

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



Université 8 Mai 1945 Guelma  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département : Génie des Procédés

## Mémoire du Projet de fin d'étude

*2<sup>ème</sup> Année Master*

---

---

*Synthèse de l'oxyde de graphène réduit et  
des composites métalliques de graphène à base de Nickel et Cobalt*

---

---

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Présenté par :

*GUEMIHI Nedjma*

Sous la Direction de :

*Dr. CHERAITIA Abdallah*

Octobre 2020

## **Remerciements**

*Tout d'abord, je souhaite exprimer toute ma gratitude à « الله » qui m'a mis sur bon chemin, puis m'a guidé avec sa bienveillance jusqu'à la fin de mon parcours de master.*

*Je souhaite qu'Il reçoit à travers ces lignes toutes les marques de ma reconnaissance. Mes sincères remerciements à mon directeur de mémoire Dr CHERAITIA Abdallah, qui a dirigé ce travail. Je lui exprime ma reconnaissance pour l'encadrement qu'il m'a réservé, pour ses conseils constructifs et ses encouragements.*

*Je présente mes vifs remerciements et mon profond respect à tous les membres du jury. En ce qui concerne mes amies, je leur dis merci pour leur soutien ainsi que leur encouragement sans failles et sans relâche durant ces cinquièmes dernières années. Avec un grand plaisir je réserve ces quelques lignes en signe de gratitude et reconnaissance à tous ceux et celles qui ont contribué à la réalisation de cette étude.*

*A mes parents*

*A Ibtihel*

*A toute ma famille*

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

***Nedjma.***

# Sommaires

<i>LISTE DES FIGURES</i> .....	v
<i>LISTE DES TABLEAUX</i> .....	vii
<i>LISTE DES ABREVIATIONS</i> .....	viii
<i>Introduction générale</i> .....	1

## *PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE*

### *Chapitre I : Généralistes sur le graphène et ses composites*

<i>I-1- Introduction</i> .....	3
<i>I-2- Structure du graphène</i> .....	3
<i>I-3- Propriétés du graphène</i> .....	4
<i>I-4- Méthodes de synthèse du graphène</i> .....	4
<i>I-4-1- Exfoliation chimique</i> .....	5
<i>La première étape</i> .....	6
<i>La deuxième étape:</i> .....	8
<i>La troisième étape</i> .....	8
<i>I-4-2- Exfoliation électrochimique</i> .....	8
<i>I-5- Applications du graphène</i> .....	10
<i>I.6. Synthèses des composites de graphène</i> .....	12
<i>I.6.1. Fonctionnalisation du graphène</i> .....	12
<i>A. Modification par des interactions non-covalentes</i> .....	12
<i>B. Modification par des interactions covalentes</i> .....	13
<i>C. Modification par des interactions covalentes</i> .....	13

## *PARTIE EXPERIMENTALE*

### *Chapitre II : Techniques expérimentales*

<i>II.1 Montages et appareillages de synthèses</i> .....	14
<i>II.1.1 Montages des synthèses</i> .....	14
<i>II.1.2 Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation électrochimique</i> .....	14
<i>II.1.3 Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation chimique (méthode d'Hummers)</i> .....	14
<i>II.1.4 Montage de réduction</i> .....	15
<i>II.2 Appareillages</i> .....	16
<i>II.2.1 Séchage</i> .....	16
<i>II.2.2 Ultrasons</i> .....	16
<i>II.2.3 Balance analytique</i> .....	16
<i>II.2.4. Voltalab</i> .....	17

<i>II.3. Techniques de caractérisation</i> .....	17
II.3.1 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	17
II.3.2. Spectroscopie UV-visible .....	20
II.3.3. Montage de test de conductivité .....	21

