

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



Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

# Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de

## Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie chimique

Présenté par :

**AGHOUILLES Katia**

**BOUANANI Ryma**

Thème :

**Synthèse et caractérisation de CuO/rGO et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO  
pour une application aux batteries Li-ion**

Devant les membres du Jury composé de :

M <sup>me</sup> K.IKKOUR	MCA	Présidente
Mr R. MAIZIA	MCB	Examinateur
Mr M.BERD	MCA	Encadreur
M <sup>elle</sup> B. BOUIDER	DOC	Co-encadreur

Année universitaire 2020-2021

## *Remerciements*

*Tout d'abord, on souhaite exprimer toute nos gratitude à « الله » qui nous a mis sur bon chemin, puis nous allons guider avec sa bienveillance jusqu'à la fin de notre parcours de master.*

*Nous souhaitons qu'il reçoive à travers ces lignes toutes les marques de notre reconnaissance. Nos sincères remerciement à notre directeur de mémoire Mr BERD MOURAD, et notre co-directrice M<sup>elle</sup> BOUIDER Badiaa qui ont dirigé ce travail. Nous leurs exprimons notre reconnaissance pour l'encadrement qu'ils nous ont réservé, pour leurs conseils constructifs et leurs encouragements.*

*Nous présentons nos vifs remerciements et nos profonds respects à tous les membres du jury, M<sup>me</sup> K.IKKOUR et Mr R.MAIZI pour l'honneur qu'ils nous ont fait de juger ce travail.*

*En ce qui concerne nos amies, nous leur dis merci pour leur soutien ainsi que leur encouragement sans failles et sans relâche durant ces cinquièmes dernières années. Avec un grand plaisir nous réservons ces quelques lignes en signe de gratitude et reconnaissance à tous ceux et celles qui ont contribué à la réalisation de cette étude.*

*A nos parents*

*A nos frères et sœurs*

*A toutes nos familles BOUANANI et AGHOUILES*

*A tous ceux que nous ne nomme pas, mais qui se reconnaîtront.*

***RYMA&Katia***

*Dédicace*

*J'ai l'immense plaisir de dédier ce travail à celle  
Qui n'a jamais cessé de m'orienter, de m'encourager  
Et de me guider vers le bon chemin et cela par ces  
Précieux conseils, à celle à qui je porte tout mon*

*Amour et mon respect,*

*À ma très chère mère*

*A mon très cher père*

*pour l'intérêt qu'il n'a jamais*

*Cessé de porter à mes études et pour les sacrifices*

*Qu'il a fait pour me voir un jour réussir.*

*A mes très chères soeurs Malika , Naima , Lamia*

*A mes très chère frère Nadjim , Maxim, Larbi*

*À mon Binôme Ryma*

*A mes amies Cilia, Sara, Chahinez,*

*Kahina, Samra, sabah*

*Et à toute la promotion 2020-2021*

*KATIA*

*Dédicace*

*J'ai l'immense plaisir de dédier ce travail à celle  
Qui n'a jamais cessé de m'orienter, de m'encourager  
Et de me guider vers le bon chemin et cela par ces  
Précieux conseils, à celle à qui je porte tout mon*

*Amour et mon respect,*

*À ma très chère mère*

*Qu'il a fait pour me voir un jour réussir*

*Et mon chère père que je demande d'Allah l'accueil dans son vaste paradis*

*A mes très chères sœurs Linda, Ouarda, Kahina, Thileli, chahinez.*

*A mes très chers frères : Redoine, Abed kader, Zaid, Mezien*

*A mon binôme Katia*

*A mes amies : Cilia, Sara, Chahinez,*

*Kahina, Samra, sabah, ...*

*Et à toute la promotion 2020-2021*

## Sommaire

Listes abrégées	2
Listes des figures	
Listes des tableaux	
Introduction générale	2

### **Chapitre I : Généralités sur les batteries au lithium**

I.1. Les accumulateurs	5
I.1.1. Définition des accumulateurs	5
I.2. Les batteries	5
I.2.1. Historique de la batterie	6
I.2.2. Batteries Li-ion	8
I.2.2.1. Définition de batterie au lithium	8
I.2.2.2. Les fonctionnements des batteries Li-ion	10
a. Aspect microscopique	10
b. Aspect microscopique : électrochimie	11
I.2.2.3. Avantages et inconvénients	12
a. Avantage	12
b. Inconvénients	12
I.2.2.4. Les Matériaux d'électrode	13
a. Matériaux d'électrode positive	13
b. Matériaux d'électrode négative	15
I.2.2.5. Sécurité	17

### **Chapitre II : Généralités sur le graphène**

II.1. Introduction	19
II.2. Généralités sur le graphène	20
II.2.1. Propriétés géométriques	21
II.2.2. Propriétés électroniques	22
II.2.3. Méthodes de synthèse du graphène	23
II.2.3.1. Exfoliation chimique	24
II.2.3.2. Exfoliation électrochimique	27
II.2.4. Applications mécaniques	29

<i>II.2.5. Applications thermiques</i> .....	29
<i>II.3. Oxyde de graphène</i> .....	29
<i>II.3.1. Structure</i> .....	30
<i>II.3.2. Propriétés</i> .....	30
<i>II.3.3. Application</i> .....	31
<i>II.4. L'oxyde du graphène réduit</i> .....	31
<i>II.4.1. La réduction thermique</i> .....	32
<i>II.4.2. La réduction chimique</i> .....	32
<i>II.5. Conclusion</i> .....	

## **Chapitre III : Techniques expérimentales**

<i>III.1. Matériels et méthodes</i> .....	34
<i>III.1.1 Montages des synthèses</i> .....	34
<i>III.1.1.a. Montage de synthèse de l'OG par exfoliation chimique (méthode d'hummers)</i> .....	34
<i>III.1.1.b. Montage et appareillage électrochimique</i> .....	34
<i>III.1.2. Appareillages</i> .....	35
<i>III.1.2.1 Séchage</i> .....	35
<i>III.1.2.2 Ultrasons</i> .....	36
<i>III.1.2.3 Balance analytique</i> .....	36
<i>III.1.2.4. Voltalab</i> .....	37
<i>III.2. Les protocoles expérimentaux</i> .....	37
<i>III.2.1. La méthode Hummers modifiée</i> .....	37
<i>III.2.2. La réduction d'oxyde de graphène (rGO)</i> .....	39
<i>III.2.3. Synthèse de nano-feuillets CuO/rGO</i> .....	39
<i>III.2.4. Protocole expérimental de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO</i> .....	40
<i>III.2.5. La préparation d'une encre (pastille)</i> .....	40
<i>III.2.6. Préparation de la solution tampon (phosphate salin (PBS))</i> .....	40
<i>III.3. Techniques de caractérisation</i> .....	41
<i>III.3.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)</i> .....	41

<i>III.3.2. Spectroscopie UV-visible.....</i>	<i>42</i>
<i>III.3.3. La diffraction des rayons X.....</i>	<i>43</i>
<i>III.3.4. La voltammétrie cyclique.....</i>	<i>44</i>

## ***Chapitre IV : Résultats et discussion***

<i>IV. Caractérisation.....</i>	<i>47</i>
<i>IV.1. Caractérisation par l'infrarouge (FT-IR).....</i>	<i>47</i>
<i>IV.2. Caractérisation en spectroscopie UV-Visible.....</i>	<i>50</i>
<i>IV.3. Analyse par diffraction des rayons X(DRX).....</i>	<i>53</i>
<i>IV.4. Analyse électrochimique.....</i>	<i>56</i>
<i>IV.4.1. Etude de l'effet de pH.....</i>	<i>56</i>
<i>IV.4.2. Etude de l'effet de concentration.....</i>	<i>57</i>
<i>Conclusion et perspective .....</i>	<i>59</i>
<i>Référence bibliographique.....</i>	<i>61</i>

## *Liste des symboles, unités et abréviations*

*ATG : Analyse thermogravimétrique*

*Al : Aluminium*

*C : Carbone*

*Cl : Chlore*

*Cd : Cadmium*

*Cu : Cuivre*

*Cr : Chrome*

*Cm : Centimètre*

*DRX : Diffraction des rayons X*

*DMF : N, N-diméthylformamide*

*EG : Ethylène-glycol*

*e<sup>-</sup> : Électron*

*eV : Électronvolt*

*Et : Éthyle*

*Fe : Fer*

*FT-IR : Infrarouge à transformation de  
fourrier*

*g : Gramme*

*h : Heure*

*H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : Eau oxygéné*

*H : Hydrogène*

*H<sub>2</sub>O : Eau*

*H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : Acid sulfurique*

*I : Intensité*

*KMnO<sub>4</sub> : Permanganate de potassium*

*K : Potassium*

*kcal : Kilocalorie*

*k eV : Kilo électronvolt*

*L : Litre*

*Li: Lithium*

*Ms : Milliseconde*

*M : Mètre*

*mg : Milligramme*

*Mg : magnésium*

*min : Minute*

*ml : Millilitre*

*mm : Millimètre*

*Mol : Mole*

*mm : Micromètre (micron)*

*MEB : Microscope à balayage électronique*



*Ms : Microseconde*

*M : Métal*

*Na : Sodium*

*nm : Nanomètre*

*Ni : Nickel*

*OH : Ethanol*

*O : Oxygène*

*OG : Oxyde de graphène*

*pH : Potentiel hydrogène*

*S : Seconde*

*u. a : Unités arbitraires*

*V : Volt*

*W : Watt*

*Zn : Zinc*

*π : Pi*

*V : Nombre d'onde*

*° : Degré*

*°C : Degré Celsius*

*% : Pourcentage*

## **Chapitre I : Généralités sur les batteries au lithium**

Fig. I.1. Schéma générale d'une batterie.....	6
Fig. I.2. Frise chronologique de l'évolution des différents systèmes de batteries.....	7
Fig. I.3. Schéma de fonctionnement d'une batterie Li-métal avec le risque de formation de dendrite.....	8
Fig. I.4. Schéma de fonctionnement d'une batterie Li-ion .....	9
Fig. I.5. Ventes de batteries Li-ion en MWh dans le monde entre 2000 et 2017.....	9
Fig. I.6. Coût moyen sur une batterie Li-ion en 2017.....	10
Fig. I.7. Demande en tonnes au cours du temps des différents types de cathode .....	13
Fig. I.8. Demande en tonnes au cours du temps des différents types d'anodes.....	15
Fig. I.9. Schéma des changements morphologiques durant le cyclage dans le silicium (a) mis en forme de film ou de particules (b) sous forme de nano fils.....	16

## **Chapitre II : Généralités sur le graphène**

Fig. II.1. Représentation de la structure du graphène.....	20
Fig. II.2. Génération d'allotropies du carbone à partir du graphène .....	21
Fig. II.3. Représentations schématique de la structure du graphène.....	22
Fig. II.4. Structure électronique du graphène (représentation du point de Dirac).....	23
Fig. II.5. Techniques Bottom-Up et Top-Down.....	24
Fig. II.6. Les trois techniques d'exfoliation chimique du graphite.....	25
Fig. II.7. Procédés d'oxydation des flocons de graphite par la méthode Hummers.....	26
Fig. II.8. Oxydation du graphite pour préparer l'oxyde de graphite.....	26
Fig. II.9. Structure de l'oxyde de graphène .....	27
Fig. II.10. Schéma représentant l'exfoliation électrochimique.....	28
Fig. II.11. Applications du graphène.....	28
Fig. II.12. La structure d'OG selon le modèle de lefr-klinowski incluant les modifications apportées par Gao et Szabo.....	30

## **Chapitre III : Techniques expérimentales**

<i>Fig. III. 1. Montage de synthèse de l'OG par la méthode d'Hummers</i> .....	34
<i>Fig. III. 2. Montage de synthèse de l'OG par exfoliation électrochimique</i> .....	35
<i>Fig. III. 3. Photo de l'étuve utilisée pour le séchage</i> .....	36
<i>Fig. III. 4. Photo de l' ultrason</i> .....	36
<i>Fig. III. 5. Photos de la balances analytique</i> .....	37
<i>Fig. III.6. Photo de l'appareille Voltalab</i> .....	37
<i>Fig.III.7.Schéma représentative de mode opératoire de synthèse d'oxyde de graphène</i> .....	39
<i>Fig.III.8.Schéma illustratif du fonctionnement de la spectroscopie infrarouge</i> .....	42
<i>Fig.III.9. Spectroscopie UV-visible</i> .....	43
<i>Fig.III.10.Schéma de principe de la spectroscopie UV-vis</i> .....	44
<i>Fig.III.11. Processus de diffraction des rayons X lors d'interaction avec la matière</i> .....	45
<i>Fig.III.12.Voltammétrie cyclique : (a) forme du potentiel d'électrode (b) Forme du Voltammogramme résultant</i> .....	45

## **Chapitre IV : Résultats et discussion**

<i>Fig.IV.1. Spectre FT- IR du graphite</i> .....	48
<i>Fig. IV.2.Spectre FT- IR du l'oxyde de graphène GO</i> .....	49
<i>Fig. IV. 3. Spectre FT-IR de l'oxyde de graphène réduit rGO</i> .....	50
<i>Fig. IV.4.Spectre FT-IR de CuO/rGO</i> .....	51
<i>Fig.IV.5. Spectre FT-IR de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO</i> .....	51
<i>Fig.IV.6. Spectres UV-Visible des dispersions aqueuses d'oxyde de graphène (GO) et de l'oxyde de graphène réduite (rGO)</i> .....	52
<i>Fig.IV.7. Spectres UV-Visible de dispersion aqueuse de CuO/rGO</i> .....	53
<i>Fig.IV.8. Spectre UV-Visible dedispersion aqueuse de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO</i> .....	53
<i>Fig.IV.9. Spectres UV-Visible des dispersions aqueuses a) de PVDF/rGO , PVDF/GO, PVDF/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et b) de PVDF</i> .....	54

<i>Fig. IV.10. Spectre de diffraction obtenue sur la poudre graphite</i> .....	55
<i>Fig. IV.11. Spectre de diffraction obtenue sur la poudre d'oxyde de graphène</i> .....	55
<i>Fig. IV.12. Spectre de diffraction obtenu sur la poudre d'oxyde de graphène réduite</i> .....	56
<i>Fig. IV.13. Spectre de diffraction obtenu sur la poudre CuO/rGO</i> .....	57
<i>Fig. IV.14. Spectre de diffraction obtenu sur la poudre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO</i> .....	57
<i>Fig. IV.15. Voltamogramme d'OG à a) pH =7,31 et b) pH=6,93</i> .....	58
<i>Fig. IV.16. Voltamogramme d'OG dans le glucose à différent concentration</i> .....	59

<i>Tableau I.1. Différents types de batteries et leurs grandeurs caractéristiques.....</i>	<i>7</i>
<i>Tableau. I.2. Caractéristique des batteries Li-ion commercial en fonction de la nature de leur électrode positive.....</i>	<i>14</i>
<i>Tableau II. 1. Méthodes d'oxydation du graphite.....</i>	<i>26</i>

# ***Introduction***

## ***générale***

### Introduction générale

La consommation énergétique mondiale (comme celle de la plupart des matières premières) connaît une croissance importante depuis de nombreuses années. D'où une prise de conscience constatée ces dernières années que la société doit évoluer vers un nouveau mode de fonctionnement, bien plus économe dans l'utilisation des ressources non renouvelables. Cette prise de conscience a été motivée d'une part par la diminution des ressources en combustibles fossiles et d'autre part par l'impact de l'activité humaine sur l'environnement. Il est donc indispensable de trouver des solutions pour réduire significativement et rapidement les émissions de CO<sub>2</sub>, tout en subvenant aux besoins de la consommation au quotidien. Dans ce contexte, les besoins en termes de stockage d'énergie de fortes capacité/puissance (exploitation des énergies intermittentes, électromobilité, développement des "smart-grids") ont été identifiés, et ont conduit à un fort regain d'intérêt pour le développement de nouveaux systèmes de stockage d'énergie (SSE).

Parmi les technologies des SSE sur le marché actuellement, figurent les SSE électrochimiques qui comprennent les accumulateurs électrochimiques au plomb, au nickel/cadmium et au lithium. Plus précisément, pour les accumulateurs au lithium on distingue les batteries lithium-ion, commercialisées depuis les années 90 et dont les parts de marché croissent significativement du fait de leurs performances remarquables liées à une densité d'énergie très importante par rapport aux autres technologies.

Les batteries lithium-ion ont accompagné le développement de l'électrification des véhicules depuis les années 2000. Elles sont actuellement considérées comme étant la technologie la plus performante sur ce marché.

Le graphène aux propriétés remarquables est attractif et promet de faire des percées révolutionnaires dans le domaine du stockage électrochimique d'énergie. De nos jours, le développement du graphène dans les batteries au lithium a été grandement encouragé, mais il reste des problèmes et des défis à relever, tels qu'une faible densité de puissance, des coûts, des impuretés, des défauts, une évolutivité, etc.

Bien que le graphène pur ait été étudié comme matériaux d'anode des batteries lithium-ion pour améliorer leurs performances, il est généralement combiné avec d'autres cristaux. Des chercheurs ont montré que des couches minces de CuO, localement déposé sur l'oxyde de graphène réduit rGO conduisent à des performances électrochimiques supérieures en tant que matériau d'anode dans les batteries Li-ion.

C'est ce qu'on se propose d'analyser de plus près dans ce travail, la synthèse et la caractérisation de l'oxyde de graphène sera traité en premier, et sera suivi par une analyse des résultats de dépôt de CuO et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur le rGO.

La stratégie ainsi que les travaux de ce travail de Master seront successivement détaillés dans ce manuscrit qui est constitué de 4 chapitres.

Le premier chapitre présente l'étude bibliographique effectuée au cours de travail. Cette étude a pour objet de décrire de façon générale les batteries au lithium et leur évolution historique ainsi que les matériaux d'électrodes conventionnels, les nouveaux matériaux d'électrodes et les électrodes hybride oxyde métallique /rGO. L'état de l'art du développement des batteries Li-ion est détaillé.

Le second chapitre est dédié à la présentation des propriétés physico-chimiques et structurales spécifiques du graphène, de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit.

Le troisième chapitre décrit le matériel et les méthodes, entre autre les différentes synthèses. Synthèse d'oxyde de graphène par la méthode Hummers modifiée, synthèse des nano feuillets CuO/rGO et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO, les différentes techniques de caractérisations, la spectroscopie infrarouge (FT-IR), la spectroscopie UV-Visible, la diffraction des rayons X (DRX) et l'étude électrochimie.

Le quatrième chapitre est consacré aux résultats et discussions des travaux expérimentaux.

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



# ***Chapitre I***

## ***Généralités sur les batteries au lithium***

Dans ce chapitre, nous décrivons de façon générale les batteries au lithium et leur évolution historique ainsi que les matériaux d'électrodes conventionnels, les nouveaux matériaux d'électrodes et les électrodes hybride oxyde métallique /rGO. L'état de l'art du développement des batteries Li-ion est détaillé.

---

## **I.1. Les accumulateurs**

### **I.1.1. Définition des accumulateurs**

Un accumulateur est un système électrochimique réversible pouvant convertir un produit chimique en énergie électrique grâce à des réactions d'oxydo-réduction. L'énergie électrique est stockée sous forme d'énergie chimique lorsque le système est en mode accumulateur puis restituée sous forme électrique lorsqu'il se trouve en mode générateur [1]. Une batterie est définie en général par l'association d'accumulateurs.

## **I.2. Les batteries**

La batterie se compose d'une cathode où a lieu la réduction du métal et d'une anode pour l'oxydation de ces électrodes imprégnée d'un électrolyte pour permettre la conduction ionique. Des séparateurs sont utilisés pour éviter au maximum les courts-circuits à la batterie. Selon le mode dans lequel se trouve la batterie, les noms des électrodes sont inversés. Par souci d'uniformité la batterie sera toujours traitée comme un générateur et la cathode sera toujours l'électrode positive où s'effectue la réduction. La batterie est caractérisée par sa force électromotrice (f.e.m), exprimée en volts et dépend des couples redox des matériaux présents et du déroulement de la réaction. C'est la différence entre les potentiels de travail des deux électrodes [2].

On caractérise et compare usuellement les batteries en utilisant l'énergie spécifique en Wh.kg<sup>-1</sup>. Cette énergie spécifique est le produit de la f.e.m de la capacité, elle représente la quantité d'énergie pouvant être délivrée par la batterie par unité de masse. On peut également exprimer la capacité spécifique à l'échelle du matériau d'électrode en mAh.g<sup>-1</sup>, cela représente la charge électrique du matériau qui peut fournir un état complet jusqu'à l'unité de charge. La durée de vie d'une batterie est estimée par cyclabilité, c'est-à-dire le nombre moyen de cycles charge/décharge qu'elle effectue avant la perte de plus de 20 % de sa capacité initiale.

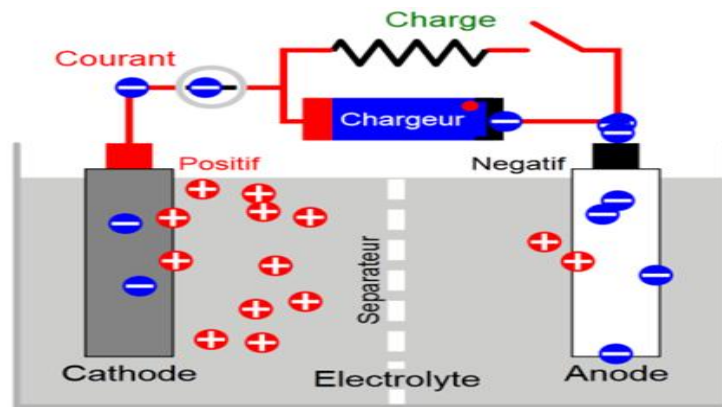


Fig. I.1. Schéma générale d'une batterie (d'après ©ENS cachan)

### I.2.1. Historique de la batterie

Le premier système électrochimique était une batterie ou un système non rechargeable comme la batterie Volta, créée en 1801. Il existe aujourd'hui de nombreux types de batteries. Dans la section suivante sur l'état de l'art, nous nous concentrons uniquement sur les systèmes rechargeables (Fig. I.2).

