

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE-PHYSIQUE

THEME

**Etude bibliographique du graphène :
Synthèse, caractérisation physico-chimique et utilisation**

Présenté par :

-GOUMGHAR Jugurta

-MOUSSOUNI Hocine

Mémoire déposé le 15/12/2020 devant le Jury composé de :

RAHAL Foudil

MAA UMMTO

Président

BENCHOULAK Mounir

MAA UMMTO

Examineur

MECHOUET Mourad

MCA UMMTO

Encadreur

REMERCIEMENTS

Nos remerciements vont d'abord au Créateur de l'univers qui nous a doté d'intelligence, de la volonté et nous a maintenu en santé pour mener à bien cette année d'étude.

Ce travail n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de **Mr Mechouet Mourad**, auquel nous adressons notre profonde reconnaissance pour son suivi permanent, ses lectures attentives, ses conseils judicieux et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

Nos vifs remerciements s'adressent à **Mr Rahal Foudil**, maitre-assistant de classe A de l'UMMTO, pour nous avoir honoré de présider le jury et pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à notre travail.

Notre gratitude et profonde considération s'adressent à **Mr Benchoulak Mounir**, maitre-assistant de classe A de l'UMMTO, pour l'honneur qu'il nous fait d'examiner ce travail.

Nos remerciements s'adressent également à tous nos professeurs pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges académique et professionnelles.

Nous tenons à remercier les responsable et tout le personnel du département de chimie de tizi-ouzzou pour les facilités qu'ils nous ont accordés durant notre cursus.

Enfin toute personne qui a participé de près ou de loin à l'accomplissement de ce mémoire soit sincèrement remerciée.

DEDICACE

Je dédie ce travail :

À mes très chers parents Hacene et Malika, Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours, Que ce modeste travail soit le fruit de vos innombrables sacrifices. Que Dieu vous garde toujours pour moi.

À ma chère sœur Meriem et chers frères Hamza et Ala Eddine.

À mes grands pères et mères, que le bon Dieu vous donne la santé et vous garde encore plus longtemps avec nous.

A la mémoire de ma très chère grande mère YEMMA DAHBIA, que dieu vous accueille dans son vaste paradis.

À ma deuxième famille (mes chers amis et amies) et toute la promotion de M2 chimie physique 2019/2020 pour les agréables moments que nous avons passés ensemble, plus particulièrement : CHICO (mon binôme), Hocine ISMIW, Rabaaah LA3ZIZ, Brahim ELHIRAK, Farid, Yova ACHRIK, Madjid, Djaber LMZABI, Amina, Lina, Lila... Je vous remercie tous pour le bonheur que vous m'avez apporté. Chacun de vous a ajouté sa touche à cette promotion pour la rendre **la meilleure de tous les temps**.

Veillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection. Je ne vous oublie jamais.

Une spéciale dédicace à cette personne qui compte énormément pour moi, et pour qui je porte beaucoup de tendresse et de respect.

A Toi L.Ait Kaci.

A toutes les personnes qui ont participé à l'élaboration de ce travail et à tous ceux que j'ai oublié de les citer.

H.Moussouni

DEDICACE

Je dédie ce travail :

À mes très chers parents Mokrane et Fetta, Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours. Que ce modeste travail soit le fruit de vos innombrables sacrifices. Que Dieu vous garde toujours pour moi.

À mes chères sœurs Hakima, Sabrina, Rabia, Tinhinane et Assirem et chers frères Malek et Amirouche.

À ma grand-mère Khelouja, que le bon Dieu leurs donne la santé et les gardes encore plus longtemps avec nous

À ma deuxième famille (mes chères amis et amies) et toute la promotion de M2 chimie physique 2019|2020 pour les agréables moments que nous avons passés ensemble: Hocine (mon binôme), Farid, Madjid, Brahim, Hocine, Rabah, Youwa, Djaber, Abdenour et Ghiles ... Je vous remercie tous pour le bonheur que vous m'avez apporté. Chacun de vous a ajouté sa touche à cette promo pour la rendre la meilleure de tous les temps.

À toutes les personnes qui ont participé à l'élaboration de ce travail et À tous ceux que j'ai oublié de les citer.

J. GOUNGHAR

Introduction	1
I .1 Définition du carbone	2
I .2 Isotopes du carbone	2
I .2.1 Non radioactifs	2
I .2.2 Radioactifs	2
I .3 Les allotropes de carbone	3
I .3.1 Allotropes naturels du carbone	3
I .3.1.a Le carbone amorphe.....	3
I .3.1.b Le graphite.....	4
I .3.1.c Le diamant.....	6
I .3.2 Quelques allotropes de synthèse du carbone.....	7
I .3.2.a Le fullerène.....	7
I .3.2.b Les nanotubes de carbone.....	8
I .3.2.c Le graphène.....	9
II . Le graphène	10
II .1 Définition	10
II .2 Structure de graphène	10
II .2.1 Structure cristallographique	10
II .2.2 Structure électronique.....	11
II .3 Propriétés de graphène	11
II .3.1 Propriétés électriques.....	12
II .3.2 Propriétés thermiques et optiques.....	13
II .3.3 Propriétés mécaniques.....	13
II .3.4 Propriétés chimiques.....	13
II .4 Méthodes de synthèse de graphène :.....	13
II .4.1 Les méthodes descendantes (Top-down).....	14
II .4.1.1 Exfoliation mécaniques (clivage micromécanique)	14
II .4.1.2 Synthèse à haute température (exfoliation thermique).....	15
II .4.1.3 Exfoliation chimique:.....	17
II .4.1.4 Exfoliation électrochimique.....	18
II .4.1.5 Ouverture des nanotubes du carbone	20
II .4.2 Méthodes ascendantes (bottom-up)	20
II .4.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	20

II .4.2.2	Décomposition thermique de carbure de silicium (SiC)	21
II .4.3	Autres méthodes de synthèse	23
II .4.3.1	Dépôt par jet moléculaire.....	23
II .4.3.2	Pyrolyse d'un mélange éthanol-sodium.....	23
II .4.4	Comparaison de l'ensemble des procédés de synthèse du graphène.....	23
II .5	Méthodes de caractérisation du graphène	24
II .5.1	Spectroscopie Raman.....	24
II .5.2	Microscopie Optique	25
II .5.3	Spectroscopie de photoélectron induit par rayon X (XPS)	25
II .5.4	Diffraction des rayons X	26
II .5.5	Microscopie à force atomique (AFM).....	27
II .5.6	Microscopie électronique à balayage (MEB)	27
II .5.7	Microscopie électronique à transmission (MET).....	28
II .6	Utilisation du graphène	29
II .6.1	Transistors à effet de champs.....	29
II .6.2	Electrode conductrice transparente.....	31
II .6.3	Le domaine Photovoltaïque	31
II .6.4	Diode électroluminescente (LED) et Diode électroluminescente organique (OLED).....	32
II .6.5	Production et stockage de l'énergie.....	33
II .6.5.1	Batterie Li-ion.....	33
II .6.5.2	Les super-capaciteurs.....	35
II .6.6	Les capteurs	37
II .7	Relation entre les applications et les propriétés du graphène.....	38
	Conclusion.....	39
	Références	40

Liste des figures :

Figure I.1: Representation de l'atome de carbone et de ses principaux allotropes.....	3
Figure I.2 : Différents types d'hybridation du carbone amorphe	4
Figure I.3 : Structure du carbone amorphe.....	4
Figure I.4 : Le graphite.....	5
Figure I.5 : Système cristallin du diamant (CFC).....	7
Figure I.6 : Structure du fullerène C60.....	8
Figure I.7 : Structure de molécule de nanotubes de carbone.....	9
Figure II.1: Le graphène (A) et ses structures dérivées	10
Figure II.2: Structure cristalline du graphène	11
Figure II.3: Structure électronique de graphène (représentation de point de Dirac)	12
Figure II.4: Méthodes de synthèse de graphène	14
Figure II.5: Les différentes étapes d'exfoliation mécanique de graphène à partir du graphite	15
Figure II.6: Les 3 étapes d'exfoliation chimique du graphite	17
Figure II.7: Illustrations schématisques du mécanisme proposé d'exfoliation électro-chimique	19
Figure II.8: Image AFM de graphène issu de la décomposition thermique de carbure de silicium	22
Figure II.9: Rapport qualité/prix du graphène pour différentes techniques de production...23	
Figure II.10: Spectre de diffraction des rayons X d'un feuillet de graphène sur un support de silice.....	26
Figure II.11: Image AFM (15 μm x 15 μm) de feuillets de graphène sur une surface de Si (a). Profil 2d'épaisseur du feuillet de graphène (b).....	27
Figure II.12: Clichés MEB de feuillets d'oxyde de graphène (a),d'oxyde de graphène réduit thermiquement (b), d'oxyde de graphène réduit chimiquement (c), un feuillet de graphène(d)	28
Figure II.13: Cliché MET haute résolution d'un réseau d'atomes de carbone issu d'un feuillet de graphène	28
Figure II.14: (a) schéma de fonctionnement et (b) exemple d'empilement de couches minces d'une cellule photovoltaïque à hétérojonction	32
Figure II.15: Représentation de l'empilement des couches dans une OLED.....	33
Figure II.16: Représentation d'un accumulateur Li-ion en charge et en fonctionnement	34

Figure II.17: (a) Digramme de Ragone et (b) schéma représentatif du fonctionnement d'une supercapacité.....35

Liste des tableaux :

Tableau II.1:Propriété de base du graphène12

Tableau II.2:Les différentes techniques de synthèse présentées précédemment et met en avant les atouts et les faiblesses de chacune.....24

Tableau II.3: Comparaison des performances de transistor à base de graphène en fonction de la méthode de traitement du graphène30

Tableau II.4 : Performances de super condensateurs utilisant du graphène. GNS : feuillet de graphène, PANI : polyaniline.....36

Tableau II.5:Correspondance entre les applications et les propriétés recherchées du graphène38

Introduction

Pour permettre à des nouvelles technologies de voir le jour, le développement de nouveaux matériaux est nécessaire. Ces derniers devront être multifonctionnels et présenter une large gamme de propriétés. Les matériaux nano-structurés à base de carbone peuvent répondre à ces critères, et ils font actuellement l'objet de nombreuses recherches.

Dans notre travail et après avoir dressé un état d'art au carbone et ses allotropes en mettant en exergue leurs propriétés physico-chimiques. Nous allons nous intéresser au graphène à travers les études rapportées dans la bibliographie, en citant ses propriétés et ses domaines d'applications ainsi que les différentes méthodes de synthèses et de caractérisations de ce type de matériau

Ce manuscrit est divisé en deux parties, dans la première partie nous aborderons les notions générales sur le carbone et ses allotropes naturels et synthétiques. La deuxième partie sera consacrée au graphène, en détaillant les points suivants : propriétés, méthodes de synthèses et de caractérisations et les domaines d'applications. L'essentiel des points précédents ont été regroupés dans une conclusion générale.

Première partie

Le carbone et ses allotropes

I .1 Définition du carbone

Le carbone est l'élément chimique de numéro atomique 6 et de symbole de « C ». Il est situé dans le groupe 14 du tableau périodique (famille de non-métaux). Il est l'élément le plus léger dans son groupe. Le carbone possédant six électrons, adopte une configuration électronique à l'état fondamental $1s^2 2s^2 2p^2$. Il possède quatre électrons sur sa couche de valence, ce qui lui permet de former quatre liaisons covalentes, dont des liaisons de type δ (première liaison avec un atome) ou de type π seconde ou troisième liaison). Les liaisons de type π sont toujours accompagnées d'une liaison de type δ . Le recouvrement des fonctions électroniques dans une liaison π est plus faible. Ces liaisons sont donc moins « solides ».

Le carbone est le 4^{ème} élément le plus abondant dans l'univers et le 15^{ème} le plus abondant dans la croûte terrestre. Il est présent sur Terre à l'état de corps simple (charbon et diamants), de composés inorganiques (CO_2) et de composés organiques (biomasse, pétrole et gaz naturel).

I .2 Isotopes du carbone

I .2.1 Non radioactifs

Le carbone possède deux isotopes **stables** dans la nature, à savoir :

- ^{12}C (abondance = 98,93 %) qui a été choisi comme nucléide de référence unique pour la masse atomique 12, après plusieurs propositions (anciennement l'hydrogène, puis conjointement avec l'oxygène pour les chimistes).
- ^{13}C (abondance = 1,07 %).

La masse atomique du carbone est de 12,0107. Cette masse est légèrement supérieure à 12 en raison de la présence de l'isotope, ^{13}C .

I.2.2 Radioactifs

Le carbone possède aussi deux **radio-isotopes** listés ci-dessous :

- ^{14}C : période radioactive de 5 730 ans, couramment utilisé pour la datation d'objets archéologiques jusqu'à 50000 ans. Il ne sera d'aucune utilité pour les archéologues de demain, intéressés par les trésors de la civilisation actuelle, car les explosions thermonucléaires, réalisées dans l'atmosphère à partir des années 1960, ont créé des excès considérables.
- ^{11}C a une période de 20 minutes. Cette courte période et la relative facilité de substituer un atome de ^{11}C à un atome de carbone ^{12}C (stable) en font un isotope utilisé

Première partie

Le carbone et ses allotropes

en médecine nucléaire, notamment en tomographie à émission de positon. Les radio-traceurs les plus utilisés à ce jour sont le ^{11}C Raclopride qui se fixe préférentiellement sur les récepteurs dopaminergiques D2, et le ^{11}C -Acétate utilisé en imagerie cardiaque.

I .3 Les allotropes de carbone

Depuis plus de 100 ans, les chimistes s'efforcent de synthétiser des molécules à base de carbone ayant différentes formes et propriétés physico-chimiques (**figure I.1**). Parmi les plus connues, on trouve :

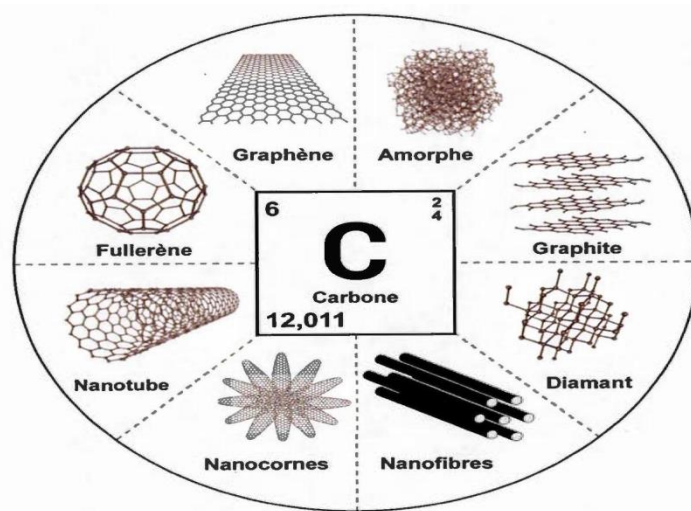


Figure I.1 Représentation de l'atome de carbone et de ses principaux allotropes

I.3.1 Allotropes naturels du carbone

- le carbone amorphe (Jenkins, 1973)
- le graphite (Acheson, 1896),
- le diamant (Moissan, 1894).

I.3.1.a Le carbone amorphe

Contrairement au graphite et au diamant, le carbone amorphe ne possède pas de structure cristalline. Il peut, alors former des liaisons avec différentes hybridations sp^1 , sp^2 et sp^3 (**figure I.2**).

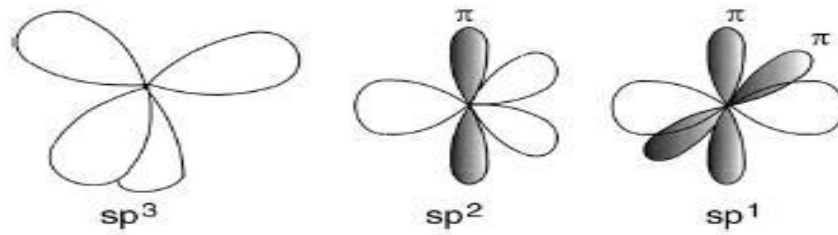


Figure I.2 : Différents types d'hybridation du carbone amorphe.

