



Modification chimique de graphène par un complexe moléculaire de Gadolinium (Gd) : Applications en IRM et Spintronique

Ibwanga S. Mosse*

Université Pédagogique de Kananga, République Démocratique du Congo

Nano-scale Transport Physics Laboratory, School of Physics, University of the Witwatersrand, Johannesburg, Afrique du Sud

*Auteur correspondant : sav.mosse@gmail.com

Article info: reçu: 12 juillet 2024, accepté: 24 février 2025, publié: 01 juillet 2025

Résumé : Les groupes carbonyle ont été introduits sur une surface de graphène via la méthode modifiée de Hummer. Nitrate de sodium et permanganate de potassium utilisés comme réactifs oxydants. Acide L-ascorbique (L-AA) utilisé pour produire de l'oxyde de graphène réduit (rGO). Une concentration plus faible de groupe carboxylique sur l'oxyde de graphène réduit a influencé les propriétés magnétiques et électroniques de l'échantillon. L'environnement magnétique affecte les propriétés de transport électronique de l'oxyde de graphène et oxyde de graphène réduit. La présence de groupes carbonyle a été caractérisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et spectroscopie Raman. La quantification du groupement de fonctionnalisation a été déterminée par titrage Boehm. Les résultats indiquent des comportements paramagnétiques de l'échantillon. La concentration du groupe fonctionnel organique (carbonyle) augmente la pente de la courbe hystérique liée à la concentration en Gd dans le matériau. Il est démontré qu'une modification de surface élevée de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit à l'aide de Gd-DTPA augmente l'excitation de l'électron de gadolinium dans sa dernière orbitale. Ces complexes peuvent être utilisés pour augmenter ou diminuer les temps de relaxation des noyaux de carbone 13 en spectrométrie RMN.

Mots clés : Oxyde de graphène ; site carboxylique ; complexe chélaté de Gadolinium, IRM

Abstract: Carbonyl groups were introduced onto a graphene surface using the modified Hummer method. Sodium nitrate and potassium permanganate used as oxidizing reagents. L-ascorbic acid (L-AA) used to produce reduced graphene oxide (rGO). A lower concentration of carboxyl group on the reduced graphene oxide influenced the magnetic and electronic properties of the sample. The magnetic environment affects the electronic transport properties of graphene oxide and reduced graphene oxide. The presence of carbonyl groups was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and Raman spectroscopy. Quantification of the functionalizing group was determined by Boehm titration. The results indicate paramagnetic behavior of the sample. Concentration of the organic functional group (carbonyl) increases the slope of the hysterical curve linked to Gd concentration in the material. High surface modification of graphene oxide and reduced graphene oxide with Gd-DTPA has been shown to increase the excitation of the gadolinium electron in its last orbital. These complexes can be used to increase or decrease the relaxation times of carbon-13 nuclei in NMR spectrometry.

Keywords: Graphene oxide; carboxylic site; Gadolinium chelates complex, IRM

1. Introduction

Récemment, la synthèse chimique de nanoparticules complexes métalliques magnétiques a fait l'objet de recherches extraordinaires en raison de leurs applications technologiques dans différents domaines, par exemple le stockage magnétique¹, l'enregistrement magnétique², ainsi que



les capteurs magnétiques³ et dans divers domaines comme sciences médicales telles que l'imagerie à résonance magnétique (IRM) et transport des médicaments dans les cellules biologique (drugs delivery)^{4,5}. Les nanoparticules magnétiques présentent diverses caractéristiques, visiblement différentes de leur homologue. De nombreux travaux ont été réalisés, par exemple⁶, l'observation de caractéristiques fortes de type Kondo et le co-tunneling dans le super-paramagnétique de $GdCl_3$ qui exploitent les propriétés de spin et de charge de l'électron. Ils montrent la coexistence de Kondo et de co-tunneling dans la limite superparamagnétique⁶. Les nanoparticules d'oxyde métallique présentant également une anisotropie magnétique extraordinaire de la structure du noyau et de la couche peuvent démontrer un effet de biais d'échange. Cela est dû au mécanisme de blocage à l'interface entre deux substances magnétiques d'anisotropie différente. Par exemple, des nanoparticules comme CuO , NiO et Co_3O_4 ^{7,8,9,10} ont récemment étudié la preuve d'une anisotropie magnétique de surface perceptible et il est proposé que leur nature apparaisse différente selon les cas. D'autres études montrent que des composants ferromagnétiques ont été proposés à la surface de la nanoparticule antiferromagnétique. En 2012, une phase magnétique vitreuse désordonnée à la surface d'une particule a été étudiée dans des matériaux composites $La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ ¹¹.

Nombreux travaux ont été réalisés sur une feuille de graphène monocouche en raison de ses extraordinaires propriétés électriques, optiques et mécaniques. Le graphène fonctionnalisé avec un groupe carboxylique et des nanoparticules de Co_2O_3 a été synthétisé pour fabriquer des nanoparticules magnétiques de graphène¹²; qui gagnent en popularité en raison de leurs propriétés multifonctionnelles et nouvelles^{13,14}. Les complexes métalliques d'oxyde de nano-graphène ont un effet évident sur la décomposition thermique des matériaux énergétiques¹⁵.

En 2021, certain travail fournit un moyen efficace pour induire le ferromagnétisme à température ambiante dans le graphène et pourrait ouvrir des possibilités pour le développement de dispositifs spintroniques basés sur le graphène. Deux années passées¹⁶, le contrôle magnéto-ionique du magnétisme a démontré une large modulation de l'anisotropie magnétique. Le contrôle électrique du ferromagnétisme de proximité dans l'hétérostructure Fe_3O_4 /graphène^{17, 18, 19}. Ces matériaux ont montré l'interaction dipolaire magnétostatique pour les particules au-delà de 1 nanomètre²⁰. Ce composite présente une grande variété d'applications dans de nombreux domaines tels que la catalyse, les matériaux optoélectroniques, IRM, etc.²¹. Gadolinium (Gd) métallique utilisé comme réactif contractuel en IRM. Il peut présenter un effet important sur les propriétés électroniques et magnétiques de l'oxyde de graphène monocouche. Dans cet article, nous avons modifié l'oxyde de graphène (GO) et l'oxyde de graphène réduit (rGO) avec du gadolinium moléculaire chélaté magnétique chargé dans de l'acide diéthylène triamine penta acétique (Gd-DTPA).