Le premier accumulateur, (ou pile par abus de langage) au plomb a été mis au point par le français Gaston Planté en 1858. Le principal avantage de ce type de batterie est son faible coût. Cependant, sa faible énergie spécifique et sa faible périodicité ne permettent pas de nombreuses applications autres que celles utilisées dans les thermocouples traditionnels [1, 2].

Dans les années 1900, les batteries Nickel-Fer et Nickel-Hydrogène entrent en jeu. Cet alliage est généralement un composé intermétallique de type  $\text{LaNi}_5$  ou de type  $\text{TiNi}$ . La génération de batteries commercialisée dans ces années a une capacité de cycles bien meilleurs et une énergie spécifique que les batteries au plomb [1].

Ces batteries ont la même cathode insérée au Nickel et le même électrolyte rempli d'eau, seul l'anode varie selon les batteries.

En 1988, une batterie Nickel-Hydrure, toujours dérivée d'une batterie Ni-Cd, a posé la base d'une batterie Li-ion en étant constituée de deux électrodes inserts.

En effet, jusqu'à l'invention de cette batterie, il y avait toujours un changement d'état d'une électrode lors du fonctionnement de la batterie. La cathode est conservée la même par rapport aux modèles, par contre l'anode est désormais composée d'un alliage métallique capable d'absorber et de désabsorber l'hydrogène.

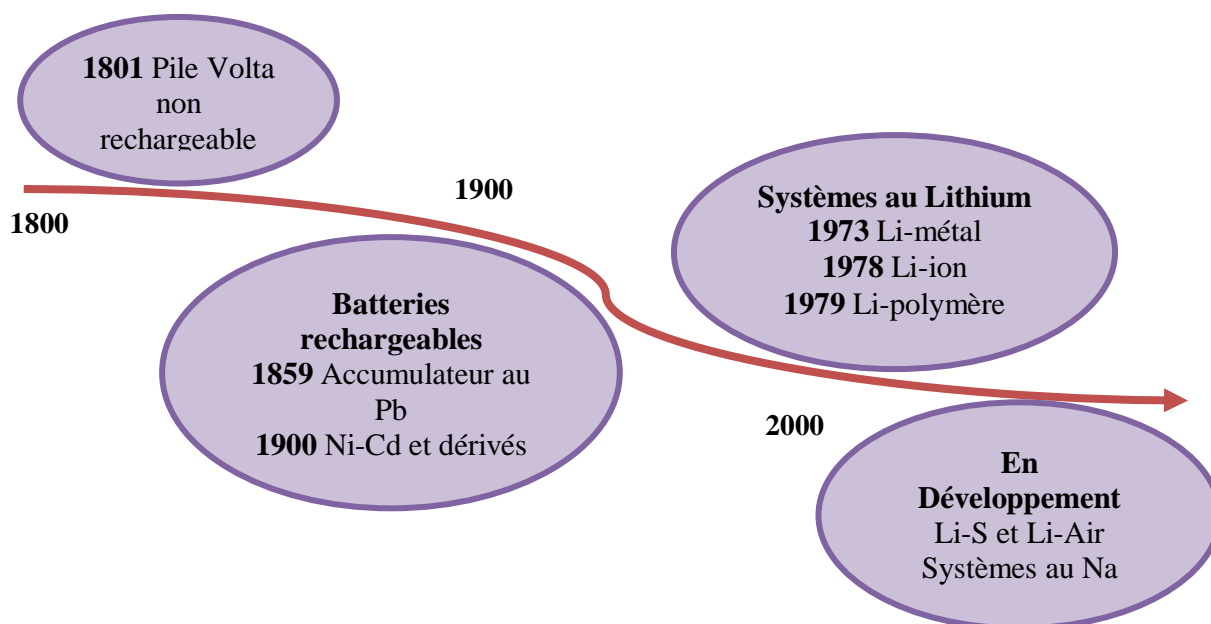


Fig. I.2 : Frise chronologique de l'évolution des différents systèmes de batteries [3].

Tableau I.1. Différents types de batteries et leurs grandeurs caractéristiques [1].

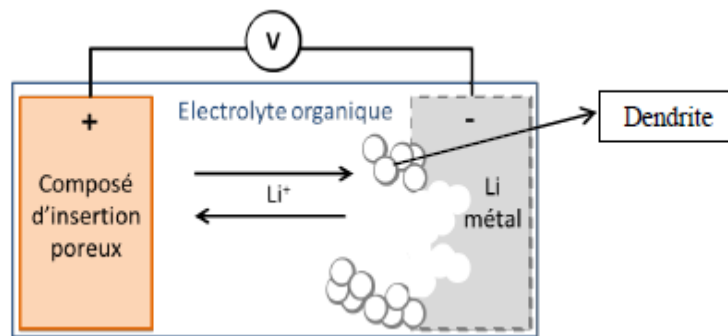
Type	Energie spécifique de la cellule en Wh.kg <sup>-1</sup>	Capacité spécifique des matériaux en mAh.g <sup>-1</sup>	f.e.m en V	Cyclabilité
Batterie au Plomb	20-35	9.5	2	200-300
Ni-Cd et dérivés (Ni-Fe, Ni-Zn)	50-80	41.7	1.3	1000
Nickel-Métal Hydrure	80	62.5	1.3	600
Li-métal	200	100	3.5	400-500
Li-polymère	120	33.3	3.7	300-600
Li-ion	150-250	60-300	3.6	500-2000

Ensuite, la technologie lithium n'est pas abandonnée, bien au contraire ; deux solutions principales pour la sécurité furent développées : la technologie lithium-polymère et la technologie li-ion. Les batteries Li-po (Lithium-polymère) sont presque les mêmes que les batteries lithium.

En effet, les électrodes ne changent pas et l'anode métallique est conservée. L'électrolyte liquide est quant à lui remplacé par un polymère qui limite fortement la formation de dendrites mais présente l'inconvénient de limiter le mode de conduction ionique

d'une électrode à l'autre et donc la puissance de la batterie à température ambiante (Tableau I-1).

La technologie Li-ion, beaucoup plus prometteuse en termes d'énergies de cycles spécifiques, représente la plupart des modèles actuellement ou en développement. Cependant, de nombreux problèmes et limitation technologiques empêchent encore des applications à grande échelle telles que les applications réseaux (stockage du surplus de production d'électricité ou stockage de l'énergie provenant du solaire ou de l'éolien) ou de véhicules.



**Fig.I.3.** Schéma de fonctionnement d'une batterie Li métal avec le risque de formation de dendrites

## I.2.2. Batteries Li-ion

### I.2.2.1. Définition de la batterie au lithium

Les batteries Li-ion, contrairement aux batteries à base de nickel, ont l'avantage de permettre une multitude de possibilités pour les matériaux d'électrodes [4,5].

La recherche sur les batteries lithium-ion a commencé dans les années 1980 et a abouti à la première commercialisation par Sony en 1991. Les premières batteries Li-ion avec une électrode positive en cobalt fondu de type  $\text{LiCoO}_2$  [6] ont permis l'insertion et le retrait du lithium, une électrode négative en graphite, alternant entre le lithium et l'électrolyte sous forme de matière organique contenant des sels de lithium comme le LiPF. Il sert au transport des éléments d'une électrode à l'autre. Le lithium est stocké dans le graphite au niveau de l'électrode négative et se déplace vers l'oxyde fossilisé lors de son action. La batterie est déchargée lorsqu'il n'y a pas d'ions lithium qui peuvent circuler dans cette direction.

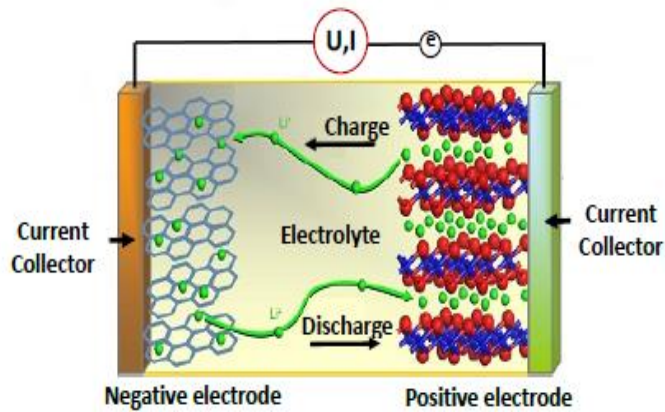


Fig. I.4. Schéma de fonctionnement d'une batterie Li-ion [7].

Les réactions se produisant aux électrodes lors de la décharge sont (on prend ici l'exemple d'une cathode modèle en LiMO<sub>2</sub> avec M = métal de transition)

- À l'électrode négative :  $\text{LiC}_6 = 6 \text{ C} + \text{Li}^+ + \text{e}^-$  (le lithium métal piégé dans le graphite est oxydé en ion Li<sup>+</sup>, qui passe dans l'électrolyte).
- A l'électrode positive :  $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2 + x\text{Li}^+ + x \text{e}^- = \text{LiMO}_2$  (les ions lithium sont réduits en atomes de lithium et viennent s'insérer dans l'oxyde mixte). La famille des batteries Li-ion (toutes compositions d'électrode confondues) se retrouve dans de nombreuses applications et a connu une croissance de production exponentielle depuis les années 2000 (Fig.I.5).

En effet, le nombre de batteries vendues en 2017 avait une capacité énergétique de plus de 120 GWh, ce qui est multiplié par plus de 60 pour cette année-là.

Cette croissance est principalement due à l'utilisation quasi exclusive des batteries Li-ion pour les appareils de 2000 à 2011.

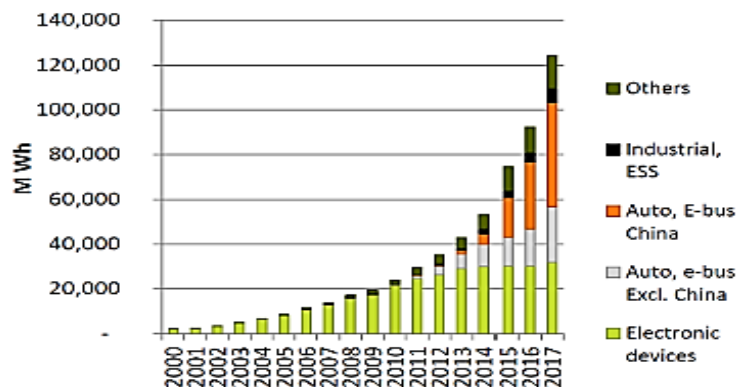
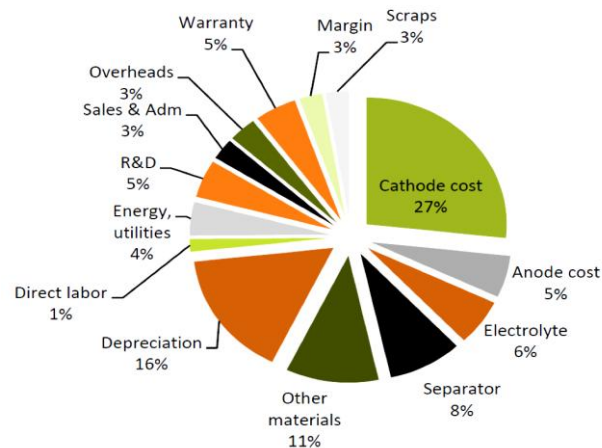


Fig.I.5. Ventes de batteries Li-ion en MWh dans le monde entre 2000 et 2017. (Source données : AVICENNE Energie 2018) [8].

Depuis 2012, les quantités d'énergie spécifiques aux électrons sont stables. L'augmentation de la capacité énergétique est due à l'émergence des véhicules électriques sur le marché. En 2015, les véhicules électriques et de nombreux autres véhicules destinés au marché chinois ont affiché la plus forte croissance. En 2017, batteries pour véhicules électriques 57 %

du parc de batteries Li-ion, batteries pour l'électronique 26 % et autres appareils 12 % [8]. On a fortement réduit le prix de son développement si le prix était de 2,6 \$ par Wh en 2000, puis en 2017 il était de 0,15 \$ par Wh [9]. En moyenne, les matières premières pour fabriquer la batterie représentent la moitié du coût final. La cathode est représenté à elle seule plus du quart du coût de la batterie.



**Fig.I.6.** Coût moyen sur une batterie Li-ion en 2017 (Source données. AVICENNE ENERGY 2017) <sup>[9]</sup>.

### I.2.2.2. Principe de fonctionnements des batteries Li-ion

Le Principe de fonctionnement d'une batterie repose sur une réaction chimique d'oxydo-réduction qui permet l'échange réversible d'ions entre les électrodes positive et négative, tout au long des cycles de charge ou de décharge.

#### a. Aspect microscopique

Les batteries lithium-ion sont basées sur l'échange réversible de lithium entre une électrode positive, généralement un métal de transition lithium, et une électrode négative en graphite [10].

L'utilisation d'un électrolyte aprotique est obligatoire pour éviter les électrodes fortement réactives.

La tension nominale d'une batterie Li-ion est de 3,7 V. Cette équivalence :

1 élément Li-ion = 3 éléments est intéressante car elle permet parfois des substitutions.

Ni-MH est plus sûr à utiliser, en particulier lors de la charge. Les problèmes de sécurité nécessitent l'intégration d'un système de protection électronique embarqué évite les charges ou décharges profondes et permet une égalisation de tension entre les éléments d'une batterie constituée d'un numéro de série d'éléments ; sinon, le danger peut aller jusqu'à l'explosion des batteries. Cependant, certaines batteries Li-ion industrielles à usage intensif ont une durée de vie de 15ans, grâce à une chimie améliorée et une électronique optimisée. Ils sont utilisés dans l'aviation, dans les véhicules électrique hybrides, les systèmes de secours, les navires....

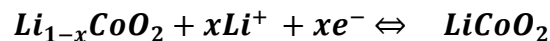
EDF Énergies nouvelles a mis en service un ensemble de batterie Li-ion de 20 MWh à McHenry (Illinois), destiné à réguler le réseau haute tension pour le compte de l'opérateur PJM Interconnexion [11].

L'utilisation de la technique Li-ion à ces échelles de puissance n'en était qu'à ses débuts dans les années 2000.

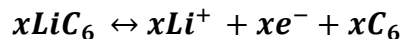
### b. Aspect microscopique : électrochimie

Les réactions électrochimiques qui permettent l'action de l'accumulateur forcent les déplacements des ions lithium d'une électrode à l'autre. Pendant la phase de décharge, l'ion  $\text{Li}^+$  libéré par la matrice graphite avec une faible affinité va migrer vers l'oxyde de cobalt avec lequel il a une forte affinité. Au cours du processus de charge, des ions  $\text{Li}^+$  sont libérés par le cobalt et seront introduits dans la phase graphite. Lors de la décharge de l'accumulateur, cela se traduit par les équations chimiques suivantes :

À l'électrode (+) :



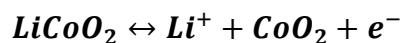
À l'électrode (-) :



Lors de la charge, les équations sont à considérer dans l'autre sens. Le processus de décharge est limité par la sursaturation de l'oxyde de cobalt et la production d'oxyde de lithium  $\text{Li}_2\text{O}$  qui n'est plus susceptible de restituer l'ion  $\text{Li}^+$ .



Une surcharge de 5,2 V conduit à la synthèse d'oxyde de cobalt (IV)  $\text{CoO}_2$ .



Au sein de l'accumulateur lithium-ion, les ions  $\text{Li}^+$  font donc la navette entre les deux électrodes à chaque cycle de charge/décharge mais la réversibilité n'est possible que pour  $<0,5$ . La capacité énergétique d'un tel accumulateur est égale à la charge globale des ions transportés multipliée par la tension d'utilisation. Chaque gramme d'ions lithium déplacé d'une électrode vers l'autre transporte une charge égale à la constante de Faraday/6.941 soit 13901C. Pour une tension de 3V, cela correspond à 41.7 KJ/g de lithium, soit 11.6 Kwh/Kg.



Cela représente un peu plus que la combustion d'un kg d'essence, mais il faut aussi considérer la masse des autres matériaux nécessaires au fonctionnement de l'accumulateur.

### **I.2.2.3. Avantages et inconvénients**

#### **a . Avantages**

- Ils possèdent une haute densité d'énergie, grâce aux propriétés physiques du lithium (densité massique d'énergie de 100 à 265 Wh/kg ou 0,36 à 0,95 MJ/kg, densité d'énergie de 250 à 620 Wh/L, ou 900 à 1900 J/cm<sup>3</sup>, puissance massique 300 à 1500 W/kg et 285 Wh/L). Ces accumulateurs sont donc très utilisés dans le domaine des systèmes embarqués.
- Ils ne présentent aucun effet mémoire contrairement aux accumulateurs à base de nickel.
- Ils ont une faible auto-décharge (quelques % par an à 10 % par mois).
- Ils ne nécessitent pas de maintenance.
- Ils peuvent permettre une meilleure sécurité que les batteries purement lithium, mais ils nécessitent toujours un circuit de protection et de gestion de la charge et de la décharge.

#### **b . Inconvénients**

- La nature des cycles de décharge : ces batteries préservent mieux leur capacité lorsqu'elles sont rechargées à partir d'un état de décharge partielle que lorsqu'elles subissent des cycles complets de décharge/recharge [12].
- La décharge profonde (< 2,5 V par élément ou < 5 % de la capacité totale) est destructrice et peut altérer irrémédiablement l'endurance de ces batteries.
- Les éléments lithium-ion sont passivés par construction (par exemple par dépôt d'un mince film de chlorure de lithium sur l'anode) afin de les protéger contre l'auto décharge pendant le stockage et contre la corrosion. Cependant, cette passivation peut avoir des inconvénients car en augmentant la résistance interne de l'élément, elle génère une chute de tension lors de l'utilisation (au début de l'application de la charge). Ceci est d'autant plus sensible que le courant demandé par l'utilisation est élevé, ce qui peut conduire à l'intervention du circuit de protection qui coupe alors le circuit si la tension par élément descend en dessous de 2,5 V. Cette résistance de la couche de passivation augmente avec la durée et la température de stockage (les températures élevées augmentent la passivation). D'autre part, cet effet est accentué si la température de décharge est basse et augmente avec les cycles d'utilisation. Mais, l'amplitude du phénomène est aussi fonction de la conception chimique qui n'est pas la même selon les fabricants [13].
- Les courants de charge et de décharge admissibles sont plus faibles qu'avec d'autres techniques.

- Il peut se produire un court-circuit entre les deux électrodes par croissance dendritique de lithium.
- L'utilisation d'un électrolyte liquide présente des dangers si une fuite se produit et que celui-ci entre en contact avec de l'air ou de l'eau (transformation en liquide corrosif : l'hydroxyde de lithium). Cette technique mal utilisée présente des dangers potentiels : elles peuvent se dégrader en chauffant au-delà de 80 °C en une réaction brutale et dangereuse. Il faut toujours manipuler les accumulateurs lithium-ion avec une extrême précaution, ces batteries peuvent être explosives.
- Comme avec tout accumulateur d'électricité ne jamais mettre en court-circuit l'accumulateur, inverser les polarités, surcharger ni percer le boîtier.
- Pour éviter tout problème, ces batteries doivent toujours être équipées d'un circuit de protection, d'un circuit de régulation (en anglais le BMS de Battery Management System signifiant « gestion de la batterie »), d'un fusible thermique et d'une soupape de sécurité.
- Elles doivent être chargées en respectant des paramètres très précis et ne jamais être déchargées en dessous de 2,5 V par élément.

#### I.2.2.4. Les Matériaux d'électrode

##### a. Matériaux d'électrode positive

On peut observer que la production de matériaux de cathode a été multipliée par quatre entre 2010 et 2017 comme la Figure I.7 montre. Ce qui est en accord avec la croissance des utilisations des batteries Li-ion.

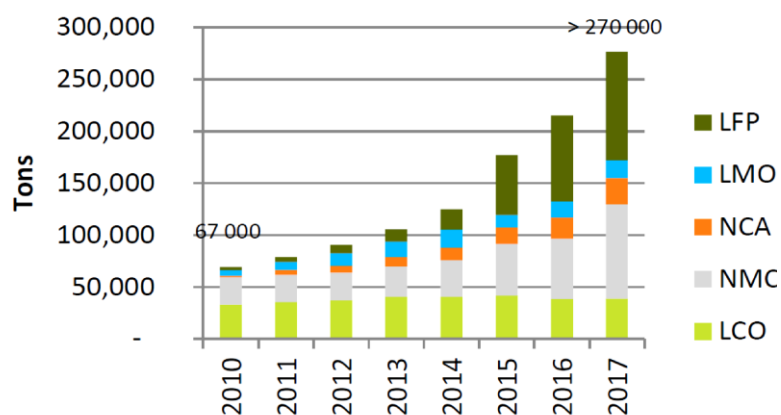


Fig. I.7. Demande en tonnes au cours du temps des différents types de cathode (Source données : AVICENNEEnergy 2018) [8].