En minéralogie, on emploie le terme «amorphe» pour désigner du charbon, des suies ou d'autres formes de carbone. D'un point de vue cristallographique ces formes de carbone sont des polycristaux au sein d'une matrice amorphe, et ne sont pas réellement entièrement amorphes.

En revanche, depuis le développement de techniques de synthèse cristallographique modernes, il est devenu possible de réaliser du carbone réellement amorphe, sans ordre à longue distance, comme du verre; on parle d'ailleurs parfois de carbone vitreux.(**figure I.3**)

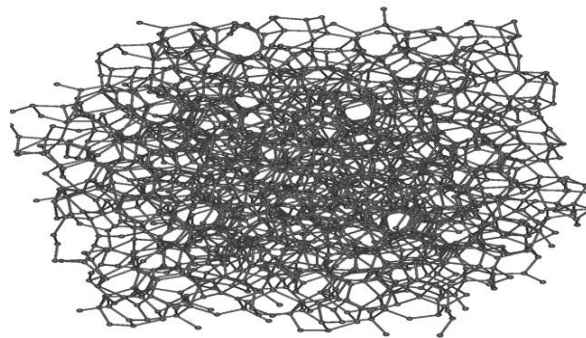


Figure I.3 : Structure du carbone amorphe

I.3.1.b Le graphite

Le graphite est une forme cristalline stable du carbone où les atomes de carbone sont liés à trois autres par des liaisons sp^2 dans le plan cristallographique hexagonal, la structure du graphite est constituée de feuillets hexagonaux non compacte nommés « Graphène ». Dans chaque feuillet, chaque atome de carbone est fortement lié par des liaisons covalentes de type sigma pour ses 3 électrons sp^2 , et des liaisons covalentes de type π pour son autre électron p, Ces liaisons π sont des liaisons conjuguées avec les trois atomes voisins, les électrons sont très mobiles ce qui explique la grande conductivité électrique et thermique ainsi que la couleur noire du graphite. Entre les feuillets les liaisons

Première partie

Le carbone et ses allotropes

sont faibles et seraient de type Liaison de van der Waals, ce qui expliquerait le clivage et la faible dureté. Par contre ceci est mis en doute dans des travaux récents.¹

Un graphite peut combiner une variété de structure, de couleur (de noire à gris noire) (**figure I.4**), c'est un minérale tendre, flexible d'éclat mécanique et d'aspect graisseur il est caractérisé par :

- une densité faible
- une dureté faible
- un point de fusion très élevé (3500 °C)
- une grande conductivité électrique et thermique



Figure I.4 Le graphite

Utilisation

Le graphite est utilisé à cause de ses propriétés chimiques et physiques : neutralité chimique, résistance à la chaleur, conductivité thermique et électrique, faible coefficient d'expansion thermique, faible coefficient de friction et faible coefficient d'absorption des rayons X et des électrons. De plus, l'usage du graphite est très polyvalent. Ainsi :

- le graphite entre dans la fabrication des crayons à mine et des piles alcalines;
- il est aussi utilisé dans **l'industrie métallurgique** pour la fabrication de l'acier, dans les mélanges de briques réfractaires et dans le revêtement de moules de fonderies (creusets et divers ustensiles de coulée de métaux);
- dans **l'industrie automobile**, le graphite entre dans la fabrication de garnitures de freins et d'embrayages, de pièces de moteurs, de génératrices électriques et de joints étanches mécaniques;

Première partie

Le carbone et ses allotropes

- dans l'**industrie de la peinture**, le graphite sert à la fabrication de peintures anticorrosives et antistatiques;
- le graphite est employé dans plusieurs autres produits, tels les lubrifiants industriels, les poudres métalliques, les composants de polymère et de caoutchouc, les matériaux ignifuges qui servent à retarder la progression du feu;
- dans les **technologies de pointe**, le graphite est utilisé comme modérateur dans les réacteurs atomiques et comme substance stable à la chaleur dans la fabrication de composants de roquette. Il sert également dans la fabrication de piles à combustible pour les véhicules.²

I.3.1.c Le diamant

C'est la forme du carbone la plus stable à haute pression. Il est instable à température ambiante et à pression atmosphérique. Il est moins stable que le graphite. Sur le plan atomique, l'hybridation sp^3 permet à chaque atome d'avoir quatre liaisons covalentes avec ses quatre proches voisins, donnant lieu une structure tétraédrique. Sur le plan cristallographique, le diamant présente une maille élémentaire de type cubique à face centré (cfc) (**figure I.5**). De fait de sa structure, le diamant est le matériau le plus dur, possédant une grande conductivité thermique et une faible conductivité électrique

Il existe 3 types de diamant :

-Le noir qui est le plus fascinant

-Le rose

-Le bleu qui est le plus rare dans la nature (Les diamants bleus de type II-B sont semi- conducteurs en raison de la présence d'atomes de bore)³

Il existe aussi des diamants de synthèse, utilisé notamment dans les outils de forage.

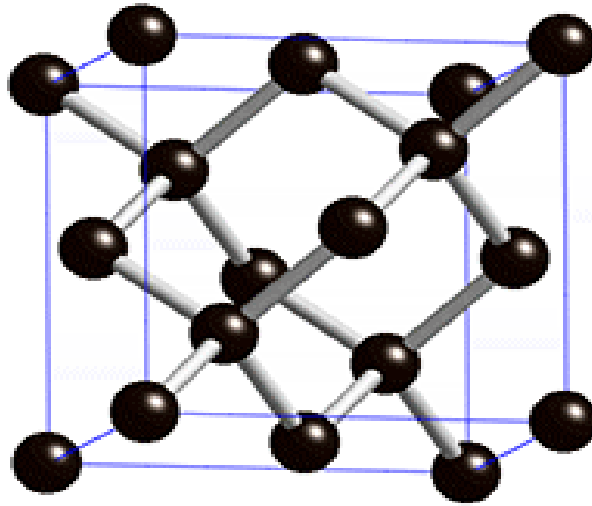


Figure I.5 : Système cristallin du diamant (CFC)

I.3.2 Quelques allotropes de synthèse du carbone

Des formes plus sophistiquées du carbone ont été mis au point tels que :

- Les nanofibres de carbone (Morgan, 2005), ont été développées plus récemment. En général, ces molécules sont reconnues pour leurs propriétés électriques, leur dureté et leur résistance mécanique élevée, ainsi que pour leur stabilité chimique et thermique
- Les nanorubans de graphène (Wakabayashi, 1999),
- Les nanocomes (Iijima, 1999), les nanocônes (Naess, 2009),
- Le fullerène (Kroto, 1985),
- Le nanotube de carbone (Iijima, 1991),
- Le graphène (K.Novoselov 2004-2005),

Dans les paragraphes suivants, nous allons plus ample exposer le fullerène et les nanotube de carbone car ils peuvent servir pour obtenir le graphène .

I.3.2.a Le fullerène

Découvert en 1985 par Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley, le fullerène est une molécule composée de carbone pouvant prendre une forme géométrique rappelant celle d'une sphère, d'un ellipsoïde, d'un tube (appelé nanotube) ou d'un anneau. Les fullerènes sont similaires au graphite, composé de feuilles d'anneaux hexagonaux liés, mais

Première partie

Le carbone et ses allotropes

contenant des anneaux pentagonaux et parfois heptagonaux, ce qui empêche la feuille d'être plate.

Le premier fullerène découvert est le C₆₀ (**figure I.6**). Celui-ci se compose de 12 pentagones et de 20 hexagones. Chaque sommet correspondant à un atome de carbone et chaque côté à une liaison covalente. Il a une structure identique au dôme géodésique ou à un ballon de football.

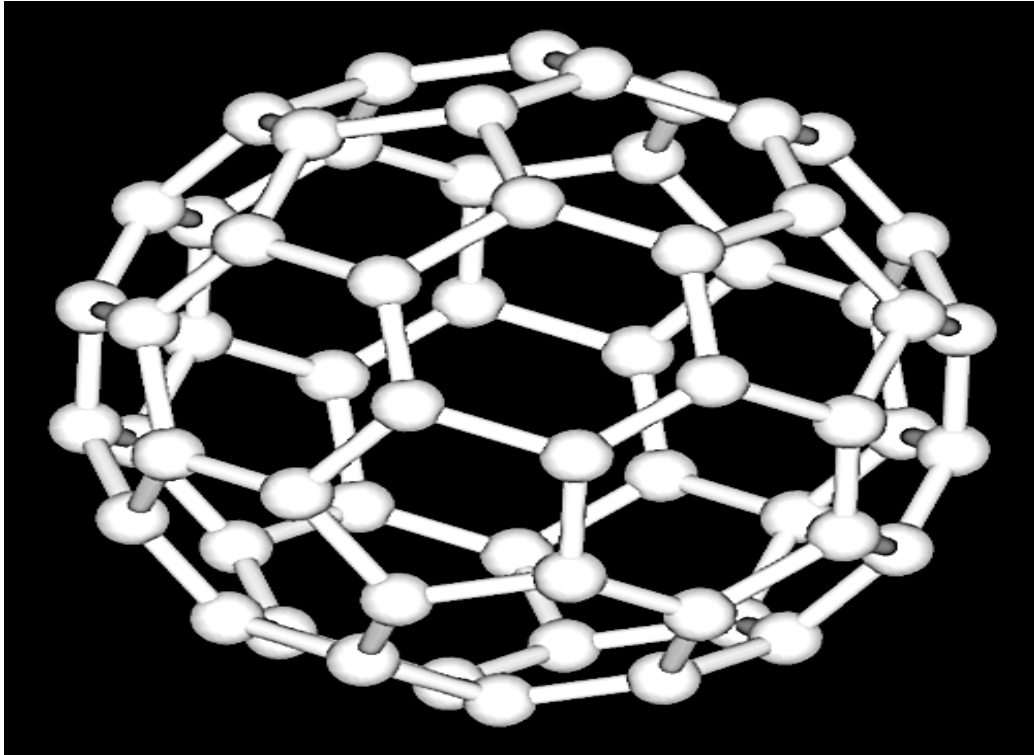


Figure I.6 : Structure du fullerène C60

Utilisation du fullerène

Les fullerènes sont le deuxième type de nanoparticules le plus utilisé après celles d'argent.⁴Leurs propriétés de structure, conductrices et lubrifiantes font qu'ils sont utilisés dans plusieurs champs d'activités, parmi ceux-ci, on retrouve les domaines de la pharmaceutique, des produits cosmétiques, de l'électronique et de la photovoltaïque^{5,6}.

I.3.2.b Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont une forme allotropique du carbone appartenant à la famille des fullerènes⁷. Ils sont composés d'un ou plusieurs feuillets d'atomes de carbone enroulés sur eux-mêmes formant un tube (**figure I.7**). Le tube peut être fermé ou non à ses extrémités par une demi-sphère. On distingue les nanotubes de carbone simple-feuillet

Première partie

Le carbone et ses allotropes

(SWNT ou SWCNT, pour Single-Walled (Carbon) Nanotubes)⁸ et multi-feuillets (MWNT ou MWCNT, pour Multi-Walled (Carbon) Nanotubes).

Les conductivités électrique, conductivité thermique et résistance mécanique des nanotubes de carbone sont remarquablement élevées dans leur sens longitudinal. Ils font partie des produits issus des nanotechnologies actuellement utilisés et commercialisés dans différents domaines.

Utilisation des nanotubes de carbone

Grâce à leurs propriétés physiques et chimiques, les nanotubes de carbone sont susceptibles à l'avenir d'être utilisés dans de nombreux domaines, notamment :

- dans les vêtements
- dans le stockage de l'hydrogène
- dans les disques durs

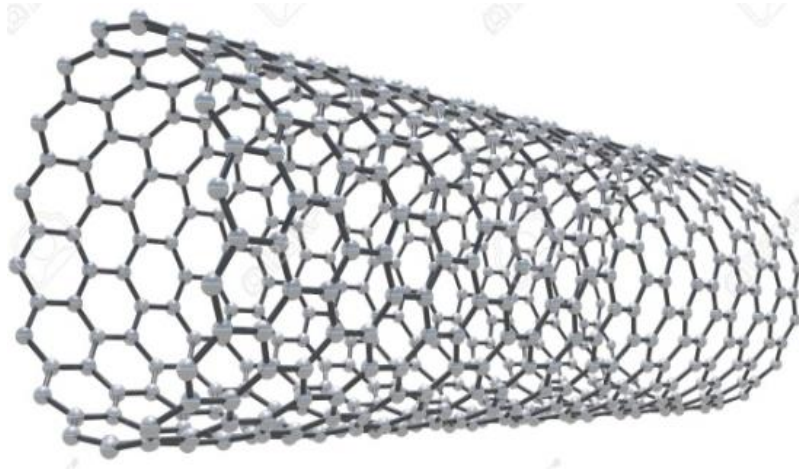


Figure I.7: Structure de molécule de nanotubes de carbone

I .3.2.c Le graphène

Dans notre étude, on va s'intéresser au graphène qui est le matériau le plus fin et le plus résistant connu à ce jour, dont nous allons parler dans la partie suivante.

Deuxième partie

**Le graphène : structure, propriétés,
méthodes de synthèses et de
caractérisations et applications**

II Le graphène

II.1 Définition

Ce matériau a été synthétisé pour la première fois par A.Geim et K.Novoselov en 2004. Ces auteurs sont réus à obtenir expérimentalement une seule couche de graphène (2D) en utilisant un ruban adhésif (technique d'exfoliation mécanique) à partir d'un échantillon de graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) (3D). En 2010 le prix Nobel de physique a été d'ailleurs attribué à ces 2 chercheurs de l'université de Manchester pour cette découverte.

Le graphène peut être utilisé comme un matériau de base (bloc de construction) de toutes les autres allotropie de carbone graphitique à différentes dimensionnalités ⁹. (figure II.1).

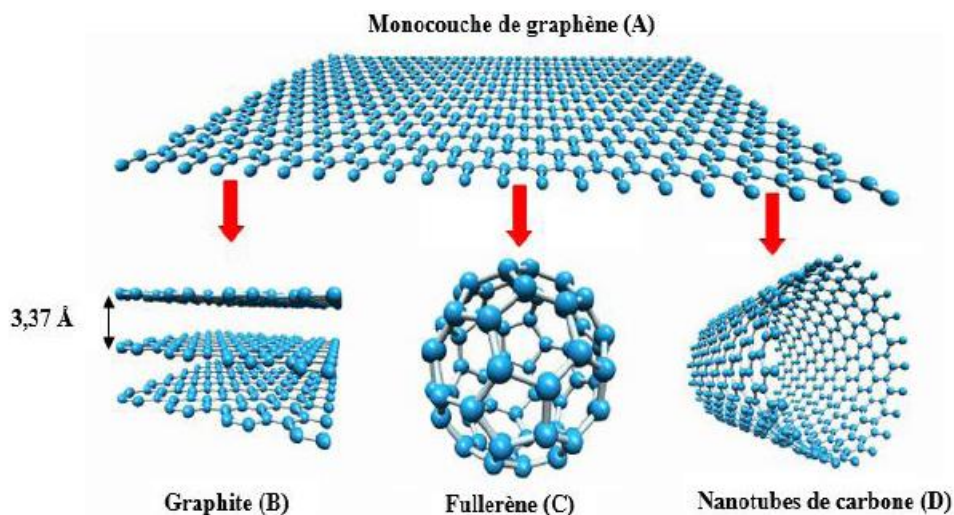


Figure II.1:Le graphène (A) et ses structures dérivées

En effet, il peut être empilé pour former le graphite (B) et enveloppé pour former des fullerène (footballène) de (C) et enroulé pour former des nanotubes de (D) 9.

II.2 Structure de graphène

II.2.1 Structure cristallographique

Le graphène est un cristal de carbone bidimensionnel (2D), il est composé des cellules hexagonales en forme de nid d'abeilles, dans laquelle chaque cellule (cellule unitaire) contient deux atomes de carbone (**Figure II.2**).

Deuxième partie

Le graphène : structure, propriétés, méthodes de synthèses et de caractérisations et applications

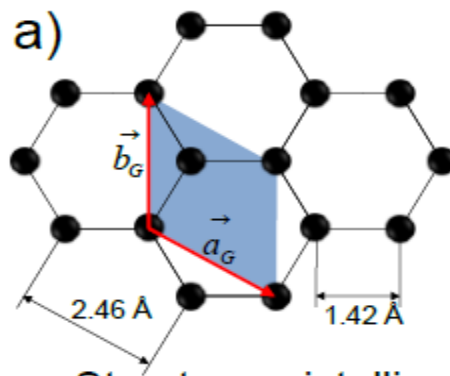


Figure II.2: Structure cristalline du graphène.

