` ur le l` t 2.

Les rendements des résidus ` btenus après le pr` cédé d'exf` liati` n dans la NMP s` nt inférieurs au rendement du résidu issu des aér` gels de chit` sane après exf` liati` n dans l'eau (rendement de 90 % après exf` liati` n). Il semblerait que les résidus issus de la pyr` lyse des aér` gels de chit` sane imprégnés de [EMIm][dca] p` ssèdent des pr` priétés physic` -chimiques différentes des résidus issus de la pyr` lyse des aér` gels de chit` sane sans liquide i` nique.

[286] O'Neill, A., Khan, U., Nirmalraj, P.N., B` land, J., C` leman, J.N. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 5422

2.3.3.1 Suivi ATG de la pyrolyse

Les analyses ATG des deux lots d'aérogels de chitosane imprégnés de [EMIm][dca], et du liquide ionique seul ont été réalisées sous atmosphère inerte.

- ✓ Le liquide ionique [EMIm][dca] présente un pourcentage en masse résiduel de ~ 14 % ;
- ✓ Le lot 1 et le lot 2 présentent un pourcentage en masse résiduel de ~ 10 %.

D'après ces informations, il est observé que les aérogels de chitosane imprégnés de [EMIm][dca] suivent le profil de dégradation du liquide ionique seul.

Les **Figures 90 et 91** présentent les thermogrammes de l'évolution de la masse du liquide ionique et de l'aérogel de chitosane imprégnés de [EMim][dca] ainsi que la dérivée de la masse par rapport au temps en fonction de la température.

Pour le cas du liquide ionique [EMIm][dca]

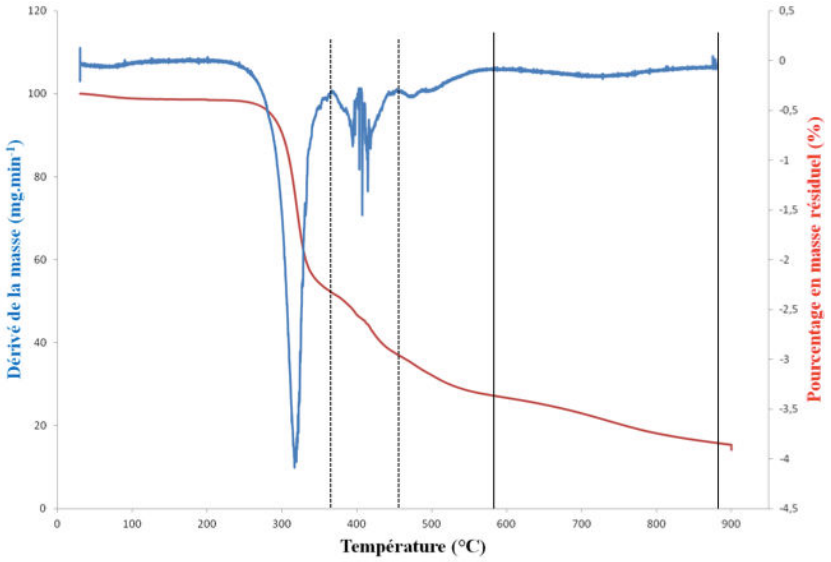


Figure 90 : Thermogramme du liquide ionique (rouge). Dérivée première de la masse résiduel par rapport au temps en fonction de la température (bleu).

A partir de la **Figure 90**, le processus de dégradation peut être décrit en quatre étapes :

Entre 50 °C et 350 °C :

Lors de cette étape, le liquide ionique subit une perte de masse de 45 %. Cette perte de masse correspond à la dégradation du l'anion $[dca]^-$ et à la formation de triazine.[287] La vitesse maximale de dégradation est atteinte pour T_d ~ 316 °C.

Entre 350 °C et 445 °C :

Au cours de cette étape, une perte de masse de 16 % est observée. Elle correspond à la dégradation du cation $[EMIm]^+$[287]. La vitesse maximale de dégradation est atteinte pour T_d ~ 407 °C.

[287] Navarro P. ; Larriba M. ; Rojo E. ; García J. ; Rodríguez F., *J. Chem. Eng. Data*, **2013**, 58, 2187

Entre 445 °C et 555 °C :

Il est observé une perte de masse de 10 % qui correspond à la dégradation du réseau de triazine.[339] La vitesse de dégradation maximale est atteinte pour T_d ~ 470 °C.

Entre 555 °C et 900 °C :

Pendant cette étape, il est observé une perte de masse de 13 %. Cette étape pourrait correspondre à la graphitisation du matériau. La vitesse de dégradation maximale est atteinte pour T_d ~ 700 °C.

A la fin de l'expérience, le pourcentage de masse résiduelle en matériau graphitique est de 14 %.

Pour le cas des échantillons de chitosane imprégnés de [EMIm][dca]

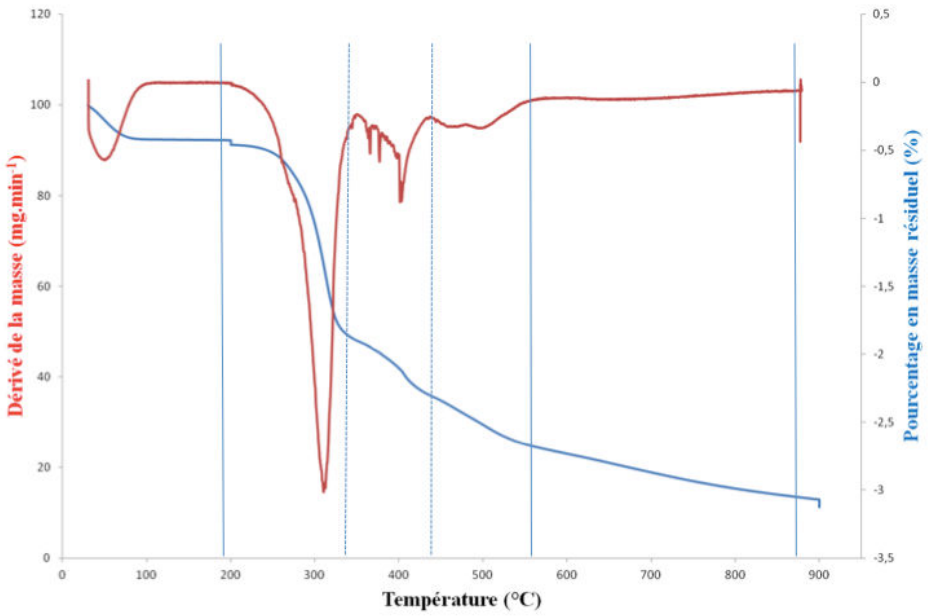


Figure 91 : Thermogramme des aérogels de chitosane imprégnés de liquide ionique (bleu). Dérivée première de la masse résiduel par rapport au temps en fonction de la température (rouge).

Les matériaux carbonés issus de la pyrolyse des lots 1 et 2 (**figure 91**) présentent le même profil de dégradation thermique qui sont relativement proches de celui du liquide ionique.

Le processus de dégradation peut être décrit en cinq étapes :

Entre 50 °C et 200 °C :

Dans cette étape, il est observé une perte de masse de 7 %. Cette perte de masse correspond à l'élimination en eau retenue par le matériau. La vitesse maximale de déshydratation est atteinte pour T_{des} ~ 80 °C.

Entre 200 °C et 350 °C :

Au cours de cette étape, le matériau subit une perte de masse de 46 %. Cette étape correspond à la dégradation de l'anion, à la dépolymérisation associée à une dégradation du chitosane et à la formation de triazine.[287] La vitesse maximale de perte de masse est atteinte à la température de T_d ~ 310 °C.

Entre 350 °C et 445 °C :

Lors de cette étape, une perte de masse de 16 % est observée. Cette étape correspond à la dégradation du cation.[287] La vitesse maximale de perte de masse est atteinte à la température de T_d ~ 405 °C.

Entre 445 °C et 555 °C :

Il est observé une perte de masse de 10 %. Cette étape correspond à la dégradation des cycles triazine. La vitesse maximale de perte de masse est atteinte à la température de T_d ~ 490 °C.

Entre 555 °C et 900 °C :

Il est observé, à cette étape, une perte de masse de 14 %. Cette étape pourrait concerner la graphitisation. La vitesse maximale de perte de masse est atteinte pour une température de T_d ~ 490 °C.

L'analyse thermogravimétrique a permis de mettre en évidence que les aérogels de chitosane imprégnés de liquide ionique ont le même profil de dégradation que le liquide ionique seul. Cette observation était attendue car le chitosane ne représente que 10 % du composite. Il y a trois étapes importantes de dégradation : la dégradation des anions du liquide ionique $[dca]^-$ et du polysaccharide, la dégradation du cation du $[EMIm]^+$, la dégradation des cycles triazine. Après 500 °C, on aurait la formation du matériau graphitique.

2.3.4 Caractérisation du (N)G

2.3.4.1 Spectroscopie Raman

Le matériau carboné, issu de l'exfoliation des différents lots d'aérogels chitosane imprégnés de [EMIm][dca], a été analysé. Les matériaux se présentent sous la forme d'une poudre qui a été analysée par spectroscopie Raman (**Figure 92**)

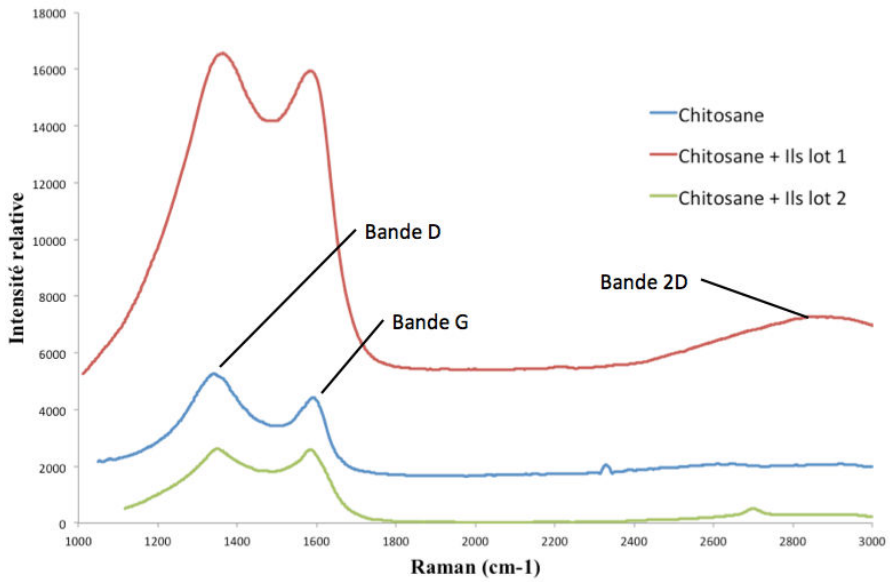


Figure 92 : Spectre Raman du graphène dopé en azote et du graphène vierge

Pour les deux lots, les spectres présentent les trois bandes caractéristiques du graphène vierge : la bande G, la bande D, et la bande 2D.

Le **tableau 26** ci-dessous présente les valeurs des bandes des matériaux carbonés issus de la pyrolyse du chitosane et de la pyrolyse du lot 1 et du lot 2.

Entrée	Nom	Bande 2D	Bande G	Bande D	ID/IG
1	Chitosane	2645	1590	1341	1,2
2	Lot 1	2880	1586	1365	1
3	Lot 2	2699	1584	1350	1

Tableau 26 : Bandes caractéristiques du graphène dopé en azote des lots 1 et 2 par spectroscopie Raman

Les matériaux issus du lot 1 et 2 ont un réseau graphitique car les valeurs des bandes G des matériaux issus des deux lots sont proches de la valeur de la bande G du matériau issu du chitosane. De plus, les lots 1 et 2 ont un réseau graphitique perturbé par la présence d'atomes de carbone de configuration sp^3, car les matériaux issus des deux lots ont des valeurs de la bande D proches de celles du matériau issu du chitosane.

Le rapport des intensités est de I(D)/I(G) = 1 pour les matériaux issus des lots 1 et 2. Donc les matériaux graphitiques sont perturbés par des hétéroatomes. Néanmoins, le rapport des intensités I(D)/I(G) = 1,2 pour le matériau issu du chitosane, est supérieur à celui des lots 1 et 2. Donc les matériaux du lot 1 et 2 semblent avoir un réseau graphitique moins perturbé que le matériau issu de la pyrolyse du chitosane.

En ce qui concerne les bandes 2D, le chitosane et le lot 2 ont des valeurs de bandes proches. Il est indiqué que la bande 2D d'un matériau graphitique dopé en azote apparait entre 2640 cm^{-1} et 2 680 cm^{-1}. Donc les valeurs de bandes 2D du chitosane et du lot 2 sont en accord avec la littérature.[229] Pourtant, il est observé un écart de ~ 200 cm^{-1} entre le chitosane et le lot 1. Nous n'avons pas d'hypothèses pour expliquer ce phénomène.

2.3.4.2 Spectrométrie XPS

Les matériaux graphitiques modifiés en azote issus du lot 1 et 2 ont été caractérisés par spectrométrie XPS.

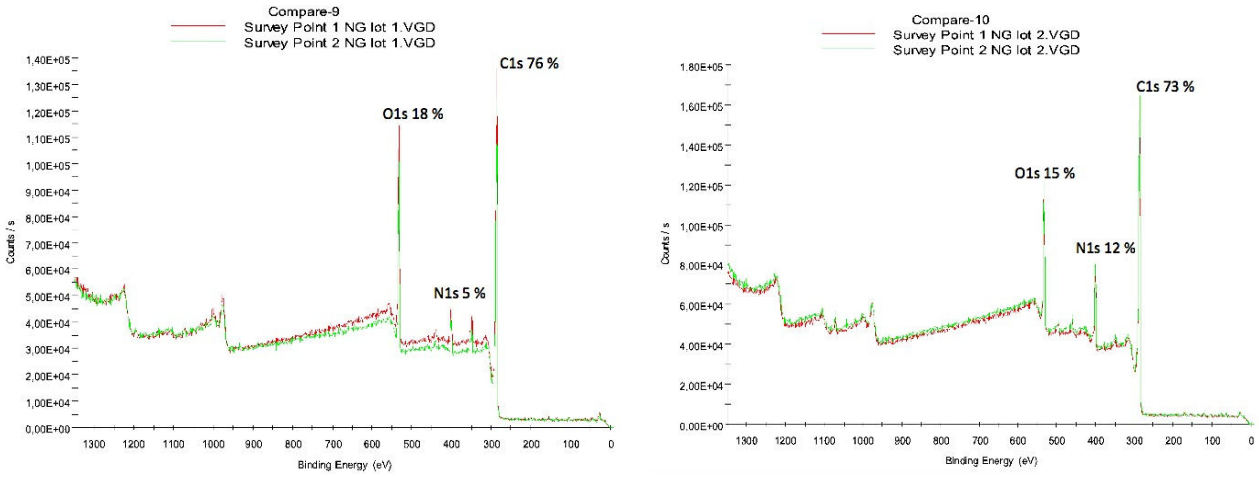


Figure 93 : Spectres XPS des lots 1 et 2

La **Figure 93** présente le spectre XPS du matériau graphitique dopé en azote issu des lots 1 et 2. On peut remarquer la présence des pics : du carbone, de l'oxygène, et de l'azote. Le **Tableau 27** rappelle les volumes de liquide ionique imprégnés pour chaque lot, et les pourcentages atomiques des matériaux carbonés issus des lots 1 et 2.

Entrée	Nom	V_{LI} (cm^3)	Carbone %	Azote %	Oxygène %	Impuretés
1	Lot 1	0,6	75	4,9	18,5	Ca (1,6%)
2	Lot 2	0,9	73	11,6	14,2	Ca (0,3 %) Na (0,6 %) Ti (0,3 %)

Tableau 27 : Données sur la variation du pourcentage en atomes de carbone, d'azote et d'oxygène en fonction du volume de liquide ionique dans les aérogels

Le taux d'atomes de carbone varie de 75 % à 73 %, le taux d'atomes d'azote varie de 4,9 % à 11,6 % et le taux d'atomes d'oxygène varie de 18,5 % à 14,2 %. Les résultats de l'analyse montrent aussi la présence d'impuretés telles que le calcium, le titane et le sodium. Le calcium et le sodium pourraient provenir du chitosane et le titane pourrait provenir de l'appareil à ultrasons utilisé lors de l'exfoliation du matériau carboné. Donc les matériaux graphitiques issus du lot 1 et 2 sont riches en atomes de carbone. La présence d'atomes d'azote signifie que ces matériaux sont bien dopés en azote et en oxygène. On remarque que l'on a une diminution du pourcentage en atomes de carbone et d'oxygène lorsque le volume de liquide ionique augmente au sein des aérogels de chitosane. Par contre, le pourcentage en atomes d'azote augmente avec l'augmentation du volume de liquide ionique introduit dans les aérogels de départ. Donc, l'utilisation de liquide ionique permet de moduler le taux d'azote dans le (N)G. Afin d'obtenir des informations sur la structure graphitique, une déconvolution des pics des atomes de carbone et d'azote a été réalisée pour chaque lot (**Tableau 28)** :

Déconvolution atomique	Types de liaisons	Pics	Lot 1 (%)	Lot 2 (%)
Carbone	C=C	284,4 eV	18,6	20,7
	C-C	284,9 eV	17,9	20,3
	C-N ou/et C-O	285,8 eV	22,9	19,1
	C=O	287,9 eV	11,4	9,3
	COOH	289,4 eV	4,1	3,5
Azote	N-C pyridinique	398,4 eV	0,04	3,5
	N-C pyrrolique	399,9 eV	4,1	3,6
	N-O pyridinique	403,2 eV	0,04	0,7
	N-C graphitique	401,2 eV	0,7	3,7

Tableau 28 : Déconvolution des pics des atomes de carbone et d'azote des matériaux graphitiques issus des deux lots des aérogels de chitosane imprégnés de liquide ionique

Le **tableau 28** ci-dessus indique les résultats de la déconvolution des atomes de carbone et d'azote pour les matériaux graphitiques issus de la pyrolyse des aérogels des deux lots.

Liaisons C=C sp^2 à 284,4 eV[288]:

Le lot 1 possède 18,6 % de liaisons C=C, et le lot 2 ~ 20,7 %. Les matériaux issus des deux lots ont bien une structure graphitique. De plus, le pourcentage des liaisons C=C augmente avec le volume de liquide ionique imprégné.

Liaisons C-C sp^3 à 284,9 eV :

Ici le lot 1 a 17,9 % de liaisons C-C, et le lot 2 ~ 20,3 %. Cette information confirme que le réseau graphitique est perturbé et que cette perturbation augmente avec le volume de liquide ionique imprégné sur les aérogels de départ. Ce phénomène peut être lié à l'augmentation du taux d'atomes de carbone.

Une comparaison des rapports $C(sp^3)/C(sp^2)$ des matériaux des lots 1 et 2 par rapport au (N)G issu du chitosane sans liquide ionique a été réalisée. Les valeurs des rapports sont de 0,95, 0,96, et 0,98 pour le chitosane, les lots 1 et 2, respectivement. Ces données indiquent que les matériaux ont majoritairement un réseau graphitique et que l'utilisation de liquide ionique améliore légèrement ce rapport.

Liaisons C-N ou/et C-O (hydroxyle, époxyde) à 285,8 eV: [289]

Dans ce cas, les matériaux graphitiques issus du lot 1 possèdent 22,9 % de liaisons C-N et/ou C-O, et le lot 2 ~ 19,1 %. Ces deux types de liaisons sont difficiles à distinguer car leurs énergies sont identiques.

Liaisons C=O (carbonyle) à 287,9 eV:

Le taux de liaisons C=O pour le lot 1 est de 11,4 %, et de 9,3 % pour le lot 2. Ce taux reste constant dans ces deux lots.

Liaisons COOH (carboxyle) à 287,9 eV:

Il est observé un taux de 4,1 % pour le lot 1 et de 3,5 % pour le lot 2.

L'information obtenue à partir de la déconvolution du pic de l'atome de carbone confirme que l'on a synthétisé un matériau majoritairement graphitique et dopé en azote. L'augmentation du taux de liaisons C-C sp^3 (du lot 1 au lot 2) atteste que nous avons modulé le taux d'azote au sein du (N)G car l'insertion d'atomes d'azote perturbe le réseau graphitique. La diminution du taux des groupements hydroxyle, époxyde, carbonyle et carboxyle peut être reliée à la diminution du taux d'oxygène (18 % à 15 %.) entre les matériaux graphitiques des lots 1 et 2.

Liaisons N-C pyridinique à 284,4 Ev[290] :

Le lot 1 possède 0,04 % de liaisons N-C pyridinique, et le lot 2 ~ 3,5 %. Dans la littérature, le motif pyridinique est principalement retrouvé dans les matériaux graphitiques issus de la pyrolyse de [EMIM][dca].

---

[288] Primo, A., Sanchez, E., Delgado, J.M., Garcia, H. *Carbon*, **2014**, 68, 777

[289] Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., Jiricek, P., Bieloshapka, I. *J. Electron Spec. Related Phenom.*, **2014**, 195, 145

Liaisons N-C pyrrolique à 284,4 eV : [290]

Le lot 1 contient 4,1 % de liaisons N-C pyrrolique, et le lot 2 ~ 3,6 %. Le taux de cette liaison diminue entre le lot 1 et 2.

Liaisons N-O pyridinique oxydé à 284,4 eV:

Le taux de liaisons N-O pyridinique oxydé est de 0,04 % dans le lot 1 et de 0,7 % pour le lot 2. L'augmentation du taux de cette liaison peut être reliée à l'augmentation du volume de liquide ionique utilisée initialement. La présence de cette configuration peut être liée à la dégradation du chitosane car il n'est pas retrouvé dans la littérature pour le cas du [EMIM][dca]. Le chitosane ne représente que 10 % du matériau chitosane imprégnés de [EMim][dca], ce qui expliquerait son faible taux au sein du matériau.

Liaisons N-C graphitique à 284,4 eV:

Il est observé 0,7 % de liaisons N-C graphitique au sein des matériaux graphitique du lot 1 et de 3,7% pour le lot 2. Cette augmentation du taux de liaisons N-C (graphitique) peut être attribuée à l'augmentation du taux en azote.

Le lot 1 est majoritairement constitué de structure pyridinique et le lot 2 est composé de structure pyridinique, pyrrolique et graphitique avec des taux semblables.

Ces informations qualitatives et quantitatives ont confirmé les données obtenues par spectroscopie Raman, c'est-à-dire la présence de la structure graphitique au sein du matériau. Le pourcentage en azote du (N)G a été modulé par différents volumes de liquide ionique imprégnés sur les aérogels de chitosane. De plus, il est observé quatre configurations : pyridinique, pyrrolique, graphitique et pyridinique oxydée. Les matériaux graphitiques issus de la pyrolyse des lots 1 et 2 ont des configurations azotées dans des proportions différentes par rapport aux matériaux issus des aérogels de chitosane seuls. Dans le cas des aérogels de chitosane seuls, le (N)G possède majoritairement des structures azotées de types pyridinique et graphitique alors que les matériaux graphitiques des lots 1 et 2 ont beaucoup plus de structure pyrrolique. Ces matériaux contiennent aussi des groupements hydroxyle, époxyde, carbonyle et carboxylique, car la pyrolyse sous atmosphère inerte n'a pas permis l'élimination de la totalité des atomes d'oxygène du chitosane

La structure du matériau graphitique dopé en azote est semblable à celle du graphène dopé en azote issu des aérogels de chitosane sans liquide ionique (**Figure 94**).

[290] Casanova, J., Ricart, J.M., Rubio, J., Illas, F., Jimenez-Mateos, J.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 8071

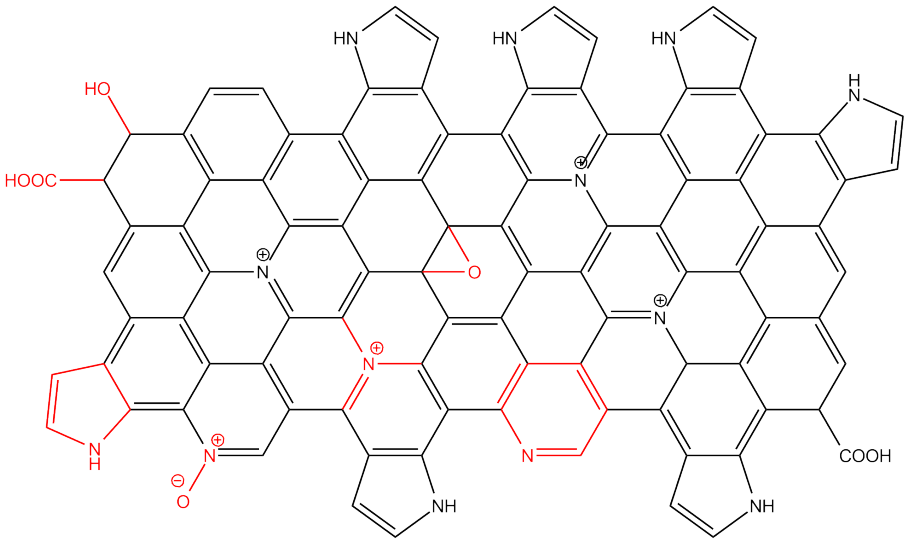


Figure 94 : Schéma de la structure du matériau graphitique dopé par un atome d'azote

2.3.4.3 Microscopie électronique en transmission (MET)

L'échantillon issu du lot 2 (**Figure 95)** présentant un taux d'azote le plus élevé est analysé par MET.