Comme vu précédemment, la cathode d'oxyde de cobalt lithié (LCO) est la première à avoir été utilisée pour les batteries Li-ion.

La production de ce type de cathode est stable au cours du temps et représente en 2017 14% de la production de cathodes (Fig.I.7). Ce type de batterie Li-ion est principalement utilisé pour les Smartphones et les tablettes [14].

Le cobalt est un métal relativement cher et toxique, et les modèles de cathode développés depuis le milieu des années 2000 tentent donc de limiter son utilisation en se tournant vers des cathodes basées sur d'autres métaux de transition telle que le nickel ou le manganèse avec  $\text{LiMnO}_2$  ou  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO)[15].

C'est une cathode mixte de nickel, manganèse et cobalt qui rencontre un véritable essor durant les années 2000. La catégorie des cathodes NMC est composée d'un ensemble d'oxydes dont les proportions des métaux peuvent varier afin d'obtenir un bon compromis entre stabilité et puissance.

Les cathodes de type NMC représentent en 2017 plus 33 % de la production de cathodes et sont utilisées pour les ordinateurs portables, les Véhicules électriques et divers équipements électriques [8]. Les compositions d'électrodes les plus présentes sur le marché principal.

Un autre exemple commercial d'oxyde mixte est un mélange d'aluminium, de nickel et de cobalt (NCA) tel que  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ . Cette cathode est notamment utilisée par les voitures électriques de la marque Tesla depuis le début des années 2010 ou dans certains appareils électroniques. Elle représente 9 % de la production en 2017 (Fig. I.7).

La capacité spécifique de ce système est supérieure à celle des NMC mais présente une plus faible stabilité et une durée de vie plus courte (Tableau I.2) [16].

**Tableau. I.2. Caractéristique des batteries Li-ion commercial en fonction de la nature de leur électrode positive [16].**

Matériaux de cathode	Energie spécifique de la cellule en $\text{Wh.kg}^{-1}$	Capacité spécifique du matériau (théorique/ expérimentale) en $\text{mAh.g}^{-1}$	f.e.m en V	Cyclabilité
<b>LCO</b>	150-200	274-148	3.6	500-1000
<b>LMO</b>	100-150	285-140	3.7	300-700
<b>NMC</b>	150-220	280-180	3.6-3.7	1000-3000
<b>NCA</b>	200-260	279-200	3.6	500
<b>LFP</b>	90-120	170-165	3.2-3.3	1000-2000

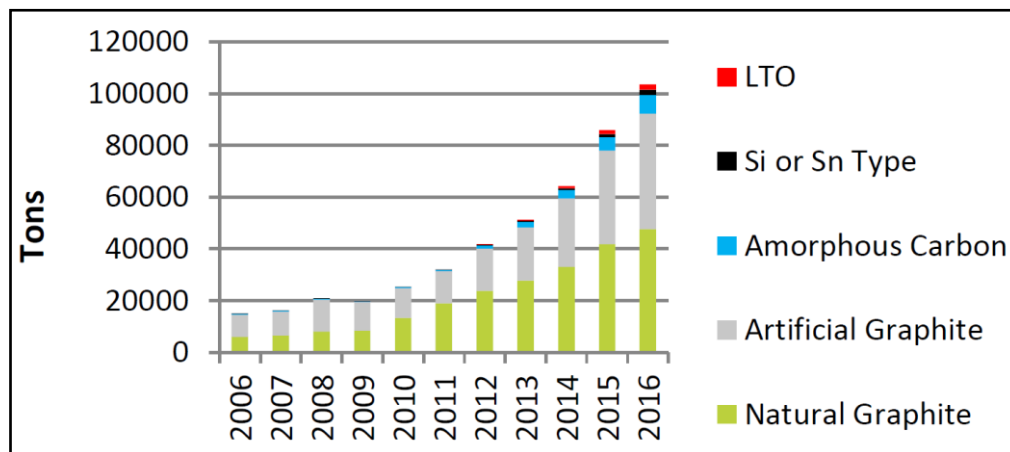
Comme pour les cathodes NMC, les proportions des métaux peuvent varier pour moduler les caractéristiques (modification de la charge en nickel).

Pour augmenter la stabilité des cathodes NCA et NMC, ces types de matériau sont mélangés avec des cathodes de type LMO (6 % de la production en 2017 pour certaines applications et

notamment pour les véhicules électriques (des mélanges NMC/LMO dans des proportions 75/25 sont souvent utilisés).

### b. Matériaux d'électrode négative

Il existe une plus faible diversité dans les matériaux d'électrodes négatives que ceux d'électrodes positives. En effet, on peut observer qu'en 2016 plus de 95 % de la production d'électrodes négatives sont en graphite (naturel ou artificiel) ou en carbone (Fig. I.8). Le graphite possède une capacité spécifique d'environ  $350 \text{ mAh.g}^{-1}$  à un faible coût. L'électrode en graphite est connue pour former une SEI protectrice stable qui assure une bonne longévité à la batterie. Ce sont donc les capacités inférieures de l'électrode positive qui sont militantes dans les batteries Li-ion commerciales actuelles. Cela explique un nombre de compositions moins élevé car il existe moins d'enjeux pour augmenter la capacité spécifique. Néanmoins depuis 2013, on observe le développement de nouveaux matériaux d'anode basés sur le silicium ou encore l'oxyde de titane lithié (LTO). Ces matériaux d'électrode négative doivent permettre la lithiation et la délithiation avec un changement de volume le plus restreint possible.

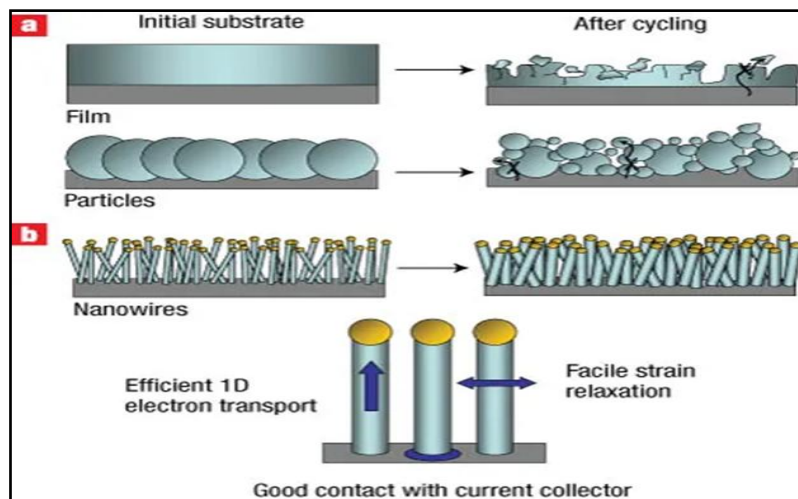


**Fig.I.8:** Demande en tonnes au cours du temps des différents types d'anodes (Source données : AVICENNE Energy 2016)

L'électrode LTO de formule  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  présente un changement de volume de seulement 0,2 % lors d'une charge complète ; à titre de comparaison, le changement de volume d'une anode en graphite est de 10 % [5]. Les applications restent plutôt limitées à cause de son coût élevé malgré de nombreux avantages comme une durée de vie plus longue, un temps de recharge faible (une dizaine de minutes) et une grande stabilité au cours du temps. En effet, son potentiel de travail (d'environ 1,5 V) évite la formation de la SEI qui peut être responsable d'une limitation de la diffusion des ions lithium dans l'électrode [17]. Sa capacité spécifique est néanmoins moyenne, entre 150 et 200  $\text{mAh.g}^{-1}$ . Les LTO ne représentent que

2% de la production d'anodes en 2016 (Fig. I.8). Cette formulation associée à une cathode NMC a notamment été utilisée pour la voiture Honda Fit [18].

Les électrodes négatives basées sur le silicium représentent également 2% de la production en 2016. Il existe de fortes limitations à son utilisation comme une expansion volumique de 270 % au cours du cyclage [4]. Avec une capacité théorique de plus de 3500 mAh.g<sup>-1</sup>, le silicium reste une alternative intéressante au graphite pour les batteries Li-ion. Comme nous venons de le voir, les anodes ne sont pas le point limitant pour la capacité des batteries actuelles, mais il existe néanmoins de nombreuses recherches sur de nouveaux matériaux ou sur l'amélioration des matériaux existants. Le contrôle de la morphologie du carbone ou du silicium par exemple sont largement étudiés dans la littérature (nanoparticules, nano fils ou nanotubes...) car cela permettrait d'augmenter les performances des électrodes (capacité spécifique, stabilité et durée de vie) [19, 20]. L'utilisation de nano fils permettrait ainsi d'accommoder l'expansion volumique dû à la lithiation [21] (Fig. I.9b). Contrairement à une électrode sous forme de film ou de particules, ou les cycles de lithiation/délithiation entraînent des endommagements conséquents de l'électrode (Fig. I.9a).



**Fig.I.9.** Schéma des changements morphologiques durant le cyclage dans le silicium (a) mis en forme de film ou de particules (b) sous forme de nano fils (d'après ©2008, Nature) [21].

Le dopage du graphite par des éléments tel que l'azote ou des métaux pour former des matériaux composites est aussi très étudié. Il existe par exemple de nombreuses études sur l'incorporation de particules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  au carbone pour augmenter la capacité spécifique de l'anode [22, 23].

On peut citer la synthèse de nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  associées à du graphène dopé N où une capacité réversible de 1223 mAh.g<sup>-1</sup> a pu être observée après 90 cycles [24].

Les auteurs attribuent cette capacité à la bonne dispersion et à l'effet nano des particules semi conductrices de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de taille comprise entre 4 et 12 nm.

De nouveaux matériaux tels que des composites ou des matériaux hybrides (notamment les MOFs) sont également étudiés pour des applications en tant que matériaux d'électrodes de batteries Li-ion [25, 26].

En résumé, que ce soit pour les cathodes ou pour les anodes, les recherches actuelles tendent vers une complexification des compositions des électrodes (traitements de surface, dopages, composites...). cela entraînera donc des difficultés supplémentaires pour le recyclage de ces batteries si elles parviennent à être industrialisées. Le développement de nouvelles générations de batterie Li-ion ou X-ion doit être pensé de façon éco responsable en prenant en compte à fin de vie et le recyclage de ces batteries dans le cahier des charges [3].

#### **I.2.3.5. Sécurité**

Les piles bouton présentent des dangers particuliers notamment pour les enfants et les animaux domestiques, en raison de leur petite taille, et de la présence éventuelle de mercure. Leur ingestion peut être cause d'intoxication grave, voire mortelle [27].

Ces piles sont soumises à des restrictions quant au transport, en avion notamment, restrictions devenues plus sévères depuis janvier 2009. En fonction de la quantité de lithium primaire contenue, les piles devront être placées en bagage cabine, isolées pour éviter tout court-circuit, ou seront interdites. En effet, selon la FAA, si un incendie est provoqué en présence d'une quantité importante de batteries ou piles au lithium, les systèmes d'extinction actuels ne sont pas conçus pour stopper les flammes [28].

## ***Chapitre II***

# ***Généralités sur le graphène et ses composites***

Ce chapitre est dédié à la présentation des propriétés physico-chimiques et structurales spécifiques du graphène, de l'oxyde de graphène (GO) et de l'oxyde de graphène réduit (rGO).

---

### **II.1. Introduction**

Le graphène est un nouveau matériau qui a été isolé la première fois en 2004 par A. Geim et K. Novoselov, avec des propriétés exceptionnelles, il trouve actuellement des applications dans tous les domaines : électronique, médicale, énergétique, aérospatiale, nanotechnologie...etc.

Sans vraiment y croire, les chercheurs ont utilisé la bande adhésive d'un rouleau de scotch pour y coller des débris de graphite. Ensuite, ils ont plié cette bande dont la face adhésive était couverte de graphite. En le dépliant, ils en ont réduit l'épaisseur. Et ainsi de suite...au final, il ne restait plus qu'une couche de graphite. André Geim avait réalisé la découverte qui lui vaudrait le prix Nobel : le plus fin cristal de carbone, dont l'épaisseur n'est que d'un atome. Depuis 2004, il suscite un engouement extraordinaire et donne lieu à des recherches variées, des plus fondamentales aux plus appliquées.

Le graphène pure est encore très cher et il n'y a que quelques sociétés qui monopolisent la production mondiale du graphène, essentiellement en Chine et aux États-Unis USA. Les techniques industrielles actuelles sont encore assez complexes, c'est pour cela que les recherches visent à simplifier et généraliser la production par de nouvelles méthodes. La fonctionnalisation du (graphène, d'oxyde de graphène ou d'oxyde de graphène réduits) se fait soit par voie non covalente, soit par voie covalente conduit à des composites avec des propriétés très intéressantes qui trouvent aussi de nouvelles applications dans tous les domaines.

Aujourd'hui, la recherche sur le graphène dispose de moyens très importants surtout en Europe, où l'Union Européenne a investi un milliard d'euro répartis sur 10 ans, avec l'objectif de développer des techniques de fabrication à l'échelle industrielle et d'exploiter les propriétés exceptionnelles de ce matériau dans tous les domaines possibles. Mais, comme pour tous les nouveaux matériaux, le passage à la production de masse impose de franchir des étapes technologiques qui prennent du temps. Avec 14.1% du budget attribué, la France, au travers de ses équipes de recherche publique et industrielle, se situe au premier rang des pays partenaires pour la phase de lancement du projet, par le volume des recherches conduites. Le



partenariat français implique les équipes de 15 laboratoires représentés par le CNRS, le CEA, l'université de Strasbourg, l'université Lille1 et Thales.

Flexible, léger, ultras résistant, transparent, excellent conducteur thermique et électrique, imperméable à de nombreux gaz, le graphène a des qualités physico-chimique qui lui ouvrent de nombreuses pistes dans les domaines de l'électronique, de l'énergie, de la santé et des sciences des matériaux.

## II.2.Généralités

Le graphène est un réseau bidimensionnel cristallin d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$ . Cette forme allotropique du carbone, lorsqu'empilée, forme le graphite. La structure en nid d'abeille, illustrée en Figure 1-8, est une parfaite alternance de liaisons simples et doubles, ce qui confère une très grande mobilité aux porteurs de charge, et donc des propriétés balistiques de transport de charge au matériau [29].

Le graphène est considéré comme un semi-métal, soit un semi-conducteur de bande interdite de 0 eV.

Ses propriétés électroniques, ainsi que celles mécaniques comme sa flexibilité ou sa solidité ne seront cependant pas détaillées davantage puisqu'elles ne sont pas utilisées dans le cadre du projet.

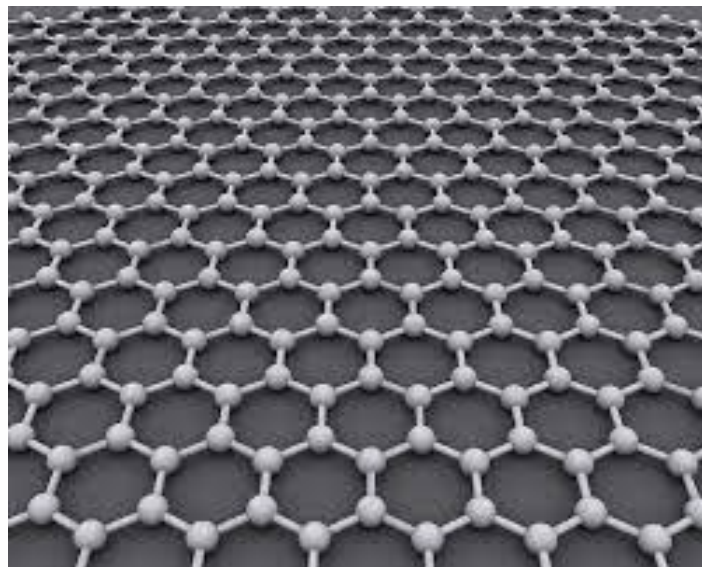


Fig. II.1.Représentation de la structure du graphène

On peut s'imaginer le graphène comme le matériel de base à partir duquel sont construites d'autres formes allotropiques du carbone: en repliant une section comme une sphère pour obtenir un fullerène à 0D, en le roulant en cylindre pour obtenir un nanotube 1D

ou encore en l'empilant pour obtenir du graphite en 3D. Bien que connu et théorisé depuis longtemps, le graphène a été complètement isolé et étudié en détail pour la première fois par les professeurs Geim et Novoselov en 2004, ce qui leur a valu le prix Nobel de physique en 2010 [29].

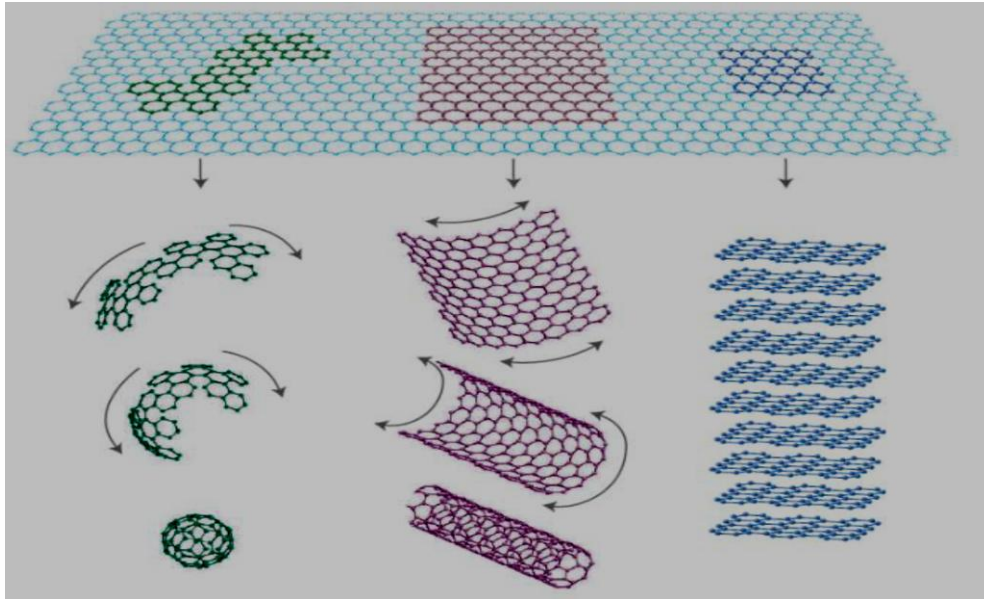


Fig.II.2. Génération d'allotropes du carbone à partir du graphène [29].

Il y a une certaine clarification à faire au niveau de la nomenclature entourant le graphène. La méthode d'obtention affecte directement les propriétés et parfois la structure du matériau, même s'il présente la même formule chimique que les autres graphène [30].

La méthode de synthèse du composé est donc souvent précisée dans l'appellation, comme par exemple de l'oxyde de graphène réduit ou encore du graphène obtenu par déposition de vapeur chimique. La signature spectrale dépendant également du nombre de couches, on parlera donc de monocouches, de bicouches, de quelques couches (3 à 10) et de graphite (>10).

Le principal intérêt du graphène en tant que support relève de sa structure en deux dimensions. En effet, le feuillet est facilement accessible des deux côtés et possède une grande surface de contact avec une barrière de diffusion peu élevée, surtout si on la compare à des matériaux poreux où le substrat doit pénétrer et naviguer la structure en trois dimensions pour atteindre les sites actifs. En fait, pour augmenter la stabilité du graphène en solution, il peut être utile d'endommager une partie de sa structure : la cohésion du graphite, hydrophobe, est maintenue par les forces de van der Waals, qui sont additives. Ainsi, en introduisant des défauts ou des charges dans les feuillets, on peut nuire à leur empilement et diminuer la reformation du graphite pour conserver des feuillets individuels [30].

### II.2.1. Propriétés géométriques

Le graphène est un matériau composé d'atomes de carbone liés ensemble dans un motif répété d'hexagones. Le graphène est si fin qu'il est considéré comme bidimensionnel. Le motif en nid d'abeille plat du graphène lui confère de nombreuses caractéristiques extraordinaires, telles qu'être le matériau le plus résistant au monde, ainsi que l'un des plus légers, des plus conducteurs et des plus transparents. Le graphène a des applications potentielles infinies, dans presque toutes les industries (comme l'électronique, la médecine, l'aviation et bien plus encore).

Les couches simples d'atomes de carbone constituent la base de nombreux autres matériaux. Le graphite, comme la substance trouvée dans la mine de crayon, est formé de graphène empilé. Les nanotubes de carbone sont faits de graphène laminé et sont utilisés dans de nombreuses applications émergentes, des équipements de sport à la biomédecine. Le terme graphène multicouche ( $\leq 10$ ) est utilisé par la communauté scientifique pour désigner un empilement de plusieurs couches de graphène liées les unes aux autres par des forces de Van der Waals avec des distances inter-plans de 3,35 Å. Le graphène représente un plan d'atomes de carbone, soit une structure hexagonale en 2D avec une hybridation  $sp^2$  ce qui conduit à la formation de trois liaisons  $\sigma$  (responsables de la rigidité et des propriétés mécaniques du graphène) et d'une liaison  $\pi$  (responsables de la conduction électronique).