La cellule unitaire contient deux atomes de carbone et les vecteurs du réseau forment un angle de 120° . Ces atomes sont équivalents parce qu'ils ont le même nombre d'atomes voisins.

Chaque atome de carbone est lié d'une façon covalente à 3 autres atomes à travers des liaisons δ (chevauchement frontal) d'orbitales hybridées SP^2 , ces liaisons sont très fortes. Elles sont, en effet responsables de la rigidité et des propriétés mécaniques de graphène).

II.2.2 Structure électronique

Les premiers calculs de la structure de bandes d'énergie du graphène ont été développés en 1947 par Wallace ¹⁰. En négligeant les interactions entre plans de carbone et supposé que la conduction se produit exclusivement dans le plan de carbone, il a montré que ce matériau possède un comportement semi-métallique.

II.3 Propriétés de graphène

Le graphène est considéré comme un matériau « miracle » à cause de ses propriétés exceptionnelles (**Tab II.1**). Il est, par conséquent, énormément étudié, car il présente des propriétés, notamment de conduction des électrons extrêmement intéressantes en vue d'applications technologiques futures.

Deuxième partie

Le graphène : structure, propriétés, méthodes de synthèses et de caractérisations et applications

Propriétés	Valeur
Dimensions	2D (épaisseur $\approx 3,3 \text{ \AA}$)
Densité ρ à la TA (g.cm^{-3})	$\sim 2,25$
Module de Young E (TPa)	1,06
Coefficient de Poisson ν	0,0 / 0,2
Conductivité thermique K ($\text{w m}^{-1} \text{ k}^{-1}$)	~ 5000
Mobilité d'électrons μ ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$5000 > 200000$
Résistivité à la TA (Ωm)	$\sim 1.10^{-8}$
Bande interdite (ev)	0

Tableau II.1: Propriété de base du graphène

Voici en détails quelques propriétés de graphène :

II.3.1 Propriétés électriques

Le graphène présente des propriétés électroniques hors normes, c'est un semi-conducteur à gap nul ¹¹ : zéro bande de gap entre la bande de valence et la bande de conduction. (figure II.3). Il possède des électrons au niveau de Fermi dont la masse apparente est nulle ; il constitue ainsi le seul système physique faisant apparaître des fermions de masse nulle, ce qui est d'un très grand intérêt pour la physique fondamentale. Par ailleurs, la résistivité de graphène à température ambiante est de l'ordre de $1.10^{-8}\Omega\text{m}$. Elle est inférieure à celle du cuivre. Ceci qui rend la mobilité électronique extrêmement élevée, pouvant aller au-delà de $200\,000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$, pour des basses températures (10K et 100K). Cette propriété rend ce matériau particulièrement attractif pour l'électronique à haute fréquence et térahertz. De plus, la superposition de deux couches de graphène décalées d'un angle de $1,1^\circ$ (à une $T^c \leq 1,7 \text{ K}$), rend le graphène supraconducteur, c-à-d de résistance nulle.

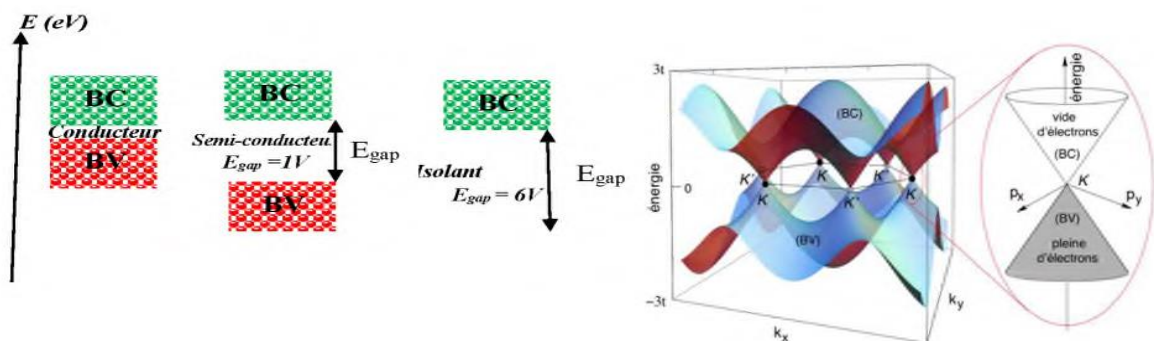


Figure II.3 :Structure électronique de graphène(représentation de point de Dirac)¹²

II.3.2 Propriétés thermiques et optiques

Ce matériau est aussi connu par sa grande conductivité thermique pouvant atteindre $5000\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. C'est la plus grande valeur de conductivité thermique mesurée pour un matériau jusqu'à présent¹³.

Par rapport aux propriétés optiques du graphène présente une transmittance de 97.7%, dans le domaine spectral du visible¹⁴, car c'est un matériau 2D.

II.3.3 Propriétés mécaniques

Les fortes liaisons du réseau d'hybridation sp^2 , confère à ce matériau d'excellente propriété mécanique, tout en présentant l'avantage d'être très flexible et un arrangement à la rupture de 25%¹⁵. C'est l'un des matériaux les plus résistants testés jusqu'à maintenant avec un module de Young égal à 1 TPa et une résistance à la rupture de 48000KN.m.Kg^{-1} (300fois l'acier).

II.3.4 Propriétés chimiques

Les réactions avec le graphène se fondent sur les doubles liaisons du système π -conjugué avec la formation de liaison covalente et l'apparition d'électron non apparié sur les carbones adjacents, ce qui provoque des réactions en chaînes. La structure ondulatoire des feuillets de graphène cause un déplacement de la densité électronique et de l'instabilité thermodynamique, il peut être fonctionnalisé sur ses deux faces et sur les bords des feuillets, avec une surface spécifique de $2630\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, le graphène est un très bon adsorbant de molécule pour la catalyse hétérogène¹⁴.

II.4 Méthodes de synthèse de graphène :

Plusieurs voies de synthèse ont été établies pour préparer le graphène, mais chacune d'elles génère un matériau présentant des propriétés différentes

Les méthodes de préparation du graphène peuvent être classées en deux approches distinctes : l'approche Top-down (méthodes descendantes : formation d'une poudre de graphène) et l'approche Bottom-up (méthodes ascendantes : croissance du feuillet supportée sur un substrat)(**figure II.4**)¹⁶.

Deuxième partie
Le graphène : structure, propriétés, méthodes de synthèses et de caractérisations et applications

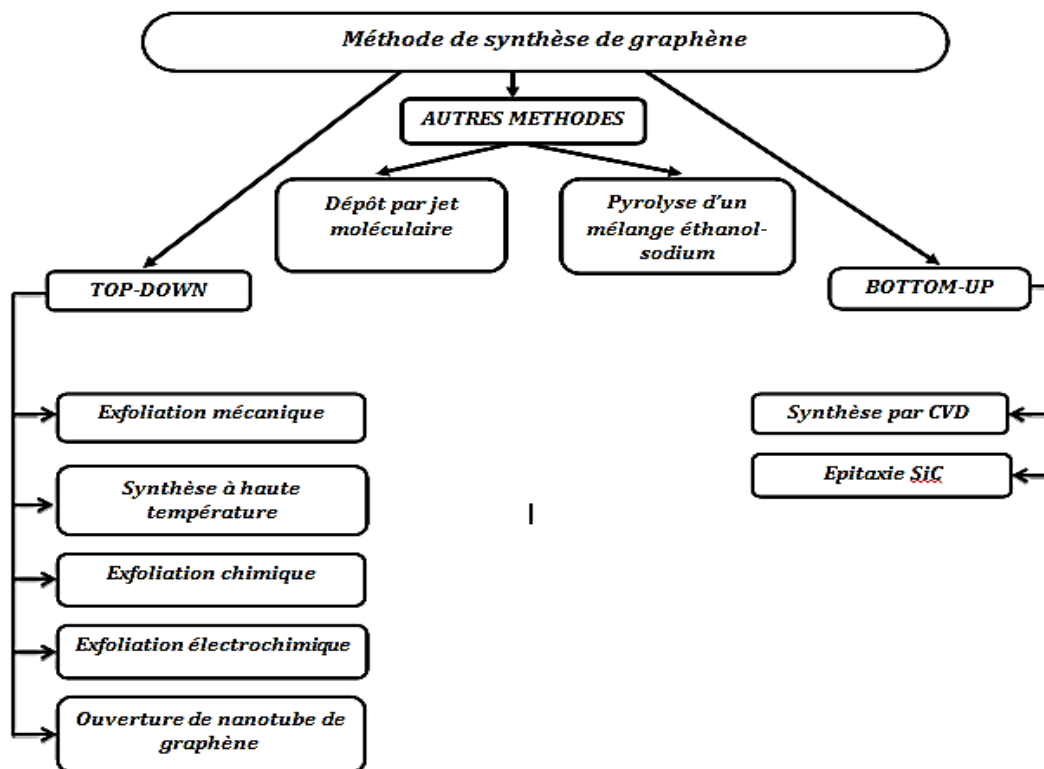


Figure II.4 : Méthodes de synthèse de graphène

II .4.1 Les méthodes descendantes (Top-down)

Les méthodes descendantes comprennent généralement l'exfoliation du graphite comme matériau de départ par des procédés mécaniques, chimiques ou électrochimiques, qui visent à affaiblir les forces de van der Waals entre les couches du graphène. Une catégorie particulière de processus selon l'approche descendante comprend la fabrication de nanorubans de graphène, qui peut être réalisée en ouvrant des nanotubes de carbone par des voies chimiques ou thermiques¹⁶.

II.4.1.1 Exfoliation mécaniques (clivage micromécanique) :

L'exfoliation mécanique est la première méthode proposée pour isoler une seule couche de graphène avec d'excellentes propriétés. Elle a été décrite pour la première fois par A.Geim et K.Novoselov en 2004. Cette approche consiste à séparer mécaniquement un feuillet de graphène à partir du graphite pyrolytique massif hautement orienté (Highly Oriented Pyrolytic Graphite « HOPG »), possédant une épaisseur de 1 mm. Celui-ci est traité tout d'abord dans un plasma d'oxygène, afin de créer des Mesas de 5 µm de

Deuxième partie

Le graphène : structure, propriétés, méthodes de synthèses et de caractérisations et applications

profondeur. Celles-ci sont plongées dans une solution photorésine, l'échantillon est ensuite cuit, et le HOPG est clivé de la résine.

Par ailleurs, le fait de coller et de décoller un ruban adhésif sur le HOPG, permet d'isoler une monocouche de graphène, en répétant l'opération plusieurs fois. (**figure II.5**)

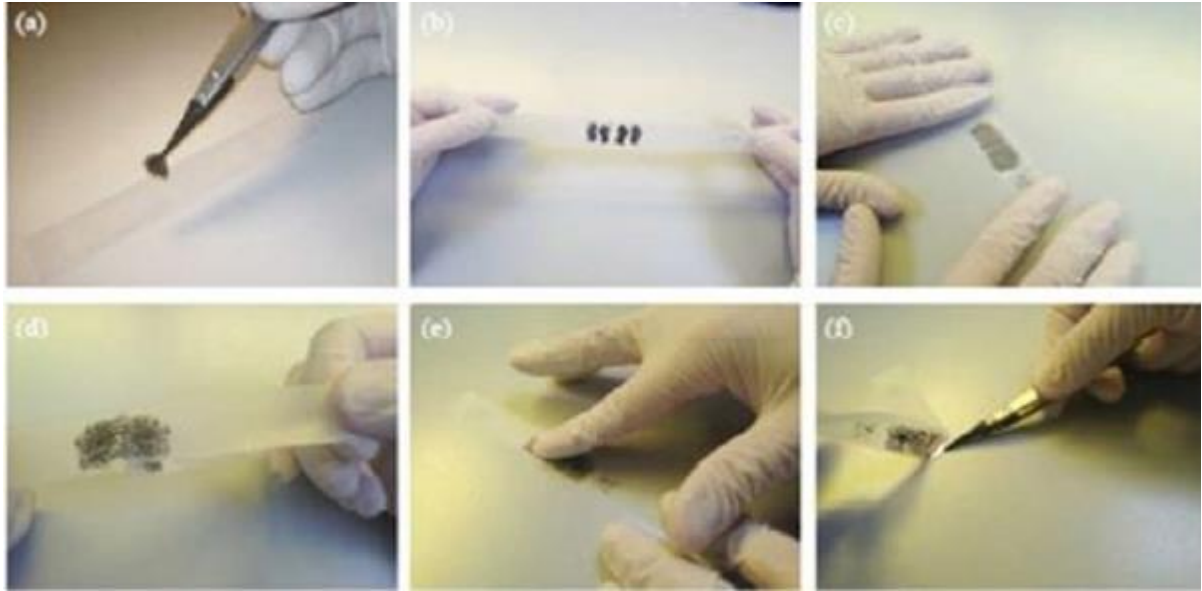


Figure II.5 : Les différentes étapes d'exfoliation mécanique de graphène à partir du graphite

En raison de la faible reproductibilité et de l'impossibilité d'une mise en œuvre à grande échelle (échelle industrielle), cette approche est uniquement adoptée pour les études fondamentales pour, notamment, étudier les propriétés fondamentales du graphène ou réaliser des dispositifs optiques et électroniques nécessitant du graphène de qualité. Ces études ont ensuite déclenchés une explosion d'intérêt pour le graphène dans plusieurs branches de la science¹⁶.

II.4.1.2 Synthèse à haute température (exfoliation thermique)

On peut citer 3 techniques qui utilisent ce principe pour la synthèse du graphène c.-à-d. ablation par arc électrique, ablation laser et La synthèse dans un four solaire. Elles sont toutes basées sur la condensation d'atomes de carbone générés par l'évaporation d'une source de carbone sous forme solide (graphite).

Cette réaction est réalisée dans une enceinte sous pression partielle d'un gaz inerte tel que l'Hélium ou l'Argon et un gradient élevé de température voisine de celle correspondant à la sublimation du graphite (3000-4000°C ou plus).

Deuxième partie

Le graphène : structure, propriétés, méthodes de synthèses et de caractérisations et applications

II.4.1.2.a Ablation par arc électrique^{17,18}

C'est la méthode historique utilisée par Sumio Iijima, elle est initialement développée pour la synthèse de fullerène. Cette technique consiste à établir un arc électrique entre deux électrodes de graphite dans une enceinte remplie d'un gaz inerte. L'anode alors se consume pour former un plasma, dont la température peut atteindre 6 000 °C. Ce plasma se condense sur l'autre électrode (la cathode) en un dépôt caoutchouteux et filamenteux évoquant une toile d'araignée très dense et contenant du graphène. Ce procédé est très simple, peu coûteux et assez fiable, mais il présente un rendement faible et un taux d'impuretés très important. Ceci est probablement dû à l'agglomération partielle du graphène formé, provoqué par la haute température du plasma (≈ 6000 °C).

II.4.1.2.b Ablation laser^{19,20}

Ce procédé est coûteux, mais il permet de faire baisser la température de la réaction jusqu'à 1200 °C, ce qui diminue la complexité des processus de synthèse de n'obtenir que les produits désirés. Cette technique permet aussi un très bon rendement (70 à 90% de la masse de graphite de départ est convertie en graphène). Son principe consiste à ablater une cible de graphite avec un rayonnement laser de forte énergie de l'ordre du (MW/cm^2). Le graphite est alors soit vaporisé ou expulsé en petits fragments de quelques atomes. Il existe deux types d'ablation selon l'utilisation du laser :

- Lorsque le laser est **pulsé** (fréquence de 8 ns à 10 ms) : la cible est ablatée sous forme de petits agrégats qui ne peuvent se recombinaer, selon une structure spécialisée, que si le réacteur est placé dans un four à au moins 800°C.

