

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A. MIRA-BEJAIA



Faculté des Sciences Exactes

Département de physique

Mémoire de master

*Spécialité : Physique des matériaux.*

Thème :

*Étude de couches minces de CuO/RGO comme future  
génération d'électrodes de batterie au lithium*

Présentée par :

M<sup>elle</sup> KINZI Melaaz.

Soutenu le : 23/09/2020

Devant le Jury composé de :

Nom & prénom	Département d'affiliation	Grade	Qualité
Souici A . Hafid	Département physique	MCA	Président
Maizia Redouane	Département technologie	MCB	Examineur
Berd Mourad	Département technologie	MCB	Rapporteur
Kahouadji Badis	Département technologie	MCB	Rapporteur

Année universitaire 2019/2020

## Remerciement

*Je remercie Dieu, qui m'a donné le courage et la force de mener ce travail pour l'obtention du diplôme de master 2 en physique des matériaux,*

*Je remercie mes encadrateurs Messieurs **BERD Mourad** et **KAHOUADJI Badis** qui m'ont fait l'honneur d'encadrer mon travail de recherche et qui m'ont aidées à progresser grâce à leur conseil, leur esprit critique et leur soutien tout le long de la réflexion de cette recherche.*

*Je tiens aussi à remercier les membres du jury, Messieurs **Souici A. Hafid** et **Maizia Redouane** pour l'attention portée à mon travail et pour avoir accepté de le juger.*

*Je voudrais aussi exprimer ma gratitude à tous mes enseignants du département de physique et au chef du département en particulier monsieur **A. Chelouche**.*

*Grâce à tous ceux qui ont été sincèrement à mes côtés, grâce aussi à leurs conseils utiles et leur soutien moral, j'ai pu élaborer ce modeste travail.*

*Enfin, je voudrais exprimer mes remerciements à toute ma famille, et plus particulièrement à mes parents qui m'ont toujours soutenu et encouragé tout au long de mes études et, même dans les moments les plus difficiles. La confiance qu'ils m'ont donnée a été une source de motivation importante pour ma réussite.*

## Dédicace

*Je dédie le fruit de mes efforts :*

*À la personne la plus chère à mon cœur, pour celle qui a été un exemple de sagesse et qui m'a couvert de tendresse et qui n'a rien épargné pour me voir heureuse et réussir.*

*À mon cher père que dieu te garde.*

*À celle qui a sacrifié sa vie et son bonheur juste pour voir ses enfants réussir. À toi ma mère que dieu te garde pour nous.*

*Aux symboles de sagesse et sagacité à mes frères, et mes sœurs. À ceux qui ont toujours été là pour moi et qui m'ont comblé, à ma famille Kinzi.*

*À tous mes chères amis et les étudiants de ma promo je vous souhaite toute la réussite du monde.*

*M. Kinzi*

Sommaire.....	VI
Listes des figure et tableaux.....	IX
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I :Généralités sur les batteries lithium-ion</b>	
Introduction .....	5
I.1.Les accumulateurs .....	5
I.2.Les batteries .....	6
I.3.L'histoire des accumulateurs .....	6
I.5.L'évolution historique .....	8
I.6.L'architecture des batteries lithium .....	10
I.7.Le fonctionnement des batteries Li-ion .....	11
I.8.les matériaux d'électrode conventionnels .....	12
I.9.Les nouveaux matériaux d'électrodes .....	12
I.10.Les matériaux hybrides oxydes métalliques/ RGO .....	14
Conclusion .....	15
<b>Chapitre II :Généralités sur le graphène</b>	
Introduction .....	17
II.1.Carbone .....	17
II.2. Formes allotropies du carbone .....	18
II.2.1. Formes naturelles .....	19
II.2.1.1. Diamant .....	19
II.2.1.2. Graphite .....	19
II.2.1.3. Carbone amorphe .....	20
II.2.2. Formes synthétiques .....	21
II.2.2.1. Fullerènes .....	21
II.2.2.2. Nanotubes duCarbone .....	22
II.2.2.3. Graphène .....	23
II.3. Généralités sur le graphène .....	24
II.3.1. Histoire du graphène .....	25
II.3.2. Structure cristallographique .....	25
II.3.3. Structure électronique .....	26
II.3.4. Structure de bande .....	26
II.4. Techniques d'élaboration du graphène .....	27
II.4.1. Dépôt en phase vapeur (CVD) .....	28

II.4.2. Graphène épitaxie sur le carbure du silicium SiC .....	29
II.4.3. Exfoliation mécanique .....	29
II.4.4. Exfoliation chimique .....	30
II.4.5. Production du graphène par la réduction d'oxyde du graphène .....	30
II.4.6. Méthode de coupe des nanotubes .....	31
II.5. Propriétés du graphène .....	32
II.5.1. Propriétés optiques .....	32
II.5.2. Propriétés mécaniques.....	32
II.5.3. Propriétés électroniques .....	32
II.5.4. Propriétés thermiques .....	33
II.5.5. Propriétés chimiques .....	33
II.6. Application .....	33
II.6.1. Energie .....	33
II.6.2. Santé .....	33
II.6.3. Environnement .....	33
II.6.4. Matériaux composites .....	33
II.6.5. Électronique .....	33
II.6.6. Transistor .....	34
II.6.7. Électrodes transparentes .....	34
II.7. Oxyde du graphène .....	34
II.7.1. Oxyde du graphène .....	34
II.7.2. Structure .....	34
II.7.3. Techniques d'élaboration d'oxyde du graphène : .....	35
II.7.3.1. Synthèse de Brodie en 1859 .....	35
II.7.3.2. Synthèse de Staudenmaier-Hoffman-Hamdi en 1898 .....	36
II.7.3.3. Synthèse de Hummers et Offeman en 1958 .....	36
II.7.4. Propriétés .....	36
II.7.5. Application .....	37
II.8. Oxyde du graphène réduit .....	37
II.8.1. Réduction thermique .....	378
II.8.2. Réduction chimique .....	38

### **Chapitre III : Techniques de caractérisation**

Introduction .....	40
III.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	40

III.1.1. Principe de la diffraction des rayons X .....	40
III.2. Spectroscopie Infrarouge .....	42
III.2.1. Principe .....	43
III.3. Spectroscopie UV-Visible .....	44
III.3.1. Principe .....	44
III.4. Spectroscopie Raman .....	46
III.4.1. Principe .....	46
III.5. Microscope Électronique à Balayage .....	47
III.5.1. Principe .....	49
III.6. Analyses thermogravimétriques (ATG) .....	49
III.7. Volumétrie linéaire .....	51

### **Chapitre IV :Résultats et discussions**

Introduction .....	54
IV.1. Le protocole expérimental .....	54
IV.1.1. La méthode Hummers modifiée .....	54
IV.1.2. La réduction d'oxyde du graphène (RGO) .....	54
IV.2. Caractérisation .....	55
IV.2.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX) .....	55
IV.2.2. Caractérisation par l'analyse thermogravimétrique (ATG) .....	56
IV.2.3. Caractérisation par la spectroscopie Raman .....	57
IV.3. Synthèse de nanofeuilles CuO/RGO .....	58
IV.4. Caractérisation électrochimique .....	59
IV.4.1. Cycle charge-décharge .....	60
IV.4.2. La capacité spécifique et l'efficacité coulombique .....	61
<b>Conclusion générale</b> .....	62
<b>Références bibliographiques</b> .....	64

## Listes des figures

### Chapitre I : Généralités sur les batteries lithium-ion

Figure I- 1 : Schéma général d'une batterie .....	6
Figure I-2 : Comparaison des puissances en fonction densités d'énergie massiques des principaux accumulateurs électrochimiques (diagramme de Ragone) .....	7
Figure I-3: Schéma de fonctionnement d'une batterie Li-métal avec risque de formation de dendrites.....	9
Figure I-4: Formation d'une couche de passivation (SEI).....	10
Figure I-5 : Les composants d'une batterie lithium-ion.....	11
Figure I-6: Schéma d'une batterie Li-ion lors de la charge et la décharge....	12

### Chapitre II :Généralités sur le graphène

Figure II-1 : Géométries des orbitaux hybrides formés par les atomes de carbone.....	18
Figure II-2 : Les formes allotropies du carbone.....	18
Figure : II-3 a) Cristal de diamant . b) Structure Cubique du diamant. c) Structure cristalline lonsdaléite.....	19
Figure II-4 :a) le graphite minéral .b) la structure cristalline de graphite.....	20
Figure II-5 : a) Carbone amorphe. b) Structure de carbone amorphe.....	21
Figure II-6: a) Fullerène C <sub>60</sub> . b) Fullerène C <sub>70</sub> .....	21
Figure II-7 :a)Nanotube du carbone mono-feuillet .b) Nanotube du carbone multifeuillet. ...	22
Figure II-8 : Exemples schématiques de nanotube du carbone montrant différentes chiralités: chaise, zigzag et chiral, $\theta$ : angle de chiralité.....	23
Figure II-9 : Structure de nid d'abeilles du graphène .....	24
Figure II-10 : Le graphène, le module de toutes les formes graphitiques, peut être enveloppé pour former les fullerènes 0-D, roulé pour former les nanotubes 1-D, et empilé pour former le graphite 3-D.....	24
Figure II-11 :a)la structure du graphène avec $a_1$ et $a_2$ les vecteurs de réseau direct. b)la	

## Listes des figures et tableaux

première zone de Brillouin avec $b_1$ et $b_2$ les vecteurs de réseau réciproque .....	26
Figure II-12 : Structure de bande du graphène, l'agrandissement au voisinage d'un point K ou K' montre le cône de Dirac.....	27
Figure II-13 : (a) Diagramme de bande de graphène $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$ , avec en rouge la zone d'intersection des comportements linéaire, au niveau de fermi. b) la densité d'état de graphène.....	27
Figure II-14: les différentes méthodes utilisées pour la synthèse du graphène.....	28
Figure II-15: croissance de graphène sur un substrat de carbure du silicium.....	29
Figure II-16: L'exfoliation mécanique du graphène à partir du graphite.....	30
Figure II-17: l'exfoliation chimique oxydante du graphite.....	31
Figure II-18 : schéma représente la méthode de coup de nanoruban de graphène.....	31
Figure II-19 : la structure de GO selon le modèle de Lerf-Klinowski incluant les modifications apportées par Gao et Szabo.....	35

### Chapitre III : Techniques de caractérisation

Figure III-1 : Un diffractomètre à rayons X.....	40
Figure III-2 : Schéma de diffraction de Bragg.....	41
Figure III-3 : Spectre de diffraction (DRX) d'une poudre de graphite naturel .....	42
Figure III-4 : Spectres FTIR des poudres de $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$ après différents temps de traitement sous $\text{H}_2\text{S}$ à $1000^\circ\text{C}$ .....	43
Figure III-5: Les différents types d'excitation électronique pouvant se produire dans les molécules organiques.....	44
Figure III.6 : Spectre d'absorption UV-Visible enregistré sur une couche mince de $(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_4\text{O})_2 \text{BiCl}_5$ .....	45

## Listes des figures et tableaux

Figure III-7: Représentation de processus impliqué lors de la diffusion de la lumière en spectroscopie Raman.....	46
Figure III-8 : Spectre Raman caractéristique pour une longueur d'onde incidence de 523 nm pour des nanotube de carbone (NTC) multi-feuillets synthèses avec le générateurs ultrasons.....	47
Figure III- 9:Microscopie Électronique à Balayage (MEB).....	48
FigureIII-10 : Les différentes émissions lors de l'interaction d'un faisceau électronique avec la matière.....	49
Figure III-11 : Principe de mesure de la thermogravimétrie.....	50
Figure III-12:Thermogramme ATG d'un échantillon de polyisoprène(PI).....	51
Figure III-13 : voltammogramme cyclique.....	52
<b>Chapitre IV :Résultats et discussions</b>	
Figure IV-1 : Les spectres de DRX pour le graphite, GO, RGO.....	55
Figure IV-2 : Thermogrammes ATG.....	56
Figure IV-3 : Spectres Raman 1100 à 3200 $\text{cm}^{-1}$ du : a) graphite, b)de GO, c)RGO.....	57
Figure IV-4 : Schéma du processus de formation des nanofeuillets CuO/RGO.....	58
Figure IV-5: Cyclage dans la plage 0.01-3.0 V (vs . Li/Li <sup>+</sup> ). Courbes de tension en fonction de la capacité en charge/décharge obtenues sur des anodes CuO/RGO à gauche et RGO à droite.....	60
Figure IV-6 : (a) La capacité spécifique et l'efficacité coulombique des nanocomposites CuO/RGO et des électrodes RGO, mesurées à 0,1 ° C. (c) capacités de charge / décharge et efficacité coulombique des nanocomposites CuO / RGO et électrodes RGO, jusqu'à 200 cycles, à taux actuel de 3C .....	61

## Listes des tableaux

TableauI-1:les principales caractéristiques de différentes technologies d'accumulateur .....	7
Tableau I-2: Caractéristiques des batteries lithium ion en fonction de la nature de leur électrode positive.....	14
Tableau II-1 : les propriétés principales d'un nano-feuillet de graphène .....	32

*Introduction générale :*

Pendant de nombreuses années, la batterie nickel-cadmium était la seule appropriée pour les équipements portables. Celles de nickel-métal-hydrure et de lithium-ion sont apparues au début des années 1990, se battant nez à nez pour gagner la confiance des clients. Aujourd'hui, le lithium-ion est la chimie de batterie qui connaît la croissance avec un avenir plus prometteur.

Les tentatives de développement des batteries au lithium rechargeables ont échoué à cause de problèmes de sécurité. En raison de l'instabilité inhérente au métal de lithium, en particulier pendant la charge, la recherche s'est alors tournée vers une batterie au lithium non métallique utilisant des ions lithium. C'est alors qu'en 1991, Sony Corporation a commercialisé la première batterie lithium-ion. Avec une densité d'énergie élevée et une stabilité cyclique favorable, les batteries lithium-ion (LIB) sont largement utilisées comme principales alimentations des appareils électriques portables. Cependant, les limites des matériaux traditionnels d'anode / cathode, notamment la faible capacité énergétique, la courte durée de vie cyclique et la faible densité de puissance, ont entravé le développement de LIB haute performance pour les véhicules électriques et les systèmes de stockage d'énergie.

Au cours des cycles de charges et de décharges (cyclage), l'anode à base de graphite est susceptible de subir une exfoliation des couches et une fracture mécanique en raison de changements volumétriques constants et de la formation de dendrite de lithium, préjudiciable aux performances cycliques des batteries. La décomposition et la récupération constantes des films d'interface électrolyte solide (SEI) sont une consommation majeure de lithium et d'électrolyte recyclables, entraînant une décoloration de la capacité, en particulier à haute température. Pour parer à ces problèmes et durant des décennies, la communauté scientifique est à la recherche des nouveaux matériaux d'anode nécessaires pour répondre à la demande d'une application ou d'une commercialisation ultérieures, dans les aspects suivants: 1) capacité spécifique élevée pour véhicules électriques; 2) des performances de sécurité élevées avec une stabilité thermique et une stabilité structurelle élevées; 3) des performances à haut débit avec une réactivité électrochimique modérée du point de vue cinétique.

Le graphène aux propriétés remarquables est attractif promet de faire des percées révolutionnaires dans le domaine du stockage électrochimique d'énergie. De nos jours, le développement du graphène dans les LIB a été grandement encouragé, mais il reste des problèmes et des défis à relever, tels qu'une faible densité de puissance, des problèmes de coût, des impuretés, des défauts, une évolutivité, etc. Les scientifiques ont pu avoir des monocouches parfaites par exfoliation mécanique, ce qui est laborieux mais peu pratique pour que le graphène soit industriellement rentable.

Bien que le graphène pur ait été étudié comme matériau d'anode des batteries lithium-ion (LIB) pour améliorer leurs performances, il est généralement combiné avec d'autres cristaux comme les métaux de transition (TMDs) et d'oxydes de métaux de transition (TMOs). Des chercheurs ont montré que des couches minces de CuO, localement déposées sur de l'oxyde de graphène réduit RGO conduisent à des performances électrochimiques supérieures en tant que matériau d'anode dans les batteries Li-ion.

C'est ce que nous proposons d'analyser de plus près dans ce travail, la synthèse et la caractérisation de l'oxyde de graphène sera traitée en premier, et sera suivie par une analyse des résultats de dépôt de CuO sur le RGO sur les propriétés des batteries au lithium-ion que nous avons collecté de la littérature.

Le manuscrit se subdivise en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique qui commence par décrire de façon générale les batteries au lithium et leurs architectes et l'évolution historique ainsi les matériaux d'électrodes conventionnels et les nouveaux matériaux d'électrodes, les matériaux hybrides oxyde métallique/RGO.

Le deuxième chapitre présente le carbone et ces allotropes plus spécifiquement le graphène, l'oxyde de graphène, l'oxyde de graphène réduit.

Le troisième chapitre décrit les différentes techniques de caractérisation (la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie Raman, la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie infrarouge, les analyses thermogravimétriques (ATG)).

Le quatrième chapitre décrit brièvement la méthode Hummers modifiée utilisée pour la synthèse d'oxyde de graphène, et la discussion des résultats de mesures.

Enfin, une conclusion générale résumera les principaux résultats obtenus lors de ce travail de mémoire.

# Chapitre I :

## *Généralités sur les batteries lithium- ion*

## Introduction

Au cours des dernières années, le stockage de l'énergie sous forme électrochimique joue un rôle important dans l'industrie des appareils électriques depuis la découverte de la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique. Ce stockage peut être assuré par des systèmes irréversibles non rechargeables (les piles), ou réversibles rechargeables, les accumulateurs pour un élément seul ou batteries secondaires lorsque plusieurs éléments sont associés.

Les premiers accumulateurs rechargeables ont été découvertes par Planté en 1859 composé de plomb appelé batterie Pb-acide, utilisé notamment dans l'industrie et dans l'automobile. Quelques années plus tard, les accumulateurs nickel-cadmium ont été découverts par Waldemar Jungneren. À partir de 1989, cette technologie évolue vers le Nickel Métal Hydrure (Ni-MH) [1].

Récemment, les batteries au lithium ont attiré une grande attention grâce à leur densité énergétique élevée, elles sont utilisées plus spécifiquement dans l'électronique, les applications portables (téléphones, ordinateurs), véhicule électrique (VE), véhicule électrique hybride (VEH). Elles ont été d'abord développées pour répondre à un besoin de batterie de haute densité d'énergie afin de résoudre les problèmes environnementaux et la consommation de produits pétroliers. La première batterie rechargeable à base de lithium a été commercialisée en 1991 par le constructeur japonais Sony. Cette technologie a vite supplanté les autres technologies compte tenue de ses meilleures caractéristiques.

### I.1. Les accumulateurs

Un accumulateur est un dispositif électrochimique qui permet la conversion réversible d'énergie chimique en énergie électrique grâce à les réactions d'oxydoréduction. Lorsque l'énergie électrique est convertie et stockée sous forme d'énergie chimique l'accumulateur est en mode charge, dans le cas contraire l'élément fonctionne en mode générateur (en décharge). L'accumulateur est défini par les différentes grandeurs suivantes :

- **La densité d'énergie massique** : en Wh/kg (ou volumique en Wh/l), correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de masse (ou de volume) d'accumulateur.
- **La densité de puissance massique** : en (W/kg), représente la puissance (énergie électrique fournie par unité de temps).
- **La durée de vie en cyclage (la cyclabilité)** : cette grandeur correspond au nombre de cycles de charge/décharge que peut effectuer la batterie sans que la valeur de la capacité ne diminue en dessous d'un certain pourcentage de la capacité initiale (en général, 20%).
- **L'autodécharge** : est la quantité de capacité (ou d'énergie) perdue par unité de temps durant laquelle le générateur n'est pas en service (exprimée en %Q/an ou %Q/s).

## Chapitre I : Généralités sur les batteries lithium- ion

En général, plusieurs accumulateurs sont associés pour constituer une batterie.

### I.2. Les batteries

Une batterie (souvent indifférenciée avec le terme accumulateur) est un accumulateur formé par l'association de plusieurs éléments appelé cellules électrochimiques.

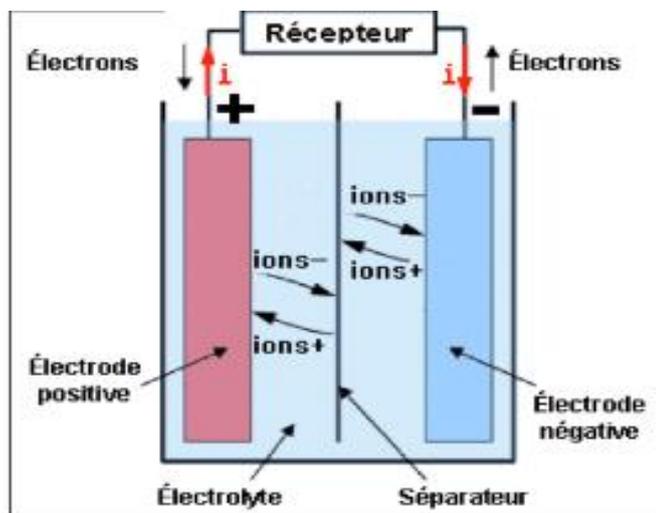


Figure I- 1 : Schéma général d'une batterie.

Une batterie est caractérisée par la **force électromotrice (fem)**, qui définit la différence des potentiels de travail des deux électrodes, qui s'exprime en Volts et dépend de la nature des couples d'oxydo-réduction des matériaux présents. L'autre grandeur caractéristique est **la capacité (Q)** exprimée en Coulomb ou en Ampère-heure (Ah). Cette grandeur dépend de la nature des couples rédox et des quantités de matière des différentes espèces impliquées dans les réactions redox.

### I.3. L'histoire des accumulateurs

Le premier accumulateur rechargeable a été conçu par Planté en 1859, qui met en évidence les réactions réversibles chimiques/électriques suite à l'inversion du sens de flux de courant. Sa batterie plomb/acide met en jeu deux couples redox du plomb  $\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}$  et  $\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbSO}_4(\text{s})$ . Cet accumulateur est utilisé notamment dans l'industrie et dans l'automobile [1].