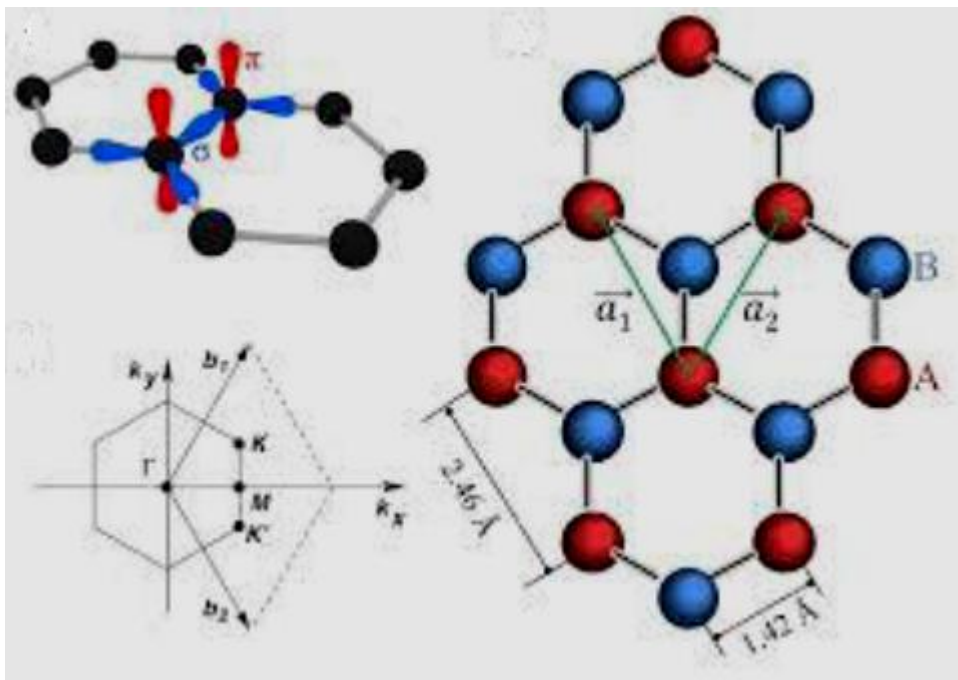


Fig. II.3. Représentations schématisées de la structure du graphène.

### II.2.2. Propriétés électroniques

La structure électronique particulière du graphène lui confère des propriétés électroniques remarquables.

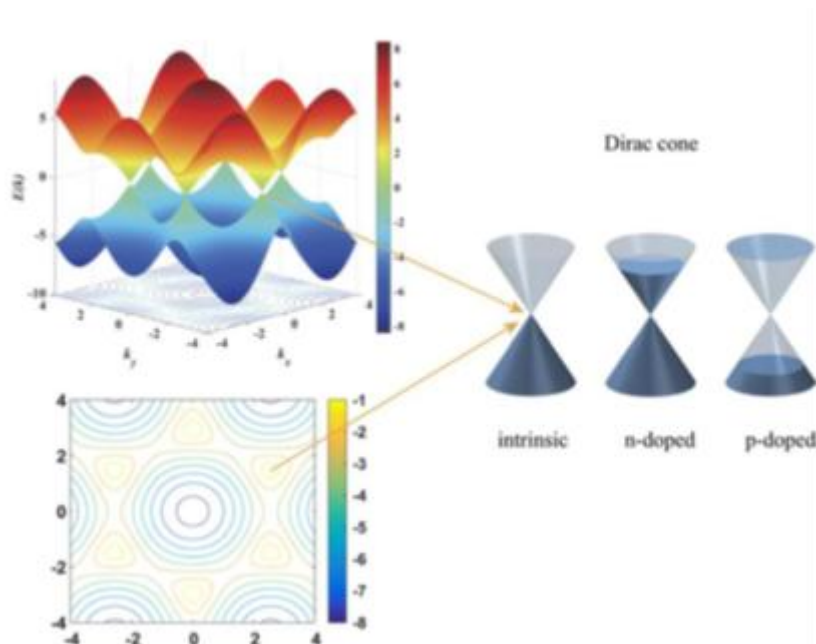


Fig. II. 4. Structure électronique du Graphène (représentation du point de Dirac) [31].

La plus marquante étant la très grande mobilité électronique (les  $\mu \approx 230\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  à température ambiante) qui est liée à la conjugaison dans le graphène avec Zéro-bande Gap entre la bande de valence et la bande de conduction, c'est un très bon conducteur de la chaleur (5300 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, à 300 K) avec une transmittance de 97,7 % dans le domaine spectral du visible, avec un module de Young égal de 1 TPa et une résistance à la rupture de 48000 kN.m.kg<sup>-1</sup> (300 fois l'acier), avec une excellente flexibilité et un allongement à la rupture de 25 % [32].

Avec une très grande surface spécifique, de 2630 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, les réactions avec le graphène se font soit par voie covalente sur les doubles liaisons du système n-conjugué, soit par interaction non dues au déplacement de la densité [31].

### II.2.3.Méthodes de synthèse du graphène

Beaucoup de techniques ont été développées pour l'élaboration du graphène, deux grands processus ont été développés pour la production du graphène, le premier processus dit « Bottom-up » permet de synthétiser des feuillets de graphène à partir de précurseurs organiques ou inorganiques, le deuxième processus « Top-down » permet d'obtenir du graphène à partir du graphite ou de nanotube de carbone.

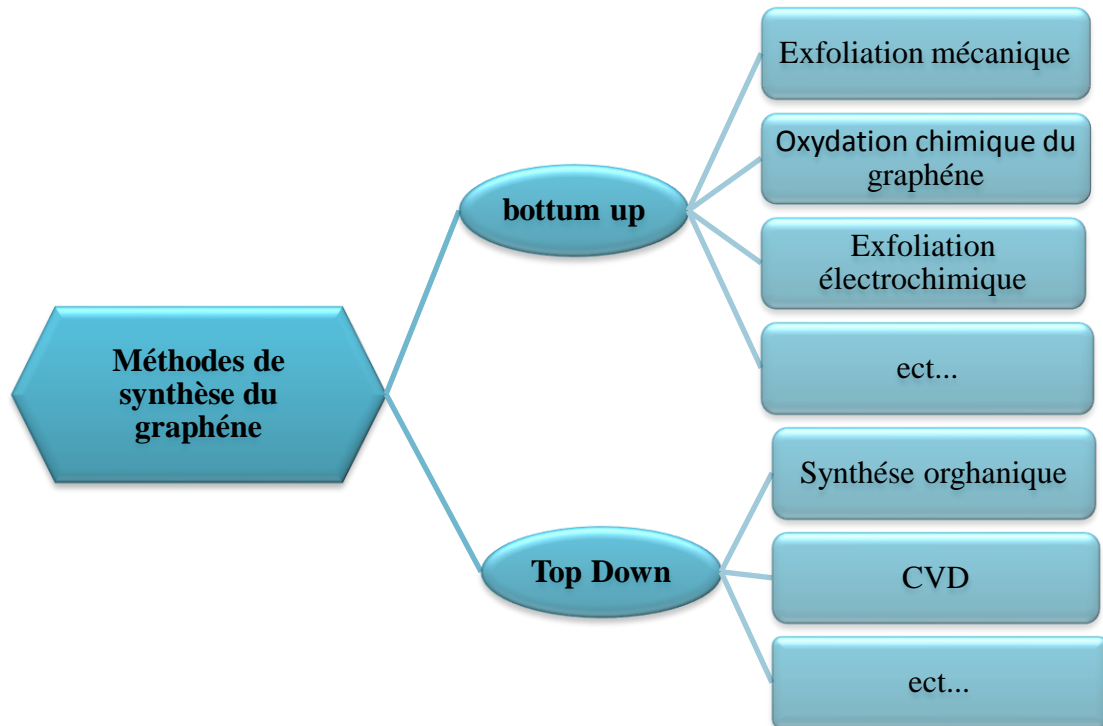


Fig.II.5. Techniques Bottom-Up et Top-Down.

### II.2.3.1. Exfoliation chimique

La voie chimique est une alternative qui s'est développée fortement pour produire du graphène à l'échelle industrielle et à bas cout en utilisant du graphite [33]. Les étapes de production de l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite, sont résumées dans le schéma suivant :

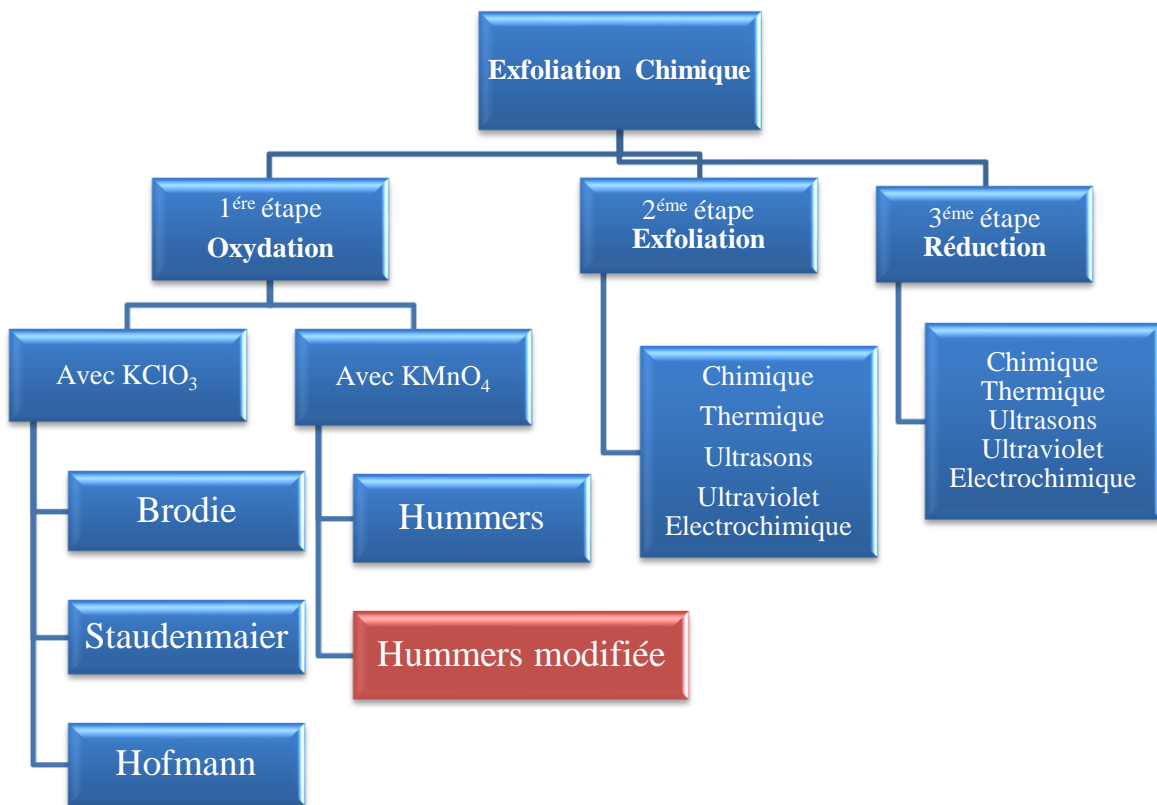


Fig.II.6. Les trois techniques d'exfoliation chimique du graphène.

#### ❖ La première étape

Repose sur l'oxydation du graphite en oxyde de graphite par traitement acide et oxydant, les principales méthodes d'oxydation du graphite ont été développées par Hummers, Brodie et Staudenmaier et impliquent différents niveaux d'oxydation. Brodie et Staudenmaier utilisent un mélange d'acide nitrique et de chlorure de potassium alors que Hummer propose une combinaison d'acide sulfurique, de nitrate de sodium et de permanganate de potassium, avec la formation de groupements chimiques à la surface du feuillet de graphène de type hydroxyle, époxyde, carbonyle ou carboxyle qui perturbent le réseau  $sp^2$ . Ce qui augmente l'espace interfoliaire de graphène, de  $3,4\text{\AA}$  à  $9,5\text{\AA}$ .

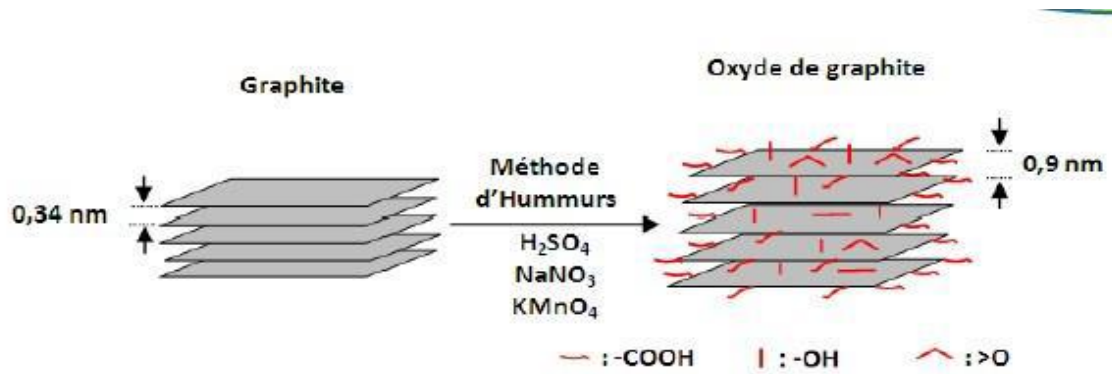


Fig. II.7. Procédés d’oxydation des flocons de graphite par la méthode Hummers [34].

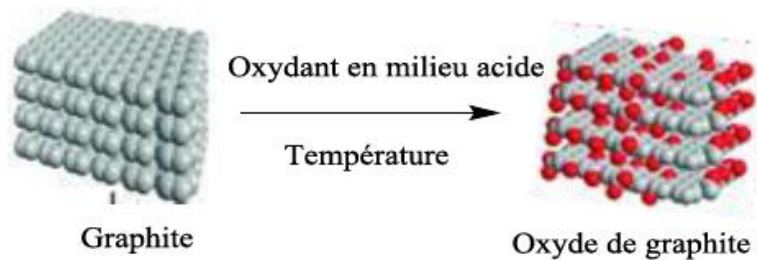


Fig. II.8. Oxydation du graphite pour préparer l’oxyde de graphite.

Les trois principales voies à partir desquelles le graphite oxydé a été préparé sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau II. 1. Méthodes d’oxydation du graphite[31].

	Brodie	Staudenmaier	Hummers	Hummers modifiée
<b>Année</b>	1858	1898	1958	2004
<b>Réactifs</b>	KClO <sub>3</sub> et HNO <sub>3</sub>	KClO <sub>3</sub> (ou NaClO <sub>3</sub> ) HNO <sub>3</sub> et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaNO <sub>3</sub> et KMnO <sub>4</sub> et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaNO <sub>3</sub> et KMnO <sub>4</sub> et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>C :O</b>	2.16 2.28	Non communiqué 1.85	2.25 2.17	1.8
<b>Temps de réaction</b>	3-4 jours 10h	1-2 jours 10jours	2h 9-10h	5jours
<b>Distance Interplans A°</b>	5.9	6.2	6.7	8.3

### ❖ La deuxième étape

Consiste à séparer les feuilles d'oxyde de graphène (GO) par exfoliation (chimique, thermique, ultrasons, électrochimique... etc.).

L'oxyde de graphène (GO) contient des groupes fonctionnels oxygènes tels que les groupements : hydroxyle (-OH) ; carbonyle (C=O) ; carboxyle (O-C=O) et époxydes (C-O-C).

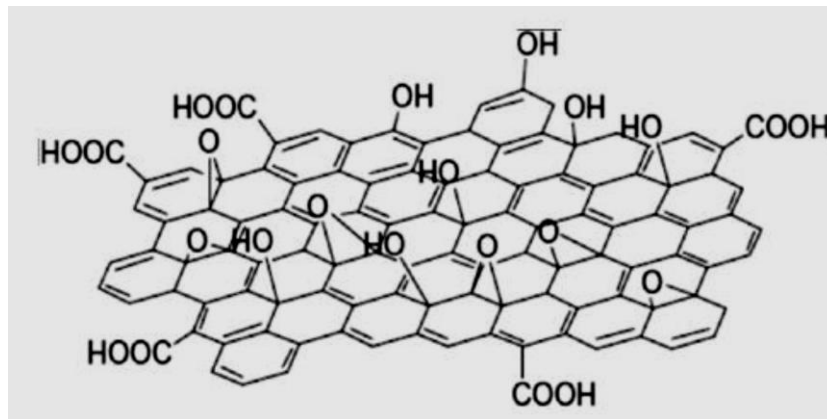


Fig. II.9. Structure de l'oxyde de Graphène.

### ❖ La troisième étape

Repose sur la réduction de la teneur en oxygène par des méthodes chimiques, thermiques, photochimiques, photo thermiques, microbiennes/bactériennes, par micro-ondes, ou bien encore par une exfoliation d'oxyde de graphite réduit.

Le graphène obtenu, est nommé oxyde de graphène réduit (**rGO**) car il reste toujours des groupements oxydés à la surface du graphène, ce qui se traduit des propriétés électriques, mécaniques, thermiques et optiques moins attractive que ceux du graphène pure. Des réducteurs différents donneront lieu à des rapports carbone/oxygène différents et à des compositions chimiques différentes dans l'oxyde de graphène réduit. Les réducteurs les plus utilisés sont l'hydrazine ou le tetrahydroborate de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ). L'hydrazine est le meilleur agent réducteur, car il n'interagit pas avec l'eau, alors que le  $\text{NaBH}_4$  peut être hydrolysé par l'eau.

#### II.2.3.2. Exfoliation électrochimique

L'exfoliation électrochimique d'une électrode en graphite est réalisée en utilisant une solution aqueuse ionique (électrolyte) tels que :  $\text{KOH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ...etc., afin de former des Couches de graphène tout en éliminant les agents oxydants/réducteurs. Le mécanisme d'exfoliation électrochimique proposé par Khaled Parvez, se résume [35] à :



- ✚ L'application de tension de polarisation entraîne une réduction de l'eau à la cathode, créant des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^*$ ) et oxygène ( $\text{O}^*$ ) qui oxydent les limites de bord et / ou de grain du graphite.
- ✚ L'oxydation aux limites des bords et des grains conduit ensuite à la dépoliarisation et à l'expansion des couches de graphite, facilitant ainsi l'intercalation des ions sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) dans les couches graphitiques. Au cours de cette étape, les molécules d'eau peuvent  $\text{CO}^-$  intercaler avec les anions  $\text{SO}_4^{2-}$ .
- ✚ La réduction des anions  $\text{SO}_4^{2-}$  et l'auto-oxydation de l'eau produisent des espèces gazeuses telles que  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  et autres, comme en témoigne l'évolution vigoureuse des gaz au cours du processus électrochimique. Ces espèces gazeuses peuvent exercer des forces importantes sur les couches de graphite, qui sont suffisantes pour séparer les couches de graphite faiblement liées les unes des autres.

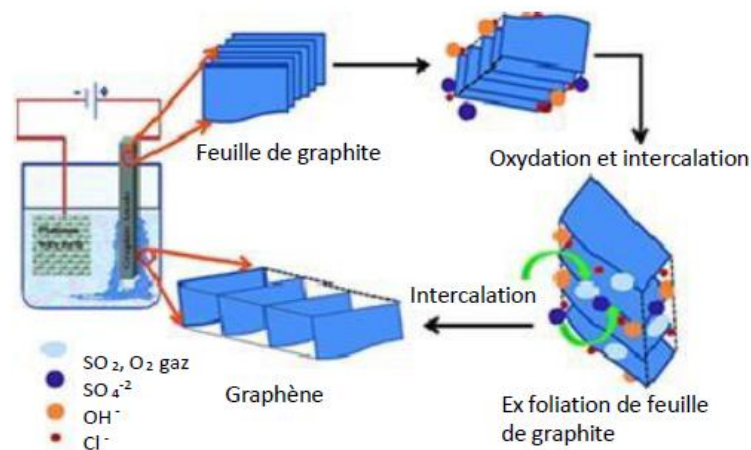


Fig. II.10. Schéma représentant l'exfoliation électrochimique.



Fig. II.11. Les applications du graphène.

Toutes ces propriétés sont passionnantes pour les chercheurs et les entreprises du monde entier, car le graphène a le potentiel de révolutionner des industries entières, dans les domaines de l'électricité, de la conductivité, de la production d'énergie, des batteries, des capteurs et plus encore [36].

#### II.2.4.Applications mécaniques

Le graphène est le matériau le plus résistant au monde et peut être utilisé pour améliorer la résistance d'autres matériaux. Des dizaines de chercheurs ont démontré que l'ajout ne serait-ce qu'une infime quantité de graphène aux plastiques, aux métaux ou à d'autres matériaux peut rendre ces matériaux beaucoup plus solides - ou plus légers (car vous pouvez utiliser une plus petite quantité de matériau pour obtenir la même résistance).

Ces matériaux composites enrichis au graphène peuvent trouver des utilisations dans l'aérospatiale, les matériaux de construction, les appareils mobiles et de nombreuses autres applications.

#### II.2.5.Applications thermiques

Le graphène est le matériau le plus conducteur de chaleur trouvé à ce jour. Comme le graphène est également résistant et léger, cela signifie qu'il s'agit d'un excellent matériau pour la fabrication de solutions de diffusion de chaleur, telles que des dissipateurs de chaleur ou des films de dissipation thermique. Cela pourrait être utile à la fois en microélectronique (par exemple pour rendre l'éclairage LED plus efficace et plus durable) et également dans des applications plus importantes - par exemple des films thermiques pour appareils mobiles. Les derniers smartphones de Huawei, par exemple, ont adopté des films thermiques à base de graphène.

### II.3.Oxyde de graphène

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

L'oxyde de graphène est un précurseur clé du graphène et le développement de méthode pour le synthétiser et le fonctionnaliser permettra en générale de développer de nouveaux matériaux plus accessible et moins couteux à base du carbone.