- Lorsque le laser est **continu** : la cible est chauffée par celui-ci à des températures supérieures à 3000 K et progressivement vaporisée. Le gaz qui circule dans l'enceinte est échauffé au voisinage de la cible et joue le rôle d'un four local. Un four externe n'est dans ce cas pas nécessaire et il faut jouer sur la pression et le débit du gaz porteur pour ajuster les gradients de température.

II.4.1.2.c Synthèse par un four solaire :

C'est une méthode de fabrication qui utilise le soleil comme source d'énergie pour évaporer le graphite et obtenir du graphène. Les fours solaires sont un réseau de miroirs, qui concentrent les rayons du soleil en un même point de graphite, pour atteindre la température de vaporisation adéquate. Le graphène se forme de la même manière que pour un rayonnement de laser continu.

Deuxième partie

Le graphène : structure, propriétés, méthodes de synthèses et de caractérisations et applications

Des études ont montré que ce graphène possède un fort degré de cristallinité. Cependant ces synthèses s'accompagnent de la production d'un grand nombre de sous-produits carbonés (coques graphitiques, fullerènes, carbone amorphe) ou catalytiques (particules encapsulées). Ce qui nécessite la mise en œuvre d'un processus de purification²¹. Mais les étapes de purification endommagent souvent les feuillets de graphène et aussi conduisent à une perte en masse. Pour ces raisons, d'autres méthodes de synthèses sont plus appropriés pour la production du graphène.

II.4.1.3 Exfoliation chimique:

Une exfoliation par voie chimique basée sur un principe similaire à l'exfoliation micromécanique. Elle passe par 3 étapes essentielles à savoir : oxydation de graphite, exfoliation et la réduction d'oxyde de graphène **figure (II.6)**.

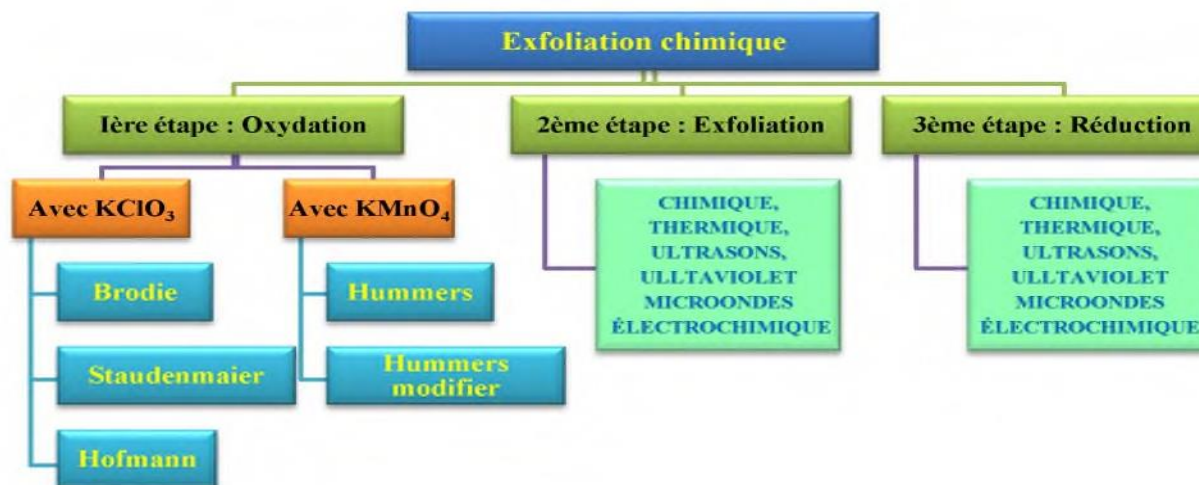


Figure (II.6): Les 3 étapes d'exfoliation chimique du graphite

1^{ère} étape (oxydation du graphite)

L'une des approches les plus connues pour dilater les couches graphitiques, consiste à effectuer une intercalation oxydative au moyen d'agents oxydants puissants en présence de (H₂SO₄, H₃PO₄) concentrés. Brodie, en 1859, a utilisé KClO₃ comme oxydant dans sa tentative de déterminer la formule exacte du graphite en générant du graphite hautement oxydé. Ce dernier contenait plusieurs groupes fonctionnels oxygénés disséminés dans toute la structure graphitique, ce permet l'introduction donc des atomes de carbone hybridés sp³ dans le réseau de carbone hybridé sp² du graphite.

Deuxième partie

Le graphène : structure, propriétés, méthodes de synthèses et de caractérisations et applications

Par la suite, cette méthode a été perfectionnée et améliorée, par Staudenmaier (1898), Hofmann et König (1937), Hummers and Offeman (1958) et dernièrement par Tour et al. en (2010), pour obtenir ce qu'on appelle l'oxyde de graphite (OG). Staudenmaier, Hofmann et König ont utilisé du chlorate de potassium (KClO_3) comme agent oxydant, tandis que Hummers et Offeman ont utilisé du permanganate de potassium (KMnO_4) à la place de (KClO_3), pour éviter la formation de $\text{ClO}_{2(g)}$ qui est un explosif dangereux.

La formation de plusieurs groupes fonctionnels oxygénés dans les couches graphitiques a augmenté la distance entre les couches de 3,35 Å dans le graphite à plus de 6 Å dans l'oxyde de graphite (en fonction de l'humidité).

2^{ème} étape (exfoliation d'oxyde de graphite)

La force de cohésion entre les couches de graphène est affaiblie à cause de l'augmentation de la distance entre elles, par les groupements formés dans la 1^{ère} étape, de sorte que même un simple traitement par ultrasons peut les séparer. Les feuilles isolées d'oxyde de graphène (OGr) sont obtenues. C'est un matériau attrayant, car ils offrent de grandes opportunités pour la production de graphène à grande échelle contrairement au graphène vierge, obtenu par la méthode micromécanique.

3^{ème} étape (réduction de l'oxyde de graphène)

Après la 2^{ème} étape, le graphène obtenu est réduit (OGr), car il reste toujours des groupements oxydés à la surface du graphène.

La 3^{ème} étape repose sur la réduction de la teneur en oxygène par des méthodes : chimique, thermique, photochimique, photo-thermique ou microbiennes/bactériennes. L'utilisation des réducteurs différents donneront lieu à des rapports carbone/oxygène différents et à des compositions chimiques différentes dans l'oxyde de graphène réduit.

Dans le cas de la réduction chimique, elle peut être réalisée soit par l'utilisation d'hydrazine, soit par l'utilisation de tétrahydroborate de sodium (NaBH_4). Cependant, l'hydrazine est le meilleur agent réducteur, car il n'interagit pas avec l'eau, alors que le NaBH_4 peut être hydrolysé par l'eau²².

Par ailleurs, la réduction peut être effectuée thermiquement par pyrolyse à 1000 °C, pour éliminer les groupements chimiques sous la forme de CO_2 .

Deuxième partie

Le graphène : structure, propriétés, méthodes de synthèses et de caractérisations et applications

II.4.1.4 Exfoliation électrochimique

Les méthodes électrochimiques visant les intercalations d'ions et de composés au sein du graphite, elles sont connues depuis les années 1980. Après le développement du clivage micromécanique de HOPG en 2004, les méthodes d'exfoliation électrochimiques ont regagné beaucoup d'intérêt.

La méthode d'exfoliation électrochimique permet de fragiliser les interactions de type Van der Waals entre les couches, en appliquant un potentiel (ou un courant), pouvant être d'oxydation ou de réduction à une électrode de travail à base de graphite (HOPG), plongée dans des électrolytes aqueux ou organiques.

Le mécanisme d'exfoliation électrochimique le plus simple est celui proposé par Khaled Parvez et coll²³(figure II.7), qui se résume à :

- L'application d'une tension de polarisation entraîne une réduction de l'eau à la cathode, créant des radicaux hydroxyles (OH^*) et oxygène (O^*) qui oxydent les limites de bords et les grains de graphite.
- Ceci conduit ensuite à la dépolarisation et à l'expansion des couches graphitiques. Au cours de cette étape, les molécules d'eau peuvent co-intercaler avec les anions SO_4^{2-} .
- La réduction des anions SO_4^{2-} et l'auto-oxydation de l'eau produisent des espèces gazeuses telles que SO_2 , O_2 et autres, comme en témoigne l'évolution vigoureuse des gaz au cours du processus électrochimique. Des espèces gazeuses peuvent exercer des forces importantes sur les couches de graphite, qui sont suffisantes pour séparer ces couches, faiblement liées les unes des autres.

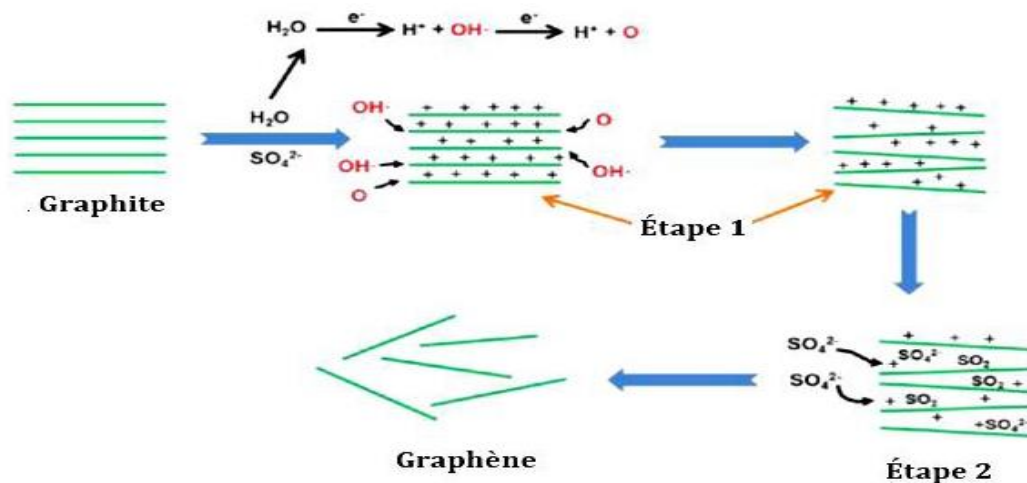


Figure II.7 : Illustrations schématiques du mécanisme proposé d'exfoliation électrochimique²³

Deuxième partie

Le graphène : structure, propriétés, méthodes de synthèses et de caractérisations et applications

II.4.1.5 Ouverture des nanotubes du carbone ¹⁶

Une autre approche descendante est rapportée dans la littérature, correspondant à l'ouverture de nanotubes de carbone (NTC) au lieu du graphite, comme matériau de départ. Cette méthode génère les nanorubans de graphène (NRG), qui diffèrent du graphène en raison de son rapport (hauteur / largeur) plus élevé.

Diverses méthodes ont été proposées pour la décomposition (ou l'ouverture) des NTC :

Dai et al. ont partiellement incorporé des nanotubes de carbone à parois multiples (NTCPM) sur une couche de poly (méthacrylate de méthyle) (autre méthode plus évolutive a été proposée par Tour et al., qui ont traité les NTCPM avec de l'acide sulfurique concentré et du permanganate de potassium pour décomposer les nanotubes longitudinalement tout en introduisant, en même temps, des fonctionnalités oxygène. Cette méthode a été améliorée par la suite en introduisant H₃PO₄ dans le processus d'oxydation pour réduire substantiellement les formations de lacunes.

II.4.2 Méthodes ascendantes (bottom-up)

D'autre part, les méthodes ascendantes génèrent du graphène en assemblant de petits blocs de constructions moléculaires en structures de graphène à une ou quelques couches, en utilisant : un processus catalytique (CVD), un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) ou thermique (épitaxie par chauffage de SiC).¹⁶

II.4.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt par CVD est une méthode de fabrication de couches minces par décomposition d'une espèce gazeuse à haute température, en présence d'un substrat métallique.

II.4.2.1.a Dépôt catalytique

Cette approche présente l'avantage de pouvoir utiliser beaucoup de substrats catalytiques. Suivant la nature du catalyseur, les mécanismes de formation du graphène diffèrent. Ainsi deux grandes catégories de catalyseurs peuvent être dégagées, ceux ayant une solubilité du carbone, à 1000°C, supérieure ou équivalente à 0,1% atomique, comme le nickel, et ceux dont la solubilité du carbone n'excède pas 0,001% atomique, ce qui est le cas du cuivre²⁴. Suivant la solubilité du carbone au sein du catalyseur, les mécanismes de formation du graphène diffèrent. Cependant, les deux catalyseurs les plus utilisés pour la synthèse de grandes surfaces de graphène sont le cuivre et le nickel, car ce sont les

Deuxième partie

Le graphène : structure, propriétés, méthodes de synthèses et de caractérisations et applications

substrats qui semblent présenter le meilleur rapport qualité du graphène/prix du catalyseur²⁵, mais aussi de bonne cristallinité^{26,27}. De plus, le cuivre possède un pouvoir de solubilité du carbone très faible, ce qui permet d'avoir, même à haute température, une dissolution de carbone dans le volume de cuivre négligeable. Enfin, cette technique de synthèse souffre de deux principales limitations :

- La première est la taille réduite des nucléi de graphène obtenus par CVD.
- La seconde limitation est la nécessité de transférer le graphène sur un autre substrat pour la majorité des applications du graphène. Ce transfert induit presque systématiquement la formation de défauts au sein de la couche de graphène et entraîne ainsi une baisse des performances du matériau.

II.4.2.1.b Dépôt par plasma(PECVD)

Obraztov et al. (2003) sont les premiers à avoir proposé l'utilisation de la PECVD pour synthétiser des nanostructures de carbone²⁸. Les dépôts alors formés étaient encore relativement épais et du graphène monocouche a été obtenu pour la première fois via cette technique en 2004²⁹. Des développements très intéressants de cette technique sont à noter. Le couplage au dispositif de PECVD d'un système de radio fréquence permet de réaliser des dépôts sur une grande variété de substrats (Si, SiO₂, Mo, W, Al₂O₃...) sans nécessiter de préparation particulière^{30,31}

Une autre réalisation très intéressante est celle accomplie par Yuan et al.(2009) qui ont synthétisé, à 500°C, du graphène de très bonne qualité cristalline dont le nombre de couches est compris entre 1 et 3. Pour parvenir à ce résultat les auteurs ont couplé un dispositif micro-onde au réacteur de PECVD³².

La versatilité en termes de substrat de la PECVD et la possibilité de synthèse de graphène à basse température sont deux points qui rendent vraiment attractive cette méthode de synthèse. Néanmoins cette dernière reste encore limitée au niveau du contrôle précis du nombre de couches et de la surface de graphène formé.

II.4.2.2 Décomposition thermique de carbure de silicium (SiC)

Le principe de cette méthode est de sublimer le silicium afin de permettre une graphitisation du carbone à la surface de l'échantillon³³. Pour cela le carbure de silicium doit être chauffé, sous atmosphère d'hydrogène, à des températures allant de 1250°C à 1450°C pour une durée généralement comprise entre 1 et 20 min. Le point positif concerne, la grande taille des surfaces de graphène pouvant potentiellement être

Deuxième partie

Le graphène : structure, propriétés, méthodes de synthèses et de caractérisations et applications

synthétisées. De plus le nombre de couches formées est dépendant de la température de synthèse.

La décomposition thermique du carbure de silicium pourrait donc permettre d'obtenir de grandes surfaces de graphène tout en contrôlant le nombre de couches formées (**figure II.8**)³⁴.

Cependant, cette technique de synthèse présente un certain nombre de limitations. En effet, la synthèse du graphène est le plus souvent réalisée sous vide, ce qui représente un coût. De plus, du fait de la différence de dilatation thermique entre le graphène et le silicium, les films formés sont plissés. Enfin, ils sont généralement composés de petits domaines de graphène d'épaisseur variable qui ne recouvrent pas l'ensemble de la surface du substrat³⁵.

Une autre limitation majeure de la technique est le coût de synthèse du graphène. En effet, le carbure de silicium est déjà cher. A cela viennent s'ajouter des températures de synthèse très élevées qui augmentent les dépenses en terme d'énergie. Pour abaisser ces dernières, l'ajout d'une couche mince de nickel sur le SiC peut permettre de synthétiser du graphène dès 750°C³⁶. Pour finir, il est intéressant de noter que le graphène obtenu par cette technique possède une mobilité électronique jugée en moyenne 5 fois plus faible que celle enregistrée avec le graphène exfolié.