Quelques années plus tard, les accumulateurs nickel-cadmium ont été découverts par Waldemar Jungner en 1899. Il a utilisé l'hydroxyde de nickel  $\text{NiO}(\text{OH})$  à l'électrode positive, une électrode négative de cadmium et un électrolyte aqueux,  $\text{KOH}$ . À partir de 1989, cette technologie évolue vers le Nickel Métal Hydrure (Ni-MH) dans laquelle l'électrode à hydrogène est remplacée par un matériau formant un alliage d'insertion avec l'hydrogène (oxyde). Des batteries Ni-MH équipent actuellement certains véhicules « hybrides » (Toyota Prius, Honda Civic).

## Chapitre I : Généralités sur les batteries lithium- ion

La première batterie rechargeable à base de lithium a été commercialisée en 1991 par le constructeur japonais Sony. Cette technologie a vite supplanté les autres technologies compte tenue de ses meilleures caractéristiques. Les différents accumulateurs mentionnés précédemment sont résumés dans le tableau suivant :

Type des batteries	Pb-Acide	Ni-Cd	Ni-MH	Li-ion
Electrode negative	Pb	Cd	MH	Graphite
Eletrode positive	PbO <sub>2</sub>	Ni(OH) <sub>2</sub>	Ni(OH) <sub>2</sub>	LiCoO <sub>2</sub>
Tension nominale	2	1.2	1.2	3.7
Densité d'énergie volumique (Wh/l)	50-80	60-150	140-435	200-600
Densité d'énergie massique (Wh/kg)	30-50	50-57	30-110	75-250
Densité de puissance (W/kg)	75-300	150-230	250-2000	100-250
Cycle de vie	500-1200	1000-2500	200-1500	1000-10,000
Cout(/KWh)	200-400	800-1500		600-2500

Tableau I-1 : les principales caractéristiques de différentes technologies d'accumulateur [2,3].

Les accumulateurs Li-ion ont une densité d'énergie massique bien supérieure aux autres systèmes. Les batteries Plomb-acide seront alors préférées pour les applications stationnaires telles que le stockage de l'énergie photovoltaïque. Pour les applications de puissance telles que l'outillage portatif et les véhicules hybrides ou électriques, les accumulateurs Nickel-Cadmium (Ni-Cd) ou Nickel-hydrure métallique (Ni-MH) sont encore largement utilisés grâce aux faibles coûts et aux faibles risques en utilisation qu'ils présentent face aux accumulateurs Li-ion [4].

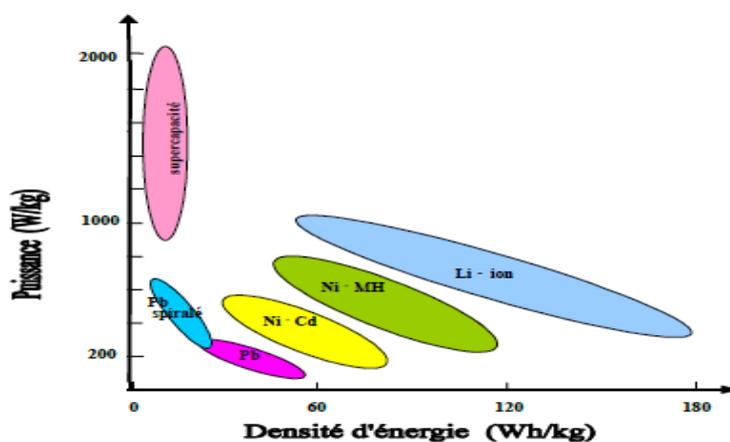


Figure I-2 : Comparaison des puissances en fonction densités d'énergie massiques des principaux accumulateurs électrochimiques (diagramme de Ragone) [5].

## Chapitre I : Généralités sur les batteries lithium- ion

Le diagramme de Ragone (Figure I-2) permet de comparer la puissance spécifique en fonction de la densité d'énergie des systèmes électrochimiques. Il montre que pour chaque technologie, il est possible d'avoir des batteries d'énergie ou de puissance. Pour une même densité d'énergie, les batteries Li-ion présentent une meilleure puissance spécifique que les batteries Ni-MH.

### **I.4. Les batteries au lithium**

Les batteries au lithium-ion ont été considérées comme l'une des meilleures solutions actuelles pour les systèmes de stockage d'énergie et les appareils électriques nomades (appareil photo, téléphone mobile) et les véhicules (voiture hybride, voiture électrique) en termes de performances, notamment d'énergie spécifique et de densité d'énergie. Leur grande densité de charge est expliquée par les caractéristiques de lithium :

- Le lithium est le métal le plus léger et le plus réducteur des métaux, il dispose d'un fort potentiel électrochimique, ce qui fait de lui un matériau de choix pour la fabrication de batteries par rapport à d'autres métaux comme le plomb ou le nickel.
- Il s'agit de l'élément chimique le plus électropositif (la capacité d'un élément à partager des électrons afin de produire des ions positifs).
- Le potentiel du couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$  est le plus faible de tous les couples oxydoréducteurs avec  $E^0 = -3,04 \text{ V/ESH}$ .
- La capacité massique théorique du lithium est  $3883 \text{ Ah.kg}^{-1}$ ; la plus importante par rapport à tous les couples utilisés en électrochimie [6].

### **I.5. L'évolution historique**

Les batteries aux lithiums ont été proposées dans les années 1970 par M.S. Whittingham [7], avec une cathode sulfure de titane ( $\text{TiS}_2$ ) tandis que l'anode n'était autre que du lithium métallique [8].

Le lithium métallique a été longtemps le matériau d'anode le plus utilisé pour les batteries massives en raison de ses nombreux avantages ; il présente des propriétés électrochimiques incomparables. Ce métal conduit à une capacité massique très élevée ( $Q = 3883 \text{ A.h.kg}^{-1}$ ) [6]. Mais le lithium a aussi des inconvénients pour son utilisation au niveau industriel. Il est très réactif vis-à-vis de l'air et de l'eau, son utilisation comme électrode négative conduit à la formation de dendrites avec un électrolyte liquide à cause de dépôt de lithium non uniforme au cours de cycle charge/décharge (figure I-3) ce qui provoque des courts-circuits pouvant conduire à l'explosion de la cellule. De ce fait, il a été remplacé rapidement par le carbone graphite.

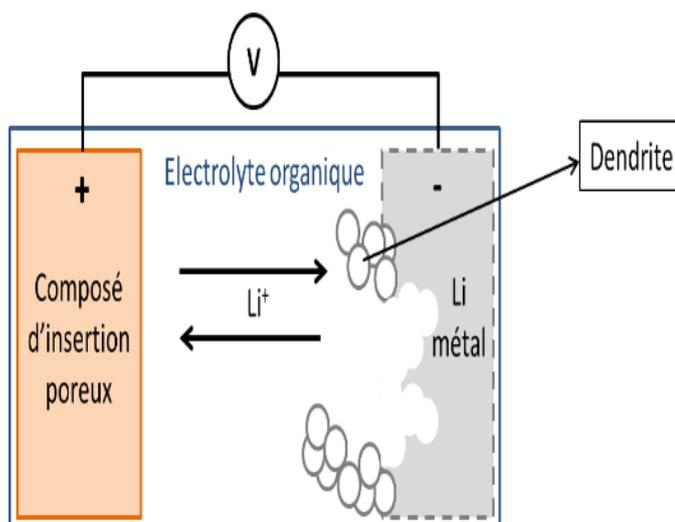


Figure I-3: Schéma de fonctionnement d'une batterie Li-métal avec risque de formation de dendrites.

Suite à cela, la technologie au lithium ne fût pas abandonnée, au contraire ; deux solutions principales pour la sécurité furent développées : la technologie lithium-polymère (Li-Po) et la technologie Li-ion.

Ces nouvelles batteries Li-ion (le lithium étant présent ici sous forme ionique et non métallique) ont vu leur performance se rapprocher très vite de celles des batteries lithium , du fait de leurs performances remarquables liées à une densité d'énergie très importante par rapport aux autres technologies (tableau I-1). Les accumulateurs  $\text{LiCoO}_2$ /graphite constituent encore aujourd'hui la grande majorité des accumulateurs Li-ion vendus sur le marché.

Un autre problème n'est pas seulement la formation des dendrites mais aussi la formation d'une couche de passivation à la surface de l'électrode négative au cours de travail des électrodes appelée "interphase entre l'électrolyte et la surface" (SEI : abréviation en anglais pour "Solid-electrolyte interphase"), lorsque ces électrolytes ne sont pas stables et se décomposent. Cette SEI est composée de nombreuses espèces chimiques, dont certaines incorporent des ions lithium, ce qui réduit la capacité de stockage d'énergie et une perte de performances de la batterie. La nature de la couche de passivation est à la fois dépendante de la composition de l'électrolyte (solvants, additifs, sel de lithium et sa concentration), du matériau d'électrode négative (composition, morphologie). Elle est considérée aujourd'hui comme un élément majeur permettant le fonctionnement des batteries Li-ion.

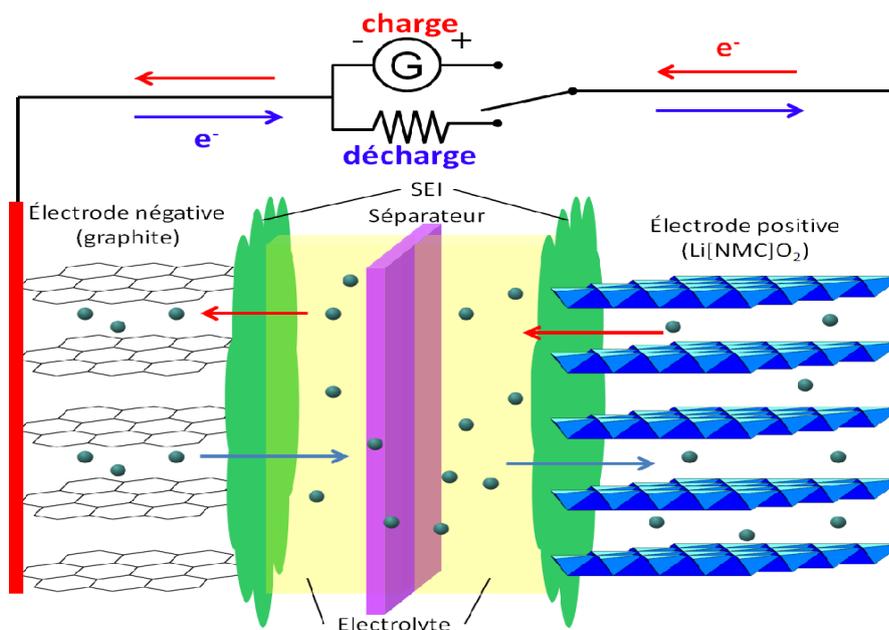


Figure I-4 : Formation d'une couche de passivation (SEI).

La recherche des nouveaux matériaux d'électrode négative ne peut donc pas se faire sans une étude approfondie de la formation et de la stabilité de la SEI à leur surface au cours du cyclage. En ce qui concerne le carbone graphite, cette couche essentiellement formée lors des premiers cycles doit être la plus stable possible et limiter la réduction de l'électrolyte, grâce à ses propriétés faiblement conductrices [9].

Plusieurs stratégies ont été développées pour pallier ce problème. La première stratégie consiste à réduire la dimension du matériau actif jusqu'à l'échelle nanométrique en utilisant des nano-objets et des nanoparticules ou bien des couches minces en raison de la microstructure ce qui permet de diminuer les contraintes mécaniques durant la lithiation/délithiation et éviter la pulvérisation du matériau actif [1].

### I.6.L'architecture des batteries lithium

La batterie Li-ion est un dispositif électrochimique de stockage d'énergie composé principalement de :

- **L'électrode positive(cathode)** : pour la réduction des métaux.
- **L'électrode négative(anode)** : pour l'oxydation des métaux.
- **Un électrolyte** : situé entre les deux électrodes et servant au transport des ions lithium entre les électrodes lors des cycles de charge et de décharge, elle peut être sous forme liquide (généralement des solutions à base de sels de lithium telles que  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$  ou  $\text{LiClO}_4$  dissous dans des solvants organiques [10]), d'un gel ou sous la forme d'un polymère solide.

- **Un séparateur** : qui sert à éviter au maximum les courts-circuits dans la batterie et permet l'isolation des électrodes.

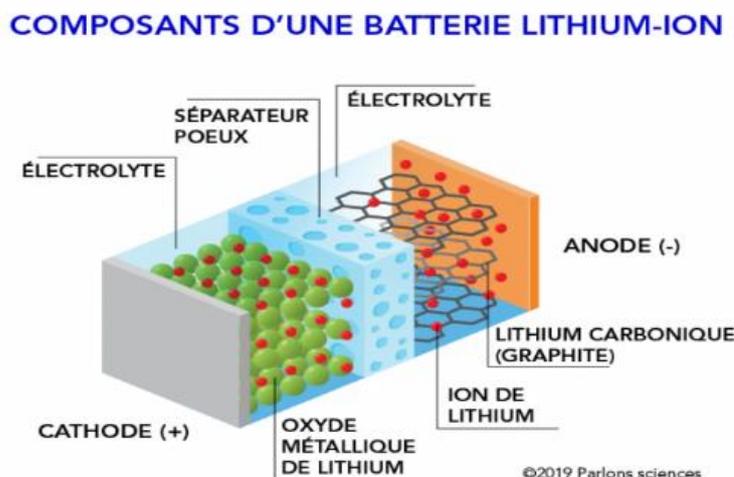


Figure I-5 : Les composants d'une batterie lithium-ion.

### I.7. Le fonctionnement des batteries Li-ion

Le principe de fonctionnement d'une batterie repose également sur les réactions électrochimiques d'oxydoréduction au niveau de la matière active des électrodes, dite d'insertion/désinsertion ce qui implique le transport d'ions lithium entre les électrodes lors des cycles de charge/décharge.

Pendant la charge, la réaction de réduction se déroule au niveau de l'électrode négative, les ions positifs de lithium ( $\text{Li}^+$ ) se déplacent de l'anode à travers l'électrolyte pour atteindre la cathode, c'est là que les ions sont déposés. Lors de la décharge, la réaction inverse est imposée, la désinsertion du lithium conduisant à une libération d'électrons et d'ions  $\text{Li}^+$  dans le circuit externe qui va fournir l'électricité au dispositif rattaché à la batterie comme illustre dans la figure (I-6). Le système revient à l'état initial si les réactions d'oxydoréduction sont parfaitement réversibles. Ce transport se fait au sein d'un électrolyte à base de solvants organiques.

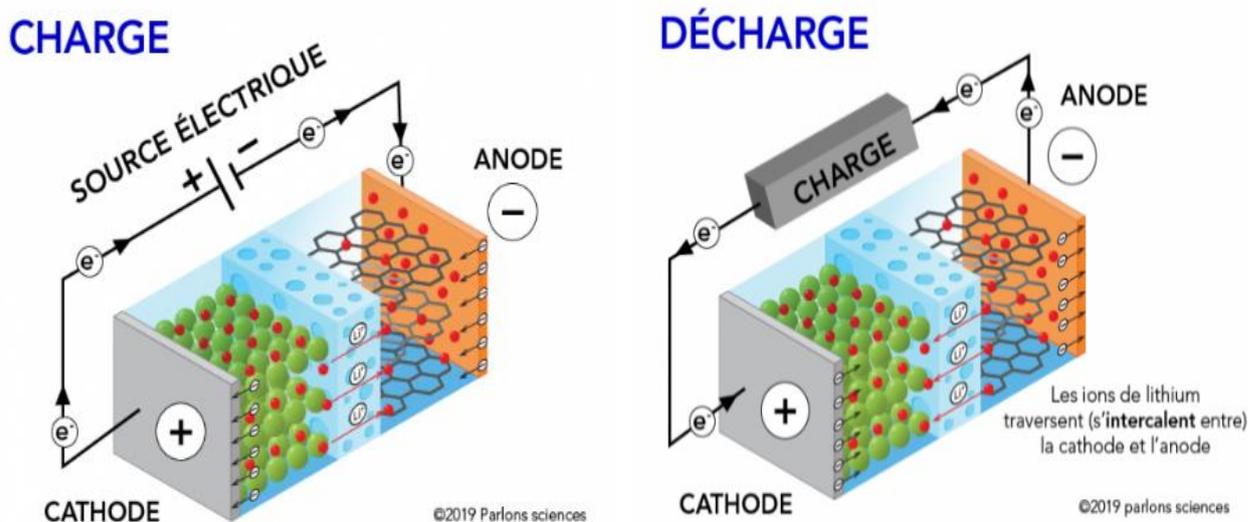


Figure I-6: Schéma d'une batterie Li-ion lors de la charge et la décharge.

### I.8.les matériaux d'électrode conventionnels

Une batterie lithium-ion classique compose d'une anode du carbone graphite, un cathode formée d'un oxyde lamellaire  $\text{LiMO}_2$  (M métal de transition, exemple :  $\text{LiCoO}_2$  [11] ,ou des oxydes mixtes de vanadium amorphe, les oxydes mixtes à base d'étain et les oxydes mixtes à base de titane [12],et un séparateur de polypropylène, un électrolyte constitué d'un sel de lithium (exemple :  $\text{LiPF}_6$ ) dissous dans un mélange de solvants organiques de type alkyl carbonates (par exemple, mélange d'éthylène carbonate (EC) et diméthyle carbonate (DMC)).

Le processus électrochimique réversible est le suivant :

- À l'électrode positive :  $\text{LiMO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{(1-x)}\text{MO}_2 + x \text{Li}^+ + x \text{e}^-$ ,  $0 < x < 0.5$ .
- À l'électrode négative :  $\text{C}_6 + y \text{Li}^+ + y \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_y\text{C}_6$ ,  $0 < y < 1$ .

### I.9.Les nouveaux matériaux d'électrodes

La technologie commerciale actuelle utilise comme composants du graphite à l'électrode négative, de l'oxyde de cobalt lithié à l'électrode positive, un électrolyte liquide constitué d'un sel de lithium et de solvants organiques, et un séparateur poreux inerte vis-à-vis des autres composants. Si cette technologie permet de stocker une grande quantité d'énergie par unité de volume et de masse, elle est toutefois limitée pour certaines applications par des temps de charges nécessairement, supérieurs à une heure.

Le choix des matériaux pour une utilisation dans une batterie au Li-ion se fait en fonction de leur capacité à se déposer facilement en couches minces et de leurs propriétés mécaniques sous cette

forme. Les travaux les plus récents portent sur des couches minces d'oxydes de métaux de transition [13].

Les oxydes métalliques sont étudiés depuis des décennies et chaque type d'oxyde métallique possède ses points forts et ses points faibles : niveau de conductivité, coût, toxicité, facilité de mise en œuvre, répartition des stades d'oxydation selon la tension, fenêtre de potentiel. Tous ces critères en font un matériau de choix à son utilisation en tant que matériau d'électrode pour les batteries et les supraconducteurs [14].

### **Les électrodes négatives**

Le graphite est un matériau de référence d'anode pour les batteries li-ion en raison de ces propriétés [9] :

- Il présente une capacité massique de 372 m.Ah. g<sup>-1</sup> et une capacité volumique 820 m.Ah.cm<sup>-3</sup>.
- Une bonne conductivité électrique et ionique.
- Une bonne stabilité (ne soluble pas dans les solvants de l'électrolyte et ne pas réagir avec le sel de lithium).

La recherche sur les matériaux d'électrode négative autres que le carbone et les alliages intermétalliques n'en est qu'à ses débuts. Une autre stratégie pour trouver un matériau d'électrode négative est d'utiliser des oxydes de métaux de transition.

### **Les électrodes positives**

La recherche d'un matériau d'électrode vise à améliorer les propriétés énergétiques ; les cathodes constituées des oxydes mixtes en sont de bons candidats [3]. Un exemple est l'oxyde mixte d'aluminium, de nickel et de cobalt :  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (NCA) [15], l'oxyde  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  (NMC) [16]. Ce type d'électrode est largement utilisé car la batterie obtenue possède une bonne énergie spécifique, certes inférieure à celle utilisant l'électrode NCA, et une très bonne cyclabilité (Tableau I-2).

## Chapitre I : Généralités sur les batteries lithium- ion

Matériaux de Cathode	Energie spécifique Wh/kg	Capacité spécifique(théorique/expérimentale) mAh/g	Fem en V	Cyclabilité
NMC	150-200	280/180	3,6-3,7	1000-3000
NCA	200-260	279/200	3,6	500
LFP	90-120	170/165	3,2- 3,3	1000-2000

Tableau I-2: Caractéristiques des batteries lithium ion en fonction de la nature de leur électrode positive[3].

### Les électrolytes

Le développement des électrolytes basée sur la bonne diffusivité ionique, la grande stabilité anodique et une bonne cinétique de diffusion, ils doivent également avoir une fenêtre de stabilité la plus élevée possible, afin d'éviter la décomposition importante des électrolytes qui dégrade les performances de la batterie à haute tension et peut engendrer des problèmes de stockage comme de sécurité. Certains électrolytes sont présentés comme les liquides ioniques, ont une fenêtre de stabilité théoriquement compatible avec des hauts potentiels.

### I.10. Les matériaux hybrides oxydes métalliques/ RGO

Récemment, les matériaux hybrides de type graphène-nanoparticule métallique ont été développée spécialement pour le domaine émergent de la nanotechnologie, en raison des propriétés du graphène ; la grande surface et sa conductance électrique élevée. De plus, le graphène d'origine chimique a montré des capacités spécifiques plus élevées que le graphite traditionnellement utilisé comme matériau d'anode pour les batteries lithium-ion [16]. Cependant, la combinaison du graphène avec ces nano-objets peut alors donner lieu à de nouvelles propriétés émergeant de cet état hybride [17]. En effet, leurs structures présentent une capacité de stockage de lithium important [18]. Pour cette raison, ils sont considérés comme des matériaux d'électrodes hautes performances pour les batteries lithium-ion de prochaine génération. Et c'est dans cette perspective que s'inscrit notre travail ; un matériau hybride CuO/RGO en couche mince de l'oxyde de cuivre sur du graphène réduit RGO.