### II.3.1. Structure

Plusieurs modèles ont été proposés pour établir la structure d'oxyde de graphène avec précision, au début les recherches sur la structure proposaient que le réseau de carbone fût régulier et composé d'unités discrètes se répétant, dans le modèle initial, Hofmann et Holst (Hofmann, 1939) ont proposé que les groupements hydroxyle (-OH) et époxyde (1,2-éther) étaient distribués aléatoirement sur le plan basal parallèle à l'axe horizontale de l'oxyde du graphène. Dans ce modèle, le squelette de carbone est d'hybridation  $sp^2$ . Plus tard, pour expliquer l'acidité d'OG, le modèle incorporait la présence d'énols et de cétone dans la structure, ainsi que des éthers cyclique en position 1 et 3 [37]. En résumé, selon le modèle générale proposé pour expliquer la structure de carbone de type  $sp^3$ , la feuille d'oxyde du graphène se compose d'un réseau à base de carbone de cycle hexagonal ayant à la fois des tonnes de carbone hybridés  $sp^2$  et d'atomes de carbone hybridé  $sp^3$  portant des groupements fonctionnels oxygénés, ces fonctions oxygénés lui confèrent des propriétés amphiphiles par leur présence sur les bordures (hydrophile) et un plan basal hydrophobe. Ceci lui permet entre autres d'avoir une meilleure solubilité que le graphène dans différents solvants. Par contre les fonctions oxygénées se comportent comme une barrière au transport de charge en interrompant le parcours de percolation [38].

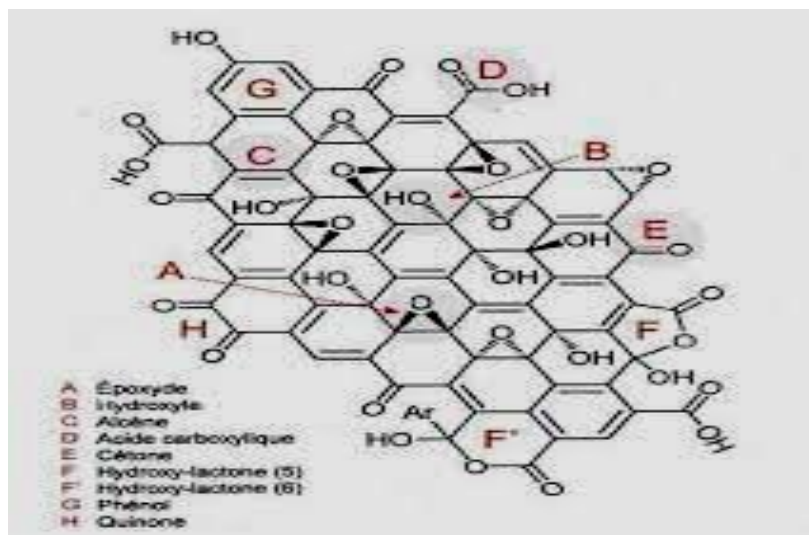


Fig. II.12. La structure d'oxyde de graphène selon le modèle de Ierf-Klinowski incluant les modifications apportées par Gao et Szabo

### II.3.2. Propriétés

L'oxyde du graphène possède des bonnes propriétés mécaniques avec un module de Young de 32 GPa, mais il n'est pas un bon conducteur d'électricité en raison de la structure  $\pi$ -orbitale au niveau de ses fonctions oxydées. De plus, il possède des propriétés optiques intéressantes dues à la présence d'un phénomène de photoluminescence (PL). Cette luminescence se situe

dans la région UV-proche infrarouge, est essentiellement due à la recombinaison des paires d'électrons-trous (e-h), et est localisée au sein de petits groupes de carbone  $sp^2$  intégré au sein d'une matrice de carbone  $sp^3$ .

L'oxyde de graphène présente une très grande surface spécifique déterminée par la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T). La surface calculée pour l'oxyde de graphène est de  $890\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , tandis que celle calculée expérimentalement en solution aqueuse est de  $736\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  [39]. D'autres propriétés se confèrent tel que les propriétés amphiphile ou il est chargé négativement dans des conditions physiologiques. Il présente un plan basal hydrophobe et des bordures hydrophiles, ce qui est différent du graphène. Cette différence permet à l'oxyde de graphène d'avoir une meilleure solubilité dans différents solvants (concentrations supérieures à  $1\text{ mg}.\text{ml}^{-1}$  dans certains solvants organiques et dans l'eau à plus de  $7\text{ mg}.\text{ml}^{-1}$ ).

### II.3.3. Application

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

- Dans les recherches biomédicales comme transporteur dans la libération des médicaments /des gènes et dans l'imagerie biomédicale.
- Dans la science de l'environnement pour des détections multiples ou encore dans la décontamination des eaux de divers déchets liés aux rejets pharmaceutiques.
- Les applications comprennent l'utilisation dans les matériaux composites en graphène/polymères, les batteries, la recherche biomédicale, les cellules solaires, super condensateurs, les supports pour catalyseurs métalliques, les matériaux à faible perméabilité, les biocapteurs, les matériaux multifonctionnels, la recherche sur le graphène [40].
- Les applications de l'oxyde du graphène ne se résument pas seulement ici, il peut être intégré dans différentes matrice céramiques ou polymère pour améliorer les propriétés électriques, thermiques et mécaniques.
- Il peut être utilisé aussi en optoélectronique, détection et imagerie, dans les dispositifs photoniques, y compris les cellules électroluminescentes et les photos détecteurs.

#### II.4. L'oxyde du graphène réduit

Le matériau obtenu par réduction d'oxyde de graphène est nommé **oxyde du graphène réduits** (rGO « reduced graphene oxide »), ce dernière est produit avec une grande proportion de monofeuillets graphéniques.

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

##### II.4.1. La réduction thermique

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

##### II.4.2. La réduction chimique

Parmi les méthodes les plus prometteuses pour la production des nanofeuillets du graphène en grande quantité et de bonne qualité sont celles basées sur l'exfoliation et la réduction de l'oxyde du graphène. Cette méthode consiste à séparer les différents feuillets du graphite et enlever les groupes contenant l'oxygène présents sur la surface et le bord de l'oxyde du graphène, à partir de l'exfoliation chimique oxydante du graphite naturel par voie humide (méthode Hummers). Ensuite, à l'aide des techniques de centrifugation différentielle et de filtration millipore, le GO peut être séparé en nano-couches ayant une «épaisseur environ de 1,1 à 1,6 nm selon le niveau d'hydratation d'oxyde de graphène et de la technique utilisée pour effectuer la mesure de l'épaisseur des feuillets.

Cette voie de synthèse permet la production de nano-couche du graphène de haute qualité aux dimensions latérale comprises entre 1 et 5 nm et avec très peu de défauts dans la structure.

# ***Techniques éxpérimentales***



Ce chapitre a pour but de présenter le matériel et les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude et aussi les différentes techniques de caractérisations physico-chimique comme la spectroscopie infrarouge (FT-IR), la spectroscopie UV-Visible et la diffraction des rayons X (DRX) avec des tests électrochimique.

### III.1. Matériels et méthodes

Différents appareillages et montages ont été sollicités pour l'élaboration et la caractérisation de nos échantillons.

#### III.1.1 Montages des synthèses

Différents montages ont été réalisés durant ce stage pour l'élaboration de nos échantillons.

##### III.1.1.a. Montage de synthèse de l'OG par exfoliation chimique (méthode d'Hummers)

Ce montage est constitué d'un bûcher immergé dans un bain de glace, le chauffage et l'agitation se font à l'aide d'une plaque chauffante avec agitation magnétique équipée d'un système de régulation de température.



Fig. III.1. Montage de synthèse de l'OG par la méthode d'Hummers modifiée.

### III.1.1.b. Montage et appareillage électrochimique

Le dispositif électrochimique utilisé est représenté sur la fig.III.2. La cellule électrochimique à trois électrodes, d'une contenance de 150 ml, possède une double paroi. L'électrode de référence au calomel saturé (ECS) est protégée par une allonge dont la teneur en sulfate est identique à celle du milieu d'étude, ce qui permet d'éviter un transfert des ions chlorure de l'électrode à la solution réactionnelle. La reproductibilité des valeurs de potentiel est obtenue par une vérification régulière du potentiel d'équilibre de l'électrode de référence. L'électrode de travail. L'électrode auxiliaire ou contre-électrode est classiquement constituée d'une plaque fine de platine de surface bien supérieure à celle de l'électrode de travail. Les trois électrodes sont reliées à un Potentiostat/Galvanostat la marque AUTOLABE (PGSTAT302N) piloté par un ordinateur via le logiciel NOVA 2.0<sup>®</sup>.

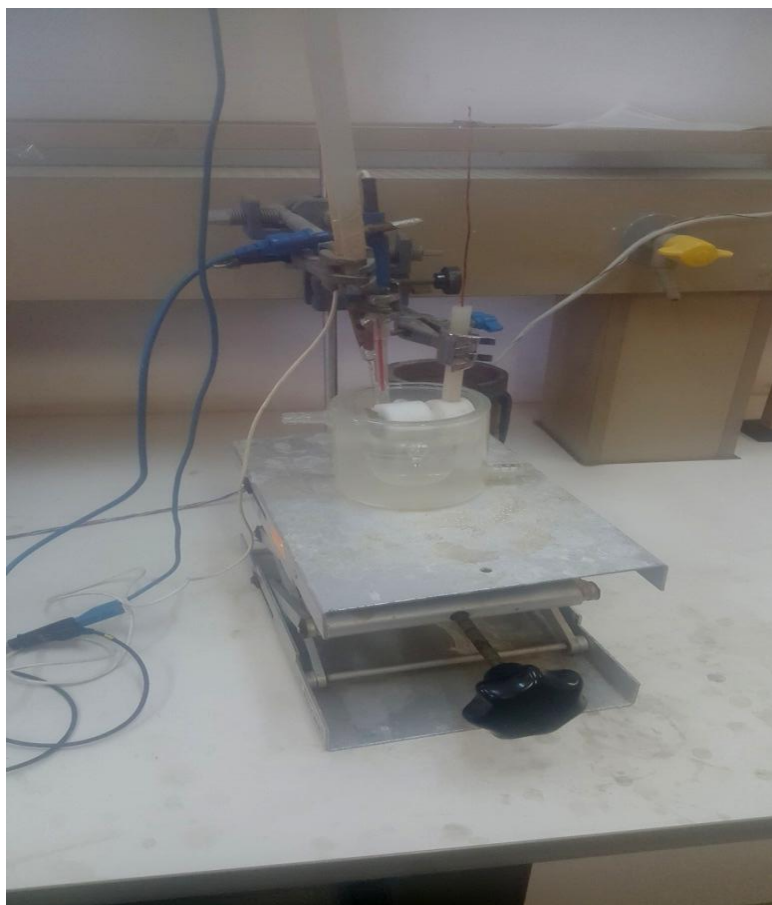


Fig.III.2.Montage de la cellule électrochimique à trois électrodes.

### III.1.2. Appareillages

#### III.1.2.1 Séchage

Pour le séchage, on a utilisé une étuve équipée d'un système d'aération avec une plage de température allant jusqu'à 300°C.





Fig. III. 3 : Photo de l'étuve utilisée pour le séchage.

### III.1.2.2 Ultrasons

Pour la dispersion de nos échantillons, on a utilisé un bain à ultrasons de fisher Bioblock Scientific.



Fig.III.4: Photo de l'ultrason.

### III.1.2.3 Balance analytique

Une balance analytique de précision 0,1 mg est utilisée pour la pesée des petites quantités.

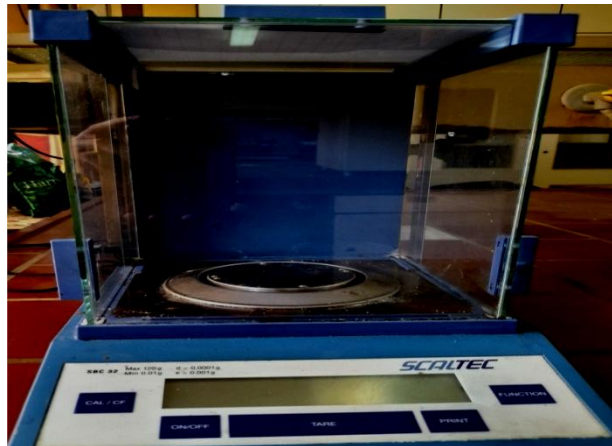


Fig. III. 5 : Photos de la balance analytique.

#### III.1.2.4. Voltalab

Toutes les expériences électrochimiques ont été réalisées avec un potentiostat de marque Autolabe.



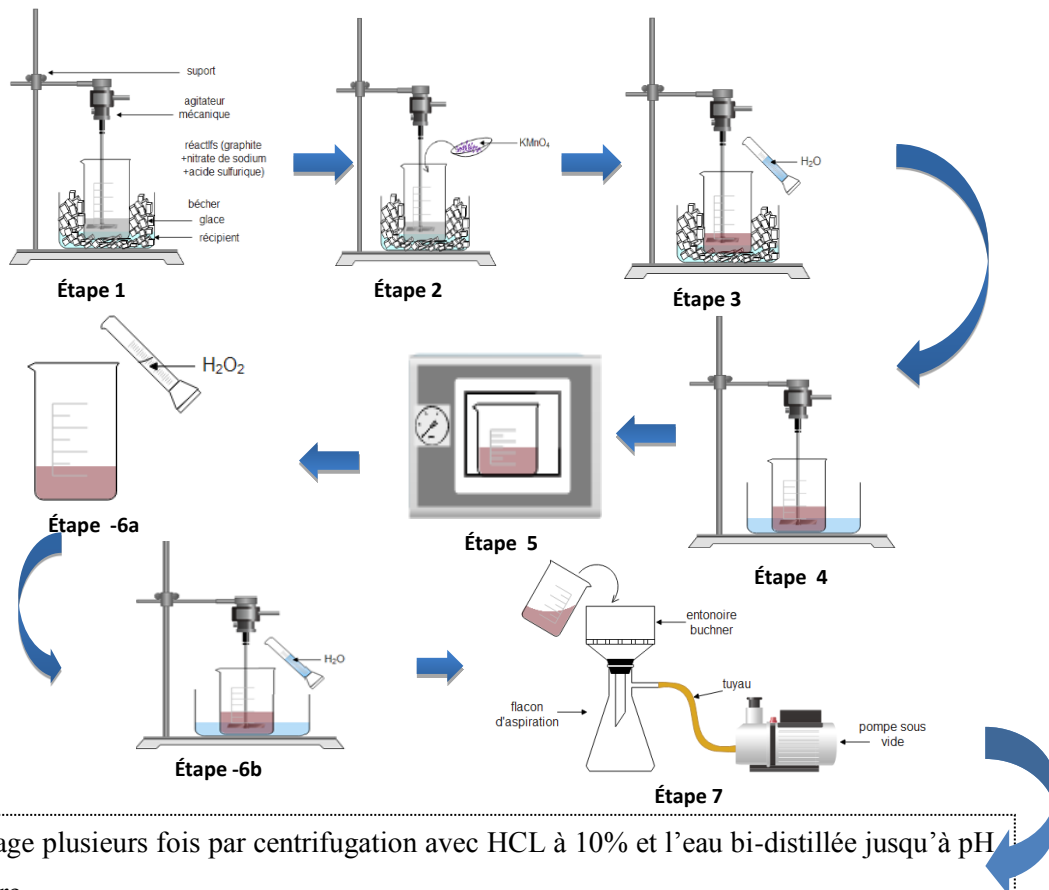
Fig. III.6 : Photo de l'appareille Voltalab.

### III.2. Les protocoles expérimentaux

#### III.2.1. La méthode Hummers modifiée

- L'oxyde de graphène a été préparé à partir de graphite naturel en utilisant une méthode Hummers modifiée. Dans une expérience typique, du graphite (2g), du nitrate de sodium  $\text{NaNO}_3$  (2g) et du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (90ml) (90%) ont été mélangés et agités pendant 2heurs dans un bain de glace ( $0-5^\circ\text{C}$ ).
- Par la suite, 12g de permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) ont été ajoutés lentement de sort à garder la température du bain inférieure à  $15^\circ\text{C}$  et agité pendant 2h.

- Le mélange est dilué avec une addition très lente de 184 ml d'eau et maintenu sous l'agitation magnétique pendant 2 heures.
- Le bain de glace est ensuite retiré et le mélange a été agité à 35°C pendant 2 heures.
- Le mélange ci-dessus est maintenu dans un système de reflux pendant 10 jusqu'à 15 minutes la température 98°C. après en changeant la température à 30°C encore à la température 25°C pendant 2 heures.
- La solution est finalement traitée avec 40 ml de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pour que la couleur soit jaune.
- Dans deux béchers séparés on met 174ml de la solution préparée et 200ml d'eau et ajouté dans chacun bécher et agitée pendant 1 heure à température ambiante. Il est alors maintenu dans agitation pendant 4 heures, où les particules déposent au fond et l'eau restante est versée pour filtrer.
- Le mélange résultant est lavé plusieurs fois par centrifugation avec l'acide chlorhydrique HCl à 10% et ensuite avec de l'eau bi-distillée jusqu'à ce qu'il forme une substance analogue à un gel (pH neutre).
- Après centrifugation le gel est séché à 60°C pendant plus de 8 heures.



Lavage plusieurs fois par centrifugation avec HCL à 10% et l'eau bi-distillée jusqu'à pH neutre.

Après centrifugation le produit final est séché à  $60^\circ\text{C}$  pendant plus de 8 h.

Fig.III.7. Schéma représentative de mode opératoire de synthèse d'oxyde de graphène.

### III.2.2. La réduction d'oxyde du graphène (rGO)

Pour obtenir de l'oxyde du graphène réduit à partir des poudres de l'oxyde du graphène obtenus par la méthode Hummers modifiée. On prend 100 milligramme de la poudre séchée de GO et mis dans un bécher vide. Cette dernière est couverte avec de papier aluminium foré à plusieurs reprises avec une pointe d'aiguille. Les tous placés chauffants à  $350^\circ\text{C}$  pour une durée de 10 minutes. Le produit de la réduction thermique est récupéré, c'est la poudre **rGO**.

### III.2.3. Synthèse de nano-feuillet CuO/rGO

Une simple et brève méthode en phase liquide a été adoptée pour fabriquer les nano composites du CuO/rGO. En bref, 40 mg de GO ont été dispersés dans 100 ml d'éthylène glycol (EG) par sonication pendant 2 heures pour obtenir une couche de flocons du graphène. Ensuite, 0,34 g de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a été dissous dans la suspension mise dans un bain à ultrasons pour sonication pendant 2h, ensuite, 10 ml de  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (70% en poids), avec 1g de solution mixte de NaOH à été ajouté dans la suspension ci-dessous sous agitation magnétique et chauffé à  $120^\circ\text{C}$  dans un bain d'huile pendant 2h, enfin, la poudre collectée a été rincée à

répétition à l'eau et à l'éthanol plusieurs fois et séché dans un pièce à la même température. Ensuite, la poudre a été dispersée dans 100ml de H<sub>2</sub>O (20% en poids) sous agitation magnétique pendant 24 h. Après la réaction, le produit a été recueilli par filtration sous vide et lavé avec de l'eau et de l'éthanol plusieurs fois.

#### III.2.4. Protocole expérimental de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO

Une suspension rGO a été préparée avec de l'eau bi distillée suivie d'une ultra-sonication pendant 1 h. Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> a été mélangé dans de l'eau bi distillée et aux ultrasons pendant 1h. Plus tard, rGO et Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ont été mélangés pour former une nouvelle solution ordinaire (75 ml). Le rapport requis a été préparé en gardant rGO et Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (1 : 3). Après quoi la solution obtenue a été agitée pendant 30 min, puis le pH de la solution a été ajusté à 2 en ajoutant des gouttelettes de HCl. La suspension est laissée vieillir plusieurs heures à 60°C dans un bain-marie. Après quoi la même suspension a été transférée dans un autoclave en acier inoxydable revêtu de téflon (100 ml) et a été maintenu à 150 °C pendant 24 h. le produit obtenu a été lavé avec de l'eau distillée et de l'éthanol plusieurs fois. Le produit final a été récupéré par centrifugation (9 000 tr/min) et séché à température ambiante pendant 24 h.

#### III.2.5. La préparation d'une encre (pastille)

Le matériau actif est mélangé à du noir de carbone Super P (carbone sous forme de nanoparticules) afin d'assurer la conductivité électrique. Puis, afin d'avoir une bonne tenue mécanique de l'électrode, on ajoute au mélange du poly fluorure de vinyldiène (PVDF). La composition massique finale du mélange de l'électrode est de 60 % réactif, 20 % noir de carbone et 20 % PVDF. Le tout est dissous dans le DMF, qui est un bon solvant du PVDF pour obtenir une encre avec la viscosité souhaitée permettant une conduction de courant. . L'encre est ensuite étalée sur des feuilles fines (1mm) de cuivre. L'enduction est ensuite séchée une première fois à 55 °C pendant 12 h. Puis des électrodes de diamètre 17 mm sont découpées. Enfin, ces électrodes sont séchées une deuxième fois à 80 °C pendant 48 h [41].

