

**GRAPHENE  
FABRICATION ET PROPRIETES**

**Robin PRALUS  
Pierrick CHARLIER**

**Projet tuteuré par M.Jacques PERSELLO  
Laboratoire du LPMC  
Université de Nice Sophia-Antipolis**

**NICE 2015**

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Définition et propriétés</b>	<b>4</b>
2.1	Le graphite . . . . .	4
2.2	Le graphène . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Principes expérimentaux pour l'exfoliation du graphite</b>	<b>6</b>
3.1	Cavitation ultrasonique . . . . .	6
3.2	Triton X-100 . . . . .	7
3.3	Spectroscopie Raman . . . . .	7
<b>4</b>	<b>Protocole expérimental</b>	<b>8</b>
4.1	Mise en dispersion du graphite . . . . .	8
4.2	Prévision théorique de l'expérience . . . . .	8
4.3	Exfoliation et analyse au spectromètre Raman . . . . .	9
<b>5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>12</b>
<b>6</b>	<b>Annexe</b>	<b>13</b>
6.1	Calcul de la concentration de Triton X-100 . . . . .	13
6.2	Calcul du coefficient de diffusion du Triton X-100 . . . . .	13

# Chapitre 1

## Introduction

Depuis une décennie, l'intérêt pour le graphène s'est fortement accru dans les sciences des matériaux et en physique de la matière condensée. En effet, sa structure quasi-bidimensionnelle lui confère des propriétés mécaniques et électroniques de grande qualité. De nombreuses technologies prometteuses sont dorénavant prêtes à employer ce matériau : Transistors ultra rapides, batteries lithium-ion, cellules solaires, super-condensateurs, etc... Si les propriétés et les applications du graphène sont déjà bien connues, le défi actuel reste sa fabrication. C'est donc sur ce point que notre rapport de projet tuteuré se concentrera. En particulier, nous synthétiserons le graphène par exfoliation du graphite en milieu aqueux et en présence d'un tensio-actif, en utilisant la cavitation ultrasonore. Enfin comme moyen de caractérisation, nous utiliserons la spectroscopie raman comme mesure relative.

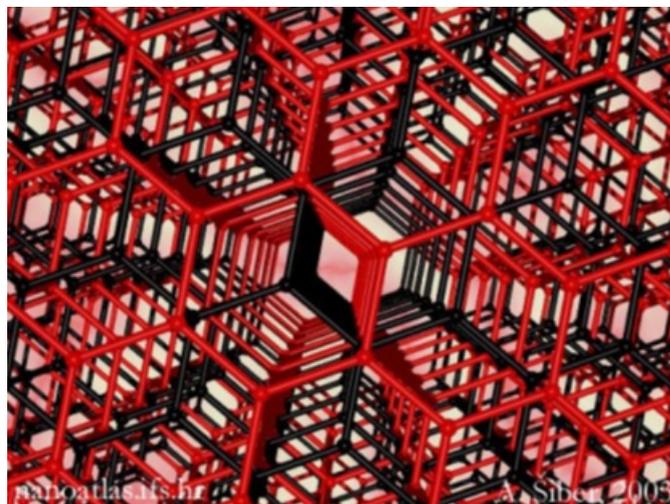


FIGURE 1.1 – Vue d'artiste du graphite.

# Chapitre 2

## Définition et propriétés

### 2.1 Le graphite

Le graphite est une espèce minérale qui est, avec le diamant, la lonsdaléite et la chaoite, l'un des allotropes naturels du carbone. C'est un élément natif qui se trouve surtout dans les sédiments de métamorphisme régional mais qui, selon les roches, peut se former aussi à partir du charbon organique, du magma ou par réduction des carbonates. On peut donc en trouver de grandes quantités à faible coût. Sa structure est constituée de feuillets hexagonaux non compacts, nommés graphènes, séparés d'environ  $0,336nm$ [7] le long de la direction de leur normale. Dans chaque feuillet, chaque atome de carbone est fortement lié par des liaisons covalentes de type  $\sigma$  pour ses 3 électrons  $sp^2$ , et des liaisons covalentes de type  $\pi$  pour son autre électron  $p$ . Ces liaisons  $\pi$  sont des liaisons conjuguées avec les trois atomes voisins, les électrons y sont très mobiles ce qui explique la grande conductivité électrique et thermique ainsi que la couleur noire du graphite. Entre les feuillets, les liaisons sont faibles de type Liaison de van der Waals, ce qui explique le clivage et la faible dureté.

### 2.2 Le graphène

Le graphène est un matériau bidimensionnel dont l'empilement constitue le graphite. Il a été isolé en 2004 par Andre Geim, du département de physique de l'université de Manchester. Pour cette découverte, Andre Geim a reçu, avec Konstantin Novoselov, le prix Nobel de physique en 2010. Il peut être produit de plusieurs manières, dont :

- pour le cas du graphène exfolié, l'extraction mécanique du graphite (technique mise au point en 2004),
- pour le cas du graphène épitaxié, le chauffage d'un cristal de carbure de silicium, ce qui permet la libération des atomes de silicium.

Ce matériau possède le record de conduction thermique : jusqu'à  $5300W.m^{-1}.K^{-1}$ . De plus, il possède une excellente résistance mécanique de l'ordre de la quarantaine de  $GPa.m^{-2}$ , ainsi qu'une résistance à la rupture 150 fois supérieure à celle de l'acier tout en étant 6 fois plus léger. [6]. Trois propriétés exceptionnelles du graphène l'imposent comme un des plus intéressants sujets d'étude du moment.

La première est une structure périodique parfaite, aucun effet atomique (une place libre dans le réseau, ou un heptagone dans le réseau) n'a été découvert individuellement. L'ordre cristallin parfait semble dériver des liens interatomiques forts, qui donnent une substance plus résistante que le diamant, tout en étant très flexible. Cette flexibilité permet à la structure d'accepter une déformation importante avant que les atomes ne se réorganisent dans une autre structure pour minimiser l'énergie. La qualité de ce réseau donne aussi une conductivité électrique remarquable pour le graphène, car ses électrons peuvent circuler sans être ralentis par les défauts de réseau.

La deuxième caractéristique exceptionnelle est que les électrons de conduction, en plus du fait qu'ils circulent presque librement dans le réseau, bougent beaucoup plus vite, comme s'ils avaient une masse beaucoup plus petite que les électrons qui circulent dans des métaux et semi-conducteurs normaux. Voici la structure de bande pour le moins étrange du graphène :

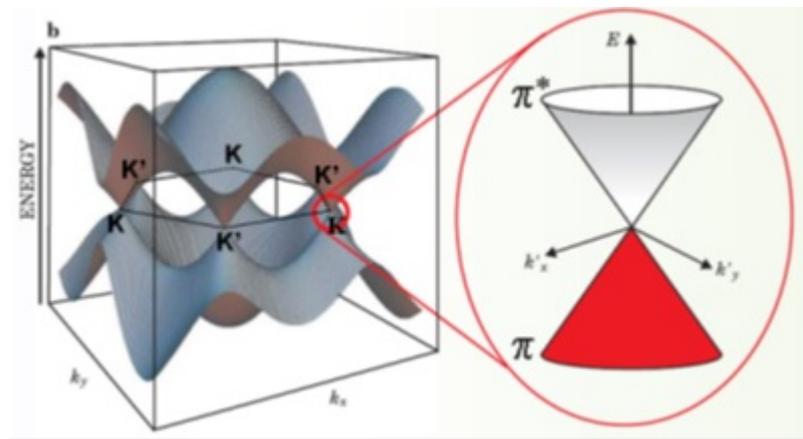


FIGURE 2.1 – Structure de bande du graphène.

Ces "porteurs de charge" dans le graphène sont des particules gouvernées par des lois de la mécanique quantique relativiste. Actuellement, on trouve ce type de phénomènes seulement dans le graphène. Grâce à ce matériau, les phénomènes d'électrodynamique quantique ou QED déjà observables dans la cosmologie et dans les expériences de particules à haute énergie sont maintenant étudiables dans les laboratoires de nanotechnologie.

La troisième propriété est que le graphène est stable aux échelles nanométriques, ouvrant un chemin vers des dispositifs électroniques ultimes.

Cependant, il est très difficile d'obtenir un seul feuillet de graphène, les effets intéressants du graphène au niveau électronique n'apparaissent que dans le domaine quantique, c'est-à-dire quand l'épaisseur des couches de graphène est proche du libre parcours moyen de l'électron. En pratique, au-delà d'une dizaine de couches de graphène, les effets électroniques perdent nettement en qualité.

Alors avec toutes ces propriétés fabuleuses dont dispose le graphène, pourquoi n'est-il pas omniprésent dans les domaines de l'électronique et de la construction ? C'est parce qu'il a un coût de fabrication encore trop élevé. Parmi toutes les méthodes actuelles de production du graphène, nous allons utiliser une technique qui semble attrayante du point de vue environnemental et économique, l'exfoliation du graphite en milieux aqueux.

# Chapitre 3

## Principes expérimentaux pour l'exfoliation du graphite

L'exfoliation du graphite en quelques feuillets de graphène (FG) dans l'eau est un procédé qui permet d'obtenir des concentrations très élevées de (FG) à basse énergie. On peut en obtenir jusqu'à  $(0,7 - 1 \text{ mg.ml}^{-1})$ [2] par l'optimisation de la nature du dispersant et du type de générateur d'ultrasons. L'identification des (FG) sera faite à l'aide d'un spectromètre Raman.

### 3.1 Cavitation ultrasonique

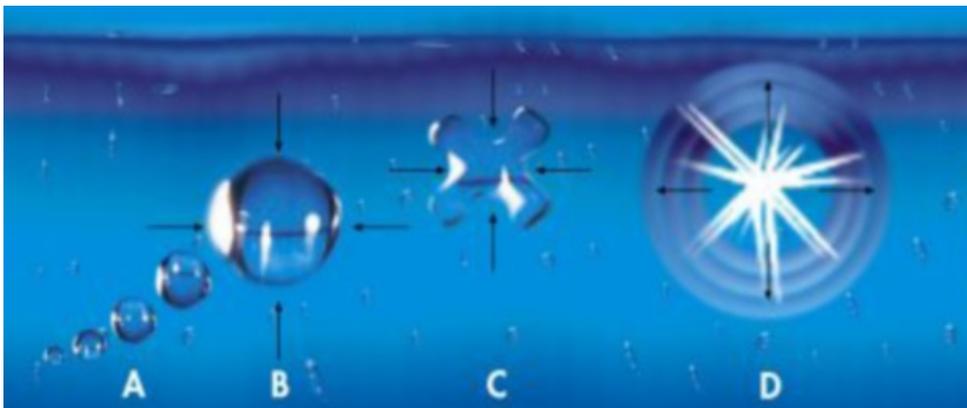


FIGURE 3.1 – Cavitation ultrasonore.[4]

La formation de bulles microscopiques se fait en début de cavitation (formation de cavités dans un liquide). Pendant la deuxième phase de compression ultrasonore (phase B) l'énorme pression exercée sur la bulle en formation, comprime cette dernière et augmente sa température (Phase C), jusqu'à son implosion, qui génère une grande libération d'énergie ( phase D). L'énergie de l'impact (onde de choc), provoquée par l'implosion de la bulle atteint les structures se trouvant à proximité, induisant une interaction mécanique. On

estime que la pression qui suit l'explosion d'une bulle peut atteindre 1000 atmosphères (dans une région microscopique).[3]

## 3.2 Triton X-100

Dispersant : propriété de maintenir en suspension des particules se trouvant dans un bain.  
Tensioactif : propriété qui permet de solubiliser deux phases non miscibles, en interagissant avec l'une apolaire, par sa partie hydrophobe et avec l'autre phase qui est polaire, par sa partie hydrophile. La particularité de la partie hydrophobe du TX-100 est qu'elle contient un cycle benzénique qui réagit fortement avec la structure aromatique du (FG) en interactions  $\pi - \pi$ . Cela fait du TX-100 le dispersant et tensioactif le plus efficace pour l'exfoliation du graphite. Une fois l'exfoliation causée par la cavitation, il faut empêcher les feuillets arrachés de se stabiliser avec d'autres feuillets. Pour cela, la partie hydrophobe benzénique du TX-100 réagit avec un benzène d'un feuillet et la partie hydrophile rend le feuillet soluble à l'eau.

## 3.3 Spectroscopie Raman

Pour savoir si l'exfoliation du graphite a bien permis d'obtenir moins d'une dizaine de (FG), il faut acquérir une mesure relative de l'épaisseur des (FG) par rapport à l'épaisseur des morceaux de graphite. Le repérage optique de quelque couche est possible lorsque le substrat est muni d'une couche mince d'un matériau transparent sur sa surface (wafer de silicium). Toutefois, le contraste généré par les feuillets est trop faible pour être visible à l'aide d'un simple microscope optique. Il est donc nécessaire de disposer d'une autre méthode de repérage. Il s'agit de la spectroscopie Raman. De manière générale, quelle que soit l'épaisseur d'oxyde de silicium, cette spectroscopie constitue la voie non ambiguë pour détecter quelques couches. La spectroscopie Raman est une méthode de caractérisation non destructive. Elle consiste à faire interagir un faisceau de photons avec le matériau que l'on souhaite analyser. L'énergie des photons incidents permet d'exciter par absorption des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Au cours de la désexcitation, les électrons échangent des phonons avec le réseau et finissent par se recombiner de manière radiative avec les trous formés dans la bande de valence ; il y a réémission de phonons. Les modes de phonons échangés avec le réseau constituent l'empreinte digitale car ils dépendent de l'arrangement et de la nature des atomes qui le constituent, on parle de diffusion Raman pour des phonons optiques. L'absorption inélastique d'un photon avec émission d'un ou deux phonons optiques n'est pas la même si on a une structure de bande d'une monocouche ou d'une bicouche de graphène. Ceci suffit à créer un décalage mesurable entre les fréquences de réémission des phonons optiques. En pratique, la raie G aux alentours de  $1500\text{cm}^{-1}$  est plus large pour les monocouches que pour les bicouches et sa position se déplace vers les nombres d'onde plus élevés.[1]

# Chapitre 4

## Protocole expérimental

### 4.1 Mise en dispersion du graphite

Pour l'expérience, on utilise un bécher de  $100mL$  nettoyé à l'acide nitrique, dans le lequel on met :

- $40g$  d'eau déminéralisée/dé-ionisée.
- $0.4g$  de graphite (c'est-à-dire 1%) sous forme de cristaux d'une taille d'environ 75 microns.
- $0.1g$  de Titron X-100. (Pour le calcul de sa concentration, voir annexe 1).

### 4.2 Prévision théorique de l'expérience

Une fois le graphite mis en solution aqueuse avec le dispersant, nous pouvons commencer l'exfoliation. Nous utilisons une sonde ultrasonore réglée sur une puissance de 20% de  $750W$ , c'est-à-dire  $150W$ . La céramique piézoélectrique PZT (Titano-Zirconate de Plomb) génératrice d'ultrason oscille à  $20kHz$ . Si on place la sonde dans de l'eau, les phases de compression et de dépression forment et font imploser des bulles de cavitation qui se dissipent entièrement sous forme de chaleur. On peut donc mesurer la puissance réelle transmise par la sonde ultrasonore, pour cela, on prend un bécher que l'on rend isotherme en mettant un cylindre épais de polystyrène tout autour, puis on y met une masse d'eau déminéralisé bien déterminée :

$m_{h_2o} = 208.3g$  donc  $V_{h_2o} = 208.3mL$ . Ensuite, on mesure sa température  $T_i = 297.75K$  et on y met la sonde. On la met en route de manière continue pendant une demi-heure. On mesure à nouveau la température  $T_f = 303.95K$ . On peut donc déduire la chaleur dégagée pendant une demi-heure par la relation suivante,  $Q = mc_v\Delta T = 4.18.10^3 \times 0.2083 \times 6.2 = 5.4kJ$ . On peut maintenant comparer cette valeur avec l'énergie délivrée en théorie par la sonde qui a une puissance de  $150W$ ,  $P\Delta t = 150 \times 1800 = 270kJ$ . On voit donc qu'il y a énormément de pertes. Ceci est principalement dû au vieillissement du système piézoélectrique, il y a une grande dispersion de l'énergie. Même si cette énergie paraît assez faible, les énergies locales dues à l'implosion des bulles de cavitation sont en revanche assez considérables, la pression peut atteindre  $1000atm$  et l'eau peut être éjectée à des vitesses d'environ  $100m.s^{-1}$  et même avec des valeurs bien inférieures, cela suffirait à dépasser

l'énergie de liaison de type van der Waals (d'environ  $10k_B T$ ) entre les feuillets de graphène et donc à exfolier le graphite. Cependant, les feuillets de graphène minimisent leur énergie en se regroupant à nouveau et ce processus est fortement accéléré par la phase de compression des ultrasons. Pour empêcher ce phénomène, il faut que la partie hydrophobe benzénique de la molécule de Triton X-100 puisse interagir avec un benzène d'un feuillet préalablement exfolié et tout ceci durant la période d'une oscillation ultrasonore,  $T = 5.10^{-5}s$ . Pour savoir si la molécule de Triton X-100 a le temps de s'insérer entre deux feuillets dans ce laps de temps très court, il faut calculer son coefficient de diffusion (voir annexe 2). Pour une période  $T = 5.10^{-5}s$ , il faut donc que la molécule soit à environ  $0.17\mu m$  de l'ouverture entre deux feuillets pour pouvoir réagir avec l'un deux. Vu comme tel, cela paraît assez irréalisable mais il y a en fait une grande partie des molécules de triton X-100 qui réagissent déjà avec des benzènes des couches externes des morceaux de graphite, c'est d'ailleurs cet effet qui est à l'origine de la dispersion du graphite dans l'eau. De plus, ces couches externes sont légèrement oxydées et sont moins pures que les couches internes donc dès qu'il y a une ouverture entre deux feuillets, les interactions complexes de type hydrophobe attirent irrémédiablement ces molécules à réagir avec les benzènes internes.

### 4.3 Exfoliation et analyse au spectromètre Raman



FIGURE 4.1 – Exfoliation du graphite au LPMC.

Etant donné que les prévisions théoriques sont concluantes, nous pouvons lancer l'exfoliation. Pour commencer, on prélève quelques gouttes de notre solution de graphite non exfolié que l'on met à part pour l'étudier ultérieurement. Ensuite on place la sonde dans notre solution et on la met en marche continue à  $150W$ . On commence par une demi-heure, on laisse décanter la solution puis on fait un prélèvement à la surface de la solution, là où il y a le plus de chance de trouver du graphène en suspension, étant donné que sa masse est inférieure à celle du graphite. On répète cette procédure pour 1 heure, 2h, 3h, 4h et 8h. Une fois toutes ces solutions préparées, on peut commencer l'analyse au spectromètre

raman. Il faut tout d'abord l'étalonner, pour cela, on utilise du polystyrène, dont les raies sont bien connues. Le spectromètre que l'on utilise possède un laser de longueur d'onde  $\lambda = 785nm$ . On commence par tester notre solution de graphite non exfolié, on en place une goutte sur un wafer de silicium préalablement nettoyé à l'acide sulfurique et à l'eau oxygénée de manière à ce qu'il y ait très peu d'impuretés détectées. Il faut attendre que la solution soit sèche pour pouvoir lancer l'acquisition. On prend un temps d'acquisition de 10s, on fait la baseline et on se met en mode moyenne pour chaque mesure. Après plusieurs essais, on repère bien plusieurs pics caractéristiques du graphite comme dans cette étude :

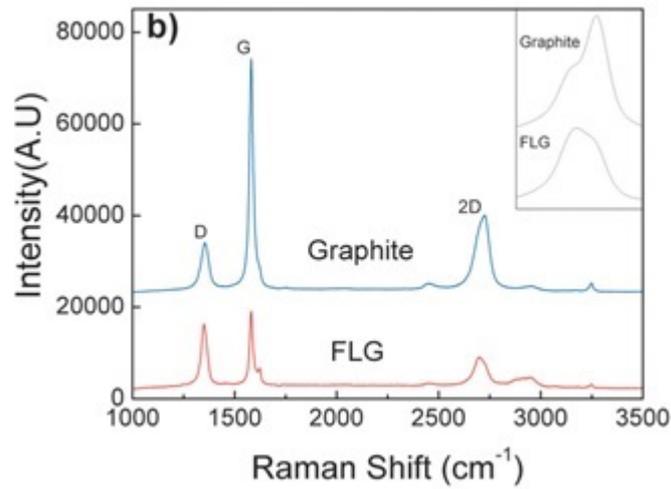


FIGURE 4.2 – analyse au raman du graphite et de quelque (FG)[2]

Le pic le plus important que l'on détecte est à  $1554cm^{-1}$ , on est proche de ces deux études[2][1], c'est donc autour de cette valeur que l'on se concentrera pour les autres solutions. En suivant les mêmes étapes, on analyse au spectromètre raman les solutions de graphite exfolié, pendant des durées différentes, en superposant les courbes, voici ce que l'on obtient :

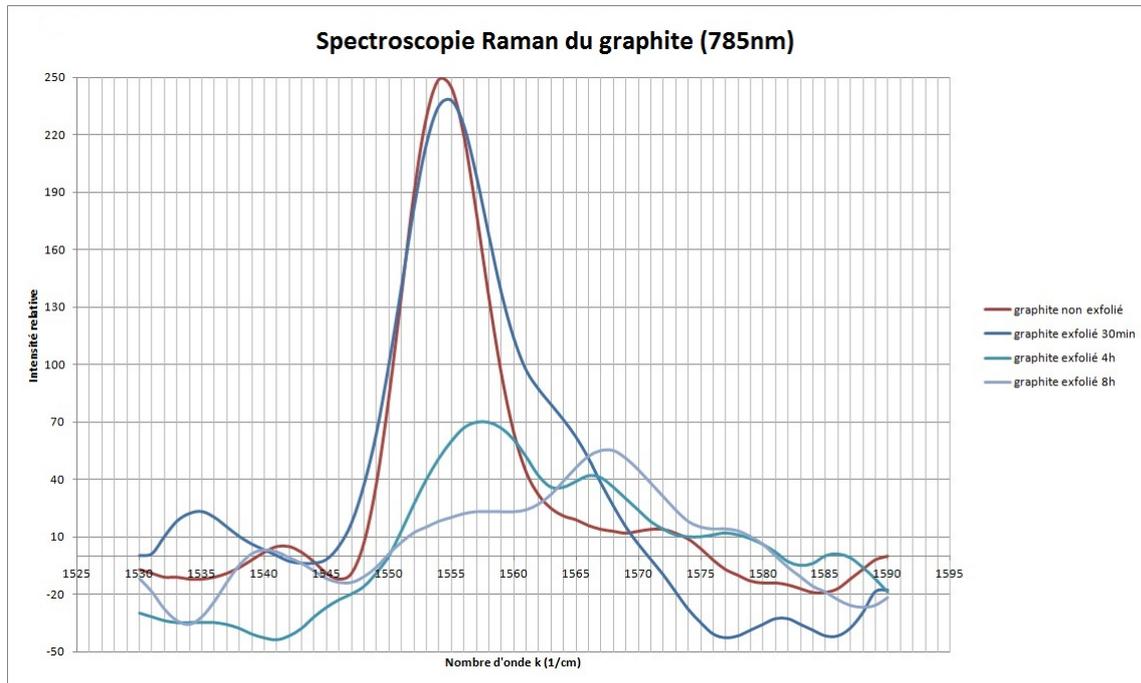


FIGURE 4.3 – Analyse au raman du graphite pour des durées d'exfoliation de  $0min$ ,  $30min$ ,  $4h$  et  $8h$ .

On voit le pic bien net du graphite non exfolié à  $1554cm^{-1}$ . Pour celui qui a été exfolié pendant une demi-heure, on commence à voir un décalage vers des nombres d'onde plus grand et un élargissement de la raie comme prévu dans les autres études. Pour le graphite exfolié pendant 4 heures, on voit un deuxième pic apparaitre vers  $1566cm^{-1}$ , significatif d'un graphite bien moins épais que précédemment. Enfin, celui exfolié pendant 8 heures a moins d'intensité sur le pic de graphite non exfolié et présente une grande intensité vers  $1568cm^{-1}$ . Cela montre donc la présence de quelques feuillets de graphènes.

# Chapitre 5

## Conclusion

Cette étude au spectromètre Raman peut seulement nous montrer qu'il y a bien eu une réduction de l'épaisseur du graphite et donc que l'exfoliation a bien fonctionné mais elle ne peut pas nous renseigner sur le nombre exacte de feuillets de graphène que l'on a obtenu. De plus, même la solution exfoliée pendant 8 heures ne peut pas contenir que des morceaux de graphite de tailles homogènes, on a remarqué que les courbes peuvent fortement varier selon l'endroit où on fait la mesure sur le wafer de silicium, il y a donc des monocouches, des bicouches, du graphite de toutes tailles. Cependant, cette hétérogénéité n'est pas dérangeante car la solution va subir un " spin-coating " qui permet, selon sa vitesse de rotation, de garder uniquement les feuillets les plus fins sur un substrat de silicium. Dans ce rapport, nous avons présenté les propriétés générales du graphène, et nous avons traité en détail, de manière théorique et expérimentale, l'une des techniques les plus prometteuse pour la synthèse du graphène à grande échelle et nous avons pu montrer sa validité. Nous apporterons des éléments supplémentaires sur notre site internet. Nous présenterons des méthodes de récupération du graphène en solution, jusqu'à l'élaboration d'un film conducteur dont nous étudierons certaines propriétés. Enfin nous utiliserons deux autres méthodes de caractérisation, la microscopie optique et la MET (microscopie à transmission électronique) pour avoir une mesure absolue du graphène obtenue. Grâce à des techniques de synthétisation efficaces comme ce principe particulier d'exfoliation, le graphène va rapidement devenir bon marché, et pourra donc contribuer à des avancées technologiques majeures dans de nombreux domaines.

# Chapitre 6

## Annexe

### 6.1 Calcul de la concentration de Triton X-100

Il faut une molécule de Triton X-100 par  $nm^2$  de graphène, dans le but d'obtenir des feuillets de graphène d'une épaisseur de  $e \approx 5nm$ . On peut associer le graphite à un pavé droit de longueur  $L$ , de largeur  $l$  et d'épaisseur  $e$ .

$S = 2Ll + 2Le + 2le$ . La surface spécifique est donnée par :

$$S_{sp} = \frac{2Ll + 2Le + 2le}{Lle\rho} \approx \frac{2}{e\rho} = \frac{2}{e \cdot 10^{-9} \cdot 2,1 \cdot 10^6} \approx \frac{1000}{e(nm)} = 200m^2 \cdot g^{-1}. \text{ Avec la masse volumique du graphite : } \rho = 2,1 \cdot 10^6 kg \cdot m^{-3}, e \approx 5nm \text{ donc } 2le \text{ et } 2Le \text{ sont négligeables devant } 2Ll, l \text{ et } L \text{ étant de l'ordre du micron. On prend } 0,40g \text{ de graphite donc } 80m^2 = 8,0 \cdot 10^{20} nm^2. M_{TX} = 624g \cdot mol^{-1} \text{ et } n = \frac{N}{N_A} = \frac{8,0 \cdot 10^{20}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 1,33 \cdot 10^{-4} mol.$$

(Concentration miscellaire critique :  $CMC = 0,24mmol \cdot L^{-1}$  pour  $40mL$ ;  $n_{MC} = 0,24 \cdot 10^{-3} \times 40 \cdot 10^{-3} = 9,6 \cdot 10^{-6} mol$ .)

$m_{TX} = nM = 1,33 \cdot 10^{-4} \times 624 = 0,08g$ . On mettra donc  $0,1g$  de Triton X-100 dans notre solution.

### 6.2 Calcul du coefficient de diffusion du Triton X-100

$R_{TX} = 0,4nm$  donc la surface projetée,  $S_{TX} = 0,51nm^2$  (sphère). Le coefficient de diffusion est donné par :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \text{ avec } T = 298K \text{ et } \eta = 10^{-3} Pa \cdot s.$$

$D = 6,07 \cdot 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$ . De plus, on a :

$\tau = \frac{a^2}{D}$  avec  $\tau$  le temps de déplacement et  $a$  la distance parcourue. La période des ultrason est  $\tau = 5 \cdot 10^{-5} s$  donc :

$$a = \sqrt{\tau D} = 174nm.$$

# Bibliographie

- [1] Joe Hodkiewicz, Characterizing Graphene with Raman Spectroscopy, Thermo Fischer Scientific, Madison, WI, USA (2010), Application Note :51946
- [2] M.Buzaglo, M.Shtein, S.Kober, R.Lovrincic, A.Vilanb, O.Regevac, Critical parameters in exfoliating graphite into graphene, Phys Chem Chem Phys (2013) 15 4428
- [3] Hugo Miguel Santos, Carlos Lodeiro, and Jose-Luis Capelo-Martinez, The power of ultrasound in "Ultrasound in Chemistry :analytical application", edited by Jose-Luis Capelo-Martinez, (2009), Weinheim
- [4] Group 4 Life AG, Physique des ultrasons, [www.mc-body.ch/pdf.b1MC\\_BODY\\_B1\\_ultrasound\\_physics\\_fr.pdf](http://www.mc-body.ch/pdf.b1MC_BODY_B1_ultrasound_physics_fr.pdf), Murtenstrasse 15 CH-3210 Kerzers
- [5] Ming Zhou, Tian Tian, Xuanfu Li, Xudong Sun, Juan Zhang, Ping Cui, Jie Tang and Lu-Chang Qin, Production of Graphene by Liquid-Phase Exfoliation of Intercalated Graphite, Int.J.Electrochem.Sci, 9(2014) 810-820
- [6] Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences, Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010 GRAPHENE
- [7] A.K. Geim and K.S. Novoselov, THE RISE OF GRAPHENE, Manchester Centre for Mesoscience and Nanotechnology, University of Manchester, Oxford Road M13 9PL, United Kingdom, nature material, Vol 6, March 2007