### **Conclusion**

Les batteries au lithium représentent une solution intéressante au stockage de l'énergie, à cause de leur légèreté et leur capacité électrique, la haute densité d'énergie. Néanmoins, la grande efficacité énergétique et le nombre de cycles de charge-décharge. Ces batteries remplacent presque toutes les anciennes chimies des batteries dans les applications automobiles.

Plusieurs recherches sont consacrées pour améliorer les performances des batteries LIB et trouver des nouveaux matériaux pour les électrodes. Dernièrement, les nanocomposites bidimensionnels (2D), à base de graphène et d'oxydes de métaux de transition ont montré des résultats bien prometteurs capables de relever le défi en tant que matériaux d'électrodes hautes performances des batteries lithium-ion de nouvelle génération [19]. Notre présent travail aborde cette nouvelle génération de matériaux hybrides, on se propose à cet effet un nanocomposite bidimensionnel formé d'un oxyde du cuivre en couche mince sur des feuillets de graphène réduit CuO/RGO.

## Chapitre II :

### *Généralités sur le graphène*

### Introduction

Les nanomatériaux constituent la base de plusieurs études de recherches, grâce au développement des techniques de manipulation et de caractérisation, qui ont ouvert une voie pour l'étude et la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique. En raison de leur petite taille, ils présentent des propriétés sensiblement différentes de celle des microparticules et des matériaux massifs telle que les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques, ces objets très intéressants à étudier d'un point de vue fondamental et très attractifs dans le domaine des applications technologiques.

Au cours des dernières années, les chercheurs ont découvert une nouvelle famille de matériaux à base de carbone tel que les fullerènes (Kroto, 1985), les nanotubes de carbone (Iijima, 1991), le graphène (Giem et Novoselov, 2004), dont les propriétés différentes de celles du carbone naturel. Récemment, le graphène a été isolé expérimentalement pour la première fois en 2004, ce dernier est un cristal bidimensionnel (2D) constitué d'un simple plan d'atomes de carbone répartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeilles. Cette découverte a permis de mettre en évidence dans un système solide toutes les propriétés des systèmes relativistes, ce qui a dirigé la science vers de nouvelles études et diverses recherches qui ont conduit par la suite à des améliorations et inventions dans les domaines de la nano-électronique et des technologies d'aujourd'hui.

### II.1. Carbone

Le mot "carbone" provient du latin "carbo" qui désignait le charbon et du romain "adamas" qui signifie "acier dur". Les Romains ont commencé à fabriquer du carbone avec du charbon de bois par des techniques de carbonisation du bois sous terre. Le carbone est un élément chimique non métallique plus léger du groupe 14 du tableau périodique et de la famille cristallogènes de symbole C de configuration électronique:  $1s^2 2s^2 2p^2$ , il possède trois isotopes naturels :  $^{12}\text{C}$  et  $^{13}\text{C}$  et  $^{14}\text{C}$  avec un numéro atomique  $Z = 6$ . Ce dernier possède donc quatre électrons de valence ce qui lui permet de former des liaisons de trois hybridations différentes,  $sp^1$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$  [20], dont la géométrie est représentée dans (Figure II-1). Ces différentes liaisons entraînent la formation de diverses structures allotropies du carbone : carbone amorphe (Jenkins, 1973), graphite (Acheson, 1896), diamant (Moissan, 1894) (Figure II.2).

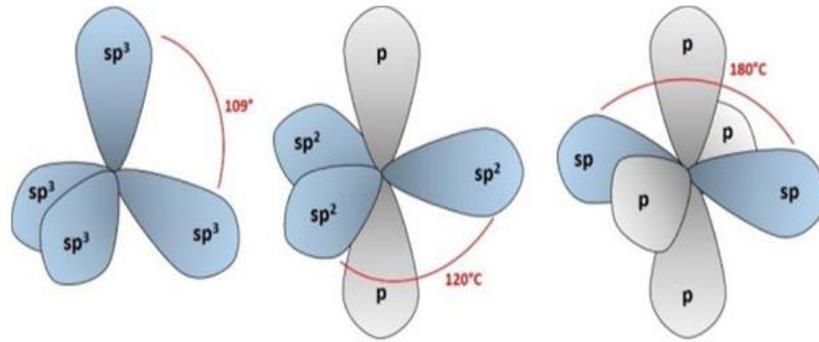


Figure II-1 : Géométries des orbitales hybrides formées par les atomes de carbone.

Le carbone présent dans l'atmosphère en tant que dioxyde de carbone et dans plusieurs minerais, comme la pierre à chaux, la dolomite, le marbre. Tous les plantes et animaux vivants sont constitués par les composés organiques complexes où le carbone est combiné avec de l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et d'autres éléments, et dans le pétrole, et dans certaines gaz. Les scientifiques ont cependant réussi à créer de nouveaux types de carbone, les fullerènes et les nanotubes, dont les propriétés différentes de celles du carbone naturel.

### II.2. Formes allotropiques du carbone

Le carbone pur est principalement présent de plusieurs formes allotropiques à l'état naturel et à l'état synthétique.

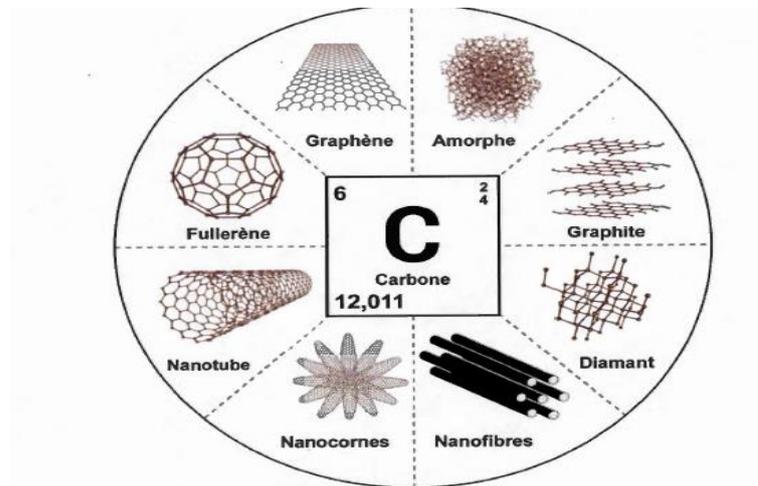


Figure II-2 : Les formes allotropiques du carbone.



## Chapitre II : Généralités sur le graphène

covalentes de type  $\pi$  pour son autre électron. Cette distribution des liaisons explique la grande conductivité électrique et thermique et les liaisons de van der Waals (liaison faible) entre les feuillets de graphène.

En raison de cette structure, toutes les propriétés physiques du graphite sont anisotropes, en particulier, la conductivité électrique est très différente dans le plan des feuillets et dans la direction perpendiculaire.

Le graphite se trouve dans des nombreuses applications industrielles ;dans la construction mécanique : pièces de frottement, joints d'étanchéité, dans la construction électrique : moteurs, utilise aussi comme électrode (acier électrique) , comme cathode dans l'industrie d'électrolyse de l'aluminium ,dans des réacteurs nucléaires , dans les filtres à « charbon actif »,il peut aussi être utilisé comme composite d'alliage (Titane / fibre de verre/ Aluminium), et l'utilisation la plus courante est le crayon.

a)



b)

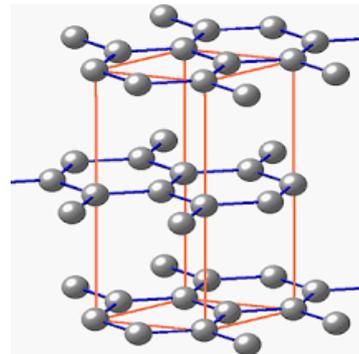


Figure II-4 :a) Graphite minéral .b) Structure cristalline de graphite.

### **II.2.1.3. Carbone amorphe**

Il s'agit d'une allotropie du carbone définie du fait de sa formation, ces atomes sont assemblés sans ordre précis. Il ne possède pas de propriétés physiques définies : que ce soit la conductivité électrique ou thermique, il n'a pas de dureté ni même de densité fixe. Il peut prendre la forme de charbon qui est très utilisé pour le chauffage, l'industrie.

a)



b)

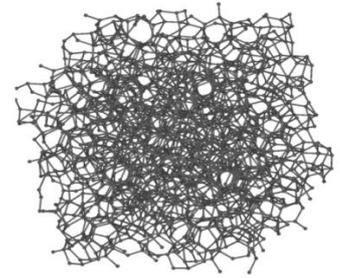


Figure II-5 : a) Carbone amorphe. b) Structure de carbone amorphe.

### II.2.2. Formes synthétiques

#### II.2.2.1. Fullerènes

Les fullerènes représentent une nouvelle famille de molécules, présentent sous forme de sphères avec nombre d'atomes de carbone différents par exemple le  $C_{60}$  (footbalène),  $C_{40}$ ,  $C_{120}$ . Le premier fullerène, comportant 60 atomes de carbone  $C_{60}$ , a été mis en évidence en 1985 par Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley.

a)



b)

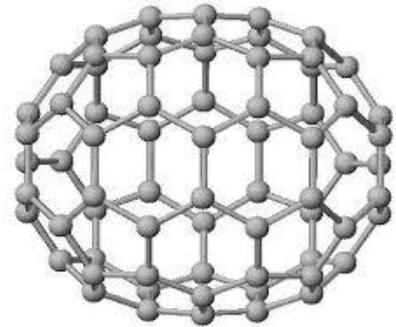


Figure II-6: a) Fullerène  $C_{60}$  . b) Fullerène  $C_{70}$ .

Il existe d'autres formes comme :

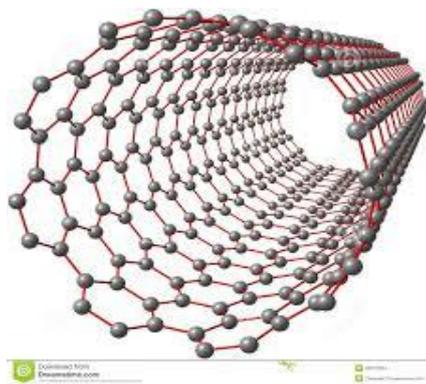
- Buckyballes : le plus petit est le  $C_{20}$ .
- Nanotubes : tubes de très petites dimensions, ayant une ou plusieurs parois.
- Méga-tubes : plus grands en diamètre que les Nanotubes et ayant des parois de différentes largeurs.
- Polymères : chaînes à deux ou trois dimensions qui sont formées sous haute pression à des températures élevées.

La forme de fullerène la plus stable est le  $C_{60}$  formé de soixante atomes de carbone formant 20 hexagones et 12 pentagones, avec un atome de carbone au sommet de chaque polygone et une liaison à chaque côté du polygone. Chaque hexagone est adjacent à 3 hexagones et à trois pentagones. Chaque pentagone est entouré par 5 hexagones.

### II.2.2.2. Nanotube du Carbone

Les nanotubes de carbone sont l'une des allotropies de carbone de formes cylindriques de l'abréviation NTC. Ils ont été découverts en 1991 par le chercheur japonais Sumio Iijima. Le nanotube de diamètre nanométrique et de longueur atteignant parfois le millimètre peut être visualisé comme un plan d'atomes de carbone d'épaisseur monoatomique (ou graphène) enroulé sur eux-mêmes. Il y a plusieurs sortes de nanotubes suivant l'arrangement des atomes de carbone et le nombre de couches concentriques.

a)



b)

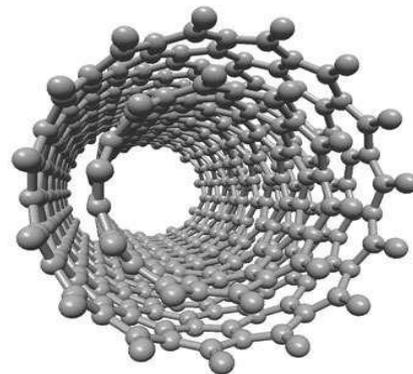


Figure II-7 : a) Nanotube du carbone mono-feuillet .b) Nanotube du carbone multifeuillet.

La forme la plus simple de NTC présente une unique paroi graphénique, fermée à ces deux extrémités (SWCNT, pour « single-walled carbon nanotubes ») sont des cylindres creux avec un diamètre de l'ordre de 0,4-2 nm et mesurent plusieurs micromètres de long. Les NTC peuvent aussi présenter une paroi double (DWCNT, pour « double-walled carbon nanotubes » en anglais) ou multiple (MWCNT). Le rapport longueur/diamètre dépasse fréquemment 10 000, ce qui fait des NTC des matériaux particulièrement anisotropes. En dehors de leur diamètre et de leur longueur, la chiralité (l'angle entre les hexagones et l'axe du nanotube) est un autre paramètre clé des NTC [22].

Les propriétés des NTC sont largement dépendantes de cette chiralité, à l'instar des nanotubes de formation « Chaise » qui sont considérés comme métalliques et dont la conductivité est 103 fois supérieure à celle du cuivre. D'autres NTC, de formation en zigzag sont quant à eux semi-

conducteurs, tandis que d'autres encore (forme chirale) sont intermédiaires comme illustré sur la Figure II-8.

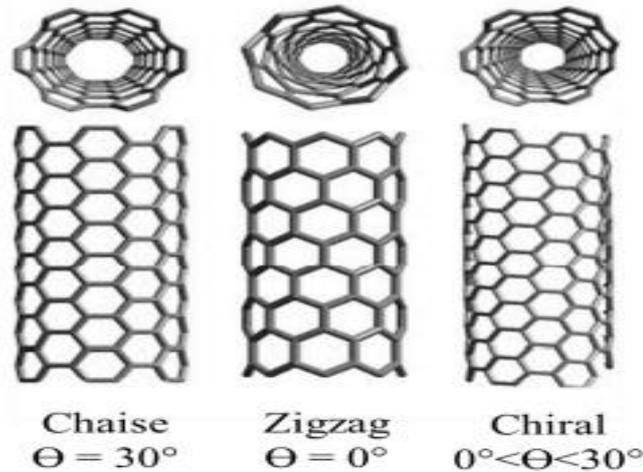


Figure II-8 : Exemples schématiques de nanotube du carbone montrant différentes chiralités : chaise, zigzag et chiral,  $\Theta$ : angle de chiralité

En termes de propriétés mécaniques, ils seraient les matériaux les plus solides, leur résistance à la rupture est 100 fois supérieure à celle de l'acier, ainsi que très flexibles et déformables. On peut ainsi les plier de façon répétée et d'autres propriétés remarquables telle que la conductivité électrique, la conductivité thermique. Ils font partie des produits issus des nanotechnologies actuellement utilisés et commercialisés dans différents domaines notamment : comme éléments de renforcement de polymères (composites), matériaux nanoporeux pour le stockage de l'énergie ou le filtrage, composants passifs (conducteurs nanométriques) ou actifs (diodes et transistors) d'une future nanoélectronique.

### II.2.2.3. Graphène

Le graphène est un cristal bidimensionnel(2D) parfait constitué d'un simple plan d'atomes de carbone répartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeilles d'épaisseur monoatomique. Il est également flexible, transparent, mais possédant aussi une très grande mobilité de charges, une haute conductivité électrique, une excellente résistance mécanique. Ces propriétés confèrent au graphène un potentiel incroyable pour de nombreuses applications dans les domaines de l'électronique, des matériaux composites, du stockage d'énergie, etc. Le passage du laboratoire à l'industrie repose avant tout sur la possibilité de produire du graphène à grande échelle et à un coût raisonnable.

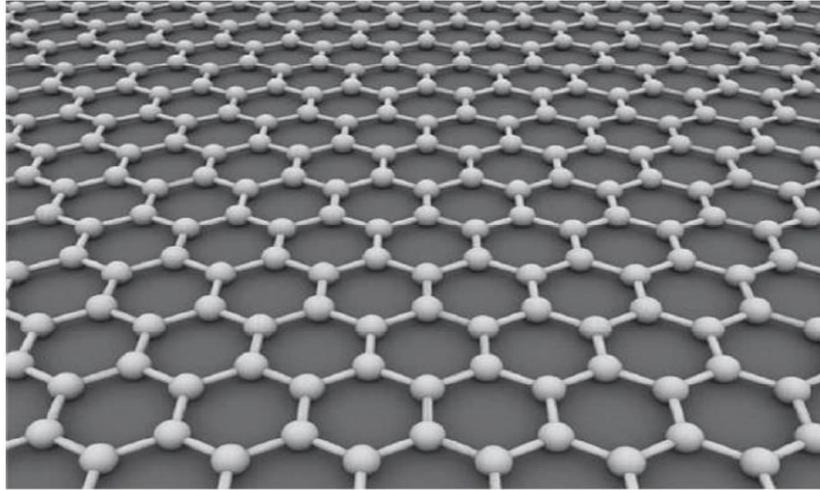


Figure II-9 : Structure de nid d'abeilles du graphène.

Autrement dit, le graphène est la cellule élémentaire à partir de laquelle sont formées toutes les autres allotropies du carbone graphitique à différentes dimensionnalités comme le graphite, les nanotubes ou les fullerènes comme illustré sur la figure II-10.

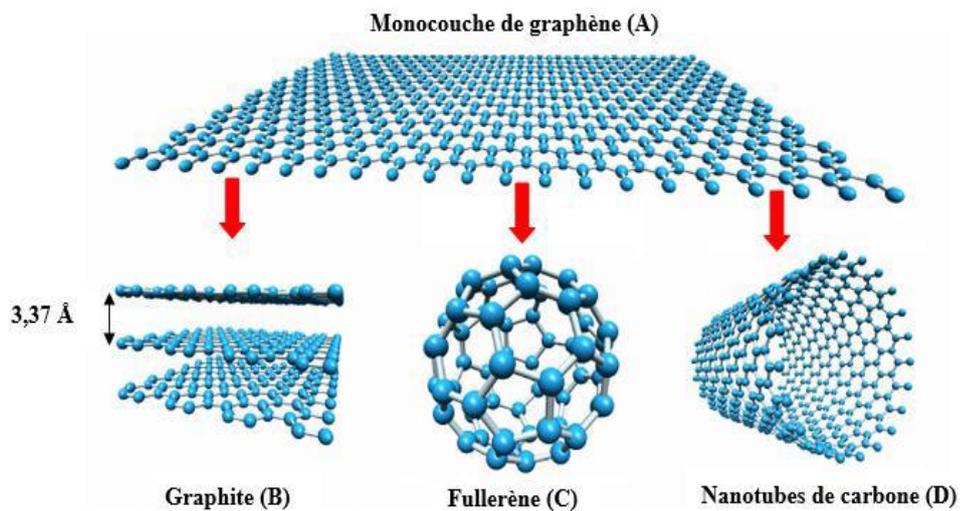


Figure II-10 : Le graphène, le module de toutes les formes graphitiques, peut être enveloppé pour former les fullerènes 0-D, roulé pour former les nanotubes 1-D, et empilé pour former le graphite 3-D [23].

### II.3. Généralités sur le graphène

Le graphène est un nouveau matériau qui a été isolé expérimentalement pour la première fois en 2004 par André Geim et Kanstantine Novoslov par exfoliation mécanique, en isolant des feuillets du graphène à partir de graphite massif grâce à un ruban adhésif. La répétition de l'opération permet d'obtenir du graphite de plus en plus fin, jusqu'à l'obtention de graphène monocouche [24], sa découverte a déclenché un énorme intérêt de la recherche scientifique sur le plan fondamental et appliqué.

### II.3.1. Histoire du graphène

La structure de graphite a été étudiée dès 1947 par Wallace [26], McClure a écrit l'équation d'onde du graphite similaire à l'équation de Dirac discutée par Semenoff en 1984. La difficulté réside dans l'isolation d'un seul plan de graphène suffisamment large pour être identifier et caractériser. Dans les années 60, il avait été observé la formation de films fins de graphite à la surface des métaux après réaction des hydrocarbures. D'autre part en 1975 Von Bommel et al avaient observé un « graphite monocouche » à la surface d'un substrat SiC recuit sous ultravide sans utiliser le terme de graphène. Le premier à donner le nom graphène au monoplan atomique de carbone fut Boehm en 1986. Ce n'est qu'à partir de 2004, les chercheurs Geim et Novoslov ont réussi à synthétiser et caractériser quelque plan de graphène. Ils ont montré la possibilité de commander le courant par effet de champ sur un matériau réputé métallique. Ce qui a attiré l'attention de la communauté scientifique [25].

### II.3.2. Structure cristallographique

Au niveau cristallographique, la structure nid d'abeille du graphène est décrite par un réseau de bavais trigonal avec un de deux atomes identique A et B par maille élémentaire (figure II-11. a). Les vecteurs de réseau direct peuvent s'écrire comme suit :

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \quad \text{et} \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3})$$

La distance entre deux atomes de C est  $a = 1,42 \text{ \AA}$  d'où les vecteurs de base  $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a\sqrt{3} \approx 2,46 \text{ \AA}$ , l'angle entre eux est  $60^\circ$ . Les vecteurs relient les atomes A et B avec ses plus proches voisins (atome A) sont définis par :

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \quad \delta_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}), \quad \delta_3 = -a(1, 0).$$

Dans l'espace réciproque, les deux vecteurs de base sont définis ci-dessous :

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi/3a(1, \sqrt{3}) \quad \text{et} \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi/3a(1, -\sqrt{3}).$$

$|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = 4\pi/3a \approx 2,95 \text{ \AA}^{-1}$ , l'angle entre eux est  $120^\circ$ , ces vecteurs définissent la première zone de Brillouin de forme hexagonale. Les points de symétrie sont  $\Gamma$ , situé au centre, et K et K', situés aux coins de la zone de Brillouin.