#### III.2.6. Préparation de la solution tampon (phosphate salin (PBS))

Le tampon phosphate salin (souvent abrégé PBS, de l'anglais phosphate-buffered saline) est une solution tampon couramment utilisée en biochimie. Il s'agit d'un soluté physiologique contenant du chlorure de sodium, du phosphate di-sodique, du phosphate mono-potassique et un peu de chlorure de potassium. En général, la concentration de ces sels est celle du corps humain (isotonicité). Ce tampon sert surtout à rincer les cellules lorsqu'il faut enlever toute trace de milieu avant de les traiter. Il est prévu pour un usage sur les cellules maintenues hors de l'incubateur à CO<sub>2</sub> et n'est pas conçu pour des incubations à long terme. Son pouvoir

tampon repose sur le couple di-hydrogénophosphate / hydrogénophosphate ( $pK_a = 7,2$ ), qui est par ailleurs un des trois grands mécanismes permettant le maintien du pH sanguin ( $HPO_4^{2-} + H^+ = H_2PO_4^-$ ). Pour préparer 1000 ml de PBS 1M, on dissout 8 grammes de NaCl / 0,2 grammes de KCl / 1,42 grammes de  $Na_2HPO_4$  / 0,24 grammes de  $KHPO_4$ . Enfin le pH est ajusté en ajoutant des gouttes de HCl.

### III.3. Techniques de caractérisation

#### III.3.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier est une technique non destructive. Le principe de la spectroscopie infrarouge (FT-IR) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge de spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Avec un spectromètre, cette absorption de rayonnement infrarouge par les matériaux de l'échantillon est mesurée en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombres d'onde, typiquement de  $4000$  à  $650\text{ cm}^{-1}$ ). Le résultat est un spectre qui donne une "empreinte chimique" distinctive qui peut être utilisée pour visualiser et identifier des échantillons organiques [42].

La spectroscopie FT-IR convient très bien à l'analyse d'éléments organiques de certains éléments inorganiques, car elle donne de l'information sur les liens chimiques et les structures moléculaires.

En effet, chaque molécule absorbe la lumière infrarouge à des longueurs d'onde caractéristiques de ses modes vibrationnels. Une mesure du spectre infrarouge permet souvent d'identifier la composition moléculaire pour différents types d'échantillons solides, liquide ou viscoélastique.

L'accessoire ATR diamant permet de faire des analyses sur la plupart des échantillons sans préparation particulière. Il permet également d'enregistrer des spectres infrarouges à différentes températures entre  $20$  et  $200^\circ\text{C}$ . Possibilité de faire des mesures en polarisation [43].

### Principe

Le faisceau entre sous incidence normale par rapport à l'une des arêtes de cristal (l'arrêt du trapèze fait un angle  $\alpha=45^\circ$  avec la base de cristal) et atteint l'interface entre le milieu 1 et le milieu 2. Le faisceau crée une onde évanescente dans le milieu 2 au-dessus du cristal d'ATR pourvu que la condition de réflexion totale soit satisfaite. Le faisceau est ainsi réfléchi plusieurs fois avant de ressortir par l'autre face du prisme. L'intensité du faisceau est alors mesurée par le détecteur.

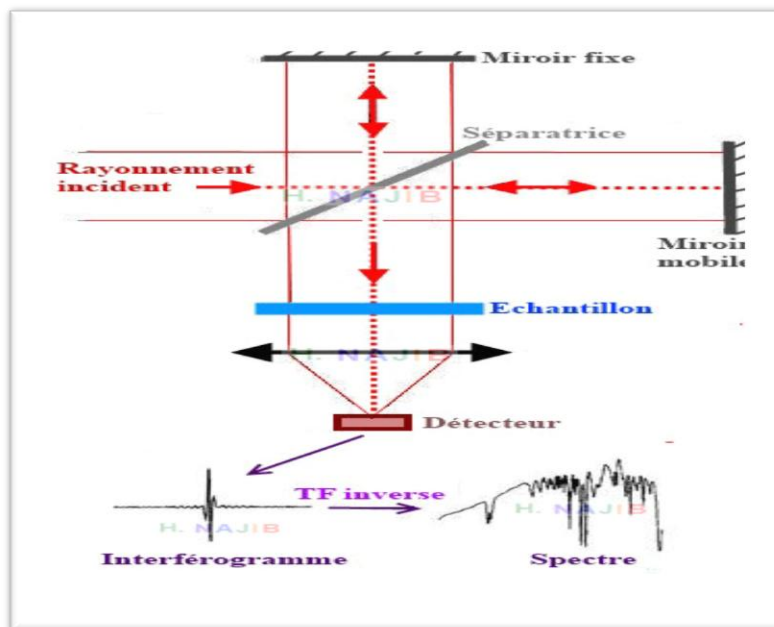


Fig.III.8. Schéma illustratif du fonctionnement de la spectroscopie infrarouge

### III.3.2. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm-1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques (s). Cette spectroscopie fait partie des méthodes de spectroscopie électronique. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide. Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en

fonction de la longueur d'onde. Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence qui mesure l'intensité lumineuse émise par un échantillon quand il est éclairé à une longueur d'onde où il absorbe. La fluorescence met en jeu des transitions depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité [44].



Fig.III.9. Spectroscopie UV-visible

### Principe

La technique de spectrophotométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert ( $A = \epsilon * L * C$ ), qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie.

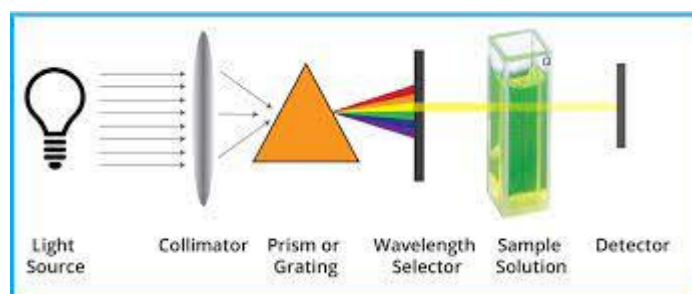


Fig.III.10. Schéma de principe de la spectroscopie UV-vis

### III.3.3. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse qui permet d'étudier les différentes phases de matières et matériaux cristallins. L'appareil illustré est constitué d'une source de rayons X (tube à rayon X), d'un monochromateur et d'un détecteur. Lors de l'interaction des rayons X avec la matière, trois phénomènes principaux se produisent, l'effet



photoélectrique, la diffusion incohérents (perte d'énergie de collision des photons incidents) et la diffusion cohérente.

### Principe

Les rayons X sont générés dans un tube sous vide en chauffant une cathode en tungstène par une tension électrique. Par la suite, la surface de l'échantillon représentée par un empilement de plans est bombardée par ces rayons X. les rayons diffusés auront la même fréquence que les rayons de la source, ceci est connu sous le nom de diffusion cohérente ou diffusion Rayleigh. Dans des cas précis et comme illustré en fig.III.11, l'angle de réflexion est égale à l'angle incident et l'énergie du photon diffracté est plus faible que celle du photon incident, ceci est une caractéristique du phénomène de diffraction qui suit la loi de Bragg [45].

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

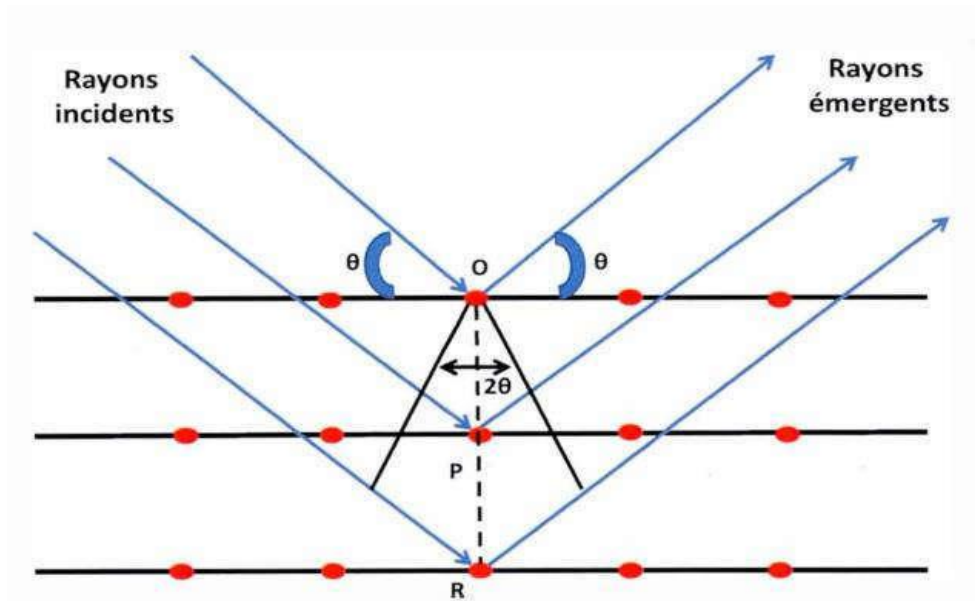
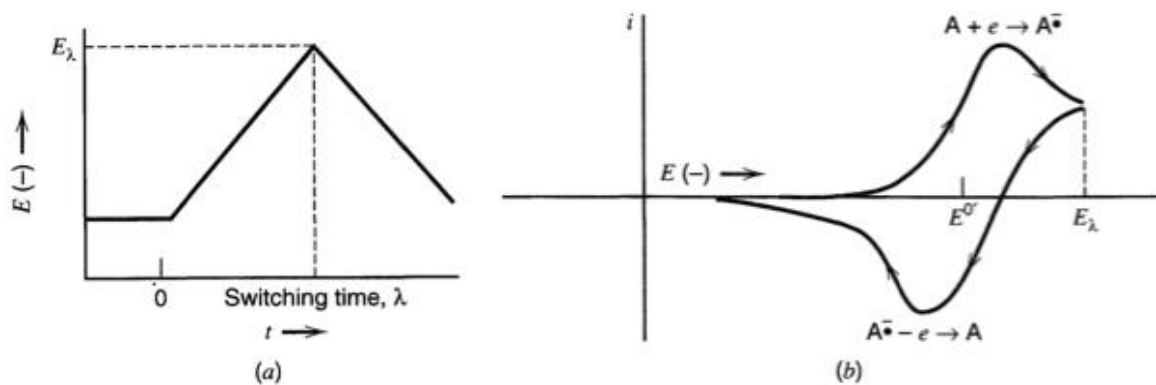


Fig.III.11. Processus de diffraction des rayons X lors d'interaction avec la matière.

### III.3.4. La voltammétrie cyclique

Les techniques de voltammétries se basent sur l'étude de la relation qui s'établit entre le potentiel d'électrode E et le courant i qui parcourt une cellule électrochimique lorsque ce potentiel est imposé. Le courant mesuré reflète le mécanisme et le taux des différentes réactions associées à un processus d'électrode, et permet une détermination qualitative ou quantitative des paramètres caractéristiques (thermodynamiques et cinétiques) associés lorsqu'un modèle théorique du processus est disponible. En voltammétrie cyclique (CV), le potentiel imposé est une fonction linéaire du temps à taux constant (vitesse de balayage), et dans une même expérience, il est varié d'abord dans une direction (généralement vers les potentiels négatifs), et ensuite dans la direction inverse. Le balayage permet d'observer facilement le comportement du système à différents potentiels et ainsi d'identifier les

différentes espèces électro actives. L'inversion de la direction de variation du potentiel permet d'observer à la fois le comportement électrochimique des réactifs et des produits, et donc la réversibilité des réactions. De plus, la vitesse de balayage offre un moyen direct de contrôle du régime cinétique des réactions (régime réversible, quasi-réversible, irréversible) et sa variation permet d'observer les réactions sous différents régimes et de diagnostiquer leur mécanistique. La technique de voltammétrie cyclique est généralement applicable à tous types d'électrodes et électrolytes. La Figure III.12 montre la forme générale du potentiel et du courant dans une expérience de voltammétrie cyclique.



**Fig.III.12.** Voltammétrie cyclique : (a) forme du potentiel d'électrode (b) Forme du Voltamogramme résultant.

***Résultats***  
***et***  
***Discussions***

Cette partie du mémoire sera consacrée à la présentation de l'essentiel des résultats, les caractérisations optico-physiques entre autre les résultats FT-IR et UV-vis seront présentés en premiers, suivis des caractérisations de structure (DRX) pour terminer avec les caractérisations électrochimiques objet essentiel de ce travail.

#### IV.1.Caractérisation par la spectroscopie infrarouge (FT-IR)

L'oxyde de graphène synthétisé par la méthode Hummers a été caractérisé par la spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier dans la gamme spectrale  $500-4000\text{ cm}^{-1}$ .

Cette analyse FT-IR a été effectuée afin d'étudier la structure et les groupes fonctionnels dans la poudre de graphite, l'oxyde de graphène (graphite) et dans l'oxyde de graphite réduit.

##### ➤ Graphite

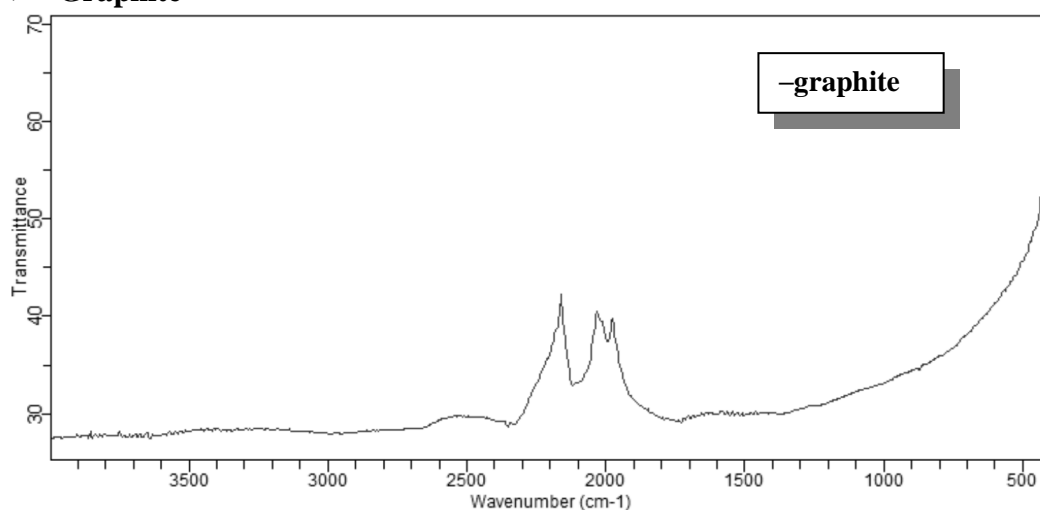


Fig.IV.1. Représente un spectre FT- IR du graphite

Le spectre FT-IR obtenu montre la présence de deux pics ; l'un à  $\nu= 1950\text{ cm}^{-1}$  correspondant au groupe fonctionnel d'alcène ( $\text{C}=\text{C}$ ) et l'autre à  $2100\text{ cm}^{-1}$  correspond au groupe fonctionnel d'alcyne ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ).

##### ➤ L'oxyde de graphène

A partir de la poudre de graphite précédente, nous avons suivi un protocole pour la synthèse de l'oxyde de graphène par la méthode de Hummers modifiée.

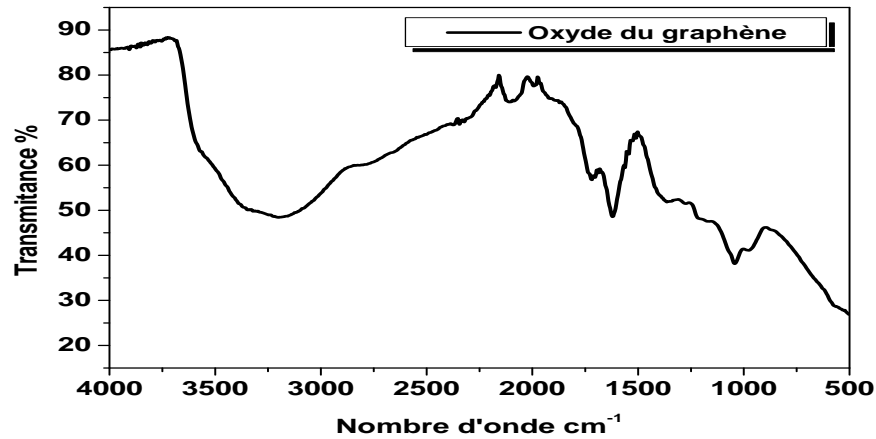


Fig. IV.2. Spectre FT- IR de l'oxyde de graphène GO

Le spectre montre une bande large entre 3000 et 3500  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration des groupes hydroxyle  $-\text{OH}$  des molécules d'eau adsorbées par le matériau d'oxyde de graphène.

Une bande fine et étroite à 1615  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration des fonctions d'alcène ( $\text{C}=\text{C}$ ) [46].

Un pic fin de faible intensité est observé aux alentours de 1100  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des vibrations d'élongation de la liaison carbone-oxygène ( $\text{C}-\text{O}$ ). Ce qui en soit une preuve de la fonctionnalisation de la surface du graphène sur laquelle sont greffés des groupes fonctionnels.

➤ Oxyde de graphène réduit (rGO)

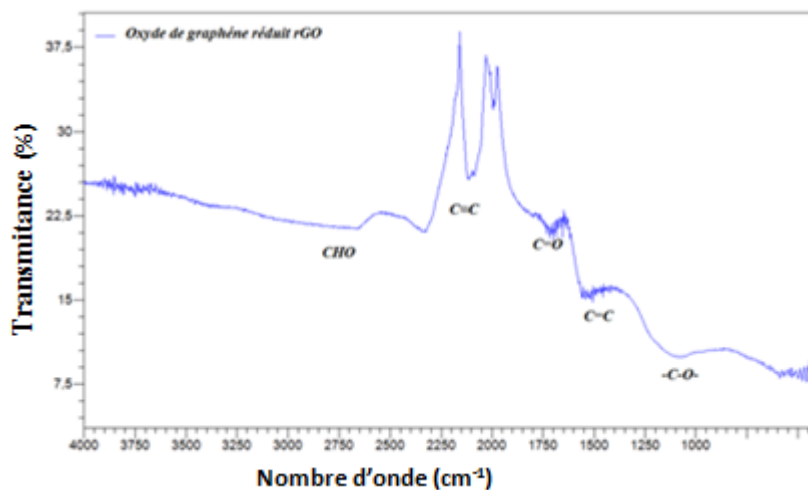
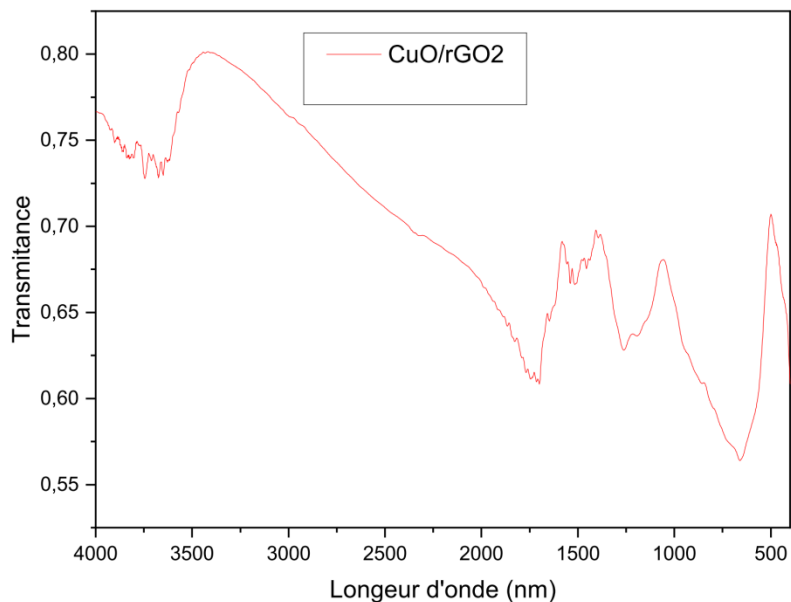


Fig. IV.3. Le spectre de FTIR de l'oxyde de graphène réduit rGO

Après une réduction thermique des poudres d'OG nous avons obtenu un spectre représenté sur la fig. IV.4. Le spectre montre une absence des groupes fonctionnel alcool (-OH) après le traitement thermique à 300 °C, une faible présence de cétone (C=O) à 1735  $\text{cm}^{-1}$ , aldéhyde (CH=O) à 2800  $\text{cm}^{-1}$ , alcène et des alcynes à 1100  $\text{cm}^{-1}$  et 2100  $\text{cm}^{-1}$  respectivement. IL apparait que le traitement thermique est très efficace pour réduire l'oxyde de graphène (GO) pour former l'oxyde de graphène réduit . On réduit les groupes fonctionnels oxygène dans GO.

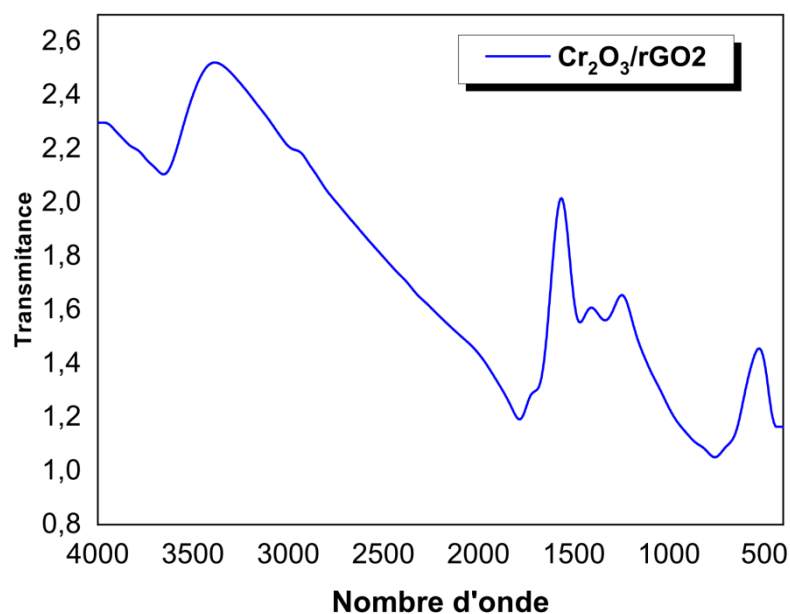
➤ **CuO/rGO**



**Fig. IV.4.** Spectre de FT-IR CuO/RGO

Le spectre montre une bande à 526  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration des liaisons Cu-O qui confirme que les ions du cuivre ont bien été introduit sur la surface de l'oxyde de graphène durant la synthèse [47].