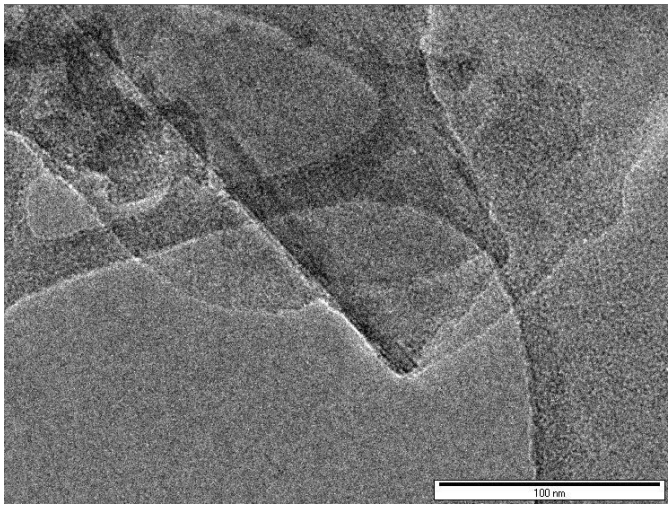


Figure 95 : Cliché de microscopie électronique en transmission de feuillets de graphène dopé en azote issu des aérogels de chitosane imprégnés de [EMIm][dca] du lot 2

L'analyse du (N)G du lot 2 n'a pas permis d'observer un monofeuillet. Néanmoins, le matériau s'organise sous forme d'agrégats de feuillets superposés présentant des plis comme pour les (N)G issus des aérogels de chitosane.

Une analyse de cartographie élémentaire a été réalisée pour compléter les informations obtenus par le MET. Les clichés MET-EDS réalisés sont présentés sur la **Figure 96 a-d.**

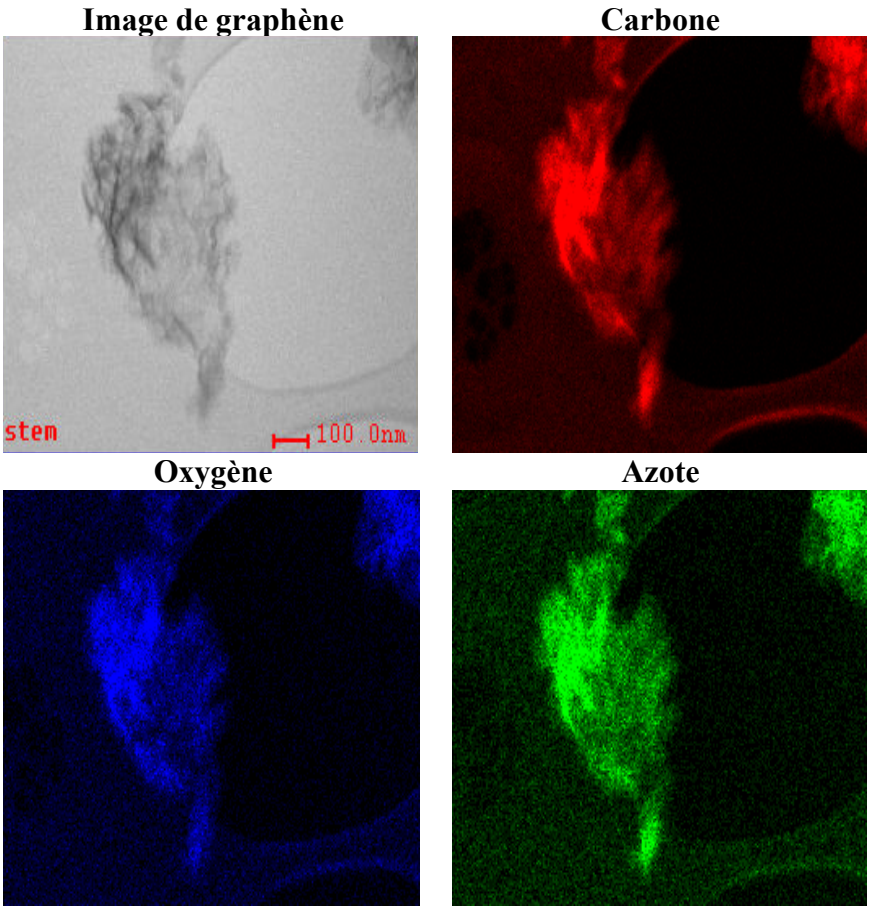


Figure 96 : Clichés MET-EDS d'un feuillet de graphène dopé en azote

Les analyses élémentaires pour le carbone (rouge), l'oxygène (bleu) et l'azote (vert) sont présentées dans le **Figure 96** ci-dessus. La structure carbonée du matériau est confirmée par la forte intensité du signal correspondant au carbone. La présence des atomes d'oxygène des groupements du matériau graphitique par des groupements hydroxyle, époxyde, carbonyle et carboxyle est affirmée par l'intensité du signal correspondant à l'oxygène.

Le dopage du matériau graphitique par des atomes d'azote est confirmé par l'intensité du signal de ces atomes. Le carbone, l'oxygène et l'azote sont répartis de façon homogène sur toute la surface du matériau.

Différents lots d'aérogels de chitosane imprégnés par le liquide ionique [EMIm][dca] ont été préparés pour moduler le pourcentage en azote au sein du matériau graphitique. Pour préparer ces lots, 0,6 mL (lot 1), et 1 mL (lot 2) de [EMIm][dca] ont été imprégnés sous vide sur les aérogels de chitosane. Les analyses du volume de liquide ionique contenu dans les aérogels ont révélé que le chitosane ne représentait que 10 % du matériau chitosane imprégnés de [EMim][dca]. Après la pyrolyse de ces deux lots, dans des conditions de température contrôlées et sous atmosphère d'argon, les matériaux carbonés sont récupérés et exfoliés par ultrasons dans la NMP. Le (N)G a été obtenu avec un rendement de ~ 10 % qui est inférieur à ce qui était attendu (soit ~ 90%). L'analyse thermique a montré que le profil de dégradation des aérogels de chitosane imprégnés de liquide ionique suit le profil de dégradation du liquide ionique seul, car le chitosane représente moins de 10 % du matériau chitosane imprégnés de [EMIM][dca].

Ce profil de dégradation est identique pour les deux lots d'aérogels imprégnés de liquide ionique et présente plusieurs étapes : déshydratation, dépolymérisation et perte de masse des anions dicyanamide et formation de triazine, dégradation et perte de masse des cations imidazolium, dégradation des triazines et graphitisation. Les (N)G ont été caractérisés par Raman, XPS, et MET. Les analyses ont permis de mettre en évidence la présence d'un réseau graphitique majoritaire, un dopage en azote (variant de 4,9 % à 12 %) qu'il est possible de moduler en variant le volume de liquide ionique confiné dans les aérogels de chitosane et la présence d'atomes d'oxygène. Les configurations pyridinique, pyridinique oxydée, pyrrolique et graphitique sont les configurations principalement identifiées. De plus, les proportions de ces configurations sont, elles aussi, modulables en fonction du volume de liquide ionique. Les matériaux graphitiques dopés en azote possèdent un aspect de feuillets souples et la répartition des atomes de carbone, oxygène et azote à la surface de ces feuillets est homogène. Donc on peut affirmer que l'on a synthétisé du graphène dopé en azote et modulé le taux d'azote au sein du graphène.

3. GRAPHENE DOPE EN SOUFRE A PARTIR DES AEROGELS DE K-CARRAGHENANE

Le biopolymère utilisé pour cette étude est le κ-carraghénane. La synthèse d'un matériau graphitique à partir de κ-carraghénane nécessite, dans un premier temps, de préparer des aérogels de κ-carraghénane. La surface spécifique de l'aérogel est un paramètre important qui influence le rendement en graphène obtenu après pyrolyse puis exfoliation. Dans le cas des aérogels de κ-carraghénane, la surface spécifique peut être contrôlée par l'étape de formation des hydrogels, et l'étape de déshydratation de l'hydrogel préalablement à la formation de l'aérogel.

Dans la littérature, deux voies de préparation des hydrogels de carraghénane sont décrites. Elles impliquent l'utilisation de deux types de sels pour la gélification. La première voie utilise du chlorure de potassium (KCl) pour gélifier le biopolymère.[291] La deuxième voie utilise du thiocyanate de potassium (KSCN) pour la formation de l'hydrogel.[292] Ces deux sels se différencient par la nature de l'anion : ainsi SCN^- est volumineux et peu hydraté par rapport à Cl^- qui est peu volumineux et très hydraté. L'anion SCN^- déstabilise les interactions hydrogène entre les chaines macromoléculaires du κ-carraghénane ce qui entraine une augmentation des molécules d'eau autour des fibrilles de biopolymère. Ce phénomène provoque ainsi une augmentation de la surface spécifique après le séchage des aérogels. La série de Hofmeister est présentée sur le **Schéma 1**.[293]

[291] Quignard, F., Valentin, R., Renzo, F.D. *New J. Chem.*, **2008**, 32, 1300
[292] Ganesan, K., Ratke, L. *Soft Matter*, **2014**, 10, 3218
[293] Norton, I.T., Morris, E.R., Rees, D.A. *Carbohydrate Research*, **1984**, 134, 89

Série de Hofmeister :

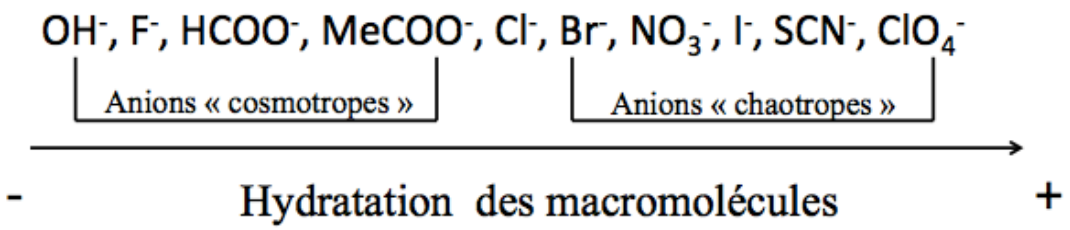


Schéma 1: Classement des anions en fonction de leur capacité à hydrater les macromolécules

Les anions cosmotropes de petites tailles ont une capacité importante à être solvatés lors de leurs interactions avec des macromolécules. Ceci induit une diminution de l'hydratation des macromolécules entrainant une augmentation des interactions hydrophobes entre les fibrilles de κ-carraghénane dans notre cas. Les anions chaotropes possèdent une taille importante et sont faiblement hydratés lors de leurs interactions avec les macromolécules, ce qui permet une hydratation des macromolécules et une diminution des interactions intramoléculaires.

Dans cette étude, deux solvants de déshydratation miscibles au CO_2 seront utilisés pour préparer les aérogels de κ-carraghénane : l'éthanol et l'acétone sont utilisés pour déshydrater les hydrogels contenant le sel de KSCN. Après la déshydratation, tous les hydrogels sont séchés au CO_2 supercritique.

Différents aérogels de κ-carraghénane ont été préparés en faisant varier la nature du sel pour la gélification et du solvant de déshydratation pour obtenir un aérogel. Les procédés de préparation des hydrogels ont été comparés afin de choisir l'aérogel offrant la meilleure surface spécifique. Les aérogels ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage et leurs propriétés texturales ont été étudiées.

3.1 Synthèse et caractérisation des aérogels à base de κ-carraghénane

Les aérogels de κ-carraghénane ont été préparés de la manière suivante : le κ-carraghénane est dissous dans l'eau à 80 °C. La solution de biopolymère est ajoutée goutte à goutte dans une solution de gélification afin de former des hydrogels (**Figure 97**). La solution de gélification est composée soit de chlorure de potassium KCl (0,6 M), soit thiocyanate de potassium KSCN (0,6 M). Les hydrogels sont laissés dans une solution de gélification pendant 10 h, et lavés à l'eau ultra pure. Ensuite, les hydrogels sont déshydratés à l'éthanol ou à l'acétone pour obtenir un alcogel ou un acétogel. Enfin, les alcogels et les acétogels sont séchés au CO_2 supercritique.

Figure 97 : Hydrogels de κ-carraghénane

De façon à évaluer l'influence du sel et du solvant de déshydratation sur les propriétés texturales des aérogels de κ-carraghénane, quatre lots d'aérogels de κ-carraghénane à 3 % massique ont été étudiés (**tableau 29**).

Entrée	Sels de gélification (0,6M)	Solvant de déshydratation
Lot A	KCl	Ethanol
Lot B	KCl	Acétone
Lot C	KSCN	Ethanol
Lot D	KSCN	Acétone

Tableau 29 : Différents lots d'aérogels de κ-carraghénane en fonction du sel de gélification et du solvant de déshydratation

Tous les aérogels des lots dans le tableau ci-dessus ont subi un séchage au CO_2 supercritique.

3.1.1 Microscopie électronique à balayage

Les textures des aérogels de κ-carraghénane préparés ont été observées par microscopie électronique à balayage. Les clichés ont été réalisés à la surface des aérogels (**Figure 98**).

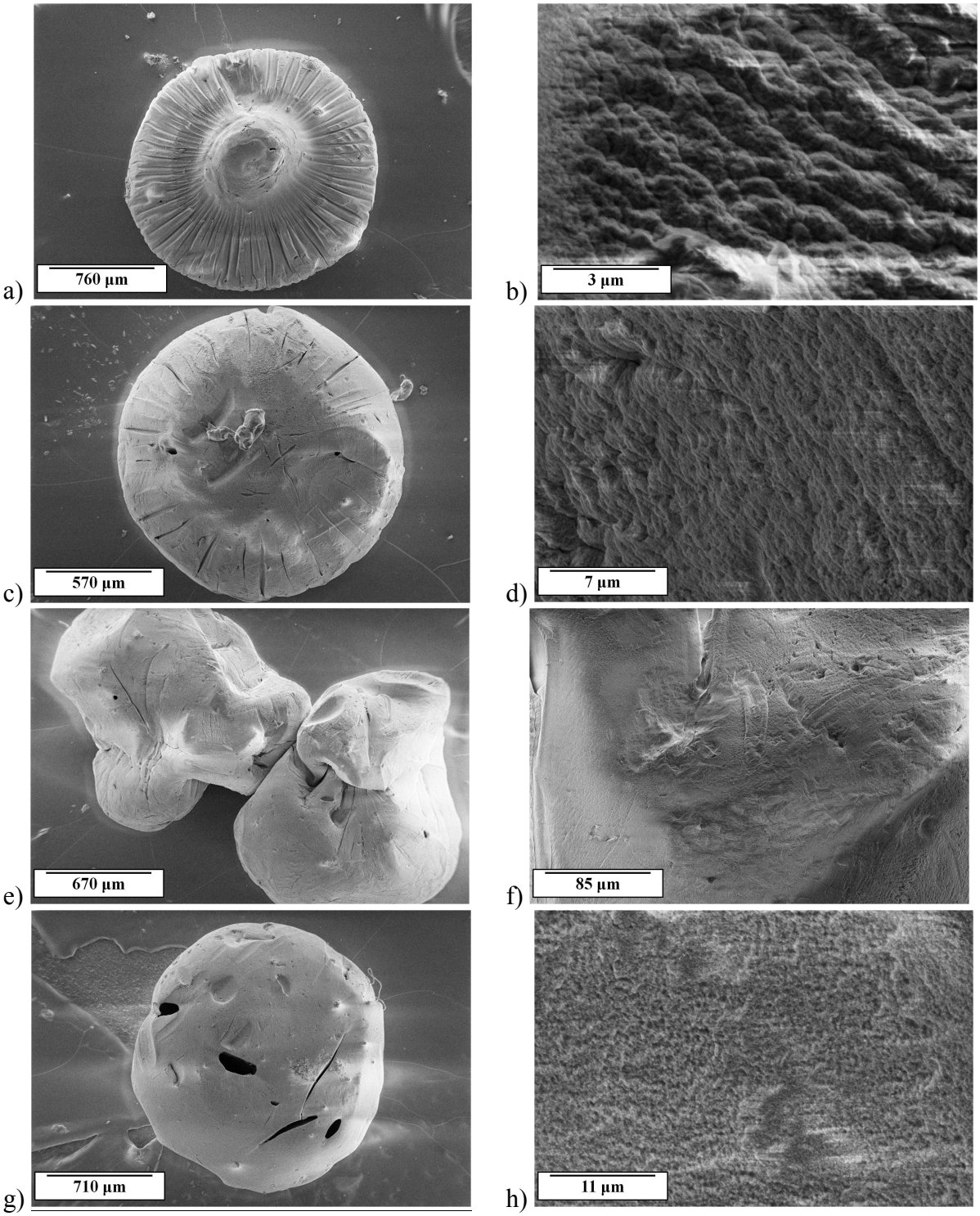


Figure 98 : Photos MEB des aérogels de κ-carraghénane séchés au CO_2 supercritique. a) et b) Surface des aérogels du lot A. c) et d) Surface des aérogels du lot B. e) et f) Surface des aérogels du lot C. g) et h) Surface des aérogels du lot D.

La F**igure 98** présente les clichés MEB des différents lots d'aérogels de κ-carraghénane. Quelle que soit la méthode de préparation, les formes des aérogels sont plus ou moins sphériques et la surface de tous les lots présente des pores.

L'observation par microscopie électronique à balayage des différents lots d'aérogels de κ-carraghénane a permis de mettre en évidence la surface homogène et poreuse des aérogels de κ-carraghénane.

Les surfaces spécifiques et les tailles des pores des matériaux étudiés par physisorption d'azote sont regroupées dans le **tableau 30**.

Entrée	Polymère de κ-carraghénane	Séchage par CO2 supercritique		
		Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Volume des pores ($cm^3.g^{-1}$)
Lot A	KCl/Ethanol	148,3	12	0,47
Lot B	KSCN/Ethanol	188,2	23	1,11
Lot C	KCl/Acétone	224,1	16	0,91
Lot D	KSCN/Acétone	234,5	22	1,29

Tableau 30 : Surfaces spécifiques et tailles des pores des aérogels préparés

L'ensemble des aérogels obtenus présente des surfaces spécifiques importantes. La taille des pores mesurée est comprise entre 12 et 23 nm.

Lorsque l'on analyse l'influence de l'anion sur les propriétés texturales, il est observé que le SCN^- permet d'obtenir l'aérogel avec la plus grande surface spécifique, ~ 188,2 $m^2.g^{-1}$ pour le lot B et ~ 234,5 $m^2.g^{-1}$ pour le lot D.

La nature du solvant de déshydratation a une influence sur les propriétés texturales. L'acétone permet de concevoir l'aérogel avec la plus grande surface spécifique 224,1 $m^2.g^{-1}$ pour le lot C et ~ 234,5 $m^2.g^{-1}$ pour le lot D.

L'utilisation d'un sel de KSCN pour la gélification et l'acétone pour la déshydratation permet de concevoir des aérogels dont les surfaces sont importantes ~ 234,5 $m^2.g^{-1}$. Tous les aérogels étudiés par cette technique présentent une majorité de pores appartenant au domaine mésoporeux. C'est la raison pour laquelle il a été décidé d'utiliser uniquement les aérogels de carraghénane 3 % KSCN/acétone pour la préparation des matériaux graphitiques.

3.1.2 Influence de la procédure de dégradation sur la conformation du κ-carraghénane

Lors de la pyrolyse des aérogels de κ-carraghénane, il est réalisé une isotherme à 200 °C dans le but de modifier la conformation des fibrilles de κ-carraghénane. Ainsi, le graphène dopé en soufre est de meilleure qualité. Pour observer ce phénomène chez les aérogels de κ-carraghénane, le comportement mécanique des matériaux a été caractérisé en fonction de la température afin de compléter les informations issues de l'analyse thermique.

La caractérisation mécanique du κ-carraghénane a donc été réalisée sur des films de κ-carraghénane. Pour obtenir un film, du κ-carraghénane est dissous dans de l'eau ultra pure. L'ensemble est agité à 80 °C pendant 15 min jusqu'à solubilisation complète du κ-carraghénane. La solution de biopolymère est déposée dans une boîte de pétri. Après refroidissement, un gel thermotropique est obtenu, celui-ci est plongé dans une solution de KSCN (0,6 M) pendant 2 h pour obtenir un gel ionotropique, puis il est séché à 50 °C dans une étuve.

Le module de conservation en torsion G', le module de perte en cisaillement G'' et la tangente de l'angle de perte tan δ (rapport de G'' sur G') ont été mesurés en analyse mécanique dynamique en température (DMTA).

Le thermogramme en fonction de la température de la **figure 99** illustre l'évolution de la tangente de l'angle de perte tan δ pour le film de κ-carraghénane (KSCN).

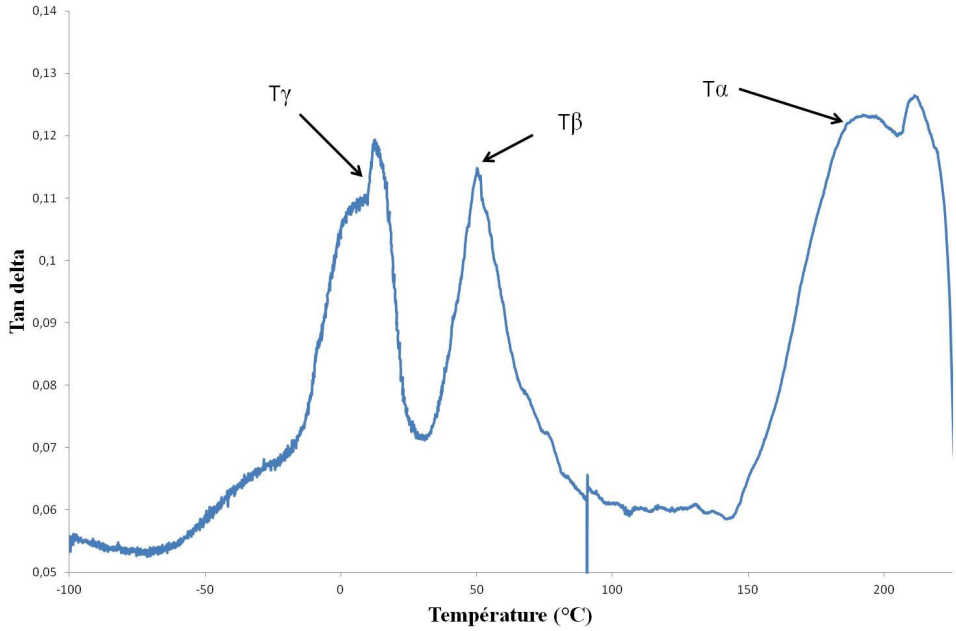


Figure 99 : Thermogramme du film de k-carraghénane de - 100 °C à 200 °C

Sur la **figure 99** il est présenté trois transitions moléculaires.

La première transition (Tγ), appelée température de relaxation secondaire à + 12,3 °C, correspond à l'apparition d'un mouvement moléculaire local (rotation des fonctions chimiques). La deuxième transition (Tβ), nommée température de relaxation primaire, correspond à la température où le polymère passe d'un état vitreux à un état fondu. Cette transition est caractérisée par la température de transition vitreuse Tg ~ + 50,4 °C. Les chaînes macromoléculaires du κ-carraghénane qui ont une conformation en hélice passe sous une conformation en pelote statistique. La troisième température de relaxation cristalline (Tα) à + 195 °C pourrait correspondre au passage de la conformation pelote statistique à une configuration de type zig-zag.

L'analyse mécanique dynamique en température du film de κ-carraghénane a permis de mettre en évidence trois modes de mouvements moléculaires du biopolymère. L'analyse révèle la présence d'une transition Tδ à + 195 °C, qui semble correspondre à un changement de conformation des macromolécules sous forme pelote statistique à une forme zig-zag. Cette information confirme le besoin de réaliser une isotherme à 200 °C pour obtenir du graphène dopé par un hétéroatome.

3.2 Pyrolyse des aérogels de κ-carraghénane

Les aérogels de κ-carraghénane issus du lot D ont été retenus pour la production de graphène dopé en soufre, car ils possèdent une grande surface spécifique. Les aérogels du lot D ont été préparés à partir du sel de KSCN, puis ils ont été déshydratés en présence d'acétone avant d'être séchés au CO_2 supercritique.

La pyrolyse des aérogels est réalisée à partir de conditions optimisées de l'équipe de Garcia. Les aérogels de κ-carraghénane du lot D sont placés dans un creuset de platine. Le creuset est introduit dans un four tubulaire avec un flux d'argon 80 $mL.min^{-1}$. Ensuite, la montée en température se réalise en cinq étapes :

1) Augmentation de la température de 25 °C à 200 °C avec une vitesse de 3 $°C.min^{-1}$;
2) Isotherme à 200 °C pendant 2 h ;
3) Augmentation de la température de 200 °C à 900 °C avec une vitesse de 3 $°C.min^{-1}$;
4) Isotherme à 900 °C pendant 2 h ;
5) Retour à 25 °C.