2. Expérimental

A. structure et propriétés du graphène

Le graphène est une couche bidimensionnelle (2D) de carbone composé uniquement d'atomes de carbone hybridé sp^2 arrangé en hexagone, à la façon d'un motif de nid d'abeille. La struc-



ture de bandes d'énergie du graphène a été calculée pour la première fois en 1947 par Wallace²² qui a démontré que ce matériau possède un comportement semi-métallique. Le graphène est non seulement un excellent conducteur, mais également très rigide, possédant une résistance à la traction supérieure à 130 GPa, il possède une autre caractéristique singulière, qui c'est sa grande clarté optique. Les photons peuvent passer facilement à travers sa maille.

B. Méthodes de synthèse du graphène ainsi que ses différentes applications

De nos jours, le graphène peut être produit en utilisant plusieurs méthodes telles que l'exfoliation micromécanique du graphite pyrolytique²³, la croissance épitaxiale^{24, 25, 26} et la déposition chimique en phase vapeur (CVD)^{27, 28}. La méthode chimique connue sous le nom de méthode Hummers peut être considérée comme l'une des excellentes méthodes de production de graphène.

Cette méthode est économique et présente un intérêt pour la synthèse du graphène. Cependant, le graphite peut être qualifié de composite majeur pour la production de graphène. La méthode Hummers consiste à convertir le graphite en graphène qui consiste dans un premier temps à oxyder le précurseur du graphite, pour obtenir de l'oxyde de graphène (GO) et une réduction du GO en graphène pur. En fait, le graphène a attiré une attention excessive de la part des scientifiques en raison de ses propriétés extraordinaires et de ses applications utiles dans de nombreux secteurs. Il peut être utilisé dans les appareils électriques, les films fonctionnels et les dispositifs de stockage d'énergie, etc.^{29, 30}.

C. L'importance du Gadolinium dans les processus biologiques

Le gadolinium non chélaté s'est avéré toxique dans les études non cliniques et a entraîné des effets tels qu'une nécrose cellulaire, une fibrose et des lésions liées au dépôt minéral. Cependant, lorsqu'il est complexé, (contraste à base gadolinium) montre l'amélioration de la qualité de l'imagerie IRM par rapport aux IRM sans contraste, ce qui renforce la performance diagnostique de ces examens dans la détection de la maladie, le pronostic et la prise en charge des patients. Cette utilisation de produits de contraste s'est avérée importante pour la visualisation de l'anatomie, la physiologie et la fonctionnalité de nombreuses parties de l'organisme et des organes internes dans le cadre d'un examen diagnostique pour le dépistage d'un large éventail de maladies, parmi lesquelles : cancers, maladies inflammatoires et maladies dégénératives.



D. Synthèse d'oxyde de graphène et de Gd-DTPA chargés en oxyde de graphène

L'oxyde de graphène a été préparé à partir de poudre de graphite en utilisant la méthode modifiée de Hummer. La réaction a été réalisée en prenant 5 g de graphite et 2,5 g de NaNO_3 ajoutés à 115 ml d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4 98 %). Le mélange est agité pendant 30 min à température ambiante. Par la suite, maintenir la température à environ 5 °C à l'aide du bain de glace. Une température supérieure à 25 °C peut provoquer une explosion. Ensuite, 15 g de permanganate de potassium (KMnO_4) ont été ajoutés progressivement et agités en même temps en maintenant la température du mélange à environ 15 °C. Agiter le mélange à 35 °C pendant 30 min. On l'a retiré du bain-marie et ajouté progressivement 230 ml d'eau ionisée DI en continuant à remuer le mélange à température ambiante. Après 30 min, une couleur brun orangé apparaît et augmente la température à 98 °C pendant 15 min. De plus, 400 ml d'eau DI et une agitation magnétique du mélange pendant 2 heures. Enfin, une solution de 50 ml de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 à 30 % a été progressivement ajoutée pour obtenir une suspension jaune clair.

La solution d'oxyde de graphène obtenue a été lavée plusieurs fois avec du HCl 1M pour éliminer les ions métalliques et de l'eau DI pour atteindre un pH neutre. 100 mg d'oxyde de graphène ont été ajoutés à 100 ml d'eau DI faire la sonification pendant 30 min pour une bonne dispersion. 4 493 mg de chélate complexe Gd-DTPA ajoutés à la solution. Le mélange est agité pendant 24 heures à une température de 30 °C en utilisant un réacteur à bain. Une décantation a été effectuée pour éliminer l'eau à l'aide d'une conduite à vide poussé reliée à une pompe rotative pendant 5 jours. La poudre séchée finale obtenue est prête pour différentes techniques de caractérisation.

E. Oxyde de graphène réduit et Gd-DTPA complexés dans de l'oxyde de graphène réduit

L'acide ascorbique (L-AA) a été utilisé pour réduire l'oxyde de graphène en feuille de graphène réduite. Ce réactif a été choisi en raison de sa bonne capacité réductrice douce et de ses propriétés non toxiques par rapport à l'hydrazine (N_2H_4). La réduction du GO à l'aide de L-AA a été réalisée dans de l'eau à température ambiante.

Dans une expérience typique, 50 mg de L-AA ont été ajoutés à 50 ml (0,1 mg/mL) d'une dispersion aqueuse de GO sous agitation vigoureuse. La progression de la réduction a été surveillée à des durées différentes de 6 heures et 12 heures par spectroscopie UV-visible comme le montre la Figure 1. (Voir section 3).

F. Techniques de caractérisation

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FT-IR) des produits ont été collectés à l'aide d'un spectromètre (tenseur de Bruker 27) allant de 400 cm^{-1} à $4\,000 \text{ cm}^{-1}$. Les spectres Raman ont été obtenus par le spectromètre modèle Jobin Yvon T64000 avec excitation par un laser Ar-ion de 514 nm à 488 raies avec un nombre d'onde de 1600 cm^{-1} à 3400 cm^{-1} . Les propriétés électroniques et magnétiques ont été collectées à l'aide d'un système cryogénique à haut champ.



G. l'influence de la loi de Beer-Lambert sur la modification chimique du graphène

La spectrophotométrie UV-Vis permet de suivre l'évolution ou l'influence de la concentration de groupement fonctionnel de l'échantillon. Elle est régie par la loi de Beer Lambert représente le nombre de photoélectrons I qui parviennent à traverser une épaisseur z , telle que définie par l'équation $I = \gamma \cdot \exp -z / \lambda(E_c) \cos \theta$, où λ est le libre parcours moyen inélastique (la distance moyenne entre les collisions où le photoélectron perd de l'énergie). Effectivement, il a été observé que les photoélectrons peuvent perdre de l'énergie lors de collisions inélastiques dans l'échantillon lors de leur émission. La perte d'énergie de ces photoélectrons ne se manifeste pas lors du pic principal de photoémission, mais contribuera plutôt au fond. Comme nous le verrons dans la section 3).

H. Le Fond pédogéochimique naturel du Gadolinium

Le fond pédogéochimique naturel (FPGN) correspond à la concentration d'un composé chimique dans un sol, qui découle des évolutions naturelles, géologiques et pédologiques, sans apport humain. Pour Gadolinium, dépend d'abord étroitement de la composition du matériau géologique dont le sol est issu (dit alors matériau parental ou roche-mère). Le gadolinium se trouve principalement dans les minéraux monazite et bastnaésite. Le nom dérive du minéral gadolinite, dans lequel il a été trouvé. Mais également dans les eaux d'origines souterraine et superficielle dont les teneurs sont fonctions du régime hydrique dont laquelle sa concentration naturelle est de 10-387 ng/L³¹. La principale source de gadolinium est les mines de Mongolie intérieure en Chine. La production mondiale de gadolinium est estimée à environ 7 500 tonnes par an et est séparée par des techniques d'échange d'ion³².

3. Résultats et discussion

A. Analyse quantitative : méthode de titrage

Titration acide-base utilisée pour déterminer le degré de fonctionnalisation de la surface de l'oxyde de graphène. Des concentrations similaires d'acide chlorhydrique HCl 0,10 M et d'hydroxyde de sodium NaOH 0,10 M ont été préparées pour quantifier le groupe carboxylique introduit à la surface d'une seule couche de graphène. 5 mg d'oxyde de graphène ajoutés à 25 ml de NaOH 0,1 M. Soniqué pendant 2 heures à température ambiante et filtré avec un filtre à membrane de 0,22 μm de diamètre 47 mm. Un volume de 19 ml de solution filtrée ajoute exactement 19 ml de HCl 0,1 M. On agite pendant 5 min et on filtre davantage pour éliminer le sel de graphène formé. L'excès de NaOH est titré avec HCl 0,1 M jusqu'au point neutre pH 7,0.

Ce résultat de titrage montre une concentration calculée de $8,2 \times 10^{-2}$ mmol de COOH par mg de GO. Concernant l'oxyde de graphène réduit, une solution diluée de NaOH 0,001 M et de HCl 0,001 M a été utilisée de la même manière que celle mentionnée ci-dessus pour obtenir la



concentration carboxylique de $7,5 \times 10^{-4}$ mmol de COOH par mg de rGO après 12 heures de temps de réduction de la réaction. Ainsi, ce changement peut être suivi dans les spectres UV-Vis ci-dessous.

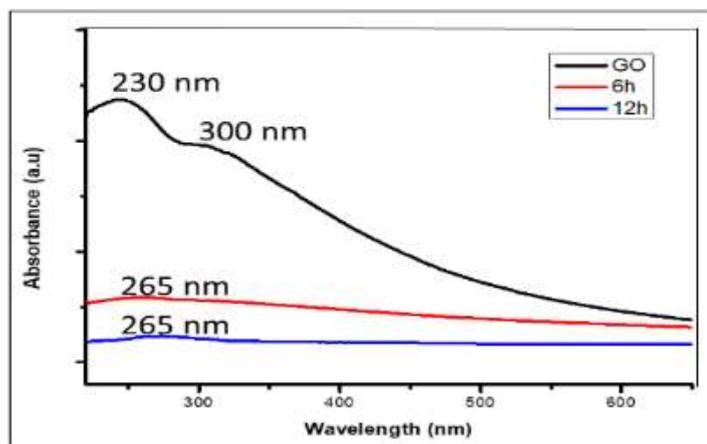


Figure 1. Spectres UV-VIS d'oxyde de graphène monocouche réduit (rGO) indiquant la disparition de bandes caractéristiques à 230 nm et 300 nm de la poudre de graphite (GO)

B. Caractérisation spectroscopie : FT-IR et Raman

L'oxyde de graphène synthétisé à partir de poudre de graphite a été réalisé à l'aide de la méthode modifiée de Hummer La mesure FT-IR de la poudre d'oxyde de graphène a été mesurée à température ambiante. L'échantillon GO n'est pas avec la matrice KBr. Le résultat infrarouge du transformateur de Fourier montre que la liaison d'absorption du groupe –COOH est attribuée au pic avec le nombre d'onde $1\,720\text{ cm}^{-1}$.

Ni le graphène ni la poudre de graphite ne présentent de pic à ce nombre d'onde, ce qui est en accord avec le résultat rapporté par D. Bikiaris et al.³³. Un pic important est observé à une longueur d'onde de $1\,153\text{ cm}^{-1}$ et est lié aux liaisons C-O. De plus, il convient de mentionner que le pic qui apparaît aux alentours de $1\,200\text{ cm}^{-1}$ est attribué au groupe O-H (acide carboxylique). Figure 3 donne les spectres FT-IR de l'oxyde de graphène. Un énorme changement peut être observé entre les spectres graphène, GO et rGO FT-IR. Cela résulte d'un nouveau groupe organique introduit avec succès sur la surface d'une seule couche de graphène.

D'autre part, les spectres GO-Gd-DTPA montrent la création de nouvelles fonction moléculaires à $1\,400$; $1\,250$ et 750 cm^{-1} qui sont responsables du succès de cette réaction chimique. Le pourcentage de gadolinium déterminé dans les échantillons GO-Gd-DTPA et rGO-Gd-DTPA a été trouvé respectivement à 8,01 et 1,16 % (p/p), par spectrométrie d'émission optique-plasma couplée induite. Figure 2 fait une illustration du schéma de synthèses de GO-Gd-DTPA à partir d'oxyde de Graphene et Gd-DTPA.



Figure 2. Diagramme schématique du Gd-DTPA moléculaire magnétique sur la surface de l'oxyde de graphène (GO)

Une série des articles ^{34, 35} ont examiné le donneur de densité électronique (et leur retour concomitant) à partir des électrons π -conjugués sur les plans basaux G vers des centres métalliques, donnant ainsi des complexes $G|M|(C_6H_6 \text{ or } CO)$. Plus précisément, les réactions de complexation η^6 du chrome avec le graphène, ainsi que les nanotubes de graphite et de carbone ; la formation de $(\eta^6\text{-arène})Cr(CO)_3$ ou $(\eta^6\text{-arène})_2Cr$ ont été confirmées par Sarkar et al.³⁶

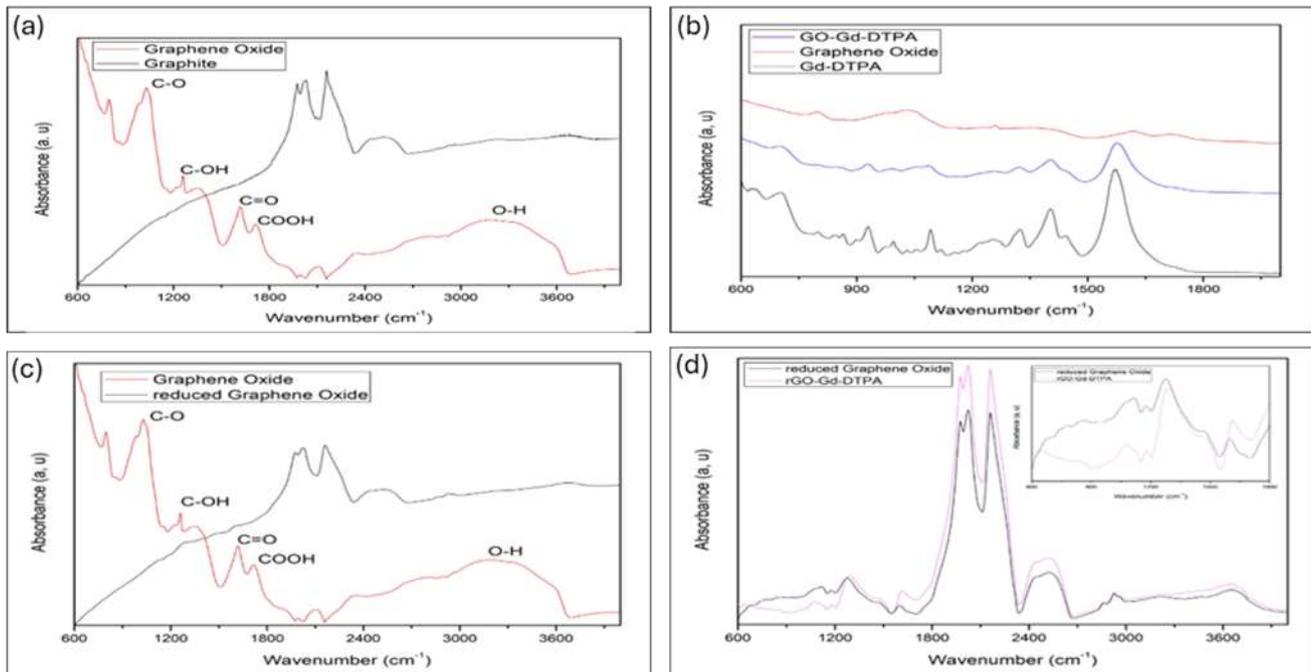


Figure 3. (a) Spectres FT-IR d'oxyde de graphène et de poudre de graphite. (b) Spectres FT-IR de l'oxyde de graphène (GO), GO-Gd-DTPA et Gd-DTPA pris entre 600 cm^{-1} à 1 800 cm^{-1} de nombre d'onde. (c) Spectres FT-IR traces de l'oxyde de graphène monocouche et de l'oxyde de graphène réduit. (d) Spectres FT-IR de rGO-Gd-DTPA et rGO avec correction de la base de données

Le déplacement d'énergie des phonons de Stokes provoqué par l'excitation laser (514 nm) crée deux pics principaux estimés dans les bandes D et G à 1 343,7 cm^{-1} et 1 587,4 cm^{-1} , respectivement. Le rapport d'intensité $I_D/I_G = 0,96$ de l'oxyde de graphène augmente jusqu'à la valeur $I_D/I_G = 2,01$ dans l'échantillon GO-Gd-DTPA. Cet incrément en termes de rapport d'intensité des bandes D et G résulte d'un désordre lorsque la molécule magnétique Gd-DTPA se charge à la surface de l'oxyde de graphène.

Dans de nombreux ouvrages, l'intensité Raman augmente avec le niveau de désordre dans la structure du matériau. Ces résultats montrent qu'une plus grande valeur du rapport d'intensité $I_D/I_G = 2,01$ indique une rupture de l'atome de carbone de la liaison sp^2 pour former un hybride sp^3 , ce qui justifie la modification de la surface du graphène monocouche. De plus, l'image de l'échantillon GO-Gd-DTPA est présentée sur l'encart Fig. 4 (b). Il semble apparaître deux régions, qui sont la région noire et la région claire. Ceci peut être dû à l'excitation d'un électron de gadolinium en présence d'un faisceau laser (514 nm). Cette excitation pourra être confirmée à l'avenir par spectroscopie de photoluminescence.

Bien que le graphène puisse être identifié par la position et la forme de ses pics G (1 580 cm^{-1}) et 2D (2 690 cm^{-1}). Tandis que graphite peut être observée à une position de pic de 1 550 cm^{-1} ,



ce qui n'est pas révélé dans le matériau d'oxyde de graphène étudié. De plus, le résultat montre également que la nature du graphène n'a pas été détruite même si une modification chimique a été effectuée avec succès sur la feuille de graphène. La variation des intensités relatives de la bande G (mode E_{2g} du carbone sp^2) et de la bande D (mode de symétrie A_{1g}) dans le spectre Raman de GO-Gd-DTPA révèle le changement des états de conjugaison électronique³⁷. Il a été constaté que l'intensité de la bande D augmente de manière significative, ce qui entraîne un mode vibrationnel A_{1g} hors plan important attribué au défaut structurel lié au matériau GO-Gd-DTPA. Modèle de déconvolution des spectres Raman tel que représenté sur la Figure 4 (b), évaluant le pourcentage de surface des bandes D et G dans les matériaux d'oxyde de graphène et de GO-Gd-DTPA.

La compilation des données Raman caractéristiques collectées pour les matériaux rGO-Gd-DTPA et rGO a montré les changements importants sur les pics de phonons D et G. Ces résultats montrent une plus grande similarité dans la valeur du rapport d'intensité $I_D/I_G = 1,28$. Heureusement, ils montrent l'élargissement des bandes D et G dans le motif spectral résultant de la rupture de l'atome de carbone de la liaison sp^2 pour former l'hybridation sp^3 . Il a été constaté que l'intensité de la bande D augmente de manière significative, comme le montrent les Figures 4 (c) et 4 (d), ce qui entraîne un mode vibrationnel A_{1g} hors plan important attribué au défaut structurel lié au matériau rGO-Gd-DTPA. De plus, les spectres Raman de rGO diffèrent les uns des autres avec le matériau rGO-Gd-DTPA. Cela peut être considéré comme provenant du chargement de Gd-DTPA à la surface de l'oxyde de graphène réduit et de la création de carbone sp^3 dans le matériau.

La méthode de déconvolution a été utilisée pour évaluer quantitativement l'ajustement de la zone des matériaux, car le rapport d'intensité des bandes D et G ne peut expliquer cet effet. La rupture de l'aromaticité par réaction chimique conduit à la formation de domaines sp^2 plus petits confinés par des liaisons sp^3 . Ainsi, sa dimension est comparable à celle des molécules des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Une fonctionnalisation covalente plus étendue peut également introduire des structures de type polyène. Bien que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) présentent des bandes à près de 1 250 et/ou 1 400 cm^{-1} dans le spectre Raman, accompagnées de variations de position et d'intensité relative en fonction de la taille moléculaire et de la symétrie, y compris également un pic à environ 1600 cm^{-1} ^{38,39}. Par conséquent, cet échantillon montre les changements de position et d'intensité des bandes S et GI par rapport à l'oxyde de graphène réduit. Dans ce cas, il est remarquable que la position de la bande S augmente de 1 139,6 cm^{-1} à 1 203 cm^{-1} tandis que la position des bandes GI passe de 1 531,5 cm^{-1} à 1 567 cm^{-1} . Cela désignait les croissances d'empreintes digitales de structures de polyacétylène résultant du ligand Gd-DTPA dans les matériaux étudiés.

Par conséquent, le modèle de déconvolution montre que le pourcentage de surface des bandes D et G augmente de manière significative à partir de l'oxyde de graphène réduit de l'échantillon jusqu'au rGO-Gd-DTPA. Dans la région de la bande D, la valeur est passée respectivement de 19,59 % à 59,67 %. Alors que dans la bande G, il passe de 1,02 % à 6,03 %, par conséquent. Ces changements de zones ont justifié la modification de la surface du graphène monocouche. Ceci est en accord avec le résultat trouvé par Jiali et *al.*⁴⁰ qui ont étudié la réduction de GO en utilisant de l'acide L-ascorbique pour différents temps de réaction.

Dans l'oxyde de graphène réduit, la plus petite concentration de groupe carboxyle et d'hydroxyle persiste dans l'échantillon, ce qui, lié au Gd-DTPA, augmente légèrement le désordre



dans ces échantillons. Cela peut être justifié par les résultats de titrage, qui ont prouvé une concentration d'environ $7,5 \times 10^{-4}$ mmol de COOH par mg de rGO. Il devient environ quatre-vingt-dix fois inférieur à celui de l'oxyde de graphène. La compilation du spectre Raman obtenu à partir de l'échantillon rGO-Gd-DTPA a indiqué la présence de sous-pics compris entre $1\ 200\text{ cm}^{-1}$ et $1\ 550\text{ cm}^{-1}$. Ce qui peut résulter d'une perturbation du réseau de graphite conduisant à une petite région sp^2 confinée par des liaisons sp^3 . De plus, on peut supposer que la bande Gv satellite donne la confirmation du ligand Gd-DTPA, même si cette bande Gv est généralement signalée comme ayant une structure de type polyacétylène dans l'échantillon⁴¹.