Une bande large à 3433  $\text{cm}^{-1}$  correspond à vibration -OH

➤  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ Fig.IV.5. Spectre FT-IR de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 

Le spectre montre un pic d'absorption au environ de  $530 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration Cr-O dans la structure  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en parfait accord avec des résultats de la littérature[48].

**IV.2. Caractérisation en spectroscopie UV-Visible**

Afin de suivre l'évolution des propriétés optiques au cours de la synthèse, nous avons fait appel à la spectroscopie UV-Vis dans la plage 200 à 800 nm.

## ➤ GO et rGO

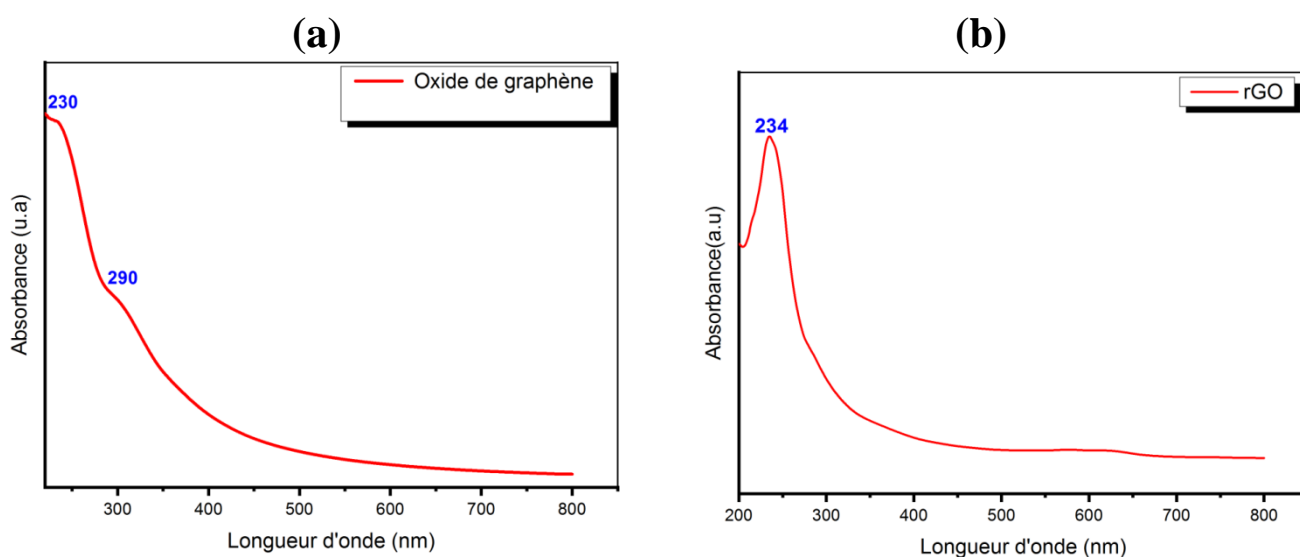


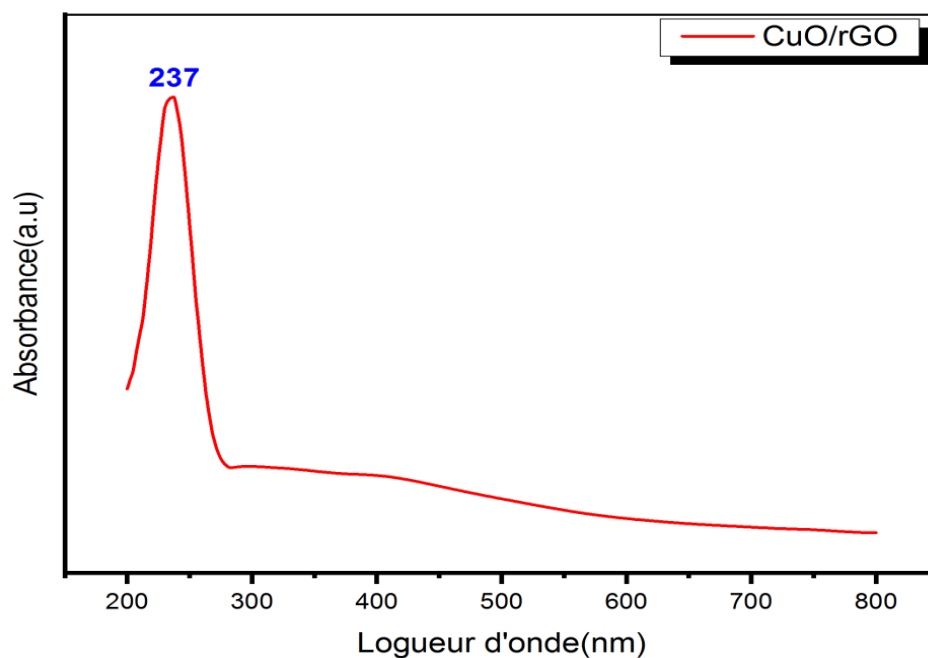
Fig.IV.6. Deux spectres UV-Visible des dispersions aqueuses (a) d'oxyde de graphène(GO) et (b) d'oxyde de graphène réduite (rGO).

Les spectres UV-Visible du GO et du rGO sont présentés dans la figure IV.6 , ils sont obtenus après la dispersion de l'oxyde de graphène (GO) et de l'oxyde du graphène réduit (rGO) dans l'eau.

Dans le spectre UV-Visible d'oxyde du graphène on observe une bande d'absorption qui apparaît à 230 nm attribué à la double liaison aromatique et une autre apparaissant à 290 nm attribué à la transition  $n-\pi^*$  et  $\pi-\pi^*$  [49].

Le spectre de rGO à montre un décalage du pic de 230nm vers 234nm en raison de l'élimination des groupements fonctionnels d'oxygène.

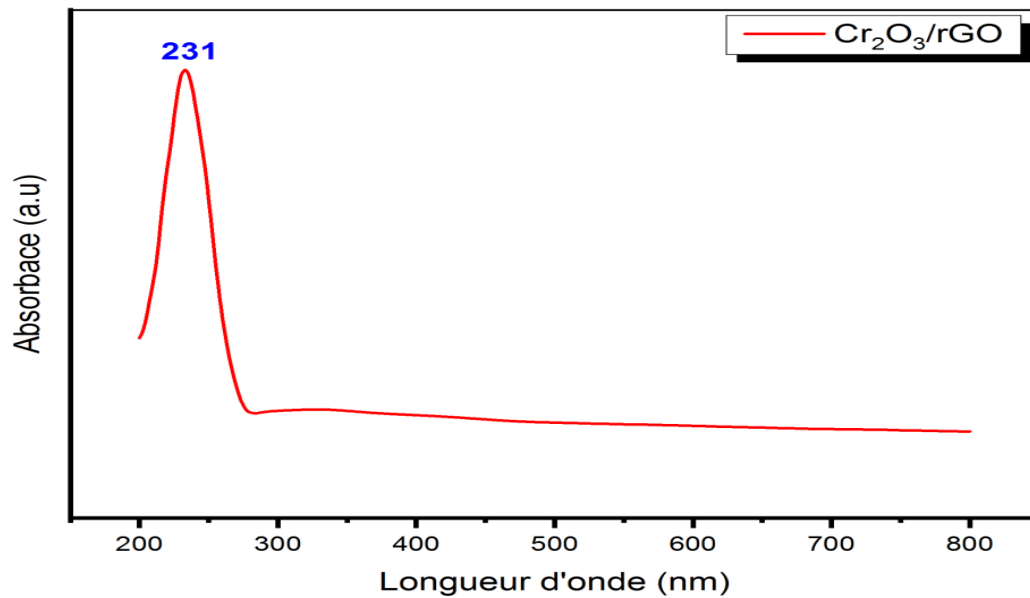
➤ **CuO/rGO**



**Fig.IV.7.** Représente un spectres UV-Visible de dispersion aqueuse de CuO/rGO

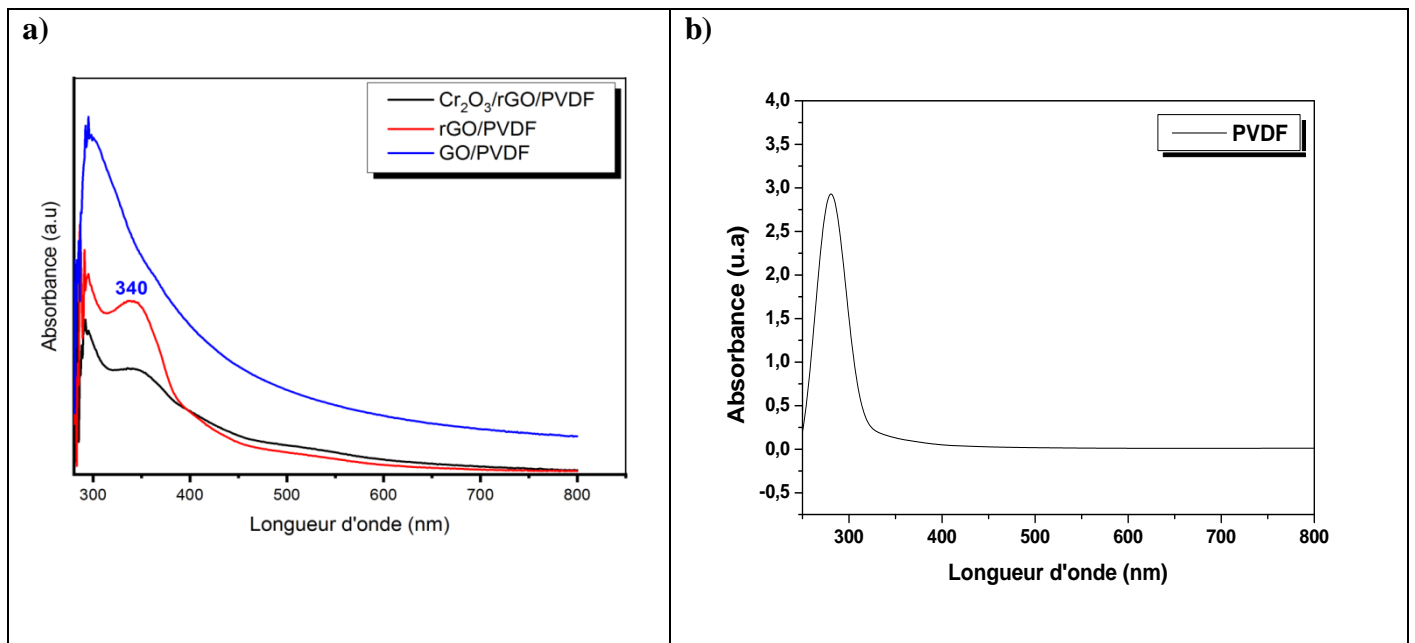
Pour les nano composite CuO/rGO synthétisés, on observe un maximum d'absorbance à 237nm attribué aux transitions  $(\pi-\pi)$  et  $(\pi-\pi^*)$  et ces transitions sont produites à cause des liaisons C-C et la présence des groupements carbonyle [50].



➤  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ Fig.IV.8. Spectre UV-Visible de dispersion aqueuse de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 

Pour les nano composites  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  synthétisés, on observe un maximum d'absorbances à 231 nm attribué aux transitions ( $n-\pi^*$ ) et ( $\pi-\pi^*$ ).

## ➤ Avec le PVDF

Fig.IV.9. Spectres UV-Visible des dispersions aqueuses de (a) PVDF/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , PVDF/rGO, PVDF/GO et de (b) PVDF.

Les spectres d'absorption du film PVDF et des films nano-composites PVDF/RGO dans la gamme de longueur d'onde de 250 nm à 800 nm sont représentés dans la Fig. IV.9. On observe un pic d'absorption du film PVDF à 280 nm. Pour le nano-composite PVDF/GO un pic d'absorption est observé à 300 nm.

Pour les nano-composites PVDF/rGO et PVDF /Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un pic d'absorption est observé à 300 nm. Et un autre pic supplémentaire est observé à 340 nm. L'origine de ce pic peut être attribué à la transition ( $\pi$ - $\pi^*$ ). Dans des cycles aromatiques C=C de rGO et il confirme la présence d'oxyde de graphène presque complètement réduit avec un réseau conjugué  $\pi$  rétabli de rGO dans le nano-composite. D'après les deux spectres on peut remarquer que l'absorbance du nano-composite PVDF/rGO est plus importante par rapport à celle de PVDF/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donc on peut dire que lorsque la concentration de rGO diminue l'absorbance diminue [51].

### IV.3. Analyse par diffraction des rayons X(DRX)

Pour le suivi de l'évolution de la structure cristalline au cours de la synthèse, nous avons réalisés des spectres de diffraction des rayons X sur les quatre échantillons, de graphite, de l'oxyde de graphène, de l'oxyde de graphène réduit. Cette technique est sensée nous renseigner sur les distances réticulaire et leurs variations comme conséquences des intercalations par les traitements chimiques de synthèse.

#### ➤ Graphite

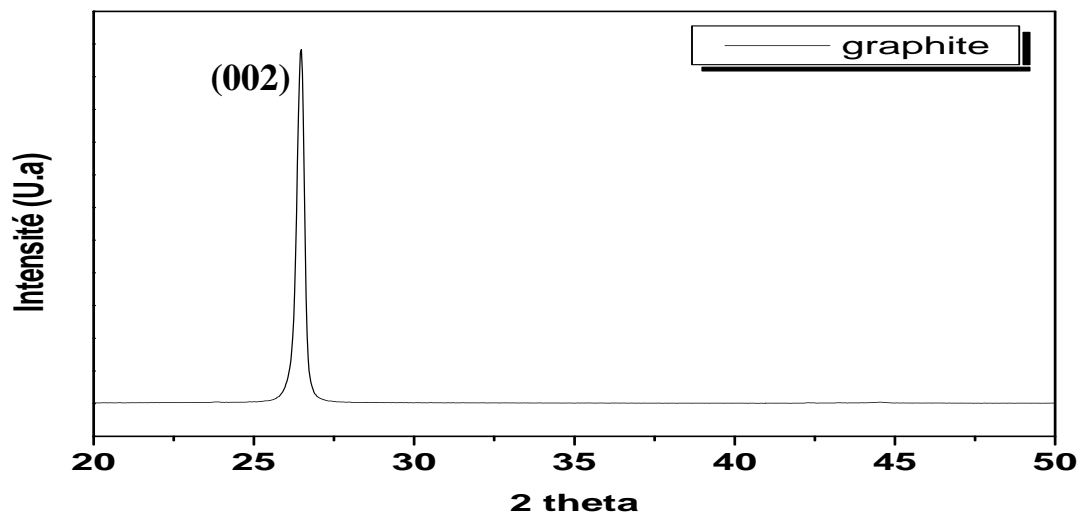


Fig. IV.10. Spectre de diffraction obtenue sur la poudre graphite

La fig. IV.10 représente un spectre de diffraction des rayons X obtenu sur la poudre de graphite utilisé dans les synthèses d'oxyde du graphène. Le diffractogramme présenté montre un pic très intense à  $2\theta = 26.7^\circ$  correspondant au plan réticulaire (002) avec une distance inter-réticulaire ( $d = 3.4 \text{ \AA}$ ). Ces résultats sont en bon accord avec la littérature.

## ➤ Oxyde de graphène

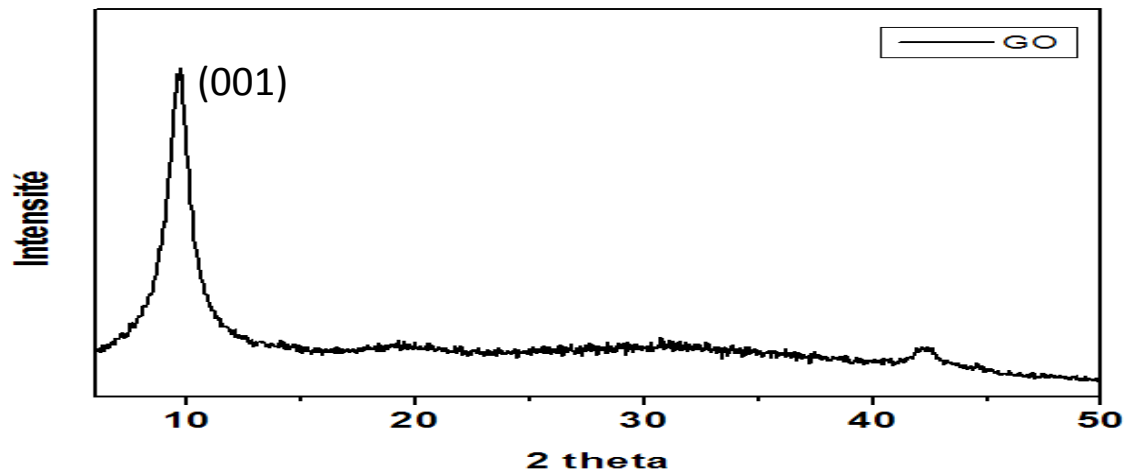


Fig. IV.11. Spectre de diffraction obtenue sur la poudre d'oxyde de graphène

La fig. IV.11 montre un spectre de diffraction des rayons X de la poudre d'oxyde de graphène synthétisé sur lequel on observe que le pic caractéristique du graphite a disparu et un nouveau pic est apparu à la position  $2\theta = 9.64$  correspondant au plan (001), ce qui indique que la structure de graphite a été modifiée pour former une nouvelle structure. Un second pic à  $2\theta = 43$  correspondant à GO est observé, indiquant que les distances entre les plans de graphite oxydés ont augmenté.

## ➤ rGO

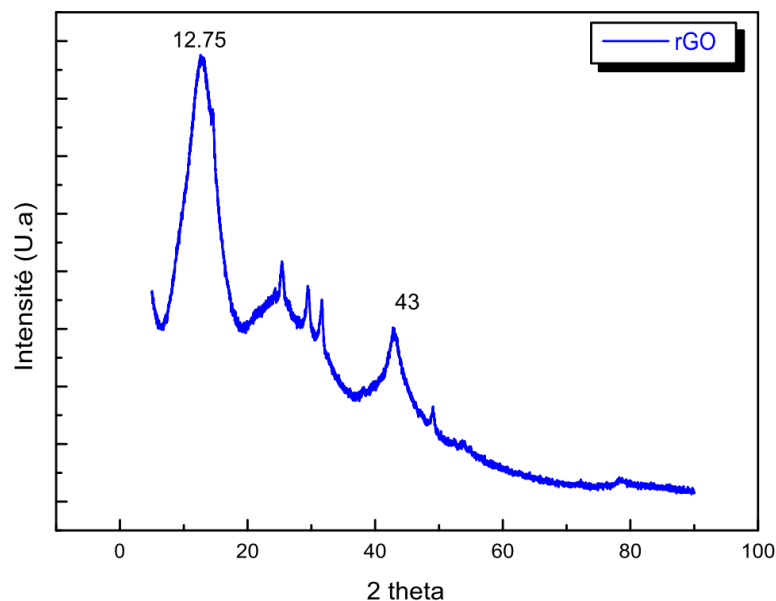


Fig. IV.12. Spectre de diffraction obtenu sur la poudre d'oxyde de graphène réduite

La fig. IV.12 montre un spectre de diffraction des rayons X de la poudre d'oxyde de graphène réduit sur lequel on observe un nouveau pic à  $2\theta = 12.75^\circ$  correspondant au plan (001) avec un shift de  $2\theta = 3^\circ$  par rapport à celui de l'OG indiquant que les distances

inter plans entre plans de carbone ont augmenté. Le second pic aux environs de  $2\theta = 43^\circ$  caractéristique des plans de diffraction (001) est maintenu.

➤ CuO/rGO

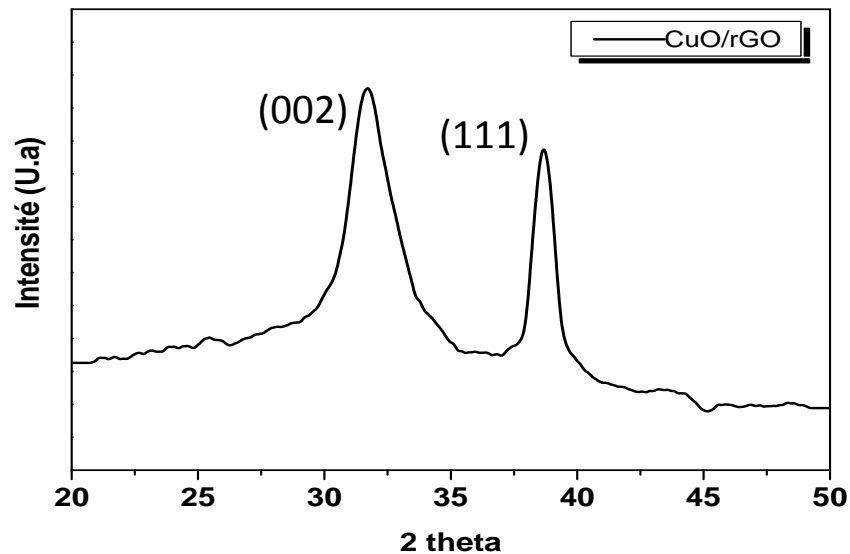


Fig. IV.13. Spectre de diffraction obtenu sur la poudre CuO/rGO

Représente le spectre de diffraction des rayons X de la poudre de CuO/rGO. Lediffractogrammes présenté montre un pic intense à  $2\theta = 32^\circ$  attribué au plan (002) et un pic à  $2\theta = 39^\circ$  attribué au plan (111). Ces deux plans (002) et (111) sont caractéristique des poly cristaux de CuO [52].