Après refroidissement, les aérogels carbonés sont obtenus avec un rendement de 23,9 % (**Figure 100**). Ils sont ensuite broyés, puis introduits dans l'eau ultra pure pour subir un traitement par ultrasons. Ensuite, la suspension est centrifugée afin de séparer les résidus non exfoliés des matériaux stables dans l'eau. La phase liquide est séparée du résidu et filtrée sur une membrane de nylon pour récupérer le matériau graphitique qui est ensuite séché à l'étuve à 50 °C. Un rendement de ~ 20 % a été obtenu après plusieurs cycles ultrason-centrifugation.

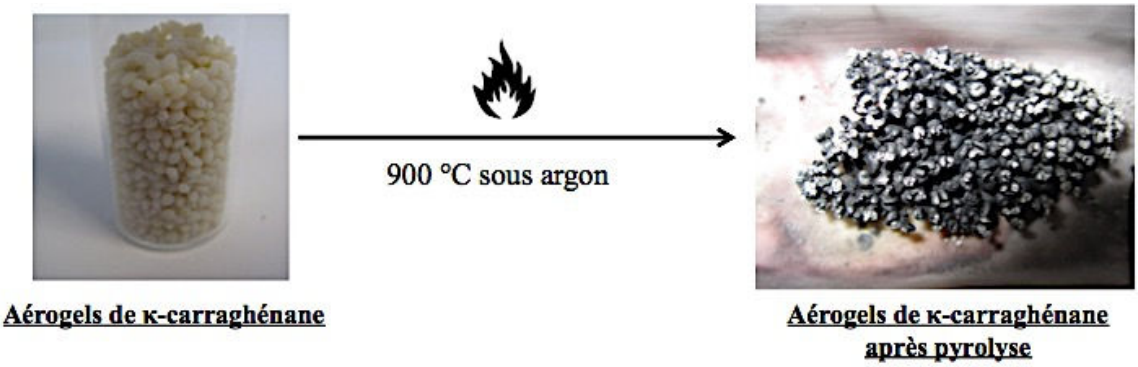


Figure 100 : Schéma de la pyrolyse à 900 °C des aérogels de κ-carraghénane issus du lot D

Les différentes étapes de pyrolyse des aérogels de κ-carraghénane du lot D sont analysées par thermogravimétrie.

3.2.1 Suivi ATG des aérogels de κ-carraghénane

L'analyse thermogravimétrique du lot D a été réalisée sous atmosphère inerte (N_2) de façon à analyser le comportement de l'échantillon au cours du processus de pyrolyse. L'échantillon a subi un cycle de dégradation décrit sur la **Figure 101.**

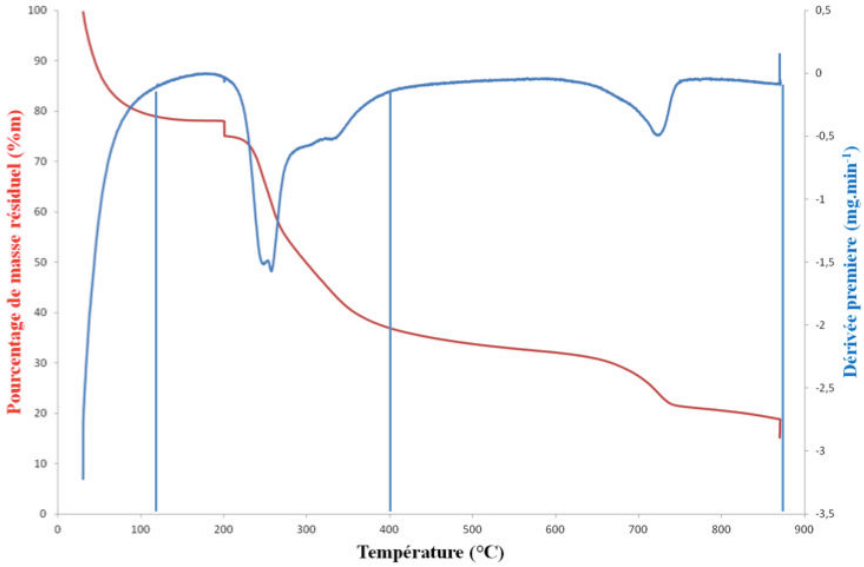


Figure 101 : Thermogramme des aérogels de κ-carraghénane (rouge). Dérivée première de la masse résiduel par rapport au temps en fonction de la température (bleu).

Le thermogramme de la **figure 101** présente différentes phases de dégradation, et il est possible de diviser la pyrolyse de κ-carraghénane en trois étapes :

Entre de 50 °C et 114 °C :

Au cours de cette étape, l'aérogel subit une perte de masse de 22 %. Cette perte de masse correspondant à la déshydratation du matériau. La vitesse maximale de déshydratation est atteinte pour T_{des} ~ 50 °C.

Entre 114 °C et 384 °C :

Lors de cette étape l'échantillon perd 18 % de sa masse, dans un premier temps (vitesse maximale de dégradation atteinte pour T_d ~ 247 °C), puis il perd 18 % de sa masse avec une vitesse de dégradation maximale T_d ~ 326 °C. Cette étape de dégradation du biopolymère correspond à l'ouverture, puis à la dégradation des cycles pyranoses.[294]

Entre 610 °C et 900 °C :

Le matériau perd de 10 % de sa masse. Cette étape pourrait correspondre à la formation de la structure graphitique. La vitesse maximale de perte de masse est atteinte à la température T_d ~ 718 °C.

C'est résultat sont en accord avec les travaux de Ma *et al.*[294] qui ont aussi étudié la dégradation thermique du κ-carraghénane. A la fin de la pyrolyse, il reste 15 % en masse de l'aérogel de départ.

3.2.2 Caractérisation du (S)G

Le matériau carboné récupéré est ensuite caractérisé par différentes techniques comme la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à transmission, la spectrométrie photoélectronique.

[294] Ma, S., Chen, L., Liu, X., Li, D., Ye, N., Wang, L. *Inter. J. Green Energ.*, **2012**, 9, 13

3.2.2.1 Spectroscopie Raman

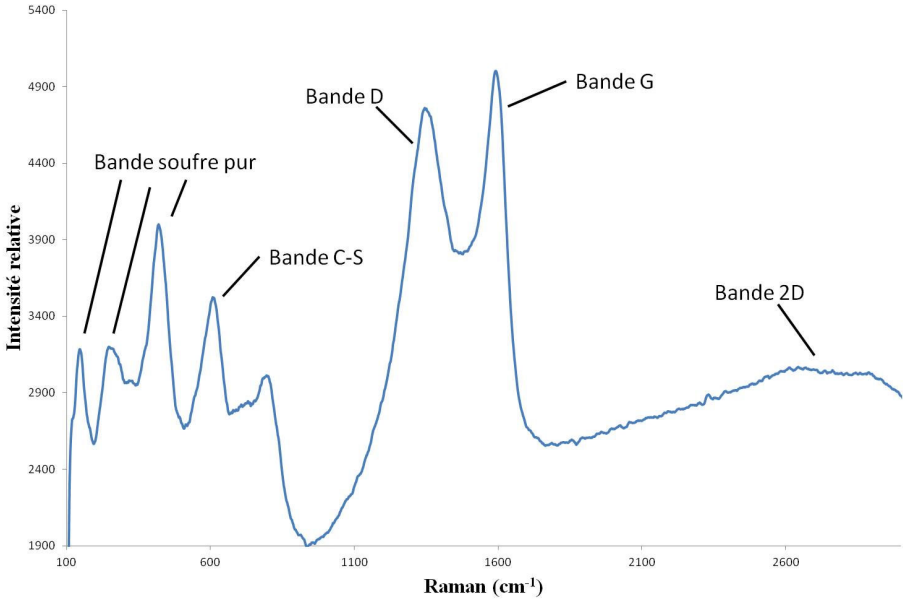


Figure 102 : Spectre Raman du matériau graphitique issu du κ-carraghénane

La **figure 102** présente le spectre Raman du matériau carboné exfolié. Ce spectre présente sept bandes. Les trois bandes caractéristiques du graphène sont observées : la bande 2D, la bande G, et la bande D. Toutes les valeurs des bandes sont présentées dans le **Tableau 31** ci-dessous.

	Bande G	Bande D	Bande 2D	Bande C-S	Bande du soufre pur	I(D)/I(G)
κ-carraghénane	1591cm^{-1}	1341 cm^{-1}	2603 cm^{-1}	607 cm^{-1}	470 cm^{-1}	0,9
					256 cm^{-1}	
					140 cm^{-1}	

Tableau 31 : Valeurs des bandes G, D, 2D, C-S et soufre pur du matériau issu de la pyrolyse du κ-carraghénane

Les données du **Tableau 31** montrent que le matériau issu de la pyrolyse du κ-carraghénane possède une structure graphitique (bande G) qui est perturbé par la présence d'atomes de carbone de configuration sp^3 (bande D). Le rapport des intensités I_D/I_G est de 0,9 et indique qu'il y a eu une perturbation du réseau graphitique par un hétéroatome. La bande 2D présente une faible intensité.

L'apparition de la bande de la liaison carbone-soufre (C-S) montre que du soufre est lié au matériau graphitique. Néanmoins, la présence des autres bandes pourraient correspondre à la présence de soufre pur de type S_8 ou S_6,[295] ce qui indique qu'une partie des atomes de soufre du κ-carraghénane ne participent pas au dopage en soufre du matériau graphitique.

La spectrométrie Raman a permis d'obtenir des informations qualitatives sur les matériaux issus de l'exfoliation des aérogels de κ-carraghénane pyrolysés.

[295] Zhang, L., Ji, L., Glans, P.-A., Zhang, Y., Zhu, J., Guo, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 13670

Les matériaux possèdent une structure graphitique indiquée par la présence de la bande G, ils sont dopés par des hétéroatomes de soufre soulignés par la présence de la bande C-S et le rapport des intensités. La nature des liaisons carbone-carbone et carbone-soufre est caractérisée par XPS.

3.2.2.2 Spectrométrie XPS

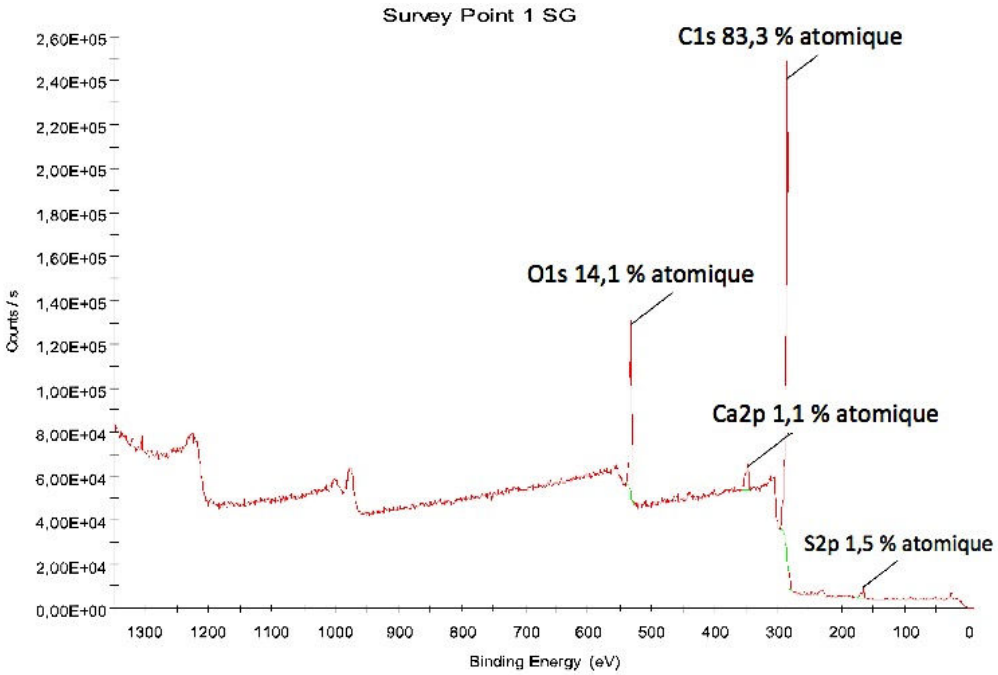


Figure 103 : Spectre SPX du matériau graphitique dopé en soufre

La **figure 103** présente le spectre XPS du matériau graphitique issu du carraghénane. Quatre pics sont présents : le soufre (1,5 %), le carbone (83,3 %), l'oxygène (14,1 %), et le calcium (1,1 %). Le spectre confirme que le soufre est présent au sein du matériau. Néanmoins, l'analyse montre que l'oxygène est aussi présent dans ce matériau graphitique. En ce qui concerne le calcium, il pourrait provenir du κ-carraghénane lui-même.

Déconvolution atomique	Type de liaisons	Pourcentage (%)	Pics	
Carbone	C=C	45,1	284,5 eV	
	C-C	12,6	285,1 eV	
	C-S ou/et C-O	13,5	286,2 eV	
Soufre	S-C	0,57	163,9 eV	S 2p 3/2
		0,29	165,1 eV	S 2p 1/2
	S-O	0,41	168,5 eV	S 2p 3/2
		0,21	170,1 eV	S 2p 1/2

Tableau 32 : Déconvolution des pics des atomes de soufre et de carbone

Le **tableau 31** présente la déconvolution des pics de chaque atome.

Les analyses montrent que 45,1 % des atomes de carbone sont impliqués dans une liaison carbone-carbone de configuration sp^2 (~ 284,4 eV). La structure graphitique est majoritairement présente au sein du matériau carboné.[296] Ensuite, 12,6 % des atomes de carbone à ~ 284,9 eV ont une configuration sp^3 qui perturbe le réseau graphitique.[296]

Le rapport $C(sp^3)/C(sp^2)$ = 0,28, indiquant que les matériaux issus de la pyrolyse des aérogels de κ-carraghénane possèdent principalement un réseau graphitique.

En ce qui concerne les liaisons entre un atome de carbone et un hétéroatome, 13,5 % des atomes de carbone sont liés soit à des atomes d'oxygène (fonctions hydroxyle), soit à des atomes de soufre (signature énergétique de 286,2 eV).[297] Ces deux types de liaisons sont difficiles à distinguer, car leurs énergies sont identiques. Puis, 5,4 % des atomes de carbone à 288,0 eV sont impliqués dans une fonction carbonyle et 6,3 % des atomes de carbone à 289,4 eV participent à des fonctions carboxyle. Donc le procédé de synthèse de matériau graphitique dopé en soufre permet de doper en soufre le matériau et de perturber le réseau graphitique par des atomes d'oxygène.

Deux motifs soufrés sont mis en évidence. Le motif soufré majoritaire au sein du matériau présente 0,86 % = 0,57 % (S2p3/2) + 0,29 % (S2p1/2), des atomes de soufre inclus dans une liaison soufre-carbone (configuration sp^2). Les signatures énergétiques à ~ 163,9 eV et ~ 165,1 eV de ces deux liaisons S-C sont la signature du soufre dans une configuration de type thiophènique.[298]

Ensuite, 0,62 % = 0,41 % (S2p3/2) + 0,21%(S2p1/2) des atomes de soufre sont impliqués dans une liaison S-O. Les énergies à ~ 168,5 eV et 170,1 eV indiquent la présence de fonctions sulfate.[299] La présence de calcium pourrait entrainer la formation de sulfate de calcium.

La spectrométrie XPS a permis de caractériser le matériau carboné issu de l'exfoliation de l'aérogel de κ-carraghénane. Les analyses confirment que la structure graphitique y est majoritaire. De plus, ce matériau graphitique est aussi dopé par des atomes de soufre. La configuration des atomes de soufre est principalement de type thiophènique.

Il présente aussi des groupements chimiques tels que des groupements hydroxyle, époxyde, et carboxyle. Une représentation de la structure chimique du graphène dopé en soufre issu du κ-carraghénane est présentée dans la **figure 104**. Ces analyses ont été complétées par des analyses de spectroscopie électronique en transmission afin d'observer les feuillets du matériau graphitique modifié en soufre.

---

[296] Titantah, J.T., Lamoen, D. *Diamond Relat. Mater.*, **2007**, 16, 581

[297] Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., Jiricek, P., Bieloshapka, I. *J. Electron Spec. Related Phenom.*, **2014**, 195, 145

[298] A)Buckel, F., Effenberger, F., Yan, C., Golzhauser, A., Grunze, M. *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 901 .B) Noh, J., Ito, E., Nakajima, K., Kim, J., Lee, H., Hara, M. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 7139

[299] Yang, Z., Yao, Z., Li, F., Fang, G.Y., Nie, G., Liu, Z., Zhou, X.M., Chen, X.A., Huang, S.M. *ACS Nano*, **2012**, 6, 205

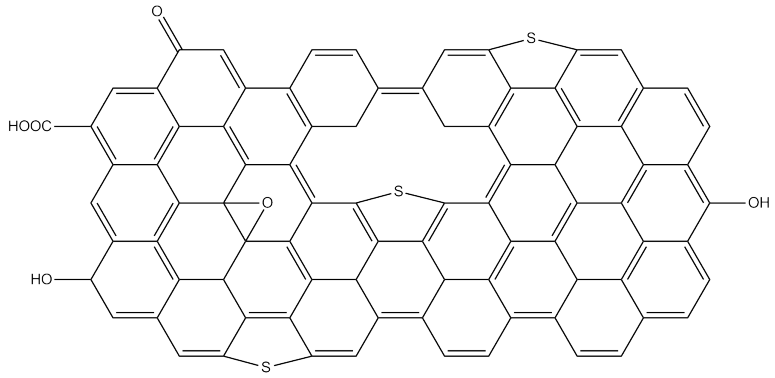


Figure 104 : Structure du graphène dopé en soufre issu du κ-carraghénane

3.2.2.3 Microscopie électronique en transmission (MET)

Pour ces analyses en MET, l'échantillon de matériau graphitique modifié en soufre est dispersé dans l'éthanol (0,01 $mg.mL^{-1}$). Ensuite, une grille de carbone-cuivre est plongée dans la suspension de matériau graphitique modifié en soufre de façon à prélever l'échantillon, puis elle est séchée à l'air.

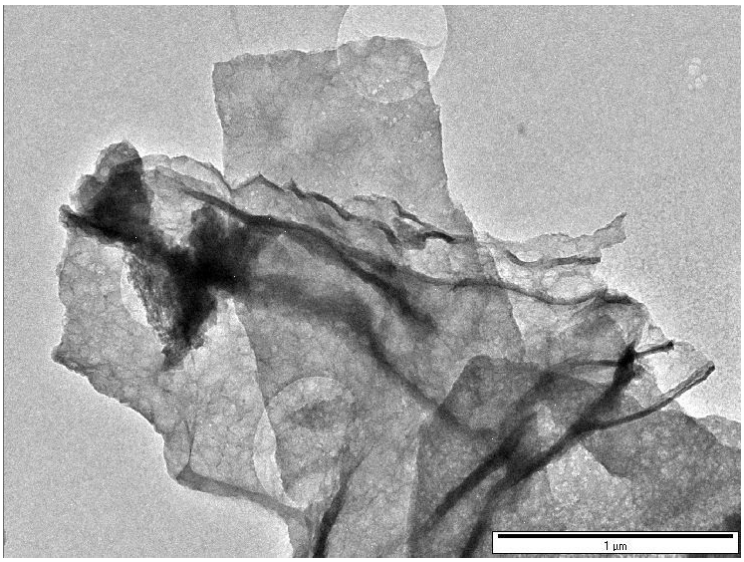


Figure 105 : Clichés de MET du graphène dopé en soufre

La **Figure 105** présente un cliché MET du graphène dopé en soufre**.** On observe sur ce cliché la présence de plusieurs objets superposés les uns sur les autres. Ces objets ont un aspect de feuilles et ces feuilles présentent des plis. La souplesse du matériau pourrait être due au mode de synthèse ou à la présence de défauts structuraux dans la structure graphitique. Néanmoins, il n'a pas été possible d'observer un monofeuillet de (S)G, car le matériau s'organise sous forme d'agrégats de quelques feuillets superposés.

La cartographie élémentaire a été réalisée pour compléter cette analyse MET (**Figure 106 a-d).**

a) Image du graphène b) Carbone (rouge) c) Oxygène (vert) d) Soufre (violet)

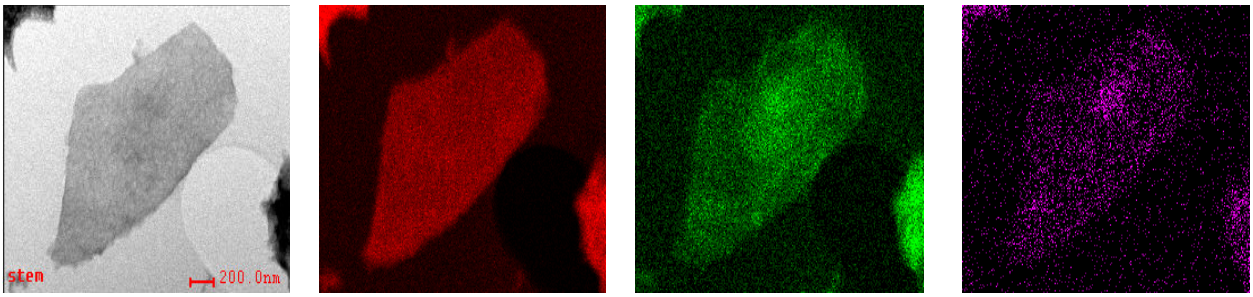


Figure 106 : Clichés MET et MET-EDS d'un feuillet de graphène dopé en soufre

Les analyses élémentaires pour le carbone (rouge), l'oxygène (vert) et l'azote (violet) sont présentées dans la **Figure 106**. Il est observé que les atomes de carbone, d'oxygène et de soufre sont répartis de façon homogène sur toute la surface du matériau. La structure carbonée du matériau graphitique est confirmée par la forte intensité du signal correspondant au carbone. L'oxydation du (S)G est indiquée par l'intensité du signal correspondant aux atomes d'oxygène. Le dopage du graphène par des atomes de soufre est observé par la présence d'une faible intensité du signal correspondant au soufre.

Dans cette partie, nous avons décrit la synthèse et la caractérisation du graphène dopé en soufre à partir de κ-carraghénane. Différents types d'aérogels de κ-carraghénane ont été obtenus en optimisant la préparation des hydrogels et le choix du solvant de déshydratation des hydrogels de façon à obtenir de grande surface spécifique. Ainsi, les hydrogels préparés avec KSCN et déshydratés par l'acétone ont conduit à des matériaux poreux, avec une surface spécifique importante (234 $m^2.g^{-1}$). Ensuite, ces aérogels KSCN/acétone ont été pyrolysés sous conditions contrôlées et atmosphère inerte pour obtenir un matériau graphitique avec un rendement de 20 %. L'analyse de la dégradation thermique a révélé qu'elle se déroule en trois étapes : une déshydratation, une dépolymérisation du polysaccharide et la graphitisation. Après exfoliation du matériau carboné dans l'eau ultra pure, le matériau graphitique a été récupéré avec un rendement de 20 %. La caractérisation du matériau graphitique a confirmé que ce matériau possède majoritairement un réseau graphitique, qu'il est dopé par des atomes de soufre (structure de type thiophènique), qu'il contient des groupements sulfate, hydroxyle, et carboxyle. De plus, ce matériau présente un aspect de feuille plié sur lequel les atomes de carbone, d'oxygène et de soufre sont répartis de manière homogène. Cette procédure permet ainsi de synthétiser du (S)G à partir de κ-carraghénane.

4. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE

Dans ce chapitre, nous avons valorisé deux polysaccharides marins pour la synthèse de graphène. Ainsi du graphène dopé en azote a été préparé à partir de chitosane et du graphène dopé en soufre à partir du κ-carraghénane. La synthèse de ces deux dérivés du graphène a nécessité la conception d'aérogels de surface spécifique importante. Leur pyrolyse a été réalisée sous condition contrôlée et sous atmosphère inerte pour obtenir un matériau graphitique, qui après exfoliation, conduit à du graphène.

Pour le graphène dopé en azote préparé à partir du chitosane, la préparation de l'aérogel de chitosane a été réalisée à partir d'une solution de chitosane dans l'acide benzoïque. L'analyse texturale des aérogels du chitosane ainsi obtenus, a montré que les matériaux sont poreux (voire mésoporeux) et qu'ils possèdent un surface spécifique importante (198 $m^2.g^{-1}$). Ces aérogels ont été pyrolysés sous conditions contrôlées et sous atmosphère inerte. Après la pyrolyse, les matériaux carbonés sont récupérés avec un rendement de 15 %. L'analyse des dégradations thermiques des aérogels de chitosane a révélé trois étapes de dégradations : une déshydratation, une dépolymérisation du chitosane avec une dégradation du polymère, et la graphitisation. De plus, l'analyse IR des gaz issus de la pyrolyse montre qu'une partie des atomes d'azote du chitosane ne participe pas au dopage du matériau. Après l'exfoliation dans l'eau ultra pure, il a été possible de récupérer les matériaux graphitiques avec un rendement de 90 %. La caractérisation du matériau graphitique par les techniques habituelles a montré que ce matériau a un aspect de feuille, qu'il est dopé par des atomes d'azote, qu'il y a quatre types de motifs azotés de type pyridinique, pyridinique oxydé, pyrrolique et graphitique et fonctionnalisés par des groupements oxygénés. Ainsi, les données suggèrent que nous avons synthétisé du graphène dopé en azote.