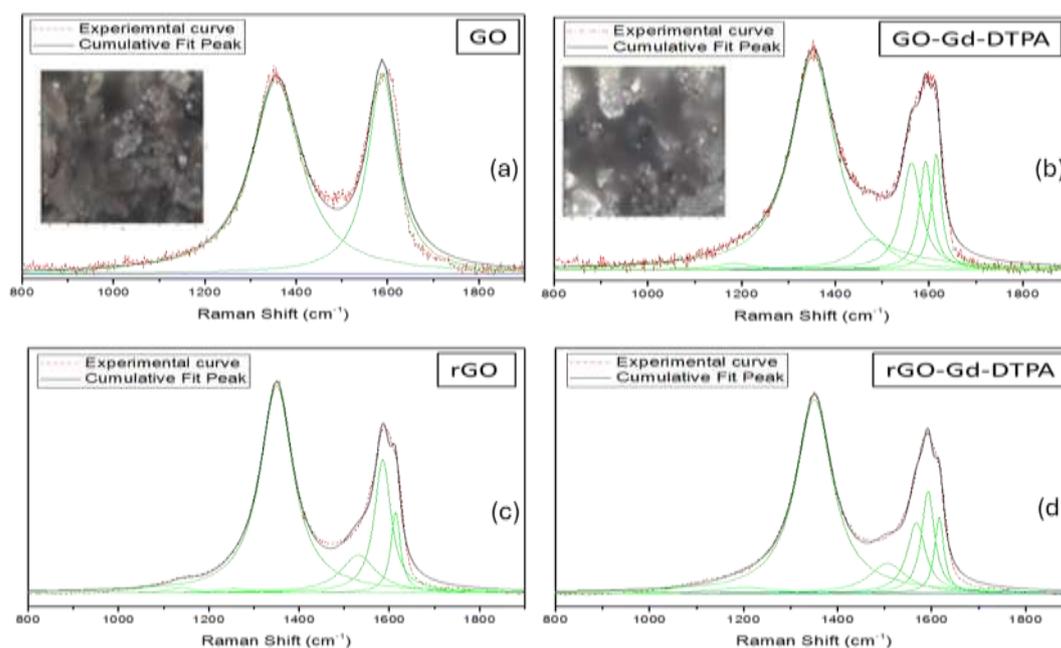


Figure 4. Déconvolution des spectres Raman pour un oxyde de graphène monocouche par rapport au matériau GO-Gd-DTPA à l'aide d'un laser d'excitation de 514 nm. Déconvolution des spectres Raman pour un oxyde de graphène réduit par rapport au matériau rGO-Gd-DTPA. Elle a été prise dans une plage allant de 800 cm^{-1} à $1\ 900\text{ cm}^{-1}$

C. Propriétés magnétiques

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur un magnétomètre SQUID (*Superconductor Quantum Interference Device*) MPMS d'une sensibilité de 1×10^{-8} emu. La magnétisation par unité de masse M (H, T) en emu/g a été mesurée dans les échantillons GO-DTPA et rGO-Gd-DTPA en faisant varier le champ magnétique (H) de $-15\ 000$ Oe à $+15\ 000$ Oe à la température 298 K.

Figures 5 (a) et (b) montrent la susceptibilité magnétique de la molécule magnétique Gd-DTPA chargée sur la surface d'oxyde de graphène (GO-Gd-DTPA) et (rGO-Gd-DTPA), respectivement. Le résultat surprenant montre un comportement paramagnétique sur les échantillons résultant de l'interaction entre Gd et le spin de l'électron du groupe carbonyle et/ou époxy de



l'échantillon. Ce comportement magnétique est étonnamment différent de ce qui a été rapporté auparavant dans la littérature. Les tests de magnétisation du graphène pure sans dopage et dopé au fragment Co-N4¹⁶. L'investigation de la propriété électrique du ferromagnétisme dans l'hétérostructure Fe₃O₄/graphène^{17,18,19}. Dans un oxyde de graphène, les électrons pi développent cependant un ferromagnétisme en raison de la structure unique du matériau.

Par conséquent, d'autres ont signalé un comportement superparamagnétique lorsque la fonctionnalité organique du matériau était réduite⁴². Une modification supplémentaire de l'environnement du groupe organique par le Gd-DPTA attaché sur le groupe carbonyle de l'oxyde de graphène modifie le comportement magnétique du matériau. Le graphique présente généralement des propriétés diamagnétiques. Par conséquent, de nombreux groupes de recherche ont signalé le ferromagnétisme de l'oxyde de graphène. Qui provient du groupe époxy en circulation dans les régions graphitiques et présente une courbe M-H en forme de la lettre S^{43,44}.

Récemment, il a été rapporté que le moment magnétique change avec le temps à basse température. Le comportement magnétique en fonction de la fréquence de la susceptibilité au courant alternatif (AC) de l'oxyde de graphite et il a montré du comportement de type verre de spin (Spin glass behaviour) lié aux interactions des composites^{45,46,47}. Dans cette étude. L'aimantation en fonction de la température, des recherches plus approfondies sur les propriétés magnétiques seront nécessaires. Figure 5 (c) donne des courbes hystérétiques comparatives des échantillons GO-Gd-DTPA et rGO-Gd-DTPA à température ambiante.

La valeur du champ coercitif H_C est très faible (<30 Oe) pour les deux échantillons à 298 K. Il convient de noter que l'échantillon GO-Gd-DTPA (M_{max} 25 emu/g) montre une valeur de moment magnétique comparativement inférieure à celle du rGO-Gd-DTPA (M_{max} 26 emu/g). Cela indique clairement que les groupes fonctionnalisés liés à l'oxygène, à savoir OH et COOH, sont en partie responsables des caractéristiques magnétiques des oxydes. Étant donné que les fonctionnalités ci-dessus sont progressivement supprimées au cours du processus de réduction pour la préparation de rGO-Gd-DTPA, cela révèle un moment magnétique plus faible. Notre étude sur FT-IR et UV-visible soutient fortement les observations ci-dessus.