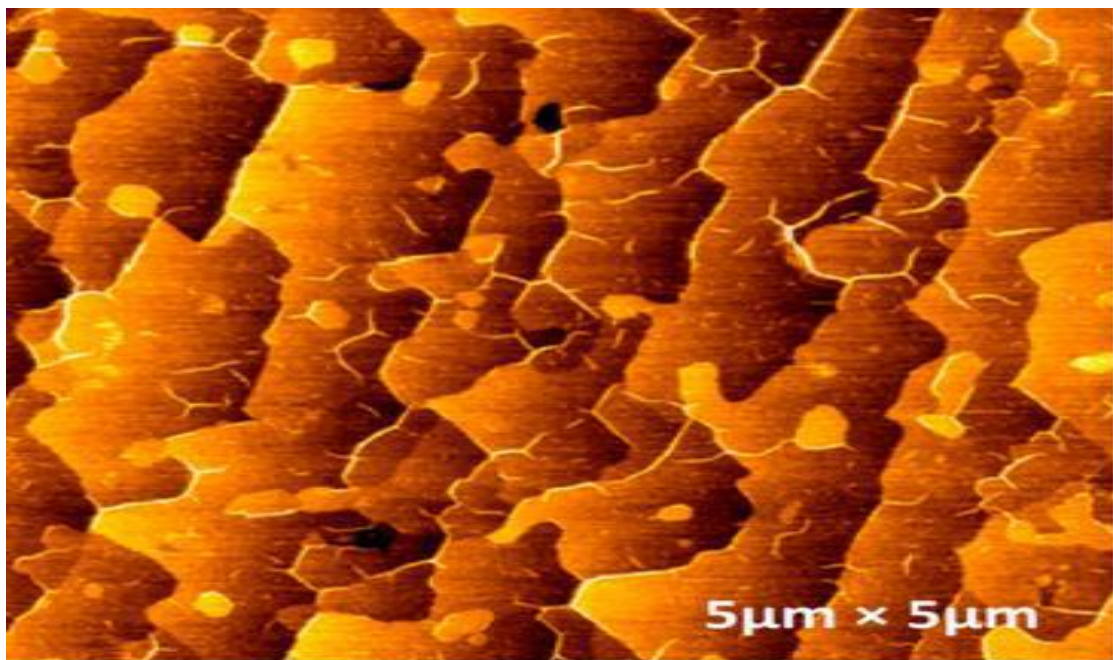


Figure II.8:Image AFM de graphène issu de la décomposition thermique de carbure de silicium³⁷

Deuxième partie

Le graphène : structure, propriétés, méthodes de synthèses et de caractérisations et applications

II.4.3 Autres méthodes de synthèse

Ici sont présentées des techniques plus anecdotiques mais ayant donné des résultats intéressants et prometteurs :

II.4.3.1 Dépôt par jet moléculaire

Cette technique a été utilisée avec succès par Zhan et al.(2011) pour produire de grandes surfaces de graphène, présentant une bonne qualité cristalline. Les dépôts ont été réalisés en utilisant de l'éthylène comme gaz précurseur et du nickel comme substrat. L'avantage de ce procédé est qu'il pourrait permettre la synthèse d'une couche de graphène au-dessus de la première et ainsi de suite, permettant donc d'avoir un parfait contrôle du nombre de couches formées.³⁸

II.4.3.2 Pyrolyse d'un mélange éthanol-sodium

Du graphène a été synthétisé en chauffant un mélange équimolaire de sodium et d'éthanol. Le produit de cette réaction est alors pyrolysé. Le matériau obtenu présente un ensemble de feuilles de graphène individuelles, formant une structure poreuse comparable à celle d'une mousse. Ces feuilles peuvent être séparées par un traitement aux ultrasons³⁹.

II.4.4 Comparaison de l'ensemble des procédés de synthèse du graphène

Nous avons présenté les principales techniques de synthèse de graphène. Il diffère d'une technique à une autre par le nombre de couches, qualité cristalline, taille des échantillons de graphène. Ils sont autant de paramètres qui rendront une technique plus ou moins adaptée à une utilisation précise. Un autre paramètre à prendre en compte est le rapport entre le coût et la qualité du graphène. (**figure II.9**).

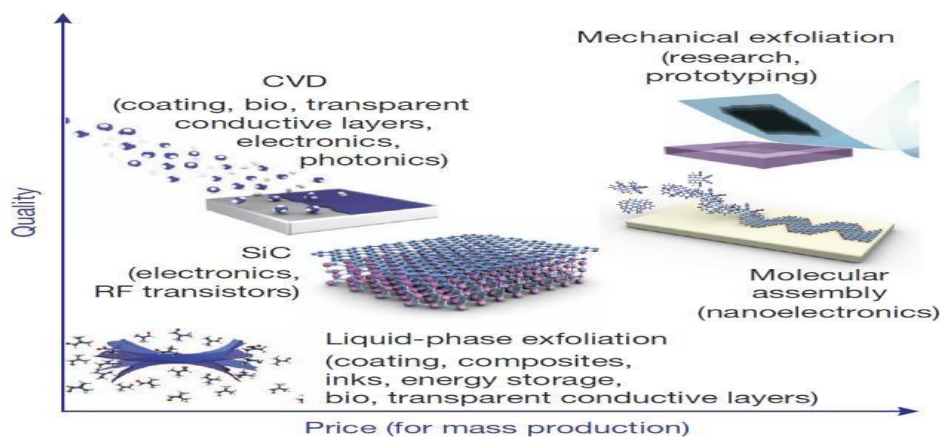


Figure II.9 : Rapport qualité/prix du graphène pour différentes techniques de production⁴⁰

Deuxième partie

Le graphène : structure, propriétés, méthodes de synthèses et de caractérisations et applications

Le tableau II.2 Les différentes techniques de synthèse présentées précédemment et met en avant les atouts et les faiblesses de chacune

(légende : - mauvais, + moyen, ++ bon, +++ très bon)

Technique de synthèse	Qualité cristalline	Contrôle du nombre de Couches	Taille des échantillons	Coût de production	Technique industrialisable	Particularité de la méthode
Clivage Mécanique	+++	++	-	-	-	Excellente qualité
Décomposition thermique SiC	++	+	+++	+	++	Coût de synthèse élevé
Exfoliation d'oxyde de Graphite	-	-	+++	+++	+++	Graphène oxydé sous forme de « poudre »
PECVD	++	+	++	+	+++	Tous types de substrats et température de Synthèse basse
Jet Moléculaire	+	+++	+	+	+	Contrôle précis du nombre de couches
Pyrolyse éthanol/sodi Um	+	+	+	+	+	Structure en forme de mousse de graphène
Ziping de nanotubes de Carbone	-	+	-	+	-	Nano-rubans de graphène
Exfoliation de GICs	-	-	++	+++	++	Graphène sous forme de « poudre »
CVD Catalytique	++	++	+++	++	+++	Nécessite, généralement, une étape de transfert post synthèse

II.5 Méthodes de caractérisation du graphène

Dans cette partie nous allons représenter les différentes méthodes d'analyse les plus utilisées, lors de la caractérisation d'un échantillon du graphène.

II.5.1 Spectroscopie Raman

En spectroscopie Raman, l'analyse se fait grâce au phénomène de diffusion inélastique de la lumière, provoqué par une excitation du matériau par une source lumineuse monochromatique de type laser. Cette technique d'analyse est particulièrement bien adaptée à la caractérisation du graphène, car elle indique aussi bien le type de liaisons

Deuxième partie

Le graphène : structure, propriétés, méthodes de synthèses et de caractérisations et applications

d'un composé que sa structure cristalline⁴¹. De plus, c'est une technique simple à mettre en œuvre (préparation d'échantillons non indispensable), sans contact et non destructive.

II.5.2 Microscopie Optique

L'utilisation de la microscopie optique pour l'observation d'un matériau transparent de quelques « nm » d'épaisseur (comme le graphène) peut paraître inappropriée, mais une fois transféré sur SiO₂, il sera visible par contraste⁴². La visibilité du graphène dépend de la longueur d'onde utilisée⁴³, de l'angle d'illumination⁴⁴ et de l'épaisseur de la couche de SiO₂ et pour un bon contraste visuel, l'épaisseur de la couche de SiO₂ est généralement proche de 300 nm. Ces observations, ont permis de mettre au point le procédé Total Color Difference (TCD), développé par Gao et al.(2008). Elle permet de déterminer nombre de couches de graphène jusqu'à une épaisseur d'une seule couche.

Cependant, cette technique optique présente de nombreuses limites

- elle peut explorer que des échantillons de taille micrométrique voir nanométrique
- elle ne peut pas détecter des défauts structuraux.

II.5.3 Spectroscopie de photoélectron induit par rayon X (XPS)

XPS est un outil de caractérisation de l'extrême surface d'un matériau très puissant, car il peut fournir des informations chimiques en un temps relativement court et ne nécessite qu'une mince couverture d'échantillons de la taille d'un millimètre pour l'analyse.

Le matériau est irradié avec des photons à haute énergie et les électrons des niveaux du cœur peuvent être extraits, avec une certaine énergie cinétique, dont l'analyse permet de fournir de déterminer les éléments atomiques disponibles dans le matériau, ainsi que leurs états oxydants.

Dans le cas du graphène, en plus des informations citées précédemment, cette technique peut également indiquer le rapport (C/O), ainsi que les types de groupes fonctionnels oxygène présents. L'XPS est le principal outil de caractérisation pour évaluer le degré d'oxydation du graphite lors de la préparation du GO et permet aussi d'évaluer l'efficacité d'un agent réducteur.

Cependant, l'instrumentation est généralement assez coûteuse, car une condition de vide poussé (UHV) est nécessaire pour une analyse significative. De plus, une déconvolution supplémentaire du signal XPS est nécessaire pour fournir ces informations utiles, mais non absolues. En effet, cette opération dépend fortement de l'opérateur.

Deuxième partie

Le graphène : structure, propriétés, méthodes de synthèses et de caractérisations et applications

II.5.4 Diffraction des rayons X

Les analyses de diffraction des rayons X permettent d'obtenir des informations sur l'empilement des feuillets de graphène. Ainsi le pic de diffraction observé à $2\theta \sim 20^\circ$ correspond au plan (002) caractérisé par la distance interréticulaire moyenne $d_{002} \sim 3,34 \text{ \AA}$ (Figure II.10)⁴⁵.

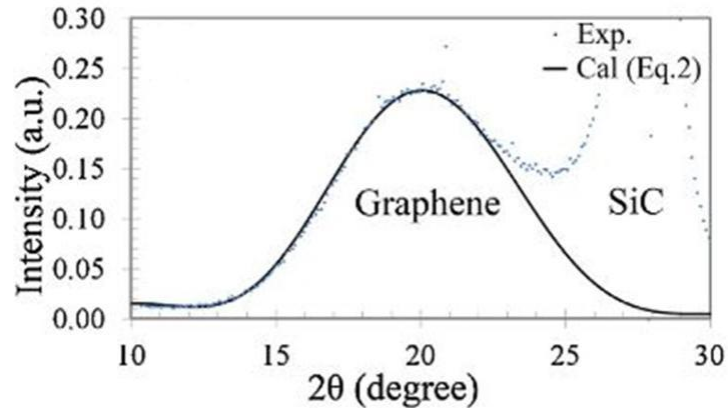


Figure II.10 : Spectre de diffraction des rayons X d'un feuillet de graphène sur un support de silice.

La présence de ce pic sur un diffractogramme implique la présence de multicouches de graphène. La largeur du pic relatif à la raie (002) est d'autant plus importante quand le nombre de couches est faible. D'un point de vue mathématique, ce phénomène est traduit par l'équation de Scherrer :

$$t = \frac{0.9 \lambda}{\varepsilon \times \cos \sigma}$$

Avec :

t : taille du crystallite

λ : longueur d'onde

σ : angle de diffraction

ε : largeur du pic à mi-hauteur

II.5.5 Microscopie à force atomique (AFM)

L'analyse du graphène par cette technique permet d'obtenir une topographie de la surface du matériau (**Figure II.11**).

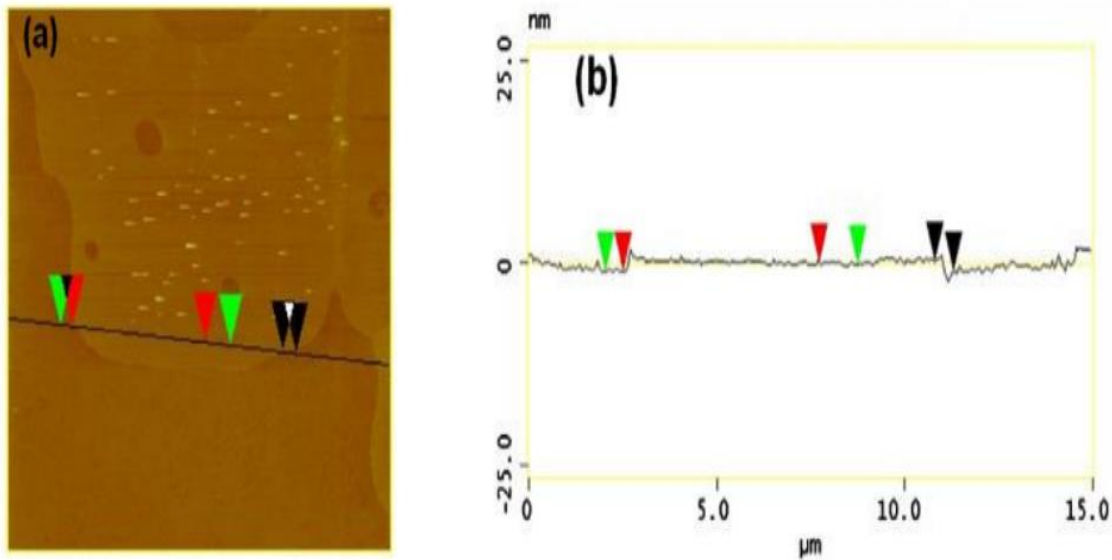


Figure II.11 : Image AFM (15 μm x 15 μm) de feuillets de graphène sur une surface de Si (a). Profil d'épaisseur du feuillet de graphène (b).⁴⁶

A partir de cette topographie, il est possible d'extraire des données sur l'épaisseur et la taille latérale du matériau. Laquelle, permet de déterminer la qualité du graphène en fonction du nombre de feuillets superposés. De plus, il est aussi possible d'observer la présence de défauts structuraux. Par ailleurs, cette technique a aussi permis de déterminer les propriétés mécaniques du graphène. En revanche, L'AFM ne permet pas de distinguer le graphène de l'oxyde de graphène.

II.5.6 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie pouvant donner un aperçu qualitatif de la structure du graphène⁴⁷. Tang et al. ont aussi utilisé le MEB pour caractériser du graphène, de l'oxyde de graphène (OG) et de graphène réduit (OGr) (**Figure II.12**).

Deuxième partie

Le graphène : structure, propriétés, méthodes de synthèses et de caractérisations et applications

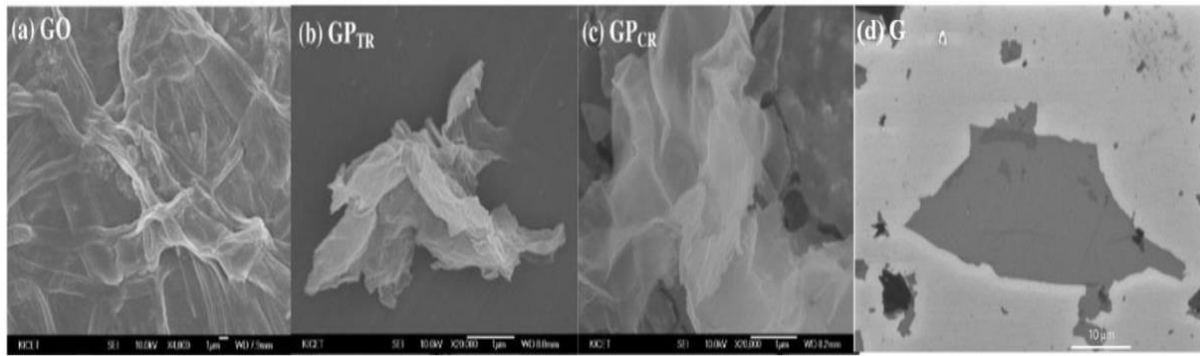


Figure II.12 : Clichés MEB de feuillets d'oxyde de graphène (a), d'oxyde de graphène réduit thermiquement (b), d'oxyde de graphène réduit chimiquement (c)⁴⁷, et un feuillet de graphène (d)⁴⁸

II.5.7 Microscopie électronique à transmission (MET)

Il est fréquemment utilisé pour connaître la structure d'un feuillet de graphène à une échelle atomique. La caractérisation par MET est limitée à un faible voltage (40 kV). Au delà, l'échantillon caractérisé se retrouve abimé par le faisceau d'électrons. Le groupe de Mayer⁴⁹ a montré pour la première fois une image haute résolution et un voltage de 80 kV du réseau d'atomes de carbone du graphène (**Figure II.13**). Pour y parvenir, ils ont utilisé un MET monochromatique de dernière génération.