La modulation du pourcentage en azote de ces (N)G a été réalisée en associant le chitosane avec différentes quantités de liquide ionique. Le liquide ionique, sélectionné pour cette étude, est le [EMIm][dca], car il possède un haut taux d'atomes d'azote, il est stable thermiquement, et la pyrolyse directe de ce liquide ionique offre un matériau graphitique. La conception des aérogels chitosane imprégnés de liquide ionique a été réalisée par imprégnation sous vide de différents volumes de [EMIm][dca] (0,6 mL et 1 mL). Après la pyrolyse sous conditions contrôlées et sous atmosphère inerte, le rendement du matériau graphitique est d'environ 10 %, après une exfoliation dans la NMP, quelle que soit la quantité de liquide ionique utilisée. Une analyse de la dégradation des aérogels imprégnés de liquide ionique a été réalisée et montre un profil de dégradation différent de celui obtenu pour des aérogels de chitosane. Les aérogels de chitosane imprégnés de [EMIm][dca] ont un profil de dégradation semblable à celui du liquide ionique. Concernant l'étape d'exfoliation, les matériaux carbonés issus des aérogels imprégnés de liquide ionique, ne s'exfolient pas dans l'eau ultra pure et nécessite l'utilisation de solvants tels que le NMP pour récupérer du matériau graphitique avec un rendement d'environ 10 %.

Les techniques de caractérisation du graphène obtenu ont permis de mettre en évidence : la structure graphitique du matériau, la présence de liaisons carbone-azote, la présence de liaisons carbone-oxygène et l'aspect de « feuille » de ce matériau. Les atomes d'azote s'inscrivent dans les mêmes motifs que ceux des matériaux issus du chitosane seul. Les types pyridinique, pyridinique oxydé, pyrrolique, et graphitique sont retrouvés au sein du matériau graphitique des deux lots. Donc, ces données suggèrent que nous avons synthétisé du graphène dopé en azote et modulé le taux d'azote au sein du (N)G.

Dans un second temps, du graphène a été synthétisé à partir du κ-carraghénane. Cette synthèse nécessite la préparation d'aérogels de grande surface spécifique. Ces derniers sont obtenus en utilisant du KSCN pour préparer l'hydrogel de κ-carraghénane et de l'acétone pour le déshydrater. L'analyse texturale des aérogels de κ-carraghénane KSCN/acétone a montré que les matériaux sont poreux (voire mésoporeux) et qu'ils possèdent un surface spécifique importante (234 $m^2.g^{-1}$). La pyrolyse des aérogels de κ-carraghénane a permis d'obtenir un matériau graphitique avec un rendement résiduel de 20 %, après une exfoliation dans l'eau ultra pure. L'analyse des dégradations thermiques des aérogels de κ-carraghénane a révélé que le matériau se dégrade en trois étapes : une déshydratation, une dépolymérisation du κ-carraghénane, et la graphitisation. Après la pyrolyse d'aérogels, les matériaux carbonés sont exfoliés et le matériau graphitique est récupéré avec un rendement de 20 %. Le matériau graphitique a été caractérisé par spectroscopie Raman, spectrométrie XPS et MET. Ces analyses ont montré l'aspect de « feuille » des matériaux graphitiques, un taux de dopage en soufre de 1,5 % (motifs de type thiophène) du matériau, et la fonctionnalisation par des groupements sulfate, hydroxyle, époxyde, et carboxyle. Des données indiquent que nous avons synthétisé du graphène dopé en soufre.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les travaux décrits dans ce manuscrit se sont orientés sur deux problématiques.

Dans un premier temps, les films composites chitosane/graphène ont été synthétisés par un procédé original basé sur l'utilisation de l'acide benzoïque pour disperser efficacement le graphène dans une solution de chitosane. La caractérisation de ces films a mis en évidence une dispersion des feuillets de graphène dite « intercalée » et une orientation parallèle de ces feuillets par rapport à la surface du film composite. L'analyse des propriétés mécaniques des films composites chitosane/graphène (CS/G) a montré des améliorations importantes du module d'élasticité, de la résistance à la rupture et l'absence de fragilisation du film. Une comparaison des films composites CS/G à des films chitosane/oxyde de graphène (CS/GO) a été réalisée. Il ressort de ces analyses que le graphène améliore le module de Young deux fois plus efficacement que le GO et la contrainte au seuil d'écoulement cinq fois plus efficacement. L'utilisation du modèle Halpin-Tsai a suggéré un état d'exfoliation optimal des renforts pour des taux de graphène inférieurs à 0,2 %m. Néanmoins, l'analyse des propriétés électriques des films composites CS/G n'a pas permis de mettre en évidence un seuil de percolation pour ces faibles taux de charges de graphène, ce qui indique que le graphène a peu d'effets sur la conductivité électrique dans la matrice de chitosane.

Ensuite, la capacité d'adsorption de l'éosine Y par des aérogels de chitosane/graphène (0,5 %m) a été comparée à celle des aérogels de chitosane et des aérogels de chitosane/oxyde de graphène (0,5 %m). La caractérisation des aérogels a montré que la surface spécifique des aérogels CS est inférieure à celle des aérogels CS/GO (0,5 %m), et CS/G (0,5 %m). La capacité d'adsorption des aérogels a révélé que la capacité d'adsorption de l'éosine Y par les aérogels de CS/G (0,5 %m) est supérieure aux aérogels de chitosane et semblable à celle des aérogels CS/GO (0,5 %m).

Dans une seconde partie, du graphène dopé en azote a été préparé à partir de chitosane et du graphène dopé en soufre à partir du κ-carraghénane. Différents paramètres d'élaboration des matériaux graphitiques ont été étudiés afin d'optimiser le procédé tel que :

- ✓ la préparation d'aérogels de surface spécifique importante, nécessitant l'étape préalable de préparation des hydrogels correspondants ;
- ✓ la pyrolyse des aérogels sous condition contrôlée et sous atmosphère inerte pour obtenir un matériau carboné ;
- ✓ et l'exfoliation de ce dernier.

Pour le graphène dopé en azote préparé à partir du chitosane, la préparation de l'aérogel de chitosane a été réalisée à partir d'une solution de chitosane dans l'acide benzoïque. L'analyse des dégradations thermiques des aérogels de chitosane a révélé que le matériau se dégrade en trois étapes : une déshydratation, une dépolymérisation du chitosane avec une dégradation du polymère, et la graphitisation. De plus, l'analyse IR des gaz issus de la pyrolyse montre qu'une partie des atomes d'azote du chitosane est éliminée sous forme de gaz azoté et ne participe donc pas au dopage du matériau carboné. La caractérisation du matériau graphitique a mis en évidence la présence de quatre types de motifs azotés dans le matériau de type : pyridinique, pyridinique oxydé, pyrrolique et graphitique. De plus, il a été observé la présence de plusieurs feuillets souples de matériaux graphitiques. Ces matériaux présentent des atomes de carbone, d'oxygène et d'azote répartis de manière homogène sur l'ensemble du matériau. Ces données ont permis d'affirmer que nous avons synthétisé du graphène dopé en azote.

Le taux d'azote a ensuite été modulé en imprégnant les aérogels de chitosane par différentes quantités de liquide ionique, l'[EMIm][dca]. Ces matériaux ont un profil de dégradation thermique semblable à celui du liquide ionique. Contrairement au chitosane, l'exfoliation des matériaux carbonés issus des aérogels chitosane/liquide ionique, ne se réalise pas dans l'eau ultra pure et nécessite l'utilisation de solvants tels que le NMP pour récupérer du matériau graphitique. Les techniques de caractérisation du graphène obtenu ont permis de mettre en évidence sa structure graphitique et son aspect de « feuilles » et ont montré que sa structure chimique est similaire à celle du graphite issu du chitosane seul. Ainsi, l'ensemble de ces données indique que nous avons synthétisé du graphène dopé en azote et modulé le taux d'atomes d'azote de 5 à 12 %.

Pour le graphène dopé en soufre issu du κ-carraghénane, la préparation d'aérogels de grande surface spécifique, nécessite du KSCN pour préparer l'hydrogel de κ-carraghénane et de l'acétone pour le déshydrater. La pyrolyse des aérogels correspondants a permis d'obtenir un matériau graphitique avec un rendement résiduel de 20 %. L'analyse des dégradations thermiques des aérogels de κ-carraghénane a révélé que le matériau se dégrade en trois étapes : une déshydratation, une dépolymérisation du κ-carraghénane, et la graphitisation. Le matériau graphitique a été caractérisé par spectroscopie Raman, spectrométrie XPS et MET. Ces analyses ont montré l'aspect de « feuilles » des matériaux graphitiques, un taux de dopage en soufre de 1,5 % (motif de type thiophène) du matériau, et sa fonctionnalisation par des groupements sulfate, hydroxyle, époxyde, et carboxyle.

Les perspectives de ce travail sont multiples et concernent :

- ✓ l'augmentation du rendement en matériau carboné après pyrolyse par l'utilisation de liquides ioniques plus stables thermiquement tels que le [BCNIm][Cl] qui est connu pour permettre d'atteindre de haut rendement en matériau graphitique après une pyrolyse à 800 °C ;
- ✓ la modulation du pourcentage en soufre par l'utilisation d'un liquide ionique riche en carbone et en soufre tel que le 3-methyl-thiazol-3-ium-diacyanamide (ou thia-dca) ou le 3-(cyanomethyl)-thiazol-3-ium ou (CN-thia). Ces deux liquides ioniques offrent respectivement des matériaux graphitiques avec un taux de soufre de 7 % (thia-dca) à 5 % (CN-thia) ;
- ✓ l'optimisation des conditions d'exfoliation du (N)G issu de la pyrolyse des aérogels de chitosane imprégnés de liquide ionique, et du (S)G issu du κ-carraghénane dans des solvants différents de l'eau ou de la NMP tels que le DMF, le cyclohexanone, cyclopentanone, ou l'isopropanol.
- ✓ la caractérisation des propriétés électriques du graphène dopé en soufre ou en azote ;
- ✓ la caractérisation de manière approfondie de l'état de dispersion du graphène et de l'oxyde de graphène dans les films composites à base de chitosane pour savoir si la meilleure capacité de renforcement vient des propriétés intrinsèques des charges ou de leur état de dispersion dans le film ;
- ✓ la neutralisation des films composites à base de chitosane par traitement de ces derniers par NaOH pour connaitre l'impact des interactions chitosane/graphène ;

- ✓ la caractérisation des interactions GO ou G avec l'éosine Y dans l'optique de comprendre l'influence de ces matériaux sur la capacité d'adsorption des composites.

BIBLIOGRAPHIE

1. Crini, G., Badot, P.M., Guibal, E. *Chitine et Chitosane : du biopolymère à l'application*. Presse universitaires de Franche-Comté : **2009**
2. Rinaudo, M. *Prog. Polym. Sci*., **2006,** 31, 603
3. Braconnot, H. *Ann. Chim. Phys*., **1811**, 79, 265
4. Muzzareli, R. A. A. *Chitin*. Oxford : Pergamon Press Oxford, 1977, 45 p
5. Ogawa, K., Yui, T., Okuyama, K. *Inter. J. Bio. Macromol*., **2004**, 34, 1
6. Kurita, K. *Marine Biotechnol*, **2006**, 8, 203
7. Blackwell, J. Chitin. **In** : Walton AG, Blackwell J. *Biopolymers*. New York : Academic Press, **1973,** p. 474
8. Versali, M.-F., Clerisse, F., Bruyere, J.-M., Gautier, S. *Dérivés de membranes cellulaires provenant de la biomasse et leur préparation* **[en ligne].** 2003. Disponible sur : https://www.google.com/patents/WO2003068824A1?cl=fr&hl=fr (Consulté le 07/04/2017)
9. Heppe Medical Chitosan GmbH (HMC^{+}). *Products and Service* **[en ligne].** Disponible sur :https://www.gmp-chitosan.com/en/products-services/downloads/Productspecifications/lang,en-gb/
10. Sorlier, P., Denuziere, A., Viton, C., Domard, A. *Biomacromol.*, **2001**, 2, 765
11. Kim, K.M., Son, J.H., Kim, S.-K., Weller, C.L., Hanna, M.A. *J. Food Sci.*, **2006**, 71, E119
12. Rinaudo, M., Pavlov, G., Desbrieres, J. *Polym.*, **1999**, 40, 7029
13. Struszczyk, M.H. *Polim.*, **2002**, 47, 396
14. Gerente, C., Lee, V.K.C., Le Cloirec, P., Mckay, G. *Critical Rev. Environ. Sci. Technol*., **2007**, 37, 41
15. Crini, G. *Bioresour. Technol*., **2006**, 97, 1061
16. No, H.K., Meyers, S.P., *Rev. Environ. Contam. Toxicol*., **2000**, 163, 1
17. Sandford, P.A., Chitosan : commercial uses and potentials. **In** : Skjak-Brack, G., Anthonsen, T., Sandford, P.A. *Chitin and chitosan. Sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications*. London and New York : Elsevier, 1989, p. 51
18. Zarzycki, R., Modrzejewska, Z. *Polim. Med*., **2003**, 55, 1451
19. Ravi Kumar, M.N.V. *React. Funct. Polym*., **2000**, 46, 1
20. Shi, C., Zhu, Y., Ran, X., Wang, M., Su, Y., Cheng, T.J. *Surgical Research*, **2006**, 133, 185
21. Muzzarelli, R.A.A., *Carbohydr. Polym*., **1983**, 3, 53
22. Azullo, E., Rodriguez, M.S., Ramos, V., Albertenga, L. *Macromol. Biosci*., **2003**, 3, 521
23. Brugnerotto, J., Lizardi, J., Goycoolea, F.M., Argülles-Monal, W., Desbrières, J., Rinaudo, M. *Polymer*, **2001**, 42, 3569
24. A) Neugebauer, W.A. *Carbohydr. Res.*, **1989**, 189, 363. B) Tolaimate, A., Desbrière, J., Rhazi, M., Alagui, A., Vincendon, M., Vottero, P. *Polymer*, **2000**, 41, 2463. C) Chen, R.H., Chang, J.R., Shyur, J.S. *Carbohydr. Res*., **1997**, 299, 287. D) Kasaai, M.R., Arul, J., Chin, S.L., Charlet, G. *J. Photochem. Photobiol. A : Chem*., **1999**, 120, 201
25. Iversen, C., Kjøniksen, A.L., Nyström, B., Nakken, T., Palmgren, O., Tande, T. *Polym. Bull.*, **1997**, 39, 747
26. Roberts, G.A.F., Domszy, J.G. *Int. J. Biol. Macromol.*, **1994**, 101, 227
27. Rinaudo, M. Milas, M., Le Dung, P., *Int. J. Biol. Macromol*., **1993**, 15, 281
28. Yung Yang, B., Montgomery, R., *Carbohydr. Res.*, **2000**, 323, 156
29. Kubota, N., Eguchi, Y. *Polym. J.*, **1997**, 29, 123
30. Rinaudo, M., Le Dung, P., Grey, C., Milas, M. *Inter. J. Biol. Macromol.*, **1992**,14, 122
31. Shigemasa, Y., Matsuura, H., Sashiwa, H., Saimoto, H. *Inter. J. Biol. Macromol,* **1996**, 18, 237

32. Yun Yang, B., Montgomery, R. *Carbohydr. Res.*, **2000**, 323, 156
33. Crini, G., Torri, G., Guerrini, M., Morcellet, M., Weltrowski, M., Martel, B. *Carbohydr. Polym.*, **1997**, 33, 145
34. Zong, Z., Kimura, Y., Takahashi, M., Yamane, H. *Polym.,* **2000**, 41, 899
35. Domard, A., Grey, C., Rinaudo, M., Terrassin, C. *Inter. J. Biol. Macromol.*, **1987**, 9, 233
36. Vårum, K.M., Anthonsen, M. W., Grasdalen, H., Smidsrød, O. *Carbohydr. Res.*, **1991**, 211, 17
37. Lebouc, Fanny. *Synthèse et caractérisation de polymères à base de chitosane- Chitosane greffé poly(éthylène glycol) et chitosane phosphore. Chimie organique, minérale, industrielle*. Caen : U.F.R. Science, Ecole doctorale normande chimie-biologie, 2004, 219**.**
38. Shigemasa, Y., Matsuura, H., Sashiwa, H., Saimoto, H., *Inter. J. Biol. Macromol.*, **2002**, 31, 1
39. A) Yun Yan, B., Montgomery, R., *Carbohydr. Res.*, **2000**, 323, 156. B) Crini, G., Torri, G., Guerrini, M., Morcelle, M., Weltrowski, M., Martel, B., *Carbohydrate Polym.*, **1997**, 33, 145.
40. Kubota, N., Eguchi, Y. *Polym. J.*, **1997**, 29, 123
41. Genta, I., Constantini, M., Asti, A., Conti, B., Montanari, L. *Carbohydr. Polym.*, **1998**, 36, 81
42. Sashiwa, H., Shigemasa, Y. *Carbohydr. Polym.*, **1999**, 39, 127
43. Baumann, H., Faust, V. *Carbohydr. Res.*, **2001**, 331, 43
44. Tseng, H., Takechi, K., Furuhata, K.I. *Carbohydr. Polym.*, **1999**, 39, 127
45. Kituta, K., *Mar. Biotechnol.*, **2006**, 8, 203
46. FMC Health and Nutrition. *Carrageenan/Introduction* **[en ligne].** Disponible sur : http://www.fmcbiopolymer.com/Food/Ingredients/Carrageenan/Introduction.aspx
47. Prajapati, V.D., Maheriya, P.M., Jani, G.K., Solanki, H.K. *Carbohydr. Polym.*, 2014, 105, 97
48. McHugh, D.J. *A guide to the seaweed industry : FAO fisheries technical*. Rome : Food and Agriculture Organization of the United Nation, 2003, p. 61
49. Bixler, H.J. *Hydrobiol.*, **1996**, 326, 35
50. Ming Hou, J. Progressing and extraction of phycolloïds. **In** : *Report on the Regional workshop on the culture and utilization of seaweeds* (Vol II) Bangkok, Thailand : NACA, 1990
51. Van de Velde, I.F., De Ruiter, G.A., Chapter 9 : Carrageenan. **In** : De Baets, S., Vandamme, E.J., & Steinbuchel, A., *Biopolymers, Volume 6, Polysaccharides II : Polysaccharides from Eukaryotes*. Wiley-VCH : Weinheim Germany, 2002, p. 245-273
52. Campo, V. L., Kawano, D.F., Silva, D. B., Carvalho, D.I. *Carbohydr. Polym.*, **2009**, 77, 167
53. Gu, Y.S., Decker, E. A., McClements, D. J. *J. Agric. Food Chem.*, **2004**, 52, 3626
54. Stone, A.K., Nickerson, M.T. *Food Hydrocoll.*, **2012**, 27, 271
55. Velde, F. *Food Hydrocoll.s*, **2008**, 22, 727
56. Van de Velde,F., Knutsen, S.H.; Usov, A. L., Rollema, H.S., Cerezo, A.S. *Trends Food Sci. Technol.*, **2002**, 13, 73
57. Millane, R.P., Chandrasekaran, R., Arnott, S. *Carbohydr. Res.*, **1988**, 182, 1
58. McHugh, D.J. Ch. 7 : Carrageenan. **In** : *A guide to the seaweed industry : FAO fisheries technical*. Rome : Food and Agriculture Organization of the United Nation, 2003, p. 441
59. Codex Alimentarias Commission (2010), GSFA Online : Food Additive Details, Carrageenan

60. Asanza-Teruel, M.L., Gontier, E., Bienaine, C., Nava-Saucedo, J.E., Barbotin, J.N. *Enz. Micro. Technol.*, **1997**, 21, 314
61. Senk, A.K., Das, A.K., Banerji, N., Siddhanta, A.K., Mody, K.H., Ramavat, B.K., *Inter. J. Bio. Macromol*. **1994**, 16, 279
62. Caceres, P.J., Carlucci, M.J., Damonte, E.B., Matsuhiro, B., Zuniga, E.A. *Phytochem.*, **2000**, 53, 81
63. Carlucci, M.J., Scolaro, L.A., Damonte, E.B. *Chemotherapy*, **1999**, 45, 429
64. Yuan, H., Song, J., Li, X., Li, N., Dai, J. *Pharmacol. Res.*, **2004**, 50, 47
65. Yuan, H., Zhang, W., Li, X.; Lue, X., Li, N., Gao, X. *Carbohydr. Res.*, **2005**, 340, 685
66. Prasad, K., Meena, R., Siddhanta, A.K. *J. Applied Polym. Sci*., **2006**, 101, 161
67. Pourjavadi, A., Barzegar, S., Zeidabadi, F. *React. Funct. Polym.*, **2007**, 67, 644
68. Tumturk, H., Karaca, N., Demirel, G., Sahin, F. *Inter. J. Bio. Macromol*., **2007**, 40, 281
69. Aristotelis, A., Patrick, F., William, H., Michel, L. *J. Chromato.*, **2007**, 1147, 37
70. Prado-Fernandez, J., Rodriguez-Vazquez, J.A.,Tojo, E., Andrade, J.M. *Anal. Chim. Acta*, **2003**, 480, 23
71. Eremeeva, T. *J. Biochem. Biophys. Methods*, **2003**, 56, 253
72. Soadjak, H.S., *Anal. Chem*., **1994**, 66, 4514
73. Quignard, F., Di Renzo, F., Guibal, E. *Top. Curr. Chem.*, **2010**, 294, 165
74. Kumar, M.N.V.R. *React. Funct. Polym.*, **2000**, 46, 1
75. Guibal, E., Vincent, T., Blondet, F.P. *Solv. Extraction Ion Exchange*, **2007**, 18, 151
76. Chan, E.S., Lee, B.B., Ravindra, P., Poncelet, D. *J. Colloid Inter. Sci.*, **2009**, 338, 63
77. Agnihotri, S.A., Mallikarjuna, N.N., Aminabhavi, T.M. *J. Control. Release*, **2004**, 100, 5
78. Rinaudo, M., Domard, A., Solution properties of chitosan. **In** : Skjak-Brack, G., Anthonsen, T., Sandford, P.A. *Chitin and chitosan. Sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications*. London and New York : Elsevier, 1989, p. 71
79. Agnihotri, S.A., Mallikarjuna, N.N., Aminabhavi, J.M. *J. Control. Release*, **2014**, 100,5
80. Mi, F.L., Shyu, S.S., Wong, T.B., Jang ,S.F., Lee, S.T.; Lu, K.T. *J. Appl. Polym*. Sci., **1999**, 74, 1093
81. Morris, E.R., Rees, D.A., Robinson, C. *J. Mol. Biol*., **1980**, 138, 349
82. Te Nijenhuis, K. *Adv. Polym. Sci*., **1997**, 130, 1
83. Kara, S., Arda, E., Kavzak, B., Peckcan, O., *J. Appl. Polym. Sci*., **2006**, 102, 3008
84. Brinker, C.J., Scherer, G.W. *Sol-Gel Science*. San Diego : Academic Press, **1990**, 912
85. A) Fan, H., Wang, L., Zhao, K., Li, N., Shi, Z.; Ge, Z., Jin, Z. *Biomacromol.,* **2010,** 11, 2345. B) Kurek, M., Galus, S., Debeaufort, F. *Food Pack. Shelf Life*, **2014**, 1, 56
86. Liu, C., Bai, R. *J. of Memb. Sci.,* **2006**, 284, 313
87. Ruiz, M., Sastre, A., Guibal, E. *Sep. Sci. Technol.*, **2002**, 37, 2143
88. Madihally, S.V., Matthew, H.W.T. *Biomater.*, **1999**, 20, 1133
89. Suh, J.K.F., Matthew, H.W.T. *Biomater.*, **2000**, 21, 2589
90. Mao, J.S., Zhao, L.G., Yin, Y.J., Yao, K.D. *Biomater.*, **2003**, 24, 1067
91. Quignard, F., Valentin, R.; Di Renzo, F. *New J. of Chem.*, **2008**, 32, 1300
92. Valentin, R., Molvinger, K., Viton, C., Domard, , Quignard, F. *Biomacromol.*, **2005**, 6, 2785
93. Robitzer, M., Di Renzo, F., Quignard, F. *Microp. Mesop. Mater.*, **2011**, 140,9
94. Moucel, R., Perrigaud, K., Goupil, J.M., Madec, J.P., Marinel, S., Guibal, E., Gaumont, A.C., Dez, I. *Adv. Synth. Catal.*, **2010**, 352 (2-3), 433
95. Pierre, A., Pajonk, G. *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 4243