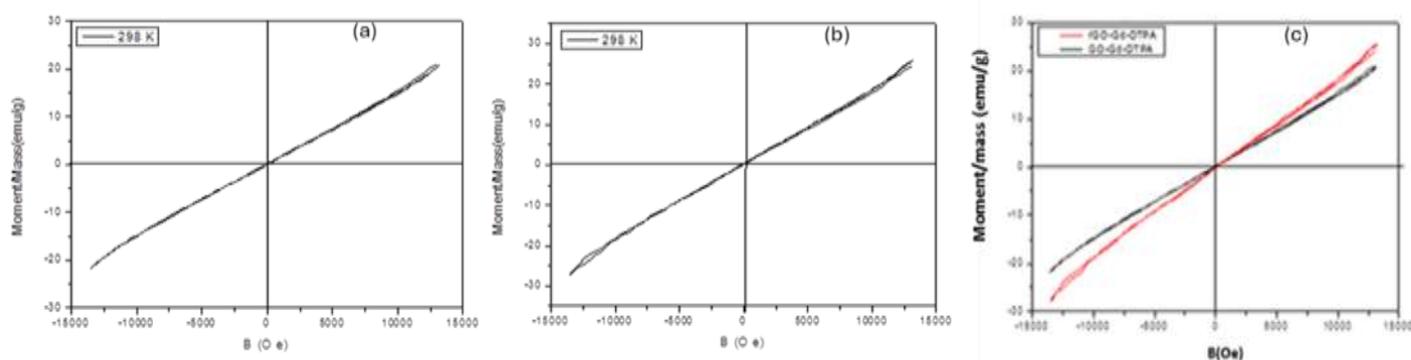


Figure 5. L'évolution du moment magnétique en fonction du champ magnétique pris dans l'intervalle de -15 000 à +15 000. Le comportement magnétique entre le balayage en avant et en arrière de l'échantillon (a) GO-Gd-DTPA, (b) rGO-Gd-DTPA et (c) comparaison du comportement hystérétique de GO-Gd-DTPA et de rGO-Gd-DTPA à température am-



biente. La concentration du groupe carboxylique augmente la pente du graphique. Même si les échantillons présentent un comportement paramagnétique à température ambiante

4. Conclusion

Le groupe carbonyle a été introduit sur la surface monocouche de graphène via la méthode modifiée de Hummer. Nitrate de sodium et permanganate de potassium utilisés comme oxydants dans cette réaction. Acide L-ascorbique utilisé pour obtenir de l'oxyde de graphène réduit. Une concentration plus faible de groupe carboxylate sur l'oxyde de graphène réduit a influencé les propriétés magnétiques et électroniques de l'échantillon. L'environnement magnétique Gd-DTPA a affecté les propriétés de transport électronique de l'oxyde réduit et de l'oxyde de graphène. Les résultats ont indiqué que le comportement paramagnétique n'a malheureusement pas été converti en comportements superparamagnétiques.

Il a été démontré que la concentration du groupe fonctionnel organique (carbonyle) augmente la pente de la courbe qui correspond à une concentration plus élevée de Gd dans le matériau. De plus, une modification de surface plus élevée de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit à l'aide de Gd-DTPA augmente l'excitation de l'électron (spin) de gadolinium dans sa dernière orbitale. Ces complexes peuvent être utilisés pour augmenter ou diminuer les temps de relaxation des noyaux de carbone 13 en spectrométrie RMN. Les travaux futurs devraient se concentrer sur la fluorescence car les matériaux ont montré une excitation plus élevée en termes de bande d'énergie. La stœchiométrie molaire (oxyde de graphène fonctionnalisé et ligand) et l'environnement chimique du graphène fonctionnalisé ont joué un rôle principal en termes de comportements magnétiques.

Références bibliographiques

1. N. A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. Sun (2009). Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Functionalization, and Applications in Bioimaging and Magnetic Energy Storage *Chem. Soc. Rev.*, 38: 2532–2542.
2. A. Moser, K. Takano, D. T. Margulies, M. Albrecht, Y. Sonobe, Y. Ikeda, S. Sun, E. E. Fullerton (2002), Magnetic recording: advancing into the future. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 35: 157–R167.
3. S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R. N. Muller (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chem. Rev.*, 108(6): 2064–2110.
4. Boris I. Kharisov, Oxana V. Kharissova, Alejandro Vázquez Dimas, Idalia Gómez De La Fuente, Yolanda Peña Méndez (2016). Graphene-supported coordination complexes and organometallics: properties and applications, *Coordination Chemistry*.
5. W. Rehman, N. Bashir (2010), *Transition Metal Complexes: The Future Medicines: Synthetic Route and Bioassay of Transition Metal Complexes*, p. 64, VDM Verlag Dr. Müller, Saarbrücken.
6. Ncube, C. Coleman, A. Strydom, E. Flahaut, A. de Sousa, S. Bhattacharyya (2018). Kondo effect and enhanced magnetic properties in gadolinium functionalized carbon nanotube supramolecular complex *Scientific report*.



7. S. K. Sabyasachi, S. Majumdar, S. Giri (2011). Nanocrystallite interface effect and exchange bias phenomenology in Cr₂O₃ and NiO nanoparticles. *Solid State Commun*, 151: 1515–1519.
8. A. Punnoose, H. Magnone, M. S. Seehra, J. Bonevich (2001), Bulk to nanoscale magnetism and exchange bias in CuO nanoparticles, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 64: 174420.
9. M. J. Benitez, O. Petravic, E. L. Salabas, F. Radu, H. Tu'ysu'z, F. Schu'th, H. Zabel (2008). Evidence for Core-Shell Magnetic Behavior in Antiferromagnetic Co₃O₄ Nanowire. *Phys. Rev. Lett.*, 101: 097206.
10. P. Dutta, M. S. Seehra, S. Thota, J. Kumar (2008), A comparative study of the magnetic properties of bulk and nanocrystalline Co₃O₄. *J. Phys.: Condens. Matter*, 20: 015218.
11. Sk. Sabyasachi, M. Patra, S. Majumdar, S. Giri (2012). Glassy magnetic phase driven by short-range charge and magnetic ordering in nanocrystalline La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_{3-δ}: Magnetization, Mossbauer, and polarized neutron studies, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 86: 104416.
12. S. Sarkar, A. Mondal, N. Giri, R. Ray (2019). Novel one pot synthesis and spectroscopic characterization of a folate-Mn₃O₄ nanohybrid for potential photodynamic therapeutic application. *Royal Society of Chem*, 21: 260-267.
13. T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. Prud'Homme, L. C. Brinson (2008). Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites, *Nat. Nanotechnol*, 3: 327–331.
14. X. Wang, S. Tabakman, H. Dai (2008). J. Am. Atomic Layer Deposition of Metal Oxides on Pristine and Functionalized Graphene, *Chem. Soc.*, 130: 8152–8153.
15. Chongmin Zhang, Xiaolong Fu, Xuexue Zhang, Jizhen Li, Xuezhong Fan Guofang Zhang (2020). The Effects of Metal Complexes of Nano-Graphene Oxide to Thermal Decomposition of FOX-7, *Nanomaterials (Basel)*. Jan, 10(1): 144.
16. He et al. (2021). Embedding atomic cobalt to graphene lattice activate room temperature ferromagnetism, *Nat. Commun. Springer Nature*, 12: 1854.
17. Liu et al. (2022). Electrical Control of Magnetism through Proton Migration in Fe₃O₄/Graphene Heterostructure, *Nano Lett. American chemical society*, 22: 4392.
18. W. Hu, C. Wang, H. Tan, H. Duan, G. Li, N. Li, Q. Ji, Y. Lu, Y. Wang, Z. Sun, F. Hu, W. Yan (2021). Embedding atomic cobalt to graphene lattice activate room temperature ferromagnetism, *Nat. Commun.* 12: 1854.
19. Ge et al. (2023). Edge magnetism of triangular graphene nanoflakes embedded in hexagonal boron nitride, *Carbon. Elsevier*, 203: 59.
20. Perry T Yi (2015). Design, Synthesis, and Characterization of Graphene–Nanoparticle Hybrid Materials for Bioapplications, *Chem. Rev*, 115(7).
21. K. Jasuja, J. Linn, S. Melton, V. Berry (2010). Laser Assisted Photocatalytic Reduction of Metal Ions by Graphene Oxide *J. Phys. Chem. Lett.*, 1: 1853.
22. P. R. Wallace (1947). The Band Theory of Graphite, *Phys. Rev.*, 71: 622.
23. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306: 666-669.
24. J. Wintterlin, M. L. Bocquet (2009). Graphene on Metal Surfaces, *Surf. Sci.*, 603: 1841-1852.
25. C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer (2006). Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene, *Science*, 312: 1191-1196.



26. T. A. Land, T. Michely, R. J. Behm, J. C. Hemminger, G. Comsa (1992). STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition, *Surf. Sci*, 264: 261-270.
27. K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong (2009). Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457: 706-710.
28. M. Eizenberg, J. M. Blakely (1979). Carbon monolayer phase condensation on Ni(111), *Surf. Sci*, 82: 228-236.
29. A. Servant, et al. (2016), Gadolinium-functionalised multi-walled carbon nanotubes as a T₁ contrast agent for MRI cell labelling and tracking. *Elservier, carbon*, 97: 126-133.
30. W. Choi, J. Lee (2012). *Graphene: Synthesis and Applications*. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton.
31. Jean-Sébastien Py, Alexandra Garnier, Gwenn Vo Van Regnault, Jean-François Munoz (2011). Occurrence du gadolinium anthropique dans les eaux destinées à la consommation humaine. *Euro Reference: les cahiers de la référence*, 5: 26-29.
32. Ali Mc Cluskie (2016). *Birds and renewable energy, why counting counts*, Bird marketing, MMTA Publié.
33. D. Bikiaris, et al. (2010), Microstructure and properties of polypropylene/carbon nanotube nano composites, *Mat.* 3(4): 2884-2946.
34. S.M. Avdoshenko, I.N. Ioffe, G. Cuniberti, L. Dunsch, A.A. Popov (2011). Organometallic complexes of graphene: toward atomic spintronics using a graphene web, *ACS Nano*, 5: 9939.
35. I. K. Boris et al. (2016). Graphene-supported coordination complexes and organometallics: Properties and applications. *J of coord. Chem*, 69(7): 1-37.
36. S. Sarkar, S. Niyogi, E. Bekyarova, R.C. Haddon (2011). Chemistry at Dirac point of graphene, *Chem. Sci.*, 2: 1326.
37. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, 45:1558–1565.
38. C. Castiglioni, C. Mapelli, F. Negri, G. Zerbi (2001). Confinement effect in one and two dimensions. *J. Chem. Phys*, 114: 963–974.
39. K. Li, J. I. Hayashi, C. Z. Li (2006). FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal *Fuel*, 85: 1700-1707.
40. Jiali Z, Haijun Y, Guangxia S, Ping C. Jingyan Z., Shouwu G (2010). Reduction of graphene oxide *via* ascorbic acid. *Chem. Commun*, 46: 1112-1114.
41. H. Shirakava, T. Ito, S. Ikeda (1973). Raman Scattering and Electronic Spectra of Poly(acetylene). *J. Polym.*, 4: 460-462.
42. S.K. Sarkar, K.K. Raul, S.S. Pradhan, S. Basu, A. Nayak (2014). Magnetic properties of graphite oxide and reduced graphene oxide, *Elsevier*, 64: 78-82.
43. D. Lee, J. Seo, X. Zhu, J. M. Cole, H. Su (2015). Magnetism in graphene oxide induced by epoxy groups Available. *Appl. Phys. Lett.*, 106 : 172402.
44. T. Tang, et al. (2014). Identifying the magnetic properties of graphene oxide. *Appl. Phys. Lett.*, 104: 123104 (41).
45. Dahye lee et al. (2017), Spin-Glass Behavior in Graphene Oxide Powders Induced by Nonmagnetic Sodium Sulfate. *Chemistry of Materials*, 29 (9): 3873 – 3882.
46. Filippo S. Boi et al. (2021). Twist-angle-disorder and sulfur-induced annihilation of percolative magnetism in exfoliated lamellae of highly oriented pyrolytic graphite. *Elservier*, 2: 100022



47. Victoria N. Syryamina et al. (2023). Validation of Structural Grounds for Anomalous Molecular Mobility in Ionic Liquid Glasses. *Phys. Chem*, 25: 25720-25727.