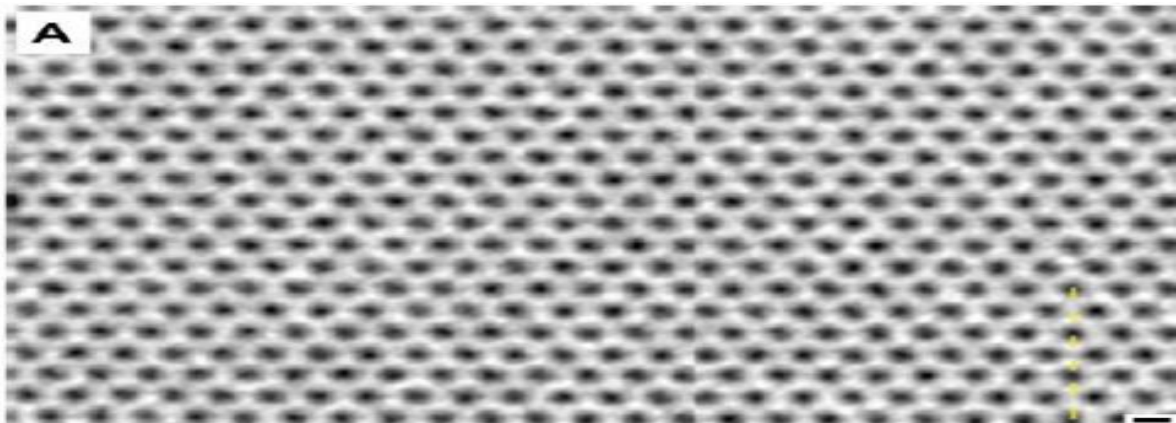


Figure II.13 : Cliché MET haute résolution d'un réseau d'atomes de carbone issu d'un feuillet de graphène.⁵⁰

Le graphène est parfois décrit comme le matériau possédant la meilleure résistance mécanique, la meilleure conductivité thermique et la meilleure mobilité électronique. Cela fait de lui un excellent candidat pour plusieurs applications dans le domaine de l'électronique, du stockage d'énergie et des matériaux composites, dont nous allons parler ci-dessous.

II.6 Utilisation du graphène

II.6.1 Transistors à effet de champs

Le graphène est actuellement largement utilisé dans l'ensemble des dispositifs électroniques (mémoires, processeurs...etc), car ses propriétés en particulier concernant la conductivité électronique, font de lui un concurrent tout désigné pour succéder au silicium dans ce domaine.

Les premières réalisations, faites à partir de graphène synthétisé par clivage mécanique, Les transistors ainsi obtenus présentaient une densité de porteur de 10^{13} cm^{-2} ayant une mobilité de (10000 cm/V.s). Néanmoins, l'intégration du graphène dans les transistors soulève un problème, car il ne possède pas de bande interdite et la bande de conduction et la bande de valence se rejoignant aux points de Dirac.

L'IRTS (International Technology Roadmap of Semiconductors) affirme que le ratio (rapport ON/OFF) doit être supérieur à 10^4 pour pouvoir utiliser du graphène dans les transistors logiques. Pour pallier à cet inconvénient, deux types d'approches sont proposées dans la littérature : le contrôle de la morphologie du graphène ou son dopage.

- **Contrôle de la morphologie du graphène**

Une première stratégie, consiste à utiliser un graphène en bi-couche, comme l'affirme McCann et al .En effet, ils ont observé un gap de 0,2 eV⁵¹.

Cependant, les études les plus récentes tendent à montrer que le gap maximal pouvant être atteint via cette méthode ne pourra jamais dépasser les 0,4 eV, nécessaires pour une utilisation du graphène dans les transistors logiques. ^{52,53}

Pour remédier, on a proposé une seconde option consistant à utiliser des nano-rubans de graphène. Ceci permet un confinement des électrons dans une structure à une dimension au lieu de deux. Ce qui provoque l'apparition d'un gap. En effet, des gaps de 0,4 eV ont obtenus par différentes équipes de recherche Zhao et al, Whiteway et al.^{54,55}. Cependant, cette approche reste délicate à mettre en œuvre, car les propriétés observées divergeront suivant la structure adoptée par les bordures des rubans (« armchair » ou « zigzag ») et la largeur du ruban.

- **Dopage du graphène**

Cette approche fait l'objet de plus en plus de recherches. Le dopage peut prendre deux formes : l'absorption de gaz⁵⁶, de métal⁵⁷ ou de molécules organiques⁵⁸ à la surface du

Deuxième partie

Le graphène : structure, propriétés, méthodes de synthèses et de caractérisations et applications

graphène, ou bien la substitution d'atomes de carbone par des atomes d'azote ou plus rarement de bore.

Le dopage peut être effectué au moment de la synthèse de graphène^{59,60} ou après⁶¹. En théorie, un gap peut être créé en dopant le graphène avec de l'azote à condition que le pourcentage d'atomes de substitution soit supérieur à 25%⁶². Néanmoins, il a été expérimentalement prouvé qu'un gap se forme pour des concentrations d'azote moindres. Et effet Zhang et al.,⁶³ ont montré l'existence d'un gap de 0,16eV pour un graphène, dopé à 2,9% en atome d'azote. Ce qui est encore insuffisant pour une application dans les transistors logiques. Mais il est probable qu'une augmentation de la proportion d'atomes de substitution permettrait son élargissement.

Cependant, plusieurs études, ont mis en évidence une baisse de la mobilité électronique avec l'augmentation de la proportion d'atomes dopants, comme indiqué sur le tableau II.3⁶⁴.

Tableau II.3 : Comparaison des performances de transistor à base de graphène en fonction de la méthode de traitement du graphène

Méthode	Gap (eV)	I_{on}/I_{off}	Référence
Bi-couches	0 – 0,13	$\sim 10^2$	(Xia et coll., 2010) ⁶⁵
Nano-ruban	0 – 0,4	$> 10^6$	(Han et coll., 2007) ⁶⁶
Dopage	0-0,35	$\sim 10^5$	(Wang et coll., 2009a) ⁶⁷

L'ensemble des informations données ci-dessus concernent exclusivement les transistors logiques. En effet, c'est sur cette variété de transistors que l'utilisation du graphène est la plus prometteuse. En effet, parvenir à réaliser, à une échelle industrielle, des transistors logiques à base de graphène provoquerait un bond des performances des dispositifs électroniques actuels. Il est important de noter que le graphène est également très intéressant pour la conception de transistors analogiques. La particularité de ces derniers est de ne pas nécessiter de gap pour fonctionner. L'utilisation du graphène pour ce type de composé électronique est donc plus aisée. Jusqu'à présent, les fréquences maximales obtenus avec des transistors à base de graphène sont nettement plus grandes de celles obtenue avec du silicium.⁶⁸

Deuxième partie

Le graphène : structure, propriétés, méthodes de synthèses et de caractérisations et applications

Notons enfin que l'utilisation du graphène dans les transistors, et plus généralement dans la microélectronique, ouvre bien des perspectives mais c'est probablement l'application qui sera la plus longue à être développée.

II.6.2 Electrode conductrice transparente

Les électrodes transparentes conductrices sont des composants essentiels pour une grande variété d'appareillages utilisés aussi bien en laboratoire qu'en industrie, ou encore dans la vie quotidienne. Ces dispositifs sont basés sur l'injection ou la collecte de charges suivant l'usage de l'appareil sur lequel ils sont implantés.

Les besoins fondamentaux de tels dispositifs sont la transparence et la conductivité électrique du matériau de base de l'électrode.⁶⁹ Actuellement, le matériau de référence utilisé pour la fabrication des électrodes conductrices transparentes est l'oxyde d'étain dopé à l'indium (**ITO**). Mais souffrent de limitations mécaniques et économiques. En effet, les ITO sont peu flexibles et relativement fragiles.

Initialement, l'alternative la plus prometteuse est, sans doute, l'émergence d'électrodes transparentes conductrices organiques. Ces dernières sont peu onéreuses et flexibles. Le **PEDOT** (poly (3,4-éthylènedioxythiophène)) est le polymère le plus utilisé pour la fabrication d'électrode transparente flexible. Le principal défaut de ces matériaux organiques est la plus faible mobilité des charges, par rapport à celle atteinte dans les électrodes inorganiques. Plus récemment, Le graphène semble présenter toutes les propriétés requises pour être un parfait candidat pour la conception d'électrodes conductrices transparentes souples. Dans ce cas, les électrodes à base de graphène pourraient être utilisées pour une large gamme d'applications à condition d'atteindre les performances nécessaires, en particulier en termes de résistivité, qui est le point le plus limitant au vu de la plupart des résultats rapportés dans la littérature.

II.6.3 Le domaine Photovoltaïque

Nous pouvons distinguer deux grandes familles de cellules photovoltaïques : les cellules inorganiques et organiques. Les 1^{ères} présentent les meilleurs rendements de conversion et elles sont pratiquement les seules à être commercialisées. Alors que, les cellules organiques à hétérojonction présentent des avantages intéressants notamment un coût de production faible et des techniques de mise en forme adéquates pour la fabrication de grandes surfaces. A l'heure actuelle, elles offrent les meilleures performances dans le photovoltaïque organique. Cependant, leur rendement, leur durée de vie et leur stabilité en

Deuxième partie

Le graphène : structure, propriétés, méthodes de synthèses et de caractérisations et applications

température sont encore problématiques. Ce type de cellule est composé d'un empilement de couches minces qui est illustré sur la figure II.14

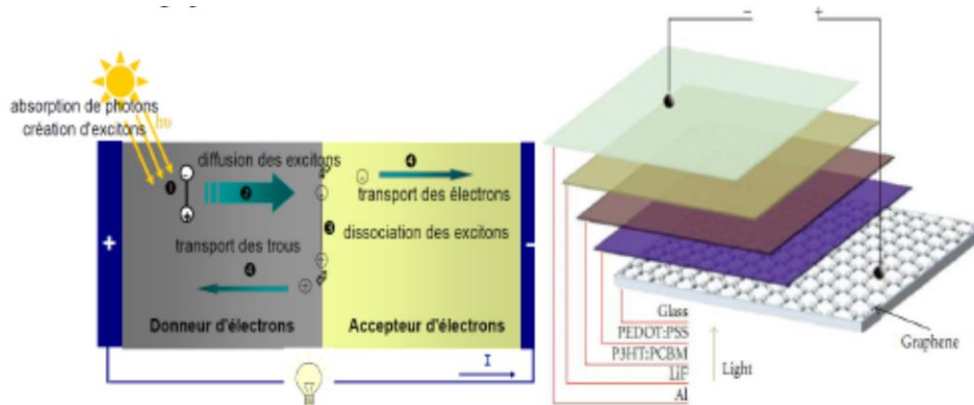


Figure II.14 : (a) schéma de fonctionnement et (b) exemple d'empilement de couches minces d'une cellule photovoltaïque à hétérojonction

Le remplacement de l'ITO, par du graphène peut améliorer les performances de ces cellules. Il convient de rappeler que les performances d'une cellule photovoltaïque utilisant une électrode d'ITO sont irrémédiablement détériorées si la cellule subit des contraintes mécaniques alors qu'elles restent presque inchangées si l'électrode est en graphène⁷⁰.

II.6.4 Diode électroluminescente (LED) et Diode électroluminescente organique (OLED)

Dans les LED, une onde électromagnétique est émise par recombinaison de paires électron-trou. Pour permettre un tel processus, l'empilement de plusieurs couches est nécessaire. Classiquement une couche émettrice est prise en sandwich entre une cathode (généralement métallique) qui fournit les électrons et une anode (actuellement majoritairement en ITO), qui injecte les trous dans la couche émettrice. Plusieurs publications ont fait état de la réalisation de LED à base de nitrure de gallium utilisant du graphène comme électrode transparente^{71,72}.

Les OLED fonctionnent sur le même principe que les LED, mais une OLED est composée uniquement de matériaux organiques, lui procurant ainsi des propriétés mécaniques particulières. Matyba et al. sont parmi les premiers à avoir réalisé un prototype d'OLED composé entièrement de matériaux carbonés. La figure II.15 présente l'empilement utilisé pour ce prototype.

Deuxième partie

Le graphène : structure, propriétés, méthodes de synthèses et de caractérisations et applications

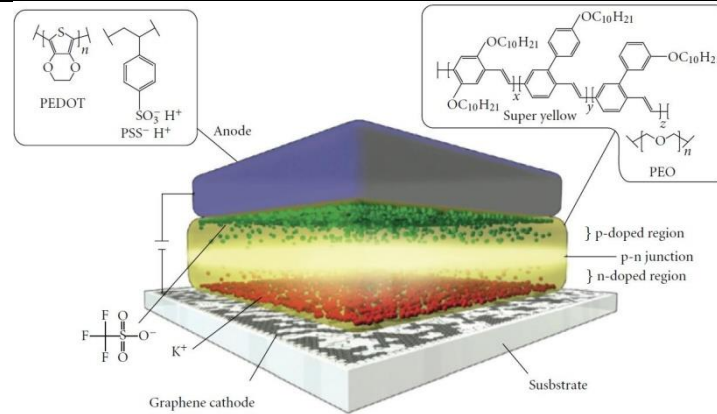


Figure II.15: Représentation de l'empilement des couches dans une OLED ⁷³.

Le graphène y joue le rôle de cathode transparente. D'autres prototypes, utilisant le graphène comme anode de l'OLED, ont été rapportés dans la littérature^{74,75}. Néanmoins, dans ces essais, la trop grande résistivité du graphène s'avérait néfaste pour l'efficacité lumineuse du dispositif.

Plus récemment, les chercheurs ont avancées dans la synthèse du graphène. Ils ont permis d'élaborer des prototypes présentant de bien meilleures performances. Ainsi, à partir de graphène multi-couches placé à l'anode du dispositif, Hwang et al. sont parvenus à concevoir une OLED émettant dans le bleu dont les performances atteignent 90% des dispositifs utilisant une anode d'ITO.

Un autre exemple est celui de Han et al. qui en utilisant du graphène dopé P à l'anode de l'OLED, ont réussi à diminuer sa résistance et l'efficacité lumineuse à augmenter d'environ 20% par rapport à celle observée sur les OLED à anode en ITO⁷⁶. Enfin, Meng et al ont réalisé un prototype d'OLED utilisant comme anode un composite graphène/cuivre, ce qui est très intéressant puisque l'étape de transfert du graphène pourrait ainsi être évitée. L'utilisation de ce composite à la place d'une couche d'ITO permettrait d'améliorer par 2 l'efficacité lumineuse du dispositif. Cependant, aucun test en contrainte n'a été réalisé et le maintien des performances suite à une déformation reste en suspens.