96. Okamoto, Y., Kamigaito, M., Fujisawa, M., Yamamoto, C., *Chirality*, **2008**, 20 ,288
97. Tourette, A., Vachoud, L., Tourné-Péteilh, C., Bégu, S., Devoisselle, J.M., Quignard, F., *Adv. Chitin Sci.,* **2006**, 9, 284.
98. Quignard, F., Valentin, R., Renzo, F., *New J. Chem*., **2008**,32, 1300
99. Ganesan, K., Ratke, L. *Soft Matter.*, **2014**, 10, 3218
100. Valentin, R., Molvinger, K., Quignard, F., Brunel, D. *New J. Chem*., **2003**, 27, 1690
101. A) Vincent, T., Spinelli, S., Guibal, E., *Ind. Eng. Chem. Res*., **2003**, 42, 5968. B) Vincent, T., Guibal, E. *Langmuir*, **2003**, 19, 8475 C) Vincent, T., Guibal, E., *Environ. Sci. Technol*., **2004**, 38, 4233. D) Peirano, F., Vincent, T., Quignard, F., Robitzer, M., Guibal, E. *J. Membr. Sci*, **2009**, 329, 30. E) Tarasenko, E. A., Isaeva, V.I., Beletskaya, I.P., Kustov, L.M. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed*. **2001**, 60, 179
102. Jabli, M., Touati, R., Kacem, Y., Ben Hassine, B. *J. Text. Inst.*, **2012**, 103, 434
103. Hardy, J.J.E., Macquerrie, D.J., Wilson, A.J. *Green Chem.*, **2004**, 6, 53
104. Crini, G., Badot, P-. M. *Prog. Polym. Sci*. **2008**,33, 399
105. Chang, X., Chen, D., Jiao, X. *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 7721
106. Weiben, Y., Aimin, L., Jianguo, C., Guahua, M., Quanxing, Z. *Sci. China Ser. B Chem*. **2006**, 49, 445
107. Primo, A., Forneli, A., Corma, A., Garcia, H. *ChemSusChem*, **2012**, 5, 2207
108. Fang, Y., Yang, X., Zhu, B., Liu, P.F., Lu, H.T. *J. Power Sources*, **2014**, 268, 584
109. Ajayan, P.M., Schadler, L.S., Braun, P.V. *Nanocomposite science and technology*. Weinheim : Wiley, **2006**, p. 239
110. Potts, J.R., Dreyer, D.R., Bielwaski, C.W., Ruoff, R.S. *Polymer*, **2011**, 52, 5
111. Veca, L.M., Meziani, M.J., Wang, W., Lu, F., Zhang, P. *Adv. Mater*., **2009**, 21, 2088
112. Hu, K., Kulkarni, D.D., Choi, I., Tsukruk, V.V. *Prog. Polym. Sci.*, **2014**, 39, 1934
113. A) Das, P., Schipmann, S., Malho, J.M., Zhu, B., Klemradt, U., Walther, A. ACS *Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5, 3738. B) Podsiadlo, P., Tang, Z., Shim, B.S., Kotov, N.A. *Nano Lett*., **2007**, 7, 1224. C) Jiang, C., Markutsya, S., Tsukruk, V.V. *Adv. Matter*, **2004**, 16, 157
114. Pan, Y., Wu, T., Bao, H., Li, L. *Carbohydrate Polymers,* **2011**, 83, 1908
115. Veerapandian, M., Lee, M.-H., Krishnamoorthy, K., Yun, K. *Carbon*, **2012**, 50, 4228
116. Slonczewski, J.C., Weiss, P.R. *Phys. Rev*., **1958**, 109, 272
117. Lotya, M., Hernandez, Y., King, P. J., Smith, R. J., Nicolosi, V., Karlsson, L.S., Blighe, F. M., De, S., Wang, Z., McGovern, I.T., Duesberg, G. S., Coleman, J. N. *J. Am. Chem. Soc*., **2009**, 131, 3611
118. A) Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morosov, S.V., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigoria, I.V. *Nature*, **2005**, 315, 1379. B) Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morosov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V. *Science*, **2004**, 306, 666
119. Lee, C., Wei, X., Kyar, J.W., Hone, J. *Science*, **2008**, 321, 385
120. A) Reina, A., Jia, X., Ho, J. *Nano Lett.,* **2009**, 9, 30. B) Dervishi, E., Li, Z., Watanabe, F., et al. *Chem. Commun.,* **2009**, 27, 4061. C) Li, X., Cai, W., An, J., et al. *Science,* **2009**, 324, 1312
121. A) Alexander, M., Oleg, P. *Phys. Status Solidi. B,* **2008**, 245, 1425. B) Sutter, P.W., Flege, J.-I., Sutter, E. A., *Nature Mater.* **2008**, 7, 406. C) Seyller, T., Bostwick, A., Emtsev, K.V., et al. *Phys. Status Solidi. B,* **2008**, 245, 1436
122. Somani, P.R., Somani, S.P., Umeno, M. *Chem. Phys. Lett*., **2006**, 430, 56
123. A) Cao, H., Yu, Q., Colby, R., Pandey, D., Park, C.S., Lian, J., et al. *J. Appl. Phys.,* **2010,** 107, 044310. B) Bhaviripudi, S., Jia, X., Dresselhaus, M.S., Kong, J. *Nano Lett.,* **2010,** 10, 4128.

C) Kim, K.S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S.Y., Kim, J.M., Kim, K.S., et al. *Nature,* **2009,** 457, 706. D) Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., et al. *Science,* **2009**, 324, 1312. E) Lee, S., Lee, K., Zhong, Z. *Nano Lett*., **2010**, 10, 4702.

124. Penuelas, J., Ouerghi, A., Lucot, D., David, C., Gierak, J., Estrade-Szwarckopt, H., et al. *Phys. Rev. B,* **2009**, 79, 033408

125. A) Forbeaux, I., Themlin, J.M., Debever, J.M. *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 16396. B) Hass, J., Heer, W., Conrad, E.H. *J. Phys. Condens. Matter*., **2008**, 20, 323202. C) De Heer, W.A., Berger, C., Wu, X., First, P.N., Conrad, E. H., Li, X., et al. *Solid State Commun.,* **2007**, 143, 92. D) Varchon, F., Feng, R., Hass, J., Li, X., Nguyen, B.N., Naud, C., et al. *Phy.s Rev. Lett.,* **2007**, 99, 126805

126. Subrahmanyam, K.S., Panchakarla, L.S., Govindaraj, A., Rao, C.N.R. *J. Phys. Chem*., **2009**, 113, 4257

127. Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., et al. *Science*, **2004**, 306, 666

128. A) Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., et al. *Carbon* **2007,** 45, 1558. B) Eda, G., Fanchini, G., Chhowalla, M. *Nature Nanotechnol*, **2008**, 3, 270

129. A) Blake, P., Brimicombe, P.D., Nair, R.R., Booth, T.J., Jiang, D., Schedin, F., et al. *Nano Lett*., **2008**, 8, 1704. B) Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F.M., Sun, Z., De, S., et al. *Nat. Nanotechnol* , **2008**, 3, 563

130. Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., et al. *Chem. Soc. Rev.,* **2010**, 39, 228

131. Veerapandian, M., Lee, M.-H., Krishnamoorthy, K. *Carbon*, **2012**, 50, 4228

132. A) Eda, G., Fanchini, G., Chowalla, M. *Nature Nanotechnol.*, **2008**, 3, 270. B) Becerril, H.A., Man, J., Liu, Z., Stoltenberg, R.M., Bao, Z., Chen, Y. *ACS Nano*, **2008**, 2, 463. C) Gomez-Navarro, C., Weitz, R.T., Bittner, A.M., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M. *Nano Lett*., **2007**, 7, 3499. D) Lee, C.-G., Park, S., Ruoff, R.S., Dodabalapur, A. *Appl. Phys. Lett*., **2009**, 95, 023304

133. A) Athanasios, B., Bourlinos, D.G., Dimitrios, P., Tamaz, S., Anna, S., Imre, D. *Langmuir*, **2003**, 19, 6050. B) Shin, H.-J., Kim, K.K., Benayad, A., Yoon, S.-M., Park, H.L., Jung, I.-S. *Adv. Funct. Mater*., **2009**, 19, 1987

134. Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F.M., Sun, Z., De, S., McGovern, I.T., Holland, B., Byrne, M., Gun'ko, Y.K., Boland, J.J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A.C., Coleman, J.N. *Nature Nanotechnol.*, **2008**, 3, 563

135. Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacsa, R.R., Rousset, A. *Carbon*, **2001**, 39, 507

136. Rao, C.N.R., Sood, A.K., Subrahmunyam, K.S., Govindaraj, A. *Ang. Chem. Int. Ed*., **2009**, 48, 7752

137. Green, A.A., Hersam, M.C. *Nano Lett.*, **2009**, 9, 4031

138. Lotya, M., Hernandez, Y., King, P.J., Smith, R.J., Nicolosi, V., Karlson, K.S. *J. Am. Chem. Soc*., **2009**, 131, 3611

139. Malard, L.M., Pimenta, M.A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S. *Phys. Rep.*, **2009**, 473, 51

140. Ferrari, A.C. *Solid State Commun.,* **2007**, 143, 47

141. Nikitin, A., Näslund, L.-A., Zhang, Z., Nilson, A. *Surf. Sci.*, **2008**, 602, 2575

142. Ruammaitree, A., Nakahara, H., Akimoto, K., Soda, K., Saito, Y. *Appl. Surf. Sci.,* **2013**, 282, 297
143. Ju, H.-M., Huh, S.H., Choi, S.-H., Lee, H.-L. *Mater. Lett.*, **2010**, 64, 357
144. Tung, V.C., Allen, M.J., Yang, Y., Kaner, R.B. *Nature Nano*, **2009**, 4, 25
145. Mayer, J.C., Kisielowski, C., Erni, R., Rossell, M.D., Crommie, M.F., Zettl, A. *Nano Lett*, **2008**, 8, 3582
146. Oostinga, J.B., Heersche, H.B., Liu, X., Morpurgo, A.F., Vandersypen, L.M.K. *Nature Mater*., **2008**, 7, 151
147. Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S.,Geim, A. K. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, 81, 109
148. Bolotin, K.I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P., and Stormer, H.L. *Solid State Commun.*, **2008**, 146, 351
149. Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigorieva, I.V., Dubonos, S.V., and Firsov, A.A. *Nature*, **2005**, 438, 197
150. Britnell, L., Gorbachev, R.V., Jalil, R., Belle, B.D., Schedin, F., Katsnelson, M.I., Eaves, L., Morozov, S.V., Mayorov, A.S., Peres, N.M.R., Castro Neto, A.H., Leist, J., Geim, A.K., Ponomarenko, L.A., and Novoselov, K.S. *Nano Lett.*, **2012**, 12, 1707
151. Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M.S., and Kong, J. *Nano Lett.*, **2009**, 9, 30
152. Lee, C., Wei, X.D., Kysar, J.W., Hone, J. *Science*, **2008**, 321, 385
153. A) Schniepp, H.C., Li, J.L., Mc Allister, M.J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D.H. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 8535. B) Gomez-Navarro, C., Weitz, R.T., Bittner, A.M., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M. *Nano Lett*., **2007**, 7, 3499
154. Brodie, B.C. *Philos. Trans. R. Soc. London*, **1859**, 149, 249
155. Staudenmaier, L. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1898**, 31, 1481
156. Koch, K.R. *J. Chem. Educ.*, **1982**, 59, 973
157. Compton, O.C., Nguyen, S.T. *Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene : Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials*. Small, **2010**, 6, p. 711
158. A) Cai, W.W., Piner, R.D., Stademann, F.J., Park, S., Sahibat, M.A., Ishii, Y. *Science*, **2008**, 321, 1815 B) Gao, W., Alemany, L.B., Ci, L., Ajayan, P.M. *Nat. Chem*., **2009**, 1, 403
159. Klemens, P.G. *Int. J. Thermophys*., **2001,** 22, 265
160. Gomez-Navarro, C., Weitz, R.T., Bittner, A.M., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M. *Nano Lett*., **2007**, 7, 3499
161. Suk, J.W., Piner, R.D., An, J., Ruoff, R.S. *ACS Nano*, **2010**, 4, 6557
162. A) Kim, J., Cote, L.J., Kim, F., Yuan, W., Shull, K.R., Huang, J. *J. Am. Chem. Soc.,* **2010,** 132, 8180. B) Kim, F., Cote, L.J., Huang, J. *Adv. Mater.,* **2010,** 22, 1954
163. Kuilla, T., Bhadra, S., Yao, D., Kim, N.H., Bose, S., Lee, J.H. *Prog. Polym. Sci*., **2010**, 35, 1350
164. Compton, O.C., Nguyen, S.T. *Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene : versatile building blocks for carbon-based materials*. Small, **2010**, 6, 711
165. Huang, X., Yin, Z., Wu, S., Qi, X., He, Q., Zhang, Q., Yang, Q., Boey, F., Zhang, H. *Graphene-based materials : synthesis, characterization, properties, and applications*. Small, **2010,** 6, 711
166. Young, R.J., Kinloch, I.A., Gong, I., Novoselov, K.S. *Compos. Sci. Technol.,* **2012**, 72, 1459

167. Wu, D., Zhang, F., Liang, H., Feng, X. *Chem. Sov. Rev.*, **2012**, 41, 6160
168. Yang, M., Hou, Y., Kotov, N.A. *Nano today*, **2012**, 7, 430
169. Moniruzzaman, M., Winey, K.I. *Macromolecules*, **2006**, 39, 5194
170. Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H.B., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A., et al. *Nature*, **2006**, 442, 282
171. Higginbotham, A.L., Lomeda, J.R., Morgan, A.B., Tour, J.M. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2009**, 1, 2256
172. Pandey, R., Awasthi, K., Tiwari, R.S., Srivastava, O.N. *Investigation on synthesis and characterization of functionalized graphene sheets-polyacrylamide composites,* **2010**, arXiv :1004.4281[condmat.mes-hall]
173. Chen, D., Zhu, H., Liu, T. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, Doi :10.1021/am1008437
174. Das, B., Prasad, K.E., Ramamurty,U., Rao, C.N.R. *Nanotechnol.*, **2009**, 20, 125705
175. A) Xu, Y.X., Hong, W.J., Bai, H., Li, C., Shi, G.Q. *Carbon*, **2009**, 47, 3538. B) Satti, A., Larpent, P., Gun'ko Y. *Carbon*, **2010**, 48, 3376
176. Kim, H., Miura, Y., Macosko, C.W. *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 3441
177. Lee, S.H., Dreyer, D.R., An, J.H., Velamakanni, A., Piner, R.D., Park S. *Macromol. Rapis. Commun.*, **2010**, 31, 281
178. Zhang, B., Chen, Y., Zhung, X.D., Liu, G., Yu, B., Kang E.T. *J. Polym. Sci. Part. A Polym. Chem.*, **2010**, 48, 2642
179. A) Yang, H., Shan, C., Li, F., Zhang, Q., Han, D., Niu L. *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 8856. B) Lee, Y.R., Raghu, A.V., Jeong, H.M., Kim, B.K. *Macromol. Chem. Phys.*, **2009**, 210, 1247
180. Xu,Z., Gao, C. *Macromol.*, **2010**, 43, 6716
181. Fim, F.C., Guterres, J.M., Basso, N.R.S., Galland, G.B., *J. Polym. Sci. Part. A Polym. Chem.*, **2010**, 48, 692
182. Jang, J.Y., Kim, M.S., Jeong, H.M., Shin,C.M., *Compos. Sci. Technol.*, **2009**, 69, 186
183. Gu, Z., Zhang, L., Li, C., *J. Macromol. Sci. Part. B Phys.*, **2009**, 48, 1093
184. Jang, B.Z., Zhamu, A., *J. Mater. Sci.*, **2008**, 43, 5092
185. Liu, P., Gong, K., Xiao, P., Xiao, M., *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 933
186. Liu, P., Gong, K. *Carbon*, **1999**, 37, 701
187. Hu, K., Gupta, M.K., Kulkarni, D.D., Tsukruk, V.V. *Adv. Mater.*, **2013**, 25, 2301
188. Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H.B., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A. *Nature*, **2006**, 442, 282
189. Balogun, Y.A., Buchanan, R.C. *Compos. Sci. Technol.*, **2010**, 892
190. A) Roldughin, V.I., Vysotskii, V.V. *Prog. Org. Coat.*, **2000**, 39, 81. B) Toker, D., Azulay, D., Shimoni, N., Balberg, I., Millo, O. *Phys. Rev. B Condens. Matter. Maters. Phys.*, **2003**, 68, 41403
191. Bauhofer, W., Kovacs, J.Z. *Compos. Sci. Technol.*, **2009**, 69, 1486
192. Tkalya, E., Ghislandi, M., Alekseev, A., Koning, C., Loos, J. *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 3035
193. Regev, O., ElKati, P.N.B, Loos, J., Koning, C.E. *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 248
194. Liang, J.J., Wang, Y., Huang, Y., Ma, Y.F., Liu Z.F, Cai, F.M. *Carbon,* **2009**, 47, 922
195. Gojny, F.H., Wichmann, M.H.G., Fiedler, B., Kinloch, I.A., Bauhofer, W., Windle, A.H. *Polymer*, **2006**, 47, 2036
196. Wu, X., Qi, S., He, J., Duan, G. *J. Mater. Sci.*, **2010**, 45, 483
197. Blanchet, G.B., Fincher, C.R., Gao, F. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 82, 1290

198. Mierczynska, A., Mayne-L'Hermite, M., Boiteux, G. *J. Appl. Polym. Sci*., **2007**, 105, 158
199. Zhang, H.B., Zheng, W.G., Yan, Q., Yang, Y., Wang, J.W., Lu, Z.H. *Polymer*, **2010,** 51, 1191
200. Anoop, A.K., Agarwal, U.S., Joseph, R. *J. Appl. Polym. Sci*., **2007**, 104, 3090
201. Schaefer, D.W., Justice, R.S. *Macromol.*, **2007**, 40, 8501
202. Pang, H., Chen, T., Zhang, G., Zeng, B., Li, Z.M. *Mater. Lett*., **2010**, 64, 2226
203. Haggenmueller, R., Gommans, H.H., Rinzler, A.G., Fischer, J.E., Winey, K.L. *Chem. Phys. Lett*., **2000**, 330, 219
204. Pinto, A.M., Cabral, J., Pacheco Tanaka, D.A., Mendes, A.M., Magalhães, F.D. *Polym. Int.,* **2013**, 62, 33
205. Pan, Y., Wu, T., Bao, H., Li, L. *Carbohydr. Polym.*, **2011**, 82, 1908
206. Wang, X., Bai, H., Yao, Z., Liu, A., Shi, G. *J. Mater. Chem*., **2010**, 20, 9032
207. Chen, Y., Chen, L., Bai, H., Li, L. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 1992
208. Chatterjee, S., Chatterjee, S., Chatterjee, B.P., Das, A.R., Guha, A.K. *J. Colloid Inter. Sci*., **2005**, 288, 30
209. Shin, Y., Frysell, G.E., Um, W., Parker, K., Mattigod, S.V., Skagge, R. *Adv. Funct. Mater*., **2007**, 17, 2897
210. Primo, A., Sanchez, E., Delgado, J.M., Garcia, H. *Carbon,* **2014**, 68, 777
211. Prajapati, V., Maheriya, P., Jani, G., Solanki, H. *Carbohydr. Polym.*, **2014**, 105, 97
212. Paton, K.R. *Nature Materials*, **2014**, 13, 624
213. Coleman, J.N., *Acc. Chem. Res*., **2013**, 46, 14
214. Kudin, K.N., Ozbas, B., Schniepp, H.C., Prud'homme, R.K., Aksay, I.A., Car, R. *Nano. Lett.*, **2008,** 36, 41
215. Beams, R., Cançado, L.G., Novotny, L. *J. Phys. Condens. Matter*., **2015**, 27, 26
216. Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., Jiricek, P., Bieloshapka, I. *J. Elec. Spectr. Rel. Phenom.,* **2014,** 195,145
217. Rella, S., Giuri, A., Corcione, C.E., Acocella, M.R., Colella, S., Guerra, G., Listorti, A., Rizzo, A., Malitesta, C. *Vacuum*, **2015**, 119, 159
218. Hansen, C.M. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, CRC Press, Inc., Boca Raton FL, 1999, 208 p. ISBN: 0-8493-1525-5
219. Kim, D.S., Dhand, V., Rhee, K.Y., Park, S.-J. *Polymers*, **2015**, 7, 527
220. May, P., Khan, U., O'Neill, A., Coleman, J.N. *J. Mater.Chem*., **2012**, 22, 1278
221. Coleman et al., *J. Mater. Chem*., **2012**, 22, 1278
222. Mobarak, N.N., Ahmad, A., Abdullah, M.P., Ramli, N., Rahman, M.Y.A., *Electrochimica Acta*, **2013**, 92, 161
223. A) Guibal, E. *Sep. Purif. Technol.*, **2004**, 38, 43. B) Crini, G., Badot, P.-M. *Prog. Polym. Sci*., **2008**, 33, 399
224. Liu, L., Li, C., Bao, C., Jia, Q., Xiao, P., Liu, X., Zhang, Q. *Talanta,* **2012**, 93, 350
225. Fan, L., Luo, C., Sun, M., Li, X., Qiu, H. *Colloids Sur. B : Biointerf.,* **2013**, 103, 523
226. Chatterjee, S., Chatterjee, S., Chatterjee, B.P., Das, A.R., Guha, A.K. *J. Colloid Inter. Sci*., **2005**, 288, 30
227. A) Biwas, C., Lee, Y.H. *Adv. Funct. Mater.,* **2011**, 21, 3806. B) Huang, C., Li, C., Shi, G. *Energy Environ. Sci.,* **2012**, 5, 8848
228. Chen, D., Feng, H., Li, J. *Chem. Rev*., **2012**, 112, 6027
229. Wang, H., Maiyalagan, T., Wang, X. *ACS. Catal*., **2012**, 2, 781

230. Kinciński, W., Szala, M., Bystrejewski, M. *Carbon*, **2014**, 68, 1
231. Zhang, C., Mahmood, N., Yin, H., Liu, F., Hou, Y. *Adv. Mater*., **2013**, 25, 4932
232. Lherbier, A., Blasé, X., Niquet, Y.M., Triozon, F., Roche, S. *Phys. Rev. Lett*., **2008**, 101, 036
233. Robinson, J.T., Burgess, J.S., Junkermeier, C.E., Badescu, S.C., Reinecke, T.L., Perkins, F.K., Zalalutdniov, M.K., Baldwin, J.W., Culbertson, J.C., Sheehan, P.E., Snow, E.S. *Nano Lett*., **2010**, 10, 3001
234. Yao, Z., Nie, H., Yang, Z., Zhou, X., Liu, Z., Xu, X., Hunag, S. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 1027
235. Zhang, X., Hsu, A., Wang, H., Song, Y., Kong, J., Dresselhaus, M. S., Palacios, T. *ACS Nano*, **2013**, 7, 7262
236. A) Liu, H., Liu, Y., Zhu, D. *J. Mater. Chem*., **2011**, 21, 3335. B) Guo, S., Dong, S., *Chem. Soc. Rev*., **2011**, 40, 2644
237. Liu, Y., Feng, Q., Tang, N., Wan, X., Liu, F., Lv, L., Du, Y. *Carbon*, **2013**, 60, 549
238. Chiou, J.W., Ray, S.C., Peng, S.I., Chuang, C.H., Wang, B.Y., Tsai, H.M., Pao, C.W., Lin, H.-J., Shao, Y.C., Wang, Y.F., Chen, S.C., Pong, W.F., Yeh, Y.C., Chen, C.W., Chen, L.-C., Chen, K.-H., Tsai, M.-H., Kumar, A., Ganguly, A., Papakonstantinou, P., Yamane, H., Kosugi, N., Regier, T., Liu, L., and Sham, T.K. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 16251
239. Kiciński, W., Szala M., Bystrzejewski, M. *Carbon*, **2014**, 68, 1
240. Shen, W., Fan, J. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 999
241. Kuila, T., Bose, S., Mishra, A.K., Khanra, P., Kim, N.H., Lee, J. H. *Prog. Mater. Sci*., **2012**, 57, 1061
242. A) Paraknowitsch, J.P., Thomas, A. *Macromol. Chem. Phys*., **2012**, 213, 1132. B). Sanchez, M.L., Primo, A., Garcia, H. *Angew. Chem. Int. Ed*, **2013**, 52, 11813
243. Kundu, S., Nagaiah, T.C., Xia, W., Wang, Y., Dommele, S.V., Bitter, J.H., Santa, M., Grundmeier, G., Bron, M., Shuhmann, W., Muhler, M. *J. Phys. Chem. C*., **2009**, 113, 14302
244. Schiros, T., Nordlund, D., Palova, L., Prezzi, D., Zhao, L.Y., Kim, K.S., Wurstbauer, U., Gutierrez, C., Delongchamp, D., Jaye, C., Fischer, D., Ogasawara, H., Petterson, L.G.M., Reichman, D.R., Kim, P., Hybertsen, M.S., Pasupathy, A.N. *Nano. Lett.*, **2012**, 12, 4025
245. A) Wei, D.C., Liu, Y.Q., Wang, Y., Zhang, H.L., Huang, L.P., Yu, G. *Nano Lett*., **2009**, 9, 1752. B) Luo, Z., Lim, S., Tian, Z., Shang, J., Lai, L., MacDonald, B., Fu, C., Shen, Z., Yu, T., Lin, J. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 8038. C) Qu, L., Liu, Y., Baek, J.B., Dai, L. *ACS Nano*, **2010**, 4, 3121
246. Deng, D., Pan, X., Yu, L., Cui, Y., Yang, Y., Qi, J., Li, W.X., Fu, Q., Ma, X., Xue, Q., Sun, G., Bao, X. *Chem. Mater*., **2011**, 23, 1188
247. A) Panchakarla, L.S., Subrahmanyam, K.S., Saha, S.K., Govindaraj, A., Krishnamurthy, H.R., Waghmare, U.V., Rao, C.N. *Adv. Mater*., **2009**, 21, 4726. B) Ghosh, A., Late, D.J., Panchakarla, L.S., Govindaraj, A., Rao, C.R. *J. Exp. Nanosci*., **2009,** 4, 313
248. A) Primo, A., Atienzar, P., Sanchez, E., Delgado, J.M., Garcia, H. *Chem. Comm*., **2012**, 48, 9254. B) Primo, A., Sanchez, E., Delgado, J.M., Garcia, H. *Carbon*, **2014**, 68, 777. C) Lavorato, C., Primo, A., Molinari, R., Garcia, H. *Chem. Eur. J*., **2014**, 20, 187
249. Sheng, Z.H., Shao, L., Chen, J.J., Bao, W.J., Wang, F.B., Xia, X.H. *ACS Nano*, **2011**, 5, 4350
250. Jeong, H.M., Lee, J.W., Shin, W.H., Choi, Y.J., Shin, H.J., Kang, J.K., Choi, J.W. *Nano Lett*., **2011,** 11,2472