### *Chapitre III : Résultats et discussion*

<i>Objectifs</i> .....	22
<i>III.1 Réactifs et solvants utilisés</i> .....	22
<i>III.2. Synthèse de l'oxyde de graphène réduit (OGr) à partir du graphite</i> .....	23
<i>III.2.1. Exfoliation électrochimique en utilisant KOH</i> .....	23
<i>III.2.2. Exfoliation chimique (méthode d'Hummers modifiée)</i> .....	25
<i>III.2.2.1. Première étape : Oxydation du graphite</i> .....	25
<i>III.2.2.2. Deuxième étape : Réduction de l'oxyde de graphène par l'hydrazine</i> .....	27
<i>III.2.3. Caractérisation</i> .....	28
<i>III.2.3.1. Tests de conductivité</i> .....	28
<i>III.2.3.2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge (FTIR)</i> .....	29
<i>III.2.3.3. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible</i> .....	30
<i>III.3. Synthèses chimique des composites métalliques avec le graphène ou l'oxyde de graphène</i> .....	32
<i>III.3.1. Synthèses chimique des composites à base de Nickel</i> .....	32
<i>III.3.2. Synthèses chimique des composites à base de Cobalt</i> .....	36
<i>III.4. Tests de dépôts électrochimique sur graphène par voltampérométrie</i> .....	39
<i>III.4.1. Voltampérogramme du couple <math>[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}</math> sur graphène</i> .....	39
<i>III.4.2. Tests de dépôts de Ni sur graphène par voltampérométrie</i> .....	41
<i>III.4.3. Tests de dépôts de Cobalt sur graphène par voltampérométrie</i> .....	44
<i>Conclusions générales</i> .....	48
<i>Références bibliographiques</i> .....	50

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre -I

Figure I. 1 : Représentations schématique de la structure du graphène. ....	3
Figure I. 2 : Structure électronique du Graphene (représentation du point de Dirac. ....	4
Figure I. 3 : Techniques Bottom-Up et Top-Down. ....	5
Figure I. 4 : Les trois techniques d'exfoliation chimique du graphite ....	6
Figure I. 5: Procédés d'oxydation des flocons de graphite par la méthode Hummers. ....	7
Figure I. 6 :Oxydation du graphite pour préparer l'oxyde de graphite. ....	7
Figure I. 7 : Structure de l'oxyde de Graphene.....	8
Figure I. 8 :Schéma représentant l'exfoliation électrochimique ....	9
Figure I. 9 :Mécanisme d'exfoliation électrochimique proposé par Khaled Perez et coll.....	10
Figure I. 10 : Les application du graphène.....	12
Figure I. 11 : Modèle schématique général illustrant les sites actifs possibles sur le graphène et ses matériaux associés pour diverses réactions catalytiques ....	13

### Chapitre -II

Figure II. 1 : Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation électrochimique. ....	14
Figure II. 2 : Montage de synthèse de l'OGr par la méthode d'Hummers. ....	15
Figure II. 3 : Montage de réductionl'hydrazine. ....	15
Figure II. 4 : Photo de l'appareille à ultrasons ....	156
Figure II. 5 : Photo de l'étuve utilisé pour le séchage. ....	16
Figure II. 6 : Photos de la balance analytique et technique. ....	17
Figure II. 7 : Photo de l'appareille Voltalab.....	17
Figure II. 8 : Appareille la spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (FTIR). ....	178
Figure II. 9: Faisceau infrarouge traversant un cristal trapézoïdal d'ATR. ....	18
Figure II. 10 : Spectromètre ATR de type Agilent ATR Cary 630 FTIR... ..	19
Figure II. 11 : Spectromètre UV-Visible de type LANGE DR 6000. ....	20
Figure II. 12 : Montage de test de conductivité.....	21

### Chapitre -III

Figure III. 1 : Résumé des objectifs de notre travail. ....	22
Figure III. 2 : Etapes de production du graphène par exfoliation électrochimique de graphite dans KOH ....	23
Figure III. 3 : Mécanisme d'exfoliation électrochimique avec KOH.....	25