II.6.5 Production et stockage de l'énergie

II.6.5.1 Batterie Li-ion

Le principe des batteries Li-ion, schématisé sur la figure II.16 est basé sur l'échange réversible d'ions lithium entre une électrode positive, généralement un oxyde

Deuxième partie

Le graphène : structure, propriétés, méthodes de synthèses et de caractérisations et applications

métallique lithié, et une électrode négative qui contient le matériau d'insertion. Ce dernier va stocker les ions lithium durant la charge de la batterie puis les restituer durant l'utilisation du dispositif via les réactions suivantes, dites de lithiation/délithiation :

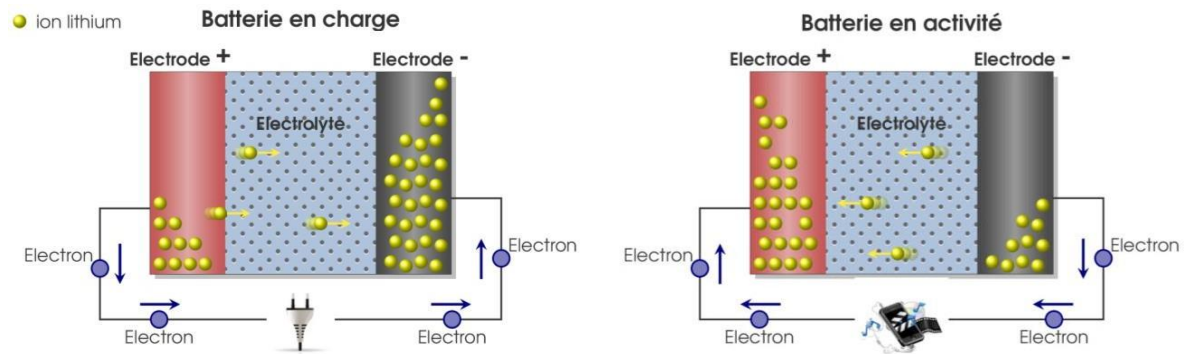
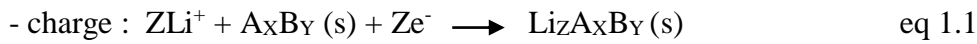


Figure II.16: Représentation d'un accumulateur Li-ion en charge et en fonctionnement

La génération actuelle de batterie utilise du graphite comme matériau d'insertion. Cependant, le développement d'appareils nomades, de plus en plus gourmands en énergie, nécessite le développement de nouveaux matériaux d'électrodes afin d'améliorer les performances des accumulateurs Li-ion. En effet, en théorie, le matériau d'insertion issu de la réaction de lithiation entre des feuillets de graphène et le lithium est Li_4C_6 ⁷⁷. Ainsi, l'une des meilleures capacités spécifiques reportées pour une batterie lithium-ion utilisant une anode de graphite est 370 mAh.g^{-1} ⁷⁸.

Dans le cadre du développement de nouveaux matériaux d'anode, remplacer le graphite par du graphène pourrait être potentiellement intéressant. En théorie, cela permettrait d'améliorer la capacité spécifique de la batterie.

Ainsi de nombreuses études orientent leur recherche vers des composites afin d'allier la capacité de lithiation du silicium avec la tenue mécanique du graphène, la plupart à partir d'oxyde de graphène (GO) obtenu par voie liquide.⁷⁹ Wang et al. ont réalisé, à partir de graphène oxydé, une anode composite graphène/lithium. Les tests électrochimiques ont montré que la batterie avait une capacité spécifique de 708 mAh.g^{-1} même après 100 cycles.

Deuxième partie

Le graphène : structure, propriétés, méthodes de synthèses et de caractérisations et applications

En dispersant des nanoparticules de silicium sur du graphène, Lee et al. ont obtenu un accumulateur dont la capacité spécifique était de 2200 mAh.g^{-1} après 50 cycles et chutait à 1500 mAh.g^{-1} après 200 cycles⁸⁰.

Plus récemment, Wang et al., en utilisant une anode composée de feuillet de graphène et de SnO_2 sont parvenus à réaliser une batterie dont la capacité spécifique était de 635 mAh.g^{-1} après 100 cycles, la capacité spécifique étant à l'origine de 784 mAh.g^{-1} ⁸¹. Signalons une dernière réalisation issue des travaux de Wei et al. En effet, les auteurs ont utilisé une encre composée d'un mélange de graphène et d'oxyde de titane, dont ils ont recouvert l'électrode. La batterie obtenue présentait initialement une capacité spécifique de 582 mAh.g^{-1} après 100 cycles elle devient 250 mAh.g^{-1} ⁸².

II.6.5.2 Les super-capaciteurs

L'intérêt des super-capacités est qu'elles se positionnent entre les condensateurs et les batteries, comme l'illustre le diagramme de la figure II.17

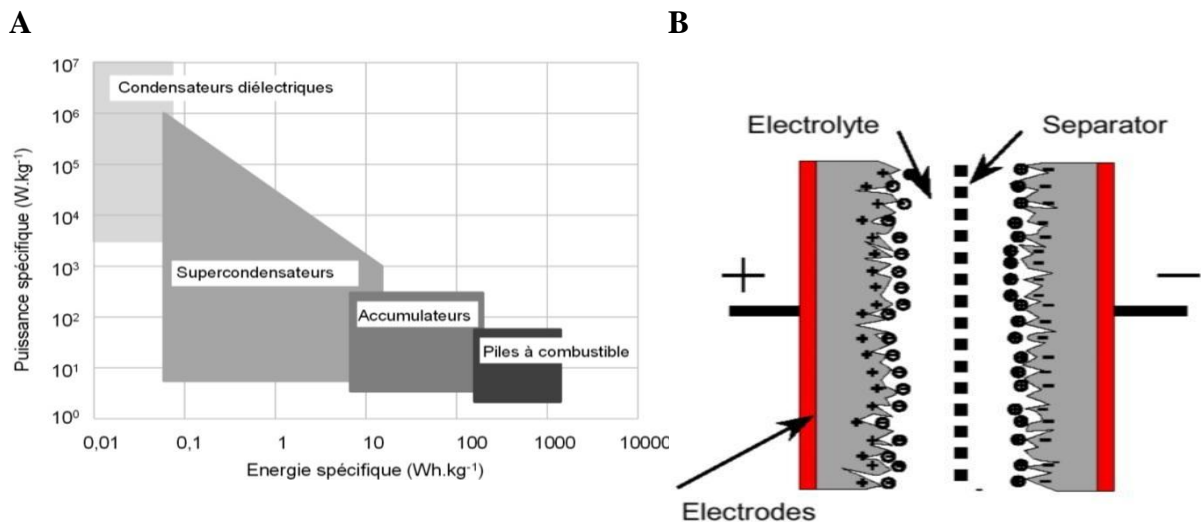


Figure II.17 :(a) Diagramme de Ragone⁸³, (b) schéma représentatif du fonctionnement d'une supercapacité

Le fonctionnement d'un super condensateur est basé sur l'échange d'ions entre un électrolyte et deux électrodes qui se font face. Les électrodes du dispositif sont généralement en charbon actif afin de disposer d'une grande surface active et sont séparées par une membrane isolante et poreuse qui permet d'assurer une conduction ionique tout en évitant le contact entre les deux électrodes. Une des électrodes sert de cathode et l'autre

Deuxième partie

Le graphène : structure, propriétés, méthodes de synthèses et de caractérisations et applications

d'anode. La mobilité des anions étant meilleure que celle des cations, la capacité d'anode diffèrera de celle de la cathode.

Dans les super-condensateurs, le stockage des charges peut être issu de la double couche électrique aux deux interfaces électrode/électrolyte ⁸⁴, de réactions redox entre l'électrolyte et les électrodes ou d'une combinaison des deux mécanismes ⁸⁵. Les super-condensateurs se chargent en quelques secondes et ont une durée de vie de l'ordre de 100 000 cycles ⁸⁵. Ces propriétés font que les super-condensateurs sont très attractifs pour tous les appareils électroniques mobiles ou encore pour les voitures électriques.

Leurs performances sont en partie liées à la surface spécifique des électrodes. Du et al. sont parmi les premiers à avoir utilisé du graphène comme matériau d'électrode. Le dispositif obtenu présentait une capacité spécifique de 150 F.g⁻¹ pour un courant spécifique de 0,1 A.g⁻¹. Ces valeurs étant stables sur 500 cycles. Depuis lors, de nombreux essais ont été réalisés et sont présentés dans le tableau II.4⁸⁴.

Tableau II.4: Performances de super condensateurs utilisant du graphène. GNS : feuillet de graphène, PANI : polyaniline

References	Matériaux (méthode de synthèse du graphène)	Capacité spécifique (Fg ⁻¹)	Densité de puissance (kW.Kg ⁻¹)	Cyclabilité
(Du et coll., 2010) ⁸⁴	GNS (Exfoliation d'oxyde de graphite)	150	/	500 cycles 7% de perte
(Yan et coll., 2010) ⁸⁶	GNS (Exfoliation d'oxyde de graphite) - nanotube de carbone-PANI	1035	/	1000cycles 6% de perte
(Lu et coll., 2010) ⁸⁷	GNS (Exfoliation d'oxyde de graphite) – ZnO	61,7	4,8	/
(Wang et coll., 2009b) ⁸⁸	GNS (Exfoliation d'oxyde de graphite)	205	10- 28,5	1200 cycles 10% de perte
(Song et coll., 2014) ⁸⁹	Nano-fils de MnO ₂ placé entre des GNS (Exfoliation d'oxyde de graphite)	276	21,6	1200 cycles 33% de perte

II.6.6 Les capteurs

Une autre application prometteuse du graphène concerne les capteurs physiques et biologiques. Le principe étant est de mesurer le changement de conductivité du graphène, engendrée par l'adsorption des molécules à sa surface. Il est attribué à une variation de la densité de porteurs de charges issue des molécules adsorbées qui agissent comme des accepteurs ou des donneurs d'électrons. Le graphène présente plusieurs avantages pour cette application.

Premièrement, c'est un matériau à 2 dimensions, dès lors tous les atomes de carbone sont exposés aux composés mesurés. De plus, le graphène est très conducteur et possède un bruit thermique faible (bruit généré par l'agitation thermique des porteurs de charges à l'intérieur d'un conducteur et indépendant de la tension appliquée). Ce faible bruit thermique permet la conception de capteurs très sensibles puisque même les faibles variations de conductivité ne seront pas masquées par le bruit. Schedin et al sont les premiers à avoir conçu un capteur à base de graphène. Ses auteurs ont montré que le graphène permettait de détecter de faibles concentrations de NO₂, NH₃, H₂O, CO et que les propriétés de détection du graphène pouvaient être rétablies en le chauffant à 150°C sous vide primaire⁹⁰.

Depuis, le graphène supplante les nanotubes de carbone car il permet de réaliser des capteurs plus sensibles^{91,92}. De nombreux prototypes de capteur ont été réalisés pour la détection et la mesure de gaz, de liquides et aussi de molécules organiques..

Deuxième partie

Le graphène : structure, propriétés, méthodes de synthèses et de caractérisations et applications

II.7 Relation entre les applications et les propriétés du graphène

En guise de bilan, le tableau II.5 met en relation les propriétés du graphène recherchées pour chacune des applications recherchées présentées ci-dessus.

Tableau II.5 : Correspondance entre les applications et les propriétés recherchées du graphène.

Applications	Propriétés recherchées
Nanoélectronique	- Conduction thermique - Conduction électrique - Gap entre les bandes de valence et de conduction
Electrodes conductrices transparentes	- Faible résistance électrique - Transparence - Résistance mécanique
Batteries Li-ion	- Conduction électrique - Capacité de lithiation/délithiation - Faible surface spécifique mais espace de stockage important - Résistance à la deformation
Super-capacité	- Conduction électrique - Surface spécifique - Résistance mécaniques
Capteurs	- Conduction électrique - Résistance mécaniques

On observe donc que non pas un, mais plusieurs types de graphène doivent être produits suivant l'application visée.

Conclusion

En 2004, Andry Geim et Konstantin Novoselov, ont eu le mérite d'avoir isolé le graphène, un nouveau type de nanomatériau bidimensionnel à base de carbone. Depuis cette découverte, plusieurs travaux de recherches ont été lancés dans le but d'améliorer et de perfectionner ses propriétés mais également de l'utiliser dans des procédés industriels.

Plusieurs voies de synthèse ont été établies pour préparer le graphène, où chacune d'elles génère un matériau présentant des propriétés distinctes, on peut les classées en deux types :

-Méthodes descendantes (top-down) qui sont basées généralement sur l'exfoliation du graphite comme matériau de départ par des procédés mécaniques, chimiques ou électrochimiques.

-Méthodes ascendantes (Bottom-up) qui génèrent du graphène en assemblant de petits blocs de constructions moléculaires pour former une ou quelques couches. Certes ces méthodes sont coûteuses en temps et en argent, mais génèrent principalement un matériau présentant d'excellentes propriétés physico-chimiques.

- D'autres méthodes existent, donnant des résultats intéressants, nous pouvons citer : dépôt par jet moléculaire et Pyrolyse d'un mélange éthanol-sodium.

Le graphène est considéré comme un matériau miracle à cause de ses différentes propriétés exceptionnelles, notamment électrique (mobilité électronique très élevée, un semi-conducteur à gap nul), thermique (conductivité thermique très grande) , optique (grande transmittance dans le spectre du visible) , mécanique (flexible , grande résistance) et chimique (très bon adsorbant , possède une grande surface spécifique).

Ces propriétés ont fait de ce matériau multifonctionnel un candidat potentiel pouvant envahir plusieurs domaines technologiques dans un proche avenir , tels qu'en *électronique*, il est utilisé comme le matériau de base dans les transistors à effet de champs, électrode conductrice transparente, diodes et capteurs et en *énergétique*, il est mis à profil principalement dans la fabrication des Batteries Li-ion, les super-capaciteurs et cellules photovoltaïques.

La préoccupation actuelle des chercheurs est d'aboutir à un compromis entre les différentes propriétés souhaitées tout en respectant l'environnement.

Références

- 1 Dappe, Y. J., et al. "Weak chemical interaction and van der Waals forces between graphene layers: A combined density functional and intermolecular perturbation theory approach." *Physical Review B* 74.20 (2006): 205434.
- 2 Harben, P. W., and M. Kuzvart. "A global geology industrial minerals." *Industrial Minerals Information Ltd*, London (1996).
- 3 Collins, Alan T. "The optical and electronic properties of semiconducting diamond." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences* 342.1664 (1993): 233-244.
- 4 Bouchard, Dermont, and Xin Ma. "Extraction and high-performance liquid chromatographic analysis of C60, C70, and [6, 6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester in synthetic and natural waters." *Journal of Chromatography A* 1203.2 (2008): 153-159.
- 5 Farré, Marinella, et al. "First determination of C60 and C70 fullerenes and N-methylfulleropyrrolidine C60 on the suspended material of wastewater effluents by liquid chromatography hybrid quadrupole linear ion trap tandem mass spectrometry." *Journal of Hydrology* 383.1-2 (2010): 44-51.
- 6 Isaacson, Carl W., and Dermont Bouchard. "Asymmetric flow field flow fractionation of aqueous C60 nanoparticles with size determination by dynamic light scattering and quantification by liquid chromatography atmospheric pressure photo-ionization mass spectrometry." *Journal of Chromatography A* 1217.9 (2010): 1506-1512.
- 7 Kratsci-imer, w. o. l. f. g. a. n. g., and donald r. huffman. "fullerites: new forms of crystalline carbon." *the fullerenes* (2012): 5.
- 8 Kiang, Ching-Hwa, et al. "Carbon nanotubes with single-layer walls." *Carbon* 33.7 (1995): 903-914.
- 9 Geim, Andre K., and Konstantin S. Novoselov. "The rise of graphene." *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals*. 2010. 11-19.
- 10 Wallace, Philip Richard. "The band theory of graphite." *Physicalreview* 71.9 (1947): 622.
- 11 Mazzamuto, Fulvio. *Etude théorique des propriétés thermiques et thermoélectriques des nanorubans de graphene*. Diss. Paris 11, 2011.
- 12 Neto, AH Castro, et al. "The electronic properties of graphene." *Reviews of modern physics* 81.1 (2009): 109.
- 13 Balandin, Alexander A., et al. "Superior thermal conductivity of single-layer graphene." *Nano letters* 8.3 (2008): 902-907.
- 14 Hugo BARES , « fonctionnalisation chimique du graphène » Thèse doctorat , université de bordeaux , 1 décembre 2016
- 15 Speyer, Lucie. *Élaboration de mousses de graphène par voie solvothermale et modification de leurs propriétés physico-chimiques*. Diss. 2016.
- 16 Dhahri, Abdelwaheb. *Synthèse et caractérisation de nanocomposites conducteurs à base de «graphène» et de polysaccharides*. Diss. 2017.