251. Long, D., Li, W., Ling, L., Miyawaki, J., Mochida, I., Yoon, S.H. *Langmuir*, **2010**, 26, 16096
252. Qu, L., Liu, Y., Baek, J.B., Dai, L. *ACS Nano,* **2010,** 4, 1321
253. A) Wu, Z.S., Ren, W., Xu, L., Li, F., Cheng, H.M. *ACS Nano,* **2011,** 5, 5463. B) Wang, H., Zhang, C., Liu, Z., Wang, L., Han, P., Xu, H., Zang, K., Dong, S., Yao, J., Cui, G. *J. Mater. Chem.,* **2011,** 21, 5430
254. Wei, D., Liu, Y., Wang, Y., Zhang, H., Huang, L., Yu, G. *Nano Lett.,* **2009**, 10, 715
255. Denis, P.A., Faccio, R., Mombru, A.W. *ChemPhysChem*, **2009**, 10, 715
256. Yang, A., Yao, Z., Li, G., Fang, G., Nie, H., Liu, Z., Zhou, X., Chen, X., Huang, S. *ACS Nano*, **2012**, 6, 205
257. Yang, S., Zhi, L., Tang, K., Feng, X., Maier, J., Müllen, K. *Adv. Funct. Mater.,* **2012**, 22, 3634
258. Seredych, M., Idrobob, J.-C., Bandosz, T.J. *J. Mater. Chem. A,* **2013**, 1, 7059
259. Li, Y., Wang, J., Li, X., Geng, D., Banis, M.N., Tnag, Y. *J. Mater. Chem.,* **2012,** 22, 20170
260. Shimane, Y., Inoue, Y., Inagaki, T., Ishioka, T., Ijitsu, T., Yukinari, T. *Polymer*, **1992**, 33, 488
261. Zawadzki, J., Kaczmarek, H. *Carbohydr. Polym.*, **2010**, 80, 394
262. A) Bengisu, M., Yilmaz, E. *Carbohydr. Polym.*, **2002**, 50, 165. B) Pawlak, A., Muscha, M. *Thermochim. Acta*, **2003**, 396, 153. C) Wanjun, T., Cunxin, W., Donghua, C. *Polym. Degr. Stab.*, **2005**, 87, 389
263. Primo, A., Sanchez, E., Delgado, J.M., Garcia, H. *Carbon*, **2014**, 68, 777
264. Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., Jiricek, P., Bieloshapka, I. *J. Electron Spec. Related Phenom*., **2014**, 195, 145
265. Casanova, J., Ricart, J.M., Rubio, J., Illas, F., Jimenez-Mateos, J.M. *J. Am. Chem. Soc*., **1996**, 118, 8071
266. Arenillas, A., Drage, T.C., Smith, K., Snape, C.E. *J. Anal. App.l Pyrolysis*., **2005**, 74, 706
267. Yamada, Y., Kim, J., Matsuo, S., Sato, S. *Carbon*, **2014**, 70, 59
268. Zeng, L., Qin, C., Wang, L., Li, W. *Carbohydr. Polym.*, **2011**, 83, 1553
269. A) Pucheault, M., Vaultier, M. *Chapitre 9, "liquids ioniques"*. **In** *: Génie des procédés durables: du concept à la concrétisation industrielle*, Poux, M., Cognet, P., Gourdon, C., Dunod. Paris, 2010 (ISBN 978-2-10-051605-6) ; B) Olivier-Bourbigou, H., Magna, L. *J. Mol. Catal. A : Chem*., **2002**, 183, 419. C) Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., Morvan, D. *Appl. Catal. A*., **2010**, 373, 1. D) Sheldon, R. *Chem. Commun*., **2001**, 23, 2399. E) Welton, T. *Chem. Rev*., **1999**, 99, 2071. F) Welton, T. *Coord. Chem. Rev*., **2004**, 248, 2459. G) Sheldon, R. *Chem. Commun*., **2001**, 23, 2399. H) Zhang, Q., Zhang, S., Deng, Y. *Green Chem*., **2011**, 13, 2619. I) Wasserscheid, P., Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed*., **2000**, 39, 3772
270. Robinson, J., Osteryoung, R.A. *J. Am. Chem. Soc*. **1979**, 101, 323
271. Zhang, S., Sun, N., He, X., Lu, X., Zhang, X. *J. Phys. Chem. Ref. Data*., **2006**, 35, 1475
272. Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., Morvan, D. *Appl. Cata. A : Gen.,* **2010,** 373, 1
273. Zhang, S., Dokko, K., Watanabe, M. *Mater. Horiz.,* **2015,** 2, 168
274. Lee, J.S., Wang, X.Q., Luo, H.M., Baker, G.A., Dai, S. *J. Am.Chem. Soc*., **2009**, 131, 4596
275. Paraknowitsch, J.P., Zhang, J., Su, D., Thomas, S., and Antonietti, M. *Adv. Matter*., **2010**, 22, 87
276. Miran, M.S., Kinoshita, H., Yasuda, T., Susan, M.A., Watanabe, M. *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2012**, 14, 5178

277. A) Meng, Y., Gu, D., Zhang, F., Shi, Y., Yang, H., Li, Z., Yu, C., Tu, B., Zhao, D. *Angew. Chem.,* **2005**, 117, 7215. B) Wiggins-Camacho, J.D., Stevenson, K.J. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 19082. C) Czerw, R., Terrones, M., Charlier, J.C., Blasé, X., Foley, B., Kamalakaran, R., Grobert, N., Terrones, H., Tekleab, D., Ajayan, P.M., Blau, W., Ruhl, M., Caroll, D.L. *Nano Lett*., **2001**, 1, 457
278. Wooster, T.J., Johanson, K.M., Fraser, K.J., Macfarlane, D.R., Scott, J.L. *Green Chem*., **2006**, 8, 691
279. A) Chen, S.M., Wu, G.Z., Sha, M.L., Hunag, S.R. *J. Am. Chem. Soc*., **2007**, 129, 2416. B) Im, J., Cho, S.D., Kim, M.H., Jung, Y.M., Kim, H.S., Park, H.S. *Chem. Commun*., **2012**, 48, 2015
280. A) Ma, Y., Zhang, C., Ji, G., Lee, J.Y. *J. Mater. Chem*., **2012**, 22, 7845. B) Yoon, S., Liao, C., Sun, X.-G., Bridges, C.A., Unocic, R.R., Nanda, J., Dai, S., Paranthaman, M.P. *J. Mater. Chem*., **2012**, 22, 4611. C) Cui, Z., Wang, S., Zhang, Y., Cao, M. *J. Power Sources*, **2014**, 259, 138. D) Zhang, X., Böckenfeld, N., Berkemeier, F., Balducci, A. *ChemSusChem*, **2014**, 7, 1710. E) Song, H., Li, N., Cui, H., Wang, C. *Nano Energy*, **2014**, 4, 81. F) Ding, Z., Zhao, L., Suo, L., Jiao, Y., Meng, S., Hu, Y.-S., Wang, Z., Chen, L., *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2011**, 13, 15127
281. Chen, A., Yu, Y., Lv, H., Wang, Y., Shen, S., Hu, Y., Li, B., Zhang, Y., Zhang, J. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 1045
282. A) Antonietti, M., Kuang, D., Smarly, B., Zhou, Y. *Angew. Chem. Int. Ed*., **2004**, 43, 4988. B) Chen, A., Yu, Y., Lv, H., Wang, Y., Shen, S., Hu, Y., Li, B., Zhang, Y., Zhang, J. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 1045
283. A) Yuan, J., Antonietti, M. *Polymer*, **2011**, 52, 1469. B) Yuan, J., Macerreyes, D., Antonietti, M. *Prog. Polym. Sci.*, **2013**, 38, 1009. C) Lu, J., Yan, F., Texter, J. *Prog. Polym. Sci.*, **2009**, 34, 431
284. Fulvio, P.F., Lee, J.S., Mayes, R.T., Wang, X., Mahurin, S.M., Dai, S. *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2011**, 13, 13486
285. A) Balach, J., Wu, H., Polzer, F., Kirmse, H., Zhao, Q., Wei, Z., Yuan, J. *RSC. Adv*., **2013**, 3, 7979. B) Kuzmicz, D., Coupillaud, P., Men, Y., Vignolle, J., Vendraminetto, G., Ambrogi, M., Taton, D., Yuan, J. *Polymer,* **2014**, 55, 3423. C) Zhao, Q., Fellinger, T.P., Antonietti, M., Yuan, J. *Macromol. Rapid. Commun.*, **2012,** 22, 1149. D) Bo, X., Bai, J., Ju, J., Guo, L. *J. Power Sources*, **2011**, 196, 8360. E) Wu, B., Kuang, Y., Zhang, Y., Zhang, X., Chen, J. *J. Mater. Chem*., **2012**, 22, 13085
286. O'Neill, A., Khan, U., Nirmalraj, P.N., Boland, J., Coleman, J.N. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 5422
287. Navarro P. ; Larriba M. ; Rojo E. ; García J. ; Rodríguez F., *J. Chem. Eng. Data*, **2013**, 58, 2187
288. Primo, A., Sanchez, E., Delgado, J.M., Garcia, H. *Carbon*, **2014**, 68, 777
289. Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., Jiricek, P., Bieloshapka, I. *J. Electron Spec. Related Phenom.*, **2014**, 195, 145
290. Casanova, J., Ricart, J.M., Rubio, J., Illas, F., Jimenez-Mateos, J.M. *J. Am. Chem. Soc*., **1996**, 118, 8071
291. Quignard, F., Valentin, R., Renzo, F.D. *New J. Chem*., **2008**, 32, 1300
292. Ganesan, K., Ratke, L. *Soft Matter*, **2014**, 10, 3218
293. Norton, I.T., Morris, E.R., Rees, D.A. *Carbohydrate Research*, **1984**, 134, 89
294. Ma, S., Chen, L., Liu, X., Li, D., Ye, N., Wang, L. *Inter. J. Green Energ.*, **2012**, 9, 13

295. Zhang, L., Ji, L., Glans, P.-A., Zhang, Y., Zhu, J., Guo, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **2012**, 14, 13670
296. Titantah, J.T., Lamoen, D. *Diamond Relat. Mater*., **2007**, 16, 581
297. Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., Jiricek, P., Bieloshapka, I. *J. Electron Spec. Related Phenom.*, **2014**, 195, 145
298. A)Buckel, F., Effenberger, F., Yan, C., Golzhauser, A., Grunze, M. *Adv. Mater*., **2000**, 12, 901 .B) Noh, J., Ito, E., Nakajima, K., Kim, J., Lee, H., Hara, M. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 7139
299. Yang, Z., Yao, Z., Li, F., Fang, G.Y., Nie, G., Liu, Z., Zhou, X.M., Chen, X.A., Huang, S.M. *ACS Nano*, **2012**, 6, 205
300.

EXPERIMENTAL PART

1. MATERIALS

All commercially available compounds were used as received. Chitosan was obtained from Fluka with an average molar mass of 330,000 $g.mol^{-1}$ (determined by viscosimetry) and a degree of deacetylation (DD) of 80 % as determined by ^1H NMR ; or from TCI Europe N.V. with an average molar mass of 343,180 $g.mol^{-1}$(determined by viscosimetry), and a DD=80% (determined by ^1H NMR). They were used respectively for aerogels and films preparation. κ-carrageenan was purchased from Sigma Aldrich with an average molar mass between 10,000-100,000 $g.mol^{-1}$. [EMIm][dca], KSCN, NaOH, Graphite flakes, 1-methyl-2-pyrolidone (NMP), H_2O_2, $KMnO_4$, eosin Y, D_2O, DCl was purchased from Sigma Aldrich and used without further purification. KCl, H_2SO_4, HCl and H_3PO_4 were purchased from VWR and used without further purification. Acetic acid was purchased from Carlo Erba. Benzoic acid was purchased from Alpha Aesar.

A Polaron 3100 apparatus is used for the supercritical CO_2 drying. Nitrogen adsorption-desorption isotherms are acquired using a ASAP 2000 instrument from Micromeritics at the LCS laboratory (Caen) for 8 samples using. The aerogel sample (100 mg) was evacuated overnight at 353K before N2 sorption. Scanning Electron Microscopy (SEM) from ZEISS Supra 55 at relatively low voltage (2kV) for: κ-carrageenan and chitosan aerogels and chitosan films. Scanning Electron Microscopy coupled with energy dispersive X-ray analysis (SEM-EDX) studies are performed either using an Environemental Scanning Electron Microscope (ESEM) Quanta FEG 200 equipped with an OXFORD Inca 350 Energy Dispersive X-ray microanalysis (EDX) system, or using a scanning Electron Microscope (SEM) ZEISS Supra 55 equipped with an INLENS detector coupled with EDX. A voltage of 5kV has been used for cross-section of chitosane-graphene (0,5%m) aerogels. A Q800 DMA is used for mechanical studied of chitosan-graphene and chitosan-graphene oxide composite films. Thermogravimetric analysis are conducted using a Perkin Elmer TGA 7 apparatus by heating up the samples from 30°C to 900°C with a heating rate of $3°C.min^{-1}$. This device is used to study the thermal degradation of [EMIm][dca], chitosan aerogels, chitosan aerogels impregnated with ionic liquid, κ-carrageenan aerogels. Crystallographic analyses are performed with CaRine v3.1 software. Ultra pure water was used to prepare all polymer solution and was obtained from a Millipore apparatus with a specific resistance higher than 18 $M\Omega.cm^2$. The concentration of eosin Y in aqueous solution is determined by measuring the absorbance at 516 nm with spectrophotometer UV-VIS Perkin Elmer lambda 40. The dispersion stability of graphene in Benzoic acid, acetic acid is determined by measuring the absorbance at 560 nm with spectrophotometer UV-VIS Perkin Elmer lambda 40. X-ray Diffraction (XRD) analyses are performed by Stephanie Gascoin at the CRISMAT laboratory (Caen). The analyses of composite CS/G films with XRD devices was realized at room temperature using a X-pert Philips (X-pert pro MPD Panalytical) working with the CuKα radiation.

2. GENERAL PROCEDURE FOR THE ELABORATION BIOMATERIALS

2.1 Elaboration of chitosan aerogels

For the preparation of chitosan aerogels, chitosan was dissolved at a concentration of 1wt% in acetic acid or benzoic acid (0,055 M). The biopolymer solution was added dropwise at room temperature to a 0,25 M NaOH gelation solution using a syringe. The hydrogel beads were cured in the gelation solution for 3h. They were rinsed by water, before being dehydrated by successive immersions in a serie of water/ethanol baths (90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90, 0/100, v/v) for 15 min each, before a supercritical CO_2 drying (74 bar, 31.5 °C) step.

2.2 Elaboration of chitosan aerogels impregnated with [EMIm][dca]

Chitosan aerogels were put in a 20 mL round bottom shlenk flask. The flask was flushed with Ar three times to eliminate air in aerogels. Solutions of [EMIM][dca] in acetonitrile (10 mL) were prepared with different volumes in [EMIM][dca] (0,6 mL; 1 mL; 2 mL). The solution was introduced in the shlenk flask and the whole was stirred for 12 h. The acetonitrile was removed under vacuum, then chitosan beads were soaked under vaccum 10 h. Finally chitosan/[EMIM][dca] beads were dropped on paper to absorb the excess of ionic liquid.

2.3 Elaboration of κ-carrageenan aerogels

According to the procedure described by K. Ganesan and al., 1.5g of κ-carrageenan was dissolved at a concentration of 3 % (w/w) in 50 mL of ultrapure water at 80 °C. The biopolymer solution was thermostated at 80°C and added dropwise at 80°C into a 0,6 M KCl or KSCN ionotropic gelation solution at 5°C using a glass syringe with 0,8mm diameter needle. The hydrogel beads was aged for 12h in solution at 5 °C without stirring and finally washed with cold water. The beads were then dehydrated by successive immersions in a serie of water/ethanol or water/acetone baths (90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90, 0/100, v/v) for 15 min each, before a supercritical CO_2 drying (74 bar, 31.5 °C) step.

2.4 Elaboration of chitosan films

An aqueous benzoic acid solution (0,055M) was prepared at 80°C. 1 g chitosan was dissolved at a concentration of 1wt% in the benzoic acid solution. After a completely dissolution of chitosan, the solution (4mL) was casted on a Teflon support and dried at 70°C for 10h in an oven.

2.5 Synthesis of graphene

3 g of graphite flakes was added in 30 mL of 1-methyl-2-pyrolidone (NMP). The mixture was treated by sonificator for 48 h (cycles on (10 s)/off (3 s) at 5 °C). The mixture was filtered on Buchner nylon membrane (Ø ~ 0,45 µm), and washed with ethanol (2 x 100 mL). The graphite solid was dried in an oven at 60 °C for 12 h. The solid was split in two and each graphite solid were added in 30 mL of NMP. Each mixture are treated by sonificator for 1 h (cycles on (10 s)/off (3 s)). After this treatment each mixture was centrifuged at 1000 rpm for 45 min. The supernatant was collected, filtered on Buchner with a nylon membrane (Ø ~ 0,45 µm) and washed with ethanol. The graphene solid was dried in an oven at 60 °C for 6 h and stocked in a flask (569,7 mg, 19 % yield).

2.6 Synthesis of graphene oxide

A 9:1 (v : v) mixture of concentrated H_2SO_4/H_3PO_4 was added to a mixture of graphite flakes (3 g, 1 wt equiv) and $KMnO_4$ (18,0 g 6 wt equiv). The solution was heated to 50 °C and stirred for 12 h and cooled to room temperature. It was poured into a solution of 30 % H_2O_2 (3 mL) cooled in ice. For workup, the mixture was sifted through a metal U.S. Standard testing sieve (W.S. Tyler, 300 µm). The filtrate was centrifuged (4000 rpm for 4 h), and the surpernatant was decanted away. The remaining solid material was then washed in succession with 200 mL of ultra pur water, 200 mL of 30 % HCl, and 200 mL of ethanol (2 x). The filtrate was centrifuged (4000 rpm for 4 h) and the supernatant decanted away. The material remaining after this extended, multiple-wash process was coagulated with 200 mL of ether, and the resulting suspension was filtered over a PTFE membrane with a 0,45 µm pore size. The solid obtained on the filter was vacuum-dried overnight at room temperature, obtaining 1,3 g of product (43 % yield).

2.7 Elaboration of composite chitosan-graphene aerogels

An aqueous benzoic acid (0,055M) solution 100 mL was prepared at 80 °C. After a completely dissolution of benzoic acid, the solution was cooled down. The desired amount of graphene powder (5 mg) was dispersed into 100 mL of benzoic acid solution and the suspension was treated by mild ultrasound for 15 min in a 250 mL beaker, to get a homogeneous suspension. 1 g chitosan (1%) were added into the suspension under stirring at a concentration of 1% (w / w). After a completely dissolution of chitosan, the composite chitosan/graphene suspension was added dropwise at room temperature in a 0,25 M NaOH gelation solution using a syringe. The hydrogel beads were dropped in the gelation solution for 3 h. The beads were rinsed by water, and dehydrated by successive immersions in a serie of water/ethanol baths (90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90, 0/100, v/v) for 15 min each, before a supercritical CO_2 drying (74 bar, 31.5 °C) step.

2.8 Elaboration of composite chitosan/graphene oxide aerogels

An aqueous benzoic acid (0,055 M) solution 100 mL was prepared at 80 °C. After a completely dissolution of benzoic acid, the solution was cooled down. A desired amount of graphene oxide powder (5 mg) was dispersed into 100 mL of benzoic acid solution and was treated by mild ultrasound for 15 min in a 250 mL beaker, and there forms a homogeneous suspension. 1 g chitosan were added into the suspension under stirring at a concentration of 1% (w /w). After a completely dissolution of chitosan, the composite chitosan/graphene oxide solution was added dropwise at room temperature to a 0,25 M NaOH gelation solution using a syringe. The hydrogel beads were dropped in the gelation solution for 3 h. The beads were then either rinsed by water, before dehydrated by successive immersion in a series of water/ethanol baths (90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90, 0/100, v/v) for 15 min each, before a supercritical CO_2 drying (74 bar, 31.5 °C) step.

2.9 Elaboration of composite chitosan-graphene films

An aqueous benzoic acid (0,055 M) solution 100 mL was prepared at 80 °C. After a completely dissolution of benzoic acid, the solution was cooled down. A desired amount of graphene powder (between 0,2 mg - 30 mg) was dispersed into 100 mL of benzoic acid solution and was treated by mild ultrasound for 15 min in a 250 mL beaker, and there forms a homogeneous suspension. 1 g chitosane were added into the suspension under stirring at a concentration of 1% (w / w). After a complete solubilisation of chitosan, 4 mL of the resulted suspension was casted on a Teflon support and dried at 70 °C for 10 h in an oven. By changing the weight ratio of graphene, a serie of chitosan/graphene composite films: CS-G(0,02 %m), CS-G(0,05 %m), CS-G(0,1 %m) CS-G(0,2 %m), CS-G(0,5 %m), CS-G(0,8 %m), CS-G(1 %m), CS-G(3 %m) was prepared.

2.10 Elaboration of composite chitosan/graphene oxide films

An aqueous benzoic acid (0,055 M) solution 100 mL was prepared at 80 °C. After a completely dissolution of benzoic acid, the solution was cool down. Highly oxidized graphene oxide synthesized from natural graphite was dispersed in benzoic acid solution. Based on this, a desired amount of graphene oxide powder (0,5 mg - 30mg) was dispersed into 100 mL of benzoic acid solution and was treated by mild ultrasound for 15 min in a 250 mL beaker, and there forms a homogeneous suspension. 1 g chitosane were added into the suspension under stirring at a concentration of 1% (w / w). After a completely dissolution of chitosan, the mixed solution (4 mL) was casted on a Teflon support. Le mixture solution on Teflon support was dried at 70 °C for 10 h in an oven. By changing the weight ratio of graphene oxide, a series of chitosan/graphene oxide composite films as CS-GO(0,05 %m), CS-GO(0,2 %m), CS-GO(0,5 %m), CS-GO(0,8 %m), CS-GO(1 %m), CS-GO(3 %m) were prepared.

The composite film chitosan/graphene oxide were immersed in 0,25M aqueous NaOH 30 min to neutralize the acid followed by washed in ultrapure water (3 times) and dried in oven at 70°C 10h in an oven. General procedure for the synthesis of graphene and heteroatom doped graphene.

2.11 Synthesis of nitrogen-doped graphene (N)G from chitosan aerogels and chitosan aerogels impragnated with [EMIm][dca]

Chitosan aerogels (270 mg) were put in an oven under an Ar atmosphere. Annealing step was performed at 200 °C for 2 h. Then, the chitosan aerogels were heated to a final temperature of 900 °C (3°C.min^{-1}). After cooling, the mass of product was analysed (40, 5 mg, 15 % yield). The exfoliation was performed by suspending the graphitized chitosane aerogels in ultra pur water and sonificating with an ultrasound source (400 W) for 2 h. The resulting dispersion was left for approximately 24 h to allow any unstable aggregates to form. At this time, the suspension was centrifuged for 30 min at 1500 rpm to obtain a homogeneous dispersion of N-doped graphene. The supernatant was collected, filtered on Buchner with a nylon membrane (Ø ~ 0,45 µm). The (N)G solid was dried in an oven at 60 °C for 6 h and stocked in a flask. The sediment can be treated by four sonification-centrifugation cycles, to get a final mass of 36,4 mg (90 % yield based on graphitized chitosane aerogels mass).

The same thermic treatment was applied to chitosan/[EMIm][dca] aerogels from batch 1 (721 mg) and from batch 2 (622 mg). After this process, the mass of product was analysed. The mass of graphitized aerogels was 91 mg in the batch 1 (12,6 % yield) and 60 mg in the batch 2 (9,6 % yield). The exfoliation was performed by suspending the graphitized chitosane aerogels in NMP and sonificating with an ultrasound source (400 W) for 2 h. The resulting dispersion was left for approximately 24 h to allow any unstable aggregates to form. At this time, the suspension was centrifuged for 30 min at 1500 rpm to obtain a homogeneous dispersion of N-doped graphene. The supernatant was collected, filtered on Buchner with a nylon membrane (Ø ~ 0,45 µm) and washed with ethanol. The (N)G solid was dried in an oven at 60 °C for 6 h and stocked in a flask. The sediment can be treated by four sonification-centrifugation cycles, to get a final mass of 9, 8 mg (10,7 % yield based on graphitized chitosane aerogels mass) from batch 1 and 7,5 mg (12,5 % yield based on graphitized chitosane aerogels mass) from batch 2.

2.12 Synthesis of sulphur-doped graphene (S)G

K-carrageenan aerogels (816,2 mg) were put in an oven under an Ar atmosphere. Annealing step was performed at 200 °C for 2 h. Then, the κ-carrageenan aerogels were heated to a final temperature of 900 °C (3°C.min^{-1}). After cooling, the mass of product was analysed (195, 6 mg, 23,9 % yield). The exfoliation was performed by suspending the graphitized κ-carrageenan aerogels in ultra pur water and sonificating with an ultrasound source (400 W) for 2 h. The resulting dispersion was left for approximately 24 h to allow any unstable aggregates to form. At this time, the suspension was centrifuged for 30 min at 1500 rpm to obtain a homogeneous dispersion of S-doped graphene. The supernatant was collected, filtered on Buchner with a nylon membrane (Ø ~ 0,45 µm). The (S)G solid was dried in an oven at 60 °C for 6 h and stocked in a flask. The sediment can be treated by four sonification-centrifugation cycles, to get a final mass of 39,1 mg (20 % yield based on graphitized κ-carrageenan aerogels mass).

2.13 Adsorption of eosin Y with chitosan aerogels, chitosan/graphene (0,5%m) aerogels and chitosan/graphene oxyde (0,5%m) aerogels.

An eosin Y 100 mL (7 $mg.L^{-1}$) batch was prepared, the pH solution was adjusted to pH = 4. Then 10,1 mg biopolymers aerogels was put in the batch. The suspension was stirred (100 $rpm.min^{-1}$) at room temperature for 15 min. The adsorption capacity of chitosan aerogels and aerogels composite was measured at different times using the following procedure: filtrated eosin Y solution (filter of PTFE; Ø = 2 µm) was analysed by UV-VIS spectrometer at 516 nm. The molar absorptivity of eosin Y is $\varepsilon = 97\ 000\ mol^{-1}.L.cm^{-1}$.

DESCRIPTION DES TECHNIQUES D'ANALYSE

ANNEXE 1 : SPECTROSCOPIE RAMAN DU GRAPHENE

La bande G du graphène apparait à 1 560 cm^{-1}, c'est un procédé du premier ordre où un électron excité diffuse de manière inélastique en restant dans la même bande électronique du cône de Dirac (au niveau du point K ou K'). Cet électron émet un phonon d'énergie (1 560 cm^{-1}) dans le réseau cristallin. Puis l'électron va se recombiner de façon radiative en émettant un photon d'énergie égale à (Elaser-Ephononographène) (**Figure 1**). D'un point de vue structural, ce phénomène se traduit par un étirement (longitudinal et transversal) de la liaison carbone-carbone sp^2 du cycle aromatique.

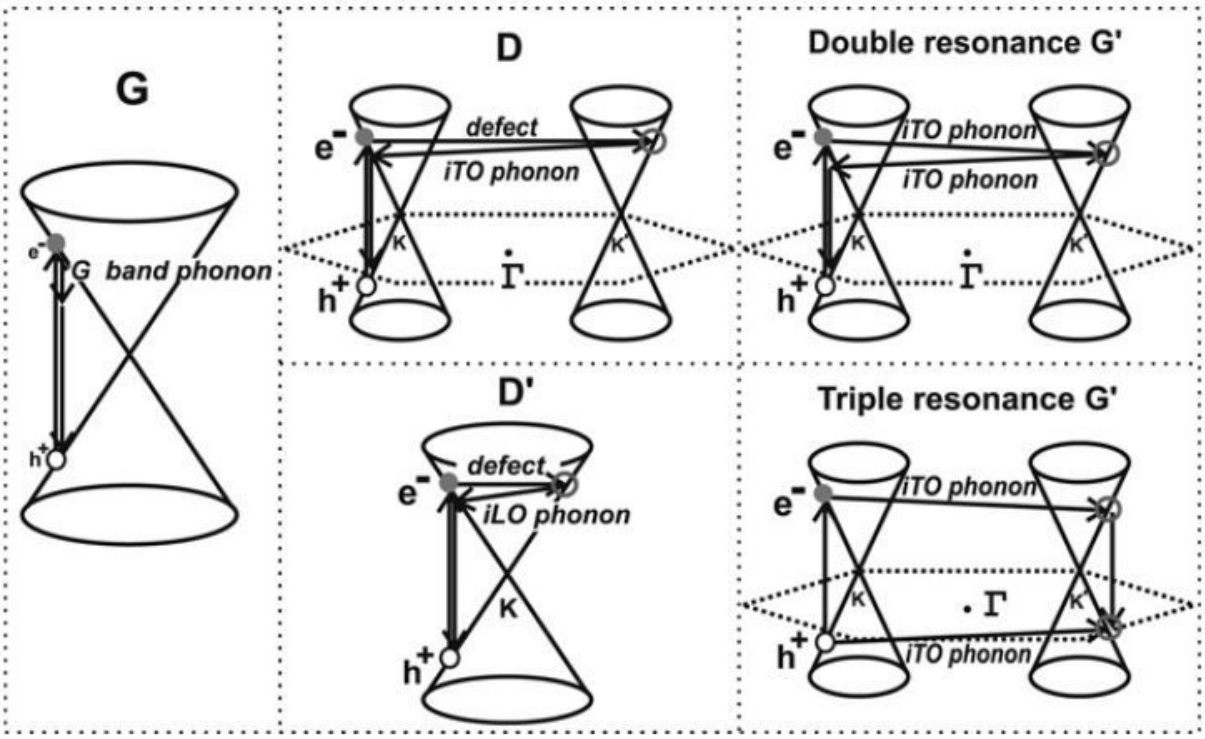


Figure 1 : Procédé du premier ordre de la bande G (à gauche). Procédé du second ordre de la bande D (au centre en haut) Procédé intra-valley de la bande D (au centre en bas). Procédé de double résonnance (en haut à droite). Procédé de triple résonance (à droite).

La bande D du graphène apparait à 1 360 $cm^{-}1$, c'est un procédé du second ordre où un électron est excité par un faisceau monochromatique, il subit une dispersion inélastique avec un phonon ou un défaut de vecteur d'onde q et d'énergie Ephonon qui transfère l'électron du cône de Dirac K vers K' de vecteur d'onde (K+q). L'électron est rediffusé vers l'état K et émet un photon d'énergie égale à la différence entre l'énergie du laser et l'énergie du phonon provenant du graphène en se recombinant avec un trou de ce même état K (Figure 2).[31]Les modes de vibration des atomes de carbone de configuration sp^3 sont visibles uniquement dans la gamme de l'UV. Le changement d'état de l'électron peut se réaliser de façon « intra-valley », c'est à dire sur le même cône de Dirac K ou K' d'un seul atome de carbone, on nomme cette bande D'. Suite à l'excitation par une source lumineuse d'un électron du matériau (au niveau du point K) subit une dispersion inélastique avec un photon de vecteur d'onde q et d'énergie (Ephononographène = 1 350 cm^{-1}) qui le transfère du cône de Dirac K vers K'.

L'électron effectue le processus inverse et revient à la bande proche du point K en émettant un deuxième phonon de même énergie (Ephononographène = 1 350 cm^{-1}). L'électron se recombine en émettant un photon d'énergie à (Elaser-2Ephononographène).

La bande 2D apparait à 2 700 cm^{-1}, c'est un procédé du second ordre où un électron au point K est excité par un faisceau monochromatique et subit une dispersion inélastique avec un photon de vecteur d'onde – q qui le transfère du cône K vers K'. L'électron est rediffusé vers l'état K et émet un photon d'énergie égale à la différence entre l'énergie du laser et l'énergie du phonon provenant du graphène en se recombinant avec un trou de ce même état K. Il peut se produire dans le cas d'un monofeuillet de graphène une augmentation de l'intensité de la bande 2D qui se traduit par un phénomène de « triple résonance » (**Figure 1**). Un électron au point K est excité par un faisceau monochromatique et il subit une dispersion inélastique avec un photon de vecteur d'onde –q qui le transfère du cône K vers K'. Le trou formé au cône de Dirac K subit lui aussi une dispersion inélastique avec un photon de vecteur d'onde q qui le transfère du cône K vers K'. L'électron se recombine au niveau du cône K'.

ANNEXE 2 : ISOTHERMES D'ADSORPTION ET DE DESORPTION DES AEROGELS DE K-CARRAGHENANE

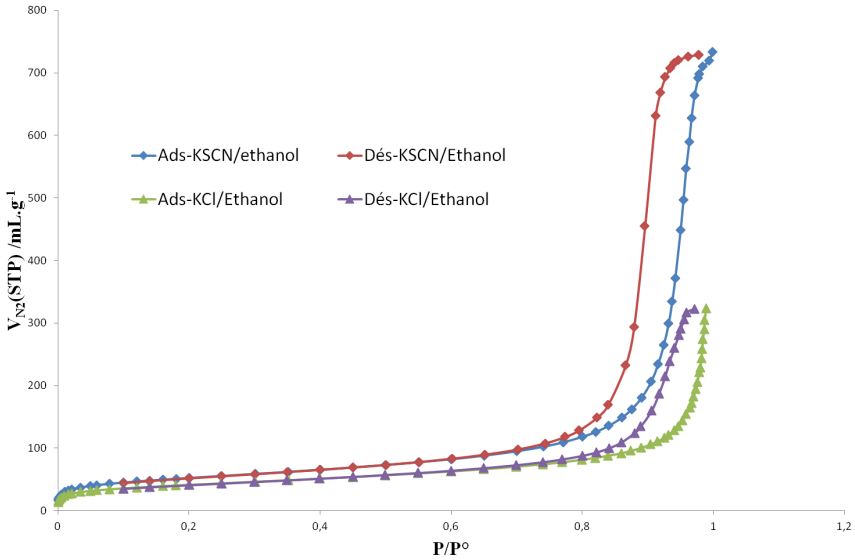


Figure 2 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote pour les aérogels de κ-carraghénane issus du lot A et du lot B

Les aérogels du lot A et B (**Figure 2**) présente une isotherme d'adsorption de type IV selon la classification de l'IUPAC. Ce type d'isotherme est caractérisé par un palier de saturation. Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'étant pas réversible, on observe une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption. Pour ces matériaux, cette hystérésis est prononcée. Ils ont ainsi une large surface spécifique avec des mésopores. De plus, l'isotherme des aérogels du lot B (KSCN/Ethanol) a un volume d'azote adsorbé et désorbé plus important que l'isotherme des aérogels du lot A (KCl/Ethanol). Les aérogels du lot B ont donc une surface spécifique plus importante que les aérogels du lot A.

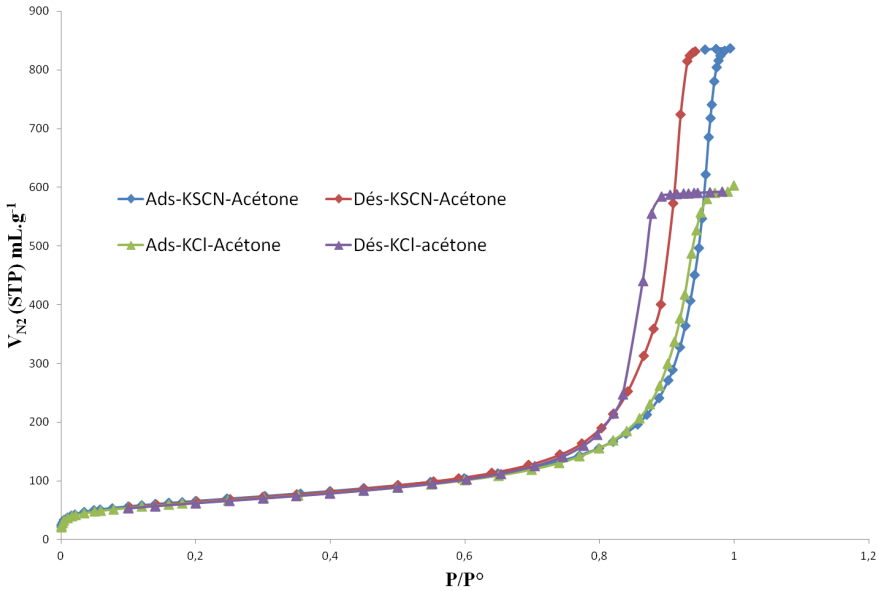


Figure 3 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote pour les aérogels de κ-carraghénane issu du lot C et du lot D

Les aérogels du lot C et D (**Figure 3**) présente une isotherme d'adsorption de type IV selon la classification de l'IUPAC. Pour ces deux lots, l'hystérésis est prononcée. Ils ont ainsi une large surface spécifique avec des mésopores. De plus, l'isotherme des aérogels du lot D (KSCN/Acétone) a un volume d'azote adsorbé et désorbé plus important que l'isotherme des aérogels du lot C (KCl/Acétonoe). Les aérogels du lot D ont donc une surface spécifique plus importante que les aérogels du lot C.

ANNEXE 3 : DETERMINATION DE LA DISPERSION DU GRAPHENE DANS LA MATRICE PAR LE MODELE HALPIN-TSAI

Pour déterminer la dispersion du graphène dans la matrice de chitosane, nous avons utilisé les équations d'Halpin-Tsai présentées ci-dessous. Selon, l'orientation des fibres au sein de la matrice il est possible d'utiliser deux équations différentes.

$$E_{composite} = E_{matrice}\left(\frac{3}{8}\frac{1+\eta_{par}\xi\nu_C}{1-\eta_{par}\nu_C} + \frac{5}{8}\frac{1+2\eta_{per}\nu_C}{1-\eta_{per}\nu_C}\right) \ (Equation\ 1)$$

$$E_{composite} = E_{matrice}\left(\frac{1+\eta_{par}\xi\nu_C}{1-\eta_{par}\nu_C}\right) \ (Equation\ 2)$$

$$\eta_{par} = \frac{\left(E_{graphène}/E_{matrice}\right)-1}{\left(E_{graphène}/E_{matrice}\right)+\xi} \ (Equation\ 3)$$

$$\eta_{per} = \frac{\left(E_{graphène}/E_{matrice}\right)-1}{\left(E_{graphène}/E_{matrice}\right)+2} \ (Equation\ 4)$$

$$\xi = \frac{2l_{graphène}}{e_{graphène}} \ (Equation\ 5)$$

Avec :

$E_{composite}$, $E_{matrice}$ et $E_{graphène}$ correspondent au module d'élasticité du composite, de la matrice de chitosane et du graphène respectivement.

η_{par} terme qui prend en compte une orientation longitudinale du feuillet de graphène dans le film, le module d'élasticité du chitosane et du graphène. Il est déterminé par **l'équation 3**.

η_{per} terme qui prend en compte une orientation transversale du feuillet de graphène dans le film, le module d'élasticité du chitosane et du graphène. Il est déterminé par **l'équation 4**.

ν_C correspond à la fraction volumique du graphène dans le chitosane.

ξ est le facteur de forme du graphène (**Equation 5**), il est obtenu en effectuant le rapport entre la largueur du feuillets de graphène $l_{graphène}$ = 1 µm et $e_{graphène}$ = 0,35 nm.

L'équation 1 permet de calculer le module de Young du film composite CS/G dans le cas où une partie des feuillets de graphène ont une orientation longitudinale et l'autre partie une orientation transversale au sein de la matrice.

L'équation 2 permet de calculer le module de Young du film composite CS/G dans le cas où les feuillets de graphène ont une orientation longitudinale au sein de la matrice.

Ensuite les valeurs de module d'élasticité calculées sont comparées aux valeurs de module d'élasticité mesurées. Si les données calculées sont proches des données mesurées alors le modèle mathématique arrive à décrire le comportement mécanique du film composite.

De plus, il est possible de remonter à l'état de dispersion du graphène dans la matrice du chitosane grâce au facteur de forme, et plus précisément au terme $e_{graphène}$ correspondant à l'épaisseur du renfort.

L'un des avantages du modèle Halpin-Tsai par rapport à d'autres modèles plus simples est qu'il prend en compte la géométrie du renfort et l'orientation de celui-ci dans la matrice.

ANNEXE 4 : CARACTERISATION DES FILMS COMPOSITES SYNTHETISES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des rayons X a été utilisée à fin d'estimer la dispersion du graphène dans la matrice de chitosane lors de la préparation des films composites chitosane/graphène.

Pour les travaux de cette thèse, un diffractomètre Panalytical X' pert Pro (Phillips) a été utilisé. Cet appareil, fonctionnant selon la géométrie Bragg-Brentano, utilise les raies d'émission du cuivre ($\lambda K\alpha 1$ = 1,540598 Å et $\lambda K\alpha 2$ = 1,544426 Å). Le porte échantillon se déplace à une vitesse de 2ω. Le générateur est utilisé à 40kV et 45mA, avec une fente de divergence de 1°.

Les films composites analysés sont déposés sur un support en verre, et placé sur le porte –échantillon du diffractomètre. Les acquisitions sont en général effectuées de 5 à 120° pendant 10 minutes pour les acquisitions rapides.

ANNEXE 5 : ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (TGA)

Les Analyses Thermogravimétriques permettent également d'étudier le comportement en température des matériaux. Un échantillon est placé sur une nacelle reliée à une microbalance, et l'ensemble est placé dans un four. L'évolution de la masse de l'échantillon avec la température peut ainsi être mesurée. Cette technique permet d'observer la dégradation du matériau, ainsi que d'autres phénomènes thermiques tels que la perte en eau ou encore l'oxydation. Dans le cas de composites, la TGA peut également être utilisée afin de mesurer le taux de charges présent dans un échantillon. Le polymère se dégrade en général avant les charges, donc la masse résiduelle après la dégradation du polymère correspond au taux de charges de ce dernier.

ANNEXE 6 : CARACTERISATION DES PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES PAR DMA ET DMTA

Le comportement des polymères n'est pas élastique linéaire comme pour la plupart des solides. Il résulte en fait de la superposition du comportement d'un solide purement élastique et d'un fluide visqueux. On parle alors de comportement viscoélastique. La DMA permet de caractériser ce comportement mécanique spécifique des polymères dans le domaine des faibles déformations.

L'application d'une contrainte sinusoïdale ($\tau^* = \tau 0.\ e^{j\omega t}$) de faible amplitude à un solide élastique se traduit par la mesure d'une déformation sinusoïdale en phase avec elle, comme le veut la loi de Hooke ($\tau^* = G.\gamma^*$).

L'application d'une telle contrainte à un matériau purement visqueux se traduit par la mesure d'une déformation en quadrature de phase. En effet, selon la loi de Newton $\tau = \eta.\dot{\gamma}$ avec $\dot{\gamma} = \gamma^*.\ e^{j\pi/2}$.

Le comportement viscoélastique induit d'un déphasage δ, compris entre 0 et $\pi/2$, entre la contrainte appliquée au matériau et sa déformation, comme le montre la **Figure 4**.

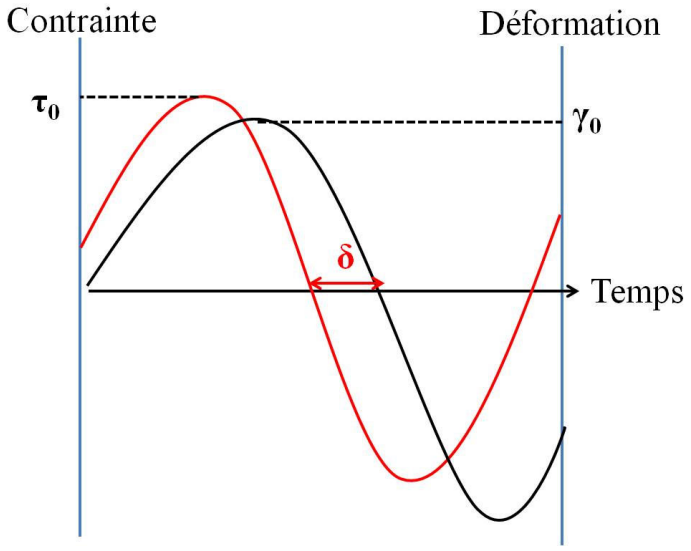


Figure 4 : Déphasage entre la contrainte appliquée et la déformation subie par un polymère

L'appareillage (TA AR1000), utilisé en traction rectangulaire, impose une contrainte de traction au matériau étudié. Son module de traction G* peut donc être déterminé (**Equation 6**). Il est constitué d'une partie réelle G' (module de conversation), caractérisant la composante élastique du comportement du matériau, et une partie complexe G'' (module de perte), liée au comportement visqueux du polymère. Le rapport (**Equation 7**) de ces deux modules correspond alors à la tangente du déphasage (appelé angle de perte).

$$G^* = G' + iG'' \qquad \textit{(Equation 6)}$$

$$Tan\delta = \frac{G''}{G'} \qquad \textit{(Equation 7)}$$

La DMTA permet d'observer l'évolution de ces grandeurs avec la température. L'échantillon est placé dans un four, et est maintenu entre deux mords. Une contrainte de traction sinusoïdale lui est alors appliquée. Le tracé de l'évolution du module de conservation avec la température permet alors de mettre en évidence les transitions caractéristiques du matériau, comme le montre la **Figure 5**.

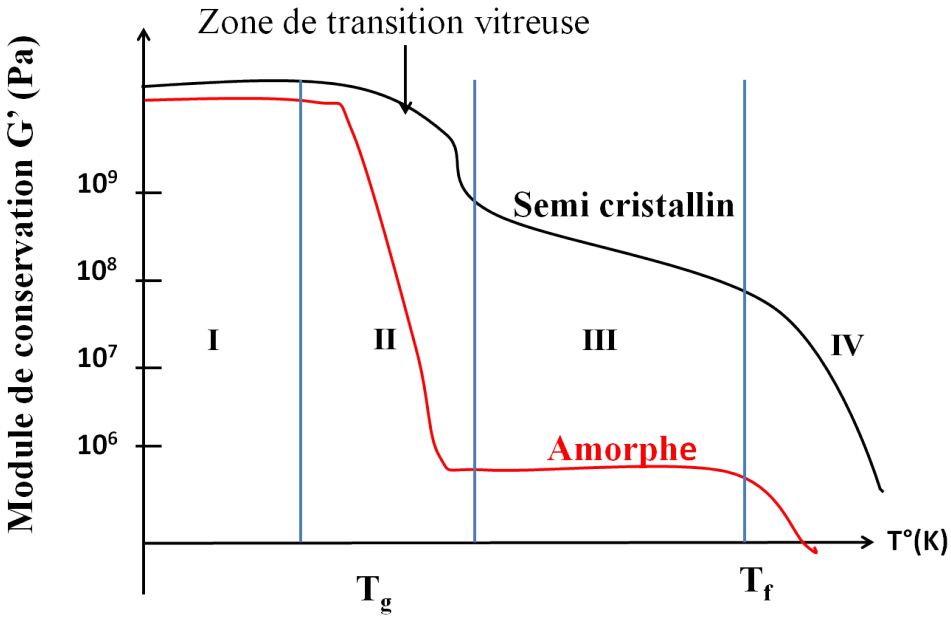


Figure 5 : Evolution du module de conservation d'un polymère amorphe et d'un polymère semi-cristallin avec la température

Toutes les analyses effectuées lors de cette thèse ont été réalisées avec une amplitude de 20 µm, une vitesse de 5 °C.min^{-1} et une fréquence de déformation de 1 Hz.

ANNEXE 7 : MESURES DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

L'appareil utilisé au cours de cette thèse possède une source de haute tension Keithley 237. Il permet la mesure de très faibles courants électriques à partir de tensions pouvant aller jusqu'à 1000 V. L'échantillon est suspendu entre deux plaques de cuivre jouant le rôle d'électrodes (voir la **Figure 6**). Le tracé du courant électrique mesuré en fonction de la tension appliquée à l'échantillon permet de déterminer sa résistance par régression linéaire (loi d'Ohm).

$$\rho = R\,\frac{L}{D} \qquad \textit{(Equation 8)}$$

$$\rho = R\ L/D \qquad \textit{(Equation 9)}$$

Avec :

ρ : la résistivité du composite (Ω par carré)

R : la résistance du composite (en Ω)

L : longueur du composite (en cm)

D : écart entre les deux électrodes (en cm)

Figure 6 : Appareillage de mesure électrique Keithley 237

ANNEXE 8 : ANALYSE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

1) Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB permet d'observer la topographie de la surface d'un échantillon, avec un pouvoir de résolution latéral de l'ordre de 3 à 10 nm, un grandissement de 10 000 à 40 000, et une profondeur de champ pouvant varier de plusieurs centimètres à faible grandissement à quelques micromètres au grandissement maximal. Le MEB repose sur le même principe qu'un microscope optique, à la différence près que le rayon incident est constitué par un faisceau d'électrons au lieu d'un rayon de lumière visible. Typiquement, un MEB est constitué :

a) D'une colonne électronique comprenant : un canon à électrons produisant un faisceau, des lentilles électroniques (condensateurs) pour focaliser le faisceau, une bobine pour optimiser le vide aux différents niveaux de la colonne,
b) D'un ensemble de détection comprenant : des détecteurs d'électrons secondaires, des détecteurs d'électrons rétrodiffusés et un détecteur de rayonnement X à dispersion en énergie (Energy Dispersive Spectrometer, EDS ou EDX) (figure 5).

Lorsqu'un faisceau électronique d'énergie E_0 pénètre dans un échantillon solide, il subit essentiellement deux types d'interactions : élastiques et inélastiques. Les interactions élastiques, principalement avec le noyau, provoquent des variations plus ou moins brutales de la direction des électrons incidents (« diffusion »). Ces interactions conduisent globalement aux émissions de différents types d'électrons : rétrodiffusés, secondaires et rayons X.

L'émission électronique rétrodiffusée est sensible à la fois au relief de l'échantillon et à sa composition chimique. Les images obtenues par électrons rétrodiffusés permettent donc d'observer les différentes phases de l'échantillon en contraste de numéro atomique.

L'émission électronique secondaire est très sensible au relief de la surface de l'échantillon. Les images obtenues par électrons secondaires permettent donc d'observer la topographie de surface de l'échantillon.

a. Préparation des échantillons

L'analyse d'échantillons par MEB demande un travail de préparation minutieux. Ceci est particulièrement vrai dans le cas d'observations des films et des aérogels composites CS/G. En effet, les analyses sont en général réalisées sur des faciès de rupture des échantillons. Les matériaux polymères étant très déformables, il peut être difficile d'observer une surface représentative de l'échantillon.

Les films composites CS/G n'ont pas été métallisés par du carbone. Pour l'observation d'une section d'un film composite CS/G, le film a été au préalable plongé dans l'azote liquide puis fractionné en deux morceaux. Après que le film soit revenu à température ambiante, la partie sectionnée est observée au MEB.

Les aérogels de chitosane et les aérogels composites CS/G et CS/GO ont été métallisés au carbone. Pour observer une coupe d'aérogel composite CS/G, l'aérogel a été figé dans une résine époxyde, puis l'échantillon a été découpé à l'aide d'un microtome. L'échantillon est ensuite métallisé au carbone et observé au MEB.

b. Imagerie

Une fois préparés, les échantillons peuvent être analysés. La microscopie Electronique à Balayage est une technique permettant un nombre conséquent d'analyses, permises par les nombreux phénomènes physiques résultant de la projection des électrons à la surface des échantillons. Ces phénomènes sont rappelés sur la **Figure 7**.

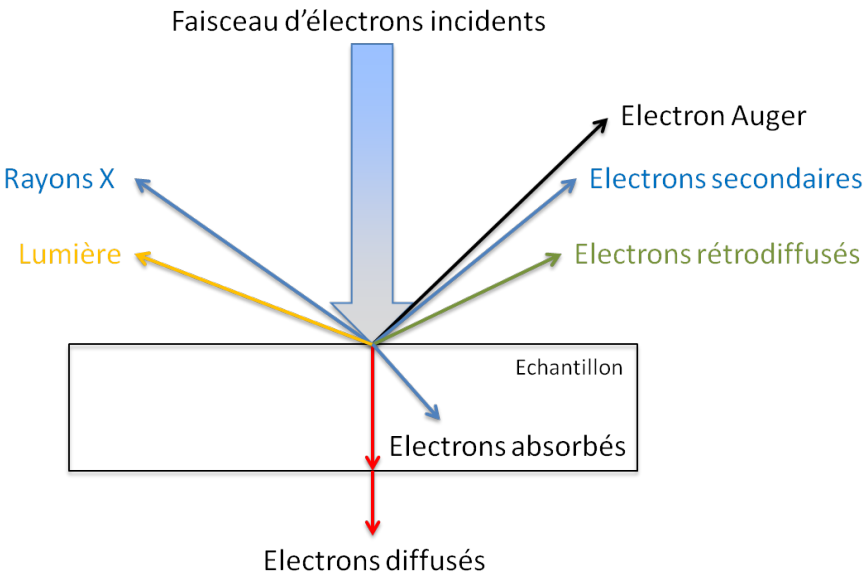


Figure 7 : Phénomènes provoqués par l'incidence d'électron à la surface d'un échantillon

Sur l'appareillage utilisé (ZEISS supra 55 couplé à un système d'analyses EDAX Trident), la surface de l'échantillon est donc balayée par un faisceau d'électrons, produit par une pointe FEG (Field Emission Gun). Deux détecteurs à électrons secondaires sont utilisés pour l'imagerie. Le premier (détecteur « In Lens ») est placé à la verticale de l'échantillon, au niveau de la lentille objective (d'où son appellation). Le deuxième (détecteur « SE2 »), est de type Everhart Thornley et permet de récolter les électrons de faible énergie grâce à une grille polarisée. Ce dernier détecteur donne de meilleurs résultats pour l'observation de la topologie de l'échantillon. Il a été le plus souvent utilisé pour l'analyse des composites élaborés.

2) Analyses de compositions (EDS)

Les rayons X émis suite à l'incidence des électrons sur l'échantillon peuvent permettre une analyse de composition de ce dernier, grâce à un appareillage d'analyse par Spectroscopie en Dispersion d'Energie (EDS).

Les atomes de la zone analysée vont être excités par le faisceau d'électrons. Leur désexcitation va s'accompagner de l'émission de rayon X, dont l'énergie sera caractéristique des atomes dont ils proviennent. L'appareillage d'EDS permet ainsi d'obtenir un diagramme en énergie, grâce auquel chaque élément présent dans la zone analysée peut être identifié et sa proportion relative calculée. Il est cependant nécessaire de préciser que la réponse de chaque élément n'est pas identique, ce qui fausse souvent les analyses en surestimant ou sous-estimant la proportion relative de certains d'entre eux. Pour obtenir les résultats les plus faibles possibles, un étalonnage est souvent nécessaire.

3) Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Une analyse par Microscopie Electronique en Transmission permet l'étude d'un matériau à une échelle beaucoup plus fine que lors d'une analyse MEB. Cela peut donc permettre d'accéder à des informations plus localisées, notamment en termes d'imagerie ou de composition chimique. Cependant, une attention particulière doit être portée à la représentativité des résultats obtenus.

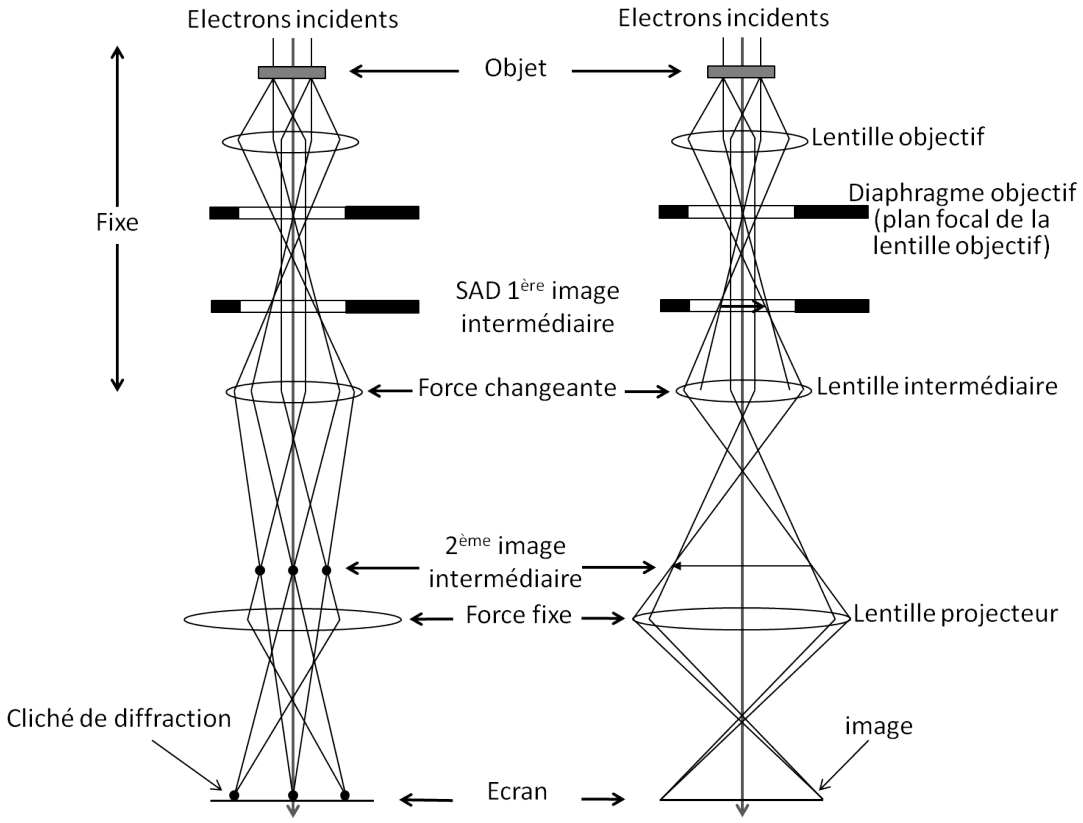


Figure 8 : Schéma de principe du MET en mode diffraction (à gauche) et en mode imagerie (à droite).

Contrairement à une analyse MEB, ce sont les électrons diffusés au travers du matériau qui sont étudiés lors de telles analyses. Il existe deux « mode d'usage » d'un Microscope Electronique à transmission. Le premier est le mode « imagerie », permettant d'observer l'échantillon et d'en analyser la composition chimique par EDS.

Le deuxième mode existant est le mode « diffraction électronique » ou des informations sur la structure cristallographique des matériaux étudiés peuvent être extraites. Le schéma de fonctionnement du MET dans ces deux modes d'usage est présenté en **Figure 8**.

ANNEXE 9 : ANALYSE SPECTROSCOPIQUE

1) Spectroscopie Raman

L'analyse Raman est réalisée par excitation du matériau, à l'aide une puissante source lumineuse monochromatique, le matériau réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée de manière élastique sans variation d'énergie donc de longueur d'onde. Néanmoins, des photons dans un nombre très limité peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents créant les radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée. En spectroscopie Raman on s'intéresse aux énergies de vibration et de rotation très faible par rapport à celle du photon incident.

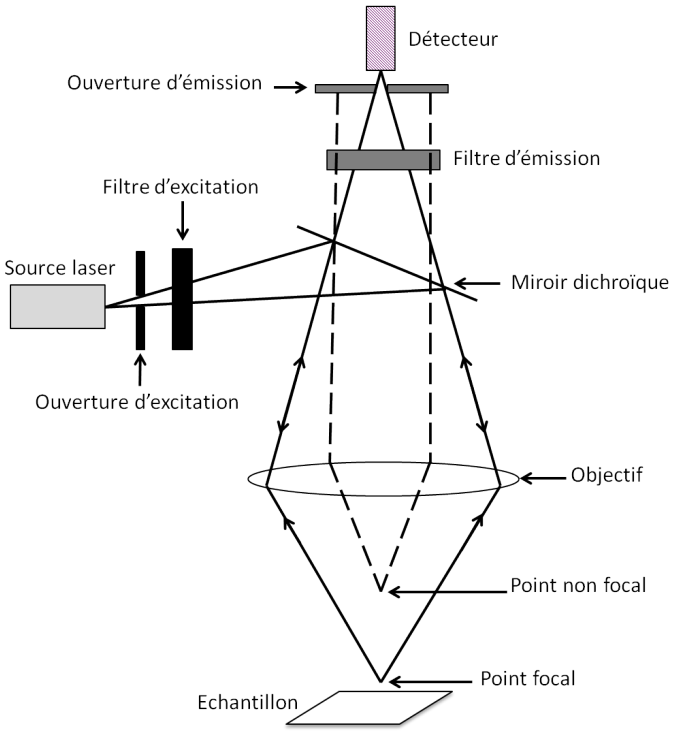


Figure 9 : Fonctionnement du spectromètre Raman

Les radiations de la source monochromatique parcourent une fibre optique jusqu'aux matériaux à analyser et entraine sont excitation. La lumière créée est recueillît par un capteur, puis amené par une fibre optique jusqu'au séparateur. Associé à un détecteur, celui-ci fournit alors les données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être informatiquement traités. Le fonctionnement du spectromètre Raman est présenté sur la **Figure 9**.

La spectroscopie Raman permet de caractériser la structure cristalline, d'identifier un composer chimique, de déterminer la structure moléculaire et d'étudier des systèmes amorphes.

Cette technique à l'avantage de ne pas dégrader le matériau, ne demande pas de préparation particulière de l'échantillon, permet de caractériser des échantillons dont le volume est très petit (~10^{-18} m^3).

L'analyse peut être réalisée sous une atmosphère contrôlé ou à haute température. Toutefois, des phénomènes indésirables peuvent se produire tels que des réactions photochimiques, multi photonique ou la décomposition de l'échantillon par échauffement.

2) Spectroscopie de photoélectrons X

L'analyse de l'énergie des électrons émis d'une substance irradiée par un rayonnement électromagnétique X. On accède directement à l'énergie de liaison (E_L) des niveaux électroniques des couches profondes (couches de cœur $E_L < 20$ eV) et de valence. E_L de cœur est spécifique à l'atome (ce qui permet son identification et son dosage) et renseigne sur l'état chimique des composés.

La distribution en énergie des électrons de la valence donne des informations sur la nature des liaisons chimiques et sur la structure électronique du système la méthode est applicable au gaz et solides. On peut déterminer EL correspondant à chaque pic par la relation d'Einstein :

$$E_L = hv - E_c \qquad \textit{(Equation 10)}$$

Avec :

E_L : énergie de liaison (en J)

E_C : énergie cinétique (en J)

H : constante de planck = $6{,}626.10^{-34}$ J.s

N : fréquence de radiation (en s^{-1})

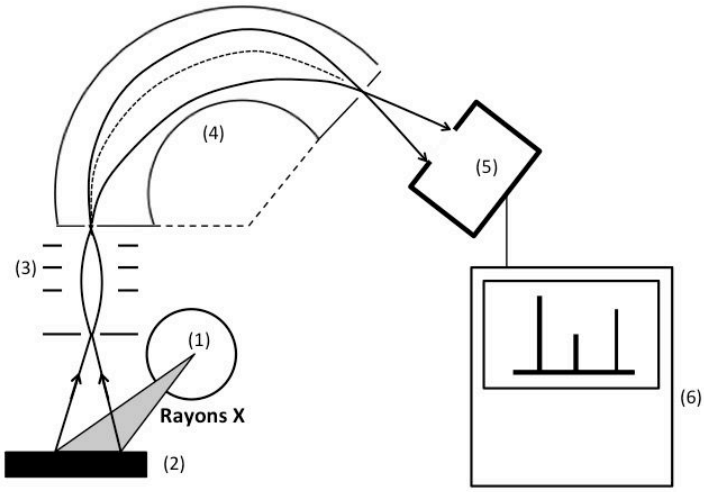


Figure 10 : Schéma du fonctionnement de spectrométrie de photoélectrons X. (1) Tube à rayon X ; (2) Echantillon ; (3) Système de focalisation électronique ; (4) Spectromètre ; (5) Détecteur à électron (channeltron) ; (6) Système d'acquisition et de traitement des données.

Une installation de photoélectrons comprend (**Figure 10**) :

Une source de photons qui correspond à un tube à rayon X à anode en aluminium ou en magnésium. Les largeurs de raies AlKα (1486,6eV) et MgKα (1253,6eV) sont respectivement

égales à 0,85 eV et 0,70 eV. Il ne faut pas que la largeur de son spectre prise à mi-hauteur dépasse 1 eV.

Ensuite, il y a un analyseur dispersif (type condensateur hémisphérique à double focalisation à 180°) qui a été adopté par la majorité des constructeurs.

Enfin, le détecteur est en général un multiplicateur d'électron placé après la fente de sortie et détecteur unique peut être remplacé par un multidétecteur. Le multidétecteur est indispensable pour compenser les pertes d'intensité occasionnées dans le cas d'un monochromatisation de la source de photon.

L'échantillon doit avoir une épaisseur supérieure à la profondeur analysée, c'est-à-dire supérieure à 0,5 nm ou 1 nm.

3) Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

La spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur le principe d'absorption du rayonnement par les molécules, dans le domaine de longueurs d'onde correspondant à l'ultraviolet (190 à 400 nm) et au visible (400 à 800 nm). La spectrosphotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (UV-visible) est une méthode d'analyse quantitative. L'absorption du rayonnement UV-VIS par les molécules permet de mesurer la concentration des molécules présentes dans le trajet du rayonnement. La loi de Beer-Lambert (**Equation 11**) relie, à une longueur d'onde où la molécule absorbe, la quantité de rayonnement transmis par le milieu et la concentration des molécules qui absorbent.

$$A = \log\frac{I^0}{I} = \varepsilon l c \qquad \textit{(Equation 11)}$$

Avec :

A : absorbance du milieu à la longueur d'onde λ (nm)

I^0 et I : intensité du rayonnement à la longueur d'onde λ, avant et après traversée de la cellule,

E : coefficient spécifique d'absorbance molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)

C : concentration des molécules qui absorbent à la longueur d'onde λ ($mol.L^{-1}$)

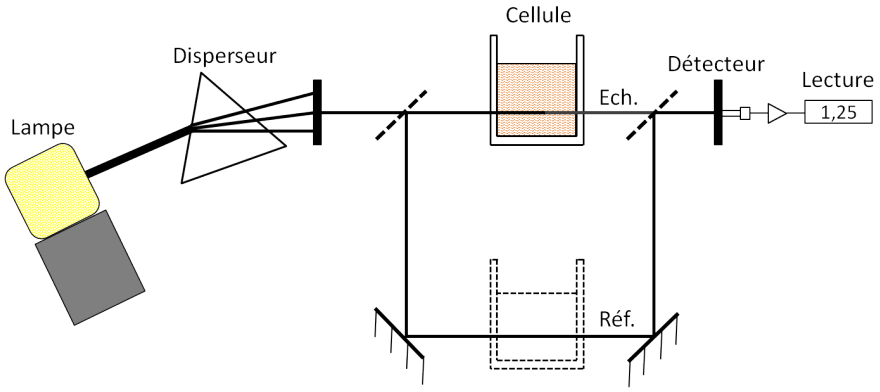


Figure 11 : Fonctionnement du spectromètre UV-Visible

La **Figure 11** présente le schéma du principe d'un spectrophotomètre à double faisceau. A la sortie du monochromateur, un dispositif optique sépare le faisceau monochromatique en deux faisceaux qui vont traverser deux cuves de mesure.

La cuve de mesure où se trouve l'échantillon, et la cuve de référence qui contient une solution dont la matrice est identique à celle des échantillons, mais sans la molécule soumise à l'analyse.

Afin de couvrir tout le spectre UV-VIS, les sources de rayonnement sont constituées généralement de deux lampes : dans l'ultraviolet, une lampe de deutérium émet un rayonnement continu, auquel se superposent deux raies de l'atome de deutérium ; dans le visible, une lampe à filament de tungstène émet un spectre continu. Certains spectrophotomètres n'utilisent qu'une lampe, au xénon, dont le spectre couvre tout le domaine UV-VIS.

Dans le cas simple où la bande d'adsorption de l'espèce à doser est isolée, l'utilisation d'une seule longueur d'onde suffit pour analyser les résultats et obtenir la concentration de l'espèce recherchée. Dans le cas de mélanges, si plusieurs longueurs d'onde sont à analyser ou plusieurs composés absorbants sont présents en solution, une analyse multivariable est nécessaire. Des méthodes mathématiques sont alors utilisées pour calculer un modèle de comportement permettant par la suite d'évaluer les concentrations à partir des seules absorbances.

ANNEXE 10 : ANALYSE DES PROPRIETES TEXTURALES

La texture d'un matériau est caractérisée par sa surface spécifique, ainsi que par sa porosité (volume poreux et distribution en taille de ses pores).Ces grandeurs peuvent être obtenues à l'aide de l'isotherme d'adsorption-désorption du diazote à 77K, pour lequel la quantité de diazote adsorbé à l'équilibre sous la pression P est mesurée.

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu les forces de Van Der Waals d'interaction entre la molécule de gaz et les atomes de la surface du matériau, mais aussi entre molécules de gaz. Ce sont essentiellement des forces de dispersion, attractives, et des forces de répulsion à courte distance. De manière simplifiée, l'énergie potentielle d'interaction entre deux atomes situés à la distance z de la surface du matériau est soumise au potentiel global Φ (équation 1). L'adsorption correspond à une situation d'équilibre, dont le paramètre potentiel d'adsorption A est essentiel (équation 2).

$$\varepsilon(r) = -\frac{C}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \qquad \textit{(Equation 12)}$$

Avec :

r: distance entre les deux atomes considérés

B et C : constantes dépendant des atomes considérés

$$\Phi = -C_{ij}\,\Sigma r_{ij}^{-6} + B_{ij}\Sigma r_{ij}^{-12} \qquad \textit{(Equation 13)}$$

$$A = -RT\,ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \qquad \textit{(Equation 14)}$$

Avec :

P : pression mesurée

P0 : pression de vapeur saturante du gaz

R : constante universelle des gaz parfaits

T : température d'acquisition de l'isotherme

Les isothermes d'adsorption représentent la quantité de diazote en fonction de la pression relative P/P0. A pression croissante, la branche d'adsorption est mesurée : le diazote s'accumule dans le matériau (appelé également adsorbant), et se concentre dans un premier temps à sa surface, puis dans un second temps dans le volume des pores. A pression décroissante, la branche de désorption est mesurée : les gaz retenus par adsorption à la surface du matériau sont libérés, la quantité d'adsorbat (molécule adsorbée) retenue diminue. A une température donnée, l'ensemble des états d'équilibre correspondant à des pressions comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante du gaz est appelé isotherme d'adsorption. L'isotherme obtenue expérimentalement est généralement représentée sous forme d'un graphique en reportant la quantité de gaz adsorbée par gramme de matériau en fonction de la pression relative d'équilibre P/P0, à la température considérée.

Les isothermes d'adsorption de l'azote sont classées selon différents types de matériaux (**Figure 12**) :

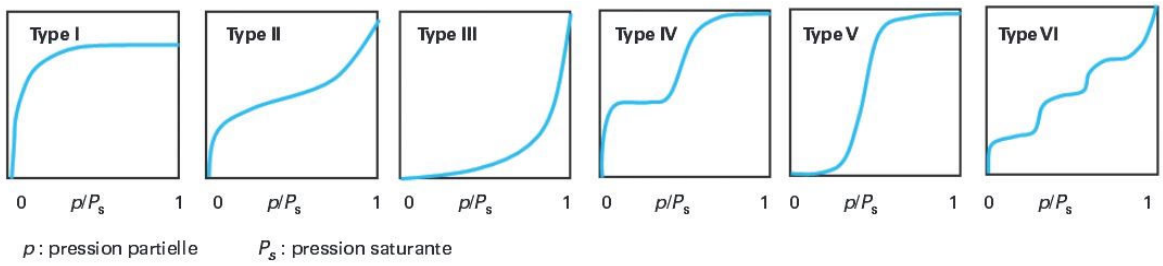


Figure 12 : Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC

Type 1, obtenu avec des matériaux contenant uniquement des micropores,

Type II, obtenu avec des matériaux non poreux ou macroporeux

Type III et V (plus rare), obtenus dans les cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe,

Type IV, obtenu avec des matériaux mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire,

Type VI, obtenu dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes.

L'adsorption de diazote à 77K sur le matériau préalablement dégazé est la méthode standard de l'étude de la texture d'un matériau. Sa surface spécifique (en m2.g-1) est communément évaluée par modélisation de la partie basse pression de l'isotherme selon le modèle BET proposé par Brunauer, Emmett et Teller, bas » sur un modèle d'adsorption du gaz en multicouches. Le volume de la monocouche couvrant intégralement la surface du matériau est déterminé à partir de l'équation BET (Equation 4). La surface spécifique du matériau est ensuite calculée selon l'équation 10 n supposant qu'une molécule de diazote occupe à la surface du matériau une aire de 0,162 nm^2.

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P^0} \qquad \textit{(Equation 14)}$$

Avec :

V : volume adsorbé à la pression P

Vm : volume de la monocouche

P0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat

C : constante

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V_{mol}} N\alpha\sigma \qquad \textit{(Equation 15)}$$

Avec

Vm: volume de la monocouche

Vmol : volume molaire du gaz

Na : nombre d'Avogadro

Σ : air occupée par une molécule d'adsorbat

Le volume poreux total du matériau est quant à lui calculé à partir de la quantité de diazote adsorbée à saturation. Toutefois, l'adsorption d'azote ne permet pas de mesurer le volume macroporeux des matériaux.