Figure III. 4 : Etapes de production de l'OG par la méthode d'Hummers.....	25
Figure III. 5 : Etapes de production de l'OG par la méthode d'Hummers. ....	26
Figure III. 6 : Montage de réduction de l'OG par l'hydrazine. ....	27
Figure III. 7 : schéma réactionnel proposé pour la réduction de l'époxy de l'OG par l'hydrazine.....	28
Figure III. 8 : spectre infrarouge de OGr synthétisé par l'hydrazine et le OGr synthétisé par KMnO4 et le OGr synthétisé électrochimiquement en comparaison avec le Graphène. ....	29
Figure III. 9 : Spectres UV de l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit (eau). ....	31
Figure III. 10 : Etapes suivies de la réduction de graphène avec l'hydrazine et nickel. ....	32
Figure III. 11 : Spectres FTIR de composite OG-Ni et G-Ni élaborés. ....	34
Figure III. 12 : Spectres UV-Visible de composite G-Ni et OG-Ni élaborés. ....	35
Figure III. 13 : Etapes suivies de la réduction d'OG avec l'hydrazine et Cobalt. ....	37
Figure III. 15 : Spectres FTIR de composite G-Co et OG-Co élaborés. ....	38
Figure III. 16 : Voltampérogramme de la solution K3[Fe(CN)6]. ....	39
Figure III. 17 : Cycles voltampérométrique de la solution K3[Fe(CN)6]. ....	40
Figure III. 18 : Cycles voltampérométrique de G-Ni élaborés par Voltamétrie cyclique. ....	42
Figure III. 19 : Spectres FTIR de composite G/Ni élaborés par Voltamétrie cyclique. ....	42
Figure III. 20 : Spectres UV-Visible de composite G/Ni élaborés par Voltamétrie cyclique..	43
Figure III. 21 : Voltampérométrie de composite G-Co en fonction de la concentration. ....	44
Figure III. 22 : Spectres FTIR de composite G-Co élaborés par Voltamétrie cyclique.....	46
Figure III. 23 : Spectres UV-Visible de composite G-Co élaborés par Voltampérométrie ....	46

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I. 1 :</b> Etapes de production de l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite. ....	5
<b>Tableau I. 2 :</b> Différentes méthodes d'oxydation du graphite. ....	7
<b>Tableau III. 1 :</b> Propriétés des réactifs et solvants utilisés dans ce travail.. ....	22
<b>Tableau III. 2 :</b> Tests de conductivité de l'OG et OGr. ....	28
<b>Tableau III. 3 :</b> Tableau des composites métalliques élaborés. ....	32

## LISTE DES ABREVIATIONS

**G** : Graphène

**OG** : Oxyde de Graphène

**OGr** : Oxyde de graphène réduit

**Ni** : Nickel

**Co** : Cobalt

**VC** : Voltamétrie cyclique

**ER** : Electrode de référence

**ET** : Electrode de travail

**CE** : Contre électrode

**ECS** : Electrode de calomel saturé

**FTIR** : Infrarouge à transformé de fourrier

**DMF** : Diméthylformamide

**HCl** : Acide chlorhydrique

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** : Peroxyde d'hydrogène

# **Introduction**

## **Générale**

### Introduction générale

Le graphène est un matériau bidimensionnel cristallin, forme allotropique du carbone [1]  $sp^2$  disposés en une structure en nid d'abeilles qui présente des propriétés exceptionnelles (électroniques, thermique, mécaniques et optiques) des qualités qui sont rarement associées dans un seul matériau, le graphène trouve déjà beaucoup d'applications dans tous les domaines (électronique, médical, énergétique, aérospatiale, nanotechnologie...), il peut être un constituant important de technologie future de par ses propriétés et ses capacités d'applications sans limite, en particulier dans le domaine des nanotechnologies. Les axes de recherches sur le graphène et ses dérivés sont très diversifiés, en vue de maîtriser la production à large échelle de ce matériau et de trouver de nouvelles applications à ces matériaux. L'oxyde de graphène issue lors de la fabrication du graphène par voie chimique, est facilement dispersible dans l'eau et dans les solvants organiques à cause de la présence des fonctions oxygénés.

La fonctionnalisation du graphène et l'oxyde de graphène permet d'améliorer un grand nombre de propriétés physico-chimiques pour devenir plus adaptables pour beaucoup d'applications. La fonctionnalisation chimique se présente selon deux approches : non-covalente et covalente, la modification selon l'approche non-covalent préserve la structure (du système  $\pi$ -conjugue) et avec des interactions relativement faibles, ce qui peut influencer la stabilité des composites élaborer et rétrécir les domaines d'applications ; tandis que les composites élaborés selon l'approche covalente, présentent des liaisons plus fortes, ce qui se répercute sur les propriétés des composites élaborés.

Les objectifs de notre travail se résument à :

- Synthétiser l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite par voie chimique en utilisant la méthode d'HUMMERS et par exfoliation électrochimique.
- Fonctionnaliser le graphène et l'oxyde de graphène (OG) en utilisant le Nickel et le Cobalt par voie oxydative chimique.
- Effectuer des tests de dépôts de Nickel et de Cobalt sur le graphène par voltampérométrie.

Dans ce cadre, notre présent travail porte sur la synthèse et la fonctionnalisation du graphène et l'oxyde de graphène.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, on donne des notions générales sur le graphène ; propriétés, applications, synthèses, fonctionnalisation et composites.
- Le deuxième chapitre, contient les montages et les appareillages expérimentaux que nous avons utilisé pour la réalisation de notre travail.
- Le troisième chapitre porte sur l'étude expérimentale, nous les avons réservés pour :
  - ✚ Les différentes synthèses que nous avons effectué.
  - ✚ Les interprétations et discussion des résultats obtenus.

Enfin des conclusions viendront dresser le bilan des travaux réalisés.

**PARTIE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

**Chapitre I :**  
**Généralités sur le graphène**  
**et ses composites**

### I-1- Introduction

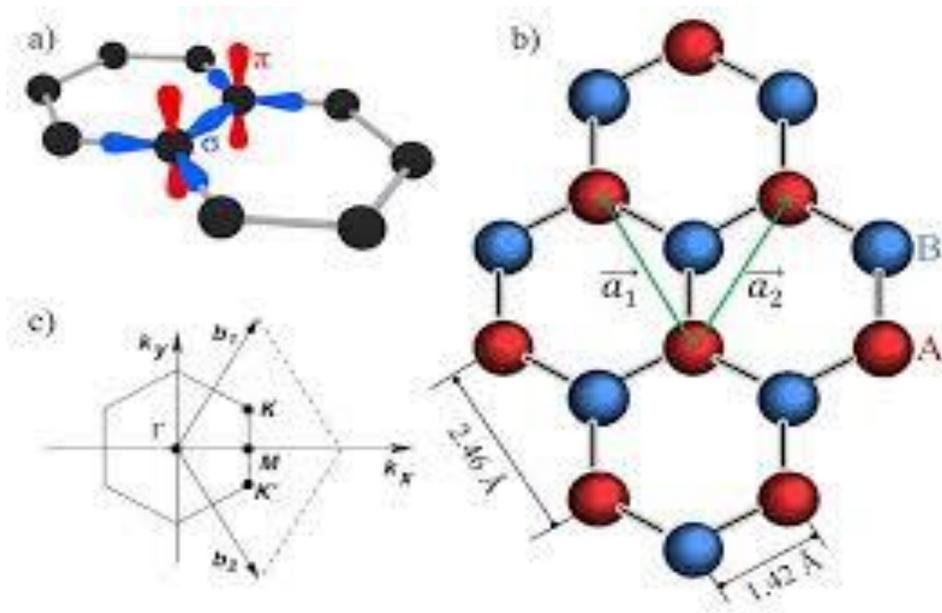
Le graphène est un nouveau matériau qui a été isolé la première fois en 2004 par A. Geim et K. Novoselov [1], avec des propriétés exceptionnelles, il trouve actuellement des applications dans tous les domaines : électronique, médical, énergétique, aérospatiale, nanotechnologie... etc.

Le graphène pure est encore très cher et il n'y a que quelques sociétés qui monopolisent la production mondiale du graphène, essentiellement en Chine et au états unis USA. Les techniques industrielles actuelles sont encore assez complexes, c'est pour cela que les recherche visent à simplifier et généraliser la production par de nouvelles méthodes.

La fonctionnalisation du (graphène, d'oxyde de graphène ou d'oxyde de graphène réduits) se fait soit par voie non covalente, soit par voie covalente conduit à des composites avec des propriétés très intéressantes qui trouvent aussi de nouvelles applications dans tous les domaines.

### I-2- Structure du graphène

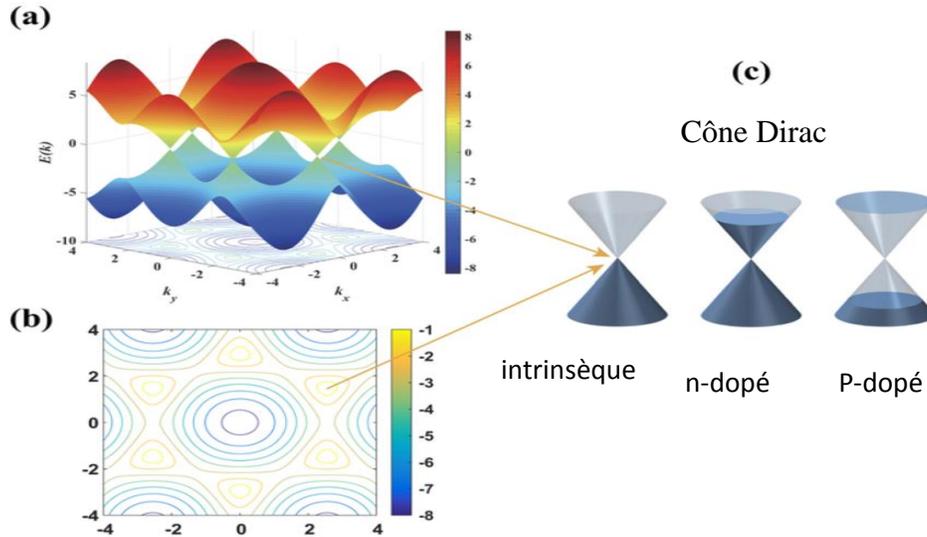
Le terme graphène multicouche ( $\leq 10$ ) est utilisé par la communauté scientifique pour désigner un empilement de plusieurs couches de graphène liées les unes aux autres par des forces de Van der Waals avec des distances inter-plans de 3,35 Å. Le graphène représente un plan d'atomes de carbone, soit une structure hexagonale en 2D avec une hybridation  $sp^2$  ce qui conduit à la formation de trois liaisons  $\sigma$  (responsables de la rigidité et des propriétés mécaniques du Graphene) et d'une liaison  $\pi$  (responsables de la conduction électronique) [2].



*Figure I. 1 : Représentations schématisées de la structure du graphène .*

### I-3- Propriétés du graphène

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



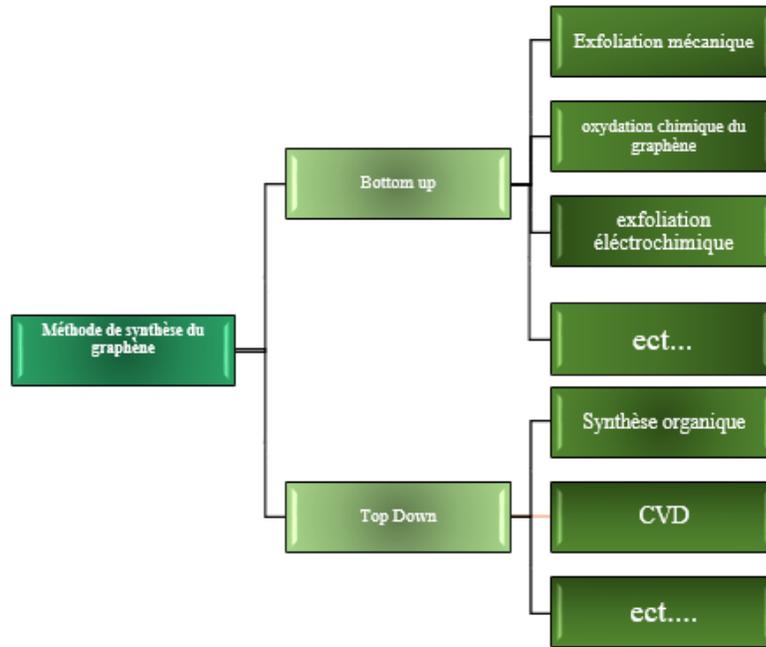
**Figure I. 2 :** Structure électronique du Graphene (représentation du point de Dirac.[3]

La plus marquante étant la très grande mobilité électronique (les  $\mu \approx 230\,000\text{ cm}^2/(\text{V.s})$  à température ambiante) qui est liée à la conjugaison dans le graphène avec Zéro-bande Gap entre la bande de valence et la bande de conduction, c'est un très bon conducteur de la chaleur ( $5300\text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ , à 300 K) avec une transmittance de 97,7 % dans le domaine spectral du visible, avec un module de Young égal de 1 TPa et une résistance à la rupture de  $48000\text{ kN.m.kg}^{-1}$  (300 fois l'acier), avec une excellente flexibilité et un allongement à la rupture de 25 %. [4]

Avec une très grande surface spécifique, de  $2630\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , les réactions avec le graphène se font soit par voie covalente sur les doubles liaisons du système  $\pi$ -conjugué, soit par interaction non dues au déplacement de la densité. [3]

### I-4- Méthodes de synthèse du graphène

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

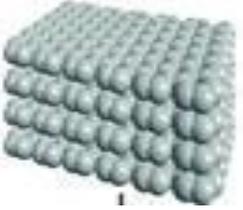
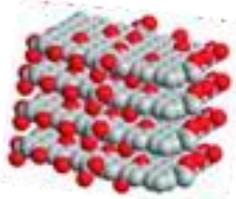
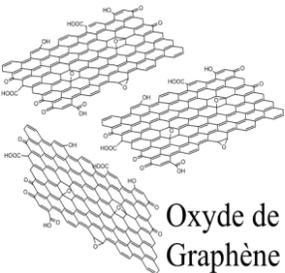
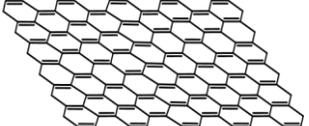


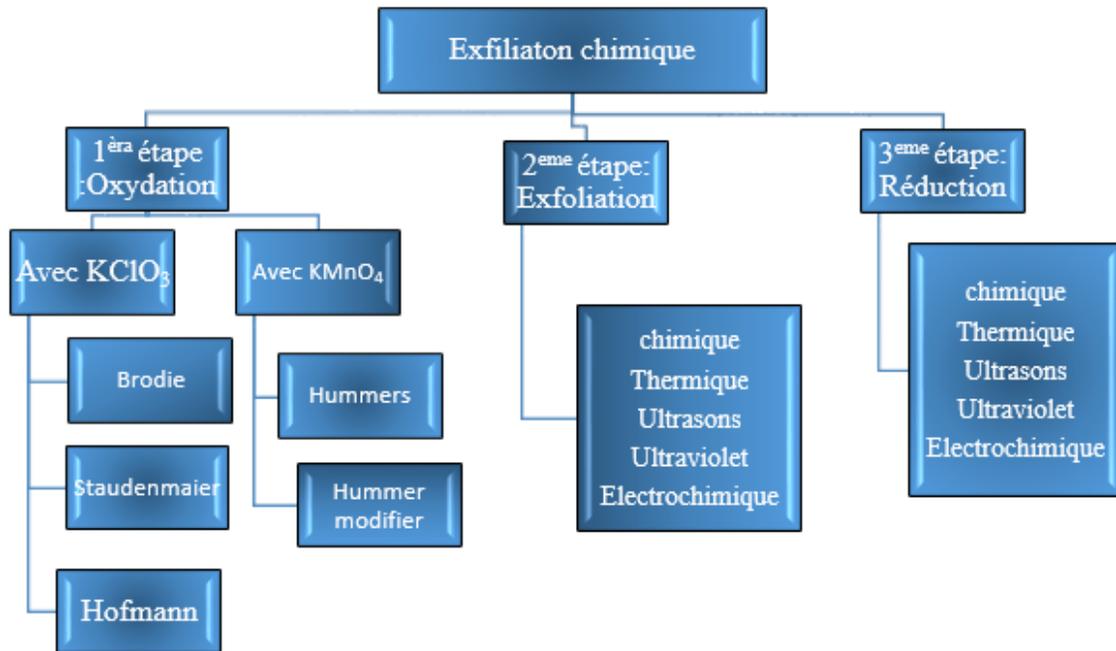
*Figure I. 3 : Techniques Bottom-Up et Top-Down.*

**I-4-1- Exfoliation chimique**

La voie chimique est une alternative qui s'est développée fortement pour produire du graphène à l'échelle industrielle et à bas cout en utilisant du graphite [5]. Les étapes de production de l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite, sont résumées dans le schéma suivant :

*Tableau I. 1 : Etapes de production de l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite.*

	<u>Oxydation</u>	<u>Exfoliation</u>	<u>Réduction</u>	
				
Graphite	Oxyde de graphite	Oxyde de Graphène	Graphène	



**Figure I. 4 :** les trois techniques d'exfoliation chimique du graphène.

**La première étape**

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

Ce qui augmente l'espace interfoliaire de graphène, de 3,4 Å à 9,5 Å .

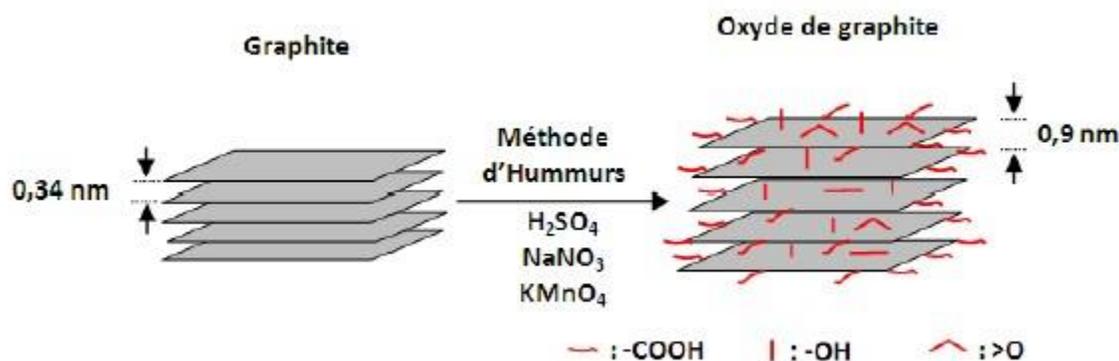


Figure I. 5 : Procédés d'oxydation des flocons de graphite par la méthode Hummers [6].

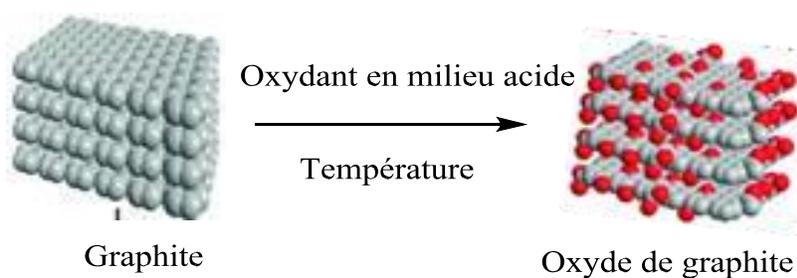


Figure I. 6 : Oxydation du graphite pour préparer l'oxyde de graphite.