Références bibliographiques

- 17 Tarasov, Boris P., et al. "Synthesis of carbon nanostructures by arc evaporation of graphite rods with Co–Ni and YNi₂ catalysts." *Carbon* 41.7 (2003): 1357-1364.
- 18 Ando, Y., et al. "Apperley, DC, see Kitchin, SJ Ž. 323 2000 490 Archirel, P., V. Dubois and P. Maitre, On the R2PI spectrum of AgNH: a theoretical study ^." *ChemicalPhysicsLetters* 323 (2000): 594-603.
- 19 Guo, Ting, et al. "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization." *Chemical physics letters* 243.1-2 (1995): 49-54.
- 20 Thess, Andreas, et al. "D. Tom anek, JE Fischer, and RE Smalley." *Science* 273 (1996): 483.
- 21 Liu, Jie, et al. "Fullerene pipes." *Science* 280.5367 (1998): 1253-1256.
- 22 Campos, Leonardo C., et al. "Anisotropic etching and nanoribbon formation in single-layer graphene." *Nano letters* 9.7 (2009): 2600-2604.
- 23 Parvez, Khaled, et al. "Electrochemically exfoliated graphene as solution-processable, highly conductive electrodes for organic electronics." *ACS nano* 7.4 (2013): 3598-3606.
- 24 Novoselov, Kostya S., et al. "Two-dimensional atomic crystals." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 102.30 (2005): 10451-10453.
- 25 Trinsoutrot, Pierre. *Synthèse de graphène par CVD catalytique sur cuivre et nickel*. Diss. 2014.
- 26 Gao, Li, Jeffrey R. Guest, and Nathan P. Guisinger. "Epitaxial graphene on Cu (111)." *Nano letters* 10.9 (2010): 3512-3516.
- 27 Yan, Zheng, et al. "Toward the synthesis of wafer-scale single-crystal graphene on copper foils." *ACS nano* 6.10 (2012): 9110-9117.
- 28 Obraztsov, A. N., et al. "DC discharge plasma studies for nanostructured carbon CVD." *Diamond and Related Materials* 12.3-7 (2003): 917-920.
- 29 Wang, Jianjun, et al. "Synthesis of carbon nanosheets by inductively coupled radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition." *Carbon* 42.14 (2004): 2867-2872.
- 30 Hiramatsu, Mineo, et al. "Fabrication of vertically aligned carbon nanowalls using capacitively coupled plasma-enhanced chemical vapor deposition assisted by hydrogen radical injection." *Applied physics letters* 84.23 (2004): 4708-4710.
- 31 Zhu, Mingyao, et al. "A mechanism for carbon nanosheet formation." *Carbon* 45.11 (2007): 2229-2234.
- 32 Yuan, G. D., et al. "Graphene sheets via microwave chemical vapor deposition." *ChemicalPhysicsLetters* 467.4-6 (2009): 361-364.
- 33 Wu, Zhong-Shuai, et al. "Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers." *Carbon* 47.2 (2009): 493-499.
- 34 Rollings, E., et al. "Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67.9-10 (2006): 2172-2177.
- 35 Sutter, Peter. "How silicon leaves the scene." *Nature materials* 8.3 (2009): 171-172.
- 36 Juang, Zhen-Yu, et al. "Synthesis of graphene on silicon carbide substrates at low temperature." *Carbon* 47.8 (2009): 2026-2031.
- 37 Park, J. H., et al. "Role of extended defected SiC interface layer on the growth of epitaxial graphene on SiC." *Carbon* 49.2 (2011): 631-635.

Références bibliographiques

- 38 Zhan, Ning, et al. "Layer-by-layer synthesis of large-area graphene films by thermal cracker enhanced gas source molecular beam epitaxy." *Carbon* 49.6 (2011): 2046-2052.
- 39 Choucair, Mohammad, Pall Thordarson, and John A. Stride. "Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication." *Nature nanotechnology* 4.1 (2009): 30.
- 40 Novoselov, K. S. "Fal' Ko, VI; Colombo, L.; Gellert, PR; Schwab, MG; Kim, K." *Nature* 490.7419 (2012): 192-200.
- 41 Moreau, Eléonore. *Elaboration de graphène par épitaxie par jets moléculaires et caractérisation*. Diss. 2011.
- 42 Jung, Inhwa, et al. "Simple approach for high-contrast optical imaging and characterization of graphene-based sheets." *Nano Letters* 7.12 (2007): 3569-3575.
- 43 Blake, P., et al. "Making graphene visible." *Applied physics letters* 91.6 (2007): 063124.
- 44 Yu, Victor, and Michael Hilke. "Large contrast enhancement of graphene monolayers by angle detection." *Applied Physics Letters* 95.15 (2009): 151904.
- 45 Ruammaitree, A., et al. "Determination of non-uniform graphene thickness on SiC (0 0 0 1) by X-ray diffraction." *Applied Surface Science* 282 (2013): 297-301.
- 46 Rao, C. emsp14N emsp14R, et al. "Graphene: the new two- dimensional nanomaterial." *Angewandte Chemie International Edition* 48.42 (2009): 7752-7777.
- 47 Ju, Hye-Mi, et al. "Structures of thermally and chemically reduced graphene." *Materials Letters* 64.3 (2010): 357-360.
- 48 Tung, Vincent C., et al. "High-throughput solution processing of large-scale graphene." *Nature nanotechnology* 4.1 (2009): 25.
- 49 Meyer, Jannik C., et al. "Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes." *Nano letters* 8.11 (2008): 3582-3586.
- 50 Gu, Z., L. Zhang, and C. Li. "Preparation of highly conductive polypyrrole/graphite oxide composites via in situ polymerization." *Journal of Macromolecular Science, Part B* 48.6 (2009): 1093-1102.
- 51 Ohta, Taisuke, et al. "Controlling the electronic structure of bilayer graphene." *Science* 313.5789 (2006): 951-954.
- 52 Meric, I., Han, M. Y., Young, A. F., Ozyilmaz, B., Kim, P., & Shepard, K. L. (2008). *Nature Nanotech.* 3, 654 (2008).
- 53 Oostinga, J. B., H. B. Heersche, and X. Morpurgo Liu. "AF and Vandersypen, LMK." *Nat. Mater* 7 (2008): 151.
- 54 Zhao, Y., et al. "Symmetry breaking in the zero-energy Landau level in bilayer graphene." *Physical Review Letters* 104.6 (2010): 066801.
- 55 Whiteway, Eric, et al. "Magneto-transport of large CVD-grown graphene." *arXiv preprint arXiv:1011.5712* (2010).
- 56 Schedin, F. "a. K. Geim, SV Morozov, EW Hill, P. Blake, MI Katsnelson, and KS Novoselov." *Nat. Mater* 6 (2007): 652.

Références bibliographiques

- 57 Khomyakov, Petr, et al. "Doping graphene with metal contacts." (2008).
- 58 Chen, Wei, et al. "Surface transfer p-type doping of epitaxial graphene." *Journal of the American Chemical Society* 129.34 (2007): 10418-10422.
- 59 Sheng, Z. H., et al. "ACS Nano, 2011, 5, 4350 CrossRefCAS;(b) L." Qu, Y. Liu, JB Baek and LM Dai, *ACS Nano* 4 (2010): 1321.
- 60 Luo, Zhiqiang, et al. "Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property." *Journal of Materials Chemistry* 21.22 (2011): 8038-8044.
- 61 Jeong, Hyung Mo, et al. "Nitrogen-doped graphene for high-performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes." *Nano letters* 11.6 (2011): 2472-2477.
- 62 Wei, Xiao-Lin, et al. "Energy gaps in nitrogen delta-doping graphene: a first-principles study." *Applied Physics Letters* 99.1 (2011): 012107.
- 63 Zhang, Chaohua, et al. "Synthesis of nitrogen-doped graphene using embedded carbon and nitrogen sources." *Advanced materials* 23.8 (2011): 1020-1024.
- 64 Jin, Z., Yao, J., Kittrell, C., & Tour, J. M. Large-Scale Growth and Characterizations of Nitrogen-Doped Monolayer Graphene Sheets. *ACS Nano*, 5(5), (2011). 4112-4117.
- 65 Xia, F., and D. Farmer. "Y.-M. Lin et P. Avouris, «Graphene field-effect transistors with high on/off current ratio and large transport band gap at room temperature.»." *Nano Letters* 9 (2009): 1039.
- 66 Han, Melinda Y., et al. "Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons." *Physical review letters* 98.20 (2007): 206805.
- 67 Wang, Xinran, et al. "N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia." *science* 324.5928 (2009): 768-771.
- 68 Novoselov, K. S. "Fal' Ko, VI; Colombo, L.; Gellert, PR; Schwab, MG; Kim, K." *Nature* 490.7419 (2012): 192-200.
- 69 DESTRUDEL, Pierre, and Pascale JOLINAT. "Diodes électroluminescentes organiques (OLED)." *Techniques de l'ingénieur. Electronique* 1.IN25 (2004).
- 70 Sun, T., et al. "Multilayered graphene used as anode of organic light emitting devices." *Applied physics letters* 96.13 (2010): 55.
- 71 Kim, Byung-Jae, et al. "Transparent conductive graphene electrode in GaN-based ultra-violet light emitting diodes." *Optics Express* 18.22 (2010): 23030-23034.
- 72 Chung, Kunook, Chul-Ho Lee, and Gyu-Chul Yi. "Transferable GaN layers grown on ZnO-coated graphene layers for optoelectronic devices." *Science* 330.6004 (2010): 655-657.
- 73 Matyba, Piotr, et al. "Graphene and mobile ions: the key to all-plastic, solution-processed light-emitting devices." *Acs Nano* 4.2 (2010): 637-642.
- 74 Bonaccorso, F., et al. "Graphene photonics and optoelectronics." *Nat. Photonics* 4 (9), 611-622 (2010). (2010).
- 75 Sun, Yiqing, Qiong Wu, and Gaoquan Shi. "Graphene based new energy materials." *Energy & Environmental Science* 4.4 (2011): 1113-1132.

Références bibliographiques

- 76 Han, Tae-Hee, et al. "Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode." *Nature Photonics* 6.2 (2012): 105-110.
- 77 Gerouki, A., et al. "Density of states calculations of small diameter single graphene sheets." *Journal of the Electrochemical Society* 143.11 (1996): L262.
- 78 Liang, Minghui, and LinjieZhi. "Graphene-based electrode materials for rechargeable lithium batteries." *Journal of Materials Chemistry* 19.33 (2009): 5871-5878.
- 79 Wang, Jia-Zhao, et al. "Flexible free-standing graphene-silicon composite film for lithium-ion batteries." *Electrochemistry Communications* 12.11 (2010): 1467-1470.
- 80 Lee, Jeong K., et al. "Siliconnanoparticles-graphenepaper composites for Li ion battery anodes." *Chemical communications* 46.12 (2010): 2025-2027.
- 81 Wang, Dongniu, et al. "Defect-rich crystalline SnO₂ immobilized on graphenenanosheets with enhanced cycle performance for Li ion batteries." *The Journal of Physical Chemistry C* 116.42 (2012): 22149-22156.
- 82 Wei, Xiao-Lin, et al. "Energy gaps in nitrogen delta-doping graphene: a first-principles study." *AppliedPhysicsLetters* 99.1 (2011): 012107.
- 83 Kötzt, Rüdiger, and M. J. E. A. Carlen. "Principles and applications of electrochemical capacitors." *Electrochimicaacta* 45.15-16 (2000): 2483-2498.
- 84 Du, Xian, et al. "Graphenenanosheets as electrode material for electric double-layer capacitors." *ElectrochimicaActa* 55.16 (2010): 4812-4819.
- 85 Zhang, Yi, et al. "Comparison of graphene growth on single-crystalline and polycrystalline Ni by chemical vapor deposition." *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1.20 (2010): 3101-3107.
- 86 Yan, Jun, et al. "Preparation of graphenenanosheet/carbon nanotube/polyaniline composite as electrode material for supercapacitors." *Journal of Power Sources* 195.9 (2010): 3041-3045.
- 87 Lu, Ting, et al. "Electrochemical behaviors of graphene-ZnO and graphene-SnO₂ composite films for supercapacitors." *ElectrochimicaActa* 55.13 (2010): 4170-4173.
- 88 Wang, Yu, et al. "Large area, continuous, few-layered graphene as anodes in organic photovoltaic devices." *Applied Physics Letters* 95.6 (2009): 209.
- 89 Song, Hongfang, et al. "A nanocomposite of needle-like MnO₂ nanowires arrays sandwiched between graphenenanosheets for supercapacitors." *Ceramics International* 40.1 (2014): 1251-1255.
- 90 Schedin, F. "a. K. Geim, SV Morozov, EW Hill, P. Blake, MI Katsnelson, and KS Novoselov." *Nat. Mater* 6 (2007): 652.
- 91 Li, Dan, and Richard B. Kaner. "Graphene-based materials." *Nat Nanotechnol* 3 (2008): 101.
- 92 Alwarappan, Subbiah, et al. "Probing the electrochemical properties of graphenenanosheets for biosensing applications." *The Journal of PhysicalChemistry C* 113.20 (2009): 8853-8857.

Références bibliographiques

Résumé

Le graphène est matériau cristallographique de structure plane (2D), dont la maille élémentaire n'est autre que la couche de carbones, liés entre eux par des liaisons hybridées sp^2 , formant ainsi un réseau régulier d'atome de structure hexagonale, présentant une apparence de nid d'abeille. Il est considéré comme un matériau miracle à cause de ses propriétés exceptionnelles. En effet, c'est un semi-conducteur, ne présentant pas gap. Mieux encore, il est le seul système physique faisant apparaître des fermions de masse nulle, ce qui est d'un très grand intérêt pour la physique fondamentale, et même expérimentale. De plus, il présente aussi une grande transmittance dans le domaine du visible, une excellente résistance mécanique, une grande flexibilité, une grande surface spécifique, une haute conductivité électrique et thermique et une très grande mobilité de charges. Ces performances font de lui, au premier abord, un concurrent tout désigné pour succéder au silicium dans le domaine des composants électroniques tels que les transistors, les diodes et les capteurs. Il pourra aussi concurrencer l'ITO (oxyde d'étain dopé à l'indium) dans l'élaboration d'électrodes transparentes que l'on retrouve dans la fabrication des écrans ou encore dans les cellules photovoltaïques. Enfin, à cause de sa grande capacité de stockage dans une faible surface spécifique, le graphène peut remplacer le graphite dans la fabrication des batteries Li-ion. Pour cela, nous avons opté pour l'étude bibliographique de ce matériau. Plusieurs voies de synthèse, plus au moins complexes et coûteuses, peuvent être utilisées pour le préparer, où chacune d'elles génère un composé présentant des propriétés plus au moins distinctes. D'une part, les méthodes descendantes (top-down) qui sont basées sur l'exfoliation du graphite et, d'autre part, les méthodes ascendantes (Bottom-up) qui génèrent du graphène en assemblant de petits blocs de constructions moléculaires pour former une ou quelques couches.

Abstract

Graphene is a crystallographic material having a planar structure (2D) and made off with one carbons layer, linked together by hybridized sp^2 bonds, leading to a regular atom hexagonal honeycomb-shaped lattice. It is the layer of atomic thickness which represents the basic graphene unit. For its exceptional properties, it is considered as a miracle material. Indeed, it is a semiconductor without a gap. Furthermore, it is the only physical system showing a zero mass fermions, making it very interesting for both fundamental and experimental physics. In addition, it also has great transmittance in the visible range, excellent mechanical strength, great flexibility, large specific surface area, high electrical and thermal conductivity and very high charge mobility. These performances make it, a perfect competitor to succeed silicon in the electronic components field such as transistors, diodes and sensors. It will also be able to challenge ITO (indium-doped tin oxide) in the transparent electrodes development that can be found in the screens or in photovoltaic cells manufacture. Finally, because of its large storage capacity in a small specific surface area, the graphene can replace graphite in the Li-ion batteries manufacture. For these reasons, we are interested about this material. Several synthetic routes, more or less complex and expensive, can be used to prepare it, where each of them generates a compound exhibiting different properties. In one hand, the top-down methods which are based on the graphite exfoliation and, in other hand, the bottom-up routes which generate graphene by assembling small molecular constructions blocks, leading to one or more layers.