➤ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO

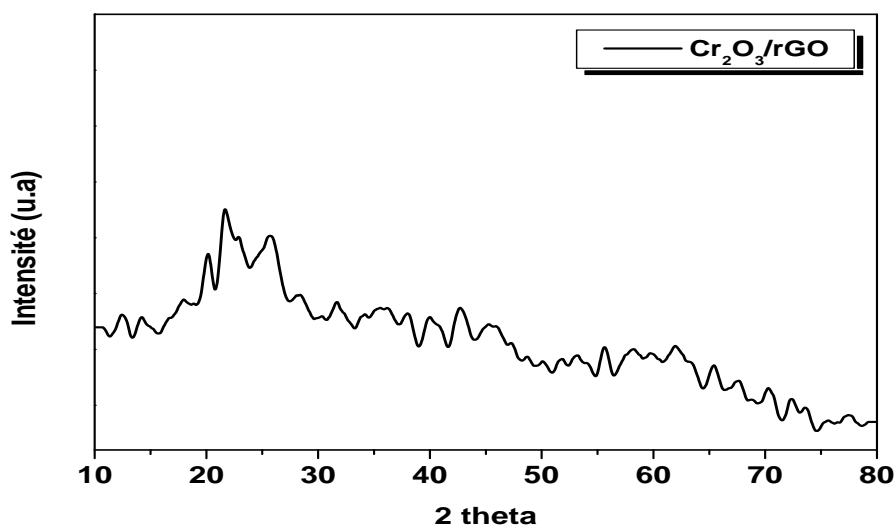


Fig. IV .14. Spectre de diffraction obtenu sur la poudre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO

Représente le spectre de diffraction des rayons X de la poudre de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ . Lediffractogrammes présenté montre que la poudre obtenu à partir de notre synthèse est n'est pas cristalline. Aucun pic de diffraction n'a été observé.

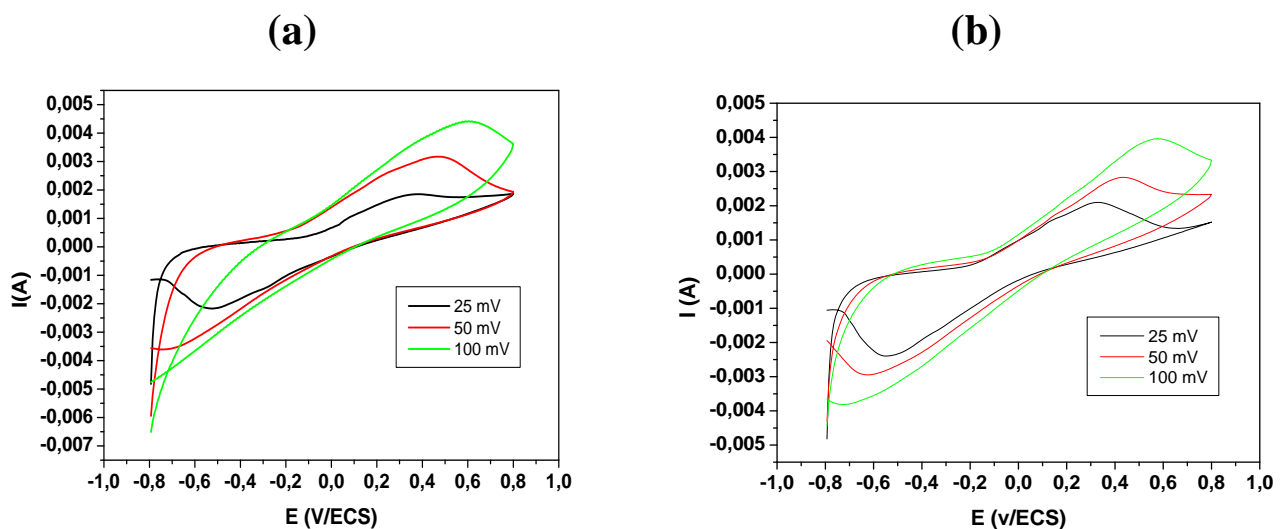
#### IV.4. Analyse électrochimique

Le but essentiel de ce travail était de synthétiser de nouveaux matériaux carbonés hybrides pouvant avoir des propriétés électrochimiques susceptibles d'améliorer le stockage de l'énergie sous forme d'électricité. La meilleure voie de quantification est l'analyse électrochimique. A cet effet, nous avons réalisé ces caractérisations sur un seul échantillon des quatre préparés à savoir GO, rGO,  $\text{CuO}/\text{rGO}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  en raison de l'instabilité de nos échantillons dans les solutions de PBS.

Nous avons étudié le comportement de l'oxyde du graphène dans la solution de PBS en fonction du pH et de la vitesse de balayage en voltammétrie cyclique, puis le comportement de ce dernier en fonction de la concentration du glucose dans la solution PBS.

##### IV.4.1. Etude de l'effet du pH

Les courbes de voltammétrie cyclique pour l'oxyde de graphène en fonction de la vitesse de balayage 25 à 100  $\text{mV s}^{-1}$  sont présentées sur la figure.IV.15.

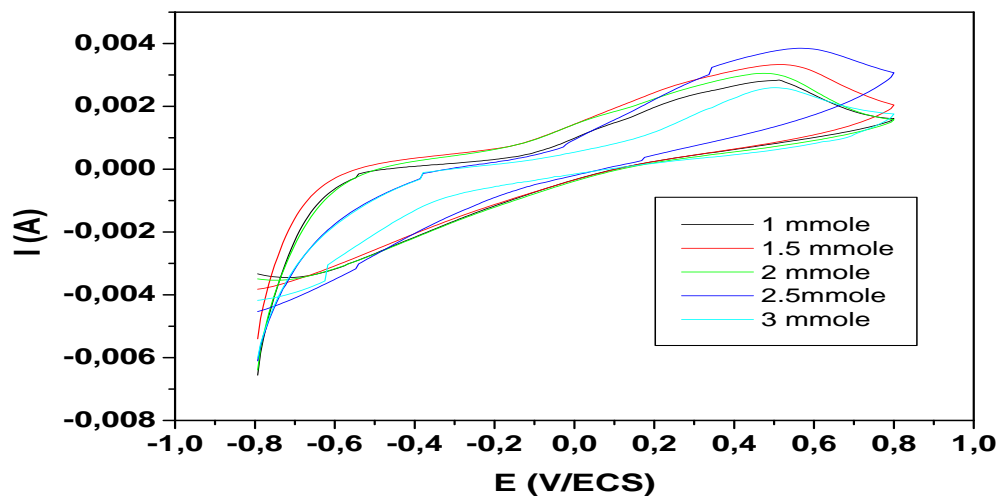


**Fig. IV.15. Voltamogrammes d'OG a (a) pH =7,31 et (b) pH=6.93**

La Fig. IV.15 Montre les voltamogrammes cyclique (CV) d'oxyde de graphène dans le PBS (pH=7.31, pH=6.93) à des vitesses de balayage de 25, 50, 100  $\text{mV s}^{-1}$ . Les courbes montrent un courant important donc on peut dire que l'OG à une grande surface électro-

active. Les courbes montrent une relation proportionnelle entre la vitesse de balayage et l'intensité de courant dans les deux compartiments anodique et cathodique.

#### IV.4.2. Etude de l'effet de concentration



**Fig. IV.16.** Voltammogrammes d'OG dans le glucose à différent concentration

La fig. IV.16. Présente les voltammogrammes cyclique (CV) d'oxyde de graphène dans le PBS pH=7.31 à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Les courbes montrent un courant important même si son évolution en fonction de la concentration n'est pas bien définie.

***Conclusion***  
***et***  
***Perspective***



### Conclusion et Perspective

Au cours de ce travail, des nano-composites de la famille du graphène à savoir, le CuO/rGO et le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO ont été synthétisé par voie chimique consistant en des attaques aux acides forts. Et en utilisant un procédé hydrothermal à moyenne températures en utilisant un autoclave conçu par nous même au laboratoire. Si les caractérisations par DRX, FTIR et UV-vis confirment ces synthèses, les caractérisations électrochimiques n'ont pas été menées à bout pour des considérations techniques rencontrées lors de la fabrication des pastilles d'électrodes.

Seules les pastilles à base de GO ont été caractérisées électrochimiquement en vue d'obtenir une application en biocapteurs du glucose. Malheureusement, les résultats ne sont pas très concluants et d'autres travaux plus raffinés sont nécessaires.

Comme perspectives, la résolution de problème technique des pastilles et la réalisation de l'étude électrochimique sur tous les échantillons comme matériaux d'électrode dans les batteries aux lithiums de plus d'après les résultats obtenus dans l'étude biologique, une étude approfondi sera réalisée.



***Références***

***bibliographiques***

- [1] Joulié, M. (2015). *Mécanisme de dissolution de matériaux actifs d'électrodes de type LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> d'accumulateurs Li-ion en vue de leur recyclage* (Doctoral dissertation, Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie).
- [2] Tarascon, J. M. (2011). Histoire et évolution des technologies d'accumulateurs. *Chaire Développement durable Environnement, Énergie et Société*.
- [3] Deng, D. (2015). Li-ion batteries: basics, Progress, and challenges. *Energy Sci Eng* 3 (5): 385–418.
- [4] Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., & Yushin, G. (2015). Li-ion battery materials: present and future. *Materials today*, 18(5), 252-264.
- [5] Buchmann, I. (2019). Types of Lithium-ion Batteries–Battery University. *Battery University* nd [http://batteryuniversity.com/learn/article/types\\_of\\_lithium\\_ion](http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion) (accessed February 4, 2018).
- [6] Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J., & Goodenough, J. B. (1980). Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (0, materials research. *Bulletin*, 15(6), 783-789.
- [7] Wayne, W. S., Kahn, A. S., Gautam, M., Thompson, G. J., & Lyons, D. W. (2012, February). Regulated and non-regulated emissions and fuel economy from conventional diesel, hybrid-electric diesel, and natural gas transit buses. In *Journal of the Transportation Research Forum* (Vol. 47, No. 3).
- [8] Pillot, C. (2018). Current status and future trends of the global Li-ion battery market. *Avicenne energy*, 4.
- [9] Sanders, M. (2017, June). Lithium-ion battery raw material supply and demand 2016-2025. In *Document presentado en the "Advanced Automotive Battery Conference", San Francisco*.
- [10] (en) Overview of Lithium Ion Batteries ([http://www.panasonic.com/industrial/includes/pdf/Panasonic\\_LiIon\\_Overview.pdf](http://www.panasonic.com/industrial/includes/pdf/Panasonic_LiIon_Overview.pdf)) [PDF], janvier 2007, sur *panasonic.com*.
- [11] Les batteries lithium-ion, nouvel Eldorado américain ? (<http://pulse.edf.com/fr/les-batteries-lithium-ion-nouvel-eldorado-americain>), sur *edf.com* (consulté le 8 novembre 2016).
- [12](en) How to Charge - When to Charge Table ([http://batteryuniversity.com/learn/article/how\\_to\\_charge\\_when\\_to\\_charge\\_table](http://batteryuniversity.com/learn/article/how_to_charge_when_to_charge_table)), sur *.batteryuniversity.com*.
- [13] (en) « Passivation » (<http://www.spectrumbatteries.com/id6.html>), sur *spectrumbatteries.com* (consulté le 18 janvier 2013).

- [14] Schipper, F., Erickson, E. M., Erk, C., Shin, J. Y., Chesneau, F. F., & Aurbach, D. (2016). Recent advances and remaining challenges for lithium ion battery cathodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 164(1), A6220.
- [15] Armstrong, R. (1996). Synthesis of layered LiMnO<sub>2</sub> as an elevated temperature performance. *Letters to Nature*, 381, 499-500.
- [16] Chen, C. H., Liu, J., Stoll, M. E., Henriksen, G., Vissers, D. R., & Amine, K. (2004). Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries. *Journal of power Sources*, 128(2), 278-285.
- [17] Ahn, D., & Xiao, X. (2011). Extended lithium titanate cycling potential window with near zero capacity loss. *Electrochemistry communications*, 13(8), 796-799.
- [18] Li, M., Lu, J., Chen, Z., & Amine, K. (2018). 30 years of lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, 30(33), 1800561.
- [19] Deng, D. (2015). Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. *Energy Sci Eng* 3 (5): 385-418.
- [20] Razeghi, G., Zhang, L., Brown, T. et Samuelsen, S. (2014). Impacts des véhicules électriques hybrides rechargeables sur un transformateur résidentiel à l'aide d'analyses stochastiques et empiriques. *Journal des sources d'énergie*, 252, 277-285.
- [21] Cui, L. F., Ruffo, R., Chan, C. K., Peng, H., & Cui, Y. (2009). Crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes. *Nano letters*, 9(1), 491-495.
- [22] Wang, L., Zhuo, L., Zhang, C., & Zhao, F. (2015). Carbon dioxide-induced homogeneous deposition of nanometer-sized cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) on graphene as high-rate and cycle-stable anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 275, 650-659.
- [23] Zhang, M., Yang, X., Kan, X., Wang, X., Ma, L., & Jia, M. (2013). Carbon-encapsulated CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/graphene nanocomposite as high performance anode for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 112, 727-734.
- [24] Yao, L., Deng, H., Huang, Q. A., Su, Q., Du, X., & Du, G. (2017). Facile synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> quantum dots/N-doped graphene composite with enhanced lithium-storage performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 693, 929-935.

- [25] Combelles, C., Yahia, M. B., Pedesseau, L., & Doublet, M. L. (2010). Design of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries: The Example of Metal– Organic Frameworks. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(20), 9518-9527.
- [26] Ke, F. S., Wu, Y. S., & Deng, H. (2015). Metal-organic frameworks for lithium ion batteries and supercapacitors. *Journal of Solid State Chemistry*, 223, 109-121.
- [27] La pile lithium, l'énergie absolue du trekkeur ! (<http://www.skirandonnordique.com/modules/guide/item.php?itemid=72>), sur le site skirandonnordique.com
- [28] FAA - Fire Safety Systems Fire Group - Lithium Batteries (<https://www.fire.tc.faa.gov/systems/Lithium-Batteries>).
- [29] keim, AK et Novoselov, KS (2010). L'essor du graphène. Dans *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature revues* (pp. 11-19).
- [30] Chua, C. K., & Pumera, M. (2014). Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, 43(1), 291-312.
- [31] Bares, H. (2015). *Fonctionnalisation chimique du graphène: vers des matériaux bidimensionnels photo actifs pour la reconnaissance et l'électronique moléculaire* (Doctoral dissertation, Université de Bordeaux).
- [32] Speyer, L. (2016). *Élaboration de mousses de graphène par voie solvothermale et modification de leurs propriétés physico-chimiques* (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- [33] Gómez-Navarro, C., Weitz, RT, Bittner, AM, Scolari, M., Mews, A., Burghard, M., & Kern, K. (2007). Propriétés de transport électronique de feuilles individuelles d'oxyde de graphène chimiquement réduites. *Nano lettres*, 7 (11), 3499-3503.
- [34] El Achaby, M. (2012). *Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques* (Doctoral dissertation, Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences de Rabat; Faculté des sciences de Rabat).
- [35] Parvez, K., Wu, Z. S., Li, R., Liu, X., Graf, R., Feng, X., & Müllen, K. (2014). Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts. *Journal of the American Chemical Society*, 136(16), 6083-6091.

- [36] GUEMIHI, N. (2020). Synthèse de l'oxyde de graphène réduit et des composites métalliques de graphène à base de Nickel et Cobalt.
- [37] Tran, N. T. T., Lin, S. Y., Lin, C. Y., & Lin, M. F. (2017). *Geometric and electronic properties of graphene-related systems: Chemical bonding schemes*. CRC Press.
- [38] BRISEBOIS, P. (2017). SYNTHÈSE ET FONCTIONNALISATION CHIMIQUE DE L'OXYDE DE GRAPHÈNE: PRÉPARATION DE MATÉRIAUX HYBRIDES À BASE D'OXYDE DE GRAPHÈNE ET DE NANOPARTICULES MÉTALLIQUES. Thèse de Doctorat. Université du Québec à Montréal.
- [39] Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, JW, Potts, JR et Ruoff, RS (2010). Graphène et oxyde de graphène : synthèse, propriétés et applications. *Matériaux avancés*, 22 (35), 3906-3924.
- [40] Sanyang, M.L., Jawaid, M. (Eds). (2019). *Bio-based polymers and nanocomposites : preparation, processing, properties & performance*. Springer.
- [41] Cagnet, M. (2019). *Elaboration de matériaux hybrides pour le stockage de l'énergie et le recyclage de batteries Li-Ion* (Doctoral dissertation, Montpellier).
- [42] Imran, S. M., Kim, Y., Shao, G. N., Hussain, M., Choa, Y. H., & Kim, H. T. (2014). Enhancement of electroconductivity of polyaniline/graphene oxide nanocomposites through in situ emulsion polymerization. *Journal of materials science*, 49(3), 1328-1335.
- [43] Azevedo, J. (2013). *Assemblage contrôlé de graphène et de nanotubes de carbone par transfert de films de tensioactifs pour le photovoltaïque* (Doctoral dissertation, Université Paris Sud-Paris XI).
- [44] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2007). *Principles of Instrumental Analysis*. Thomson Brooks. *Cole, Canada*.
- [45] Hävecker, M., Wrabetz, S., Kröhnert, J., Csepei, L. I., d'Alnoncourt, R. N., Kolen'ko, Y. V., ... & Trunschke, A. (2012). Surface chemistry of phase-pure M1 MoVTenb oxide during operation in selective oxidation of propane to acrylic acid. *Journal of catalysis*, 285(1), 48-60.
- [46] Alam, S. N., Sharma, N., & Kumar, L. (2017). Synthesis of graphene oxide (GO) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO). *Graphene*, 6(1), 1-18.

- [47] Sagadevan, S., Zaman Chowdhury, Z., Johan, M. R. B., Aziz, F. A., Salleh, E. M., Hawa, A., & Rafique, R. F. (2018). A one-step facile route synthesis of copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposite for supercapacitor applications. *Journal of Experimental Nanoscience*, 13(1), 284-296.
- [48] Musić, S., Maljković, M., Popović, S., & Trojko, R. (1999). Formation of chromia from amorphous chromium hydroxide. *Croatica Chemica Acta*, 72(4), 789-802.
- [49] Alam, S. N., Sharma, N., & Kumar, L. (2017). Synthesis of graphene oxide (GO) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO). *Graphene*, 6(1), 1-18.
- [50] Zhang, D., Yin, N., Jiang, C., & Xia, B. (2017). Characterization of CuO–reduced graphene oxide sandwiched nanostructure and its hydrogen sensing characteristics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(3), 2763-2768.
- [51] Sabira, K., Saheeda, P., Divyasree, M. C., & Jayalekshmi, S. (2017). Impressive nonlinear optical response exhibited by Poly (vinylidene fluoride)(PVDF)/reduced graphene oxide (rGO) nanocomposite films. *Optics & Laser Technology*, 97, 77-83.
- [52] Pu, F., Kong, C., Lv, J., Zhang, W., Zhang, X., Yang, S., ... & Yang, Z. (2019). CuO ultrathin nanosheets decorated reduced graphene oxide as a high performance anode for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 805, 355-362.

## Résumé

Ce travail est dédié à l'élaboration d'un nouveau matériaux d'électrode pour la nouvelle génération de batterie lithium-ion a base des oxydes métallique et de l'oxyde du graphène réduit. L'oxyde du graphène a été synthétisé par la méthode Hummers modifiée, ensuite la réduction thermique nous à permis d'obtenir un oxyde du graphène réduit de bonne qualité comme l'ont montré les résultats de caractérisation DRX. Le dépôt des nano films minces de l'oxyde du cuivre CuO et d'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur les nano feuillets de rGO ont été obtenu par un procédé chimique. Le composé CuO/rGO a montré une bonne structure cristalline contrairement au composé Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO qui a montré une structure amorphe. Le but principal était l'application de ces nanomatériaux comme électrodes de batteries, les caractérisations électrochimiques ont été faites sur l'échantillon de rGO et pas sur les autres pour des raisons techniques de fabrication des pastilles à base de PVDF que nous espérons résoudre ultérieurement.

**Mot clé :** Oxyde du graphène, matériaux d'électrode, batterie lithium-ion, CuO/rGO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO.

---

## Abstract

This work is dedicated to the development of a new electrode material for the new generation of lithium-ion batteries based on metal oxides and reduced graphene oxide. Graphene oxide was synthesized by the modified Hummers method, then thermal reduction gave us good quality reduced graphene oxide as demonstrated by the XRD characterization results. The deposition of thin nano films of copper oxide CuO and chromium oxide Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the rGO nanosheets was obtained by a chemical process. The CuO / rGO compound showed a good crystal structure unlike the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / rGO compound which showed an amorphous structure. The main goal was the application of these nanomaterials as battery electrodes, the electrochemical characterizations were made on the rGO sample and not on the others for technical reasons of manufacturing PVDF-based pellets that we hope to solve later.

**Key words:** Graphene Oxide, electrode material, lithium-ion batteries, CuO/rGO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO.