

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

SYNTHÈSE ET FONCTIONNALISATION CHIMIQUE DE L'OXYDE DE
GRAPHÈNE : PRÉPARATION DE MATÉRIAUX HYBRIDES À BASE
D'OXYDE DE GRAPHÈNE ET DE NANOPARTICULES MÉTALLIQUES

THÈSE
PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN CHIMIE

PAR
PATRICK BRISEBOIS

AVRIL 2017

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.10-2015). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier sincèrement les gens et les organismes financiers qui m'ont supporté tout au long de mes études de doctorat en chimie, en particulier les Professeurs Mohamed Siaj et Ricardo Izquierdo qui m'ont accueilli dans leurs laboratoires. Cette opportunité m'a permis d'approfondir mes connaissances scientifiques en général, plus spécifiquement dans le domaine de la chimie de l'oxyde de graphène.

À travers ces années, j'ai eu la chance de côtoyer des personnes exceptionnelles : étudiants gradués et de premier cycle, les stagiaires, le personnel de soutien du département de chimie et les membres facultaires. Ces gens ont contribué chaque jour à stimuler les échanges de connaissances et bien sûr, à faciliter le travail de recherche qui est autant exigeant que motivant. Aussi, je dois donner une mention très spéciale aux organismes de financement de la recherche. Tout d'abord, le Gouvernement du Québec pour m'avoir soutenu par le programme de l'aide financière aux études et par l'octroi de ma bourse d'excellence du Fonds de recherche du Québec-Nature et technologies (FRQNT). Aussi, je dois mentionner l'apport du Professeur Siaj, de la Faculté des Sciences, de la Fondation J.-A. DeSèves de l'UQAM et du département de chimie qui m'ont supporté sous la forme de bourses supplémentaires. Finalement, je tiens à remercier les professeurs membres du jury d'évaluation de ma thèse qui ont accepté d'évaluer mes travaux de doctorat. Et aussi, je remercie très chaleureusement les coauteurs qui ont contribué par leurs travaux et leurs commentaires à augmenter le contenu scientifique des publications découlant de mes activités de recherche.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	ii
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES SCHÉMAS.....	xi
LISTE DES TABLEAUX.....	xii
LISTE DES SYMBOLES, UNITÉS ET ABRÉVIATIONS.....	xiii
RÉSUMÉ ET MOTS-CLÉS.....	xvi
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I	
PROBLÉMATIQUE.....	5
1.1 Introduction.....	5
1.1.1 Les allotropes de carbone.....	5
1.1.2 Les matériaux hybrides.....	7
1.1.3 Applications des matériaux à base de carbone en nanotechnologies.....	9
1.1.4 Synthèse des allotropes de carbone.....	10
1.2 Mise en contexte.....	12
1.2.1 Historique de la synthèse de l'oxyde de graphène.....	12
1.2.2 Structure de l'oxyde de graphène.....	18
1.2.3 Réaction de cycloaddition [4+2] sur l'oxyde de graphène.....	25
1.2.4 Synthèse des matériaux hybrides à base d'oxyde de graphène et de nanoparticules métalliques.....	31

CHAPITRE II

TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION.....	37
2.1 Introduction.....	37
2.2 Microscopie à force atomique (AFM).....	38
2.3 Microscopie électronique MEB et MET.....	40
2.4 Résonance magnétique nucléaire de l'état solide (RMN-ÉS).....	41
2.5 Spectroscopie Raman.....	43
2.6 Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR).....	45
2.7 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	46
2.8 Spectroscopie d'énergie dispersive (EDS).....	47
2.9 Analyses thermogravimétriques (TG-TGD).....	49

CHAPITRE III

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE L'OXYDE DE GRAPHÈNE.....	50
3.1 Matériels et produits chimiques.....	50
3.2 Étapes préliminaires.....	51
3.3 Méthode de Hummers modifiée.....	52
3.4 Isolation des monocouches d'oxyde de graphène.....	55
3.5 Caractérisation de l'oxyde de graphène.....	58
3.5.1 Microscopie à force atomique (AFM).....	58
3.5.2 Microscopie électronique MEB et MET.....	59
3.5.3 Résonance magnétique nucléaire de l'état solide (RMN-ÉS).....	60
3.5.4 Spectroscopie Raman.....	63
3.5.5 Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR).....	64
3.5.6 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	65
3.5.7 Analyses thermogravimétriques (TG-TGD).....	67
3.6 Conclusion et perspectives.....	68

CHAPITRE IV

New insights into the Diels-Alder reaction of graphene oxide.....	69
4.1 Introduction.....	73
4.2 Results and discussion.....	76
4.3 Conclusion.....	86
4.4 Experimental Section.....	87

CHAPITRE V

Spontaneous formation of graphene@metal oxide hybrid nanocomposites in aqueous media with tunable fraction of graphitic carbon.....	88
5.1 Introduction.....	92
5.2 Experimentals.....	94
5.2.1 Chemicals.....	94
5.2.2 Synthesis of graphene oxide.....	94
5.2.3 Preparation of aqueous suspension of GO.....	95
5.2.4 Preparation of 2M aqueous solution of metal salts.....	96
5.2.5 Synthesis of GO@MO hybrids.....	96
5.2.6 Characterization methods.....	97
5.3 Results and discussion.....	98
5.4 Conclusion.....	110

CHAPITRE VI

DISCUSSION ET CONCLUSION.....	111
-------------------------------	-----

ANNEXE A

Supplementary Information-Chapter IV.....	116
A.1 General Information.....	116
A.2 Experimental procedures for compounds.....	119
A.2.1 Synthesis of graphene oxide.....	119
A.2.2 Purification of graphene oxide monolayers.....	120
A.2.3 Synthesis of the DA adducts.....	120
A.2.4 Notes for the Diels-Alder [4+2] cycloaddition.....	120
A.3 Experimental procedures for evaluation of the load (L) of carboxylic acid functions contained in GO.....	122
A.4 Infrared spectroscopy (FTIR/ATR) data.....	123
A.5 X-Ray photoemission spectroscopy (XPS) data.....	125
A.6 Raman spectroscopy data.....	126
A.7 Thermogravimetric analysis (TGA) data.....	127
A.8 Gibbs free energy (ΔG) of the [4+2] cycloaddition between nano-sized graphene with modified interior chemistry and maleic anhydride.....	128
A.9 Optical and SEM images.....	129
A.10 AFM profiling.....	130

ANNEXE B

Supplementary Information-Chapter V.....	131
B.1 Energy dispersive spectroscopy (EDS).....	131
B.2 X-Ray photoemission spectroscopy (XPS)-Survey.....	132
B.3 X-Ray photoemission spectroscopy (XPS)-Fe, Zn, Al and Mg.....	133
B.4 X-Ray photoemission spectroscopy (XPS)-Sn.....	134
B.5 Thermogravimetric analysis (TGA) data.....	135
RÉFÉRENCES.....	136

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1 Représentation de l'atome de carbone et de ses principaux allotropes.....	6
1.2 Représentation simplifiée des matériaux hybrides à base de carbone de type : oxyde de graphène (OG)-allotrope de carbone (A), OG-molécule organique (B), OG-organisme vivant (C) et OG-nanoparticule (D).....	8
1.3 Structure de l'oxyde de graphène selon les modèles de Hofmann-Holst, de Ruess, de Scholz-Boehm et de Nakajima-Matsuo.....	21
1.4 Structure de l'oxyde de graphène selon le modèle de Lerf-Klinowski incluant les modifications apportées par Gao et Szabo.....	24
1.5 Diagramme d'énergie et orbitales moléculaires de l'oxyde de graphène (HOMO) et de l'anhydride maléique (LUMO).....	28
2.1 Agrandissement de la pointe d'un microscope à force atomique (AFM).....	39
2.2 Processus de diffusion de la lumière en spectroscopie Raman.....	44
2.3 Schéma représentant le principe de base de la spectroscopie d'énergie dispersive (EDS).....	48
3.1 Images photographiques du graphite tamisé (A), des flocons d'oxyde de graphite dans le mélange réactionnel (B), de l'hydrogel dans le tube de la centrifugeuse (C), de l'hydrogel lors des transferts à la spatule (D) et du matériel brut récupéré par la méthode modifiée de Hummers (E).....	54

3.2	Diagramme pour l'isolation des monocouches d'OG et la séparation des particules par taille à l'aide de la centrifugation différentielle à haute vitesse et de la filtration sur membrane.....	57
3.3	Image de microscopie à force atomique (A) et profil de l'épaisseur (d) d'une monocouche d'oxyde de graphène (B).....	58
3.4	Images de microscopie électronique MEB (A) et MET (B) des monocouches d'OG.....	59
3.5	Spectres de RMN pulsé sur le carbone-13 (^1H -découplé) de l'OG ayant des particules de dimension comprises entre $0,45\ \mu\text{m}$ et $0,22\ \mu\text{m}$ (A), de l'OG aux particules non fractionnées (B) et spectre RMN de polarisation croisée ($^1\text{H}\rightarrow^{13}\text{C}$) de l'OG aux particules non fractionnées (C).....	62
3.6	Spectre de Raman des feuillets d'OG.....	63
3.7	Spectre d'FT-IR des feuillets d'OG.....	64
3.8	Spectre de XPS survol des feuillets d'OG.....	66
3.9	Spectre XPS de la bande C 1s des feuillets d'OG.....	66
3.10	Analyses thermogravimétriques (TG-TGD) des feuillets d'OG.....	67
4.1	Introduction of Chapter IV: New insights into the Diels-Alder reaction of graphene oxide.....	72
4.2	Direct ^{13}C pulse- ^1H decoupled (bottom) and ^1H - ^{13}C cross-polarization (CP) (up) solid-state NMR/MAS spectra of GO before and after the Diels-Alder reaction	77

4.3	Time tendency of the FTIR ($I_{C=O}/I_{C=C}$) and XPS (I_{Ox}/I_{Gr}) signal ratios (A) and Boehm titration of GO (control) and after the Diels-Alder reaction with MA (B).....	82
4.4	Calculated reaction Gibbs free energy (ΔG) of the DA cycloaddition using vibration corrected DFT model of maleic anhydride and graphene (A), GO: ketone/hydroxyl (B), GO: <i>trans</i> dihydroxyl (C), GO: epoxy (D), GO: C vacancy (E) and GO: <i>cis</i> dihydroxyl (F).....	85
5.1	Optical images of GO-Sn (a), GO-Fe (b), GO-Zn (c), GO-Al (d), GO-Mg (e) and GO materials (f).....	100
5.2	TEM images of GO-Sn (a), GO-Fe (b), GO-Zn (c), GO-Al (d), GO-Mg (e) and GO materials (f).....	101
5.3	FTIR (left) and XPS C1s (right) spectrum of GO-Sn (a), GO-Fe (b), GO-Zn (c), GO-Al (d), GO-Mg (e) and GO materials (f).....	103
5.4	Raman spectrum of GO-Sn (a), GO-Fe (b), GO-Zn (c), GO-Al (d), GO-Mg (e) and GO materials (f).....	106
5.5	^{13}C direct pulse solid-state NMR (MAS) spectrum of GO-Sn (a), GO-Fe (b), GO-Zn (c), GO-Al (d), GO-Mg (e) and GO materials (f).....	107
A.1	FTIR spectra of GO (control) and after the Diels-Alder reaction with MA.....	123
A.2	FTIR spectra of GO (control) and after the Diels-Alder reaction with MA showing the C=O and C=C elongation bands.....	124
A.3	XPS C1s spectra of GO (control) and after the Diels-Alder reaction with MA.....	125

A.4	Raman spectra of GO (control) and after the Diels-Alder reaction with MA.....	126
A.5	TG and DTG analysis of GO (control) and after the Diels-Alder reaction with MA.....	127
A.6	Reactional scheme used for the DFT calculations of the free energy of the Diels-Alder reaction between nano-sized graphene with C vacancy (up) and <i>cis</i> dihydroxyl (bottom) defects and maleic anhydride.....	128
A.7	Optical image (A) and SEM magnification (B) of GO monolayers.....	129
A.8	Atomic force microscopy (AFM) image (A) and profiling (B) of GO monolayers.....	130
B.1	EDS spectra of GO-Sn and GO-Fe composites.....	131
B.2	XPS survey of GO-Sn (a), GO-Fe (b), GO-Zn (c), GO-Al (d), GO-Mg (e) and GO materials (f).....	132
B.3	XPS spectra of GO-Fe (a), GO-Zn (b), GO-Al (c) and GO-Mg (d) materials.....	133
B.4	XPS spectrum of GO-Sn material.....	134
B.5	TG and DTG analysis of GO-Sn (a), GO-Fe (b), GO-Zn (c), GO-Al (d), GO-Mg (e) and GO materials (f).....	135

LISTE DES SCHÉMAS

Schéma	Page
1.1 Synthèse du graphène à partir de l'exfoliation chimique oxydante du graphite.....	11
1.2 Schéma général de la réaction de Diels-Alder entre un diène et un diénophile.....	25
1.3 Réaction de Diels-Alder entre l'anhydride maléique et un diène cyclique....	26
4.1 Simplified scheme of the Diels-Alder reaction between graphene oxide and maleic anhydride.....	74
4.2 Proposed mechanism and product structures for the Diels-Alder reaction between a 1,3-butadiene system located at the edge of GO and maleic anhydride.....	79
4.3 Proposed mechanism and product structures for the Diels-Alder reaction between a <i>cis</i> 3,5-cyclohexanediene-1,2-diol system located on the surface of GO and maleic anhydride.....	80

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
1.1 Résumé des conditions pour la préparation de matériaux hybrides à base d'oxyde de graphène (OG) et de nanoparticules métalliques (M).....	34
1.2 Résumé des conditions pour la préparation de matériaux hybrides à base d'oxyde de graphène (OG) et de nanoparticules d'oxyde de métal (OM).....	35
5.1 Atomic composition (XPS) and fraction of graphitic carbon (% C=C) of GO-Sn (a), GO-Fe (b), GO-Zn (c), GO-Al (d), GO-Mg (e) and GO materials (f).....	102

LISTE DES SYMBOLES, UNITÉS ET ABRÉVIATIONS

Al	Aluminium
B. E.	Énergie de liaison
C	Carbone
Cl	Chlore
cm	Centimètre
e ⁻	Électron
Et	Éthyle
eV	Électronvolt
Fe	Fer
g	Gramme
GPa	Gigapascal
h	Heure
H	Hydrogène
I	Intensité
K	Potassium
kcal	Kilocalorie
keV	Kiloélectronvolt
kHz	Kilohertz
L	Litre
m	Mètre

mg	Milligramme
Mg	magnésium
min	Minute
mL	Millilitre
mm	Millimètre
Mn	Manganèse
mol	Mole
ms	Milliseconde
N	Azote
Na	Sodium
nm	Nanomètre
O	Oxygène
P	Phosphore
pH	Potentiel hydrogène
ppm	Parties par million
RPM	Révolution par minute
s	Seconde
S	Souffre
Sn	Étain
t. p.	Température pièce
u. a.	Unités arbitraires
W	Watt
Zn	Zinc

δ	Déplacement chimique
ΔG	Énergie de Gibbs
μm	Micromètre (micron)
μs	Microseconde
$\bar{\nu}$	Nombre d'onde
π	Pi
σ	Sigma
ν	Vibration d'allongement
$^{\circ}$	Degré
$^{\circ}\text{C}$	Degré Celcius
$\%$	Pourcentage

RÉSUMÉ

Le présent projet est consacré au développement de nouvelles méthodologies de fonctionnalisation du graphène. L'oxyde de graphène (OG) est considéré comme un précurseur d'importance pour la fabrication des matériaux à base de graphène.

Objectif 1 :

Dans le cadre de nos travaux, nous avons exploré différentes méthodes d'exfoliation chimique oxydante du graphite pour finalement développer une synthèse multigrammes (5 g) de l'OG en utilisant une méthode de Hummers modifiée (Chapitre III). En bref, nous avons synthétisé de l'OG (~60 g) qui a servi comme *building block* clé pour la fonctionnalisation chimique à l'aide de la cycloaddition de type Diels-Alder (Objectif 2-Chapitre IV) et pour la préparation de matériaux composites à base d'OG et de nanoparticules métalliques (Objectif 3-Chapitre V). L'OG a été caractérisé par les techniques d'analyse comme : la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à transmission (MET), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire de l'état solide du carbone-13 (^{13}C -RMN-ÉS), la spectroscopie de Raman, la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR), la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et les analyses thermogravimétriques (TG-TGD).

Objectif 2 :

La fonctionnalisation chimique de la surface et des bordures de l'oxyde de graphène à l'aide de la réaction de cycloaddition [4+2] de type Diels-Alder. Ces réactions chimiques sont propres, multifonctionnelles, réversibles, simples et économiques à mettre en œuvre. Elles peuvent apporter une solution élégante pour l'ancrage chimique des nanoparticules directement sur le graphène. À l'aide de la spectroscopie de haute résolution du carbone-13 de l'état solide et de la technique de rotation à l'angle magique, nous avons démontré la formation d'un lien covalent entre l'OG et l'anhydride maléique après l'hydrolyse du produit obtenu par la réaction. L'ensemble de nos résultats démontre pour la première fois la faisabilité de la réaction de Diels-Alder en utilisant l'OG comme source de diène. De plus, nous avons utilisé les calculs théoriques de type DFT (théorie de densité fonctionnelle) pour démontrer que la présence de groupements polaires comme les unités dihydroxyle et les défauts dans la

matrice, comme les atomes de carbone vacants, favorisent l'approche *endo* de la réaction en abaissant son énergie à un niveau significatif d'enthalpie de réaction négative. Ces calculs ont été exécutés en collaboration avec les Dr. C. Kuss et S.B. Schougaard de l'UQAM (Chapitre IV) et ne font pas partie de cette thèse. Les travaux expérimentaux et théoriques consacrés à cet objectif ont fait l'objet d'une publication dans un journal international d'envergure avec comité de révision : Brisebois, P.P., Kuss, C., Schougaard, S.B., Izquierdo, R., Siaj, M. (2016). New insights into the Diels-Alder reaction of graphene oxide. *Chemistry-A European Journal*, 22, 5849-5852.

Objectif 3 :

Préparation de matériaux composites hybrides à base d'oxyde de graphène et de nanoparticules métalliques. Des matériaux hybrides à base d'OG et de nanoparticules métalliques, plus précisément, d'oxyde de métal (OM), ont été synthétisés *via* une réaction simple de type *one pot* dans un milieu aqueux contenant une forte concentration de sels métalliques tels : le chlorure d'étain (II), le chlorure de fer (II), le chlorure de zinc (II), le chlorure d'aluminium (III) et le chlorure de magnésium (II). En présence des sels métalliques en solution, l'OG subit une désoxygénation apparente et sa fraction de carbone graphitique de type sp^2 varie en fonction de la nature de l'ion. Aussi, la formation spontanée de nanoparticules d'OM d'un diamètre d'environ 10-40 nm a été observée sur la surface de l'OG. La méthode utilisée pour préparer les composites hybrides de type OG-OM se fait dans l'eau déionisée dans des conditions de température et de pression ambiantes qui peuvent facilement s'adapter à l'échelle industrielle. Les solutions concentrées de sels métalliques peuvent être recyclées pour une réaction subséquente. Notre méthode de préparation s'inscrit dans un contexte de chimie verte soucieuse de l'environnement. Les travaux expérimentaux consacrés à l'objectif 3 ont fait l'objet d'un manuscrit soumis à un journal international d'envergure : Brisebois, P.P., Izquierdo R., Siaj, M. (2016) Spontaneous formation of graphene@metal oxide hybrid nanocomposites in aqueous media with tunable fraction of graphitic carbon. *Chemistry of Materials*. Manuscript ID: cm-2016-044312.

Mots-clés :

Oxyde de graphène, cycloaddition de type Diels-Alder, matériaux composites hybrides, nanoparticules d'oxyde de métal, résonance magnétique nucléaire du carbone-13.

INTRODUCTION

Ce projet de recherche s'inspire des premiers résultats obtenus par d'autres étudiants, dans le laboratoire du Professeur Siaj, sur la fonctionnalisation chimique du graphène avec des nanoparticules (Nps) métalliques à l'aide de la technique de dépôt chimique en phase gazeuse (CVD) (résultats non publiés). Pour effectuer la formation des liens graphène-métal, l'utilisation de conditions sévères de température empêchait de contrôler la formation des Nps sur la surface du graphène.

Des essais d'oxydation anodique *via* une pointe de microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisés pour oxyder le graphène localement et créer des "défauts" facilitant l'ancrage des particules de métal lors de leur formation. Plus précisément, cette étape d'oxydation leur permettait d'ajouter des groupements carbonyle dans certaines régions de l'échantillon de la monocouche de graphène. Les interactions oxygène-métal sont une force motrice importante dans l'assemblage supramoléculaire et permettent d'avoir un meilleur contrôle sur la taille et l'emplacement des Nps dans les régions où des défauts carbonyle ont été induits.

Par conséquent, les méthodes synthétiques permettant d'ajouter ce type d'unité en grand nombre et de façon contrôlée sur le graphène sont désirables ; elles permettraient de faciliter la préparation de matériaux hybrides avec un meilleur niveau d'organisation des particules à l'échelle nanométrique. Toutefois, l'oxydation anodique par AFM exige beaucoup de temps et une consommation continue de pointes dispendieuses.

Aussi, dans le laboratoire Siaj, les feuillets de graphène sont généralement obtenus par exfoliation directe du graphite (Kish graphite) et par dépôt chimique en phase gazeuse (CVD). Or, ces méthodes ont la faiblesse de laisser des résidus sur la surface du graphène obtenu, en plus d'être peu efficaces et trop dispendieuses pour la fabrication à grande échelle.

Dans le présent travail, l'objectif principal est de synthétiser et de fonctionnaliser chimiquement les feuillets de graphène avec des groupements oxygénés et des nanoparticules de métal en utilisant des techniques de synthèse à basse température en milieu humide, plus efficaces et moins dispendieuses. La recherche liée au graphène est un domaine en émergence. Nombreuses questions restent en suspens avant la maîtrise des procédés de production de larges feuillets de graphène sans défaut de structure (Meyer, 2007, Novoselov, 2005).

Objectif 1 : Synthèse de l'oxyde de graphène.

Afin de pallier à ce problème, et en nous basant sur les nouvelles percées scientifiques (Marcano, 2010), nous avons développé une méthode modifiée de Hummers (Hummers, 1958) pour préparer l'oxyde de graphène, un précurseur clé du graphène, sur une échelle multi-grammes (5 g) à partir de l'exfoliation chimique oxydante du graphite naturel. Cette voie de synthèse permet la production de monocouches d'OG de haute qualité aux dimensions latérales comprises entre 5 nm et 1 mm et avec très peu de défauts dans la structure (Chapitre III).

Objectif 2 : Fonctionnalisation chimique de l'oxyde de graphène à l'aide de la réaction de Diels-Alder.

Les feuillets d'oxyde de graphène peuvent être modifiés chimiquement en milieu organique à l'aide d'une réaction de cycloaddition (Chapitre IV) pour greffer de nouvelles unités acide carboxylique (COOH) sur la structure. Les groupements COOH sont des sites clés pour l'ancrage de nanoparticules métalliques et d'oxyde de métal sur la surface et les bordures du graphène (Dreyer, 2010). Le graphène s'apparente à une polyoléfine conjuguée et peut se comporter à la fois comme un diène ou comme un diénophile (Sarkar, 2011). En terme de réactivité chimique, ce phénomène implique que le graphène peut être soumis à des réactions de cycloaddition de type [4+2]. Celles-ci peuvent être effectuées soit par voie thermique ou photochimique. La cycloaddition [4+2] peut être accessible par la réaction du graphène avec différents diénophiles comme l'anhydride maléique, le tétracyanoéthylène et le maléimide (Sarkar, 2011).

Le deuxième objectif de ma thèse est d'étudier la faisabilité de la réaction de l'anhydride maléique sur l'oxyde de graphène et former un produit de Diels-Alder en solution par voie thermique (Lerf, 1998, He, 1996). Après hydrolyse, ces molécules ont l'avantage d'être munies d'unités COOH qui pourraient permettre d'attacher localement des nanoparticules suite à une simple réaction de couplage peptidique, par exemple. La diversité dans le choix du diénophile permettrait alors la préparation d'un grand nombre de dérivés. Comme dans le cas des C₆₀, cette procédure sera sans doute efficace pour fonctionnaliser l'oxyde de graphène. De plus, ces réactions peuvent s'effectuer avec de bons rendements.

Objectif 3 : Préparation de matériaux hybrides à base d'oxyde de graphène et de nanoparticules métalliques.

La 3^e partie de nos travaux (Chapitre V) est consacrée à la préparation en milieu aqueux de matériaux hybrides à base d'oxyde de graphène et de nanoparticules métalliques, plus précisément, d'oxyde de métal. L'objectif de cette partie est de développer une méthode de synthèse qui permet de contrôler à la fois le niveau de désoxygénation de l'OG, et la formation de nanoparticules d'oxyde de métal, afin d'obtenir des matériaux composites hybrides sans défaut de structure. Les ions métalliques ont une affinité pour les groupements oxygénés sur la surface et les bordures de l'OG. Après complexation, l'OG peut subir une désoxygénation et favoriser la formation de nanoparticules d'oxyde de métal sur sa surface. Une attention particulière a été portée dans l'élaboration de notre méthode pour développer un processus simple et économique, n'utilisant aucun produit toxique dommageable pour la santé et l'environnement. Nos travaux permettent d'approfondir les connaissances de base dans la préparation des matériaux composites de type OG-OM en milieu aqueux et de leur caractérisation avancée.

Enfin, notre conclusion (Chapitre VI) relève les limites et les forces de nos approches synthétiques et donne la perspective des travaux en prolongation à cette thèse.

CHAPITRE I

PROBLÉMATIQUE

1.1 Introduction.

1.1.1 Les allotropes de carbone.

Depuis plus de 100 ans, les chimistes s'efforcent à synthétiser des molécules à base de carbone ayant différentes formes et propriétés physico-chimiques. Parmi les plus connues, on retrouve le carbone amorphe (Jenkins, 1973), le graphite (Acheson, 1896), le graphène (Novoselov, 2005-2004), le fullerène (Kroto, 1985), le nanotube de carbone (Iijima, 1991) et le diamant (Moissan, 1894) (Fig. 1.1). Aussi, des formes plus sophistiquées comme les nanorubans de graphène (Wakabayashi, 1999), les nanocornes (Iijima, 1999), les nanocônes (Naess, 2009) et les nanofibres de carbone (Morgan, 2005) ont été développées plus récemment. En général, ces molécules sont reconnues pour leurs propriétés électriques, leur dureté et leur résistance mécanique élevée, ainsi que pour leur stabilité chimique et thermique.

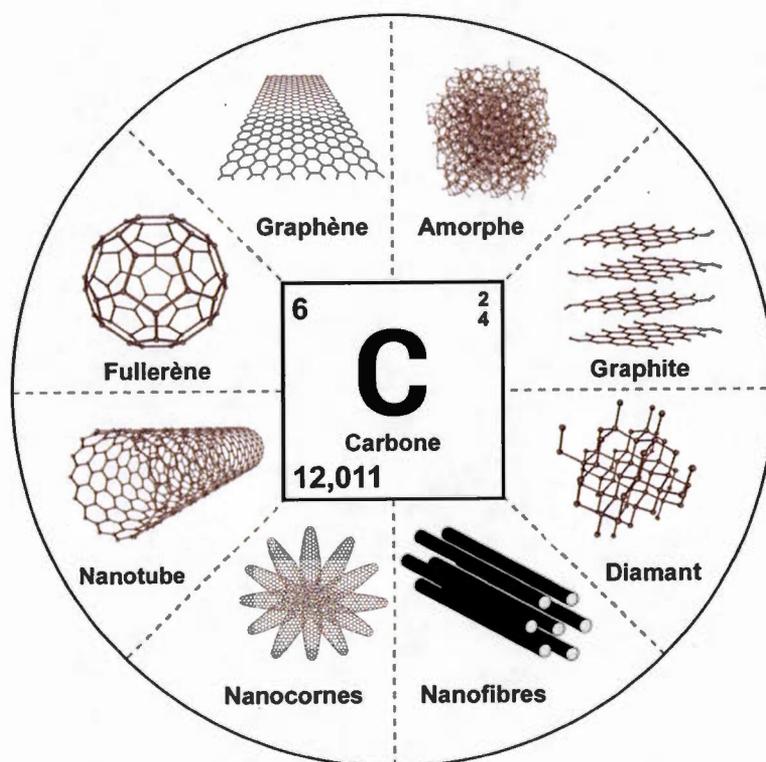


Figure 1.1 Représentation de l'atome de carbone et de ses principaux allotropes.

1.1.2 Les matériaux hybrides.

Afin d'augmenter les performances des matériaux à base de carbone et de tailler des applications sur mesure, des matériaux hybrides ont été élaborés pour obtenir, par exemple, des composites de type oxyde de graphène (OG)-allotrope de carbone (Fig. 1.2A), OG-molécule organique (Fig. 1.2B), OG-organisme vivant (Fig. 1.2C) et OG-nanoparticule (Fig. 1.2D). La nouvelle tendance dans le domaine de la recherche de la chimie du carbone est de développer de nouvelles structures à base de carbone mixant deux allotropes comme le nanotube de carbone et le fullerène (Nasibulin, 2007), le graphène et le nanotube de carbone (Parker, 2012) ou encore, le graphène et le diamant (Varshney, 2011). Aussi, il est possible de greffer des molécules bioactives sur la surface des allotropes comme des aptamères (Eissa, 2015), un médicament, une protéine, un peptide, ou un acide nucléique (Kruger, 2008), et aussi des organismes vivants comme une bactérie, une cellule ou un virus (Wang, 2011). Dernièrement, les matériaux hybrides de type graphène-nanoparticule métallique (Ogata, 2014, Hu, 2013, Chen, 2011a) ont été développés spécialement pour le domaine émergent de la nanoélectronique.

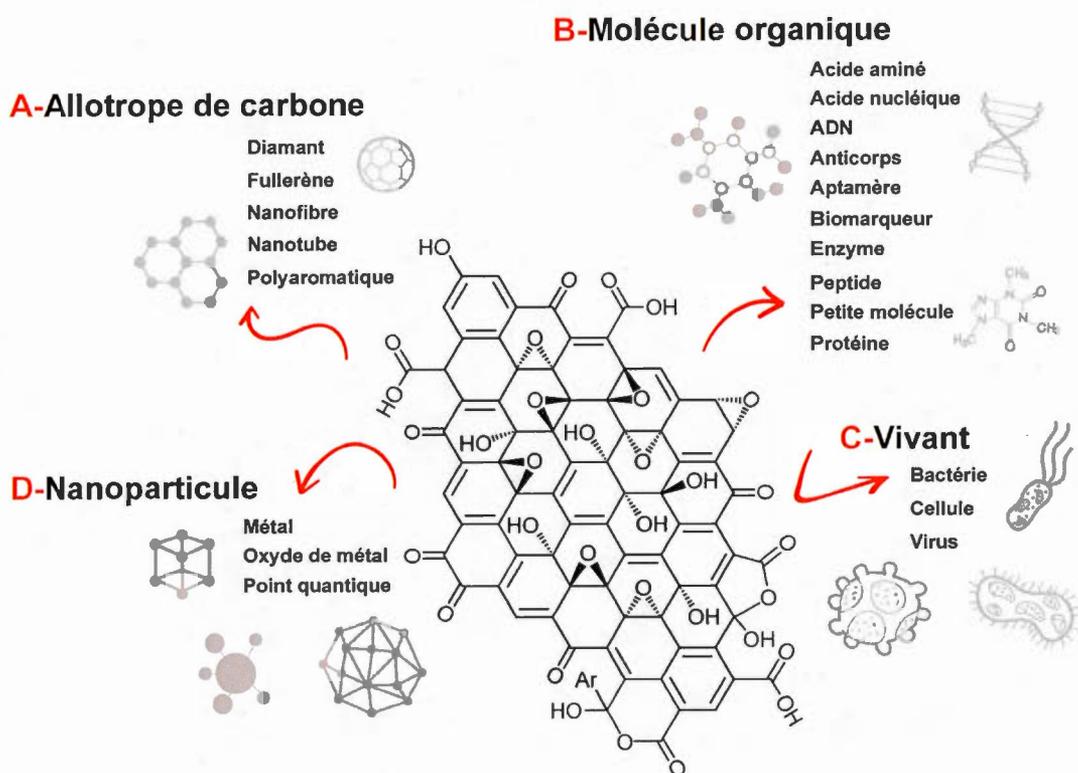


Figure 1.2 Représentation simplifiée des matériaux hybrides à base de carbone de type : oxyde de graphène (OG)-allotrope de carbone (A), OG-molécule organique (B), OG-organisme vivant (C) et OG-nanoparticule (D).

1.1.3 Applications des matériaux à base de carbone en nanotechnologies.

Les propriétés des matériaux peuvent être modélisées en fonction du type d'unités ajoutées sur l'allotrope pour adapter la molécule à une application dans le domaine des hautes technologies (Ogata, 2014, Zydziaak, 2013, Tasdelen, 2011, Zhu, 2010) : en technologies biomédicales (Zhou, 2014), en biotechnologie cellulaire (Yang, 2013), en nanomédecine (Servant, 2014), dans le domaine du stockage et de la conversion d'énergie (Raccichini, 2015, Simon, 2008, Frackowiak, 2001), de l'électrochimie (Yang, 2016, Ambrosi, 2014), de l'optique (Ameer, 2015, Liu, 2011) et des matériaux composites (Potts, 2011).

Plus précisément, ces matériaux sont utilisés pour fabriquer des sondes pour détecter l'activité à l'intérieur des cellules (Wang, 2011), comme transporteurs pour la libération contrôlée des médicaments (Yang, 2015, Mendes, 2013, Kruger, 2008) et comme agents de contraste pour l'imagerie médicale (Gizzatov, 2014, Wang, 2014, Ma, 2012, Cong, 2010, Yang, 2009). Encore, ces matériaux sont utilisés pour fabriquer des électrodes capacitives pour les piles au lithium (Kim, 2014, Zhao, 2013, Zhu, 2011a,b,c), des supercondensateurs (Pendashteh, 2013, Sawangphruk, 2013, Xiang, 2012, Chen, 2010a), des photocatalyseurs (Li, 2014, Stengl, 2013, Akhavan, 2012, Zhang, 2011, Chen, 2010b), des électrocatalyseurs (Carneiro, 2015, Xu, 2013, Chen, 2011b, Sharma, 2010), des matériaux absorbants (Lee, 2015, Perreault, 2015, Yang, 2012), des films conducteurs transparents (Zheng, 2014, Lee, 2013, Kholmanov, 2013, Wang, 2010), des dispositifs pour la détection chimique ou biologique (Zhang, 2015, Li, 2015, Elshafey, 2015, Eissa, 2015, Contreras, 2015, Mao, 2012, Wang, 2012, Marlinda, 2012) et des revêtements antibactériens, par exemple (Richtera, 2015, Chook, 2012).

1.1.4 Synthèse des allotropes de carbone.

Pour synthétiser différents allotropes de carbone, il est généralement nécessaire de fournir une forte quantité d'énergie et de chaleur à une source de carbone, comme le graphite naturel par exemple, en présence d'un catalyseur métallique (Fe, Ni, Cu) pour faciliter la conversion. Des sources d'énergie comme l'arc au plasma ou un four à haute température sont utilisées pour former les fullerènes (Kroto, 1985) et les nanotubes de carbone (Iijima, 1991) d'hybridation sp^2 . La formation de diamant d'hybridation sp^3 à partir du graphite nécessite de hautes pressions (5,6 GPa) et de hautes températures (2000 °C) en présence d'un catalyseur de fer (Bundy, 1955). Aussi, il est possible de synthétiser les nanostructures de carbone à partir de précurseurs moléculaires (Rondeau-Gagné, 2014). Cette approche a permis récemment au groupe du Professeur Morin de l'Université Laval de synthétiser du nanographène (Daigle, 2015) à l'aide d'une réaction de cyclodéhydrochlorination photochimique sur un précurseur chloriné dans l'acétone en présence d'une base ou dans le benzène pur.

Le graphène est plus généralement synthétisé à l'aide de la technique de dépôt chimique en phase gazeuse (CVD) sur un substrat de cuivre. Dans cette technique, une source d'hydrocarbure volatile comme le méthane (CH_4) (Li, 2009) ou des alcools aliphatiques de type éthanol, méthanol et isopropanol (Guermoune, 2011) est chauffée sous vide dans un système à vide sophistiqué. En présence de cuivre, la source de carbone est atomisée et une monocouche de graphène (~0,3 nm) est obtenue sur la surface du catalyseur avec haute pureté. Historiquement, le graphène est préparé par simple exfoliation du graphite naturel avec la méthode classique du *Scotch Tape* (Novoselov, 2004). Le graphène est aussi proposé comme précurseur pour les fullerènes (Chuvilin, 2010) et peut être fabriqué à partir des nanotubes de

carbone (Kosynkin, 2009). Malgré l'énorme potentiel des matériaux à base de carbone, nombreux efforts seront encore à porter afin de développer des méthodes efficaces et peu coûteuses pour la préparation en quantité industrielle de ces matériaux. Une voie prometteuse est l'utilisation de l'oxyde de graphène (OG) comme précurseur de base du graphène (Boehm, 1965) (Schéma 1.1). Il est peu coûteux de préparer l'OG à partir de l'exfoliation chimique oxydante du graphite naturel par voie humide (Hummers, 1958). Ensuite, à l'aide des techniques de centrifugation différentielle et de filtration millipore, l'OG peut être séparé davantage en monocouches ayant une épaisseur de 1,1 à 1,6 nm environ (Marcano, 2010, Mkhoyan, 2009) selon le niveau d'hydratation d'OG et de la technique utilisée pour effectuer la mesure de l'épaisseur (d) des feuillets. L'OG est ensuite réduit en graphène à l'aide d'agents réducteurs chimiques et/ou de température (Chua, 2014, Dreyer, 2010), de photoirradiation ou d'une source micro-onde (Pei, 2012). L'oxyde de graphène est un précurseur clé du graphène et le développement de méthodes pour le synthétiser et le fonctionnaliser permettra en général de développer de nouveaux matériaux plus accessibles et moins coûteux à base de carbone.

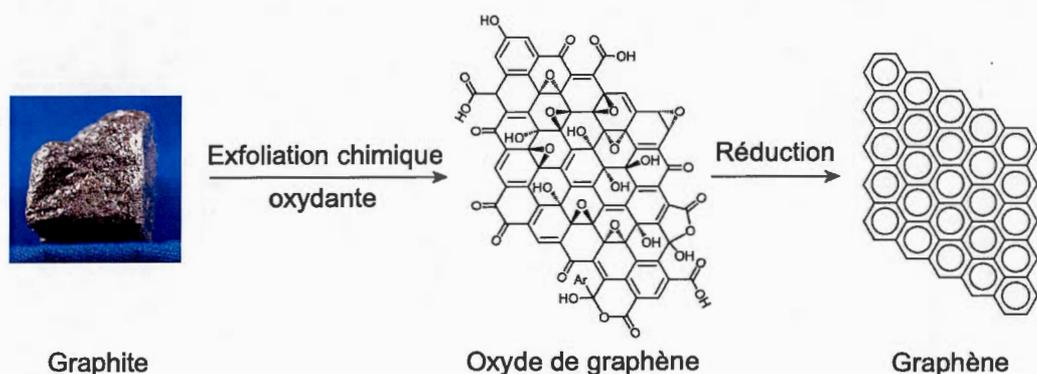


Schéma 1.1 Synthèse du graphène à partir de l'exfoliation chimique oxydante du graphite.

1.2 Mise en contexte.

1.2.1 Historique de la synthèse de l'oxyde de graphène.

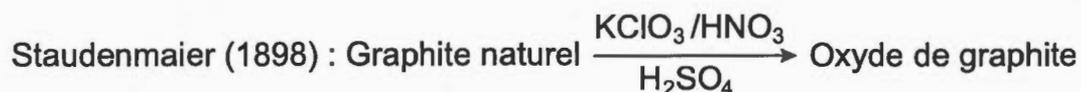
La synthèse de l'oxyde de graphite remonte à 1859 quand Benjamin Brodie, un chimiste anglais, a effectué des recherches sur l'oxydation du graphite dans le but d'en élucider la structure. Dès lors, il a utilisé un mélange de chlorate de potassium (KClO_3) dans l'acide nitrique fumant (HNO_3) pour effectuer l'oxydation du graphite (Brodie, 1859, Zhu, 2010, Dreyer, 2010) (Éq. 1.1). Brodie a déterminé par analyse élémentaire que le produit était composé de carbone, d'oxygène et d'hydrogène et que dans ces conditions, l'oxyde de graphite obtenu avait une formule moléculaire évaluée à $\text{C}_{2.19}\text{H}_{0.8}\text{O}_1$. Aussi, Brodie a remarqué que le produit était soluble dans l'eau pure ou basique, tandis qu'il avait tendance à flocculer en milieu acide. Pour cette raison, Brodie a donné le terme "acide graphique" pour faire référence à son matériel.

(Éq. 1.1)



Près de 40 ans après la découverte de B. Brodie, L. Staudenmaier (Staudenmaier, 1898), un chimiste allemand, a amélioré la procédure de Brodie en modifiant la façon d'ajouter les réactifs pour rendre le processus moins dangereux. Contrairement à la procédure de Brodie, Staudenmaier a ajouté le chlorate de potassium par petites doses tout au long de la réaction pour éviter les dangers liés à l'exothermie de la réaction. Aussi, il a additionné l'acide sulfurique pour garder le milieu très acide. Cette simple modification lui a permis d'obtenir de l'oxyde de graphite ayant des propriétés très similaires à celles obtenues par la méthode de Brodie (Dreyer, 2010) (Éq. 1.2).

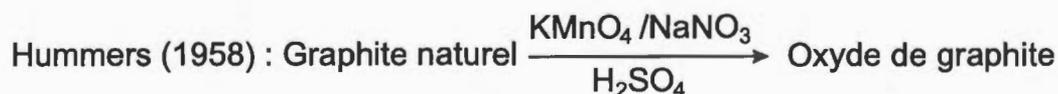
(Éq. 1.2)



Les méthodes de Brodie et de Staudenmaier utilisent toutes deux le chlorate de potassium KClO_3 et l'acide nitrique fumant HNO_3 comme réactifs. L'acide nitrique est un agent oxydant commun et est connu pour réagir fortement avec les molécules aromatiques, incluant les nanotubes de carbone (Rosca, 2005). L'oxydation par HNO_3 résulte en la libération gazeuse de NO_2 et/ou de N_2O_4 (vapeurs jaunâtres). Le chlorate de potassium est aussi un agent oxydant puissant utilisé typiquement comme source *in situ* d'oxygène moléculaire qui réagit comme espèce active. Ces réactifs étaient parmi les agents oxydants connus les plus forts de l'époque, et ces conditions sont toujours utilisées pour synthétiser l'OG à l'échelle préparative (Dreyer, 2010).

La percée la plus marquée dans la chimie de l'oxydation du graphite a été réalisée en 1958, presque cent ans après la découverte initiale de Brodie, par les chimistes Hummers et Offeman (Hummers, 1958) (Éq. 1.3). Ces derniers ont développé un processus alternatif de l'oxydation du graphite naturel en utilisant un excès de permanganate de potassium et d'acide sulfurique en présence d'une petite quantité de nitrate de sodium pour générer l'acide nitrique de façon *in situ*. De cette façon, les dégagements gazeux et toxiques du dioxyde d'azote (NO_2) et du dimère du monoxyde d'azote (N_2O_2) formés en réaction secondaire étaient évités. Les méthodes d'oxydation de Brodie, de Staudenmaier et de Hummers pour préparer l'oxyde de graphite demeurent aujourd'hui les procédures les plus sécuritaires et par conséquent, les plus utilisées pour effectuer l'oxydation du graphite.

(Éq. 1.3)

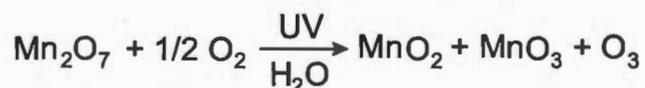


Malgré que le permanganate de potassium soit un agent oxydant commun, l'espèce chimique active est en fait l'heptoxyde de dimanganèse (Dreyer, 2010). Cette huile foncée est formée au contact du KMnO_4 avec l'acide sulfurique H_2SO_4 (Éq. 1.4) (Cotton, 1999). Le Mn_2O_7 formé est explosif et peut détoner s'il est chauffé à plus de $55\text{ }^\circ\text{C}$ ou mis en présence de molécules organiques. Aussi, lorsque le Mn_2O_7 entre en contact avec l'oxygène contenu dans l'air ambiant en présence d'humidité et de rayons ultraviolets (UV), il se décompose en oxyde de manganèse (MnO_2 et MnO_3) et libère de l'ozone (O_3) (Éq. 1.5) (Franke, 1887). Pour cette raison, la neutralisation de la réaction de Hummers est souvent accompagnée par une forte odeur d'ozone qui se dégage du mélange réactionnel.

(Éq. 1.4)



(Éq. 1.5)



Les travaux de Trömel et Russ (Trömel, 1987) ont démontré que cette substance pouvait oxyder sélectivement les doubles liaisons aliphatiques en présence de systèmes aromatiques. Cette caractéristique du Mn_2O_7 donne de l'information sur la nature des doubles liaisons retrouvées dans la structure de l'oxyde de graphène et sur le mécanisme d'oxydation impliqué dans la transformation.

Depuis, les travaux de ces pionniers, les méthodes d'oxydation du graphite ont été très peu modifiées jusqu'aux travaux récents de Marcano (Marcano, 2010) (Éq. 1.6). Ces chercheurs ont éliminé complètement le nitrate de sodium ou de potassium de la procédure. Pour effectuer la transformation, ils ont plutôt utilisé l'acide phosphorique, plus sécuritaire, qui, en présence d'un agent oxydant fort comme le permanganate de

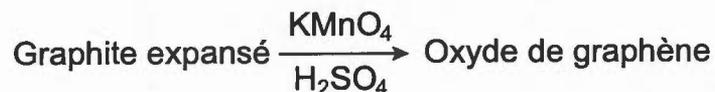
potassium dans un mélange d'acide sulfurique, permet de favoriser davantage l'exfoliation chimique oxydante du graphite. Cette méthode permet aussi de contrôler le niveau d'oxydation de l'OG en faisant varier l'excès de KMnO_4 et la durée de la réaction (Zhang, 2009).

(Éq. 1.6)

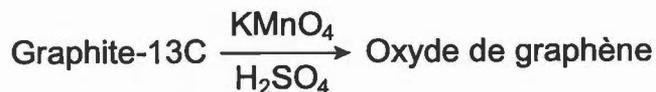


La méthode d'oxydation à base de permanganate de potassium et d'acide sulfurique est flexible et permet aussi d'utiliser le graphite expansé (Sun, 2013) (Éq. 1.7), le graphite marqué au carbone-13 (Cai, 2008) (Éq. 1.8) et les nanotubes de carbone comme source de carbone. Spectaculairement, Kosynkin et collaborateurs ont réussi à "dézipper" de façon longitudinale les nanotubes de carbone pour obtenir des nanorubans d'oxyde de graphène (Kosynkin, 2009) (Éq. 1.9).

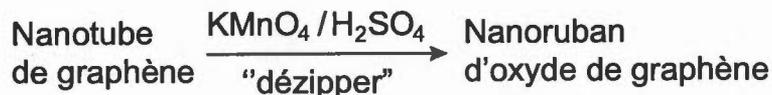
(Éq. 1.7)



(Éq. 1.8)



(Éq. 1.9)



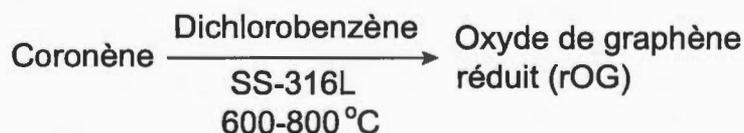
Il est possible de contrôler la taille des feuillets d'OG en contrôlant les paramètres cinétiques de l'oxydation du graphite (Pan, 2011). L'oxyde de graphite obtenu par oxydation du graphite naturel est généralement constitué de plusieurs épaisseurs de feuillets qui doivent être séparés en monocouches par exfoliation en milieu aqueux à l'aide d'agitation mécanique ou de sonication. Encore, il est possible de faire varier la taille des feuillets d'OG en contrôlant la durée et l'intensité des périodes d'agitation ou de sonication (Qi, 2014) dans les étapes d'exfoliation. En effet, les feuillets d'OG ont tendance à se déchirer durant le processus physique et des morceaux plus petits d'OG sont obtenus. Pour obtenir du matériel avec de plus grandes surfaces de feuillet, une stratégie pratique est d'utiliser, à la base, du graphite naturel avec des particules plus grandes que 100 μm . Parce que la taille des feuillets d'OG fait varier son poids, la technique de centrifugation différentielle à haute vitesse (Khan, 2012) est très utilisée pour séparer le matériel et obtenir un produit aux propriétés uniformes.

Presque 150 ans plus tard, la découverte du graphène (Novoselov, 2004) a suscité le renouvellement de l'enthousiasme de la communauté scientifique pour les structures à base de carbone et tout particulièrement pour l'oxyde de graphène qui est perçu comme la meilleure option pour fabriquer du graphène à grande échelle (Dreyer, 2010). Le défi technologique est de produire des monocouches d'OG de haute pureté sans défaut de structure. Malgré l'accessibilité de l'oxyde de graphène, il n'en demeure pas moins qu'il est très difficile d'obtenir de l'OG de grande pureté *via* les méthodes d'oxydation présentées ci-haut. En effet, l'OG obtenu par les méthodes de Brodie, Staudenmaier, Hummers ou Marcano comportent des défauts structuraux importants : forme irrégulière des feuillets, présence de multicouches de type graphitique, trous dans la structure (carbone vacant) suite à la libération de CO et CO₂ et présence d'impuretés intercalées dans la structure provenant des réactifs (S, N, Cl). Pour considérer l'OG comme précurseur de base au graphène, beaucoup d'efforts sont

encore à déployer pour garantir la qualité d'OG et obtenir du matériel aux mêmes propriétés que le graphène monocouche fabriqué par dépôt chimique en phase gazeuse ou par la technique d'exfoliation de Geim et Novoselov (Novoselov, 2004).

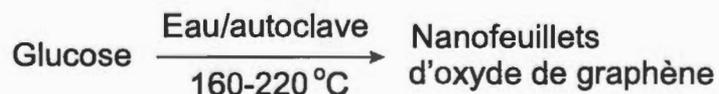
Très récemment, une technique de dépôt chimique en phase gazeuse (CVD) à partir d'un mélange volatile de coronène et de dichlorobenzène a été développée dans les laboratoires du Professeur Siaj (Cardenas, 2014) pour synthétiser de l'oxyde de graphène directement sur une surface catalytique d'acier inoxydable (SS-316L) (Éq. 1.10). Dans les conditions rapportées, les atomes d'oxygène incorporés à la matrice de l'oxyde de graphène proviendraient de l'humidité résiduelle contenue dans le mélange azote-hydrogène utilisé pour vaporiser le coronène.

(Éq. 1.10)



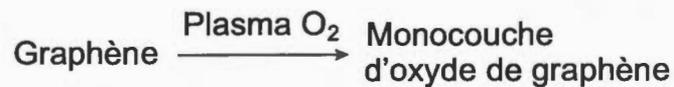
Aussi, une méthode hydrothermale complètement différente a été développée récemment par Tang et collaborateurs (Tang, 2012) pour fabriquer l'OG à partir d'une source de glucose en milieu aqueux. Dans un autoclave, les chercheurs ont observé la croissance de nanofeuillets d'OG en chauffant une solution de glucose de 160 à 220 °C. Cette méthode a l'avantage d'être environnementalement sécuritaire et de fournir de l'OG à faible coût (Éq. 1.11).

(Éq. 1.11)

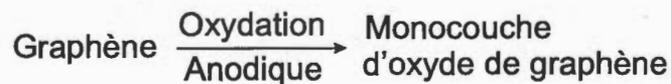


Encore, de nouvelles méthodes plus sophistiquées ont été élaborées pour fabriquer de l'OG avec un plus grand contrôle des atomes à l'échelle nanométrique. En effet, il est possible d'oxyder le graphène à l'aide de traitements au plasma d'oxygène (Nourbakhsh, 2010) (Éq. 1.12) ou de créer des défauts avec précision sur le graphène *via* l'oxydation anodique (Weng, 2008) (Éq. 1.13) effectuée à l'aide d'une pointe de microscope à force atomique (AFM), par exemple. Finalement, il est possible d'oxyder davantage l'oxyde de graphène avec des méthodes enzymatiques (Kotchey, 2011) (Éq. 1.14) pour créer des trous sur la surface de la matrice de carbone avec un haut degré de précision.

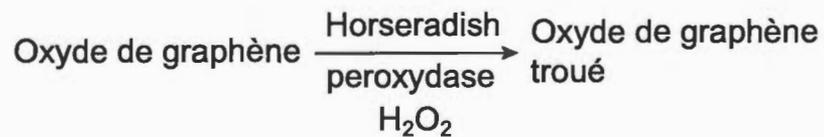
(Éq. 1.12)



(Éq. 1.13)



(Éq. 1.14)

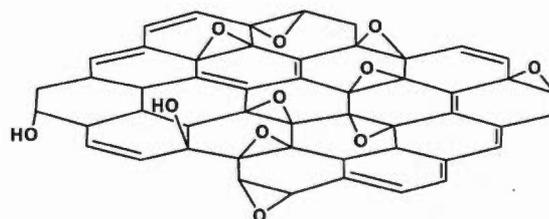


1.2.2 Structure de l'oxyde de graphène.

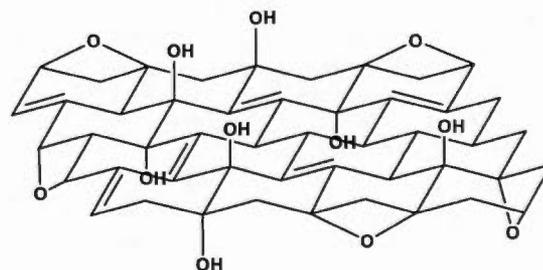
Malgré les efforts considérables des pionniers B. Brodie, L. Staudenmaier et W.S. Hummers pour le développement de méthodes de synthèse de l'oxyde de graphite, la nature exacte de la structure moléculaire de l'OG demeure toujours inconnue. Au cours des dernières décennies, plusieurs débats ont eu lieu pour tenter d'établir sa structure avec précision. Cependant, encore aujourd'hui, les scientifiques ne sont pas toujours parvenus à un consensus et aucun modèle proposé ne parvient à expliquer tous les aspects de l'OG sans ambiguïté (Chen, 2012, Dreyer, 2010).

Premièrement, la raison principale qui donne de la difficulté aux chercheurs à établir la structure avec précision est causée par la variabilité et la complexité du matériel. L'oxyde de graphène est de caractère amorphe et a une composition atomique non stœchiométrique. Le deuxième facteur limitant est le manque de précision dans les techniques d'analyse utilisées pour caractériser le produit. Troisièmement, le caractère fortement hygroscopique de l'oxyde de graphène déshydraté piège une fraction résiduelle d'eau dans sa structure et affecte la précision des analyses en surestimant la composition d'OG en hydrogène et oxygène. En dépit de ces difficultés, des efforts considérables ont été apportés pour élucider la structure avec un certain succès (Chen, 2012, Dreyer, 2010). Parmi les modèles structuraux développés pour expliquer la nature de l'OG, on retrouve principalement les modèles de Hofmann et Holst (Hofmann, 1939), de Ruess (Ruess, 1946), de Scholz et Boehm (Scholz, 1969), de Nakajima et Matsuo (Nakajima, 1994) (Fig. 1.3) et plus récemment de Lerf et Klinowski (Lerf, 1998, He, 1998-1996) (Fig. 1.4).

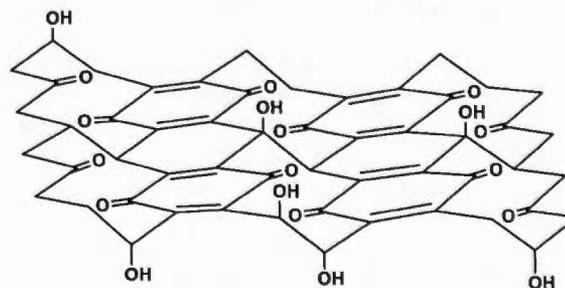
Hofmann-Holst (1939) :



Ruess (1946) :



Scholz-Boehm (1969) :



Nakajima-Matsuo (1994) :

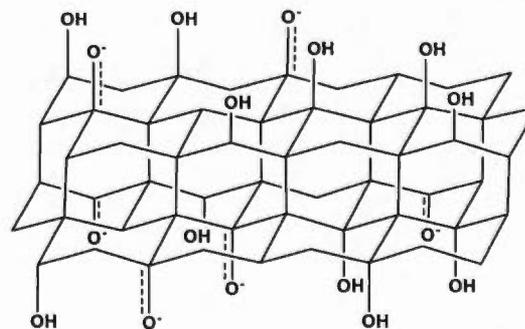


Figure 1.3 Structure de l'oxyde de graphène selon les modèles de Hofmann-Holst, de Ruess, de Scholz-Boehm et de Nakajima-Matsuo.

En résumé, plusieurs des modèles datant du début des recherches sur la structure de l'OG proposaient que le réseau de carbone était régulier et composé d'unités discrètes se répétant. Dans leur modèle initial, Hofmann et Holst (Hofmann, 1939) ont proposé que les groupements hydroxyle (-OH) et époxyde (1,2-éther) étaient distribués aléatoirement sur le plan basal parallèle à l'axe horizontal de l'OG. Dans ce modèle, le squelette de carbone est d'hybridation sp^2 . Plus tard, pour expliquer l'acidité de l'OG, le modèle incorporait la présence d'énols et de cétones dans la structure, ainsi que des éthers cycliques en position 1,3 (non illustrés dans la Fig. 1.3).

En 1946, Ruess (Ruess, 1946) proposait que la structure de carbone était composée d'unités répétitives de type cyclohexane d'hybridation sp^3 . Le modèle incluait la présence d'éthers en position 1,3 uniquement sur le cyclohexane ainsi que des groupements hydroxyle en position 4 formant une structure régulière aux unités répétitives (Chen, 2012).

En 1969, Scholz et Boehm (Scholz, 1969) ont suggéré un modèle différent dans lequel les groupements époxyde et les éthers étaient complètement absents de la structure de l'OG. Pour expliquer la nature des espèces oxygénées, ils ont proposé, plutôt, un système composé uniquement de fonctions cétone (C=O) et de groupements hydroxyle (-OH). En 1994, Nakajima et Matsuo ont proposé un modèle remarquable dans lequel deux (2) couches d'oxyde de graphène étaient liées ensemble par des liens covalents de type C-C d'hybridation sp^3 . Ces liens C-C étaient perpendiculaires à la surface de la bicouche de l'OG. Similaire au modèle de Scholz et Boehm, le modèle proposé par Nakajima et Matsuo a remplacé les groupements époxyde et les éthers de la structure par des cétones et des groupements hydroxyle sporadiquement distribués sur la surface de l'OG.

Contrairement aux modèles développés par Hofmann et Holst (Hofmann, 1939), de Ruess (Ruess, 1946), de Scholz et Boehm (Scholz, 1969) et de Nakajima et Matsuo (Nakajima, 1994) (Fig. 1.3), les modèles plus récents développés par Lerf et Klinowski (Lerf, 1998, He, 1998-1996) (Fig. 1.4) utilisent plutôt une alternative qui considère la nature amorphe et non stœchiométrique de l'OG. Ces derniers rejettent l'hypothèse que l'OG est constitué d'unités répétitives. Basé principalement sur les études de structure par résonance magnétique nucléaire de l'état solide (carbone-13 et hydrogène-1) (He, 1996) et de la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier, le modèle de Lerf et Klinowski est le plus utilisé et cité à ce jour pour expliquer la structure de l'OG (Chen, 2012) et principalement la nature des fonctions polaires retrouvées dans le matériel.

Le modèle a proposé au départ une structure de carbone d'hybridation sp^3 sur laquelle est distribué, de façon non uniforme, des régions composées de systèmes aromatiques planaires en alternance avec des systèmes de type cyclohexane fonctionnalisés par des groupements hydroxyle (-OH) et époxyde (C-O-C), sur la surface et les bordures de l'OG. Par la suite, le modèle a été perfectionné et la présence d'une petite quantité d'acide carboxylique (O-C=O) et de cétone (C=O) a été considérée pour expliquer la structure au niveau des bordures de l'OG. Par ailleurs, les travaux de Cai et collaborateurs (Cai, 2008) ont permis, à l'aide de la RMN de corrélation 2D sur un échantillon d'OG enrichi au carbone-13, d'établir la proximité entre les groupements hydroxyle et époxyde sur la surface et entre les fonctions cétone et acide carboxylique sur les bordures de la structure. Malgré l'énorme popularité du modèle, ce dernier ne parvient malheureusement pas à expliquer la nature des doubles liaisons C=C dans la structure de l'OG. En particulier, il ne parvient pas à identifier la présence d'alcènes isolés ou à différencier les zones aromatiques de celles conjuguées.

Pour expliquer davantage le modèle de Lerf et Klinowski, Szabo et collaborateurs (Szabo, 2006-2005) ont récemment proposé un modèle dans lequel se retrouvaient deux sortes de régions : des chaises de type cyclohexane fusionnées les unes sur les autres et des hexagones planaires renfermant des doubles liaisons C=C. Aussi, ces auteurs ont suggéré la présence de groupements hydroxyle (-OH), d'éthers, de cétones (C=O), de quinones et de phénols aromatiques pour expliquer la nature des groupements oxygénés sur la structure de l'OG. Aussi, Gao et collaborateurs (Gao, 2009) ont contribué plus récemment à identifier la présence de fonctions hydroxy-lactone à 5 et 6 membres sur la structure de l'OG (Fig. 1.4).

En résumé, selon le modèle général proposé pour expliquer la structure de carbone de type sp^3 de l'OG, sa surface serait riche en doubles liaisons carbone-carbone (C=C) et en groupements polaires donateurs d'électrons de type hydroxyle (-OH) et époxyde (C-O-C). La plupart des auteurs reconnaissent la présence mineure de fonctions cétone (C=O), acide carboxylique (O-C=O), hydroxy-lactone à cinq (5) et six (6) membres, phénol et quinone sur la périphérie de la structure, tandis que la présence de groupements hydroxyle et époxyde sur la bordure d'OG ne fait pas encore l'unanimité (Chen, 2012, Dreyer, 2010). Malgré les énormes efforts des chercheurs pour établir la structure de l'OG avec précision, aucun modèle ne parvient à expliquer en détail tous les aspects de la structure dont principalement la nature des doubles liaisons (C=C) et la présence de défauts de type hydrogène et carbone vacant (C-H). La Figure 1.4 montre la structure de l'OG selon le modèle de Lerf-Klinowski mettant en relief les groupements époxyde (A), hydroxyle (B), alcène (C), acide carboxylique (D) et cétone (E). Le modèle inclue aussi les fonctions hydroxy-lactone à 5 et 6 membres (F et F') (Gao), phénol (G) et quinone (H) (Szabo).

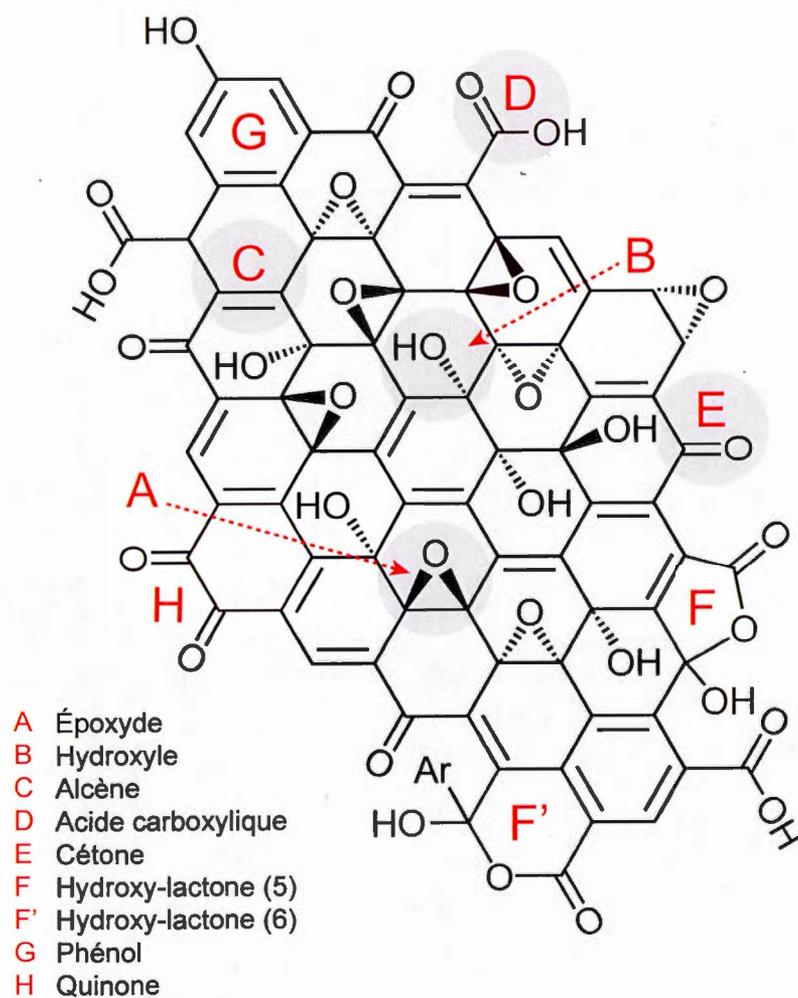


Figure 1.4 Structure de l'oxyde de graphène selon le modèle de Lerf-Klinowski incluant les modifications apportées par Gao et Szabo.

1.2.3 Réaction de cycloaddition [4+2] sur l'oxyde de graphène.

La réaction de Diels-Alder (DA) (Diels, 1928) (Schéma 1.2) est généralement prédictible, rapide, efficace, versatile, régio et stéréosélective (Zydzia, 2013, Tasdelen, 2011). Cette réaction est largement utilisée pour la fonctionnalisation des surfaces riches en carbone telles que les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA) (Biermann, 1980), le carbone poreux (Kaper, 2012), le noir de carbone (Zhou, 2008), les nanofibres (Fernandes, 2007) et les nanotubes de carbone (Gergely, 2007), les fullerènes (C₆₀) (Nebhani, 2010, Sliwa, 1997) et, plus récemment, le graphène (Sarkar, 2011, Bekyarova, 2012), le graphite (Seo, 2014) et l'oxyde de graphène réduit (Yuan, 2012).

Cette approche synthétique a suscité beaucoup d'intérêt dans l'idée d'ajouter directement des fonctionnalités et des sites chimiques pour l'assemblage supramoléculaire sur les structures de carbone (Zydzia, 2013, Bekyarova, 2013, Chen, 2012, Tasdelen, 2011). En effet, à l'aide de la chimie de type Diels-Alder, il est possible de greffer directement sur la structure de carbone des unités qui peuvent servir de site d'ancrage pour des nanoparticules métalliques ou d'oxyde de métal suite à un couplage subséquent, par exemple.



Schéma 1.2 Schéma général de la réaction de Diels-Alder entre un diène et un diénophile.

Malheureusement, selon la revue de Dreyer et collaborateurs (Dreyer, 2010), jumelée à notre revue de la littérature la plus récente, aucune méthode synthétique basée sur la chimie de type Diels-Alder n'est disponible pour fonctionnaliser chimiquement les structures de carbone riches en oxygène telles que les nanotubes de carbone hydroxylés, les fullerénols, l'oxyde de graphite ou l'oxyde de graphène.

Durant les années 1990, Lerf et collaborateurs (Lerf, 1998, He, 1998-1996) ont rapporté non seulement des études détaillées de la structure de l'OG à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR) et de la résonance magnétique nucléaire du carbone-13 et de l'hydrogène-1, mais aussi, ces chercheurs ont investigué la réactivité chimique de l'OG à l'aide de réactifs chimiques aux mécanismes d'action connus. Durant leurs essais, ils ont rapporté avoir tenté en vain d'effectuer une réaction de cycloaddition [4+2] de type Diels-Alder sur l'OG avec l'anhydride maléique (Schéma 1.3). Selon ces auteurs, les diènes conjugués et non aromatiques retrouvés sur l'OG ont le pouvoir de réagir dans les conditions de cycloaddition [4+2].

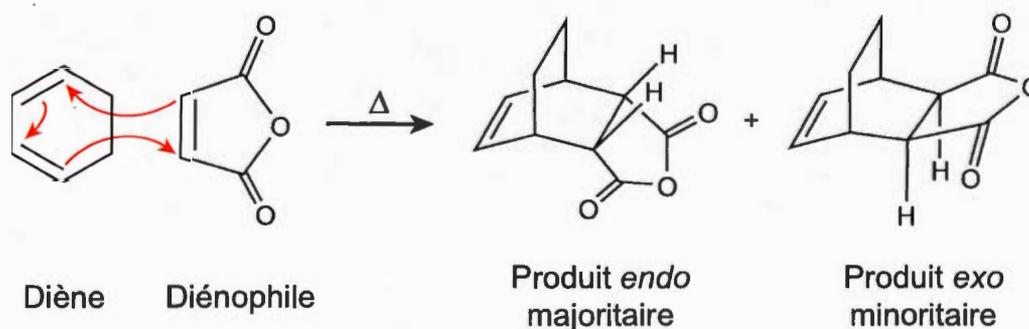


Schéma 1.3 Réaction de Diels-Alder entre l'anhydride maléique et un diène cyclique.

Sans donner plus de détails expérimentaux, ils ont fait réagir l'OG en présence d'un excès d'anhydride maléique pendant 24 heures entre 40 et 50 °C, initialement dans le toluène (He, 1996), puis, après révision, dans le 1,4-dioxane (Lerf, 1998).

De plus, aucune évidence de fonctionnalisation chimique n'a pu être observée dans les deux cas. Les auteurs ont rapporté des spectres de RMN de basse résolution dans lesquels le produit de départ et le produit isolé du mélange réactionnel avaient des propriétés spectrales identiques (Dreyer, 2010, Lerf, 1998, He, 1996). Les auteurs ont conclu rapidement de façon non convaincante qu'aucune réaction n'avait eu lieu (Dreyer, 2010). En se basant sur ce manque de réactivité chimique, ils en sont venus à l'explication que les doubles liaisons présentes sur l'OG étaient de nature aromatique ou délocalisée et que le type de diène isolé visé par la réaction de Diels-Alder était absent de la structure.

Selon Lerf et Klinowski, le manque de réactivité chimique pouvait aussi être expliqué par la nature complexe de la surface qui contient un nombre élevé de groupements hydroxyle et époxyde : l'encombrement stérique causé par les groupements polaires empêcherait l'anhydride maléique d'entrer en contact avec le diène (OG) et de donner le produit de cycloaddition désiré. Depuis, aucun autre exemple ou essai sur la réactivité chimique de l'OG pour une réaction de Diels-Alder n'a été publié. Le questionnement sur sa réactivité chimique demeure toujours pertinent (Dreyer, 2010).

Dans une cycloaddition [4+2] du type *normal electron demand*, l'OG s'apparente à un système 1,3-cyclohexadiène riche en électrons qui réagit de façon concertée avec le diénophile plus pauvre en électrons, l'anhydride maléique, pour donner un produit bicyclique contenant un cyclohexène ponté à un hétérocycle à 5 membres (Schéma 1.3). Lorsque le diénophile est substitué de façon non symétrique, comme c'est le cas pour l'anhydride maléique, deux états de transition, *endo et exo*, sont possibles et un

mélange de deux isomères est obtenu. Le produit *endo* de la réaction est généralement favorisé en raison des interactions secondaires qui stabilisent davantage l'état de transition (Fig. 1.5). La réaction de cycloaddition [4+2] du type *normal electron demand* peut être favorisée par la présence de substituants électroattracteurs sur le diénophile, comme les groupements carbonyle pour l'anhydride maléique, qui abaisse l'énergie de la LUMO. Voici quelques exemples de diénophiles réactifs : l'acrylonitrile, l'acide acrylique, l'acroléine, le benzoquinone, le maléimide et le tétracyanoéthylène. D'une part, les groupements électrodonneurs, comme les fonctions époxyde et hydroxyle sur la surface de l'OG, favorisent la cinétique de la réaction de Diels-Alder de type *normal electron demand* car ils augmentent l'énergie de l'HOMO du diène à un niveau d'énergie comparable à la LUMO du diénophile.

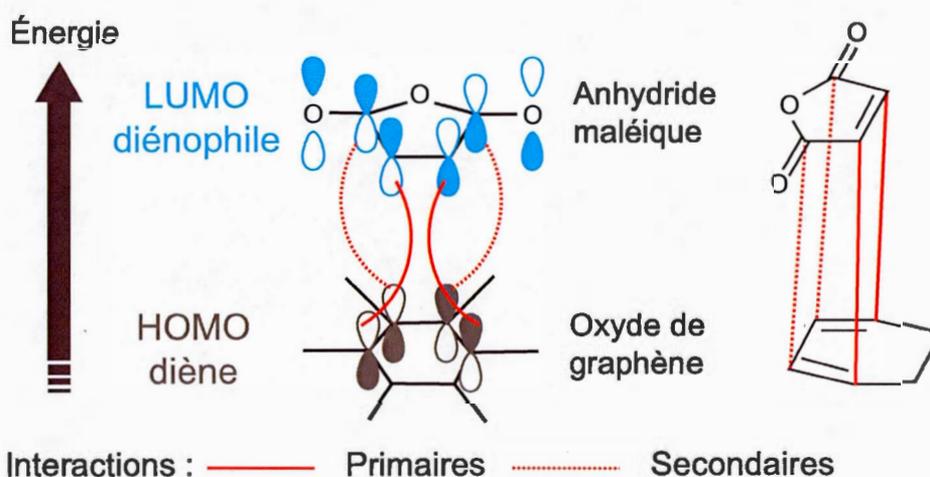


Figure 1.5 Diagramme énergétique des orbitales moléculaires impliquées dans l'approche *endo* de la réaction de Diels-Alder entre l'oxyde de graphène et l'anhydride maléique.

D'autre part, la réaction de type *inverse electron demand* serait défavorisée sur un diène situé en surface de l'OG, justement à cause de la nature électrodonneur des groupements hydroxyle et époxyde. Pour être favorisée, la réaction à demande électronique inverse nécessite que le diène sur l'OG soit fonctionnalisé par des groupements électroattracteurs comme une cétone, ou un acide carboxylique ou un ester (hydroxy-lactone). Cette condition implique que la cycloaddition [4+2] de type *inverse electron demand* serait réalisable uniquement sur les bordures de l'OG avec un diénophile substitué par des groupements électrodonneurs, comme des éthers ou des chaînes aliphatiques riches en électrons, par exemple.

Pour être réactif dans une réaction Diels-Alder, le diène sur l'OG doit obligatoirement avoir une conformation *cis* sur la structure de carbone. La conformation *cis* permet à l'orbitale moléculaire de l'OG (HOMO) impliquée dans la réaction de DA d'interagir avec l'orbitale moléculaire de l'anhydride maléique (LUMO), plus haute en énergie, (Fig. 1.5) dans une réaction de type *normal electron demand*. La structure de l'OG est complexe et plusieurs types d'alcènes pourraient être présents autant sur sa surface que sur sa périphérie ; des doubles liaisons isolées, des diènes de configuration *trans*, des diènes de configuration *cis*, des systèmes aromatiques et des diènes conjugués. Les diènes de conformation *cis* du type 1,3-butadiène et cyclohexadiène par exemple sont connus pour être réactifs dans les conditions de Diels-Alder (Dewar, 1986, Sauer, 1967). En considérant le mécanisme de la réaction, un mélange complexe de produits est attendu car la structure de l'OG renferme différents types de diènes de configuration *cis* avec des environnements chimiques différents. Durant la cycloaddition, les liens π sont brisés et de nouveaux liens σ sont formés entre l'OG et le diénophile. Les atomes de carbone sp^2 du diénophile impliqués dans la cycloaddition sont transformés en carbone de type sp^3 et auront un déplacement chimique différent observable par résonance magnétique nucléaire du carbone-13

(Silverstein, 1998). Aussi, de nouveaux signaux en RMN sont prévisibles pour les atomes de carbone sp^3 de l'OG qui seront formés par la réorganisation du diène suite à la cycloaddition [4+2]. De cette façon, l'analyse RMN du carbone-13 permettra de confirmer la formation de liens covalents entre l'OG et l'anhydride maléique.

Récemment, des calculs computationnels de la réaction de Diels-Alder sur le graphène ont démontré une différence en réactivité entre les diènes situés sur la surface et ceux situés sur les bordures du graphène (Cao, 2013). Cao et collaborateurs ont démontré que la cycloaddition [4+2] avec le graphène comme source de diène était endothermique et largement non favorisée pour les sites réactionnels en surface. Malgré ces résultats, l'OG démontre une structure électronique et géométrique fort différente que celle du graphène. En effectuant nos propres calculs sur l'OG en collaboration avec le Professeur S.B. Schougaard et le Docteur C. Kuss de l'UQAM (Chapitre IV), nous avons démontré que la présence interne de groupements *cis* dihydroxyle et les atomes de carbone vacants inclus dans les défauts structuraux favorisent la réaction de DA avec l'anhydride maléique à un niveau significatif d'énergie de réaction négative (réaction spontanée). Tout dépendamment de la structure locale de la surface de l'OG, ceci permettrait non seulement aux sites réactionnels en périphérie de réagir, mais aussi aux sites de surface d'être accessibles aux modifications chimiques à l'aide de la réaction de DA. À partir de ces calculs, il est envisagé que la réaction de DA sur l'OG peut être effectuée à température modérée, dans une réaction de type *normal electron demand*. Il est important de souligner que ces calculs ont été utilisés pour supporter la faisabilité de la réaction de Diels-Alder sur l'OG. Pour prouver que la réaction était possible énergétiquement, seulement l'approche *endo*, généralement favorisée comparativement à l'approche *exo*, a été considérée pour le calcul de l'énergie libre de la réaction.

1.2.4 Synthèse des matériaux hybrides à base d'oxyde de graphène et de nanoparticules métalliques.

L'oxyde de graphène est un précurseur de base émergent pour la fabrication de dispositifs à base de graphène pour plusieurs applications dans le domaine des hautes technologies (voir section 1.1.3 : Applications des matériaux à base de carbone en nanotechnologies). La présence abondante de groupements oxygénés sur l'OG, comme les groupements époxyde, hydroxyle, acide carboxylique, cétone et hydroxy-lactone, lui donne un caractère hydrophile et lui assure une bonne suspensibilité dans les milieux aqueux ou dans les solvants protiques tels que les alcools aliphatiques ou les solvants glycolés. Aussi, la présence de ces groupements polaires facilite l'ancrage des nanoparticules (Nps) de métal (M) et d'oxyde de métal (OM) sur sa structure. Parce que l'OG possède une large surface spécifique, une grande quantité de nanoparticules peut être supportée sur sa surface et ainsi donner des matériaux hybrides aux propriétés prometteuses.

Jusqu'à ce jour, une variété de Nps (M/OM) ayant des propriétés antibactériennes, conductrices, semi-conductrices ou magnétiques ont été déposées avec succès sur la surface de l'OG. Parmi ces métaux, on retrouve, entre autre, l'argent (Ag), le cuivre (Cu), le cobalt (Co), l'étain (Sn), le fer (Fe), le magnésium (Mg), le manganèse (Mn), le niobium (Nb), l'or (Au), le palladium (Pd), le platine (Pt), le ruthénium (Ru), le sélénium (Se), le titane (Ti), le vanadium (V) et le zinc (Zn) (Tableaux 1.1 et 1.2). Pour préparer les matériaux hybrides OG-M/OM, plusieurs stratégies dites "faciles", "vertes" ou "sécuritaires pour l'environnement" sont disponibles pour fabriquer ces composites à l'échelle du gramme. En effet, il est possible de préformer à l'avance les Nps (M/OM) pour contrôler leur taille et leur forme par d'autres techniques avant la formation du matériau composite avec l'OG par dépôt chimique directe, par exemple.

Pour réaliser la formation et l'ancrage *in situ* des Nps (M/OM), les méthodes les plus utilisées sont les méthodes de type sol-gel, hydrothermales ou l'autoassemblage (Khan, 2015, Hu, 2013). Ces méthodes permettent de préparer les Nps (M/OM) en une étape. La coprécipitation de l'OG avec un sel (ion) métallique en solution, en combinaison avec des conditions réductrices pour réduire simultanément l'OG et l'ion, demeure l'approche la plus utilisée pour préparer ce type de matériaux. Cette méthode permet d'ancrer des Nps métalliques directement sur l'OG et d'obtenir des matériaux hydrides à base d'oxyde de graphène réduit (rOG) dont le degré d'oxydation varie en fonction de la force des agents réducteurs utilisés.

Les tableaux 1.1 et 1.2 résument les différentes conditions retrouvées dans la littérature pour préparer les composites rOG-M et rOG-OM. Pour effectuer la formation et l'ancrage *in situ* des nanoparticules en solution, des agents chimiques tels que l'hydrazine, le borohydrure de sodium, l'urée, l'hydroxyde de sodium, le glucose, l'acétate de sodium, l'ammoniaque ou l'acide hydrochlorique sont couramment utilisés pour promouvoir la réduction. Ces méthodes sont hydrothermales et nécessitent que les solutions aqueuses ou à base d'alcool ou de solvants glycolés soient chauffées pendant plusieurs heures à haute température (100-278 °C). Aussi, il est possible d'utiliser des sources alternatives pour effectuer la réduction telle que l'irradiation micro-onde (Chook, 2012, Sharma, 2010) ou la réduction photocatalytique assistée par UV (Williams, 2008). Malheureusement, ces approches utilisant des conditions réductrices sévères sont à éviter car elles affectent l'intégrité de la structure de l'OG en créant des trous et en renfermant des contaminants chimiques dans la matrice du composite (Chua, 2014, Pei, 2012, Dreyer, 2010). En solution, l'OG possède un potentiel standard de réduction estimé à -0,4 V (SHE) (Mei, 2011, Zhou, 2009a). En présence d'ions métalliques ayant un plus grand potentiel de réduction comme l'or (1,52 V), le palladium (0,915 V) et le platine (0,758 V) (Bard, 1985), l'oxyde de

graphène a le pouvoir de déclencher la réduction *in situ* des espèces métalliques (Zhou, 2009b, Kong, 2009) sans l'utilisation d'aucun agent réducteur en solution. Cette approche se limitant à quelques métaux permet de préparer des matériaux propres de type OG-M avec un grand niveau de pureté.

Par ailleurs, la synthèse des matériaux composites de type OG-M/OM ayant une structure bien définie est problématique avec les méthodes nécessitant des conditions réductrices sévères. Le défi clé, pour augmenter la performance de ces matériaux, est de développer des méthodes synthétiques plus douces afin d'augmenter le contrôle lors de la formation et de l'ancrage des nanoparticules sur l'OG, tout en conservant l'intégrité de la structure du composite à l'échelle nanométrique.

Tableau 1.1 Résumé des conditions pour la préparation de matériaux hybrides à base d'oxyde de graphène (OG) et de nanoparticules métalliques (M).

Précurseurs	Solvants	Réactifs	Conditions	Produits	(Références)
<i>Préformation de nanoparticules métalliques (M):</i>					
Cuivre					
Cu (nanofil)	Isopropanol	Hydrazine	1) t. p. 2) 180 °C, 30 min	rOG–Cu	(Kholmanov, 2013)
Or					
Au-DMAP	H ₂ O	-	45 °C, 5 min	OG–Au	(Choi, 2011)
<i>Formation in situ de nanoparticules métalliques (M):</i>					
Argent					
[Ag(NH ₃) ₂]NO ₃	H ₂ O	Glucose	Micro-onde 60 s	rOG–Ag	(Chook, 2012)
AgNO ₃	H ₂ O	NaBH ₄	t. p., 24 h	rOG–Ag	(Richtera, 2015)
Cuivre					
Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	H ₂ O	NaBH ₄	t. p., 24 h	rOG–Cu	(Richtera, 2015)
Manganèse					
Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	H ₂ O	NaBH ₄	t. p., 24 h	rOG–Mn	(Richtera, 2015)
Or					
HAuCl ₄	H ₂ O	-	45 °C, 5 min	OG–Au	(Xu, 2013)
Palladium					
H ₂ PdCl ₄	H ₂ O	-	0 °C, 20 min	OG–Pd	(Wang, 2012)
K ₂ PdCl ₄	H ₂ O	-	0 °C, 30 min	rOG–Pd	Chen, 2011b)
Platine					
H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	H ₂ O	-	1) t. p., 2 h 2) Ultrasonication 3) 120 °C, 24 h	rOG–Pt	(Nie, 2012)
K ₂ PtCl ₆	Ethylène glycol	-	Ultrasonication Micro-onde	rOG–Pt	(Sharma, 2010)
Sélénium					
Na ₂ SeO ₃ ·5H ₂ O	H ₂ O	NaBH ₄	t. p., 24 h	rOG–Se	(Richtera, 2015)
Zinc					
Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	H ₂ O	NaBH ₄	t. p., 24 h	rOG–Zn	(Richtera, 2015)

Tableau 1.2 Résumé des conditions pour la préparation de matériaux hybrides à base d'oxyde de graphène (OG) et de nanoparticules d'oxyde de métal (OM).

Précurseurs	Solvants	Réactifs	Conditions	Produits	(Références)
<i>Préformation de nanoparticules d'oxyde de métal (OM):</i>					
Manganese					
MnO ₂	Éthylène glycol	NH ₄ OH	170 °C, 5 h	rOG–MnO ₂	(Sawangphruk, 2013)
<i>Formation in situ de nanoparticules d'oxyde de métal (OM):</i>					
Cobalt					
Co(OAc) ₂	H ₂ O/EtOH	NH ₄ OH	170 °C, 5 h	rOG–CoO	(Zhu, 2011a)
Étain					
SnCl ₂	H ₂ O	1) Urée 2) Hydrazine	1) 85 °C, 8 h 2) 70 °C, 4 h 3) Lyoph. 24 h	rOG–SnO ₂	(Kim, 2014)
SnCl ₂	H ₂ O	1) HCl 2) Hydrazine	90 °C, 48 h 400 °C, 3 h	rOG–SnO ₂	(Zhang, 2011)
SnCl ₄	H ₂ O	1) Urée 2) Hydrazine	1) Sonication 2) Micro-onde 500 °C, 3 h	rOG–SnO ₂	(Zhu, 2011b)
Fer					
FeCl ₃ /FeSO ₄	H ₂ O	1) NH ₄ OH 2) Citrate (Na)	1) 80 °C, 30 min 2) 95 °C	rOG–Fe ₂ O ₃ –Fe ₃ O ₄	(Yang, 2012)
FeCl ₃	Éthylène/di-éthylène glycol	AcONa	200 °C, 10 h	rOG–Fe ₃ O ₄	(Ma, 2012)
FeCl ₂	H ₂ O	NH ₄ OH	170 °C, 5 h	rOG–Fe ₂ O ₃	(Zhu, 2011a)
FeCl ₃	H ₂ O	1) Urée 2) Hydrazine	1) 90 °C, 90 min 2) Micro-onde	rOG–Fe(OH) ₃ rOG–Fe ₂ O ₃	(Zhu, 2011c)
Fe(acac) ₃	Polyols	-	278 °C, 2 h	rOG–Fe ₃ O ₄	(Cong, 2010)
FeCl ₃ , FeCl ₂	H ₂ O	NaOH	65 °C, 2 h	rOG–Fe ₃ O ₄	(Yang, 2009)
Magnésium					
Mg(NO ₃) ₂	H ₂ O	NaOH	t. p., 10 min	rOG–Mg(OH) ₂	(Lee, 2015)
MgCl ₂	H ₂ O	- - 3) Hydrazine	1) t. p., 1 h 2) Cure: 140 °C 3) 160 °C, 8 h	rOG–Mg(OH) ₂	(Li, 2011)

Formation in situ de nanoparticules d'oxyde de métal (OM): (Suite)

Niobium

NH ₄ [NbO(C ₂ O ₄)H ₂ O]	EtOH	NH ₄ OH	1) 80 °C, 10 h 2) 150 °C, 3 h	rOG-Nb ₂ O ₅	(Cameiro, 2015)
-----------------------------------------------------------------------	------	--------------------	----------------------------------	------------------------------------	-----------------

Ruthénium

RuCl ₃	H ₂ O	-	1) 85 °C, 8 h 2) 70 °C, 4 h	rOG-RuO ₂	(Kim, 2014)
-------------------	------------------	---	--------------------------------	----------------------	-------------

Titane

TiOSO ₄	H ₂ O CH ₃ (CH ₂) ₁₁ SO ₄ Na	1) NH ₄ OH 2) H ₂ O ₂	1) 100 °C, 48 h	rOG-TiO ₂	(Stengl, 2013)
--------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------	-----------------	----------------------	----------------

TiCl ₃	H ₂ O	1) HCl 2) AcONa, H ₂ O ₂	1) 90 °C, 48 h 2) 400 °C, 3 h	rOG-TiO ₂	(Zhang, 2011)
-------------------	------------------	------------------------------------------------------	----------------------------------	----------------------	---------------

TiCl ₃	H ₂ O CH ₃ (CH ₂) ₁₁ SO ₄ Na	1) HCl 2) AcONa, H ₂ O ₂	1) 90 °C, 16 h 2) 400 °C, 2 h	rOG-TiO ₂	(Chen, 2010b)
-------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------	----------------------------------	----------------------	---------------

Vanadium

VCl ₃	H ₂ O	-	1) 85 °C, 8 h 2) 70 °C, 4 h	rOG-V ₂ O ₅	(Kim, 2014)
------------------	------------------	---	--------------------------------	-----------------------------------	-------------

Zinc

Zn(NO ₃) ₂ , Fe(NO ₃) ₃	H ₂ O	-	160 °C, 12 h	rOG-ZnFe ₂ O ₄	(Ameer, 2015)
-----------------------------------------------------------------------	------------------	---	--------------	--------------------------------------	---------------

Zn(OH) ₂	H ₂ O	NaOH	180 °C, 24 h	rOG-ZnO	(Marlinda, 2012)
---------------------	------------------	------	--------------	---------	------------------

CHAPITRE II

TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

2.1 Introduction.

Le chapitre suivant décrit brièvement les différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser les produits synthétisés à base d'oxyde de graphène. Ces techniques de caractérisation de pointe sont : la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET), la résonance magnétique nucléaire de l'état solide du carbone-13 (^{13}C -RMN-ÉS), la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR), la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), la spectroscopie d'énergie dispersive (EDS) et les analyses thermogravimétriques (TG-TGD).

2.2 Microscopie à force atomique (AFM).

Le microscope à force atomique (AFM) fait partie de la famille des microscopes à sonde à balayage (Giucondi, 2003). Il a été développé dans les années 1980 à l'IBM Research-Zurich. Cette technique de microscopie permet d'analyser n'importe quel type d'échantillon solide, qu'il soit conducteur, semi-conducteur ou isolant à une échelle atomique (Rivoal, 2005).

Le microscope à force atomique (AFM) est une technique commune en nanotechnologies pour l'étude des matériaux à l'échelle du nanomètre. Il est très utilisé pour l'imagerie topographique des surfaces. Le microscope peut être adapté à différentes conditions physiques et les analyses peuvent être effectuées sous vide, sur des fluides, pendant un processus chimique, biologique ou pendant un changement important de température par exemple. Son principe est basé sur la détection des forces interatomiques causées par les forces répulsives et attractives entre les atomes de la pointe et ceux de la surface (force Van der Waals, force capillaire, force magnétique et électrostatique).

La pointe du microscope AFM (Fig. 2.1) est fixée à l'extrémité d'un levier et placée à une distance de quelques nanomètres de la surface étudiée. La position de la pointe est ajustée par un piézo-électrique. Lorsque la pointe interagit avec les atomes de la surface à étudier, une déflexion est provoquée et le changement de positionnement est mesuré à l'aide d'un laser focalisé à l'extrémité du levier. Les faisceaux laser sont réfléchis sur un miroir et sont enregistrés sur un photodétecteur qui capte le signal lumineux et les déplacements tridimensionnels en x , y et z .

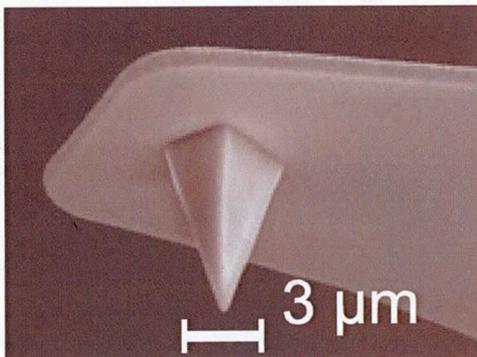


Figure 2.1 Agrandissement de la pointe d'un microscope à force atomique (AFM-Brüker Instruments).

2.3 Microscopie électronique MEB et MET.

Les microscopes électroniques utilisent un faisceau d'électrons de haute énergie pour examiner la matière à un niveau très détaillé (Goldstein, 2003). La microscopie électronique est utilisée pour l'étude de l'aspect topographique, de la morphologie, de la structure cristalline, des distances interatomiques, de la composition chimique ainsi que pour l'analyse des caractéristiques microstructurales des matériaux solides en général. Il existe différents types de microscopes électroniques. Les deux principaux sont : le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope électronique à transmission (MET). D'une part, les images de microscopie électronique à balayage (MEB) sont générées à partir des interactions électron-matière à la surface de l'échantillon. L'instrument ressemble à un canon et fournit un faisceau très fin d'électrons qui balaye progressivement la surface à analyser. La diffusion des électrons sur la surface est de nature élastique (interactions électrostatiques avec le noyau atomique) ou inélastique. Des détecteurs d'électrons et de photons placés à des endroits appropriés captent les signaux lors du balayage et convertissent la réponse de la surface en une image de microscopie (Paqueton, 2006). Le MEB a une résolution spatiale d'un (1) nanomètre ou moins et permet un agrandissement de 10 000 à 40 000 fois.

D'autre part, le MET est un outil versatile qui permet à la fois d'obtenir des images à l'échelle atomique et de l'information sur la composition chimique de l'échantillon lorsqu'un détecteur secondaire de type EDS est utilisé. Un canon à électrons, typiquement à base de LaB_6 , est utilisé pour illuminer l'échantillon (Rai, 2009). Le MET est équipé d'un détecteur situé derrière l'échantillon qui capte le faisceau d'électrons transmis au travers du matériel à analyser. Le MET permet aussi une résolution spatiale d'un (1) nanomètre ou moins.

2.4 Résonance magnétique nucléaire de l'état solide (RMN-ÉS).

La résonance magnétique nucléaire est un phénomène physique dans lequel un noyau placé dans un champ magnétique absorbe et réémet une radiation électromagnétique. En RMN-ÉS, les spins des noyaux sous l'influence du champ magnétique externe subissent plusieurs interactions qui sont habituellement moyennées en solution. Ces interactions sont principalement l'effet Zeeman (Zeeman, 1897), l'anisotropie de déplacement chimique (ADC) (Pochapsky, 2007), les couplages scalaires et dipolaires et l'interaction quadripolaire (Haeberlen, 1976).

À l'état solide, les atomes adoptent une structure plus dense et compacte et la proximité entre les éléments augmente les interactions internucléaires. Les mouvements moléculaires de type translation, vibration et rotation sont considérablement ralentis par la "friction" entre les atomes. Ainsi, l'ADC et les couplages dipolaires et quadripolaires dominent les spectres en RMN-ÉS. Ces interactions modifient les niveaux d'énergie du spin nucléaire de tous les atomes présents dans la molécule et contribuent principalement à l'élargissement des raies spectrales. Ces interactions donnent aussi de l'information structurale comme la nature chimique des atomes et l'orientation des liens chimiques dans la molécule.

Plusieurs techniques de RMN de haute résolution permettent de minimiser l'élargissement des signaux causé par ces interactions. La technique de rotation à l'angle magique (Hennel, 2005) est couramment utilisée pour moyenner les interactions dominantes en RMN, ce qui permet d'augmenter la résolution des spectres, d'amincir les signaux et ainsi, de faciliter l'identification et l'analyse d'un échantillon. Puisque les interactions dominantes sont anisotropes et dépendent de l'orientation du spin des atomes dans le champ magnétique de l'appareil, en faisant

pivoter le tube RMN contenant l'échantillon sur lui-même à haute vitesse (1-100 kHz) avec un angle de $54,7^\circ$ par rapport au champ magnétique, le spectre de RMN-ÉS se simplifie en une série de raies fines dont le signal majoritaire représente le déplacement chimique isotrope. Pour moyenniser toutes les interactions anisotropes, l'échantillon doit tourner assez rapidement à une vitesse de rotation de l'ordre des kHz. L'annulation complète des interactions dipolaires et quadripolaires devient possible lorsque la vitesse de rotation est supérieure à la fréquence caractéristique de l'interaction. Le changement de fréquence isotrope fournit de l'information sur l'environnement électronique (blindage/déblindage) autour du noyau de carbone et la largeur de bande, sur le degré d'organisation à l'intérieur du matériel.

Finalement, l'étude RMN des noyaux ^{13}C contenus dans les matériaux à base de carbone est généralement effectuée à l'aide de la rotation à l'angle magique (MAS) et d'un pulse direct (PD) sur le carbone-13 (Cai, 2008) ou d'un pulse de polarisation croisée (PC) (Gao, 2009, Kolodziejcki, 2002). Pour augmenter la sensibilité des analyses pour les noyaux peu abondants, la technique de PC permet l'acquisition du spectre ^{13}C -RMN-ÉS *via* le transfert de polarisation $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$. L'hydrogène-1 est un atome plus sensible et abondant que le carbone-13. Ce qui facilite son irradiation par radiofréquences.

Les deux techniques donnent des spectres similaires et leurs signaux, les mêmes déplacements chimiques. Par contre, lorsqu'un noyau de carbone est soumis à un pulse direct (PD), l'intensité du signal RMN obtenu sur le spectre est proportionnelle à l'abondance de ce noyau dans le matériel. Tandis qu'avec la technique de PC, l'intensité du transfert de magnétisation donne de l'information importante sur la proximité et la distance internucléaire entre les noyaux ^1H et ^{13}C .

2.5 Spectroscopie Raman.

La spectroscopie Raman découverte par Sir Raman et Krishnan en 1928 est basée sur le phénomène de diffusion inélastique d'un faisceau lumineux monochromatique (Ferrari, 2013-2000). Cette technique consiste essentiellement à observer les modes vibrationnels et rotationnels dans un matériel. Ce type de spectroscopie permet d'acquérir des informations sur les vibrations moléculaires pouvant mener à l'identification des structures chimiques de composés tant organiques qu'inorganiques, ainsi qu'à leur quantification.

Lorsqu'une source de lumière monochromatique comme un rayon laser entre en contact avec un échantillon, trois phénomènes peuvent se produire : la diffusion, l'absorption et la transmission de la lumière. La diffusion peut être élastique ou inélastique. Lors d'une diffusion élastique, les photons diffusés possèdent la même fréquence que les photons provenant de la source. Cette diffusion est plus communément appelée diffusion de Rayleigh et peut être accompagnée d'une inversion de polarité. La diffusion inélastique est d'intérêt pour la spectroscopie Raman. et correspond à un décalage de la fréquence du photon diffusé à de plus basses ou plus hautes fréquences. Ce phénomène est accompagné par l'apparition des bandes Stokes et anti-Stokes. La raie Stokes correspond à un état vibrationnel ayant une énergie plus élevée que l'énergie de l'état fondamental d'une molécule, tandis que la raie anti-Stokes représente un niveau d'énergie moins élevée que l'énergie fondamentale. Ces raies sont visibles dans le spectre Raman et le shift observé mesuré en nombre d'onde (cm^{-1}) correspond à ce décalage en énergie causé par la diffusion inélastique du faisceau laser sur l'échantillon (Fig. 2.2).

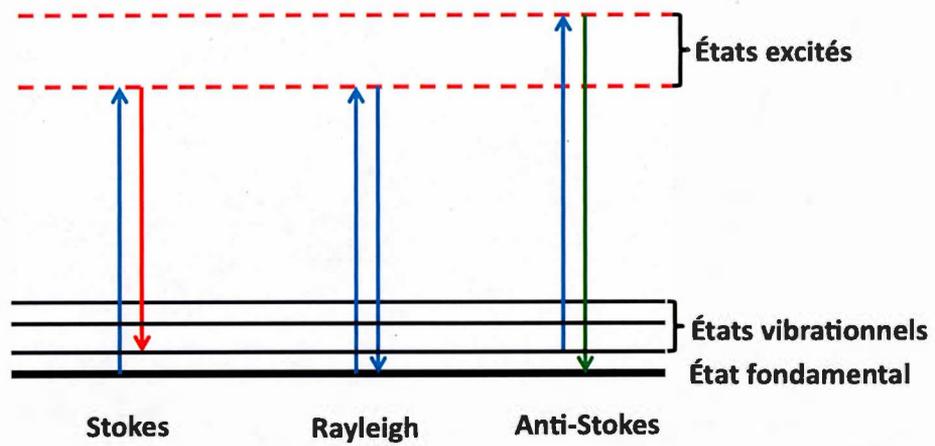


Figure 2.2 Processus de diffusion de la lumière en spectroscopie Raman.

2.6 Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR).

La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR) est une technique qui permet l'étude des mouvements des liaisons chimiques en mesurant l'absorption de radiations électromagnétiques d'un composé. Lorsqu'un échantillon absorbe une radiation électromagnétique de la région du proche et moyen infrarouge (10 000 à 200 cm^{-1}), l'absorption est convertie en énergie de vibration moléculaire.

Ces absorptions apparaissent en bandes à des fréquences ou longueurs d'ondes. Le spectre infrarouge est d'intérêt pour l'étude des liaisons chimiques et est le résultat des transitions entre les différents niveaux d'énergie à chaque longueur d'onde du spectre électromagnétique, principalement dans la zone du moyen infrarouge (4000 à 400 cm^{-1}). Les différents groupements fonctionnels présents sur une molécule ont une elongation caractéristique sur le spectre d'FT-IR ce qui permet d'étudier simultanément tous les liens chimiques dans une même analyse (Silverstein, 1998).

2.7 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est une technique non destructive qui donne de l'information sur la nature chimique des éléments à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. Cette technique donne également de l'information sur la structure électronique, sur l'organisation et sur la morphologie de la surface d'un matériel. Le principe de la XPS consiste à irradier sous vide un échantillon avec des photons dans la gamme des énergies des rayons X. Les atomes (échantillon) irradiés émettent alors des électrons (photoélectrons). Le phénomène de la photoémission (excitation et émission) est un processus extrêmement rapide de l'ordre de 10^{-16} s. Le spectromètre à photoélectrons est constitué d'une source de rayons X, d'un analyseur d'énergie d'électrons et d'un détecteur d'électrons. La surface d'un échantillon est excitée par des rayons X causant l'expulsion des électrons de coeur (photoélectrons) avec une énergie cinétique spécifique. Cette énergie cinétique (E_C) suit l'équation de conservation de l'énergie fondamentale de photoémission (Martínez, 2012) (Éq. 2.1). En mesurant l'énergie cinétique (E_C) des électrons et en connaissant la fonction de travail du spectromètre (ϕ_α), il est possible de déterminer les énergies de liaison (E_L) des différents niveaux électroniques impliqués dans une liaison chimique d'un matériel.

$$(Éq. 2.1) \quad h\nu = E_L + E_C + \phi_\alpha$$

$h\nu$: Énergie du photon incident

E_L : Énergie de liaison de l'électron

E_C : Énergie cinétique

ϕ_α : Fonction de travail du spectromètre

2.8 Spectroscopie d'énergie dispersive (EDS).

La spectroscopie d'énergie dispersive est une technique d'analyse chimique élémentaire qui est basée sur l'interaction d'une source de rayons X avec l'échantillon (Goldstein, 2003). Le détecteur EDS est habituellement couplé avec un microscope électronique de type MEB ou MET. Pour stimuler l'émission caractéristique des atomes présents dans l'échantillon, un faisceau de rayons X à haute énergie est mis au focus sur l'échantillon à analyser. Au repos, les atomes sont à l'état fondamental (non excité) et les électrons sont distribués sur les niveaux discrets d'énergie (M, L, K) (Fig. 2.3). Lors du bombardement, les rayons X incidents peuvent exciter les électrons situés sur les niveaux internes de l'atome et forcer l'éjection d'un électron, créant un trou dans les couches internes. À ce moment, un électron d'un autre niveau plus haut en énergie change de positionnement pour combler le trou laissé sur le niveau inférieur. La différence en énergie entre ces deux niveaux est alors relâchée sous la forme d'une radiation (rayons X). Le nombre, ainsi que l'énergie des rayons X peuvent être mesurés à l'aide du spectromètre EDS et sont caractéristiques des atomes étudiés.

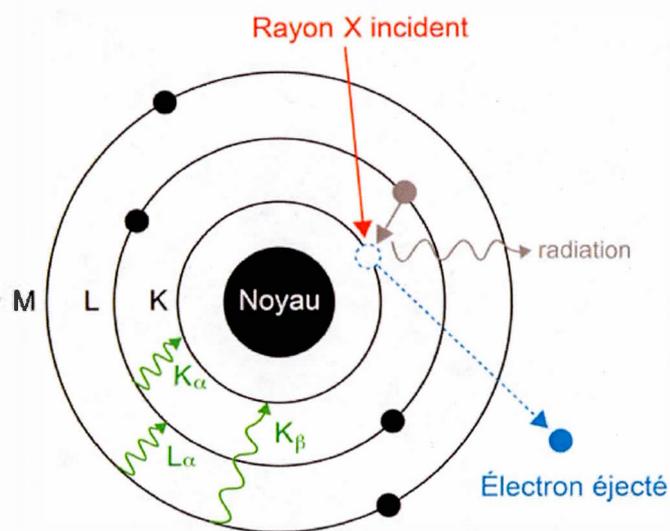


Figure 2.3 Schéma représentant le principe de base de la spectroscopie d'énergie dispersive (EDS).

2.9 Analyses thermogravimétriques (TG-TGD).

Les analyses thermogravimétriques et thermogravimétriques différentielles (TG-TDG) sont des techniques d'analyse destructives basées sur la pyrolyse d'un échantillon à haute chaleur pour en analyser son contenu (Coats, 1963). Dans les analyses TG et TGD, les échantillons à base de carbone sont généralement chauffés de 30-1000 °C sous atmosphère inerte ou oxydante (Marcano, 2010). L'analyse TG consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon (%) en fonction du temps pour une température spécifique ou un gradient de température appliqué sur l'échantillon. Les variations de masse (%) observées en TG sont minimales. Pour augmenter la précision de l'analyse, la courbe différentielle (TGD) est utilisée pour montrer des variations plus importantes en pourcentage par minute dans les résultats. Aussi, l'instrument utilisé en analyse thermogravimétrique, le thermographe, peut être couplé avec un spectromètre de masse afin d'identifier les espèces chimiques dégagées lors de la combustion de l'échantillon (CO, CO₂, H₂O, HCl, HCN, N₂, NH₃, etc.).

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

CHAPITRE III

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE L'OXYDE DE GRAPHÈNE

3.1 Matériels et produits chimiques.

Les flocons de graphite naturel (+100 mesh, $\pm 75\%$) ont été achetés chez Sigma-Aldrich (ON, Canada). Le permanganate de potassium (KMnO_4), l'acide sulfurique (99%, H_2SO_4), l'acide phosphorique (85%, H_3PO_4), le peroxyde d'hydrogène (30%, H_2O_2), l'acide hydrochlorique (37%, HCl), l'éthanol anhydre (100%, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) et l'éther diéthylique anhydride (99,9%, Et_2O) sont de grade ACS ou supérieur et ils ont été utilisés tels que reçus sans purification supplémentaire.

La sonication *in situ* a été effectuée à l'aide d'un bain ultrasonique de 1,3 L à une fréquence de 40 kHz et une puissance de 50 W (Shenzhen Iclean Equipment Co., model VGT-1613QTD). L'unité est équipée d'un contrôleur de température pouvant maintenir un mélange d'eau et de glycérol (1:1) à 55 °C avec une précision de 0,1 °C.

La méthode de Hummers présentée dans la section suivante s'effectue dans un ballon à fond rond de 1 litre submergé directement dans le récipient thermostaté de l'ultrasonicateur. L'agitation est assurée par un moteur électrique à basse révolution (0-250 RPM) angulaire de style Rotovap, qui permet de faire tourner le ballon de 1 litre sur lui-même avec un angle de 45° dans le récipient thermostaté contenant le mélange eau-glycérol.

3.2 Étapes préliminaires.

Dans nos travaux, du graphite naturel (Fig. 3.1A) avec des particules de 300 μm et plus a été utilisé pour la synthèse de l'oxyde de graphène à partir d'une méthode de Hummers modifiée. Pour obtenir du graphite aux particules intactes ayant un diamètre transversal supérieur à 300 μm , le mélange brut de graphite commercial a été préalablement tamisé 3 fois avec un tamis métallique ayant des pores de 50 mesh (U.S.). À chaque opération, le graphite était recueilli délicatement sur la surface du tamis et les particules plus petites étaient mises de côté.

La séparation mécanique permet d'obtenir du matériel aux propriétés plus homogènes. Aussi, les méthodes d'exfoliation chimique oxydante du graphite ont tendance à détruire et rétrécir les particules pour générer du matériel à base d'OG dont les feuillets sont plus petits suite à la dégradation du squelette de carbone en milieu très oxydant. Pour cette raison, il est avantageux d'utiliser dès le départ des particules plus grosses de graphite, dont le niveau de cristallinité est supérieur, et d'obtenir des feuillets d'OG de plus grande taille. Les feuillets de grandes tailles sans défaut de structure sont recherchés pour leur résistance mécanique ainsi que leur conductivité électrique plus élevées, tandis que les particules d'OG plus petites démontrent généralement une plus grande résistivité électrique, ce qui est très utile pour les applications dans l'électronique.

3.3 Méthode de Hummers modifiée.

L'oxyde de graphène (OG) a été préparé selon une méthode modifiée de Hummers développée par Marcano et collaborateurs (Marcano, 2010) *via* l'exfoliation chimique oxydante du graphite en présence de permanganate de potassium (KMnO_4) dans un mélange (9:1) d'acide sulfurique (H_2SO_4) et phosphorique 85% (H_3PO_4). Nos modifications principales à la méthode générale ont été : l'utilisation de particules de graphite de 300 μm comme produit de départ et l'application d'ultrasons au mélange réactionnel à chaque heure pour favoriser l'exfoliation *in situ* de l'oxyde de graphite. De plus, nous avons augmenté la température de la réaction à 55 °C pour favoriser la cinétique d'oxydation et pour diminuer le temps de la réaction à 4 heures.

Le graphite tamisé (3 g-300 μm) a été mélangé dans le H_2SO_4 (360 mL) et le H_3PO_4 85% (40 mL). Puis, le KMnO_4 (18 g) a été additionné lentement sur une période de 10 minutes. Le mélange réactionnel a été chauffé à 55 °C pendant 4 heures dans un bain thermostaté sous agitation constante (200 RPM). Des périodes d'ultrasonication intermittentes (15 min) ont été appliquées au mélange réactionnel à chaque heure (4X) afin de favoriser la formation de monocouches d'OG.

Ensuite, le mélange, épais et visqueux de couleur mauve, a été refroidi à la température de la pièce sous agitation constante. Une fois refroidi, le mélange a été neutralisé lentement dans un mélange de glace (600 mL) et de peroxyde d'hydrogène (10 mL- H_2O_2 30%). Cette étape exothermique a été accompagnée d'une forte libération d'oxygène gazeux (Bowman, 1949). Le H_2O_2 a permis de convertir le permanganate de potassium résiduel et le MnO_2 formés par la réaction en MnSO_4 , espèce soluble en solution aqueuse. Aussi, la décomposition photochimique du Mn_2O_7 (Franke, 1887) en présence de l'humidité de l'air a libéré de l'ozone qui a

donné une forte odeur au mélange lors de la neutralisation. À cette étape, les particules d'OG étaient de couleur jaune clair dans le mélange réactionnel (Fig. 3.1B) et n'étaient pas complètement exfoliées. Les impuretés métalliques contenues dans le matériel ont été éliminées par lavages successifs avec 250 mL d'eau, 250 mL d'une solution de HCl 10% et 250 mL d'éthanol anhydre (2X). À chaque lavage, le matériel a été vigoureusement agité dans le solvant de nettoyage jusqu'à consistance homogène. Puis, le matériel solide a été récupéré par centrifugation (10 000 RPM, 2 h). Les surnageants résiduels contenant les impuretés de la réaction ont été éliminés.

Après le dernier nettoyage à l'alcool éthylique, le matériel a été récupéré au fond des tubes à centrifugation sous la forme d'un hydrogel de couleur orangée (Fig. 3.1C). À l'aide d'une spatule, l'hydrogel (Fig. 3.1D) a été ensuite transféré dans un bécher contenant de l'éther diéthylique anhydre (1 L). Le matériel a été agité avec vigueur pour assécher l'hydrogel, délier les feuillets d'OG et séparer les particules. Ensuite, le matériel solide a été récupéré à l'aide de la filtration sous vide sur une membrane de téflon (0,45 μm). Finalement, le matériel de couleur brunâtre a été séché à l'air, puis sous vide pendant 24 heures à 40 °C pour donner un mélange brut d'oxyde de graphène et d'oxyde de graphite (5,9 g) (Fig. 3.1E).

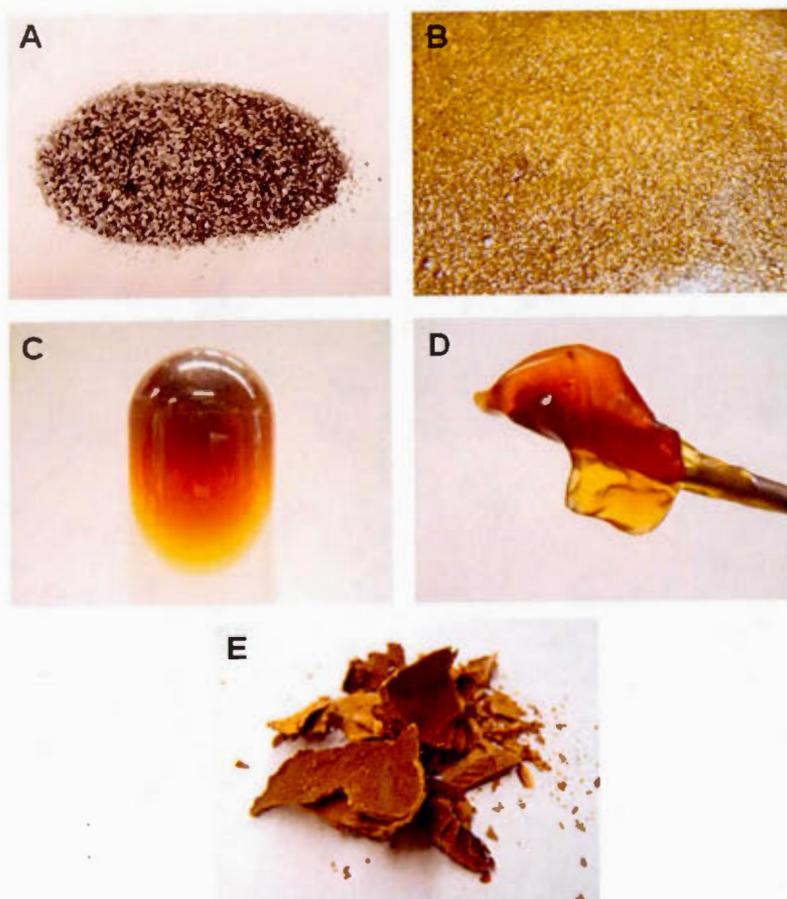


Figure 3.1 Images photographiques du graphite tamisé (A), des flocons d'oxyde de graphite dans le mélange réactionnel (B), de l'hydrogel dans le tube de la centrifugeuse (C), de l'hydrogel lors des transferts à la spatule (D) et du matériel brut récupéré par la méthode modifiée de Hummers (E).

3.4 Isolation des monocouches d'oxyde de graphène.

Ensuite, pour assurer l'homogénéité du matériel et obtenir exclusivement des monocouches d'oxyde de graphène, le matériel brut (5,9 g) recueilli précédemment (Fig. 3.1E) a été suspendu dans de l'eau Nanopure (1L) à l'aide d'agitation mécanique (12 h) et de sonication (60 min). Le mélange (Fig. 3.2A) contenait encore du graphite et des multicouches visibles en suspension. Ces particules plus lourdes ont été éliminées facilement à l'aide de la centrifugation à basse vitesse (510 mg, 5000 RPM, 30 min) (Fig. 3.2B). Ensuite, il a été possible de séparer le matériel contenu dans la suspension par taille, en appliquant la technique de centrifugation différentielle (Fig. 3.2). Parce que la taille d'un feuillet fait varier son poids, il est en effet possible de fractionner les feuillets de différentes grosseurs à partir de la même suspension en augmentant la vitesse de rotation à chaque étape.

Premièrement, la suspension a été centrifugée à moyenne vitesse (10 000 RPM, 90 min) (Fig. 3.2C) pour récupérer les feuillets de grande taille (Fraction 1). Les feuillets d'OG ont été délicatement retirés du fond du tube, puis le surnageant est deuxièmement soumis à une vitesse supérieure (20 000 RPM, 90 min) (Fig. 3.2D) pour récupérer les feuillets de taille moyenne (Fraction 2). Similairement, ces feuillets ont été délicatement retirés du tube et mis de côté. Finalement, le surnageant résiduel a été soumis à une très haute vitesse dans la centrifugeuse (25 000 RPM, 90 min) (Fig. 3.2E) pour récupérer les feuillets de petites tailles (Fraction 3).

Les feuillets d'OG délicatement recueillis à chaque fraction ont été resuspendus séparément dans de l'eau Nanopure (100 mL) à l'aide d'agitation mécanique (1 h). Ces suspensions ont ensuite été filtrées sous vide à l'aide de membranes de nylon de différente porosité pour homogénéiser davantage les fractions recueillies et pour déterminer la taille des particules dans chaque fraction.

La fraction 1 a été filtrée à l'aide d'une première membrane aux pores de dimensions de 2,5 μm pour éliminer les grosses particules visibles. Le filtrat recueilli a immédiatement été filtré sur une deuxième membrane aux pores plus petits (0,7 μm). De cette façon, le matériel recueilli sur la deuxième membrane est de dimension comprise entre 2,5 et 0,7 μm .

Le matériel fractionné a ensuite été lyophilisé pendant 24 h pour éliminer complètement l'eau et le filtrat résiduel contenant les plus petites particules a été éliminé. Similairement, le matériel récupéré à 20 000 RPM (Fraction 2) a été filtré à l'aide de membranes de pores aux dimensions de 0,7 μm et 0,45 μm et la Fraction 3 recueillie à 25 000 RPM a été filtrée à l'aide de membranes similaires aux dimensions de 0,45 μm et 0,22 μm .

Au total, 5,3 g (rendement 90%) de monocouches d'OG aux dimensions latérales comprises entre 2,5 et 0,22 μm ont été récupérées après lyophilisation (Fraction 1 : 2,1 g - Fraction 2 : 1,8 g et Fraction 3 : 1,4 g).

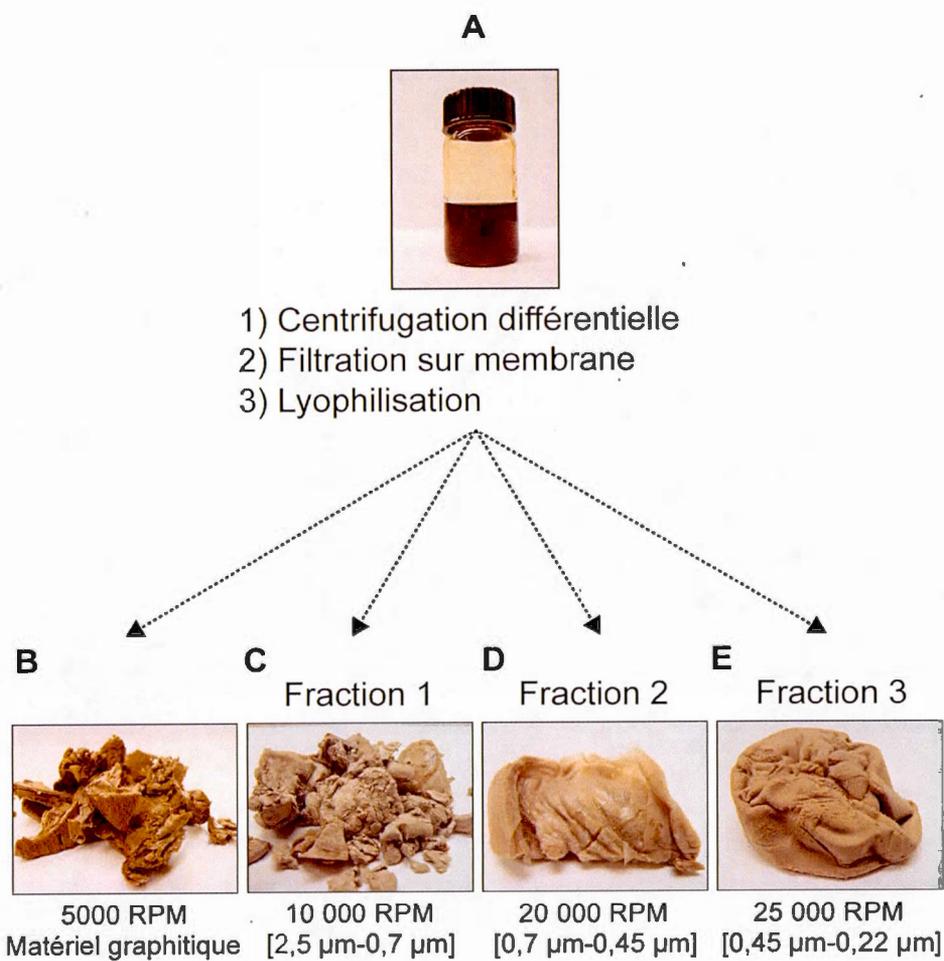


Figure 3.2 Diagramme pour l'isolation des monocouches d'OG et la séparation des particules par taille à l'aide de la centrifugation différentielle à haute vitesse et de la filtration sur membrane.

3.5 Caractérisation de l'oxyde de graphène.

3.5.1 Microscopie à force atomique (AFM).

Pour mesurer l'épaisseur des monocouches d'oxyde de graphène, une suspension diluée d'OG dans de l'eau NanoPure (0,001 mg/mL) a été étendue à haute vitesse à l'aide de la technique de revêtement par centrifugation (3000 RPM) sur un substrat de mica. Ensuite, l'échantillon a été séché sous vide à 40 °C. Le profilage de microscopie de force atomique de la Fraction 1 montre des particules d'OG aux dimensions latérales de $\sim 2 \mu\text{m}$ par $\sim 2,5 \mu\text{m}$ (Fig. 3.3A) et d'une épaisseur (d) de $(1,1 \pm 0,1) \text{ nm}$ (Fig. 3.3B).

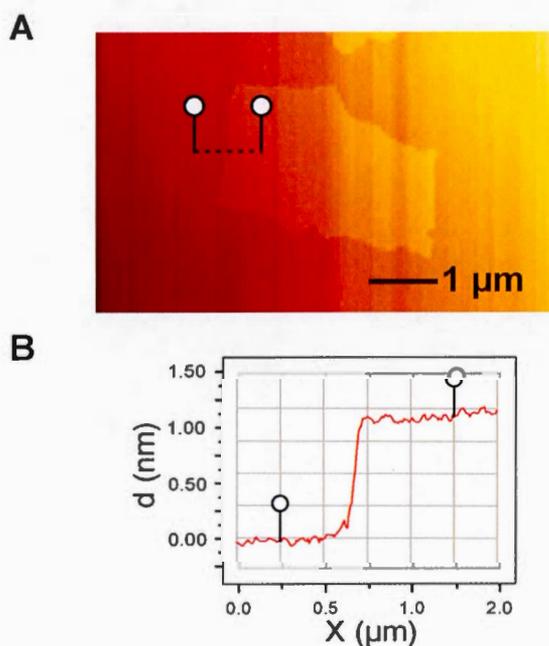


Figure 3.3 Image de microscopie à force atomique (A) et profil de l'épaisseur (d) d'une monocouche d'oxyde de graphène (B).

3.5.2 Microscopie électronique MEB et MET.

Les techniques de microscopie électronique à balayage (MEB) (Fig. 3.4A) et à transmission (MET) (Fig. 3.4B) sont utilisées couramment pour investiguer les défauts et les caractéristiques dans la microstructure d'OG de façon visuelle. La Figure 3.4 montre l'agrandissement des feuillets d'OG réalisé à l'aide de ces deux techniques. L'image de microscopie électronique à balayage (Fig. 3.4A) montre des feuillets d'OG larges et intacts enchevêtrés les uns sur les autres dans le matériel après lyophilisation. Avec un grossissement plus important, l'image de microscopie électronique à transmission montre que les monocouches d'OG sont presque transparentes et sont sans défaut de structure (Fig. 3.4B).

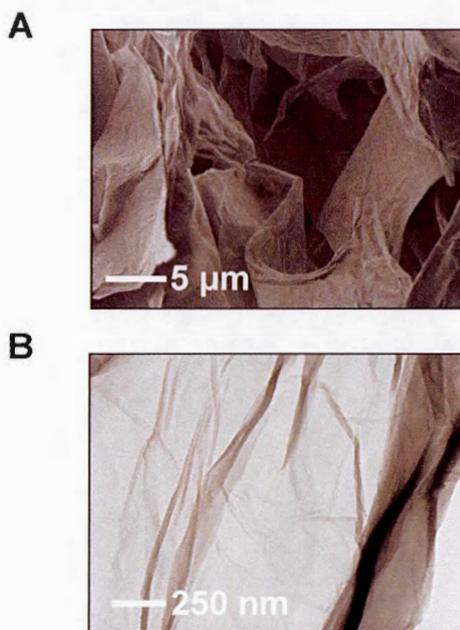


Figure 3.4 Images de microscopie électronique MEB (A) et MET (B) des monocouches d'OG.

3.5.3 Résonance magnétique nucléaire de l'état solide (RMN-ÉS).

L'utilisation de la RMN de l'état solide pulsée sur le carbone-13 (PD) avec rotation à l'angle magique (12,5 kHz) permet d'identifier les différents atomes de carbone caractéristiques de la structure d'OG (Marcano, 2010, Cai, 2008, Lerf 1998, He 1996). Les spectres de ^{13}C -RMN présentés à la Figure 3.5A et B sont identiques à ceux rapportés par Cai et collaborateurs (Cai, 2008). Les spectres A et B montrent les signaux C=O cétone (190 ppm), O-C=O acide carboxylique (164 ppm), C=C sp^2 carbone graphitique (131 ppm), O-C-O hydroxy-lactone (101 ppm), C-OH hydroxyle (70 ppm) et C-O-C époxyde (61 ppm).

La RMN du carbone-13 est très utile pour comparer le niveau d'oxydation des matériaux à base d'OG. En effet, l'intégration de l'aire sous chaque signal est proportionnelle à l'abondance de cette espèce chimique présente dans l'OG. La Figure 3.5 montre que l'intégration des signaux RMN d'un échantillon d'OG aux petites particules de dimensions comprises entre 0,45 et 0,22 μm (Fig. 3.5A) est deux fois plus importante pour les fonctions oxygénées en périphérie (rouge) comparativement à un échantillon d'OG non fractionné (Fig. 3.5B). Les petits feuillets d'OG ont un ratio périphérie/surface plus important que les gros feuillets. Par conséquent, l'intensité des signaux de RMN attribués aux fonctions C=O carbonyle (190 ppm), O-C=O acide carboxylique (164 ppm) et O-C-O hydroxy-lactone (101 ppm) retrouvées sur la bordure (Cai, 2008) est plus élevée pour les petites particules, car elles possèdent plus de bordure par unité de surface.

Finalement, l'OG n'est pas très sensible à la ^{13}C -RMN de polarisation croisée (PC) (Kolodziejcki, 2002) ($^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$) (Fig. 3.5C) car sa structure ne comporte que très peu d'hydrogène sur le squelette de carbone (C-H). Par conséquent, le spectre de la Figure 3.5C a nécessité l'acquisition de plus de 60 000 balayages pour atteindre la résolution désirée. Le spectre de RMN-PC et les conditions d'acquisition sont comparables à celles rapportées par Gao et collaborateurs (Gao, 2009). La Figure 3.5C montre les mêmes signaux caractéristiques de l'OG tels qu'observés par pulse direct (Fig. 3.5A et B), par contre l'intensité des signaux obtenus en PC est proportionnelle à la proximité des atomes de carbone avec les atomes d'hydrogène environnants contrairement en PD où l'intensité des signaux est proportionnelle à l'abondance du noyau.

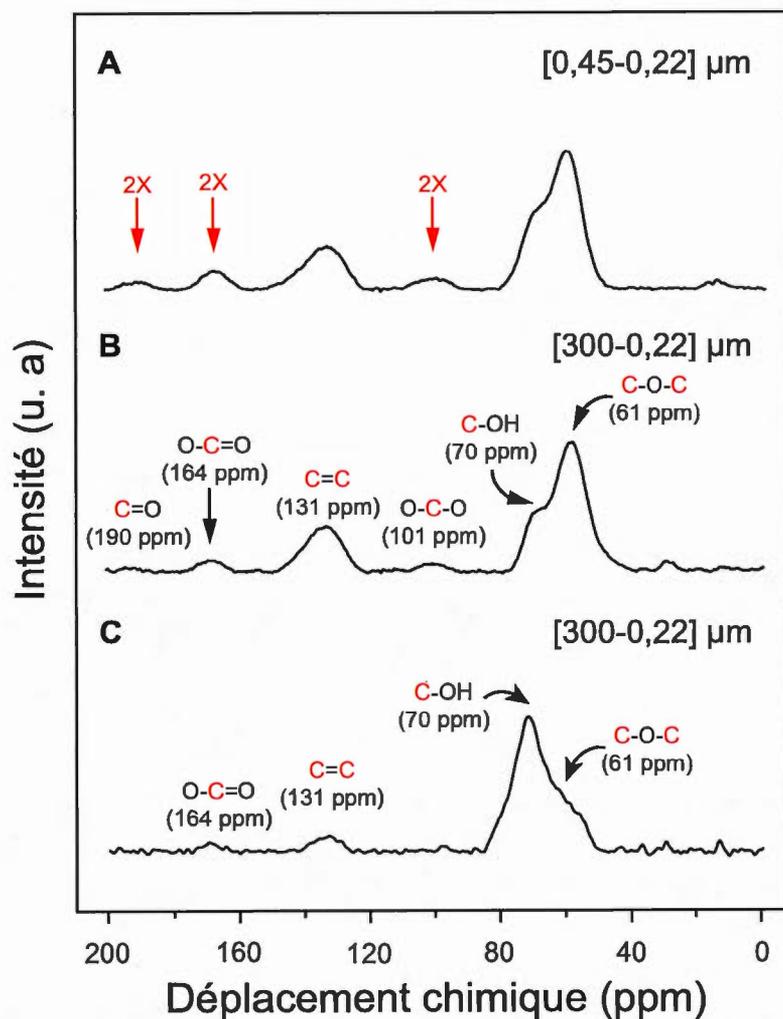


Figure 3.5 Spectres de RMN pulsé sur le carbone-13 (^1H -découplé) de l'OG ayant des particules de dimension comprises entre $0,45\ \mu\text{m}$ et $0,22\ \mu\text{m}$ (A), de l'OG aux particules non fractionnées (B) et spectre RMN de polarisation croisée ($^1\text{H}\rightarrow^{13}\text{C}$) de l'OG aux particules non fractionnées (C).

3.5.4 Spectroscopie Raman.

La Figure 3.6 montre le spectre Raman d'un échantillon solide d'OG. L'oxyde de graphène déshydraté a des signaux Raman intenses associés aux pics D et G à 1350 cm^{-1} et 1592 cm^{-1} respectivement, et un large signal plus faible associé au signal 2D autour de 2875 cm^{-1} . Les pics D et G sont caractéristiques de l'OG (Dreyer, 2010, Marcano, 2010, Ferrari, 2000). Le signal G provient du mode de vibration associé aux étirements des liens C=C sp^2 dans le plan pour les cycles aromatiques et aliphatiques, tandis que le signal D est causé par le mode de vibration radial des cycles aromatiques (Zhao, 2014). Le pic 2D est habituellement très intense pour les monocouches de graphène. Dans la Figure 3.6, ce pic est large et de faible intensité indiquant que les monocouches d'OG préparées en solution ont tendance à s'accumuler les unes sur les autres à l'état solide en absence d'eau (Ferrari, 2013).

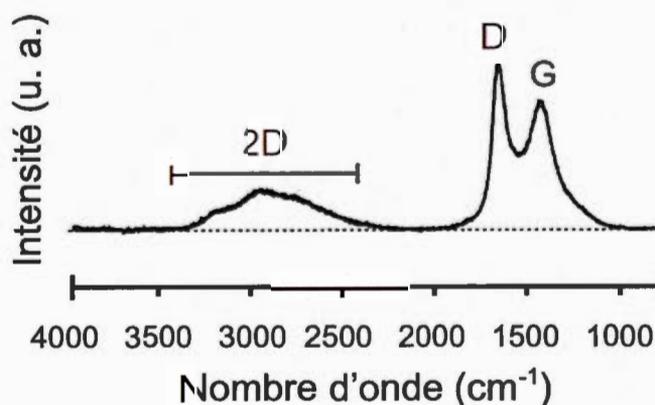


Figure 3.6 Spectre de Raman des feuillets d'OG.

3.5.5 Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR).

Le spectre de spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR) (Fig. 3.7) montre les bandes d'élongation caractéristiques de l'OG (Dreyer, 2010, Marcano, 2010). L'OG possède des bandes d'élongation intenses associées aux vibrations d'allongement des fonctions hydroxyle à 3450 cm^{-1} $\nu(\text{C-OH})$, cétone à 1735 cm^{-1} $\nu(\text{C=O})$, alcène à 1615 cm^{-1} $\nu(\text{C=C})$ et époxyde à 1230 cm^{-1} $\nu(\text{C-O-C, C-O})$. L'OG est fortement hygroscopique et la large bande d'élongation $\nu(\text{H-OH})$ ($3700\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$) associée à l'eau piégée dans la structure de l'OG est superposée à la bande d'élongation hydroxyle sur le spectre d'FT-IR.

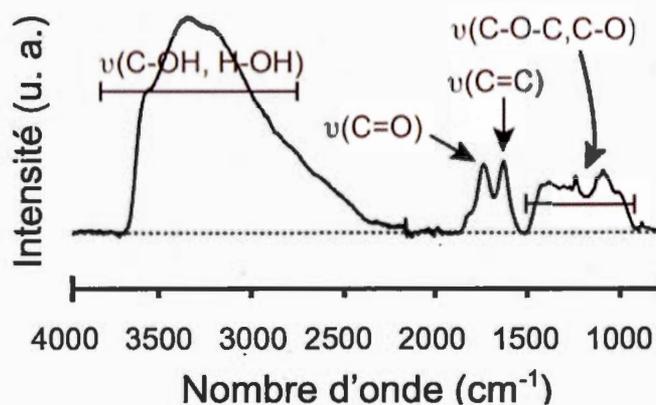


Figure 3.7 Spectre d'FT-IR des feuillets d'OG.

3.5.6 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).

Le spectre XPS de survol de l'OG (Fig. 3.8) montre les signaux caractéristiques de la bande O1s et C1s autour de 532-533 eV et 285-286 eV respectivement (Dreyer, 2010, Marcano, 2010). En XPS, l'intensité des signaux, exprimée en unités arbitraires (u. a.), est proportionnel à l'abondance des éléments dans l'échantillon. Par conséquent, l'intensité relative des bandes C1s et O1s permet de calculer directement le ratio carbone-oxygène (C/O) du composé, ce qui est très utile pour évaluer le degré d'oxydation de l'OG, par exemple.

Le spectre C1s de l'OG (Fig. 3.9) montre deux bandes intenses. La première bande référencée à 284,7 eV possède une forme symétrique et représente les atomes de carbone de type graphitique C=C (C_{Gr}). La deuxième bande est moins symétrique et représente les atomes de carbone oxygéné (C_{ox}) de type hydroxyle et époxyde à 286eV (C-O), cétone à 288 eV (C=O) et acide carboxylique à 289 eV (O-C=O) (Dreyer, 2010, Marcano, 2010).

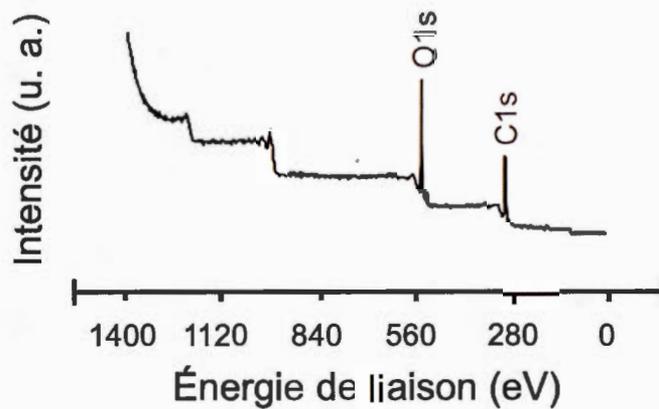
Survol

Figure 3.8 Spectre de XPS survol des feuillets d'OG.

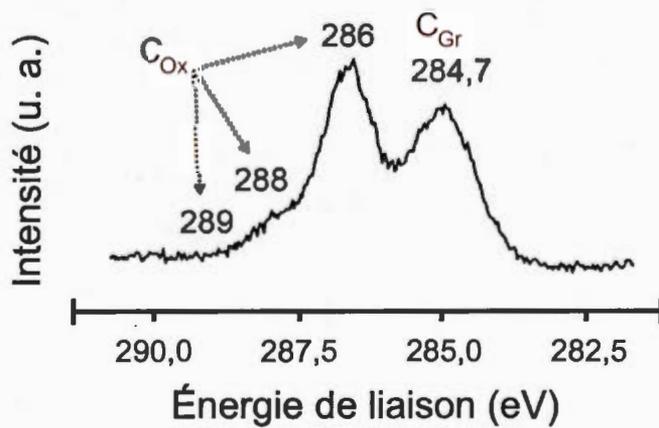
C1s

Figure 3.9 Spectre XPS de la bande C1s des feuillets d'OG.

3.5.7 Analyses thermogravimétriques (TG et TGD).

La Figure 3.10 montre les résultats obtenus par les analyses thermogravimétriques (TG) et thermogravimétriques différentielles (TGD). Les données montrent que l'OG possède trois paliers indiquant une perte de masse importante. Le premier palier autour de 106 °C représente la perte de masse associée à l'évaporation de l'eau (5%) contenue dans l'OG. Ensuite, la deuxième perte de masse (45%) entre 150-300 °C atteint son maximum autour de 190-215 °C. Ce palier représente la perte des fonctions labiles du type hydroxyle sur la surface de l'OG. Finalement, le troisième palier, entre 450-700 °C, représente la perte de masse (35%) causée par la décomposition des fonctions plus stables de l'OG, comme les groupements acide carboxylique et les phénols, et aussi par l'expulsion de monoxyde de carbone (CO) et de dioxyde de carbone (CO₂), lors de la pyrolyse du squelette de carbone (Dreyer, 2010, Marcano, 2010).

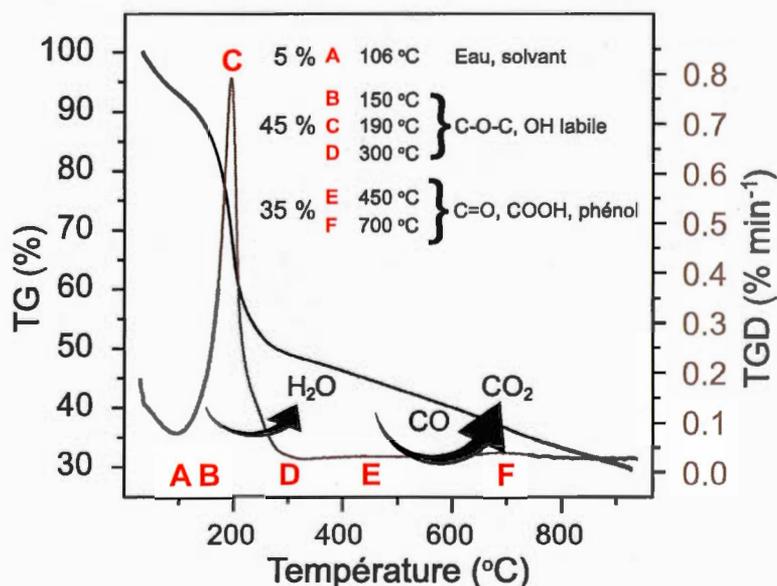


Figure 3.10 Analyses thermogravimétriques (TG-TGD) des feuillets d'OG.

3.6 Conclusion et perspectives.

En résumé, à partir des résultats obtenus et des observations faites dans le Chapitre III, il nous a été possible de développer un protocole modifié pour synthétiser de l'oxyde de graphène sur une échelle multi-grammes (5 g) *via* l'exfoliation chimique oxydante du graphite naturel. Notre méthode présente des modifications importantes aux méthodes de Hummers et de Marcano.

Premièrement, nous avons appliqué des périodes d'ultrasonication *in situ* au mélange réactionnel pour favoriser l'exfoliation chimique des feuillets d'oxyde de graphène. Deuxièmement, nous avons augmenté la température de la réaction à 55 °C pour favoriser la cinétique d'oxydation. Troisièmement, nous avons utilisé le moteur angulaire du Rotovap pour agiter mécaniquement le mélange épais et visqueux durant la réaction pour augmenter l'homogénéité du produit. Dans ces conditions, la vitesse de la réaction d'exfoliation chimique oxydante a été accélérée par un facteur trois (3) par rapport à la méthode de Marcano.

Aussi, pour contrôler la taille des particules de l'OG, nous avons développé une étape préliminaire à l'oxydation pour séparer la taille des particules de graphite naturel avec un tamis métallique de 300 µm et finalement, nous avons ajouté deux (2) étapes de purification supplémentaires afin d'isoler les monocouches d'OG : une étape de centrifugation différentielle à haute vitesse pour séparer les particules par poids et une étape de filtration sur membrane pour séparer les particules par taille. Les techniques d'analyses (AFM, RMN, MET, Raman, FT-IR) pour la caractérisation avancée de notre produit ont démontré que l'approche permet de fabriquer de l'OG (60 g) avec un haut niveau d'oxydation et de haute qualité.

CHAPITRE IV

New insights into the Diels-Alder reaction of graphene oxide

RÉSUMÉ

L'oxyde de graphène est considéré comme un précurseur d'importance pour la fabrication des matériaux à base de graphène. Le développement de dérivés synthétiques de l'oxyde de graphène possédant de nouvelles fonctionnalités chimiques nécessite une connaissance approfondie de leur réactivité chimique, tout spécialement pour les méthodes de synthèse classique comme la cycloaddition de type Diels-Alder. Dans nos travaux, nous sommes parvenus à étendre la portée de la réaction de Diels-Alder à l'oxyde de graphène, comme source de diène, avec l'anhydride maléique comme source de diénophile. Par nos efforts, la présence de systèmes *cis* diène a été dévoilée pour la première fois. Il s'agit d'un élément fondamental de la structure et de la nature exacte de l'oxyde de graphène. Sur la base d'analyses de résonance magnétique nucléaire du carbone-13 à haute résolution, nous avons démontré l'évidence d'un lien covalent formé entre l'oxyde de graphène et l'anhydride maléique après hydrolyse du produit de la réaction de Diels-Alder. De plus, nous avons utilisé les calculs théoriques de type DFT (théorie de densité fonctionnelle) pour démontrer que la présence de défauts tels, les groupements polaires *cis* dihydroxyle et les atomes de carbone vacants sur la surface de l'oxyde de graphène, promeuvent l'énergie libre de de l'approche *endo* de la réaction à un niveau significatif d'enthalpie de réaction négative.

Brisebois, P.P., Kuss, C., Schougaard, S.B., Izquierdo, R., Siaj, M. (2016). New insights into the Diels-Alder reaction of graphene oxide. *Chemistry-A European Journal*, 22, 5849-5852.

CONTRIBUTION DES AUTEURS

Patrick P. Brisebois

L'auteur principal a effectué toutes les manipulations expérimentales incluant la synthèse des matériaux ainsi que leur caractérisation. P.P.B. a réalisé les figures, les schémas réactionnels, la recherche bibliographique et le traitement des résultats. Aussi, il a écrit la première version du manuscrit et a contribué à la version finale du manuscrit.

Christian Kuss

Le coauteur a effectué les calculs théoriques et analysé les résultats de type DFT. C.K. a participé à la discussion et à la révision du manuscrit.

Steen B. Schougaard

Le coauteur a effectué la supervision des calculs théoriques de C.K. et a participé à l'interprétation des résultats ainsi qu'à la révision du manuscrit.

Ricardo Izquierdo

Le coauteur a supervisé la mise en place, le financement du projet et a participé à la révision du manuscrit.

Mohamed Siaj

L'auteur de correspondance a effectué la supervision des travaux de P.P.B. et a participé à l'interprétation des résultats, à l'écriture ainsi qu'à la révision de la version finale du manuscrit. M.S a réalisé la Figure 4.1 et a participé à l'édition des schémas réactionnels 4.2 et 4.3.

New insights into the Diels-Alder reaction of graphene oxide

Patrick P. Brisebois,^a Christian Kuss,^a Steen B. Schougaard,^a
Ricardo Izquierdo^b and Mohamed Sijj^{*a}

^a Department of chemistry, UQAM/NanoQam-CQMF,
Montreal (Quebec) Canada, H3C 3P8.

^b Department of informatics, UQAM/CoFaMic-ReSMiQ,
Montreal (Quebec) Canada, H3C 3P8.

* Corresponding Author. Tel.: +514 987 3000 ext.1920; Fax: +514 987 4054

E-mail adress: sijj.mohamed@uqam.ca

Abstract:

Graphene oxide is regarded as a major precursor for graphene-based materials. The development of graphene oxide based derivatives with new functionalities requires a thorough understanding of its chemical reactivity, especially for canonical synthetic methods such as the Diels-Alder cycloaddition. The Diels-Alder reaction has been successfully extended with graphene oxide as a source of diene by using maleic anhydride as a dienophile, thereby outlining the presence of the cis diene present in the graphene oxide framework. This reaction provides fundamental information for understanding the exact structure and chemical nature of graphene oxide. On the basis of high-resolution ¹³C-SS NMR spectra, we show evidence for the formation of new

sp^3 carbon centers covalently bonded to graphene oxide following hydrolysis of the reaction product. DFT calculations are also used to show that the presence of a *cis* dihydroxyl and C vacancy on the surface of graphene oxide are promoting the reaction with significant negative reaction enthalpies.

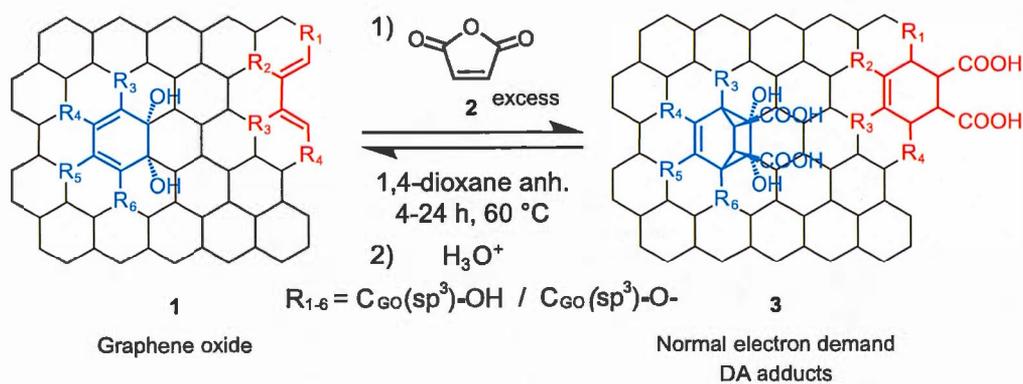


Figure 4.1 Introduction of Chapter IV: New insights into the Diels-Alder reaction of graphene oxide.

4.1 Introduction.

The Diels-Alder (DA) reaction is widely used for the surface functionalization of carbon-rich structures (Zydzia, 2013, Tasdelen, 2011) such as graphene (Yuan, 2012, Bekyarova, 2012, Sarkar, 2011) and graphite (Seo, 2014). This synthetic approach has attracted considerable attention because it enables direct addition of key functionalities and sites for supramolecular chemistry on a carbon framework (Bekyarova, 2013). Unfortunately, no previous literature clearly addressed it or provided good evidence to prove that the reaction occurred. In addition, a lack of synthetic methodology in using the DA reaction to covalently functionalize oxygen-rich carbon structures such as hydroxylated CNTs, fullerenols, graphene, or graphite oxide (GO) still exists (Dreyer, 2010).

During the last decade, Lerf and co-workers (Lerf, 1998, He, 1996) have reported detailed studies of GO's structure, while also studying GO's reactivity with a variety of compounds. First, they reported attempts of Diels-Alder (DA)-type [4+2] cycloaddition reactions on GO with maleic anhydride; however, no evidence of DA reactions was found. The inconclusive evidence for DA reactivity of GO with a dienophile was explained as originating from the complexity of the GO local environment including the steric effect of epoxy and hydroxyl groups and the nature of the double bonds. Thus far, evidence for DA-type cycloaddition reactions on GO with maleic anhydride (Scheme 4.1) has been elusive. (Dreyer, 2010).



Scheme 4.1 Simplified scheme of the Diels-Alder reaction between graphene oxide and maleic anhydride. Hydroxyl, epoxy, ketone, carboxylic acid, hydroxy-lactone, hydrogen atoms, carbon-carbon double bonds not implied in the DA reaction have been removed for clarity.

In this work, we successfully extended the DA reaction to graphene oxide (GO) as a source of diene by using maleic anhydride (MA) as a dienophile. Our results from high-resolution ^{13}C -SS NMR via direct ^{13}C pulse (DP) and ^1H - ^{13}C cross-polarization (CP) using magic angle spinning (MAS) show the formation of new sp^3 carbon centers covalently bound to GO (Kaper, 2012, Munirasu, 2010, Zhou, 2008, Fernandes, 2007, Biermann, 1980) following hydrolysis of the DA reaction product. This is the first report of high-resolution ^{13}C -SS NMR (DP-CP/MAS) signatures of [4+2] cycloaddition reactions between GO and MA, with supporting evidence from FTIR/ATR, XPS, Boehm titration, Raman spectroscopy, and TGA. Based on our findings, it is most likely that evidence for DA reactions with GO in earlier work was elusive (Dreyer, 2010, Lerf, 1998, He 1996) due to the variability in the degree of oxidation and the amorphous, nonstoichiometric nature of GO that limits the resolution of most characterization techniques. Furthermore, a possible thermal degradation (Chua, 2014) or retro-DA (Ji, 2015, Sarkar, 2011) reaction may be in competition with the forward DA reaction on the GO adduct, tangling data and interpretation.

4.2 Results and Discussion.

To observe the formation of new covalent bonding during the DA reaction, the use of a direct ^{13}C pulse sequence with broadband proton decoupling (Fig. 4.2-bottom) allowed for the identification of new sp^3 carbon centers formed in the Diels-Alder reaction at 30 ppm, 59 ppm and 66 ppm. Importantly, these chemical shifts do not correspond to the chemical shifts of unreacted MA ($\approx 136, 165$ ppm) neither to maleate ester (86 ppm) as reported previously by Lerf and co-workers (Lerf 1998, He 1996), nor to any functionality present in GO classical model structure (Chen, 2012, Cai, 2008). Notably, GO is not very sensitive to ^1H - ^{13}C CP/MAS experiments and as much as 60 000 scans (Gao, 2009) (Fig. 4.2-up) were necessary to achieve good spectral resolution. This lack of sensitivity can be explained considering that the hydrogen atoms contained in GO are bonded to oxygen atoms rather than directly to the carbon framework. Consequently, after the DA reaction, the introduction of new C-H functionalities in the material increases the number of hydrogen atoms covalently bonded to the carbon contained in GO, thus increasing the overall transfer of ^1H - ^{13}C magnetization, hence increasing CP sensitivity considerably (Kolodziejcki, 2002). As such, after functionalization of GO with MA, only 4096 scans were necessary to achieve the desired spectral resolution.

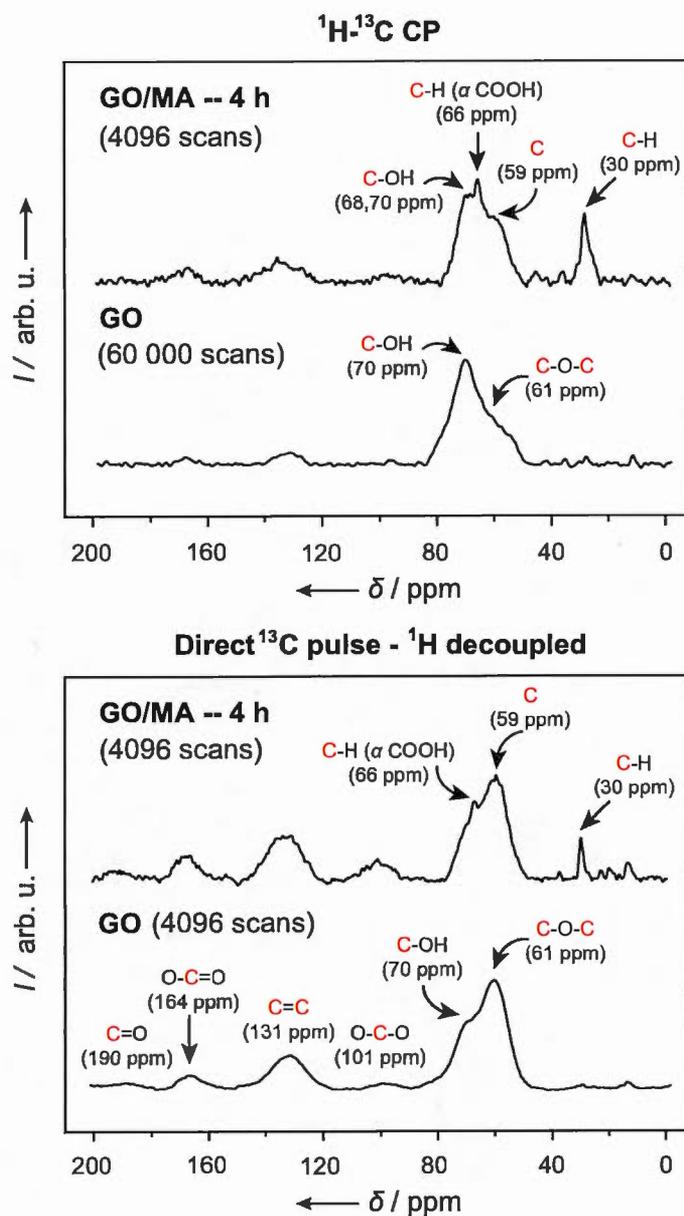
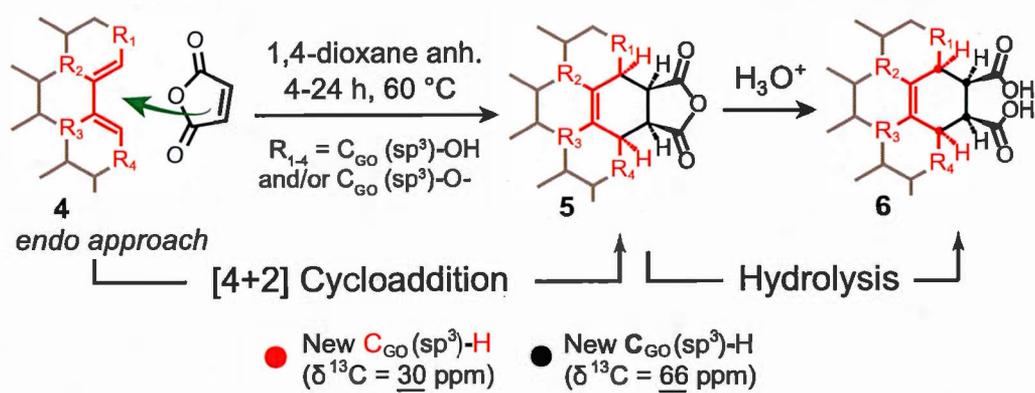


Figure 4.2 Direct ^{13}C pulse- ^1H decoupled (bottom) and ^1H - ^{13}C cross-polarization (CP) (up) solid-state NMR/MAS spectra of GO before and after the Diels-Alder reaction (MAS: speed of rotation: 12.5 kHz).

A more detailed analysis of the DA reaction mechanism (Dewar, 1986, Sauer, 1967) (Schemes 4.2-4.3) shows that a mixture of products (6, 9) can be obtained after hydrolysis considering the nature of the DA mechanism and of GO that contains different types of *cis* diene in its framework. To be reactive in a [4+2] cycloaddition, the diene must have a *cis* conformation on the carbon structure (Dewar, 1986, Sauer, 1967). Scheme 4.1 shows examples of a DA reactive 1,3-butadiene system (red) located on the edge of GO and a *cis* 3,5-cyclohexadiene-1,2-diol system (blue) located on the surface with the dihydroxyl groups facing the opposite side of the MA addition to avoid steric hindrance.

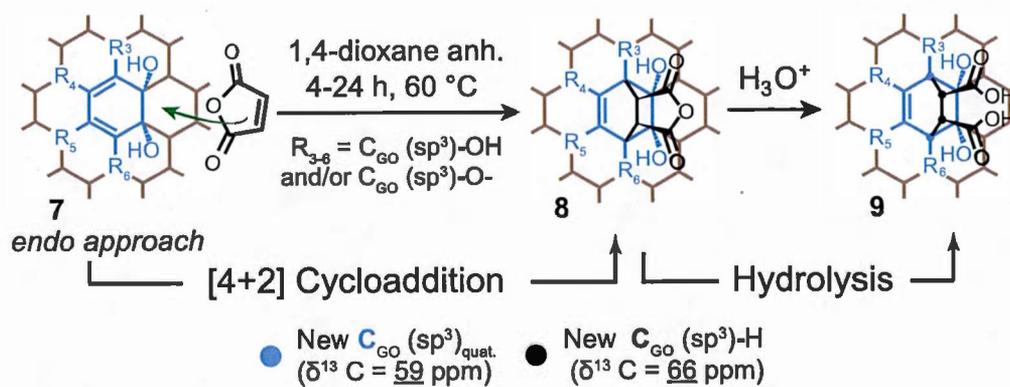
During the DA reaction, the $C_{MA}(sp^2)$ -H of maleic anhydride ($\delta^{13}C=136$ ppm) involved in the cycloaddition is transformed into a $C_{MA}(sp^3)$ -H in α position of a COOH unit ($\delta^{13}C=66$ ppm). Because the structure of GO contains chemisorbed hydrogen at its edge (or C vacancy for surface sites), the formation of new sp^3 carbon bearing -H (6) at 30 ppm can be explained from the favored *endo* approach in the 1,3-butadiene system (4) (Scheme 4.2). When considering a *cis* 3,5-cyclohexadiene-1,2-diol system (7), the formation of a bridged quaternary $C(sp^3)$ around 59 ppm (9) can be expected from the reorganization of the sp^2 carbon in the fused cyclic systems of GO as seen in Scheme 4.3.

1,3-Butadiene



Scheme 4.2 Proposed mechanism and product structures for the Diels-Alder reaction between a 1,3-butadiene system located at the edge of GO and maleic anhydride.

cis 3,5-cyclohexadiene-1,2-diol



Scheme 4.3 Proposed mechanism and product structures for the Diels-Alder reaction between a *cis* 3,5-cyclohexadiene-1,2-diol system located on the surface of GO and maleic anhydride.

To support our finding, a study of the reaction kinetics was performed to observe new COOH units covalently bonded on GO using FTIR (Fig. 4.3A, A.1 and A.2), XPS (Fig. 4.3A, A.3) and a modified version of Boehm titration (Fig. 4.3B) (Goertzen, 2010). Figure 4.3A shows the variation of the ratios of oxygenated species over graphitic material found in the samples over time as measured by both FTIR ($I_{C=O}/I_{C=C}$) and XPS (I_{Ox}/I_{Gr}). The FTIR ratio was calculated from the relative intensity of the carbonyl elongation band at 1735 cm^{-1} ($I_{C=O}$) and the elongation of the sp^2 band at 1615 cm^{-1} ($I_{C=C}$), while XPS ratio was calculated from the relative intensity of the signals associated with oxygenated species around 286.9 eV (I_{Ox}) and with graphitic $C=C$ at 284.7 eV (I_{Gr}). The graph (Fig. 4.3A) is consistent with the tendency observed in the Boehm titration (Fig. 4.3B). Figure 4.3B was used to evaluate the load (L) of carboxylic acid functions in GO in the control experiment and in the GO/MA DA adduct using an acid-base potentiometric back titration (modified Boehm).

L is evaluated using Equation A.1 (Annexe A). The chart shows the tendency of titratable COOH (L) functions vs. the Diels-Alder reaction time. Before the reaction, the load (L) in GO is evaluated to (3.1 ± 0.1) mmol of COOH per gram of GO material. In the control experiment, L drops slightly to (2.9 ± 0.1) mmol.g⁻¹. This difference can be explained by the partial reduction of GO in organic solvent followed by acid treatment (Chua, 2014). After 4 hours, $L=(3.5\pm 0.1)$ mmol.g⁻¹, an increase of +21% compared to the control experiment. After 12 hours, $L=(3.6\pm 0.1)$ mmol.g⁻¹ (+24%), then drops to (3.3 ± 0.1) mmol.g⁻¹ (+14%) for longer time (24 h).

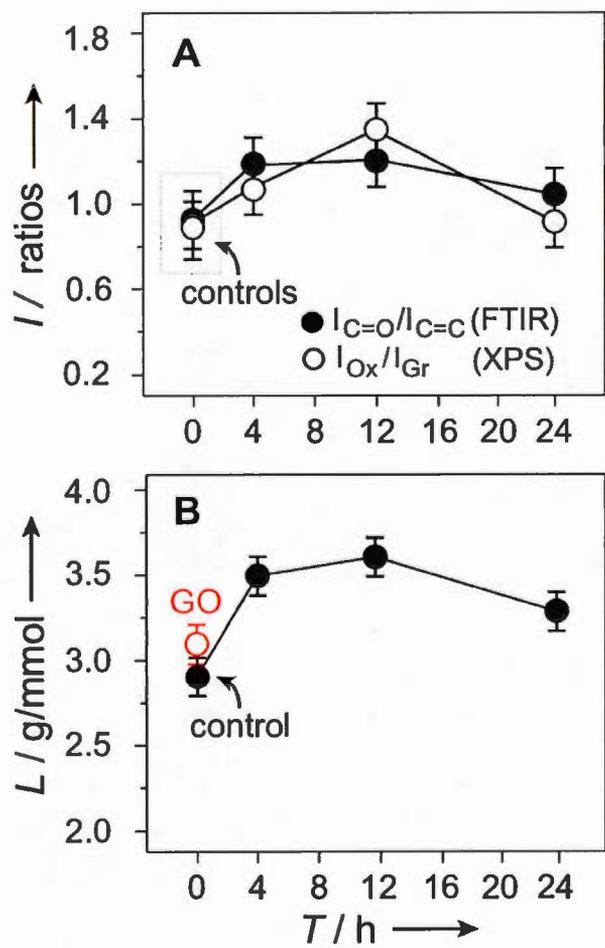


Figure 4.3 Time tendency of the FTIR ($I_{C=O}/I_{C=C}$) and XPS (I_{Ox}/I_{Gr}) signal ratios (A) and Boehm titration of GO (control) and after the Diels-Alder reaction with MA (B).

Complementary Raman analysis (Fig. A.4) of the GO/MA DA adduct reveals the presence of the typical D, G and 2D bands of GO at 1586, 1355 and around 2875 cm^{-1} respectively (Dreyer, 2010, Marcano, 2010, Ferrari, 2000). The Raman data of GO (control) and after the DA reaction are almost identical, indicating that chemical functionalization occurred with minimal perturbation to the Raman active GO framework. Furthermore, the intensity of the 2D band decreases slightly with reaction time, indicating the formation of multilayered graphitic material. This observation is consistent with the loss of oxygenated functions as seen in previous data (FTIR, XPS and Boehm titration). In addition, TGA was used to observe the effect of functionalization on the thermal stability of GO, for which a drop in excess of 20 °C was observed for the maximum in weight loss associated with the decomposition of the labile oxygenated functions. TGA data (Fig. A.5, Supporting Information) shows that the maximum in weight loss occurs at 210, 220 and 216 °C, respectively, for 4, 12, and 24 h of reaction time, compared to 190 °C for pure GO. The decrease in oxygenated species at prolonged reaction time could be explained by a thermal decomposition of the labile oxygenated groups (Chua, 2014) of GO or by a possible retro-DA reaction (Ji, 2015, Sarkar, 2011). The reversibility of the DA reaction between graphene and a variety of reagents have been reported by Sarkar and collaborators in 2011 (Sarkar, 2011) during their investigation about the reactivity of graphene toward DA/rDA reactions. In addition, the DA/retro-DA equilibrium is a driving force observed in liquid-phase exfoliation of graphite materials into monolayer graphene and the possible retro-mechanism can explain the loss of oxygenated groups over time in our experiments with GO (Ji, 2015). The marked negative free energies for the DA favours the forward reaction; however, since the reaction is generally considered an equilibrium it follows that the retro-DA may be enhanced if the reaction environment changes to destabilize the DA-adduct (e.g. pH

change, temperature change, increase in water content, and reaction cascade following the DA). In the present work, an important pH change from 6.5 (initial) to 5.0 (final) was observed during the course of the reaction, due to the hydrolysis of excess maleic anhydride to form maleic acid (Lerf, 1998, He, 1996) From our results, that change in the environment pH during the course of the reaction could activate retro-DA, because pH affects H-bonding between water and GO, which is the main interaction that drives interlayer distance in GO materials (Dreyer, 2010, Chen, 2012) Given a slight decrease in the Raman 2D signal for longer reaction time, it is expected that the GO/MA adduct single-layer flakes are not very stable and slowly bind in multilayers that create a destabilization, thus activating retro-DA.

In the DFT model, different graphene oxide functionalities were placed at the adjacent carbon atoms. Among the tested graphene defects were *trans* and *cis* dihydroxyl, ketone/hydroxyl and epoxy functions, as well as C vacancy and alkyl defects. All these defects lead to a reduction in reaction enthalpy when MA was added on the opposite side of the oxygenated groups compared to the pristine graphene and more importantly for defects containing C vacancy ($-5.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) and *cis* dihydroxyl ($-17.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) (Fig. A.6). Because if MA adds to the same side of the oxygenated groups steric hindrance would lead to not such reaction free energies. The negative entropy of cycloaddition reactions, the Gibbs free energy (ΔG) needs to pass below a threshold of at least -10 kcal/mol for the reaction to be exergonic (Fig. 4.4) (Cao, 2013). The model structure employed for the DFT calculations was a nano-sized graphene flake, consisting of 25 fused benzene rings (Fig. A.6). This size has been shown previously to be sufficient in reproducing bulk graphene properties (Cao, 2011). The reaction enthalpy for a Diels-Alder adduct of maleic anhydride to the center ring of the graphene structure was obtained from temperature corrected (298 K) energy calculations.

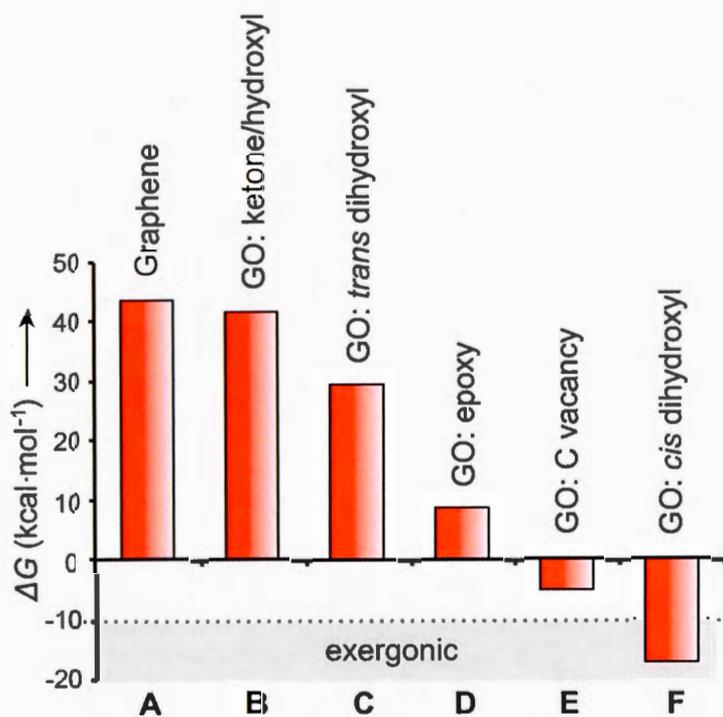


Figure 4.4 Calculated reaction Gibbs free energy (ΔG) of the DA cycloaddition using vibration corrected DFT model of maleic anhydride and graphene (A), GO: ketone/hydroxyl (B), GO: *trans* dihydroxyl (C), GO: epoxy (D), GO: C vacancy (E) and GO: *cis* dihydroxyl (F).

4.3 Conclusion.

In conclusion, a detailed investigation using high-resolution ^{13}C -SS-NMR (DP-CP/MAS) spectra outlined the formation of new sp^3 carbon centers covalently bonded to GO following hydrolysis of the DA reaction product with maleic anhydride. NMR signal attribution was performed in accordance with the normal electron demand-type Diels-Alder cycloaddition on a 1,3-butadiene system and a cis 3,5-cyclohexadiene-1,2-diol system, which reveals for the first time the existence of cis diene in GO's structure. Supporting data from FTIR, XPS, and Boehm titration indicated a net increase in the number of oxygenated groups/carboxylic acid functions upon reaction. For longer reaction times (24 h), the present work gives a hint that the DA reaction product between GO and MA can possibly undergo a thermal decomposition of the labile oxygenated groups of GO or a retro-DA as well without damaging its structural integrity (Raman, TGA).

Furthermore, DFT calculations showed that the presence of defects such as the C vacancy and cis dihydroxyl on the surface of GO leads to negative [4+2] cycloaddition reaction enthalpies when MA was added on the opposite side of the oxygenated groups. For future perspective work, the scope of the reactivity of GO using similar conditions with more reactive dienophiles such as maleimide (MI) and tetracyanoethylene (TCNE) is under consideration. Overall, our work contributes to a better understanding of the structure and chemical reactivity of graphene oxide to develop graphene-based materials with new functionalities.

4.4 Experimental Section.

Synthesis: Dehydrated GO was prepared using a modified Hummers method from graphite in the presence of potassium permanganate in a sulfuric-phosphoric acid mixture at 55 °C for 4 h (Marcano, 2010). For the DA reaction, GO (1) was heated in the presence of an excess of maleic anhydride (2) (200% w/w) at 60 °C for 4, 12 and 24 h as well in anhydrous 1,4-dioxane under dry argon. The reaction mixture was neutralized with a solution of HCl 1% to favour hydrolysis of the anhydride functions to carboxylic acid and of the ester functions formed by a possible competitive reaction between the excess of MA and the hydroxyl functions present in GO (Lerf, 1998, He, 1996). All data obtained from the control experiment were similar to starting GO inside the margin of error. Complete procedure for the synthesis and purification of GO and of GO/MA DA adduct is described in the Supplementary Information (Annexe A). The morphology and GO's thickness are evaluated using SEM and AFM (Fig. A.7 and A.8).

CHAPITRE V

Spontaneous formation of graphene@metal oxide hybrid nanocomposites in aqueous media with tunable fraction of graphitic carbon

RÉSUMÉ

Des matériaux hybrides à base d'oxyde de graphène et de nanoparticules d'oxyde de métal ont été synthétisés *via* une réaction simple de type *one pot* dans une solution aqueuse concentrée de sels métalliques tels le chlorure d'étain (II), le chlorure de fer (II), le chlorure de zinc (II), le chlorure d'aluminium (III) et le chlorure de magnésium (II). Les matériaux hybrides ont été caractérisés à l'aide de : la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du carbone-13 à haute résolution avec rotation à l'angle magique, la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier, la spectroscopie de photoémission à rayons X, la spectroscopie d'énergie dispersive, la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à transmission et l'analyse thermogravimétrique. Globalement, notre approche est unique car la transformation se fait dans l'eau déionisée, dans des conditions de température et de pression ambiantes qui peuvent facilement s'adapter à l'échelle industrielle. L'approche que nous proposons est très douce et permet de préparer des composites du type oxyde de graphène-oxyde de métal ayant une fraction de carbone graphitique variant de 26% à 75%. Les nanoparticules obtenues sur la surface de l'oxyde de graphène avaient un diamètre d'environ 10-40 nm et la charge totale de métaux a été évaluée de 0,2 à 6,3% sur la base de la composition atomique.

Brisebois, P.P., Izquierdo R., Siaj, M. (2016) Spontaneous formation of graphene@metal oxide hybrid nanocomposites in aqueous media with tunable fraction of graphitic carbon. *Chemistry of Materials*. Manuscript ID: cm-2016-044312.

CONTRIBUTION DES AUTEURS

Patrick P. Brisebois

L'auteur principal a effectué toutes les manipulations expérimentales incluant la synthèse des matériaux ainsi que leur caractérisation. P.P.B. a réalisé les figures, les schémas réactionnels, la recherche bibliographique et le traitement des résultats. Aussi, il a écrit la première version du manuscrit et a contribué à la version finale du manuscrit.

Ricardo Izquierdo

Le coauteur a supervisé le financement du projet et a participé à la révision du manuscrit.

Mohamed Siaj

L'auteur de correspondance a effectué la supervision des travaux de P.P.B. et a participé à l'interprétation des résultats, à l'écriture ainsi qu'à la révision de la version finale du manuscrit.

Spontaneous formation of graphene@metal oxide hybrid
nanocomposites in aqueous media with tunable fraction of
graphitic carbon

P.P Brisebois,^a R. Izquierdo^b and M. Sijaj^{*a}

^a Department of chemistry, UQAM/NanoQam-CQMF,
Montreal (Quebec) Canada, H3C 3P8.

^b Department of electrical engineering, ETS,
Montreal (Quebec) Canada, H3C 1K3.

* Corresponding Author. Tel.: +514 987 3000 ext.1920; Fax: +514 987 4054

E-mail adress: sijaj.mohamed@uqam.ca

Abstract:

Graphene@metal oxide nanoparticles hybrid nanocomposites material was prepared by a clean and scalable approach using a spontaneous coprecipitation between graphene oxide and a metal halide in water. In aqueous solution under ambient conditions, graphene oxide shows an apparent decrease of its oxygenated units in the presence of metal halides such as stannous chloride, ferrous chloride, zinc chloride, aluminium chloride and magnesium chloride. Metal oxide nanoparticles with a small particle diameter of approximately 10 to 40 nm are deposited on the graphene oxide sheets at the same time. Their load is ranging between 0.2 to 6.3% based on atomic composition. The obtained graphene oxide-based materials have a more important

fraction of graphitic carbon in Sn^{2+} and Fe^{2+} -based hybrids. Opposingly, Zn^{2+} , Al^{3+} and Mg^{2+} -based hybrids showed a very slight variation in their oxygen composition compared to starting graphene oxide. The fraction of graphitic carbon in the different hybrids was ranging between 26-75% and was evaluated using carbon-13 solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy. The nanocomposites were further characterized using transmission electronic microscopy, thermogravimetric analysis, Fourier transform infrared, X-Ray photoelectron, energy-dispersive X-Ray and Raman spectroscopy techniques.

5.1 Introduction.

Graphene oxide (GO) is regarded as a major precursor of graphene-based metal (M) and metal oxide (MO) particle nanocomposites, important building blocks for electronic and electrochemical devices (Khan, 2015, Ogata, 2014, Hu, 2013, Chen, 2012, Zhu, 2010, Dreyer, 2010). The presence of oxygen atoms and metal particles in the composite can change dramatically the physical, electronic and chemical properties of graphene-based devices (Ogata, 2014, Dreyer, 2010). GO-M/MO materials have shown great promises in various hi-tech applications in the field of paramagnetic agents for magnetic resonance imaging (Fe) (Ma, 2012, Cong, 2010, Yang, 2009), capacitive electrode for lithium batteries (Fe, Co, Sn) (Kim, 2014, Zhao, 2013, Zhu, 2011a,b,c), supercapacitors (Cu, Ti, Mn) (Sawangphruk, 2013, Pendashteha, 2013, Xiang, 2012, Zhu, 2010, Chen, 2010a), photocatalyst (Ti, Sn, W) (Stengl, 2013, Zhang, 2011, Akhavan, 2012, Chen, 2010b, Li, 2014), electrocatalyst (Au, Nb, Pd, Pt) (Xu, 2013, Carneiro, 2015, Chen, 2011b, Sharma, 2010), catalyst for chemical transformations (Au, Pt) (Choi, 2011, Nie, 2012), electrochemistry (Ti, Zn) (Thien, 2014, Chen 2011b), transparent electrode (Cu) (Kholmanov, 2013), detection (Sn, Pd, Zn) (Mao, 2012, Wang, 2012, Marlinda, 2012), pollutants removal (Fe) (Yang, 2012) and antibacterial composites (Ag, Cu, Zn, Mn, Se) (Chook, 2012, Richtera, 2015).

GO has the ability to make chemical and physical interactions with different metal (M) or metal oxide (MO) through the oxygenated defects on its surface (Ogata, 2014). A number of synthetic so called "facile" and "green" approaches are available to prepare GO-M/MO composites on a gram-scale using direct approaches such as the solution mixing method, the sol-gel method, the hydrothermal/solvothermal method or by self-assembly (Khan, 2015, Hu, 2013). To achieve the *in situ* binding or

loading of metal and metal oxide Nps on graphene oxide surface, heat and/or strong chemical agents (Ogata, 2014), microwave irradiation (Sharma, 2010) or UV-assisted photocatalytic reduction (Williams, 2008) are generally used to promote the reduction of GO (Chua, 2014, Pei, 2012) and the formation of M/MO Nps. Unfortunately, approaches using harsh conditions are to avoid because they affect the integrity of the structure of GO introducing undesired contaminants in the composite. Furthermore, it is very difficult to control the size and shape of the Nps during their formation using severe reaction conditions. Combined, both factors have a great impact on the efficacy of the material for a specific application (Dreyer, 2010). Therefore, the synthesis of GO-M/MO with well-defined structure has been problematic to date. The key challenge to improve the performance of the GO-M/MO composite is to develop a synthetic approach that gives a higher control on the load, the shape and the small size of M/MO NPs, while controlling the degree of deoxygenation of GO at the same time without damaging the integrity of the composite at the nanoscale (Xu, 2013, Wang, 2012, Nie, 2012, Chen, 2011b, Zhou, 2009b, Kong, 2009).

Herein, we synthesized GO-MO hybrid nanocomposites in a gram scale by means of spontaneous coprecipitation of GO in aqueous media under ambient conditions in the presence of a 1M solution of diverse metallic ions such as $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Using a very simple mixing method, we observed the spontaneous formation of metal oxide Nps on GOs surface with particle diameter in the range of 10-40 nm. The load of MO Nps was ranging from 0.2 to 6.3% based on atomic ratio depending on the nature of the metallic salt used for the coprecipitation. We have thoroughly characterized the as-obtained hybrid materials by means of carbon-13 solid state nuclear magnetic resonance (SS-NMR) using magic angle spinning (MAS) and have found that GO is also mildly deoxygenated at the same time. Using NMR integration, the fraction of graphitic carbon in GO-MO

hybrids was ranging between 26% to 75% depending on the nature of the metal in the composite. The GO-MO hybrids were further characterized using transmission electronic microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TG/DTGA), Fourier transform infrared (FTIR), X-Ray photoelectron (XPS), energy-dispersive X-Ray (EDS) and Raman spectroscopy techniques.

5.2 Experimental Section.

5.2.1 Chemicals.

Natural graphite flakes (+100 mesh, $\pm 75\%$), potassium permanganate (KMnO_4), sulfuric acid (99%, H_2SO_4), phosphoric acid (85%, H_3PO_4), hydrogen peroxide (30%, H_2O_2), hydrochloric acid (37%, HCl), anhydrous ethanol (100%, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), anhydrous ether (99.9%, Et_2O), stannous chloride dihydrate (98%, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ferrous chloride tetrahydrate (98%, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), zinc chloride (98%, ZnCl_2), aluminium chloride hexahydrate (99%, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and magnesium chloride hexahydrate (99%, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) were purchased from Sigma-Aldrich (ON, Canada). All chemicals were ACS grade or higher and were used as received without purification.

5.2.2 Synthesis of graphene oxide.

Graphite (3 g) was mixed with H_2SO_4 (360 mL) and H_3PO_4 85% (40 mL). Then, KMnO_4 (18 g) was added slowly over 5 minutes. The mixture was heated to 55 °C and stirred for 4 hours. Short periods of ultra sonication were applied every hour (15

min) to the reaction mixture to favour exfoliation. Then the thick mixture was allowed to cool down to room temperature and was neutralized slowly over a mixture of ice (600 g) and hydrogen peroxide 30% (10 mL) with strong evolution of gas. The crude GO was recovered using centrifugation (10 000 RPM, 2 h) and the brown solids were washed successively with 200 mL of water, 200 mL of HCl 10% and 500 mL of anhydrous ethanol (2X). The material was finally precipitated in anhydrous ether (1000 mL) and recovered using vacuum filtration over a Teflon® membrane (0.45 µm). The light brown material was dried under vacuum (24 h) below 40 °C yielding 5.9 g of a mixture of graphene/graphite oxide.

The crude material (5.9 g) containing a mixture of graphite and graphene oxide was suspended in NanoPure water (1 L) using stirring (12 h) and sonication (60 min) until complete homogenation. Some unreacted graphitic particles and thick multilayers (510 mg) were still visible in the suspension and were removed by centrifugation (5 000 RPM, 30 min). The large intact graphene oxide flakes were recovered using centrifugation at 10 000 RPM (2 h) and the smaller flakes were eliminated in the supernatant. The portion containing the intact sheets (10 000 RPM) was recovered as an hydrogel and was freeze-dried under vacuum to remove water completely. The solid material was dried below 40 °C under high vacuum (24 h) and stored in a sealed desiccator over P₂O₅ for one week, yielding 5.3 g of dehydrated graphene oxide.

5.2.3 Preparation of aqueous suspension of GO.

Dehydrated graphene oxide (1 g) was suspended in NanoPure water (200 mL) using sonication (30 min) and stirring (12 h) at room temperature resulting in a aqueous homogenous suspension of 5 mg/mL.

5.2.4 Preparation of 2M aqueous solution of metal salts.

Metal salts (or its hydrate) (0.4 mol) such as $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ or $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were dissolved separately in NanoPure water (200 mL) using stirring (1 h) at room temperature resulting in a 2M aqueous solution. In the case of $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a saturated solution was obtained and was used as prepared without filtration of the insoluble particles.

5.2.5 Synthesis of GO@MO hybrids.

GO suspension (200 mL, 5 mg/mL) was added rapidly in a beaker over the 2M aqueous solution of metal salts (200 mL) (e.g. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, or $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), resulting in a final suspension (400 mL) with a concentration of 1M in metal ions and 2.5 mg/mL in GO. The mixture was stirred vigorously for 1 hour at room temperature (24 °C) and atmospheric pressure (standard conditions) using magnetic stirring. During the reaction, the color of GO changed from orange to light brown. After one hour, the hybrid material was recovered using centrifugation (10 000 RPM, 2 h). Then the material was washed successively with 200 mL of HCl 5% (3X) and with 200 mL of deionized water (3X) to remove free particles of metal oxide. The brown material was freeze-dried under vacuum to remove water completely. Then it was dried below 40 °C under high vacuum (24 h) and stored in a sealed desiccator over P_2O_5 for one week, yielding 0.8-1.2 g of dehydrated GO-MO composites.

5.2.6 Characterization methods.

^{13}C -SS MAS-NMR spectra were recorded with a Bruker Avance III HD spectrometer (Milton, ON, Canada) operating at frequencies of 150.874 MHz for ^{13}C and 599.84 MHz for ^1H using a 4-mm magic-angle spinning (MAS) double resonance probe and a zirconium oxide rotor for NMR analysis. Magic angle spinning was performed at a spinning frequency of 12.5 kHz. Typically, 100 mg of GO material or hybrid was used in the sample and 4096 scans were recorded (or otherwise specified) to achieve desired spectral resolution. Direct Pulse- ^{13}C -SS MAS-NMR spectra were recorded using a broadband proton decoupling at a RF field of 87.5 kHz during acquisition, with a spectral width of 75 kHz, a 90° pulse length of 3.3 μs , a 20 s recycle delay and an acquisition time of 20 ms. All spectra were collected in duplicate at room temperature (23 $^\circ\text{C}$). Data were analysed using the Mestrenova® software (Mestrelab Research). Exponential line broadening functions of 50 Hz were applied to the MAS spectra and chemical shifts were referenced relatively to adamantane (38.25 ppm). FTIR/ATR data were acquired on a Nicolet smart iTR 6700 spectrometer (Thermo-Nicolet, Madison, WI). Dry solid samples of GO and derivatives were used directly for ATR analysis without sample preparation. Data were analysed using OMNIC® software (Thermo-Nicolet, Madison, WI). XPS analysis were performed on a PHI 5600-ci (Physical Electronics, Eden Prairie, MN) spectrophotometer using an aluminium monochromatic anode for survey and a magnesium anode for high resolution spectrum without charge compensation (1486.6 eV-resolution 0.8 eV). A peak fitting process was performed where the linear background was first deducted from the original XPS data, after which the spectra were aligned using the C–C bond energy (284.7 eV), and then fitted using a Gauss peak. Raman spectroscopy (Renishaw inViva) was performed with 514.5 nm laser excitation at a power of 10

milliwatts. TG/DTG analysis were performed using typically 5 mg of dry material with a thermogravimetric analyser (TGA Q500/Discovery MS) under helium (He) with a heat ramp of 5 °C/min. The pH of the solutions was measured using color-fixed indicator strips (Machaney-Nagel inc., USA).

5.3 Results and discussion.

The synthesis of graphene oxide was achieved via the oxidation of graphite using a modified Hummer's method (Marcano, 2010). After the oxidation step, golden flakes of GO were suspended in deionised water and mixed vigorously with an equal amount of a 2M aqueous solution of metal salts ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ or $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) under ambient conditions. In the solutions, the metal ions interact with water to form the hydroxide and some hydrochloric acid is produced. Therefore, the aqueous mixtures were acidic and their pH value was evaluated to 1.2, 1.5, 5.4, 2.0 and 5.3 respectively for GO-Sn, GO-Fe, GO-Zn, GO-Al and GO-Mg suspensions.

After 1 hour of reaction, the composites were collected by centrifugation at 10 000 RPM. The excess of reagents was washed away with a 5% HCl solution followed by a copious amount of water to eliminate impurities and free particles not adsorbed on GO. The 1M solution containing unreacted dissolved salts was put aside and recycled for a further batch. After lyophilisation of the hybrid materials to remove water completely, flakes of GO-Sn, GO-Fe, GO-Zn, GO-Al and GO-Mg ranging from light orange to light brown were recuperated (Fig. 5.1) and dried below 40 °C under high vacuum.

Since deoxygenation can make a great change in the microscopic structure of GO, TEM images of GO and of the as-dried GO-MO composites are used to show the structure and property changes of GO upon contact with the metal halide solution. GO is a flat monolayer with a thickness (d) of 1.1 nm (Fig. 3.3 in Chapter III) (Dreyer, 2010, Marcano, 2010) and Figure 5.2 shows the formation of Nps on its surface. Noteworthy, the general aspect of GO sheets in GO-Sn, GO-Fe, GO-Zn, GO-Al and GO-Mg is remained intact after the reaction. Upon contact with GO, the dissolved metal salts (e.g. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, or $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) react with the oxygenated groups of graphene oxide to produce a stable complex with the general formula $[\text{GO-M}]^{n+}$ (Kim, 2014, Chua, 2014). Meanwhile, spontaneous formation of MO Nps is observed on the surface of GO with the approximate particle diameter 10-40 nm. Noteworthy, the amount of MO Nps found in the hybrid materials was higher when stannous chloride and ferrous chloride were used. In the case of GO-Sn hybrid, all the surface of GO was covered uniformly with Nps and the surface had a darker appearance. Upon magnification, a moderate amount of Nps was observed for GO-Fe. Both elements (Sn, Fe) were easily identified using EDS (Fig. B.1 in Annexe B) spectroscopy. GO-Sn composite showed a series of EDS peaks at 3.05, 3.27, 3.44, 3.67, 3.91, 4.13 and 4.38 KeV. GO-Fe composite had characteristic peaks at 6.40 and 7.06 KeV respectively for Fe 2p and Fe 3p (Kaye, 1995). In contrast, GO-Zn, GO-Al and GO-Mg composites showed only few Nps aggregated under islands randomly dispersed on the surface of GO. The amount of metal contained in GO-MO composites is evaluated by XPS (atomic composition) to 6.8, 1.0, 0.2, 0.2 and 0.3% respectively for elements Sn, Fe, Zn, Al and Mg (Table 5.1).

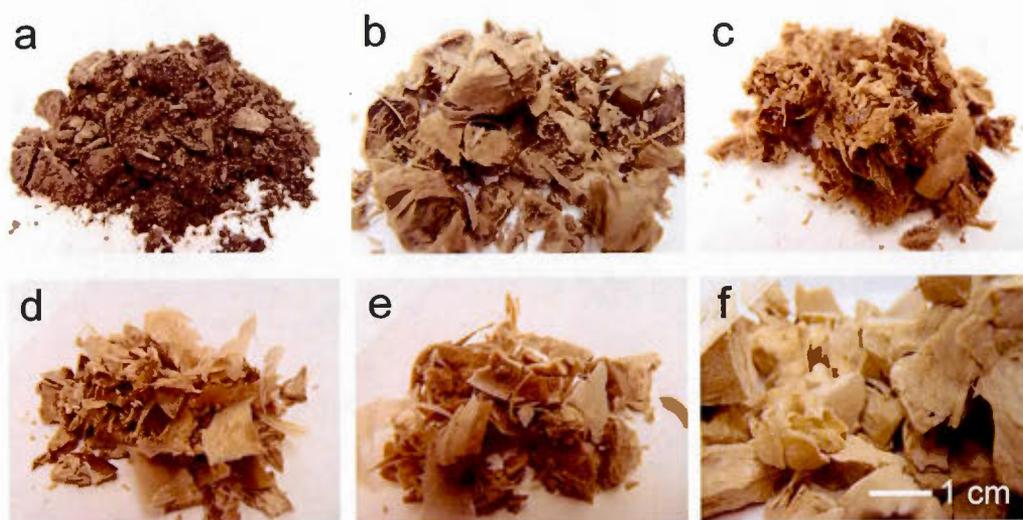


Figure 5.1 Optical images of GO-Sn (a), GO-Fe (b), GO-Zn (c), GO-Al (d), GO-Mg (e) and GO materials (f).

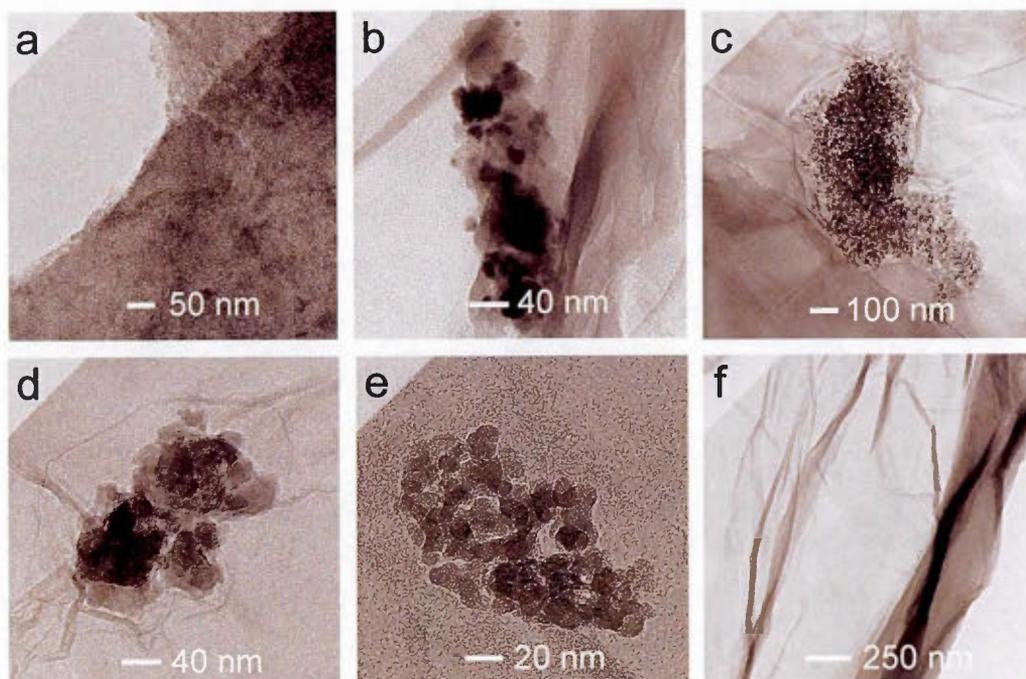


Figure 5.2 TEM images of GO-Sn (a), GO-Fe (b), GO-Zn (c), GO-Al (d), GO-Mg (e) and GO materials (f).

Table 5.1 Atomic composition (XPS) and fraction of graphitic carbon (% C=C) of GO-Sn (a), GO-Fe (b), GO-Zn (c), GO-Al (d), GO-Mg (e) and GO materials (f).

Entries	Compound	% C	% O	% M	% C=C
a	GO-Sn	55.4	34.8	6.8	75
b	GO-Fe	64.2	34.0	1.0	38
c	GO-Zn	65.1	34.6	0.2	31
d	GO-Al	65.6	33.9	0.2	28
e	GO-Mg	64.9	34.4	0.3	26
f	GO	64.3	35.7	-	24

Infrared spectroscopy (Fig. 5.3) is well-suited for the monitoring of the deoxygenation process because GO exhibits a well-defined elongation band at 1735 cm^{-1} corresponding to the ketone region (C=O) and a band at 1615 cm^{-1} corresponding to C=C elongation (graphitic material) (Dreyer, 2010, Marcano, 2010). The relative ratio of those two signals is representative of the oxygen-containing functional groups vs. the amount of graphitic material found in GO. Upon contact with the 1M metal salt solution, the C=O band of GO decreases slightly compared to the C=C elongation. The decrease is slightly visible for GO-Mg, GO-Al and GO-Zn and more importantly for GO-Fe and GO-Sn. This decreased in the ratio indicates a higher level of graphitic material in GO-Fe and GO-Sn hybrid, which is supported by the XPS C1s spectrum (Fig. 5.3).

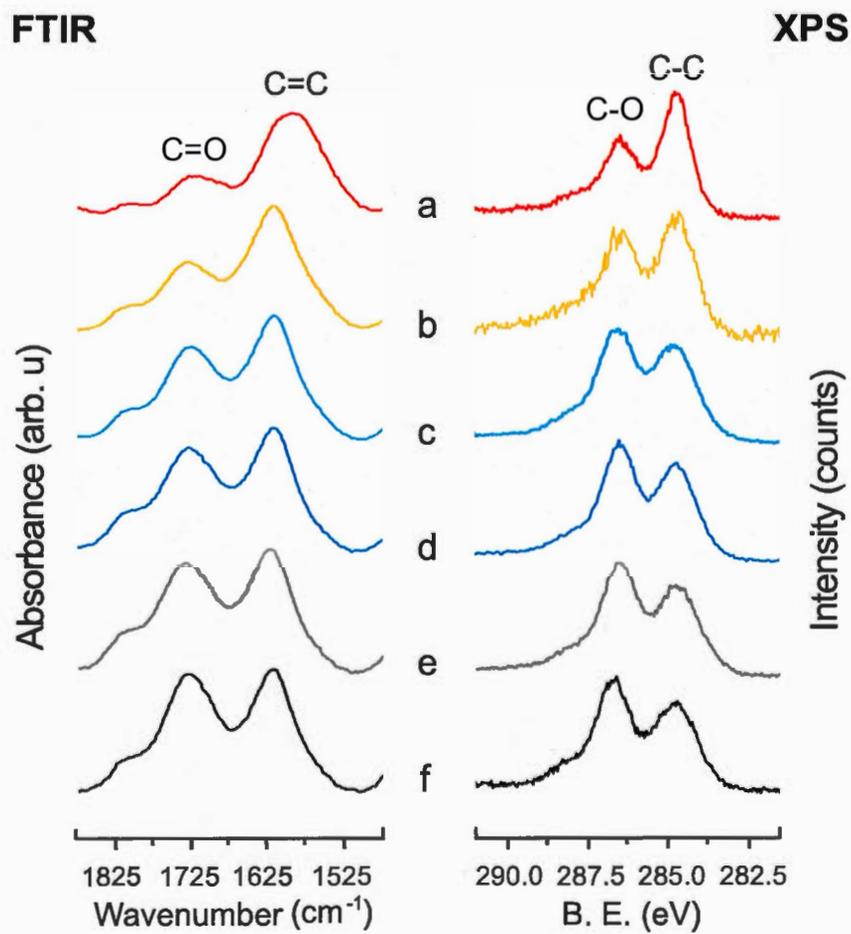


Figure 5.3 FTIR (left) and XPS C1s (right) spectrum of GO-Sn (a), GO-Fe (b), GO-Zn (c), GO-Al (d), GO-Mg (e) and GO materials (f).

The XPS C1s spectrum of GO (Fig. 5.3) exhibited two intense bands, one with a symmetrical shape at 284.7 eV (C-C) and one with an unsymmetrical aspect at 286 eV (C-O), 288 eV (C=O) and 289.0 eV (O-C=O) (Dreyer, 2010, Marcano, 2010). The relative intensity of the C=C band at 284.7 eV is strongly influenced by the nature of the metal ions used for the coprecipitation (Sn>Fe>Zn>Al>Mg). The band represents the amount of graphitic material in GO and therefore can be used to evaluate qualitatively the fraction of graphitic carbon found in the composites. Small amounts of metal were detected in the composites by XPS survey (Fig. B.2 in Annexe B) which implies that those metal ions form a stable complex with GO. XPS spectra (Fig. B.3 in Annexe B) show Fe 2p_{3/2} and Fe 2p_{1/2} (711 and 725 eV) (Kamiya, 2012), Zn 2p_{3/2} (oxide) (1022 eV) (Lv, 2015), Al 2p (oxide) (76 eV) (Maruyama, 1990) and Mg 2p (oxide) (53 eV) (Ardizonne, 1997) respectively for GO-Fe, GO-Zn, GO-Al and GO-Mg composites. For GO-Sn composite (Fig. B.4 in Annexe B), deconvolution showed peaks corresponding to Sn in different valence state. Peaks located around 485.9 and 494.3 eV could be assigned to Sn⁰3d_{5/2} and Sn⁰3d_{3/2} respectively; similarly, peaks at 486.3 and 494.8 eV to Sn (II, IV) oxide and peaks at 486.8 and 495.3 eV to Sn (II, IV) chloride (Paparazzo, 2013, Liu, 2014). Noteworthy, residual chlorine was detected in small amounts (0.1-0.2%) for GO-Zn, GO-Al and GO-Mg. In contrast, GO-Sn and GO-Fe have a none negligible amount of Cl in their structure and it was estimated to 3.1 and 0.8% respectively by atomic composition for the as-dried Sn and Fe-based GO composites.

The Raman spectra of graphene oxide (GO) and GO decorated with various nanoparticles of Sn, Fe, Zn, Al and Mg presented in Figure 5.4. GO have intense D and G peaks at 1350 cm⁻¹ and 1592 cm⁻¹, respectively along with a weak and broad 2D band. D and G peaks are the characteristic peaks of GO (Dreyer, 2010, Marcano, 2010, Ferrari, 2000). The G peak is associated with in-plane bond stretching of sp²-

hybridized C atoms in both rings and chains. The D peak is due to the breathing mode of sp^2 -hybridized C atoms in aromatic rings (Zhao, 2014). The other five spectra have a similar pattern as the spectrum of GO with slightly blue-shifted D and G peaks. The ratio of the intensities of D and G peaks (I_D/I_G), which generally indicates the oxidation degree (Zhao, 2014), has almost the same value for all the samples.

The as-dried GO-MO composites were characterized using DP- ^{13}C -SS-NMR (MAS) spectroscopy. ^{13}C -SS-NMR (MAS) spectroscopy is a powerful tool to investigate the chemical environment in GOs structure (Cai, 2008, Lerf, 1998, He, 1996) and integration of the signals found in the spectra was used to establish the level of graphitic carbon of the GO-based composites with accuracy (Marcano, 2010). Figure 5.5 shows the DP-MAS spectra of GO and GO-MO composites. The spectrum of GO-Sn shows a high level of graphitization at 134 ppm (C=C) and some residual signal at 61 ppm (C-O-C), 164 ppm (O-C=O) and 190 ppm (C=O). The data for GO-Fe, GO-Zn, GO-Al and GO-Mg show the characteristic signals of GO at 61 ppm (C-O-C), 70 ppm (C-OH), 101 ppm (), 134 ppm (C=C), 164 ppm (O-C=O) and 190 ppm (C=O) (Cai, 2008, Lerf, 1998, He, 1996). The fraction of graphitic carbon (% C=C) contained in each compound was calculated using following equation and reported in Table 1:

(Eq. 5.1)

$$\% \text{ C=C} = \frac{100 \times \int_{134 \text{ (ppm)}} \text{C=C}}{\int_{190} \text{C=O} + \int_{164} \text{O-C=O} + \int_{134} \text{C=C} + \int_{101} \text{O-C-O} + \int_{70} \text{C-OH} + \int_{61 \text{ (ppm)}} \text{C-O-C}}$$

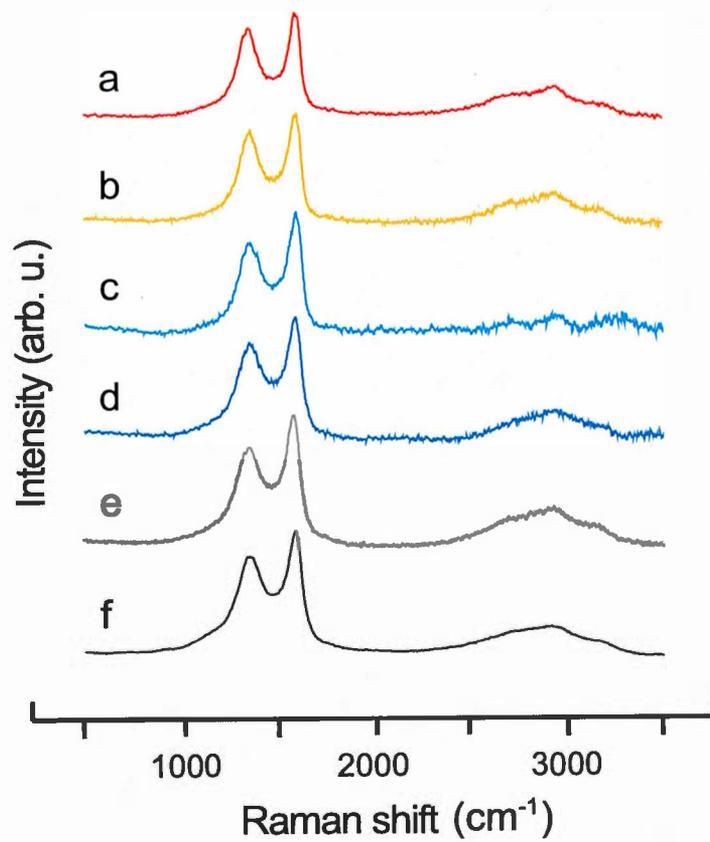


Figure 5.4 Raman spectra of GO-Sn (a), GO-Fe (b), GO-Zn (c), GO-Al (d), GO-Mg (e) and GO materials (f).

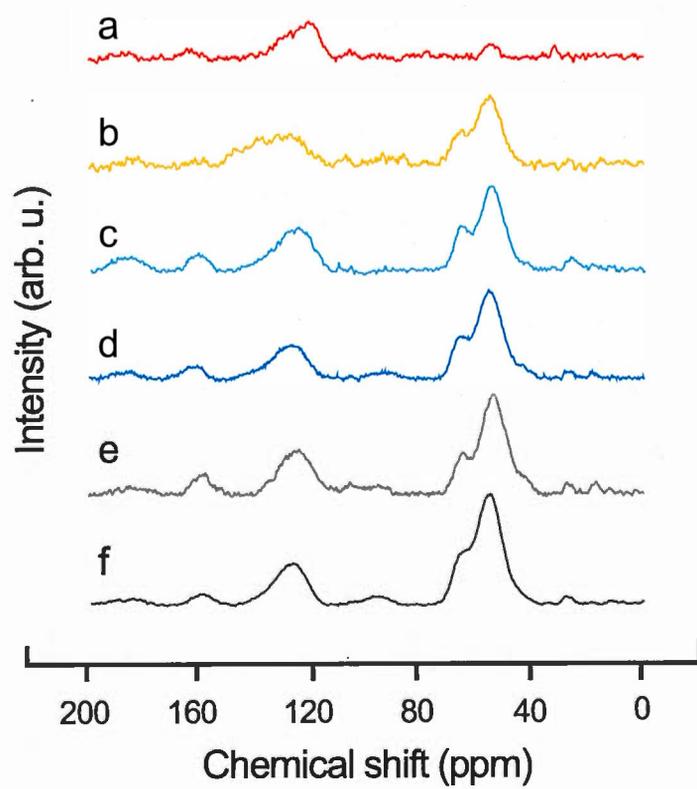


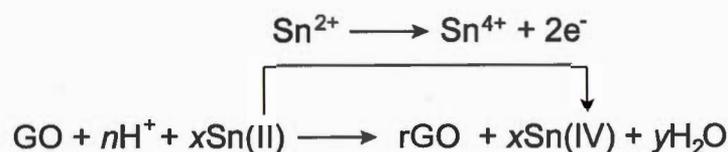
Figure 5.5 ^{13}C direct pulse SS-NMR(MAS) spectra of GO-Sn (a), GO-Fe (b), GO-Zn (c), GO-Al (d), GO-Mg (e) and GO materials (f).

Remarkably, NMR spectra show a very smooth differential in the intensity from GO→Mg→Al→Zn→Fe→Sn. The fraction of graphitic carbon is estimated between 26-75%, which confirms the mild deoxygenation in GO/MO composites. The method proposed in this work gives GO material with a level of graphitic carbon similar to the mild method using bacterial respiration (31-95%) (Salas, 2010).

As observed in Figure B.5 in Annexe B, TG and DTGA data of GO and GO-MO composites show two distinct drop of mass: one at 106°C and a second around 215-240°C. This first drop indicates a loss of water (4-5%) trapped into GO material, while the second drop represents the loss of labile oxygen-containing functional groups leading to H₂O, which is very useful to compare deoxygenation among entries (Marcano, 2010). But around 580-773 °C a third drop occurs showing the pyrolysis of the GO backbone. Apart, a fourth phenomenon starting at 700 °C is observed as a small increase of the weight, this can be attributed to the oxidation of the different metal. Using TGA integration, the second drop of mass shows that GO-Sn have 15.9% of labile oxygen atoms in its composition, which is 3 times less than GO (45%). These TGA results are consistent with the ratio of the fraction of graphitic carbon ($75\% \div 24\% = 3$) obtained from NMR integration (Table-Eq. 5.1). Weight loss values for GO-Mg, GO-Al, GO-Zn and GO-Fe are estimated to 38.6, 39.4, 30,8 and 34.6% respectively. Because water can be tightly bound to GO material (4-5%), it is difficult to use TGA integration to compare all data with accuracy.

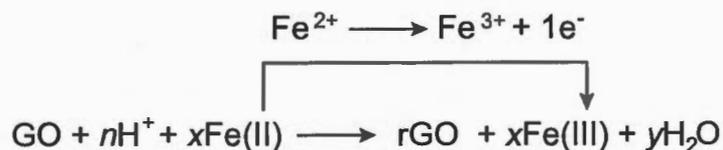
Finally, our observations shows that Sn²⁺ in solution has a greater tendency to deoxygenate GO in ambient conditions compared to other data. According to Kumar and *al.* (Chua, 2014, Kumar, 2013), a GO-Sn(II) complex is formed in solution and oxidation of Sn(II) to Sn(IV) ($E^0 = -0.77V$) can explain the electron transfer for the apparent deoxygenation of GO according to the following equation:

(Eq. 5.2)



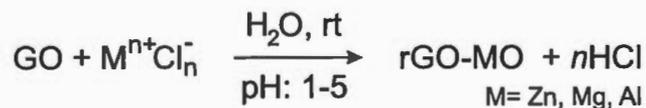
Similarly, we can argue that Fe(II) can also get oxidized to Fe(III) ($E^0 = -0.15\text{V}$) (Bard, 1985) in solution after complexation with GO. This can supply one electron for the deoxygenation of GO in GO-Fe composite (Eq. 5.3).

(Eq. 5.3)



Because Zn(II), Al(III), and Mg(II) can not reach higher common oxidation state easily in solution after complexation with GO, a similar deoxygenation mechanism based on electron transfer is not plausible. In general, metal oxides have the ability to form complexes through the oxygenated bonds found in GOs surface (GO-OM) and in the presence of water at room temperature (rt), they can dissociate to form hydrogen chloride that lowers the pH of the solution. In acidic conditions, the GO-OM bond can break leading to the formation of GO with apparent loss of oxygenated units and metal oxide (MO) Nps tightly bonded together as described by the following equation:

(Eq. 5.4)



5.4 Conclusion.

Graphene oxide is a versatile building block for graphene electronics. Herein, we synthesized graphene@metal oxide hybrid nanocomposites using a very simple mixing method. Our method is unique because it allows its preparation simply by mixing two basic components, GO and metal halides, under ambient conditions in water. This gives the advantage of avoiding the use of toxic chemicals that eventually incorporate into the matrix of the nanocomposite under the form of a contaminant. Therefore, our work contribute to the development of cleaner and more economical alternatives to prepare GO@MO hybrids with a better control of their structure at the nanoscale.

According to our observations, the spontaneous formation of spherical MO Nps occurs on the surface of GO, which is apparently deoxygenated at the same time. The method is useful to prepare high quality GO-MO composites with a tunable fraction of graphitic carbon ranging from 26-75%. Also, the as-dried GO-MO composites have good suspension behavior in aqueous media. For example, this can be very useful for the preparation GO-MO-based solutions for printable electronics. Finally, our work shows a complementary way to prepare hybrids with a very slight degree of deoxygenation, which is an asset compared to other methods that use strong conditions (heat and chemicals).

CHAPITRE VI

DISCUSSION ET CONCLUSION

L'oxyde de graphène (OG) est un précurseur clé pour la fabrication des matériaux à base de graphène. Dans cette thèse, nous avons présenté brièvement l'historique de la synthèse de l'OG et du modèle moléculaire développé pour en expliquer sa structure (Chapitre I). Ensuite, nous avons sommairement présenté les fondements théoriques des techniques de caractérisation de pointe des matériaux (Chapitre II). Aussi, nous avons développé une synthèse multi-grammes (5 g) de l'OG à partir d'une réaction de Hummers modifiée (Objectif 1-Chapitre III). L'OG préparé (60 g) dans les présents travaux de recherche a été utilisé comme précurseur pour la fonctionnalisation chimique à l'aide de la réaction de cycloaddition de type Diels-Alder (Objectif 2-Chapitre IV). Finalement, nous avons développé une méthodologie douce de fonctionnalisation chimique de l'OG afin de fabriquer des matériaux composites hybrides à base d'OG et de nanoparticules d'oxyde de métal (Objectif 3-Chapitre V).

Le Chapitre I a couvert les différents aspects historiques de l'OG et des matériaux à base de carbone en général. Le graphène et les autres allotropes de carbone sont des *building block* qui servent à fabriquer des dispositifs dans plusieurs domaines émergents de la nanotechnologie. Les matériaux hybrides à base de carbone composent une classe de matériaux qui combinent des molécules, des cellules vivantes ou des nanoparticules. La synthèse de ces matériaux en solution est problématique. Finalement, Le Chapitre I a mis en contexte les principaux aspects de la fonctionnalisation chimique de l'OG à l'aide de la réaction de cycloaddition [4+2] et de nanoparticules métalliques.

Ensuite, dans le Chapitre II, nous avons décrit brièvement les différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser les produits à base d'OG : la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET), la résonance magnétique nucléaire de l'état solide (RMN-ÉS) du carbone-13, la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR), la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), la spectroscopie d'énergie dispersive (EDS) et les analyses thermogravimétriques (TG-TGD). Ces techniques nous ont servi à déterminer la structure, la composition chimique et les caractéristiques microstructurales de l'OG, de même que sa topographie et sa morphologie.

Au Chapitre III, nous avons présenté une méthode modifiée de Hummers pour la synthèse multi-grammes (5 g) de l'OG à partir de l'exfoliation chimique oxydante du graphite naturel en présence d'ultrasons, de permanganate de potassium, d'acide sulfurique et d'acide phosphorique. Notre méthode s'inspirait du mode préparatoire qui a été développé récemment par Marcano et collaborateurs (Marcano, 2010). Nos travaux ont contribué à la définition d'un mode opératoire standardisé pour la fabrication d'OG dans le groupe Siaj. Plusieurs étudiants gradués, stagiaires de premier cycle, ainsi que moi-même avons répété les expériences décrites dans ce chapitre des dizaines de fois avec des résultats similaires. Le processus nous a permis d'isoler près de 60 g d'OG aux dimensions latérales variant entre 0,22 et 2,5 μm , ce qui est très utile pour contrôler les propriétés physico-chimiques du produit comme la conductivité électrique par exemple.

De plus, à l'aide d'une subvention fédérale de type *Engage*, un partenariat de recherche a été mis sur pied récemment entre le Pr. Sijaj et la compagnie minière Nouveau Monde inc. Cette collaboration université-industrie permettra d'adapter la méthode modifiée de Hummers au niveau industriel pour obtenir des produits à base de graphène à valeur ajoutée.

Le Chapitre IV présente les travaux reliés à la fonctionnalisation chimique de l'OG à l'aide de la réaction classique de type Diels-Alder en utilisant l'OG comme source de diène et l'anhydride maléique comme diénophile. Cette section a fait l'objet d'une publication dans une revue avec comité de lecture : Brisebois, P.P., Kuss, C., Schougaard, S.B., Izquierdo, R., Sijaj, M. (2016). New insights into the Diels-Alder reaction of graphene oxide. *Chemistry-A European Journal*, 22, 5849-5852. Dans cette publication, nous avons observé la formation de liens covalents formés entre l'OG et l'anhydride maléique principalement à l'aide de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire de l'état solide du carbone-13. Les techniques de pulse direct et de polarisation croisée ont permis d'identifier de nouveaux signaux attribués aux atomes de carbone sp^3 formés par le réarrangement des liaisons C=C sur la structure de l'OG et de l'anhydride maléique. Nous avons estimé que notre méthode a permis d'augmenter d'environ 20% le nombre de groupements acide carboxylique sur la structure de l'OG. Les travaux du Chapitre IV nous ont permis de développer une stratégie générale de fonctionnalisation chimique de l'oxyde de graphène en utilisant la réaction de Diels-Alder comme outil pour former de nouveaux liens covalents entre l'OG et une molécule organique. L'anhydride maléique était une molécule modèle qui nous a permis de valider l'hypothèse de la réactivité de la cycloaddition [4+2] pour la première fois sur l'OG. Dans les travaux futurs, il serait intéressant d'effectuer la réaction de DA avec l'anhydride maléique marquée au carbone-13 pour investiguer davantage l'origine des nouveaux signaux de RMN observés dans nos résultats.

En perspective, il serait aussi pertinent de comparer la faisabilité de la réaction de Diels-Alder avec d'autres diénophiles reconnus pour être encore plus réactifs comme le tétracyanoéthylène et le maléimide. Ou encore avec un diénophile substitué par un chromophore ou un fluorophore, afin de nous permettent de quantifier le nombre de substituants greffés par la réaction de DA. Il est aussi envisageable d'utiliser des diénophiles plus complexes liés chimiquement avec des nanoparticules métalliques pour préparer directement en une étape des dispositifs fonctionnalisés à base d'OG.

Finalement, le Chapitre V présente le manuscrit soumis à la revue *Chemistry of Materials* pour la préparation de matériaux hybrides à base d'OG et de nanoparticules d'oxyde de métal (OM) : *Spontaneous formation of graphene@metal oxide hybrid nanocomposites in aqueous media with tunable fraction of graphitic carbon* (Objectif 3). D'une part, les travaux de cette section ont démontré que l'OG subit une désoxygénation douce des fonctions époxyde, hydroxyle, acide carboxylique et cétone, lorsqu'il est en présence d'une forte concentration d'ions métalliques en solution dans les conditions ambiantes. D'autre part, la formation spontanée de nanoparticules d'oxyde de métal est observée sur les feuillets d'OG. La méthodologie de synthèse de matériaux hybrides développée dans nos travaux de recherche est unique : la transformation se fait dans l'eau déionisée, dans des conditions de température et de pression ambiantes qui peuvent facilement être adaptées à l'échelle industrielle. Elle permet d'obtenir des matériaux OG-OM avec différents niveaux de désoxygénation sans défaut de structure.

Ces travaux s'intègrent dans la perspective de développement de dispositifs électroactifs à base de graphène et de nanoparticules métalliques. Au cours de mes travaux, l'OG et les matériaux hybrides synthétisés ont servi de précurseurs à la fabrication de senseurs pour la détection chimique et biologique (Tavares-INRS, Siaj-UQAM), des électrodes capacitives pour les piles au lithium (Mathur-U. Cologne), des cellules photovoltaïques (Marsan-UQAM) et des films conducteurs transparents (Izquierdo-UQAM). Ces dispositifs ont été utilisés et testés par d'autres étudiants. Donc, les résultats de leurs recherches sont confidentiels. Enfin, dans un contexte environnemental, ces matériaux pourraient aussi être utilisés pour la fabrication de cellules catalytiques servant à la conversion du CO₂, des cellules solaires et des piles combustibles à hydrogène et oxygène, par exemple.

ANNEXE A

Supplementary Information-Chapter IV: New insights into the Diels-Alder reaction of graphene oxide

A.1 General Information.

Natural graphite flakes (+100 mesh, \pm 75%) were purchased from Sigma-Aldrich (ON, Canada). All chemicals were ACS grade or higher and were used as received without purification or unless otherwise specified. Anhydrous 1,4-dioxane was freshly distilled from a mixture of sodium (1%) and benzophenone (0.2%) under argon.

Sonication was performed at 40 KHz with a power of 50 W using an 1.3 L ultrasonic cleaner equipped with a heater and a temperature controller (Shenzhen Iclean equipment co., model VGT-1613QTD).

^{13}C -SS NMR/MAS spectra were recorded with a Bruker Avance III HD spectrometer (Milton, ON, Canada) operating at frequencies of 150.874 MHz for ^{13}C and 599.84 MHz for ^1H using a 4-mm magic-angle spinning (MAS) double resonance probe and a zirconium oxide rotor for NMR analysis. Magic angle spinning was performed at a spinning frequency of 12.5 kHz. Typically, 80 mg of GO material or derivative was used in the sample and 4096 scans were recorded (or otherwise specified) to achieve desired spectral resolution. All spectra were collected in duplicate at room temperature (23 °C). Data were analyzed using the Mestrenova® software (Mestrelab

Research). Exponential line broadening functions of 50 Hz were applied to the MAS spectra and chemical shifts were referenced relatively to adamantane (38.25 ppm).

Direct Pulse- ^{13}C -SS NMR/MAS spectra were recorded using a broadband proton decoupling at a RF field of 87.5 kHz during acquisition, with a spectral width of 75 kHz, a 90° pulse length of 3.3 μs , a 20 s recycle delay and an acquisition time of 20 ms.

Cross-polarization- ^{13}C -SS NMR/MAS experiments were recorded using a spectral width of 75 kHz, radio-frequency fields of 75 kHz for ^{13}C and 87.5 kHz for ^1H with a 30% ramp, a 500 μs contact time, a 3 s recycle delay and an acquisition time of 20 ms.

FTIR/ATR data were acquired on a Nicolet smart iTR 6700 spectrometer (Thermo-Nicolet, Madison, WI). Dry solid samples of GO and derivatives were used directly for ATR analysis without sample preparation. Data were analyzed using OMNIC® software (Thermo-Nicolet, Madison, WI).

XPS analysis were performed on a PHI 5600-ci (Physical Electronics, Eden Prairie, MN) spectrophotometer using an aluminium monochromatic anode for survey and a magnesium anode for high resolution spectrum without charge compensation (1486.6 eV-resolution 0.8 eV).

Boehm back titrations were performed using an analog potentiometer equipped with a combined calomel electrode. All titrations were performed in duplicate.

Raman data were acquired on a Renishaw In Viva microspectrometer using a 50X objective and a 514 nm laser.

TGA/DTGA analysis were performed using typically 5 mg of dry material with a thermogravimetric analyser (TGA Q500/Discovery MS) under helium (He) with a heat ramp of 5 °C/min.

DFT calculations were carried out on graphene sheets consisting of 25 fused benzene rings exhibiting only zigzag edges. Addition of maleic anhydride was performed on the central benzene ring, using four adjacent carbon atoms, while the remaining two were modified to exhibit common graphene oxide functions including an epoxy function, two hydroxyl functions (*cis* and *trans*), ketone/hydroxyl and a single carbon vacancy.

Open shell calculations were performed with Gaussian G09 D.01 using the M06-2X functional. Geometry optimizations and frequency calculations were performed with a 6-31G (d) basis set and single point zero kelvin energy calculations of the optimized structure with a 6-311G (d, p) basis set. Reaction enthalpies were obtained through addition of the zero kelvin energy and the entropic temperature correction for the separate molecules.

SEM-FEG images were acquired on a JOEL TSM-840 A. Thickness (d) of the monolayers of GO ($d=1.1\pm 0.1$) nm was measured using AFM (Brüker Instruments) and ScanAsyst Air® software (mica sheet; tip: Si_xN_y).

A.2 Experimental procedures for compounds.

A.2.1 Synthesis of graphene oxide (1).

Graphite (3 g) was mixed with H_2SO_4 (360 mL) and H_3PO_4 85% (40 mL). Then KMnO_4 (18 g) was added slowly over 5 minutes. The mixture was heated to 55 °C and stirred for 4 hours. Short periods of ultrasonication (15 min) were applied every hour to the reaction mixture to favorize exfoliation. Then the thick mixture was allowed to cool down to room temperature and was neutralized slowly over a mixture of ice (600 g) and hydrogen peroxide 30% (10 mL) with strong evolution of gas. The crude GO was recovered using centrifugation (10 000 RPM, 2 h) and the brown solids were washed successively with 200 mL of water, 200 mL of HCl 10% and 500 mL of anhydrous ethanol (2X). The material was finally precipitated in anhydrous ether (1000 mL) and recovered using vacuum filtration over a Teflon® membrane (0.45 μm). The light brown material was dried under vacuum (24 h) below 40 °C yielding 5.9 g of a mixture of graphene/graphite oxide.

A.2.2 Purification of graphene oxide (1) monolayers.

The crude material (5.9 g) containing a mixture of graphite and graphene oxide was suspended in NanoPure water (1 L) using stirring (12 h) and sonication (60 min) until complete homogenation. Some unreacted graphitic particles and thick multilayers were still visible in the suspension and were removed by centrifugation (5 000 RPM, 30 min). The large intact graphene oxide flakes were recovered using centrifugation at 10 000 RPM (2 h) and the smaller flakes were eliminated in the supernatant. The portion containing the intact sheets (10 000 RPM) was recovered as a hydrogel and

was freeze-dried under vacuum to remove water completely. The solid material was dried below 40 °C under high vacuum (24 h) and stored in a sealed desiccator over P₂O₅ for one week, yielding 5.3 g of dehydrated graphene oxide. ATR: CO-OH stretch (3000-2500 cm⁻¹), OH stretch (3425 cm⁻¹), C=O stretch (1735 cm⁻¹), C=C sp² stretch (1615 cm⁻¹) and C-O-C stretch (1230 cm⁻¹). Raman: D peak (1594 cm⁻¹), G peak (1369 cm⁻¹) and 2D peak (2875 cm⁻¹); XPS: C: 64.0%, O: 34.4%, N: 0.3%, S: 1.1% and Cl: 0.2%. δ¹³C NMR: C=O ketone (190 ppm), O-C=O carboxylic acid (164 ppm), C=C sp² graphitic carbon (131 ppm), O-C-O hydroxy-lactone (101 ppm), C-OH alcohol (70 ppm) and C-O-C epoxide (61 ppm). Boehm titration: (3.1±0.1) mmol of carboxylic acid functions per gram of material.

A.2.3 Synthesis of the DA adducts (3).

The GO/MA DA adduct (3) was prepared by heating a well-stirred suspension of dehydrated graphene oxide (150 mg) in freshly distilled 1,4-dioxane (75 mL) under argon at 60 °C in the presence of an excess of maleic anhydride (300 mg) for 4, 12 or 24 hours. After the completion of the reaction, the mixture was cooled down to r.t. and hydrolyzed with a 1% HCl solution (25 mL). The mixture was stirred for one hour and the reaction product was recovered using centrifugation (10 000 RPM, 2 h) and washed with 50 mL of HCl 1% and 50 mL of NanoPure water (2X). The product was freeze-dried under vacuum for 24 h, then dried below 40 °C under high vacuum (1 mTorr, 24 h). Finally, the brown material was stored one week in a sealed desiccator over P₂O₅, yielding 110-125 mg of GO/MA DA adduct. ATR: OH stretch (3425 cm⁻¹), CH stretch (ν_{asy} 2950, ν_{sym} 2875 cm⁻¹), C=O stretch (1735 cm⁻¹), C=C sp² stretch (1615 cm⁻¹) and C-O-C stretch (1230 cm⁻¹). Raman: D peak (1586 cm⁻¹), G peak (1355 cm⁻¹) and 2D peak (2870 cm⁻¹); XPS: C: 68.2%, O: 31.8%, Cl: 0%.

$\delta^{13}\text{C}$ NMR: C=O ketone (190 ppm), O-C=O carboxylic acid (164 ppm), C=C sp^2 graphitic carbon (131 ppm), O-C-O hydroxy-lactone (101 ppm), C-OH alcohol (70 ppm), C-OH alcohol (68 ppm), C-H (66 ppm), C-O-C epoxide (61 ppm), $\text{C}_{\text{quat.}}(\text{sp}^3)$ (59 ppm), C-H alkane (30 ppm). Boehm titration: 3.5, 3.6 and 3.3 (± 0.1) mmol of carboxylic acid functions per gram of material respectively for 4, 12 and 24 hours of reaction time. A control experiment where GO was heated in absence of MA at 60 °C for 30 minutes then hydrolysed with 1% HCl solution in the same way was performed to compare data with GO.

A.2.4 Notes for the Diels-Alder [4+2] cycloaddition.

To improve the yield of the DA reaction, many other conditions were attempted and resumed as follow: 1) The use of anhydrous toluene, anhydrous DMF and neat maleic anhydride as a solvent failed to improve the results. The use of toluene, the normally used solvent for the DA reaction, was also investigated earlier by Lerf and coworkers (He, 1996). From their results, toluene showed to prevent the uptake of maleic anhydride into the interlayer gap of GO and failed to drive the DA reaction. Recently, successful DA reactions were reported on graphene and reduced graphene oxide using more polar solvents such as dimethylformamide (DMF) (Sarkar, 2011) and 1,4-dioxane (Yuan, 2012); 2) Heating the reaction mixture to 70 and 80 °C failed to improve the results and to 100 °C led to the incapacity to identify desired product; 3) Using 10, 100, 400 or 10 000% w/w of MA failed to improve the results and 4) Heating the reaction mixture at 60 °C for a longer period of time (72 and 96 h) led to degradation of GO and to the recovery of materials with graphitic properties.

A.3 Experimental procedures for evaluation of the load (L) of carboxylic acid functions contained in GO: Modified Boehm back titration method.

Typically, 25.00 mg of GO materials were suspended in a NaHCO₃ 0.01M/NaCl 0.1M buffer solution (20.00 mL) using sonication (1 h) and stirring (24 h). Then, the solid particles were removed using centrifugation (4000 RPM, 4 h). The basic supernatant was recovered and filtered using a 0.22 µm syringe filter to completely remove the remaining graphitic particles from the buffer solution. An aliquot of the basic solution (5.00 mL) was titrated against a HCl 0.01M/NaCl 0.1M acid solution. A potentiometer equipped with a combined calomel electrode was used to evaluate the end-point of the titrations. The titrations were performed in duplicate using a 10.00 mL buret with 0.05 mL graduation steps. The data were collected on an Excel® spreadsheet and the end-points were extracted at the inflection point of the second derivative of the titration curves. In the case of GO, (3.06±0.07) mL of the HCl 0.01M solution were necessary in average to reach end-point, indicating the presence of L=(3.1±0.1) mmol of COOH functions per gram of GO using the following equation:

$$\text{(Eq. A.1)} \quad L = 1000 \cdot (C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A) / (M_{GO} \cdot V_B / 20.00 \text{ mL})$$

where, C_B is the concentration of the NaHCO₃ buffer solution (0.01 mmol/mL), V_B is the volume of NaHCO₃ buffer solution used in the titration (5.00 mL), C_A is the concentration of the HCl buffer solution (0.01 mmol/mL), V_A is the volume in mL of the HCl buffer solution needed to reach the end-point of the titration, M_{GO} is the mass of GO used in the preparation of the sample (25.0 mg) and 20.00 mL is the volume of NaHCO₃ buffer solution used in the preparation of the sample.

A.4 Infrared spectroscopy (FTIR/ATR) data.

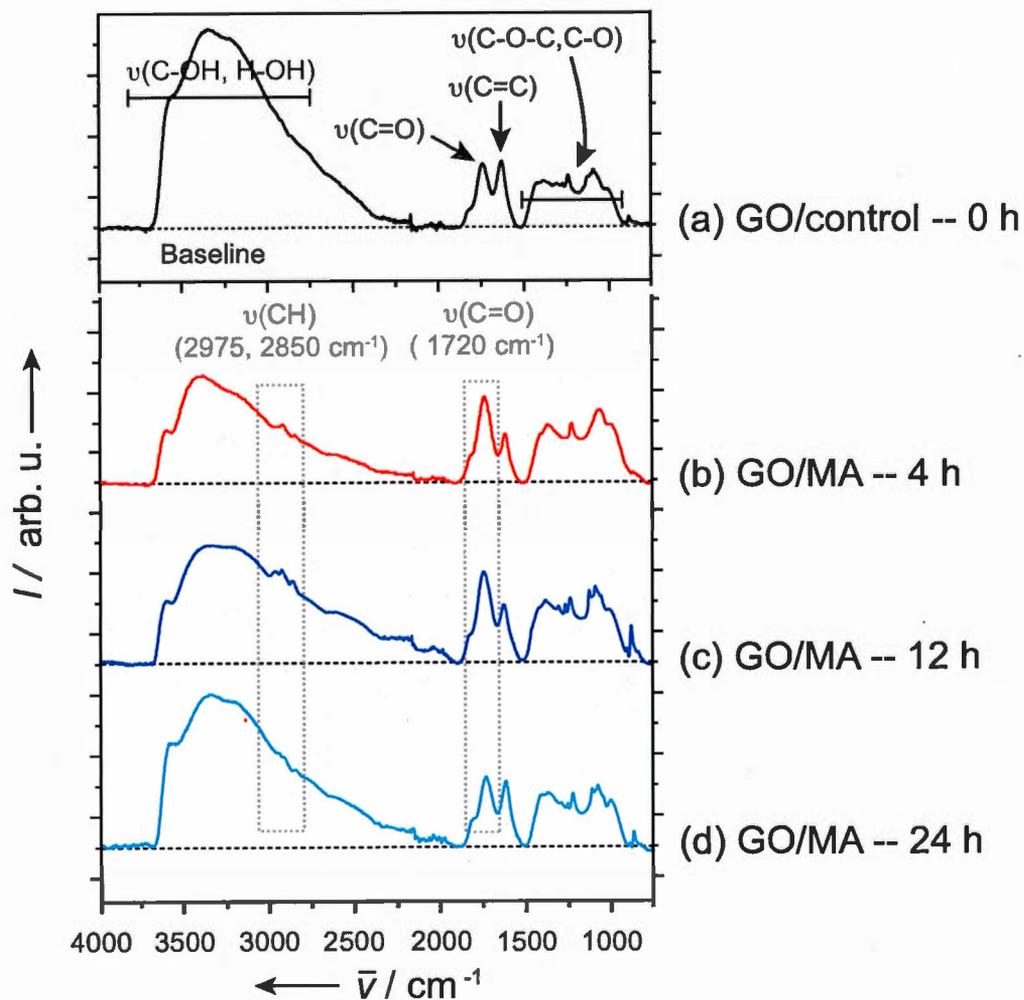


Figure A.1 FTIR spectra of GO (control) and after the Diels-Alder reaction with MA.

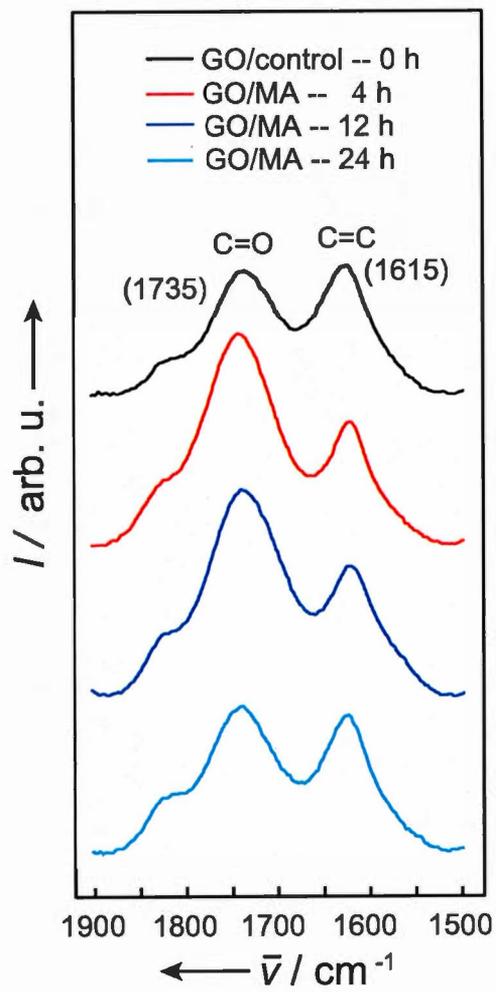


Figure A.2 FTIR spectra of GO (control) and after the Diels-Alder reaction with MA showing the C=O and C=C elongation bands.

A.5 X-Ray photoemission spectroscopy (XPS) data.

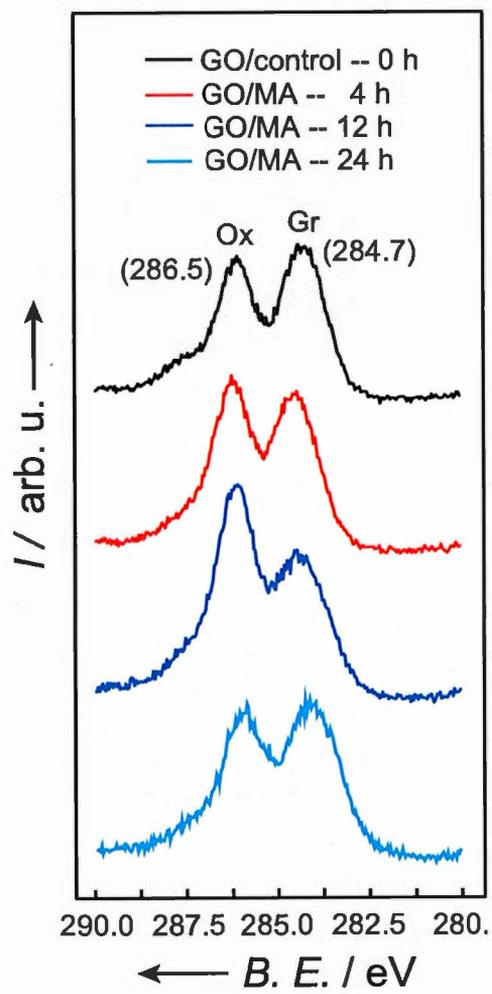


Figure A.3 XPS C1s spectra of GO (control) and after the Diels-Alder reaction with MA.

A.6 Raman spectroscopy data.

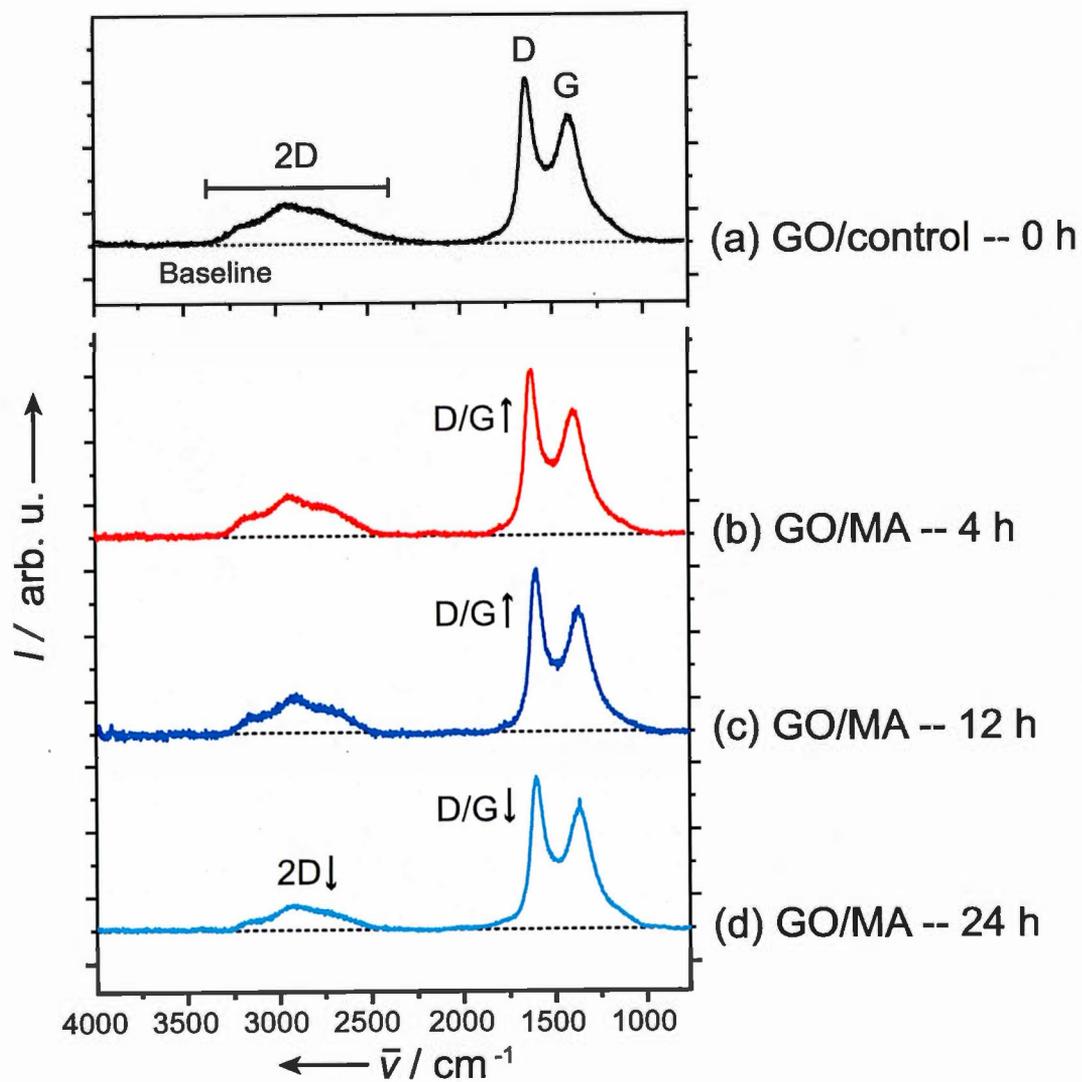


Figure A.4 Raman spectra of GO (control) and after the Diels-Alder reaction with MA.

A.7 Thermogravimetric analysis (TGA) data.

Thermogravimetric analysis (TGA) was used to observe the effect of functionalization on the thermal stability of GO, where a drop in excess of 20 °C was observed for the maximum in weight loss associated with the decomposition of the labile oxygenated functions. TGA data show that the maximum in weight loss occurs at 210, 220 and 216 °C respectively for 4, 12 and 24 hours of reaction time, compared to 190 °C for pure GO. Because water can be tightly bound to the GO/MA adduct, it can therefore lead to difficulty in interpretation of TGA. Consequently quantitative evaluation of the number of COOH units grafted onto GO is uncertain using TGA integration.

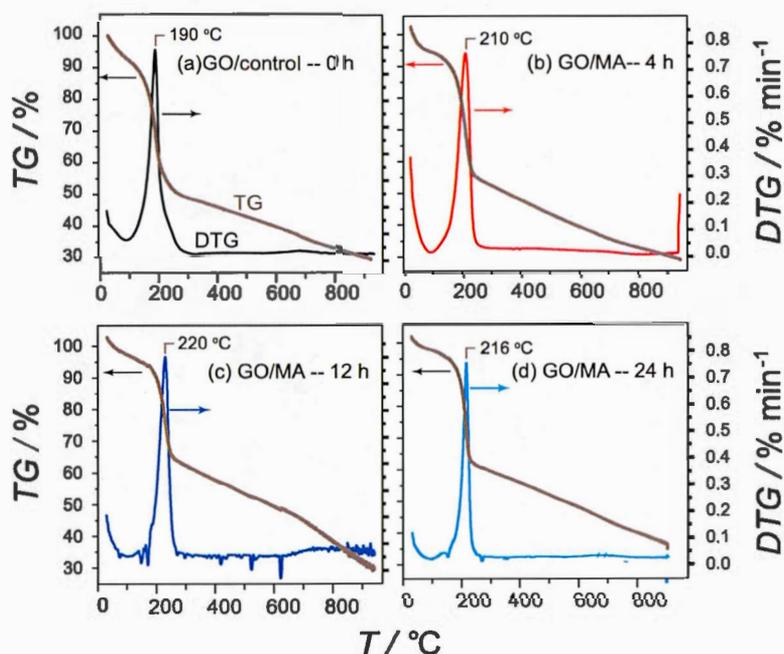


Figure A.5 TG and DTG analysis of GO (control) and after the Diels-Alder reaction with MA.

A.8 Gibbs free energy (ΔG) of the [4+2] cycloaddition between nano-sized graphene with modified chemistry and maleic anhydride.

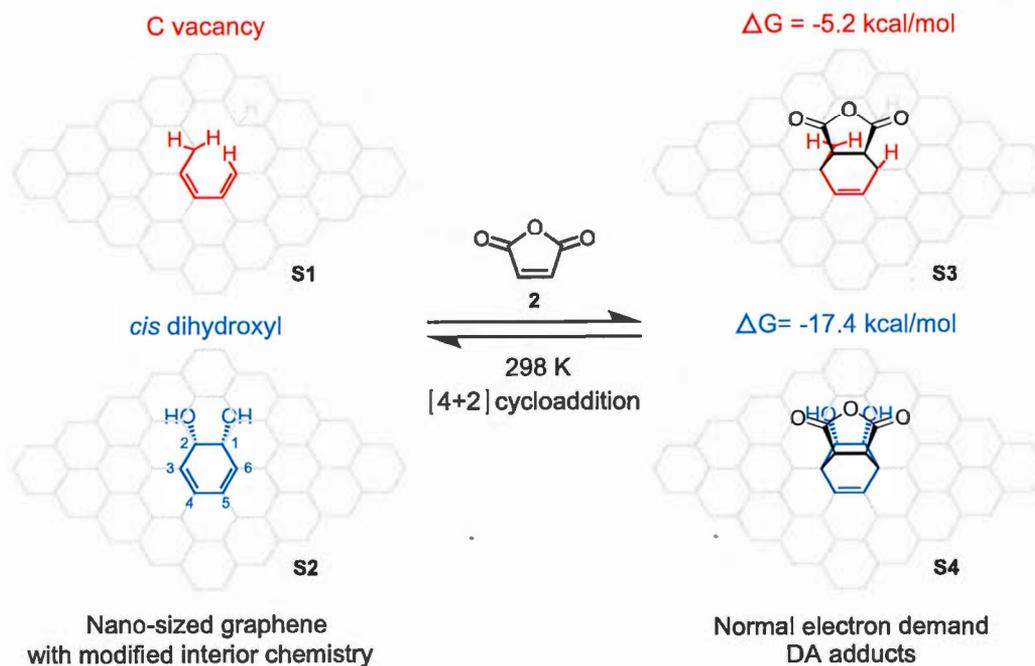


Figure A.6 Reactional scheme used for the DFT calculations of the free energy of the Diels-Alder reaction between nano-sized graphene with C vacancy (up) and *cis* dihydroxyl (bottom) defects and maleic anhydride.

A.9 Optical and SEM images.

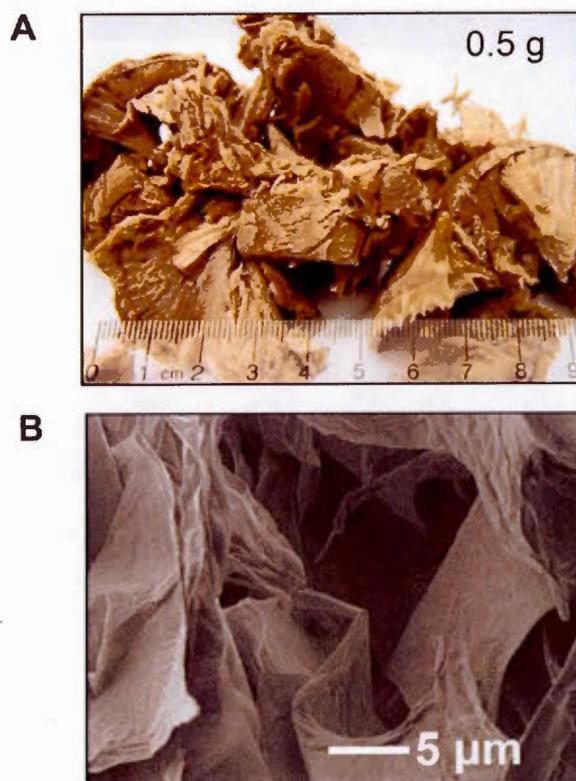


Figure A.7 Optical image (A) and SEM magnification (B) of GO monolayers.

A.10 AFM profiling.

In order to measure the thickness of the monolayers of graphene oxide, a diluted suspension of GO in NanoPure water (0.001 mg/mL) was spin-coated on a mica wafer (3000 RPM). Then the sample was dried under vacuum below 40 °C. AFM profiling showed a uniform distribution of graphene oxide monolayers over all the surface of the wafer having an averaged thickness of (1.1 ± 0.1) nm (>99%). The profile show a typical specimen flake ($>2 \mu\text{m}$ by $\sim 1 \mu\text{m}$).

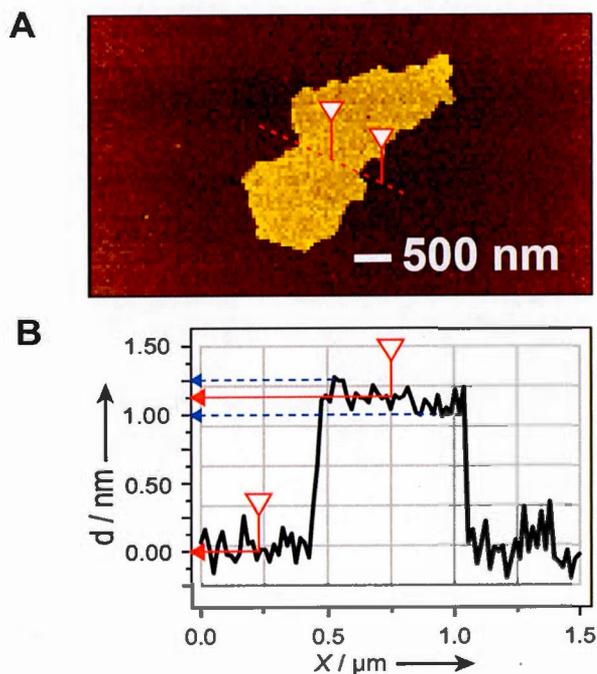


Figure A.8 Atomic force microscopy (AFM) image (A) and profiling (B) of GO monolayers.

ANNEXE B

Supplementary Information-Chapter V:
Spontaneous formation of graphene@metal oxide hybrid
nanocomposites in aqueous media with a tunable fraction of
graphitic carbon

B.1 Energy dispersive spectroscopy (EDS).

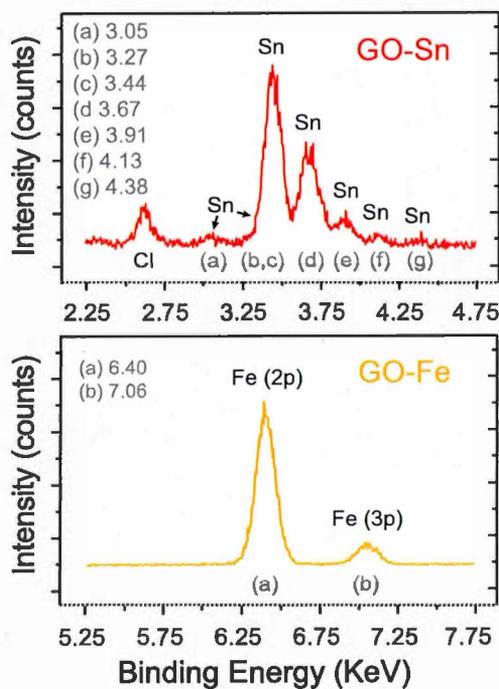


Figure B.1 EDS spectra of GO-Sn and GO-Fe composites.

B.2 X-Ray photoemission spectroscopy (XPS)-Survey.

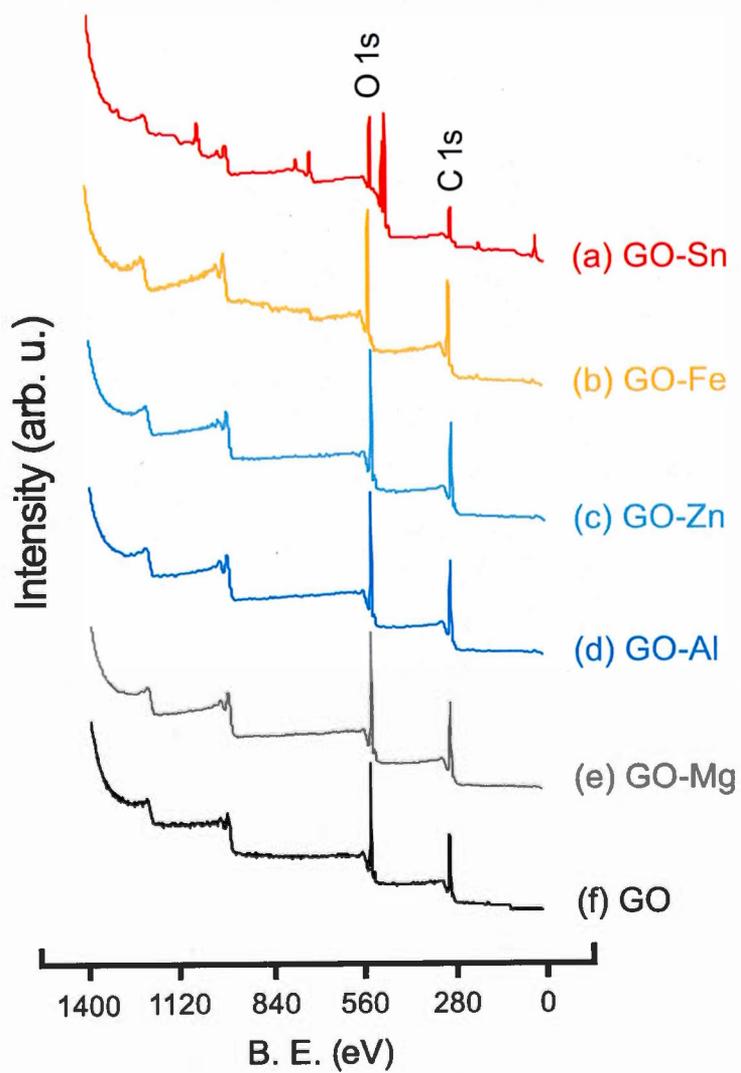


Figure B.2 XPS survey of GO-Sn (a), GO-Fe (b), GO-Zn (c), GO-Al (d), GO-Mg (e) and GO materials (f).

B.3 X-Ray photoemission spectroscopy (XPS)-Fe, Zn, Al and Mg.

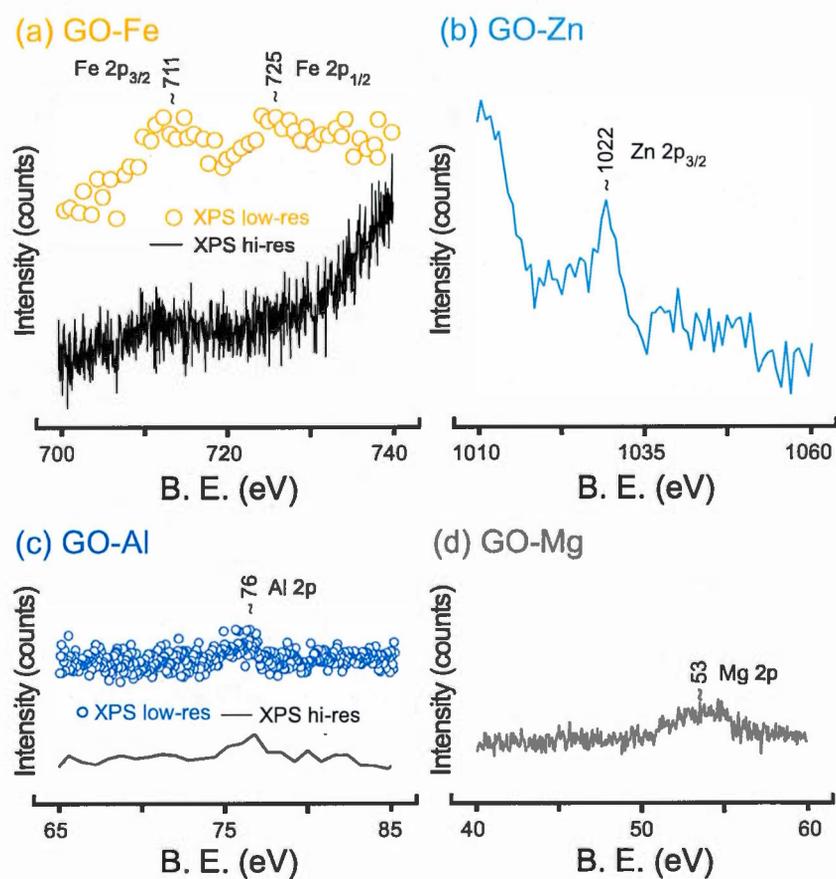


Figure B.3 XPS spectra of GO-Fe (a), GO-Zn (b), GO-Al (c) and GO-Mg (d) materials.

B.4 X-Ray photoemission spectroscopy (XPS)-Sn.

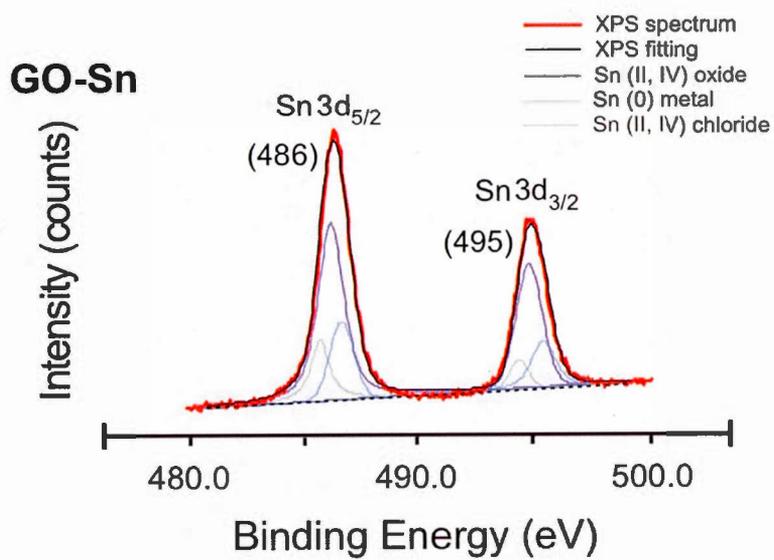


Figure B.4 XPS spectrum of GO-Sn material.

B.5 Thermogravimetric analysis (TG/DTGA).

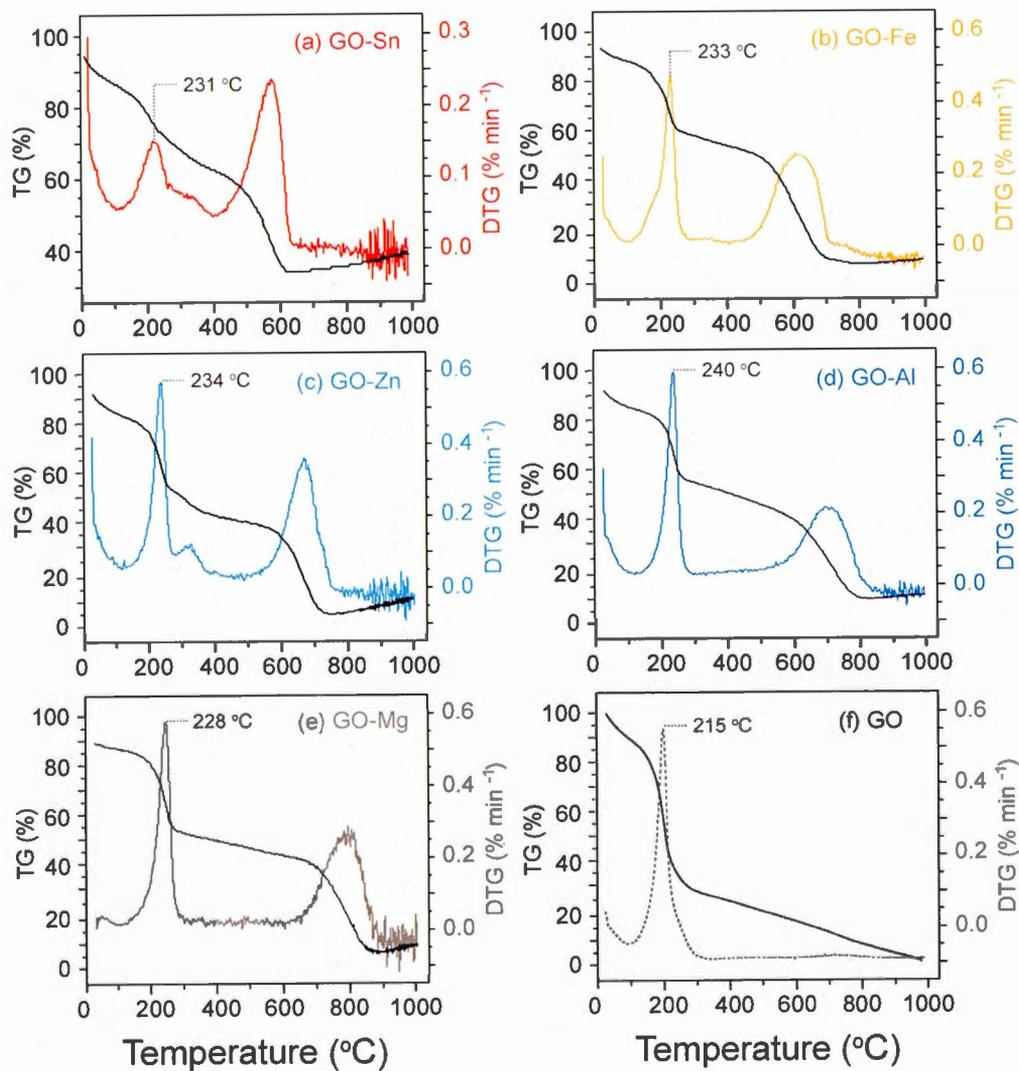


Figure B.5 TG and DTG analysis of GO-Sn (a), GO-Fe (b), GO-Zn (c), GO-Al (d), GO-Mg (e) and GO materials (f).

RÉFÉRENCES

- Acheson, E.G. (1896). *Manufacture of Graphite*. U.S. Patent 568, 323.
- Akhavan, O., Choobtashani, M.; Ghaderi, E. (2012). Protein degradation and RNA efflux of viruses photocatalyzed by graphene-tungsten oxide composite under visible light irradiation. *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 9653-9659.
- Ambrosi, A., Chua, C.K., Bonanni, A., Pumera, M. (2014). Electrochemistry of graphene and related materials. *Chemical Reviews*, 114(14), 7150-7188.
- Ameer, S., Gul, I.H., Mahmood, N., Mujahid, M. (2015). Synthesis, characterization and optical properties of *in situ* ZnFe₂O₄ functionalized rGO nano hybrids through modified solvothermal approach. *Optical Materials*, 45, 69-75.
- Ardizonne, S., Bianchi, C.L., Fadoni, M., Vercelli, B. (1997). Magnesium salts and oxide: an XPS overview. *Applied Surface Science*, 119(3-4), 253-259.
- Bard, A.J., Parsons, R., Jordan, J. (1985). *Standard Potentials in Aqueous Solutions*. Marcel Dekker, New York, USA.
- Bekyarova, E., Sarkar, S., Wang, F., Itkis, M.E., Kalinina, M.E., Tian, X., Haddon, R.C. (2013). Effect of covalent chemistry on the electronic structure and properties of carbon nanotubes and graphene. *Accounts of Chemical Research*, 46(1), 65-76.
- Bekyarova, E., Sarkar, S., Niyogi, S., Itkis, M. E., Haddon, R.C. (2012). Advances in the chemical modification of epitaxial graphene. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(15), 154009.
- Biermann, D., Schmidt, W. (1980). Diels-Alder reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons. 1. Acenes and benzologs. *Journal of American Chemical Society*, 102(9), 3163-3173.
- Boehm, H.-P, Scholz, W. (1965). Der Verpuffungspunkt des Graphitoxid. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 335, 74.
- Bowman, M.I. (1949). The reaction between potassium permanganate and hydrogen peroxide. *Journal of Chemical Education*, 26, 103.

Brodie, B.C. (1859). On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149, 249.

Bundy, F.P., Hall, H.T., Strong, H.M., Wentorf, R.H. (1955). Man-made diamonds. *Nature*, 176(4471), 51-55.

Cai, W., Piner, R.D., Stadermann, F.J., Park, S., Shaibat, M.A., Ishii, Y., Yang, D., Velamakanni, A., An, S.J., Stoller, M., An, J., Chen, D., Ruoff, R.S. (2008). Synthesis and solid-state NMR structural characterization of ^{13}C -labeled graphite oxide. *Science*, 321(5897), 1815-1817.

Cao, Y., Osuna, S., Liang, Y., Haddon, R.C., Houk, K.N. (2013). Diels-Alder reactions of graphene: computational predictions of products and sites of reaction. *Journal of American Chemical Society*, 135(46), 17643-17649.

Cao, Y., Houk, K.N. (2011). Computational assessment of 1,3-dipolar cycloadditions to graphene. *Journal of Materials Chemistry*, 21(5), 1503-1508.

Cardenas, L., Macleod, J., Lipton-Duffin, J., Seifu, D.G., Popescu, F., Siaj, M., Mantovani, D., Rosei, F. (2014). Reduced graphene oxide growth on 316L stainless steel for medical applications. *Nanoscale*, 6(15), 8664-8670.

Carneiro, J.F., Paulo, M.J., Siaj, M., Tavares, A.C., Lanza, M.R.V. (2015). Nb_2O_5 nanoparticles supported on reduced graphene oxide sheets as electrocatalyst for the H_2O_2 electrogeneration. *Journal of Catalysis*, 332, 51-61.

Chen, D., Feng, H., Li, J. (2012). Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical Reviews*, 112(11), 6027-6053.

Chen, W., Li, S., Chen, C., Yan, L. (2011a). Self-Assembly and embedding of nanoparticles by in situ reduced graphene for preparation of a 3D graphene/nanoparticle aerogel. *Advanced Materials*, 23(47), 5679-5683.

Chen, X., Wu, G., Chen, J., Chen, X., Xie, Z., Wang, X. (2011b). Synthesis of "clean" and well-dispersive Pd nanoparticles with excellent electrocatalytic property on graphene oxide. *Journal of American Chemical Society*, 133(11), 3693-3695.

Chen, S., Zhu, J., Wu, X., Han, Q., Wang, X. (2010a). Graphene oxide- MnO_2 nanocomposites for supercapacitors, *ACS Nano*, 4(5), 2822-2830.

Chen, C., Cai, W., Long, M., Zhou, B., Wu, Y., Wu, D., Feng, Y. (2010b). Synthesis of visible-light responsive graphene oxide/TiO₂ composites with p/n heterojunction. *ACS Nano*, 4(1), 6425-6432.

Choi, Y., Bae, H.S., Seo, E., Jang, S., Park, K.H., Kim, B.-S. (2011). Hybrid gold nanoparticle-reduced graphene oxide nanosheets as active catalysts for highly efficient reduction of nitroarenes. *Journal of Materials Chemistry*, 21(39), 15431-15436.

Chook, S.W., Chia, C.H., Zakaria, S., Ayob, M.K., Chee, K.L., Huang, N.M., Neoh, H.M., Lim, H.N., Jamal, R., Rahman, R.M.F.R.A. (2012). Antibacterial performance of Ag nanoparticles and Ag-GO nanocomposites prepared via rapid microwave-assisted synthesis method. *Nanoscale Research Letter*, 7(1), 541-548.

Chua, C.K., Pumera, M. (2014). Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, 43(1), 291-312.

Chuvilin, A., Ute Kaiser, U., Bichoutskaia, E., Besley, N.A., Khlobystov, A.N. (2010). Direct transformation of graphene to fullerene. *Nature Chemistry*, 2(6), 450-453.

Coats, A.W., Redfern, J.P. (1963). Thermogravimetric Analysis: A Review. *Analyst*, 88(1053), 906-924.

Cong, H.P., He, J.J., Lu, Y., Yu, S.H. (2010). Water-soluble magnetic functionalized reduced graphene oxide sheets: in situ synthesis and magnetic resonance imaging applications. *Small*, 6(2), 169-173.

Contreras-Jiménez, G., Eissa, S., Ng, A., Alhadrami, H., Zourob, M., Siaj, M. (2015). Aptamer-based label-free impedimetric biosensor for detection of progesterone. *Analytical Chemistry*, 87(2), 1075-1082.

Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C.A., Bochmann, M. (1999). *Advanced Inorganic Chemistry, Sixth Edition*. Wiley-VCH.

Daigle, M., Picard-Lafond, A., Soligo, E., Morin, J.-F. (2015). Regioselective synthesis of nanographenes by photochemical cyclodehydrochlorination. *Angewandte Chemie*, 127, 1-7.

Dewar, M.J.S., Olivella, S., Stewart, J.J.P. (1986). Mechanism of the Diels-Alder reaction: reactions of butadiene with ethylene and cyanoethylenes. *Journal of American Chemical Society*, 108(19), 5771-5779.

Diels, O., Alder, K. (1928). Synthesen in der hydroaromatischen reihe. *Justus Liebig's*, 460, 98-122.

Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228-240.

Eissa, S., Siaj, M., Zourob, M. (2015). Aptamer-based competitive electrochemical biosensor for brevetoxin-2. *Biosensors and Bioelectronics*, 69, 148-154.

Elshafey, R., Siaj, M., Zourob, M. (2015). DNA aptamers selection and characterization for development of label-free impedimetric aptasensor for neurotoxin anatoxin-a. *Biosensors and Bioelectronics*, 68, 295-302.

Fernandes, F. M., Araújo, R., Proença, M.F., Silva, C.J.R., Paiva, M.C. (2007). Functionalization of carbon nanofibers by a Diels-Alder addition reaction. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7(10), 3514-3518.

Ferrari, A.C., Basko, D.M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4), 235-246.

Ferrari, A.C., Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61, 14075-14107.

Frackowiak, E., Béguin, F.S. (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39(6), 937-950.

Franke, B. (1887). Beiträge zur chemie des mangans. *Journal für Praktische Chemie*, 36, 31-43.

Gao, W., Alemany, L.B., Ci, L., Ajayan, P.M. (2009). New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry*, 1(5), 403-408.

Gergely, A., Telegdi, J., Mészáros, E., Pászti, Z., Tárkányi, G., Kármán, F.H., Kálmán, E. (2007). Modification of multiwalled carbon nanotubes by Diels-Alder and Sandmeyer reactions. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7(8), 2795-2807.

- Giucondi, M., Milhiet, P., Lersniewska, E., Le Grimellec, C. (2003). Microscope à force atomique: de l'imagerie cellulaire à la manipulation moléculaire. *Médecine/Sciences*, 9(1), 92-99.
- Gizzatov, A., Keshishian, V., Guven, A., Dimiev, A.M., Qu, F., Muthupillai, R., Decuzzi, P., Bryant, R.G., Tour, J.M., Wilson, L.J. (2014). Enhanced MRI relaxivity of aquated Gd^{3+} ions by carboxyphenylated water-dispersed graphene nanoribbons. *Nanoscale*, 6(6), 3059-3063.
- Goertzen, S.L., Thériault, K.D., Oickle, A.M., Tarasuk, A.C., Andreas, H.A. (2010). Standardization of the Boehm titration-Part I: CO_2 expulsion and endpoint determination. *Carbon*, 48(4), 1252-1261.
- Goldstein, J. (2003). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, Third Edition*. Springer, United States, 1-689.
- Guermoune, A., Chari, T., Popescu, F., Sabri, S.S., Guillemette, J., Skulason, H.S., Szkopek, T., Siaz, M. (2011). Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors. *Carbon*, 49(13), 4204-4210.
- Haeberlen, U. (1976). *Advances in Magnetic Resonance*. J.S. Waugh, Academic Press, New York, USA.
- He, H., Klinowski, J., Forster, M., Lerf, A. (1998). A new structural model for graphite oxide. *Chemical Physics Letters*, 287, 53.
- He, H., Riedl, T., Lerf, A., Klinowski, J. (1996). Solid-state NMR studies of the structure of graphite oxide. *Journal of Physical Chemistry*, 100(51), 19954-19958.
- Hennel, J.W., Klinowski, J. (2005). *New techniques in solid-state NMR*. Jacek Klinowski, Springer, 1-14.
- Hofmann, U., Holst, R. (1939). Über die säurenatur und die methylierung von graphitoxyd. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 72(4), 754-771.
- Hu, C., Lu, T., Chen, F., Zhang, R. (2013). A brief review of graphene-metal oxide composites synthesis and applications in photocatalysis. *Journal of Chinese Advanced Materials Society*, 1(1), 21-39.
- Hummers, W.S., Offeman, R.E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339.

Iijima, S., Yudasaka, M., Yamada, R., Bandow, S., Suenaga, K., Kokai, F., Takahashi, K. (1999). Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns. *Chemistry Physical Letters*, 309(3-4), 165-170.

Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 56-58.

Jenkins, E.W. (1973). *The polymorphism of elements and compounds*. Methuen, London, UK.

Ji, Z., Chen, J., Huang, L., Shi, G. (2015). High-yield production of highly conductive graphene via reversible covalent chemistry. *Chemical Communications*, 51, 2806-2809.

Kamiya, K., Hashimoto, K., Nakanishi, S. (2012). Instantaneous one-pot synthesis of Fe/N-modified graphene as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in acidic solutions. *Chemical Communications*, 48, 10213-10215.

Kaper, H., Grandjean, A., Weidenthaler, C., Schüth, F., Goettmann, F. (2012). Surface Diels-Alder reactions as an effective method to synthesize functional carbon materials. *Chemistry-A European Journal*, 18(13), 4099-4106.

Kaye, G.W.C., Labye, T.H. (1995). *Kaye and Labye, Tables of physical constants & chemical constant, Sixteenth Edition*. Natural Physics Laboratory.

Khan, M., Tahir, M.N., Adil, S.F., Khan, H.U., Siddiqui, M.R.H., Al-Warthan, A.A., Tremel, W. (2015). Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(37), 18753-18808.

Khan, U., O'Neill, A., Porwal, H., May, P., Nawaz, K., Coleman, J.N. (2012). Size selection of dispersed exfoliated graphene flakes by controlled centrifugation. *Carbon*, 50(2), 470-475.

Kholmanov, I.N., Domingues, S.H., Chou, H., Wang, X., Tan, C., Kim, J.-Y., Li, H., Piner, R., Zarbin, A.J.G., Ruoff, R.S. (2013). Reduced graphene oxide/copper nanowire hybrid films as a high-performance transparent electrode. *ACS Nano*, 7, 1811-1816.

Kim, H.K., Park, S.H., Yoon, S.B., Lee, C.W., Jeong, J.H., Roh, K.C., Kim, K.B. (2014). In situ synthesis of three-dimensional self-assembled metal oxide-reduced graphene oxide architecture. *Chemistry of Materials*, 26(16), 4838-4843.

Kolodziejski, W., Klinowski, J. (2002). Kinetics of cross-polarization in solid-state NMR: a guide for chemists. *Chemical Reviews*, 102(3), 613-628.

Kong, B.-S., Geng, J., Jung, H.-T. (2009). Layer-by-layer assembly of graphene and gold nanoparticles by vacuum filtration and spontaneous reduction of gold ions. *Chemical Communications*, 16(16), 2174-2176.

Kosynkin, D.V., Higginbotham, A.L., Sinitskii, A., Lomeda, J.R., Dimiev, A., Price, B.K., Tour, J.M. (2009). Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 458 (7240), 872-876.

Kotchey, G.P., Allen, B.L., Vedala, H., Yanamala, N., Kapralov, A.A., Tyurina, Y.Y., Klein-Seetharaman, J., Kagan, V.E., Star, A. (2011). The enzymatic oxidation of graphene oxide. *ACS Nano*, 5, 2098-2108.

Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E. (1985). C₆₀: Buckminsterfullerene, *Nature*, 318(6042), 162-163.

Kruger, A. (2008). Diamond nanoparticles: jewels for chemistry and physics. *Advanced Materials*, 20(12), 2445-2449.

Kumar, N.A., Gambarelli, S., Duclairoir, F., Bidan, G., Dubois, L. (2013). Synthesis of high quality reduced graphene oxide nanosheets free of paramagnetic metallic impurities. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(8), 2789-2794.

Lee, J.R., Bae, J.Y., Jang, W., Lee, J.H., Choi, W.S., Koo, H.Y. (2015). Magnesium hydroxide nanoplate/graphene oxide composites as efficient adsorbents for organic dyes. *RCS Advances*, 5(102), 83668-83673.

Lee, Y., Ahn, J.H. (2013). Graphene-based transparent conductive films. *NANO: Brief Reports and Reviews*, 8(3), 1330001-1330017.

Lerf, A., He, H., Forster, M., Klinowski, J. (1998). Structure of graphite oxide revisited. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(23), 4477-4482.

Li, A., Zhang, J., Yu, X., Li, J., Qiu, J., Zhao, Z., Guo, W., Claverie, J.P., Mou, X., Liu, H. (2015). An impedimetric-fluorescence double-checking biosensor with enhanced reliability based on graphene oxide. *Advanced Materials Interfaces*, 2, 1500279.

Li, X., Yang, S., Sun, J., He, P., Xu, X., Ding, G. (2014). Tungsten oxide nanowire-reduced graphene oxide aerogel for high-efficiency visible light photocatalysis. *Carbon*, 78, 38-48.

Li, B., Cao, H., Yin, G. (2011). Mg(OH)₂@reduced graphene oxide composite for removal of dyes from water. *Journal of Materials Chemistry*, 21(36), 13765-13768.

Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S.K., Colombo, L., Ruoff, R.S. (2009). Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932), 1312-1314.

Liu, C.-J., Huang, H., Cao, G.-Z., Xue, F.-H., Camacho, R.A.P., Dong, X.-L. (2014). Enhanced electrochemical stability of Sn-carbon nanotube nanocapsules as lithium-ion battery anode. *Electrochimica Acta*, 144, 376-382.

Liu, M., Yin, X., Ulin-Avila, E., Geng, B., Zentgraf, T., Ju, L., Wang, F., Zhang, X. (2011). A graphene-based broadband optical modulator. *Nature*, 474(7349), 64-67.

Lv, R., Wang, X., Lv, W., Xu, Y., Ge, Y., He, H., Li, G., Wu, X., Li, X., Li, Q., (2015). Facile synthesis of ZnO nanorods grown on graphene sheets and its enhanced photocatalytic efficiency. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 90(3), 550-558.

Ma, X., Tao, H., Yang, K., Feng, L., Cheng, L., Shi, X., Li, Y., Guo, L., Liu, Z. (2012). A functionalized graphene oxide-iron oxide nanocomposite for magnetically targeted drug delivery, photothermal therapy and magnetic resonance imaging. *Nano Research*, 5(3), 199-212.

Mao, S., Cui, S., Lu, G., Yu, K., Wen, Z., Chen, J. (2012). Tuning gas-sensing properties of reduced graphene oxide using tin oxide nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry*, 22(22), 11009-11013.

Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., Tour, J.M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806-4814.

Marlinda, A.R., Huang, N.M., Muhamad, M.R., An'Amt, M.N., Chang, B.Y.S., Yusoff, N., Harrison, I., Lim, H.N., Chia, C.H., Kumar, S.V. (2012). Highly efficient

preparation of ZnO nanorods decorated reduced graphene oxide nanocomposites. *Materials Letters*, 80, 9-12.

Martínez, L., Román, E., Nevshupa, R. (2012). *Advanced Aspects of Spectroscopy*. M.A. Farrukh, Intech, 165-168.

Maruyama, B., Ohuchi, F.S., Rabenberg, L. (1990). Catalytic carbide formation at aluminium-carbon interfaces. *Journal of Materials Science Letters*, 9(7), 864-866.

Mei, X., Ouyang, J. (2011). Ultrasonication-assisted ultrafast reduction of graphene oxide by zinc powder at room temperature. *Carbon*, 49(15), 5389-5397.

Mendes, G.R., Bachmatiuk, A., Büchner, B., Cuniberti, G. Rummeli, M.H. (2013). Carbon nanostructures as a multifunctional drug delivery platforms. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(4), 401-428.

Meyer, J.C., Geim, A.K., Katsnelson, M.I., Novoselov, K.S., Booth, T.J., Roth, S. (2007). The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 44(7131), 60-63.

Mkhoyan, K.A., Contryman, A.W., Silcox, J., Stewart, D.A., Eda, G., Mattevi, C., Miller, S., Chhowalla, M. (2009). Atomic and electronic structure of graphene-oxide. *Nano Letters*, 9(3), 1058-1063.

Moissan, H. (1894). Nouvelles expériences sur la reproduction du diamant. *Comptes Rendus*, 118, 320-326.

Morgan, P. (2005). *Carbon fibers and their composites*. Taylor & Francis Group, CRC Press, Boca Raton, USA.

Munirasu, S., Albuérne, J., Boschetti-de-Fierro, A., Abetz, V. (2010). Functionalization of carbon materials using the Diels-Alder reaction. *Macromolecular Rapid Communications*, 31(6), 574-579.

Naess, S.N., Elgsaeter, A., Helgesen, G., Knudsen, K.D. (2009). Carbon nanocones: wall structure and morphology. *Science and Technology of Advanced Materials*, 10, (6), 065002.

Nakajima, T., Matsuo, Y. (1994). Formation process and structure of graphite oxide. *Carbon*, 32(3), 469-475.

Nasibulin, A.G., Pikhitsa, P.V., Jiang, H., Brown, D.P., Krasheninnikov, A.V., Anisimov, A.S., Queipo, P., Moisala, A., Gonzalez, D., Lientschnig, G., Hassanien, A., Shandakov, S.D., Lolli, G., Resasco, D.E., Choi, M., Tománek, D., Kauppinen, E.I. (2007). A novel hybrid carbon material. *Nature Nanotechnology*, 2(3), 156-161.

Nebhani, L., Barner, K.C. (2010). Functionalization of fullerenes with cyclopentadienyl and anthracenyl capped polymeric building blocks via Diels-Alder chemistry. *Macromolecular Rapid Communications*, 31(14), 1298-1305.

Nie, R., Wang, J., Wang, L., Qin, Y., Chen, P., Hou, Z. (2012). Platinum supported on reduced graphene oxide as a catalyst for hydrogenation of nitroarenes. *Carbon*, 50(2), 586-596.

Nourbakhsh, A., Cantoro, M., Vosch, T., Pourtois, G., Clemente, F., van der Veen, M.H., Hofkens, J., Heyns, M.M., De Gendt, S., Sels, B.F. (2010). Bandgap opening in oxygen plasma-treated graphene. *Nanotechnology*, 21(43), 435203-435212.

Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, V., Firsov, A.A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666-669.

Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V.V., Morozov, S.V., Geim, A.K. (2005). Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(30), 10451-10453.

Ogata, C., Koinuma, M., Hatakeyama, K., Tateishi, H., Asrori, M.Z., Taniguchi, T., Funatsu, A., Matsumoto, Y. (2014). Metal permeation into multilayered graphene oxide. *Scientific Reports*, 4, 3647.

Pan, S., Aksay, I.A. (2011). Factors controlling the size of graphene oxide sheets produced via the graphite oxide route. *ACS Nano*, 5(5), 4073-4083.

Paparazzo, E. (2013). On the interpretation of XPS spectra of metal (Pt, Pt-Sn) nanoparticle/graphene systems. (2013). *Carbon*, 63, 562-592.

Paqueton, H., Ruste, J. (2006). *Microscopie électronique à balayage: Principe et équipement*. Techniques de l'ingénieur-Techniques d'analyse par imagerie, Paris. France.

Parker, C.B., Raut, A.S., Brown, B., Stoner, B.R., Glass, J.T. (2012). Three-dimensional arrays of graphenated carbon nanotubes. *Journal of Materials Research*, 27, 1046-1053.

Pei, S., Cheng, H.-M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9), 3210-3228.

Pendashteh, A., Mousavia, M.F., Rahmanifar, M.S. (2013). Fabrication of anchored copper oxide nanoparticles on graphene oxide nanosheets via an electrostatic coprecipitation and its application as supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 88, 347-357.

Perreault, F., Fonseca de Faria, A., Elimelech, M. (2015). Environmental applications of graphene-based nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, 44(16), 5861-5896.

Pochapsky, T.C. (2007). *NMR for physical and biological scientists*. Jackie Harbor, New York, USA.

Potts, J.R., Dreyer, D.R., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S. (2011). Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, 52(1), 5-25.

Qi, X., Zhou, T., Deng, S., Zong, G., Yao, X., Fu, Q. (2014). Size-specified graphene oxide sheets: ultrasonication assisted preparation and characterization. *Journal of Materials Science*, 49(4), 1785-1793.

Raccichini, R., Varzi, A., Passerini, S., Scrosati, B. (2015). The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nature Materials*, 14, 271-279.

Rai, R.S., Subramanian, S. (2009). Role of transmission electron microscopy in the semiconductor industry for process development and failure analysis. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 55(3-4), 63-97.

Richtera, L., Chudobova, D., Cihalova, K., Kremplova, M., Milosavljevic, V., Kopel, P., Blazkova, I., Hynek, D., Adam, V., Kisek, R. (2015). The composites of graphene oxide with metal or semimetal nanoparticles and their effect on pathogenic microorganisms. *Materials*, 8(6), 2994-3011.

Rivoal, J.C., Frétigny, C. (2005). *Microscope à force atomique (AFM)*. Techniques de l'ingénieur, Paris, France.

Rondeau-Gagné, S., Morin, J.-F. (2014). Preparation of carbon nanomaterials from molecular precursors. *Chemical Society Reviews*, 43(1), 85-98.

Rosca, I.D., Watari, F., Uo, M., Akasaka, T. (2005). Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. *Carbon*, 43(15), 3124-3131.

Ruess, G. (1946). Über das graphitoxhydroxyd (graphitoxyd). *Monatshefte für Chemie*, 76, 381-417.

Salas, E.C., Sun, Z., Lüttge, A., Tour, J.M. (2010). Reduction of graphene oxide via bacterial respiration. *ACS Nano*, 4(8), 4852-4856.

Sarkar, S., Bekyarova, E., Niyogi, S. Haddon, R.C. (2011). Diels-Alder chemistry of graphite and graphene: graphene as diene and dienophile. *Journal of American Chemical Society*, 133(10), 3324-3327.

Sauer, J. (1967). Diels-Alder reactions II: the reaction mechanism. *Angewandte Chemie International Edition*, 6(1), 16-33.

Sawangphruk, M., Srimuk, P., Chiochan, P., Krittayavathananon, A., Luanwuthi, S., Limtrakul, J. (2013). High-performance supercapacitor of manganese oxide/reduced graphene oxide nanocomposite coated on flexible carbon fiber paper. *Carbon*, 60, 109-116.

Scholz, W., Boehm, H.P. (1969). Untersuchungen am graphitoxyd. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 369, 327-40.

Seo, J.M., Baek, J.B. (2014). A solvent-free Diels-Alder reaction of graphite into functionalized graphene nanosheets. *Chemical Communications*, 50(93), 14651-14653.

Servant, A., Bianco, A., Prato, M., Kostarelos, K. (2014). Graphene for multifunctional synthetic biology: the last 'zeitgeist'. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 24(7), 1638-1649.

Sharma, S., Ganguly, A., Papakonstantinou, P., Miao, X., Li, M., Hutchison, J.L., Delichatsios, M., Ukleja, S. (2010). Rapid microwave synthesis of CO tolerant reduced graphene oxide-supported platinum electrocatalysts for oxidation of methanol. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(45), 19459-19466.

Silverstein, R.M., Webster F.X. (1998). *Spectrometric identification of organic compounds, Sixth Edition*. Taylor & Francis, London, UK, 71-142.

- Simon, P., Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7(11), 845-854.
- Sliwa, W. (1997). Diels-Alder reactions of fullerenes. *Fullerene Science and Technology*, 5(6), 1133-1175.
- Staudenmaier, L., (1898). Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 31(2), 1481-1487.
- Stengl, V., Bakardjieva, S., Grygar, T.M., Bludska, J., Kormunda, M. (2013). TiO₂-graphene oxide nanocomposite as advanced photocatalytic materials. *Chemistry Central Journal*, 7(41), 1-12.
- Sun, L., Fugetsu, B. (2013). Mass production of graphene oxide from expanded graphite. *Materials Letters*, 109, 207-210.
- Szabo, T., Tombacz, E., Illes, E., Dekany, I. (2006). Enhanced acidity and pH-dependent surface charge characterization of successively oxidized graphite oxides. *Carbon*, 44(3), 537-545.
- Szabo, T., Berkesi, O., Dekany, I. (2005). DRIFT study of deuterium-exchanged graphite oxide. *Carbon*, 43(15), 3186-3189.
- Tang, L., Li, X., Ji, R., Teng, K.S., Tai, G., Ye, J., Wei, C., Lau, S.P. (2012). Bottom-up synthesis of large-scale graphene oxide nanosheets. *Journal of Materials Chemistry*, 22 (12), 5676-5683.
- Tasdelen, M.A. (2011). Diels-Alder "click" reactions: recent applications in polymer and material science. *Polymer Chemistry*, 2(10), 2133-2145.
- Thien, G.S.H., Omar, F.S., Bly, N.I.S.A., Chiu, W.S., Lim, H.N., Yousef, R., Shein, F.-J., Huang, N.M. (2014). Improved synthesis of reduced graphene oxide-titanium dioxide composite with highly exposed {001} facets and its photoelectrochemical response. *International Journal of Photoenergy*, 21, 65.
- Trömel, M., Russ, M. (1987). Dimanganheptoxid zur selektiven oxidation organischer substrate. *Angewandte Chemie*, 9(10), 1037-1038.
- Varshney, D., Rao, C.V., Guinel, M.J.-F., Ishikawa, Y., Weiner, B.R., Morell, G. (2011). Free standing graphene-diamond hybrid films and their electron emission properties. *Journal of Applied Physics*, 110, 044324.

Wakabayashi, K., Fujita, M., Ajiki, H., Sigrist, M. (1999). Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons. *Physical Review B*, 59(12), 8271-8282.

Wang, J., Hu, Z., Xu, J., Zhao, Y. (2014). Therapeutic applications of low-toxicity spherical nanocarbon materials. *NPG Asia Materials*, 6, 1-12.

Wang, Q., Cui, X., Chen, J., Zheng, X., Liu, C., Xue, T., Wang, H., Jin, Z., Qiao, L., Zheng, W. (2012). Well-dispersed palladium nanoparticles on graphene oxide as a non-enzymatic glucose sensor. *RCS Advances*, 2(15), 6245-6249.

Wang Y., Li, Z., Wang, J., Li, J., Lin, Y. (2011). Graphene and graphene oxide: Biofunctionalization and applications in biotechnology. *Trends in Biotechnology*, 29(5), 205-212.

Wang, S.J., Geng, Y., Zheng, Q., Kim, J.K. (2010). Fabrication of highly conducting and transparent graphene films. *Carbon*, 48, 1815-1823.

Weng, L., Zhang, L., Chen, Y.P., Rokhinson, L.P. (2008). Atomic force microscope local oxidation nanolithography of graphene. *Applied Physics Letters*, 93(9), 093107-093110.

Williams, G., Seger, B., Kamat, P.V. (2008). TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. *ACS Nano*, 2(7), 1487-1491.

Xiang, C., Li, M., Zhi, M., Manivannan, A., Wu, N. (2012). Reduced graphene oxide/titanium dioxide composites for supercapacitor electrodes: shape and coupling effects. *Journal of Materials Chemistry*, 22(36), 19161-19167.

Xu, S., Yong, L., Wu, P. (2013). One-pot, green, rapid synthesis of flowerlike gold nanoparticles/reduced graphene oxide composite with regenerated silk fibroin as efficient oxygen reduction electrocatalysts. *ACS Applied Materials Interfaces*, 5(3), 654-662.

Yang, N., Foord, J.S., Jiang, X. (2016). Diamond electrochemistry at the nanoscale: a review. *Carbon*, 99, 90-110.

Yang, K., Feng, L., Liu, Z. (2015). The advancing uses of nano-graphene in drug delivery. *Expert Opinion on Drug Delivery*. 12(4), 601-612.

Yang, M., Yao, J., Duan, Y. (2013). Graphene and its derivatives for cell biotechnology. *Analyst*, 138(1), 72-86.

Yang, X., Chen, C., Li, J., Zhao, G., Ren, X., Wang, X. (2012). Graphene oxide-iron oxide and reduced graphene oxide-iron oxide hybrid materials for the removal of organic and inorganic pollutants. *RCS Advances*, 2, 8821-8826.

Yang, X., Zhan, X., Ma, Y., Huang, Y., Wang, Y., Chen, Y. (2009). Superparamagnetic graphene oxide- Fe_3O_4 nanoparticles hybrid for controlled targeted drug carriers. *Journal of Materials Chemistry*, 19(18), 2710-2714.

Yuan, J., Chen, G., Weng, W., Xu, Y. (2012). One-step functionalization of graphene with cyclopentadienyl-capped macromolecules via Diels-Alder "click" chemistry. *Journal of Materials Chemistry*, 22(16), 7929-7936.

Zeeman, P. (1897). The effect of magnetisation on the nature of light emitted by a substance. *Nature*, 55, 347.

Zhang, J., Li, A., Yu, X., Guo, W., Zhao, Z., Qiu, J., Mou, X., Claverie, J.P., Liu, H. (2015). Scaly graphene oxide/graphite fiber hybrid electrodes for DNA biosensors. *Advanced Materials Interfaces*, 2(10), 1500072-1500078.

Zhang, J., Xiong, Z., Zhao, X.S. (2011). Graphene-metal oxide composites for the degradation of dyes under visible light irradiation. *Journal of Materials Chemistry*, 21(11), 3634-3640.

Zhang, L., Liang, J., Huang, Y., Ma, Y., Wang, Y., Chen, Y. (2009). Size-controlled synthesis of graphene oxide sheets on a large scale using chemical exfoliation. *Carbon*, 47(14), 3365-3380.

Zhao, J., Liu, L., Li, F. (2014). *Graphene oxide: physics and applications*. Springer, Heidelberg, New York, Dordrecht, London.

Zhao, C., Chou, S.L., Wang, Y., Zhou, C., Liu, H.K., Dou, S.X. (2013). A facile route to synthesize transition metal oxide reduced graphene oxide composites and their lithium storage performance. *RCS Advances*, 3(37), 16597-16603.

Zheng, Q., Li, Z., Yang, J., Kim, J.K. (2014). Graphene oxide-based transparent conductive films. *Progress in Materials Science*, 64, 200-247.

Zhou, X., Liang, F. (2014). Application of graphene/graphene oxide in biomedicine and biotechnology. *Current Medicinal Chemistry*, 21(7), 855-869.

Zhou, M., Wang, Y., Zhai, Y., Zhai, J., Ren, W., Wang, F., Dong, S. (2009a). Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films. *Chemistry-A European Journal*, 15(25), 6116-6120.

Zhou, X., Huang, X., Qi, X., Wu, S., Xue, C., Boey, F.Y.C., Yan, Q., Chen, P., Zhang, H. (2009b). In situ synthesis of metal nanoparticles on single-layer graphene oxide and reduced graphene oxide surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(25), 10842-10846.

Zhou, X., Li, Q., Wu, C. (2008). Grafting of maleic anhydride onto carbon black surface via ultrasonic irradiation. *Applied Organometallic Chemistry*, 22(2), 78-81.

Zhu, J., Zhu, T., Zhou, X., Zhang, Y., Lou, X.W., Chen, X., Zhang, H., Hng, H.H., Yan, Q. (2011a). Facile synthesis of metal oxide/reduced graphene oxide hybrids with high lithium storage capacity and stable cyclability *Nanoscale*, 3(3), 1084-1089.

Zhu, X., Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M.D., Ruoff, R.S. (2011b). Reduced graphene oxide/tin oxide composite as an enhanced anode material for lithium ion batteries prepared by homogenous coprecipitation. *Journal of Power Sources*, 196(15), 6473-6477.

Zhu, Z., Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M.D., Ruoff, R.S. (2011c). Nanostructured reduced graphene oxide/Fe₂O₃ composite as a high-performance anode material for lithium ion batteries. *ACS Nano*, 5(4), 3333-3338.

Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J.W., Potts, J.R., Ruoff, R.S. (2010). Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, 22(46), 3906-3924.

Zydzia, N., Yameen, B., Barner-Kowollik, C. (2013). Diels-Alder reactions for carbon material synthesis and surface functionalization. *Polymer Chemistry*, 4(15), 4072-4086.