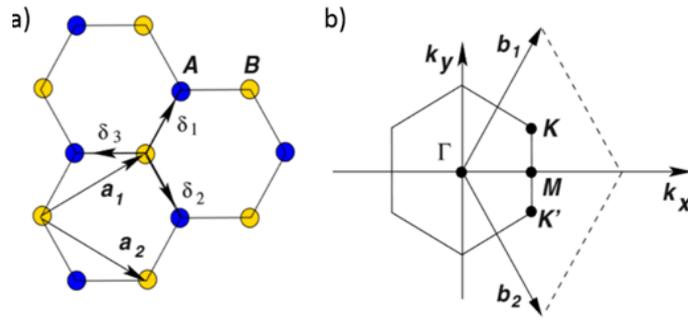


Figure II-11 :a)La structure du graphène avec  $a_1$  et  $a_2$  les vecteurs de réseau direct. b)la première zone de Brillouin avec  $b_1$  et  $b_2$  les vecteurs de réseau réciproque [25].

La présence de deux atomes par maille élémentaire, entraîne l'existence de deux points non équivalents  $K$  et  $K'$  situés aux extrémités de la zone de Brillouin. Ils sont dits points de Dirac. Ces derniers sont donnés par les coordonnées suivantes :

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{3} \left( \frac{1}{a}, \frac{1}{\sqrt{3}a} \right) \quad \text{et} \quad \mathbf{K}' = \frac{2\pi}{3} \left( \frac{1}{a}, -\frac{1}{\sqrt{3}a} \right).$$

Ces deux points ont une grande influence sur les propriétés électroniques du graphène.

### II.3.3. Structure électronique

Dans le graphène, chaque atome de carbone adopte la configuration  $SP^2$ , L'orbitale S est hybridée avec deux orbitales P, la  $P_x$  et la  $P_y$  forment des liaisons fortes  $\sigma$  et  $\sigma^*$  donnant trois orbitales trigonales responsables de la cohésion du réseau en nid d'abeille, tandis que l'orbitale  $P_z$  perpendiculaire au plan du graphène, forme les liaisons  $\pi$  et  $\pi^*$  responsables des propriétés particulières du graphène.

### II.3.4. Structure de bande

L'étude théorique de la structure de bande d'énergie du graphène remonte en 1946 menée par P.R. Wallace [26] par la méthode dite « liaison forte », l'approche de cette méthode considère que les électrons dans le graphène peuvent sauter d'un atome de carbone vers son plus proche voisin ou son deuxième voisin.

La structure de bande du graphène est représentée dans la figure II-12, sa particularité est liée à la structure cristallographique du graphène. La bande de valence est remplie tandis que la bande de conduction est vide, le niveau de Fermi se trouve donc aux intersections des deux bandes ( $K$  et  $K'$ ). À proximité du niveau de Fermi ( $\pm 1$  eV).

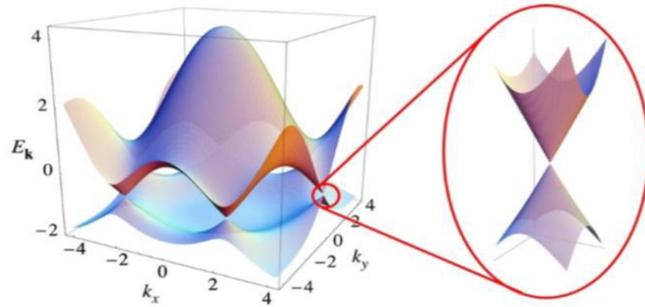


Figure II-12 : Structure de bande du graphène, l'agrandissement au voisinage d'un point K ou K' montre le cône de Dirac.

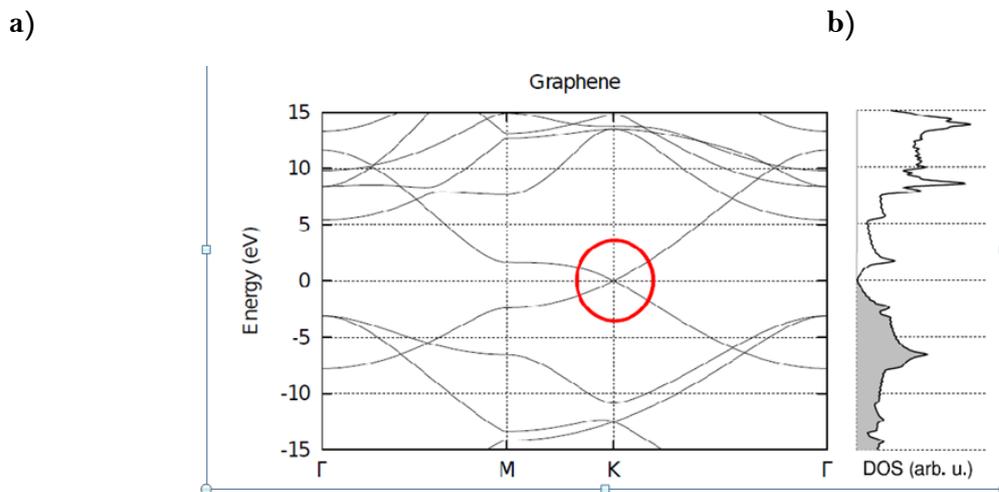


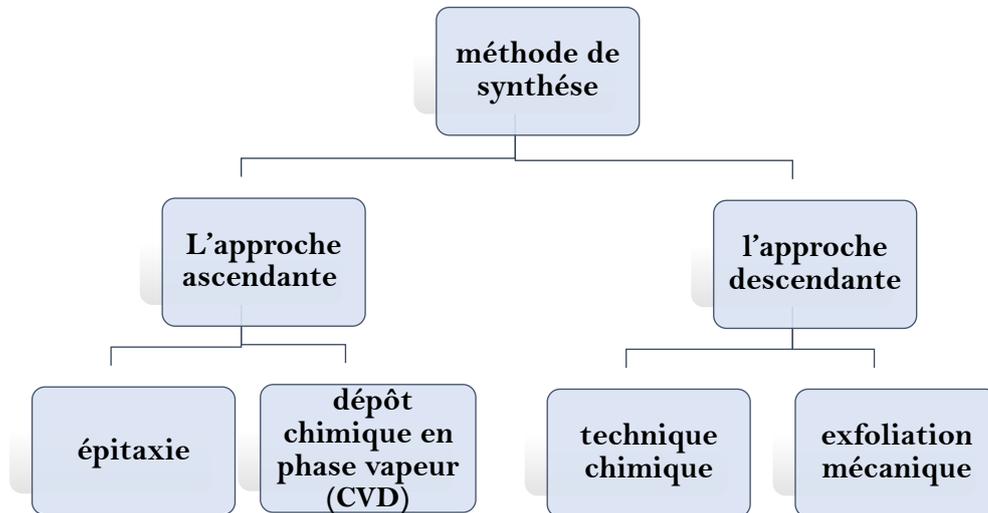
Figure II-13 : (a) Diagramme de bande de graphène  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$ , avec en rouge la zone d'intersection des comportements linéaire, au niveau de fermi. b) la densité d'état de graphène.

Ces structures de bande démontrent que le graphène est un semi-conducteur à gap nul ou un semi-métal avec une densité d'états nulle au point de Dirac, la relation de dispersion est linéaire et les électrons sont considérés comme des porteurs de charges sans masse ou voisinage de niveau de fermi, ils sont décrits par l'équation de Dirac en 2 dimension, on parle donc de fermions de Dirac sans masse. Cette caractéristique laisse penser que le graphène peut être un très bon conducteur avec une mobilité électronique importante.

#### II.4. Techniques d'élaboration du graphène

Le graphène peut être élaboré en utilisant différentes techniques de synthèse, dont plusieurs ressemblent aux méthodes utilisées pour la synthèse des fullerènes et des nanotubes de carbone. Ces méthodes se divisent en deux classes : l'approche ascendante et l'approche descendante.

L'approche ascendante « Bottom up » produite par la formation de réseau atome par atome jusqu'à l'obtention des feuillets par la croissance épitaxiée et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), elles sont plus adaptées au monde de l'industrie puisqu'elles fournissent de grandes surfaces de graphène. L'approche descendante « top down » implique la formation du graphène par la séparation des feuillets de graphite en utilisant des techniques chimiques ainsi l'exfoliation mécanique.



FigureII-14: Les différentes méthodes utilisées pour la synthèse du graphène.

### II.4.1. Dépôt en phase vapeur (CVD)

Dépôt en phase vapeur (Anglais : chemical Vapor Deposition, appelée CVD) est une technique de dépôt de films minces reposant sur la décomposition de précurseurs gazeux sur un substrat porté à haute température. Lors du dépôt, à partir d'un gaz carboné, méthane, l'acétylène ou l'éthylène, qu'on chauffe à environ 1000°C sur une surface d'un métal comme le cuivre (Cu) cobalt (Co), platine (Pt), l'iridium (Ir), nickel (Ni) ou Ruthénium (Ru). Ces métaux ont des propriétés d'aider ces précurseurs (hydrocarbure) à se décomposer et les atomes de carbone diffusent en surface du métal, puis se réarrangent pour former des plans de graphène à partir de points de nucléation constitués par les sites actifs de la surface. Le choix du substrat est un paramètre très important lorsqu'il s'agit d'un procédé de CVD sur substrat métallique tant les caractéristiques du graphène formé dépendent de son substrat.

Cette méthode est la plus utilisée et permet une production à grande échelle avec l'obtention de grandes surfaces du graphène monocouche de haute qualité structurale et une bonne mobilité des électrons.

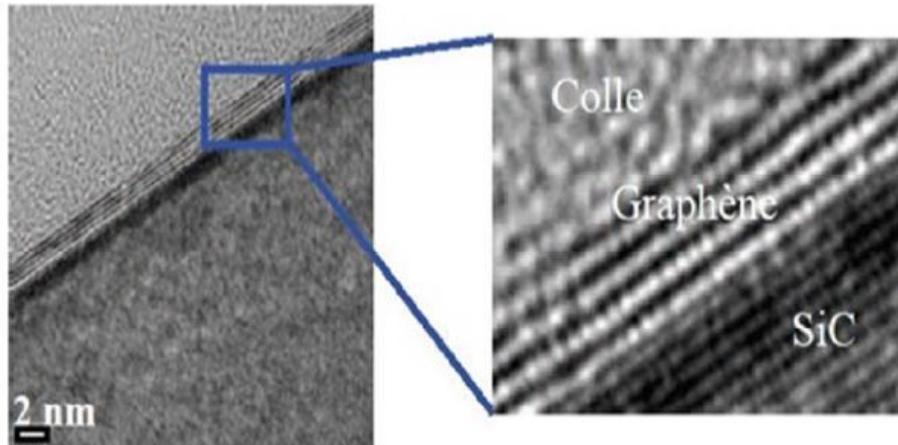
Le graphène synthétisé par cette méthode peut être utilisé dans la fabrication du composant, une étape supplémentaire de transfert du graphène sur un substrat isolant est nécessaire [27].

### II.4.2. Le graphène épitaxie sur le carbure du silicium SiC

Cette technique d'élaboration consiste à chauffer à haute température sous vide un substrat de carbure du silicium (SiC) jusqu'à la sublimation des atomes de Si en surface. Les atomes de carbone restant se réorganisent sous forme de structure graphitique.

Le graphène obtenu est de bonne qualité structurale et la taille de l'échantillon est limitée par la taille du substrat de SiC. De plus, le graphène est formé directement sur un matériau isolant, l'ensemble graphène/SiC pouvant être utilisé pour la fabrication de systèmes en microélectronique tels que des transistors. Cependant, le coût élevé du SiC et les températures de synthèse supérieures à 1000 °C du procédé limitent l'intérêt de la croissance sur SiC pour une production à grande échelle.

La grande qualité des couches de graphène épitaxiées a permis des avancées déterminantes dans la connaissance de la physique du graphène, tout particulièrement par les études qui nécessitent des surfaces millimétriques [28].



FigureII-15: Croissance de graphène sur un substrat de carbure de silicium.

### II.4.3. Exfoliation mécanique

L'exfoliation est la méthode utilisée par l'équipe de Geim en 2004 pour isoler le premier feuillet de graphène à partir de graphite en utilisant un ruban adhésif. Cette méthode consiste à arracher couche après couche directement sur un morceau de graphite jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une couche de graphène sur le substrat. Le graphène exfolié mécaniquement présente une excellente qualité avec un faible coût de production. Mais, il est limité dans les uniformités de la taille, de la structure, et de l'épaisseur du film [28].

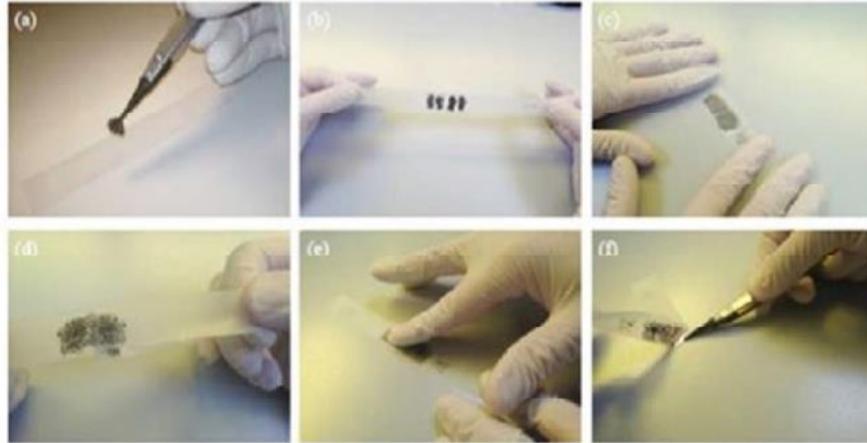


Figure II-16: L'exfoliation mécanique du graphène à partir du graphite.

### II.4.4. Exfoliation chimique

Une autre manière de séparer les feuillets de graphène d'un graphite massif consiste en une voie chimique (l'exfoliation en phase liquide). La première étape consiste à l'oxydation du graphite par un traitement acide. L'oxyde du graphite étant fortement hydrophile, il est alors possible de disperser les feuillets du graphène dans un solvant aqueux à l'aide d'ultrasons. Enfin, une étape de réduction permet d'obtenir des feuillets du graphène en solution, généralement un mélange de monocouche et de multicouches. Le graphène obtenu n'est pas totalement réduit et présente de nombreux défauts de structure, notamment des liaisons  $sp^3$ , qui rendent le matériau moins performant [24].

### II.4.5. Production du graphène par la réduction d'oxyde du graphène

Le principal avantage de la production du graphène par conversion à partir du GO est son faible coût et la production à grande échelle. Les feuillets produits ont une surface relativement grande permettant de faciliter leur manipulation et leur caractérisation.

La première étape consiste à l'oxydation du graphite à l'aide de forts agents oxydants ( $KMnO_4$  et  $H_2SO_4$  par exemple), qui permet d'ajouter des fonctions époxydes, carboxyles et hydroxyles à la surface graphitique. Puis, la purification du GO consiste à éliminer les résidus non oxydés et les impuretés issues des agents oxydants et/ou de la matière première (le graphite lui-même, pouvant contenir des impuretés métalliques) au moyen de centrifugations répétées, de filtration frontale, de filtration tangentielle, ou de dialyse. Les fonctions oxygénées sont donc ensuite éliminées par réduction thermique ou chimique.

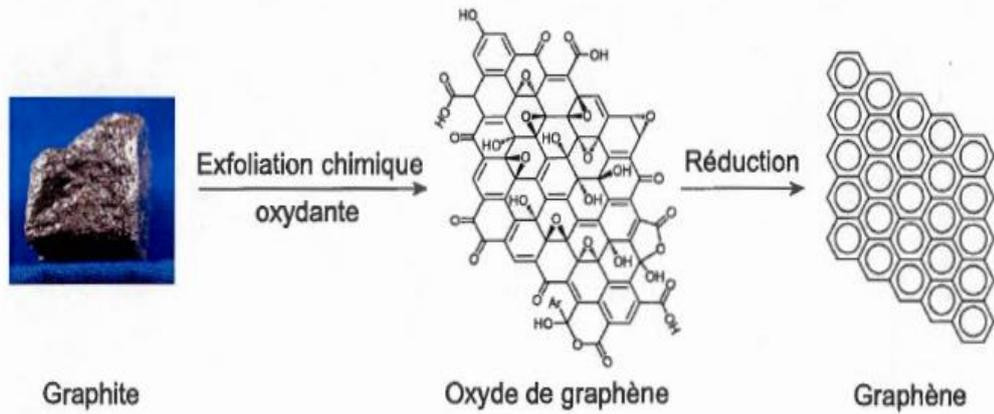


Figure II-17: Exfoliation chimique oxydante du graphite.

#### II.4.6. Méthode de coupe des nanotubes

Les nanorubans de graphène sont obtenus en "découpant" un feuillet de graphène selon une relation de dispersion électronique des rubans de largeur inférieure à 100 nm est dominée par les effets de confinement 1D. La structure de bande dépend aussi fortement de la direction suivant laquelle le feuillet a été découpé, et donc de la configuration des atomes de carbone à ses bords. Il existe deux types de configuration de bord ; "chaise" et "zigzag". Ces deux configurations résultent d'une différence de 30° de l'axe de découpe du plan de graphène. Cette méthode permet la production de nano-feuillets de graphène sans défauts structuraux.

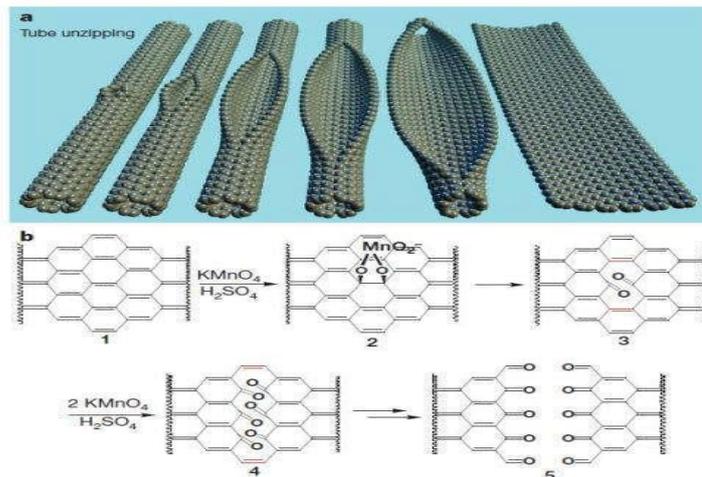


Figure II-18 : La méthode de coupe de nanoruban de graphène.

### II.5. Propriétés du graphène

Le graphène est un matériau qui possède des propriétés intéressantes résumées dans le tableau suivant :

Propriétés	Valeurs
Dimension	2D
Module de Young	$\sim 1$ (TPa)
Résistance mécanique	$\sim 130$ (MPa)
Conductivité thermique	$5 \cdot 10^3$ W/(m.K)
Conductivité électrique	$6 \cdot 10^3$ (S/cm)
Surface spécifique	2600 (m <sup>2</sup> /g)
Mobilité des charges	$\sim 2 \cdot 10^5$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )

Tableau II-1 : Les propriétés principales d'un nano-feuillet de graphène [29].

#### II.5.1. Propriétés optiques

Le graphène étant constitué d'une couche mince d'atome de carbone, les photons peuvent passer facilement à travers sa maille. Il absorbe 2,3% de la lumière blanche incidente et 2,8% de la lumière verte [30]. Dans ce matériau la lumière excite les électrons qui sont alors capables de se déplacer et de créer un courant électrique.

#### II.5.2. Propriétés mécaniques

Une monofeuille du graphène sans défauts présente un module de Young de 1.0 Tpa environ 5 fois supérieur à celui de l'acier, donc il peut être considéré comme le plus résistant des matériaux connus. La résistance des feuillets du graphène dépend de la morphologie et de la qualité du cristal considéré, autrement dit, des voies de synthèse et de transfert utilisées.

#### II.5.3. Propriétés électroniques

Le graphène est un semi-conducteur à gap nul, au point de Dirac les électrons sont considérés comme des porteurs de charges (fermions) de masse nulle, cette caractéristique apparaît dans le champ magnétique d'un effet Hall quantique à température ambiante.

La mobilité électronique dans ce matériau est très grande à température ambiante, elle peut atteindre la valeur  $\mu \approx 230\,000$  cm<sup>2</sup>/ (V.s [31]). Pour le graphène synthétisé par les différentes techniques d'élaboration, l'ordre de grandeur de la mobilité électronique est fortement affecté par les propriétés structurales.

### II.5.4. Propriétés thermiques

La conductivité thermique de graphène dépasse celle du diamant. L'absence des interactions avec les autres couches fait augmenter la conductivité thermique à  $5000 \text{ WM}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Récemment, une étude a montré qu'une monocouche de graphène exfoliée sur du silicium peut maintenir une conductivité thermique supérieur à celle de cuivre, il est le meilleur conducteur thermique connu à ce jour [27].

### II.5.5. Propriétés chimiques

Le graphène possède une surface spécifique de  $2630 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , supérieure à d'autres allotropes du carbone et pourrait donc adsorber des molécules, ou faire de la catalyse hétérogène, il est considéré comme chimiquement stable en raison de son système  $\pi$ -conjugué « infini ». La formation d'une liaison covalente dans le plan de graphène conduit à la rupture d'une double liaison  $\text{sp}^2$  et la création d'une simple liaison  $\text{sp}^3$ .

## II.6. Application

Ce matériau prometteur trouve diverses applications dans des domaines différents en raison de ces propriétés exceptionnelles, il présente un grand intérêt pour l'électronique, l'énergie, l'optique ou encore pour la biomédecine.

### II.6.1. Energie

Plaques conductrices dans les supercondensateurs, batteries au lithium se rechargeant plus vite, stockage d'hydrogène pour les nouvelles piles à combustible, remplacement des catalyseurs de platine par des catalyseurs moins chers, etc.

### II.6.2. Santé

Traitement photo thermique du cancer, transport ciblé de médicaments, bio-détection, détection de neurotransmetteurs, diagnostic médical, imagerie cellulaire et tumorale, adsorption d'enzymes.

### II.6.3. Environnement

Purification de l'eau, activité antimicrobienne, détecteurs décontamination dans l'eau et la nourriture, désalinisation de l'eau, détection de vapeurs chimiques.

### II.6.4. Matériaux composites

Résistance et renforcement mécanique des matériaux (résines époxy, pales d'éoliennes, composants d'aéronef, etc.).

### II.6.5. Électronique

Écrans solides, transistors photosensibles, balistiques, à rotation de spin, nouveaux dispositifs électro-chromiques, électrodes pour afficheur à cristaux liquides, cellules photovoltaïques organiques de nouvelle génération, nouvelles diodes électroluminescentes organiques (remplacement de l'indium et recyclage facilité).

### II.6.6. Transistor

Les performances exceptionnelles du graphène font de ce dernier, un concurrent avec le silicium dans le domaine des composants électroniques. Cependant, à ce jour, le niveau de maturité technologique est encore loin d'être atteint. Pourtant, des progrès ont été réalisés dans la conception de transistor hautes-fréquences au graphène capable d'atteindre des fréquences de 26 GHz, 100GHz et 300 GHz.

Le graphène possède une bande interdite nulle, empêchant le canal des transistors à base de graphène d'être complètement fermé à l'état *off* [24].

### II.6.7. Électrodes transparentes

Dans un futur plus proche, le graphène pourrait concurrencer l'oxyde d'indium étain (ITO) dans l'élaboration d'électrodes transparentes que l'on retrouve dans la conception d'écrans ou encore de cellules photovoltaïques. En effet, l'ITO, standard actuel, est un matériau onéreux et relativement fragile. Concernant la performance des électrodes transparentes, la valeur minimale de transmittance souhaitée est fixée à 90 % ce qui correspond à environ quatre feuillets de graphène [24].

## II.7. Oxyde du Graphène

### II.7.1. Oxyde du graphène

L'oxyde du graphène est un matériau bidimensionnel par analogie avec le graphène constitué d'un nanofeuillet du graphène contenant des groupes fonctionnels d'oxygène tels que les alcools (-OH), les époxydes (C-O-C), carbonyle (C=O), acide carboxylique (O=C=O) sur la surface de GO.

L'oxyde du graphène est un précurseur clé du graphène et le développement de méthodes pour le synthétiser et le fonctionnaliser permettra en général de développer de nouveaux matériaux plus accessibles et moins coûteux à base du carbone.

### II.7.2. Structure

Plusieurs modèles ont été proposés pour établir la structure de GO avec précision, au début les recherches sur la structure proposaient que le réseau de carbone fût régulier et composé d'unités discrètes se répétant, dans le modèle initial, Hofmann et Holst (Hofmann, 1939) ont proposé que les groupements hydroxyle (-OH) et époxyde (1,2-éther) étaient distribués aléatoirement sur le plan basal parallèle à l'axe horizontal de l'oxyde du graphène. Dans ce modèle, le squelette de carbone est d'hybridation  $sp^2$ . Plus tard, pour expliquer l'acidité de GO, le modèle incorporait la présence d'énols et de cétones dans la structure, ainsi que des éthers cycliques en position 1,3 [31].

En résumé, selon le modèle général proposé pour expliquer la structure de carbone de type  $sp^3$ , la feuille d'oxyde du graphène se compose d'un réseau à base de carbone de cycle hexagonal ayant à

la fois des atomes de carbone hybridés  $sp^2$  et d'atomes de carbone hybridé  $sp^3$  portant des groupements fonctionnels oxygénés ; ces fonctions oxygénées lui confèrent des propriétés amphiphiles par leur présence sur les bordures (hydrophile) et un plan basal hydrophobe. Ceci lui permet entre autres d'avoir une meilleure solubilité que le graphène dans différents solvants. Par contre les fonctions oxygénées se comportent comme une barrière au transport de charge en interrompant le parcours de percolation [32].

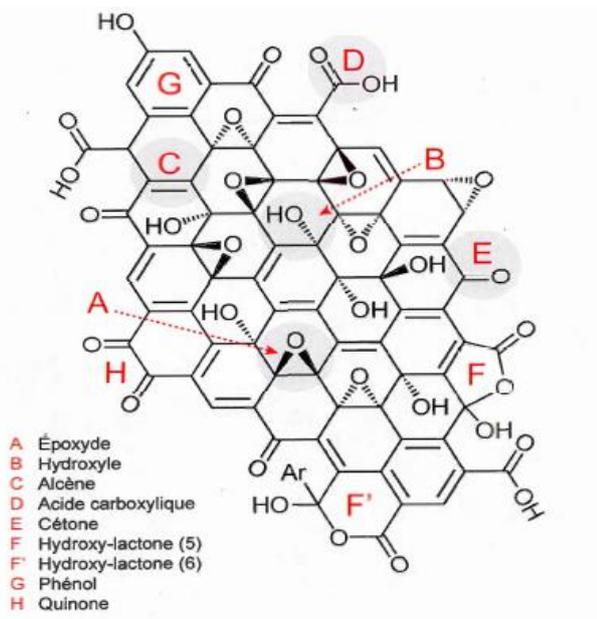


Figure II-19 : la structure de GO selon le modèle de Lerf-Klinowski incluant les modifications apportées par Gao et Szabo.

### II.7.3. Techniques d'élaboration d'oxyde du graphène

Les méthodes de synthèse du GO ont été développées pour la première fois par Brodie (Brodie, 1859), ensuite Staudenmaier (Staudenmaier, 1898), et Hummers (Hummers et Offeman, 1958).

#### II.7.3.1. Synthèse de Brodie en 1859

Cette méthode consiste essentiellement à oxyder des feuillets de graphite en utilisant un mélange du Chlorure de potassium ( $KClO_3$ ) dans l'acide nitrique fumant ( $HNO_3$ ). Brodie a déterminé par analyse élémentaire que le produit était composé de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. De plus, il a remarqué que le produit était soluble dans l'eau pure ou basique, tandis qu'il avait tendance à flocculer en milieu acide. Pour cette raison, Brodie a donné le terme "acide graphique" pour faire référence à son matériel.

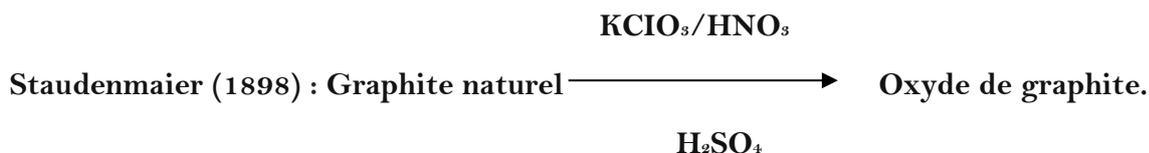


Brodie (1859) : Graphite naturel  $\longrightarrow$  Oxyde de graphite.



### II.7.3.2. Synthèse de Staudenmaier-Hoffman-Hamdi en 1898

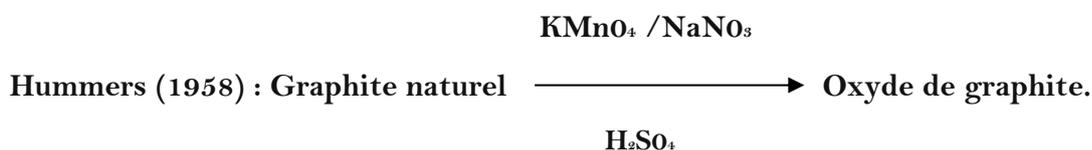
En 1898 le chimiste Staudenmaier a amélioré la méthode Brodie, en modifiant la façon d'ajouter le chlorure de potassium à une solution d'acide sulfurique et d'acide nitrique concentré et du graphite pour rendre le processus moins dangereux. Le mélange est maintenu sous agitation durant 1 semaine dans un milieu refroidi. Durant ce temps du dioxyde de chlore se forme et est évacué à l'aide de gaz inerte ( $\text{CO}_2$  ou  $\text{N}_2$ ). Contrairement à Brodie qui fit une réaction progressive. Ceci permit entre autres d'augmenter le taux d'oxydation des feuillets de graphite [32].



### II.7.3.3. Synthèse de Hummers et Offeman en 1958

La synthèse de Staudenmaier-Hoffman et Hamdi se trouvant être longue et dangereuse due au dégagement de vapeurs d'acide ainsi que à la grande probabilité d'explosion, Hummers publia en 1958 un nouveau procédé pour synthétiser de l'oxyde de graphite réduisant ainsi les risques d'explosion et le temps de réaction.

Hummers et Offeman ont développé un processus alternatif de l'oxydation du graphite naturel en utilisant un excès de permanganate de potassium et d'acide sulfurique en présence d'une petite quantité de nitrate de sodium pour générer l'acide nitrique [33,34].



### II.7.4. Propriétés

L'oxyde du graphène possède des bonnes propriétés mécaniques avec un module de Young de 32GPa, mais il n'est pas un bon conducteur d'électricité en raison de la perturbation de la structure  $\pi$ -orbitale au niveau de ses fonctions oxydées. De plus, il possède des propriétés optiques intéressantes dues à la présence d'un phénomène de photoluminescence (PL). Cette luminescence se situe dans la région UV- proche infrarouge, est essentiellement due à la recombinaison des paires d'électrons-trous (e-h), et est localisée au sein de petits groupes de carbone  $\text{sp}^2$  intégré au sein d'une matrice de carbone  $\text{sp}^3$ .

L'oxyde du graphène présente une très grande surface spécifique déterminée par la méthode de Brunauer–Emmett–Teller (BET). La surface calculée pour de GO est de  $890 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , tandis que celle calculée expérimentalement en solution aqueuse est de  $736 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [35].

D'autres propriétés se confèrent tel que les propriétés amphiphiles ou il est chargé négativement dans des conditions physiologiques. Il présente un plan basal hydrophobe et des bordures hydrophiles, ce qui est différent du graphène. Cette différence permet au GO d'avoir une meilleure solubilité dans différents solvants (concentrations supérieures à 1 mg. ml<sup>-1</sup> dans certains solvants organiques et dans l'eau à plus de 7 mg. m L<sup>-1</sup>).

### II.7.5. Application

La présence des groupements fonctionnels oxygénés dans la structure de l'oxyde du graphène lui confère un avantage potentiel pour son utilisation dans plusieurs domaines :

- Dans les recherches biomédicales comme transporteur dans la libération des médicaments/des gènes et dans l'imagerie biomédicale.
- Dans la science de l'environnement pour des détections multiples ou encore dans la décontamination des eaux de divers déchets liés aux rejets pharmaceutiques.
- Les applications comprennent l'utilisation dans les matériaux composites en graphène/polymères, les batteries, la recherche biomédicale, les cellules solaires, supercondensateurs, les supports pour catalyseurs métalliques, les matériaux à faible perméabilité, les biocapteurs, les matériaux multifonctionnels, la recherche sur le graphène [36].
- Les applications de l'oxyde du graphène ne se résument pas seulement ici, il peut être intégré dans différentes matrices céramiques ou polymères pour améliorer les propriétés électriques, thermiques et mécaniques.
- Il peut être utilisé aussi en optoélectronique, détection et imagerie, dans les dispositifs photoniques, y compris les cellules électroluminescentes et les photodétecteurs.

### II.8. Oxyde du graphène réduit

Le matériau obtenu par réduction du GO est nommé oxyde du graphène réduit (RGO, « reduced graphene oxide », ce dernier est produit avec une grande proportion de monofeuillets graphéniques.

Parmi la méthode les plus promoteurs pour la réduction d'oxyde du graphène ; sont celles basées sur les méthodes chimique, thermique, photothermiques ou encore photocatalytiques. Ces techniques sont capables de produire le GO avec des propriétés similaire à celle de graphène pur.

#### II.8.1. Réduction thermique

La réduction thermique d'oxyde du graphite est une méthode efficace pour la production de nano-feuillets graphène. En effet, le chauffage de GO à 1050 °C pendant 30 s dans un environnement inerte résulte la réduction et l'exfoliation de GO produisant des nanofeuillets du graphène thermiquement réduit.

### **II.8.2.Réduction chimique**

Parmi les méthodes les plus prometteuses pour la production des nanofeuillets du graphène en grande quantité et de bonne qualité sont celles basées sur l'exfoliation et la réduction de l'oxyde de graphite (GO). Cette méthode consiste à séparer les différents feuillets du graphite et enlever les groupes contenant l'oxygène présents sur la surface et le bord de l'oxyde de graphène, à partir de l'exfoliation chimique oxydante du graphite naturel par voie humide (méthode Hummers). Ensuite, à l'aide des techniques de centrifugation différentielle et de filtration millipore, le GO peut être séparé davantage en monocouches ayant une épaisseur de 1,1 à 1,6 nm environ selon le niveau d'hydratation de GO et de la technique utilisée pour effectuer la mesure de l'épaisseur d des feuillets. Le GO est ensuite réduit en graphène à l'aide d'agents réducteurs chimiques. Cette voie de synthèse permet la production de monocouches du graphène de haute qualité aux dimensions latérales comprises entre 5 nm et 1 mm et avec très peu de défauts dans la structure.

*Chapitre III :*

*Techniques de caractérisation*

### Introduction

Ce chapitre décrit brièvement les différentes techniques d'analyse ces techniques sont : Diffraction des rayons X (DRX), Microscopie électronique à balayage (MEB), Spectroscopie Raman, Spectroscopie UV-Visible, Spectroscopie infrarouge, Analyses thermogravimétriques (ATG).

#### III.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux cristallins, massifs, sous forme de poudre ou de dépôt. Elle permet d'étudier les différentes phases de la matière ayant la même composition chimique mais dont les arrangements atomiques diffèrent. Pour réaliser des diagrammes de diffraction X, l'appareil (Diffractomètre) est composé d'un générateur de rayons X, d'un goniomètre et un système de comptage des photons (détecteur ou compteur), un dispositif électronique pour l'amplification et l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés et les données collectées forment le diagramme de diffraction.

Le principe de fonctionnement d'un diffractomètre est schématisé sur la (figure III-1).

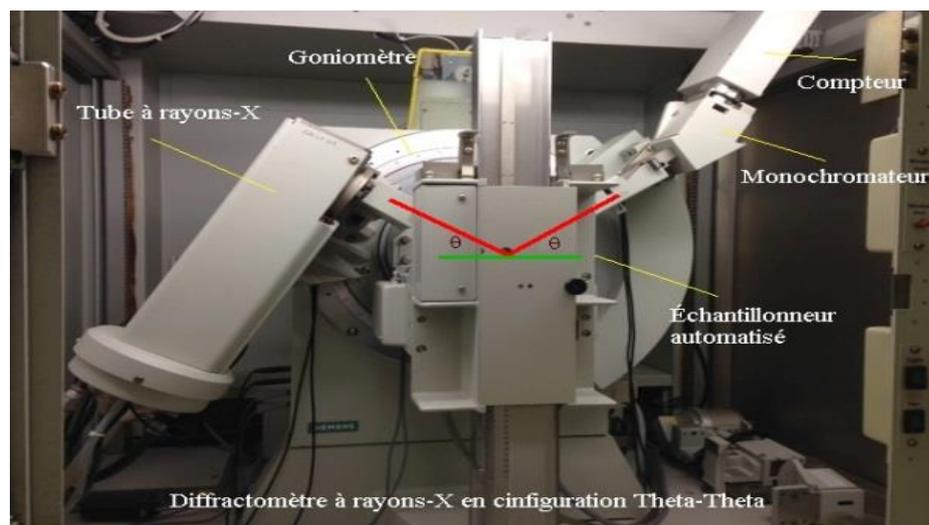


Figure III-1 : Un diffractomètre à rayons X .

##### III.1.1. Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une diffusion élastique (sans perte d'énergie des photons), lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un échantillon une partie est réfléchi par les plans atomiques dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde des rayons X .Pour qu'elle soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour, ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré sur la (Figure III-2).

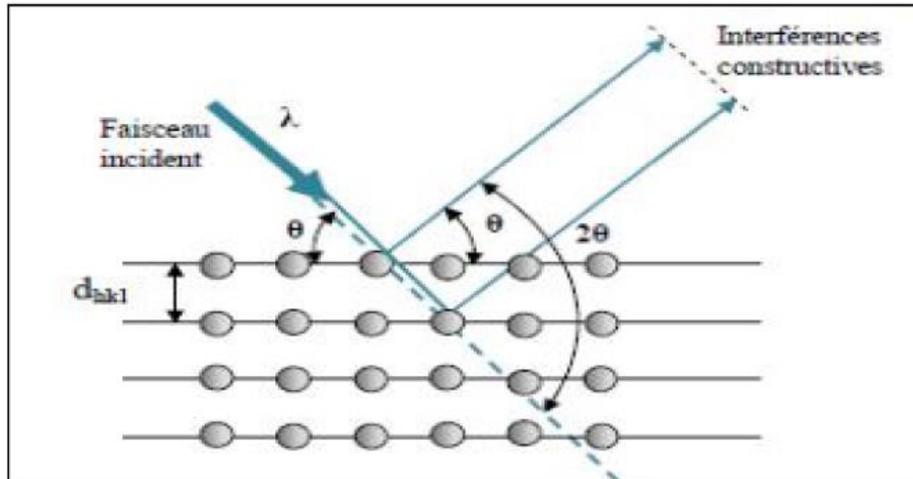


Figure III-2 : Schéma de diffraction de Bragg.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par loi de Bragg :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

Où :

$\lambda$  = longueur d'onde des rayons X .

$d_{hkl}$  = distance interréticulaire.

$n$  = ordre de la réflexion (nombre entier).

$\theta$  = demi-angle de déviation.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller  $\{hkl\}$ , on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices.

Le diffractogramme est un enregistreur d'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formée avec le faisceau direct (Figure III-2). Le mode d'enregistrement consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas de l'échantillon et du détecteur. En d'autres termes un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide du goniomètre où l'échantillon effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire  $\theta$  tandis que le détecteur, avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation, tourne autour de l'échantillon avec une vitesse de  $2\theta$ .

L'analyse des pics de ce diagramme qui permet de caractériser les cristallites présentes dans l'échantillon à partir des éléments suivants :

- Position des pics : analyse qualitative, identification de phases cristallines présentes
- Largeur des pics : taille et forme des cristallites, contraintes internes.

- Intensité des pics : estimation de composition chimique, analyse quantitative, orientation préférentielle.
- La taille moyenne des cristallites est calculée par la formule de Scherrer :

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta$$

Ou :

D : la taille moyenne des cristallites

$\beta$ : largeur des pics à mi-hauteur

$\theta$ : l'angle du pic de diffraction mesuré (rad)

$\lambda$ : la longueur d'onde de la radiation des rayons X utilisée (Å).

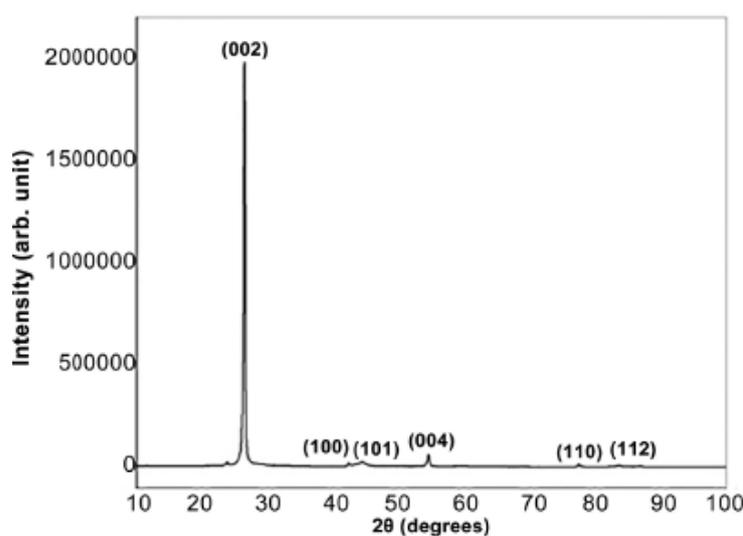


Figure III-3 : Spectre de diffraction (DRX) d'une poudre de graphite naturel [37].

La figure montre un spectre de diffraction des rayons X utilisée dans un travail de recherche rédigé par **Syed Nasimul Alam, Nidhi Sharma, Lailesh Kumar** en 2017. D'après ce spectre on conclut que le graphite est fortement cristallin, il est caractérisé par un pic très intense à l'angle  $2\theta = 26.42^\circ$  correspond à une famille de plan (002) avec une distance interstratigraphique  $d = 3.37 \text{ \AA}$  et des pics moins intenses correspondent à la diffraction des plans (100), (101), (004), (110), (112).

### III.2. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie Infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite le domaine infrarouge du spectre électromagnétique qui correspond à des longueurs d'onde de 780 nm jusqu'à 1 mm. Cette technique est utilisée principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule, elle permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques. Elle peut être employée également pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon.

### III.2.1. Principe

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée appelé fréquence de résonance qui dépend des types d'atomes, de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Lorsque les liaisons rentrent en résonance ; les molécules absorbent l'énergie et la transmission diminue. Le graphe représente l'évolution de nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu). Chaque pic (absorption) est caractéristique d'un certain type de liaison. Les différents types de vibrations qui existent sont :

- Les vibrations d'élongation, généralement intenses.
- Les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan.

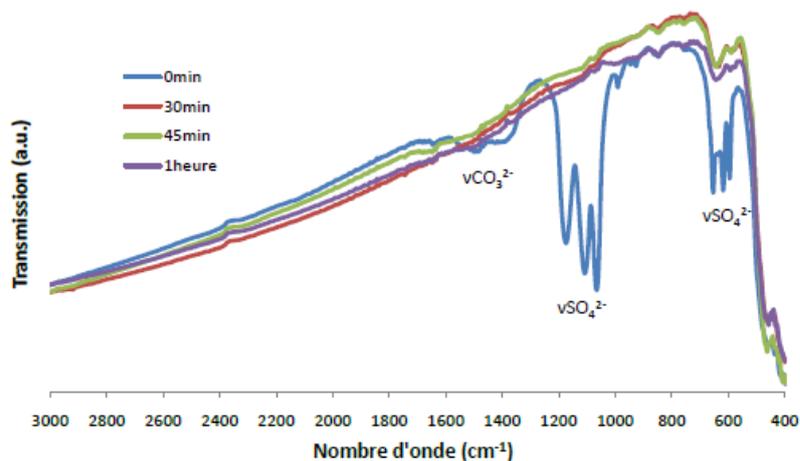


Figure III-4 : Spectres FTIR des poudres de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  après différents temps de traitement sous  $\text{H}_2\text{S}$  à  $1000^\circ\text{C}$  [38].

La figure (III-4) est un spectre de l'infrarouge obtenu sur des poudres de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  après différents temps de traitement sous  $\text{H}_2\text{S}$  à  $1000^\circ\text{C}$ . L'analyse du spectre FTIR montre la présence de bandes d'absorption dans les domaines :

- 560-700  $\text{cm}^{-1}$  puis 1000-1250  $\text{cm}^{-1}$ , Les vibrations d'élongation de groupements sulfate, sont dues à l'oxyde sulfate  $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ .
- 1280-1620  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques de groupements carbonate ; la bande large de vibration de la liaison C-O des carbonates due à l'absorption de  $\text{CO}_2$  à la surface des cristaux de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ , déjà observée pour des compositions similaires. Les bandes d'absorption à 400-550  $\text{cm}^{-1}$  et à 600-650  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations des liaisons La-O et La-S (confondues avec une des bandes du groupement sulfate).

### III.3. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est une méthode d'analyse quantitative non destructive rapide, elle a un domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse qui s'étend de 200 à 400 nm et le domaine du spectre visible s'étend de 400 à 800 nm. Elle permet de déterminer la nature des liaisons présentes dans l'échantillon (via l'ordre de grandeur de  $\lambda_{\max}$  et  $\epsilon_{\max}$ ) et la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral.

#### III.3.1. Principe

Le principe de fonctionnement de l'UV-Visible est qu'il a deux lampes qui autorisent une continuité d'émission sur toute la gamme des longueurs d'onde UV-Visible, les longueurs d'onde sont sélectionnées par un monochromateur tout en faisant un balayage de la gamme. Pour analyser un échantillon, le spectrophotomètre émet un faisceau de photon qui traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis il traverse l'échantillon et fait une analyse par rapport à la référence, grâce à un amplificateur on a une comparaison entre l'intensité du faisceau sortant par rapport à l'intensité d'émission.

Lorsque les molécules d'échantillon sont exposées à une lumière dont l'énergie est suffisante pour exciter un électron moléculaire (absorption d'énergie) vers une orbite d'énergie supérieure, cela correspond à une transition électronique possible au sein de la molécule. Ces six transitions décrites sont obtenues par les énergies disponibles dans le spectre de 200 à 800 nm [39].

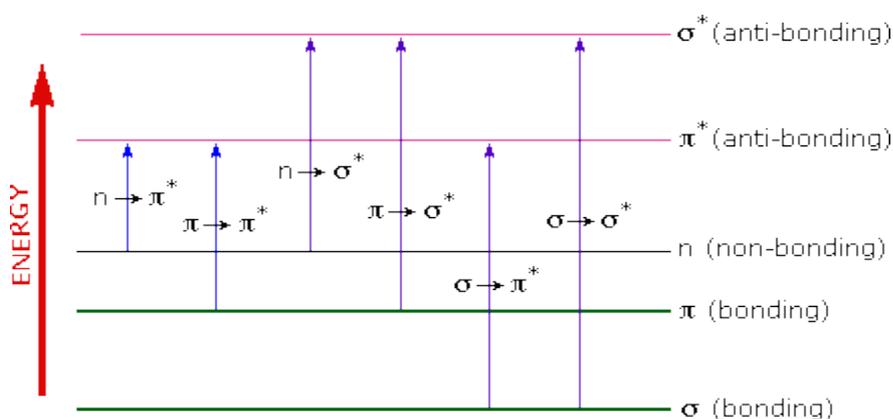


Figure III-5: Les différents types d'excitation électronique pouvant se produire dans les molécules organiques.

Un spectromètre optique enregistre les longueurs d'onde auxquelles l'absorption se produit, ainsi que le degré d'absorption à chaque longueur d'onde. L'absorption d'un rayon lumineux par un matériau suite à une interaction rayonnement-matière est régie par la loi de Beer- Lambert :

$$A = \text{Log}\left(\frac{I}{I_0}\right) = \text{Log}\left(\frac{1}{T}\right) = \epsilon.l.C$$

Avec :  $I_0$  : L'intensité de la lumière incidente.

I: L'intensité de la lumière transmise.

A = absorbance.

C = concentration de l'échantillon (mol / l).

l = longueur du trajet lumineux à travers l'échantillon (cm).

Le spectre résultant est présenté comme un graphique de l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde.

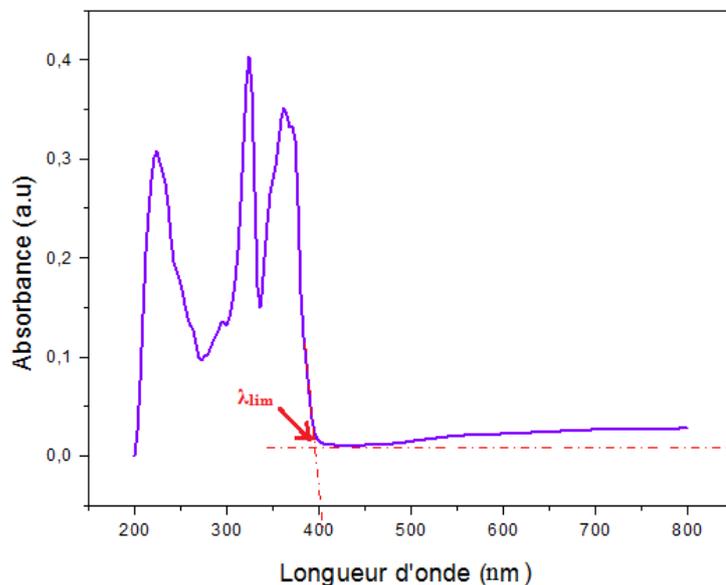


Figure III.6 : Spectre d'absorption UV-Visible enregisté sur une couche mince de  $(C_2H_7N_4O)_2 BiCl_5$  [40].

Le spectre d'absorption de l'échantillon du composé  $(C_2H_7N_4O)_2 BiCl_5$  illustré à la figure III.6 présente trois bandes d'absorption intense dans le domaine UV avec un maximum pour  $\lambda = 223$  nm et deux autres bandes plus intense à 324 et 360 nm qui sont attribués, respectivement, au transfert de charge du chlore vers le centre métallique du bismuth et aux transitions  $n-\pi^*$  et  $\pi-\pi^*$  dans le cation carbamoylguanidinium.

L'analyse du spectre obtenu permet de déduire la valeur de  $\lambda_{lim} = 395$  nm ce qui implique une valeur du gap optique  $E_g = 3,14$  eV. Cette valeur permet de classer ce matériau parmi les matériaux hybrides à grand gap [40].

### III.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse physico-chimique non destructive et non invasive de milieux très divers (solides ou liquides, organiques ou minéraux, etc), ce type de spectroscopie permet d'acquérir des informations sur les vibrations moléculaires.

Le processus mis en jeu est lié à une variation de la polarisabilité de la molécule au cours d'une transition vibrationnelle contrairement à la spectroscopie IR [41].

#### III.4.1. Principe

Cette technique repose sur un phénomène de diffusion inélastique de la lumière qui correspond à un décalage de la fréquence du photon diffusé à de plus basse ou plus haute fréquences induisant ainsi l'apparition de bandes stokes et anti-stokes. La raie Stokes correspond à un état vibrationnel ayant une énergie plus élevée que l'énergie de l'état fondamental d'une molécule, tandis que la raie anti-Stokes représente un niveau d'énergie moins élevée que l'énergie fondamentale (l'effet contraire).

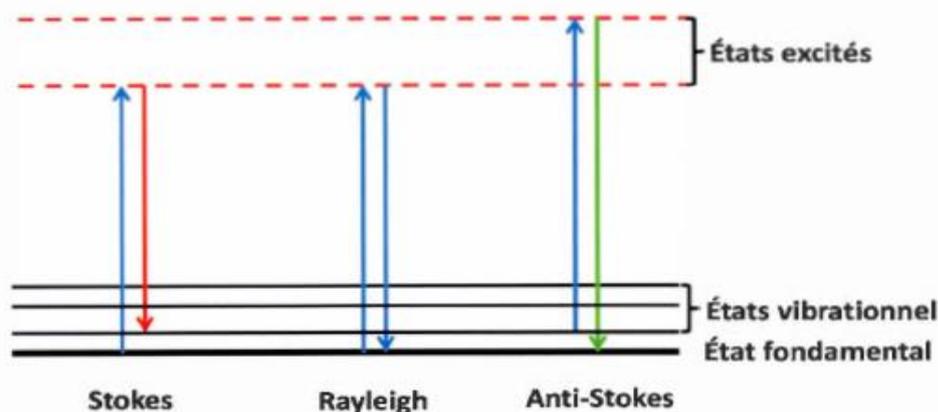


Figure III-7: Représentation de processus impliqué lors de la diffusion de la lumière en spectroscopie Raman.

La spectroscopie Raman peut aussi être utilisée pour extraire un paramètre physique externe ou interne au milieu : déformation, concentration et composition d'un produit, caractéristique d'une transition de phase, degré d'ordre d'une structure, etc. Les différentes raies qui apparaissent sur un spectre peuvent être associées à des liaisons moléculaires telles que les liaisons C-C, C-H ou encore O-H. Lors d'une analyse de spectre, on s'intéresse essentiellement à trois paramètres caractérisant une raie Raman (ou bande vibrationnelle) : la position, l'intensité et la largeur à mi-hauteur. La position permet d'identifier une espèce (à travers les liaisons), l'intensité d'une raie peut souvent être reliée à la concentration de l'espèce et la largeur à mi-hauteur permet de donner des indications sur le désordre structural et dynamique d'un élément. L'évolution d'une raie ou d'un ensemble de raie permet également d'obtenir des informations sur l'état de l'échantillon. Ainsi, un décalage d'une raie

par exemple peut se produire en fonction de la température ou de l'état de contrainte mécanique [42].

Pour réaliser une expérience de diffusion Raman, il faut focaliser un laser sur l'échantillon à étudier et recueillir la lumière diffusée à l'aide d'un photodétecteur dans une direction autre que celle de la lumière réfléchiée par l'échantillon. En général, l'intensité détectée est très faible et par conséquent il faut utiliser un photomultiplicateur pour l'amplification [43].

Enfin, cette technique ouvre des applications dans le domaine biologique ou médical, car la diffusion Raman de l'eau est très faible, ce qui permet son utilisation comme solvant.

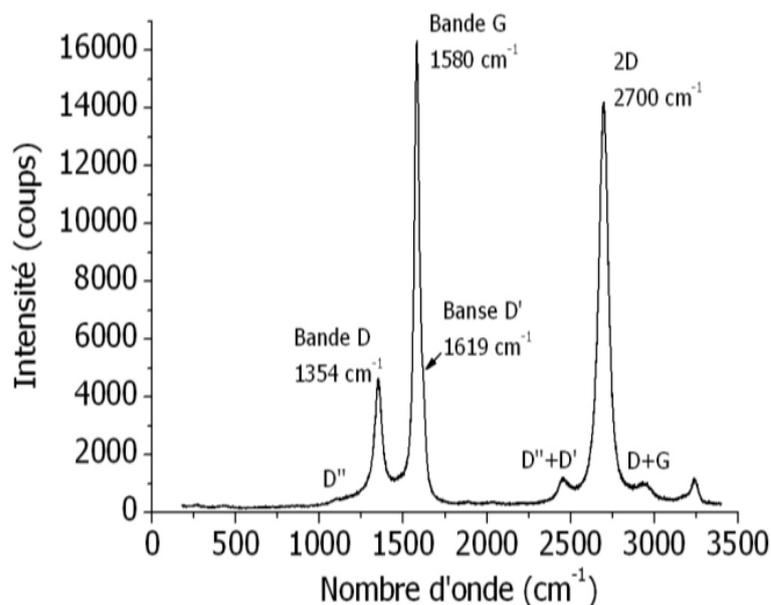


Figure III-8 : spectre Raman caractéristique pour une longueur d'onde incidence de 523 nm pour des nanotube de carbone (NTC) multi-feuillets synthèses avec le générateurs ultrasons [44].

La figure montre la présence de bande D à 1354 cm<sup>-1</sup> correspond au mode double résonant, lié principalement à des défauts structuraux du réseau d'atomes de carbone. la bande G à 1580 cm<sup>-1</sup> est en mode vibration tangentielle dans le plan des atomes de carbone. la bande 2D est un mode harmonique du mode D. la qualité des NTC est estimée par le rapport de l'intensité des bandes D et G [44].

### III.5. Microscope Électronique à Balayage

La microscopie électronique est utilisée pour l'étude de l'aspect topographique de la morphologie, de la structure cristalline, des distances interatomiques, de la composition chimique ainsi que pour l'analyse des caractéristiques microstructurales des matériaux solides en général. Le microscope électronique à balayage (MEB) est d'abord un outil d'observation permet l'obtention des images de

## Chapitre III : Techniques de caractérisation

hautes résolutions de la surface de l'échantillon analysé, avec des profondeurs de champs supérieures à la microscopie optique.

Il est essentiellement constitué d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'un platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide.

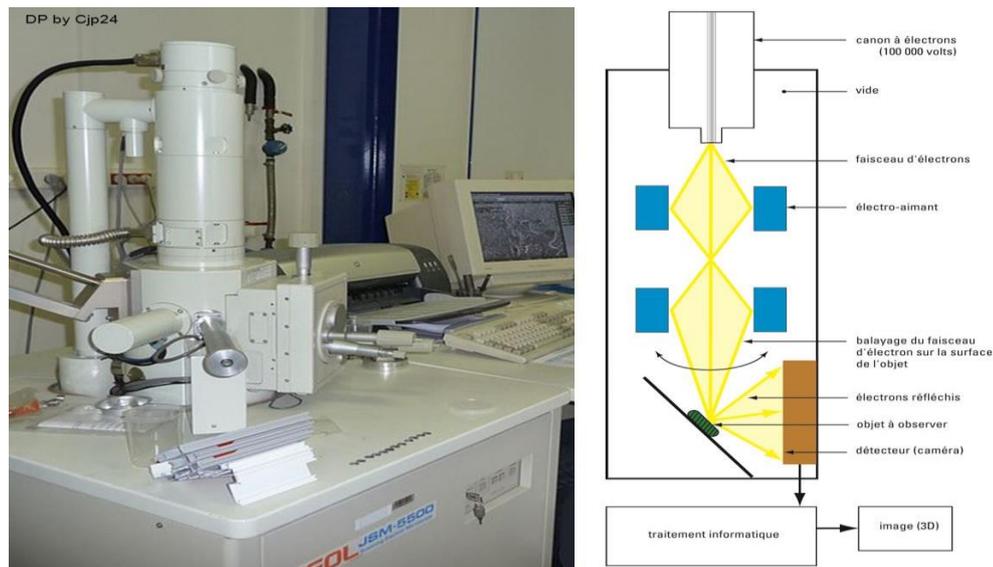


Figure III- 9: Microscopie Électronique à Balayage (MEB).

Le MEB est basée sur l'interaction rayonnement-matière. En effet, dans cette technique l'interaction entre le faisceau incident et l'échantillon entraîne différentes émissions résumées sur la figure III-10.

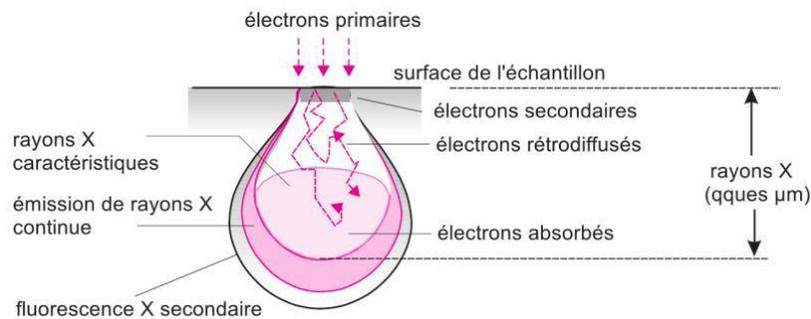


Figure III-10 : Les différentes émissions lors de l'interaction d'un faisceau électronique avec la matière.

## Chapitre III : Techniques de caractérisation

Les principaux types d'émissions sont : les émissions électrons secondaires, rétrodiffusés et les émissions de rayons X.

Les électrons secondaires sont issus d'une interaction inélastique entre les électrons primaires du faisceau avec le nuage électronique des atomes de l'échantillon, ils sont caractérisés par une énergie faible. Ces électrons sont arrachés par ionisation et fournissent une image topographie de l'échantillon avec des résolutions de l'ordre de quelques nm.

Les électrons rétrodiffusés correspondent aux électrons primaires réémis après avoir subi des chocs élastiques avec des noyaux des atomes de l'échantillon. Du fait de leur grande énergie, ils peuvent provenir d'une profondeur plus importante et la résolution de l'image sera moins bonne. Ces électrons fournissent une image de composition (contraste chimique) de l'échantillon à une résolution latérale de l'ordre de 0.1 mm

Les rayons X : Lorsqu'un faisceau d'électrons est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes et produite ainsi l'émission de rayons X .la résolution spatiale dépend de l'énergie de raie X détectée, de la nature du matériau, de la fluorescence secondaire. Elle est en général supérieure au micromètre.

### **III.5.1. Principe**

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à faire des analyses en balayant la surface d'un échantillon en lignes successives par une synchronisation du faisceau incident avec pénétration de l'échantillon et transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique. Le microscope à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'électrode. Il fournit des images de la surface en relation avec le mode de diffusion des électrons par l'échantillon. Le nombre d'électrons secondaires et rétrodiffusés émis varie en fonction du point d'impact du faisceau d'électrons sur la surface. Ces électrons sont détectés dans des détecteurs. Une image est obtenue en relation avec l'intensité du courant électrique produit en chaque point de la surface. La topographie de l'échantillon est ainsi obtenue.

### **III.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)**

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse destructive, elle consiste en l'étude de la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température sous une atmosphère donnée, elle permet à partir des températures de décomposition ou de formation d'espèces, d'étudier la stabilité et la pureté d'un échantillon, ainsi que de réaliser une éventuelle identification et quantification des phases qui le constituent [45].

## Chapitre III : Techniques de caractérisation

Les pertes de masse observées sont attribuées, soit à des réactions (polycondensation...), soit à la dégradation thermique du matériau, qui se traduit par l'émission de substances volatiles (eau, CO<sub>2</sub>...).

L'échantillon à analyser est placé sur la nacelle d'une balance de précision. Cette nacelle est ensuite introduite dans un four permettant de soumettre l'échantillon à des cycles de température. La variation de la masse de l'échantillon est enregistrée en fonction de la température (Figure III-11).

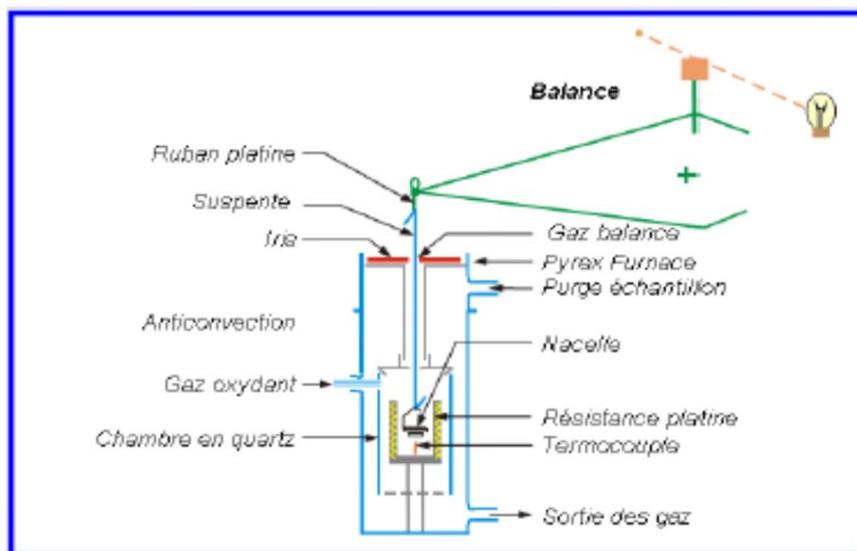


Figure III-11 : Principe de mesure de la thermogravimétrie.

L'instrument utilisé en analyse thermogravimétrique, le thermographe, peut être couplé avec un spectromètre de masse afin d'identifier les espèces chimiques dégagées lors de la combustion de l'échantillon (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HCl, HCN, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, etc.).

Les analyses ATG sont souvent utilisées dans la recherche et l'industrie pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères et les matériaux à base de carbone. Ces techniques combinées sont très utiles pour mesurer le niveau d'hydratation et de fonctionnalisation organique ou inorganique d'un matériau. Elle permet aussi de déterminer la température de dégradation des molécules.

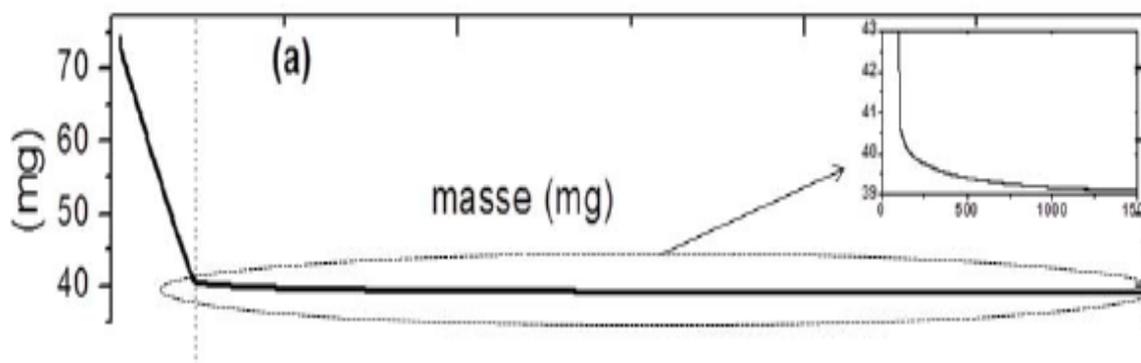


Figure III-12 : Thermogramme ATG (perte de masse) d'un échantillon de poly isoprène( PI) [46].

La figure III- 12 rassemble les résultats obtenus lors l'expérience. Elle montre le thermogramme ATG qui représente la perte de masse subie par l'échantillon au cours du temps. On observe deux régimes distincts ;

Le premier régime entre 0 et 123 minutes, consiste en une perte de masse rapide, il est attribué à l'évaporation de l'eau libre.

Le second beaucoup plus lent s'échelonne sur plus de 1000 minutes, ce résultat confirme l'existence des deux types d'eau observés en thermoporosimétrie [46].

### III.7. Volumétrie linéaire

La voltampérométrie à balayage linéaire est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques. Elle est basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques.

Dans ce type de méthode on impose à l'électrode une tension et l'on étudie l'évolution temporelle du courant qui la traverse . Son utilisation la plus fréquente consiste à effectuer deux balayages linéaires, le premier dit "aller" et le second dit "retour" en sens inverse de façon à revenir au potentiel de départ, après avoir donc effectué un cycle. Dans ce cas on dénomme la méthode "Voltamétrie cyclique", qui est son appellation standard. La voltamétrie n'atteint sa véritable puissance que lorsqu'on la pratique en aller-retour c'est la voltampérométrie cyclique, dont le principe est d'effectuer un balayage linéaire de potentiel à partir d'un potentiel initial  $E_i$ , tel que:

$$E = E_i \pm vt$$

Ou  $v$ : la vitesse de balayage, le signe + correspond à un balayage vers les potentiels positifs,

le signe - à un balayage vers les potentiels négatifs

L'évolution du courant  $I(t)$  qui traverse le système électrochimique au cours de la voltampérométrie, représentée sur un graphe en fonction de la valeur de  $E(t)$ , porte le nom de voltammogramme ou voltampérogramme ou aussi courbe de polarisation. Dans le cas de la voltammétrie cyclique, on indique par des flèches le sens du balayage. La figure III.13 représente l'allure générale d'un voltampérogramme  $I=f(E)$ .

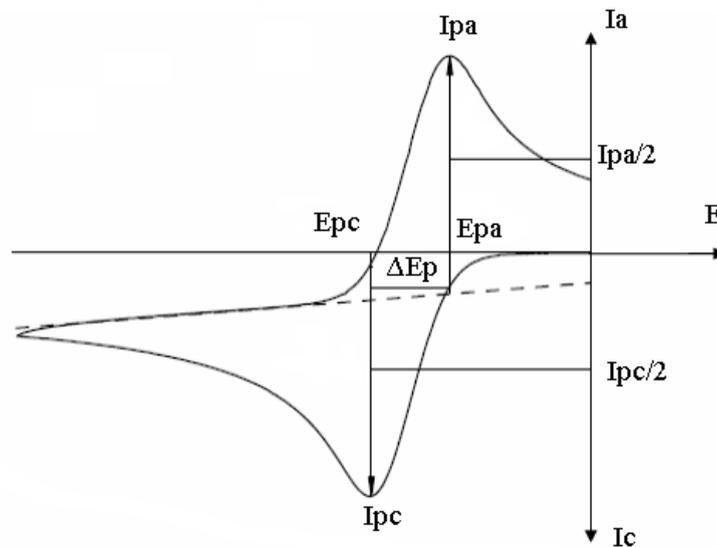


Figure III-13 : voltammogramme cyclique.

Les grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont :

$I_{pc}$ ,  $I_{pa}$ : courant de pic cathodique et anodique,  $E_{pc}$ ,  $E_{pa}$ : potentiel de pic cathodique et anodique,  $E_{pc}/2$ ,  $E_{pa}/2$ : potentiel à mi-hauteur des pics cathodique et anodique,  $\Delta E_p$ ; différence de potentiel entre  $E_{pc}$  et  $E_{pa}$ .

Chapitre IV:

*Résultats et Discussions*

### Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter la méthode de synthèse d'oxyde de graphène et sa réduction et la synthèse du matériau hybride sujet de ce travail, le nano-film de CuO/RGO. Les résultats de caractérisation de GO et RGO obtenus dans notre laboratoire sont présentés et seront suivis par les caractérisations électriques de nanocomposite CuO/RGO issus de la littérature.

### IV.1. Le protocole expérimental

#### IV.1.1. La méthode Hummers modifiée

- GO a été préparé à partir de graphite naturel en utilisant une méthode Hummers modifiée. Dans une expérience typique, du graphite (2 g), du nitrate de sodium  $\text{NaNO}_3$  (2 g) et du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (90 ml (90%)) ont été mélangés et agités pendant 2 heures dans un bain de glace (0-5°).
- Par la suite, 12 g de permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) ont été ajoutés lentement de sorte à garder la température du bain inférieur à 15°C et agité pendant 2 h.
- Le mélange est dilué avec une addition très lente de 184 ml d'eau et maintenu sous l'agitation magnétique pendant 2 heures.
- Le bain de glace a ensuite été retiré et le mélange a été agité à 35° pendant 2 heures.
- Le mélange ci-dessus est maintenu dans un système de reflux pendant 10 jusqu'à 15 minutes la température 98°C. Après en changer la température à 30°C encore à la température 25°C pendant 2 heures.
- La solution est finalement traitée avec 40ml de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pour que la couleur soit jaune.
- Dans deux béchers séparés ont met 174 ml de la solution préparée et 200ml d'eau est ajoutée dans chacun bécher et agitée pendant 1 heure à température ambiante. Il est alors maintenu dans agitation pendant 4 heures, ou les particules déposent au fond et l'eau restante est versée pour filtrer.
- Le mélange résultant est lavé plusieurs fois par centrifugation avec d'acide Chlorhydrique HCl à 10% et ensuite avec de l'eau bidistillée jusqu'à ce qu'il forme une substance analogue à un gel (pH neutre).
- Après centrifugation le gel est séché à 60° pendant plus 8 heures.

#### IV.1.2. La réduction d'oxyde du graphène (RGO)

Pour obtenir de l'oxyde de graphène réduit à partir des poudres de l'oxyde de graphène obtenus par la méthode Hummers modifiée. On prend 100 grammes de la poudre séchée de GO et mis dans un bécher vide. Ce dernier est couvert avec de papier aluminium foré à plusieurs reprises

avec une pointe d'aiguille. Le tout placé sur une plaque chauffante à 350 °C pour une durée de 10 minutes. Le produit de la réduction thermique est récupéré, c'est la poudre RGO.

### IV.2. Caractérisation

#### IV.2.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique utilisée dans l'étude des caractéristiques des composés et leurs formes cristallisées. Les spectres de diffraction ont été enregistrés par le diffractomètre de rayons X, D8 Advance, est équipé d'une source cuivre (Cu). La figure IV-1 : illustre les résultats d'analyse par la DRX, de graphite, GO, RGO de l'angle de  $2\theta = 5^\circ$  jusqu'à  $90^\circ$ .

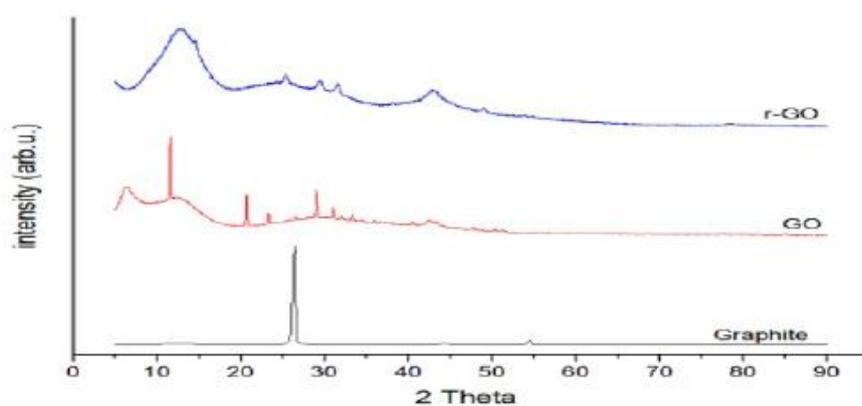


Figure IV-1 : les spectres de DRX pour le graphite, GO, RGO.

La figure IV-1 montre trois spectres de diffraction DRX obtenus sur des poudres de graphite, poudre de référence utilisée dans la synthèse, poudre de l'oxyde de graphène et une poudre de l'oxyde de graphène réduit.

La figure montre que le graphite est fortement cristallin, il est caractérisé par un pic très intense à l'angle  $2\theta = 26.57^\circ$  correspondant à la diffraction de plan (002) avec un espacement  $d = 3.37 \text{ \AA}$  et un pic moins intense à  $2\theta = 54.51^\circ$  correspondant à la diffraction de plan (004) avec un espacement de  $d = 1.68 \text{ \AA}$ , et la présence des pics de faibles intensités aux angles  $2\theta = 42.29^\circ$  et  $2\theta = 44.35^\circ$ ,  $2\theta = 59.66^\circ$  et correspondent aux diffractions des plans atomiques (100), (101), (103) respectivement.

L'intensité de pic (004) est beaucoup plus faible que celle de pic (002). Le spectre de diffraction de la poudre l'oxyde du graphène GO montre des changements significatifs. Le pic caractéristique du graphite à la position  $2\theta = 26.57^\circ$  a presque disparu, ce qui montre que la structure de graphite est complètement désordonnée après l'oxydation chimique. Un nouveau pic est apparu à l'angle  $2\theta = 11.64^\circ$  (espacement  $d = 7.62 \text{ \AA}$ ). Cette augmentation de l'espacement  $d$  est lié à l'intercalation des

groupes fonctionnels oxygène dans la structure de graphite. Il existe d'autres pics aux positions  $2\theta = 20.68^\circ, 23.34^\circ, 29.05^\circ, 31.07^\circ$ . Il y a une très faible diffraction du pic situé à  $2\theta = 42,3^\circ$ , ce qui serait dû à l'oxydation incomplète [47]. Enfin, Le spectre de diffraction de l'oxyde de graphène réduit montre la réapparition de pic caractéristique du graphite de plan (002) au position voisine de  $26^\circ$  et les pics aux positions  $2\theta = 42.84^\circ$  ( $d=2.1$ ),  $2\theta = 49.05^\circ$  ( $d=1.85$ ) de la structure de graphite, conséquence de la disparition des fonctions chimiques induits. Les pics de diffraction de RGO sont de faible intensité par rapport au graphite et l'oxyde de graphène (GO). L'apparition des pics  $2\theta = 29.47^\circ$  ( $d=3.023\text{Å}$ ),  $2\theta = 31.64^\circ$  ( $d=2.82\text{Å}$ ) de la structure de GO. Les résultats de la DRX sont similaires à celui de **Ning Cao et Yuan Zhang** [47].

### IV.2.2. Caractérisation par l'analyse thermogravimétrique (ATG)

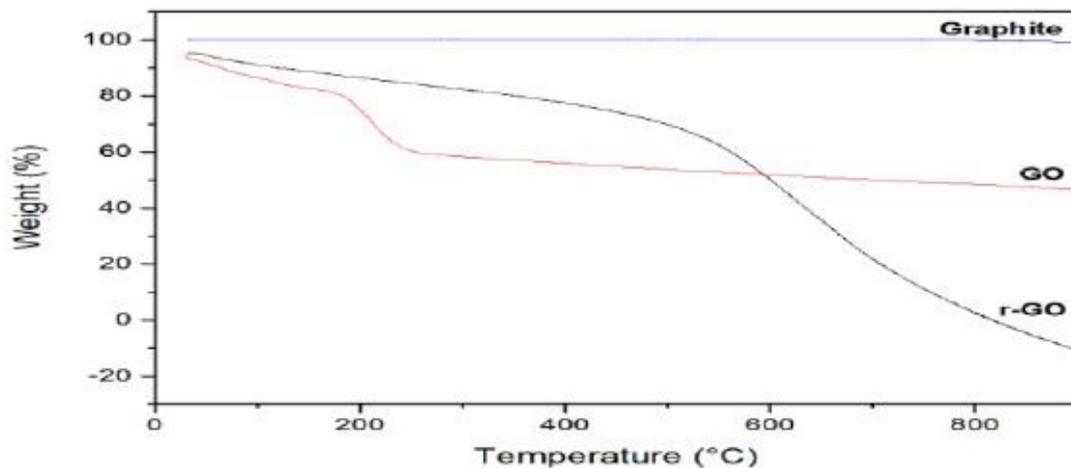


Figure IV-2 : Thermogrammes ATG.

La figure IV-2 montre les spectres d'analyse thermogravimétrique de graphite et GO et RGO enregistrés par la thermogravimétrie (Q500) qui permet de mesurer des masses comprises entre 0-200 mg (sensibilité 0.1 $\mu$ g, précision 0.01%) et de contrôler la température jusqu'à 1000°C. Une analyse ATG a été réalisée pour tester la stabilité thermique de graphite, GO et du RGO.

Les données montrent que le graphite est thermiquement stable avec l'évolution de la température et l'oxyde de graphène qui possède trois paliers indiquant une perte de masse :

- Le premier palier ; en dessous de 100°C en raison de l'évaporation de l'eau.
- Le deuxième palier ; perte de masse d'environ 20% s'est produite à la température de 200°C en raison de la décomposition thermique de groupes fonctionnels instables contenant de l'oxygène. Cela est dû à la pyrolyse des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène tels que l'acide hydroxyle, carbonyle et carboxylique pour produire CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

- Le troisième palier ; entre 300-800 °C représente la perte de masse (15%) causée par la décomposition des fonctions plus stables de GO, comme les groupements acides carboxylique et les phénols, et aussi par l'expulsion de monoxyde de carbone (CO) et de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) lors de la pyrolyse du squelette de carbone.

La perte de masse pour l'échantillon RGO devient très rapide à mesure que la température est élevée. On peut voir que la décomposition de l'échantillon RGO commence à l'environ de 580 °C et la décomposition est complète à environ 900°C.

À titre de comparaison de l'analyse ATG de GO celle de RGO, on peut dire que la température de décomposition initiale du RGO (~580 °C) est supérieur à celle de GO.

GO se décompose par étapes alors que l'échantillon RGO commence à se décomposer à une température beaucoup plus tardive et les décompositions sont achevées entre ~ 600°C - 900°C. La température de départ la plus basse pour une perte de masse dans le cas de l'échantillon GO reflète la densité de défauts plus élevée présente dans l'échantillon GO.

Les résultats d'analyse ATG pour l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène sont similaire à ceux de **Syed Nasimul Alam, Nidhi Sharma, Lailesh Kumar** [37] et **Patrick Brisebois** [32].

### IV.2.3. Caractérisation parla spectroscopie Raman

Les spectres de Raman ont été enregistrés par le microscope Raman comprenant un microscope optique (x5, x20 et x50) couplé à un spectromètre Raman avec deux sources de lasers (532 nm et 785 nm).

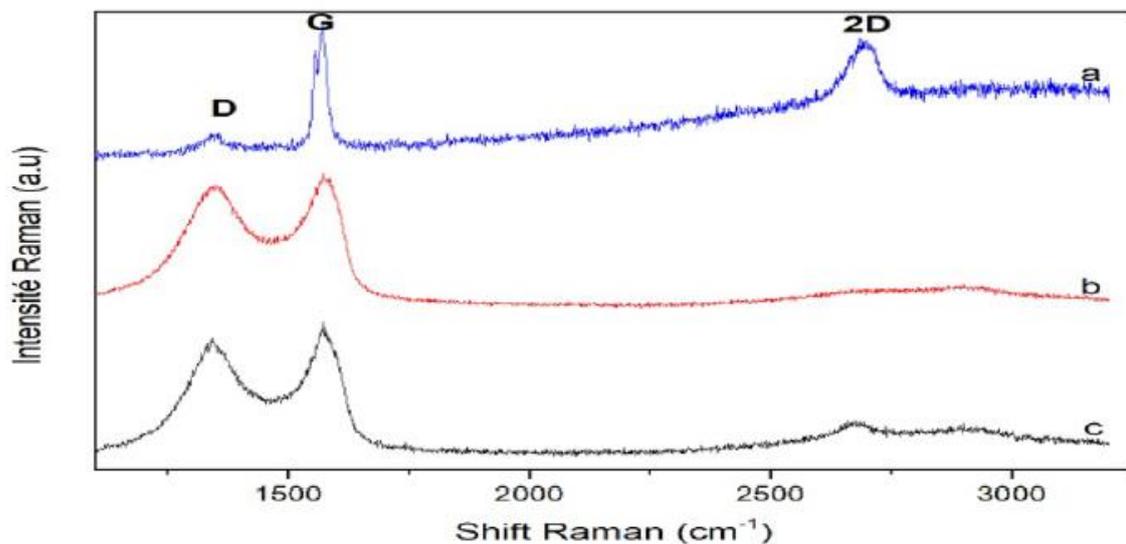


Figure IV-3 : Spectres Raman 1100 à 3200 cm<sup>-1</sup> du : a) graphite, b) de GO, c) RGO.

Cette figure montre des spectres Raman couvrants une large fenêtre associés à la bande G autour de 1590 cm<sup>-1</sup> , caractéristique des vibrations transversales et longitudinales dans le plan du

graphène. Cette bande est caractéristique des matériaux allotropiques du carbone, une bande notée D caractéristique du désordre aux alentours  $1350\text{ cm}^{-1}$ . La quantification de cette bande par rapport à la bande G renseigne sur l'état de la structure. Plus le rapport D/G est petit plus la structure est bonne. Enfin, une bande dite 2D, réponse du deuxième ordre du signal D. La largeur à mi-hauteur de cette bande quantifie le nombre de feuillets constituant le graphène. Elle est à  $2600\text{ cm}^{-1}$

- Le signal G lié au mode de vibration associé aux étirements des liens C=C  $\text{sp}^2$  dans le plan pour les cycles aromatiques et aliphatiques.
- Le signal D est causé par le mode de vibration radial des cycles aromatiques résultant des défauts de l'échantillon. L'intensité du pic D est donc souvent utilisée comme mesure du degré de désordre.
- Le pic 2D est intense pour les monocouches de graphène [34]. L'étude de la forme et la position de ce pic permet de déterminer le nombre de couches.

Sur la figure IV-3, comparé au spectre caractéristique du graphite, les bandes D et G sont élargies dans la structure l'oxyde du graphène par rapport au graphite, l'intensité de ces bandes sont presque égale ce qui fait que le rapport D/G est presque égale à un, indiquant que le graphite de départ a perdu en ordre structural. La disparition de la bande 2D signifie que les mono-couche de graphène sont assez éloignées l'une de l'autre au point où il n'y a pas d'interaction entre elles. Après la réduction de l'oxyde du graphène, les fonctions créées sur la surface ont disparu sous l'effet de la réduction thermique, ouvrant ainsi la voie aux feuillets de se réarranger. Mais toujours avec un taux de défauts de structures élevé (des résidus) puisque le rapport D/G est toujours élevé. On observe également la réapparition du pic 2D avec une faible intensité, ce pic est large de l'intensité plus élevée que la graphite, il est attribué à des transitions de double résonance entraînant la production de deux phonons avec un élan opposé [37].

### IV.3. Synthèse de nanofeuilles CuO/RGO

Une simple et brève méthode en phase liquide a été adoptée pour fabriquer les nanocomposites du CuO /RGO. En bref, 40 mg de GO ont été dispersés dans 100 ml d'éthylène glycol (EG) par sonication pendant 1 heure pour obtenir une couche de flocons du graphène. Ensuite, 0,34 g de  $\text{CuCl}_2$  et  $2\text{H}_2\text{O}$  a été dissous dans la suspension mise dans un bain à ultra-sons pour sonication pendant 1h. Ensuite, 10 ml de  $\text{N}_2\text{H}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (70% en poids), avec 1g de solution mixte de NaOH a été ajouté dans la suspension ci-dessus sous agitation magnétique et chauffé à  $120^\circ\text{C}$  dans un bain d'huile pendant 1h. Enfin, la poudre collectée a été rincée à répétition à l'eau et à l'éthanol plusieurs fois et séchée dans une pièce à la même température. Ensuite, la poudre a été dispersée dans 100ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (20% en poids) sous agitation magnétique pendant 24 h. Après la réaction, le produit rouge foncé a été recueilli par filtration sous vide et lavé avec de l'eau et de l'éthanol plusieurs fois. À titre

de comparaison, le RGO a été également traité par un procédé similaire sans ajout de  $\text{CuCl}_2$  et  $2\text{H}_2\text{O}$ . De plus, la même méthode a été utilisée pour fabriquer le  $\text{CuO}$  sans ajout de graphène pour l'échantillon de contraste [19].

### IV.4. Caractérisation électrochimique

Les électrodes ont été préparées en mélangeant le matériau actif, liant conducteur noir d'acétylène et fluorure de polyvinyle (PVDF) dans le rapport massique de 8 : 1 : 1. Le mélange a été broyé et ajouté dans une certaine quantité de solution de N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Après 12 h d'agitation magnétique, la suspension a été collée sur pré-pesée feuille de cuivre. Ensuite, les électrodes obtenues ont été séchées sous vide dans un four à  $80^\circ\text{C}$  pendant 12 h.

La masse de matière active était  $\sim 1,0 \text{ mg} / 356$ . Pour évaluer la performance électrochimique du matériau actif, les piles bouton (CR2032) ont été assemblées dans une boîte à gants remplie d'argon avec une teneur en oxygène et en eau inférieure à 1,0 ppm. La pièce les cellules ont été assemblées en utilisant une feuille de lithium comme contre-électrode,  $\text{LiPF}_6$  1M en tant qu'électrolyte, film de polypropylène (PP) (Celgard 2400) comme séparateur et la feuille de Cu revêtue de matière active comme électrode. La voltampèremètre cyclique a été réalisée dans la plage de  $0,01\text{e}3\text{V}$  (vs  $\text{Li} / \text{Li}^+$ ) en utilisant Zahner, système complet CIMPS-4 IM-6. Le galvanostatique les cycles de charge / décharge ont été obtenus en utilisant Neware Station CT-3008-S4 sur la plage de tension de  $0,01\text{e}3,0\text{V}$  (vs  $\text{Li} / \text{Li}^+$ ) [19].

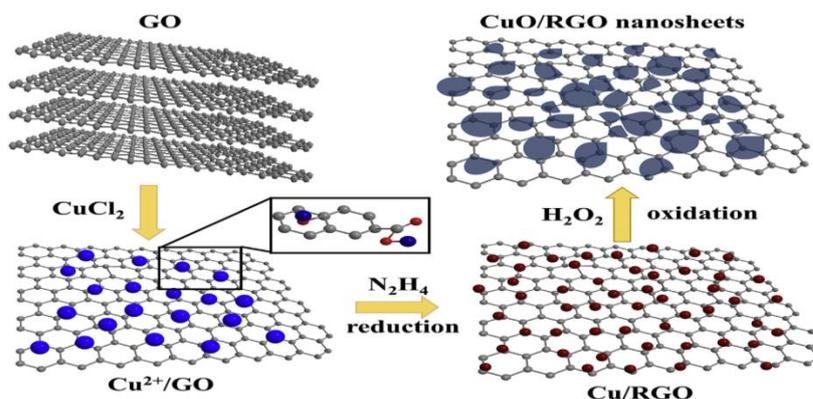


Figure IV-4 : Processus de formation des nanofeuillets  $\text{CuO/RGO}$  [19].

#### IV.4.1. Cycle charge-décharge

Le cyclage des batteries se fait en mode galvanostatique. Cette technique permet d'oxyder ou de réduire le matériau actif (le lithium), Dans ce cas-ci, l'anode est aussi utilisée comme référence. Un courant constant est imposé à la batterie étudiée et le profil de tension est observé par rapport à

## Chapitre IV : Résultats et Discussions

l'électrode de référence dans ce cas-ci  $\text{Li}/\text{Li}^+$  (-3,0 V vs. ESH). Un intervalle de potentiel est prédéfini, soit dans lequel la réaction se déroule. Le courant imposé est calculé à partir de la quantité du matériau actif présente dans l'électrode de travail. La vitesse de cyclage est directement liée au courant imposé qui est donné par l'équation suivante :

$$I = \frac{C}{n} m$$

Où  $I$  est le courant en mA,  $C$  est la capacité théorique du matériau actif en  $\text{mA.h.g}^{-1}$ ,  $m$  est la masse du matériau en gramme et enfin,  $n$  le temps d'imposition en heures  $h$ . Comme le courant imposé est maintenu constant, la formule précédente nous donne une expression directe de la capacité en fonction du temps :

$$C = (nI)/m$$

Connaissant  $C$  en fonction du temps, on mesure la tension aux bornes de la batterie en fonction de l'évolution de cette capacité.

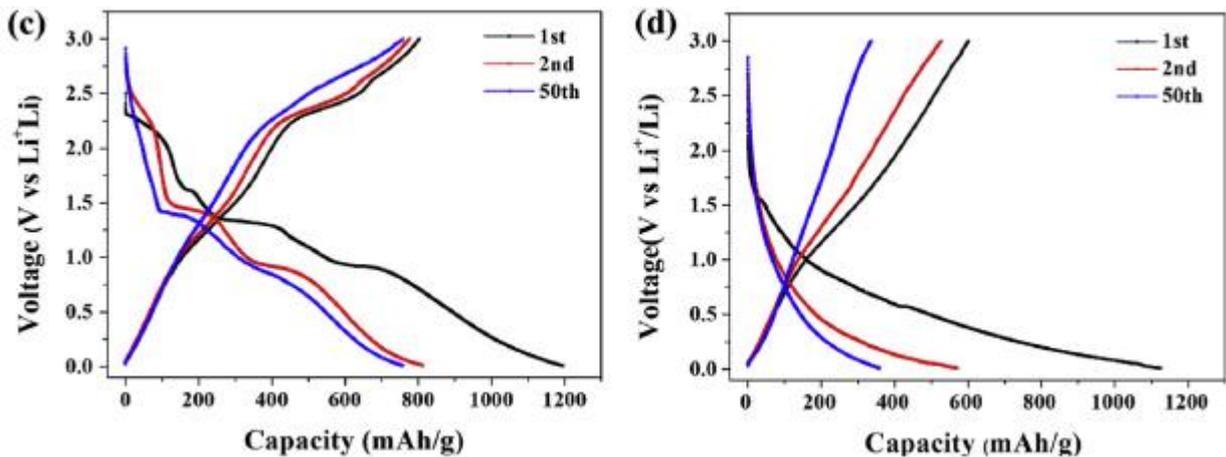


Figure IV-5: Cyclage dans la plage 0.01-3.0 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ). Courbes de tension en fonction de la capacité en charge/décharge obtenues sur des anodes  $\text{CuO}/\text{RGO}$  à gauche et  $\text{RGO}$  à droite [19].

Dans ce travail, afin de démontrer les performances du composé hybride  $\text{CuO}/\text{RGO}$  comparé à celui de  $\text{RGO}$  comme matériaux d'anodes, nous avons imposé une densité de courant de  $67 \text{ mA/g}$  qui correspond au dixième de la capacité obtenue pendant une heure de charge ; soit  $C/10$ . Les courbes obtenues sont représentées sur la figure IV-5. Ces courbes de charge/décharge indiquent que les batteries faites de  $\text{CuO}/\text{RGO}$  se charge un peu moins vite que celle de l'anode en  $\text{RGO}$ , mais leurs charges sont beaucoup plus grandes :  $600 \text{ mAh/g}$  pour  $\text{RGO}$  et  $900 \text{ mAh/g}$  pour  $\text{CuO}/\text{RGO}$ . Un aspect plus important de la décharge, les batteries au  $\text{CuO}/\text{RGO}$  se déchargent beaucoup moins vite, avec même des paliers faisant retarder le processus. Ce qui nous laisse dire que la structure

bidimensionnelle de CuO/RGO favorise le transport d'électrons et améliore la migration des ions lithium.

#### IV.4.2. La capacité spécifique et l'efficacité coulombique

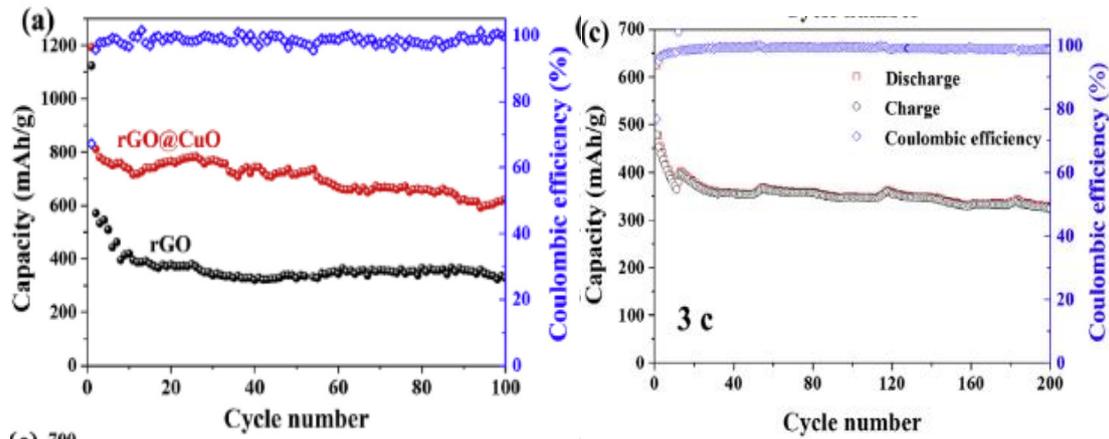


Figure IV-6 : (a) La capacité spécifique et l'efficacité coulombique des nanocomposites CuO / RGO et des électrodes RGO, mesurées à 0,1 ° C. (c) capacités de charge / décharge et efficacité coulombique des nanocomposites CuO / RGO et électrodes RGO, jusqu'à 200 cycles, à taux actuel de 3C [19].

La figure IV-6 (a-c) présente la capacité spécifique des nanofeuilles CuO / RGO et des électrodes RGO à différentes densités de courant. Il convient de noter qu'une capacité spécifique stable de 623 mAh / g a été atteinte après 100 cycles avec une efficacité coulombique de ~ 95%. D'autre part, l'électrode RGO n'a qu'une capacité spécifique de 263,9 mAh / g après 100 cycles, ce qui confirme que l'électrode nanocomposite CuO / RGO a une excellente performance cyclique. Même sous la forte intensité de courant de 3C, l'électrode CuO / RGO a conservé une capacité spécifique de 330 mAh / g après 200 cycles. En conséquence, l'électrode de nanofeuilles CuO / RGO a rendu a permis une capacité réversible supérieure et une stabilité cyclique exceptionnelle.

*Conclusion générale :*

L'énergie prend de multiples formes et dans un monde où les besoins sont toujours croissants, le rôle des batteries est primordial. Aujourd'hui, la meilleure technologie en la matière repose sur le lithium-ion. Véhicule électrique et technologie embarquée oblige, de nombreux laboratoires de recherche travaillent de par le monde à l'amélioration des batteries lithium-ion en augmentant la densité d'énergie (Wh/kg) pour réduire la masse et le volume, en améliorant l'empreinte environnementale (émission de CO<sub>2</sub> à la production, teneur en cobalt ...), en cherchant une charge plus rapide, tout en diminuant les coûts. C'est dans cette optique que s'inscrit ce présent travail.

Les nanomatériaux bidimensionnels à base de graphène et de l'oxyde du graphène jumelé à des oxydes métalliques ont montré de caractéristiques prometteuses comme potentiels candidats pour les matériaux d'anode des batteries au lithium-ion. Nous avons, dans ce travail opté pour un matériau hybride de CuO/RGO.

L'oxyde du graphène GO a été synthétisé par la méthode de Hummers modifiée, une réduction thermique nous a permis d'obtenir de l'oxyde du graphène réduit de bonne qualité comme l'ont montré nos résultats de caractérisation DRX, Raman et ATG. Le dépôt de nano films minces de l'oxyde du cuivre CuO sur les nanofeuilles de RGO a été obtenu par un procédé chimique.

D'après les caractérisations électrochimiques de mesure de capacité et de vieillissement des batteries, les résultats obtenus de la littérature montrent une nette amélioration des batteries d'anodes de CuO/RGO comparées à celles obtenues avec des anodes de RGO pris individuellement.

Il convient de noter qu'une capacité spécifique stable de 623 mAh /g a été atteinte après 100 cycles avec une efficacité coulombique de ~ 95%. D'autre part, l'électrode RGO n'a qu'une capacité spécifique de 263,9 mAh / g après 100 cycles, ce qui confirme que l'électrode nanocomposite CuO / RGO a une excellente performance cyclique. Même sous la forte intensité de courant de 3C, l'électrode CuO / RGO a conservé une capacité spécifique de 330 mAh /g après 200 cycles. En conséquence, l'électrode de nanofeuilles CuO / RGO a permis une capacité réversible supérieure et une stabilité cyclique exceptionnelle.

En perspective, l'utilisation de différents oxydes sous différentes formes (films minces ou nanoparticules) sont à envisager.

*Références bibliographiques :*

## Références bibliographiques

- [1] Bazin, L. (2009). *Anodes nanostructurées pour microbatteries 3D Li-ion* (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).
- [2] H. L. Ferreira, R. Garde, G. Fulli, W. Kling and J. P. Lopes, “Characterisation of electrical energy storage technologies”, *Energy*, vol. 53, pp. 288-298, 2013.
- [3] H.A. Kiehne, *Battery Technology Handbook*, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, USA 2003.
- [4] ETIEMBLE, Aurélien. *Étude de matériaux hydrurables par émission acoustique: Application aux batteries Ni-MH*. 2013. Thèse de doctorat.
- [5] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, 414, 2001, 359-367.
- [6] ZRELLI, Y. Dridi. *Electrochimie et Spectroscopie Raman de matériaux d'électrodes positives pour batteries lithium ion*. 2012. Thèse de doctorat. Thèse de doctorat, Université Paris Est-Créteil..
- [7] Whittingham, M.S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science*, 1976, **192**(4244), 1126-1127
- [8] Whittingham, M. S., & Gamble, F. R. (1975). The lithium intercalates of the transition metal dichalcogenides. *Materials Research Bulletin*, 10(5), 363-371.
- [9] CHHOR, Sarine. *Etude et modélisation de l'interface graphite/électrolyte dans les batteries lithium-ion*. 2014. Thèse de doctorat.
- [10] Aurbach, D., Talyosef, Y., Markovsky, B., Markevich, E., Zinigrad, E., Asraf, L., ... & Kim, H. J. (2004). Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review. *Electrochimica Acta*, 50(2-3), 247-254.
- [11] Guyomard, D., La Salle, A. L. G., Piffard, Y., Verbaere, A., & Tournoux, M. (1999). Negative and positive electrode materials for lithium-ion batteries. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIC-Chemistry*, 2(11-13), 603-610.
- [12] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, J. *Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1431-1435
- [13] Sun Hee Choi, Joosun Kim et Young Soo Yoon. « A TEM study of cycled nano-crystalline HT-LiCoO<sub>2</sub> cathodes for rechargeable lithium batteries ». *Journal of Power Sources* 135.1 (2004), p. 286-290.
- [14] Chen, C. H., Liu, J., Stoll, M. E., Henriksen, G., Vissers, D. R., & Amine, K. (2004). Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries. *Journal of power Sources*, 128(2), 278-285.
- [15] Shaju, K. M., & Bruce, P. G. (2006). Macroporous Li (Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>) O<sub>2</sub>: A High-Power and High-Energy Cathode for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Materials*, 18(17), 2330-2334.
- [16] Wang, H., Liang, Y., Mirfakhrai, T., Chen, Z., Casalongue, H. S., & Dai, H. (2011). Advanced asymmetrical supercapacitors based on graphene hybrid materials. *Nano Research*, 4(8), 729-736
- [17] Mondal, A., & Jana, N. R. (2014). Graphene-nanoparticle composites and their applications in energy, environmental and biomedical science. *Reviews in Nanoscience and Nanotechnology*, 3(3), 177-192.

- [18] Kim, I. T., Magasinski, A., Jacob, K., Yushin, G., & Tannenbaum, R. (2013). Synthesis and electrochemical performance of reduced graphene oxide/maghemite composite anode for lithium ion batteries. *Carbon*, 52, 56-64.
- [19] Pu, F., Kong, C., Lv, J., Zhang, W., Zhang, X., Yang, S., ... & Yang, Z. (2019). CuO ultrathin nanosheets decorated reduced graphene oxide as a high performance anode for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 805, 355-362.
- [20] Bernier, P., & Lefrant, S. (1997). *Le carbone dans tous ses états*. Taylor & Francis
- [21] Pierson, H. O. (2012). *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications*. William Andrew.
- [22] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Eklund, P. C., & Rao, A. M. (2000). Carbon nanotubes. In *The physics of fullerene-based and fullerene-related materials* (pp. 331-379). Springer, Dordrecht.
- [23] Gogotsi, Y., & Presser, V. (Eds.). (2013). *Carbon nanomaterials*. CRC press.
- [24] Novoselov, K. S., Morozov, S. V., Mohinddin, T. M. G., Ponomarenko, L. A., Elias, D. C., Yang, R., ... & Giesbers, J. (2007). Electronic properties of graphene. *physica status solidi (b)*, 244(11), 4106-4111.
- [25] Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2010). The rise of graphene. In *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals* (pp. 11-19).
- [26] Wallace, P. R. (1947). The band theory of graphite. *Physical review*, 71(9), 622.
- [27] Blake, P., Hill, E. W., Castro Neto, A. H., Novoselov, K. S., Jiang, D., Yang, R., ... & Geim, A. K. (2007). Making graphene visible. *Applied physics letters*, 91(6), 063124.
- [28] De Heer, W. A., Berger, C., Wu, X., First, P. N., Conrad, E. H., Li, X., ... & Potemski, M. (2007). Epitaxial graphene. *Solid State Communications*, 143(1-2), 92-100.
- [29] Mounir El Achaby. Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique : Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Mohammed V-Agdal, 2012. Français. tel00818644
- [30] Zhu, H. (Ed.). (2017). *Graphene: fabrication, characterizations, properties and applications*. Academic Press.
- [31] Tran, N. T. T., Lin, S. Y., Lin, C. Y., & Lin, M. F. (2017). *Geometric and electronic properties of graphene-related systems: Chemical bonding schemes*. CRC Press.
- [32] Patrick Brisebois, Thèse du doctorat en chimie « synthèse et fonctionnalisation chimique d'oxyde de graphène : préparation de matériaux hybrides à base d'oxyde de graphène et de nanoparticules métalliques », université du Québec à Montréal ,avril 2017.
- [33] Saxena, S., Tyson, T. A., Shukla, S., Negusse, E., Chen, H., & Bai, J. (2011). Investigation of structural and electronic properties of graphene oxide. *Applied Physics Letters*, 99(1), 013104.
- [34] Chergui, S. (2018). Fabrication et biofonctionnalisation d'une mousse d'oxyde de graphène par des aptamères pour une décontamination sélective en milieu aqueux. Université de Montréal, Québec.
- [35] Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010). Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, 22(35), 3906-3924.
- [36] Sanyang, M. L., & Jawaid, M. (Eds.). (2019). *Bio-based polymers and nanocomposites: preparation, processing, properties & performance*. Springer.

- [37] Alam, S. N., Sharma, N., & Kumar, L. (2017). Synthesis of graphene oxide (GO) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO). *Graphene*, 6(1), 1-18.
- [38] Christophe Chlique , thèse de doctorat « Préparation et caractérisation de poudres et céramiques (oxy) sulfures pour applications en optique active et passive » UNIVERSITÉ DE RENNES 1(2011).
- [39] Perkampus, H. H. (2013). *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. Springer Science & Business Media.
- [40] Hela FERJANI, thèse de doctorat « Synthèse, études structurales et caractérisations physico-chimiques de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques basés sur les chlorobismuthates(III) » Université de Tunis El-Manar, 2014
- [41] Long, D. A. (1977). Raman spectroscopy. *New York*, 1-12.
- [42] Wu, J. B., Lin, M. L., Cong, X., Liu, H. N., & Tan, P. H. (2018). Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chemical Society Reviews*, 47(5), 1822-1873.
- [43] Chelouche Azeddine, thèse « Élaboration des nanocomposites ZnSe/Silice, ZnO/Silice, ZnSe/polystyrène et ZnO/ polystyrène. Caractérisation structurale et optique ». 2007. Université Mentouri de Constantine.
- [44] CASTRO, Celia. Thèse de doctorat. *Mécanismes de croissance de nanotubes de carbone alignés: relation catalyseur-nanotube*. université paris XI, 2009.
- [45] Naushad, M. (Ed.). (2019). *A new generation material graphene: applications in water technology*. Springer International Publishing.
- [46] Mateva, R., Filyanova, R., Dimitrov, R., & Velichkova, R. (2004). Structure, mechanical, and thermal behavior of nylon 6-polyisoprene block copolymers obtained via anionic polymerization. *Journal of applied polymer science*, 91(5), 3251-3258.
- [47] Cao, N., & Zhang, Y. (2015). Study of reduced graphene oxide preparation by Hummers' method and related characterization. *Journal of Nanomaterials*, 2015.

## *Résumé :*

Ce travail est dédié à l'élaboration d'un nouveau matériau d'électrode pour la nouvelle génération de batterie lithium-ion à base des oxydes métallique et l'oxyde du graphène réduit. L'oxyde du graphène a été synthétisé par la méthode Hummers modifiée, ensuite la réduction thermique nous a permis d'obtenir un oxyde du graphène réduit de bonne qualité comme l'ont montré les résultats de caractérisation DRX, spectrophotométrie Raman, ATG. Le dépôt de nano films minces de l'oxyde du cuivre CuO sur les nanofeuilles de RGO a été obtenu par un procédé chimique. Les résultats des caractérisations électrochimiques de mesure de la capacité et de vieillissement obtenus montrent une amélioration des batteries d'anodes du CuO/RGO comparées à celles obtenues avec des anodes de RGO pris individuellement. Montrant que l'électrode de nanofeuilles CuO/RGO a atteint une capacité spécifique stable de 623 mAh /g après 100 cycles avec une efficacité coulombique de ~ 95%, plus grande que celle de l'électrode RGO. Ce qui confirme que l'électrode nanocomposite CuO/ RGO a une excellente performance cyclique. Même sous la forte intensité de courant de 3C, l'électrode CuO/RGO conserve une capacité spécifique de 330 mAh /g après 200 cycles. En conséquence, l'électrode de nanofeuilles CuO / RGO a permis une capacité réversible supérieure et une stabilité cyclique exceptionnelle. Les courbes de charge/décharge indiquent que la structure bidimensionnelle de CuO/RGO favorise le transport d'électrons et améliore la migration des ions lithium.

## *Abstract :*

This work is dedicated to the development of a new electrode material for the new generation of lithium-ion battery based on metal oxides and reduced graphene oxide. Graphene oxide was synthesized by the modified Hummer's method, then the thermal reduction allowed us to obtain a reduced graphene oxide of good quality as shown by the results of characterization XRD, Raman spectrophotometry, ATG. The deposition of thin nano-films of copper oxide CuO on RGO nanosheets was obtained by a chemical process. The results of the electrochemical capacity and aging characterizations obtained show an improvement of the anode batteries of the CuO/RGO compared to those obtained with individual RGO anodes. Showing that the CuO/RGO nanosheet electrode reached a stable specific capacity of 623 mAh/g after 100 cycles with a coulombic efficiency of ~ 95%, greater than that of the RGO electrode. This confirms that the CuO/RGO nanocomposite electrode has excellent cyclic performance. Even under the high current of 3C, the CuO/RGO electrode retains a specific capacity of 330 mAh/g after 200 cycles. As a result, the CuO/RGO nanosheet electrode allowed for superior reversible capacity and exceptional cyclic stability. The charge/discharge curves of the two-dimensional CuO/RGO structure promote electron transport and improve lithium ion migration.