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

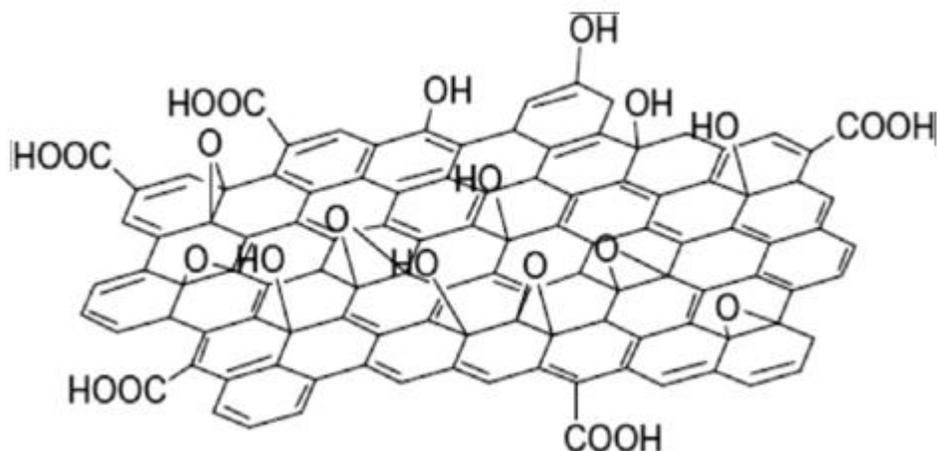
Tableau I. 2 : Méthodes d'oxydation du graphite.[3]

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

### *La deuxième étape*

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

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



*Figure I. 7 : Structure de l'oxyde de Graphene.*

### *La troisième étape*

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

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

#### **I-4-2- Exfoliation électrochimique**

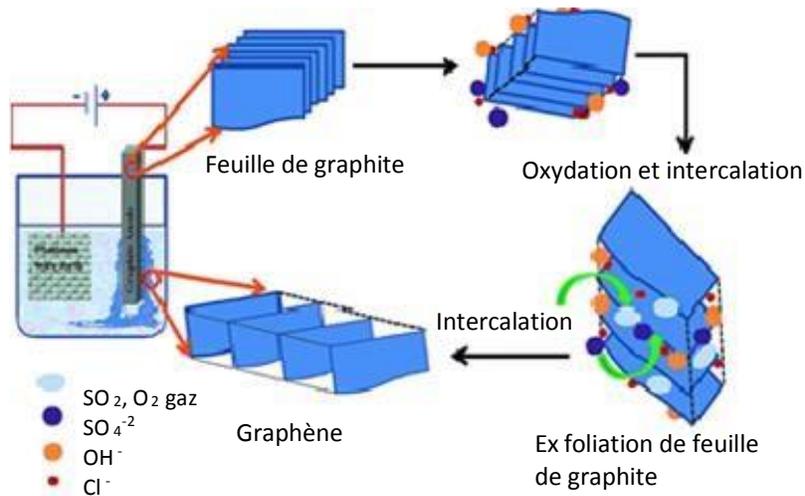
L'exfoliation électrochimique d'une électrode en graphite est réalisée en utilisant une solution aqueuse ionique (électrolyte) tels que :  $\text{KOH}$  ( $\text{NH}_4$ ) $_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ...etc., afin de former des

couches de Graphene tout en éliminant les agents oxydants/réducteurs. Le mécanisme d'exfoliation électrochimique proposé par Khaled Parvez, se résume à : [7]

✚ L'application de tension de polarisation entraîne une réduction de l'eau à la cathode, créant des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^*$ ) et oxygène ( $\text{O}^*$ ) qui oxydent les limites de bord et / ou de grain du graphite.

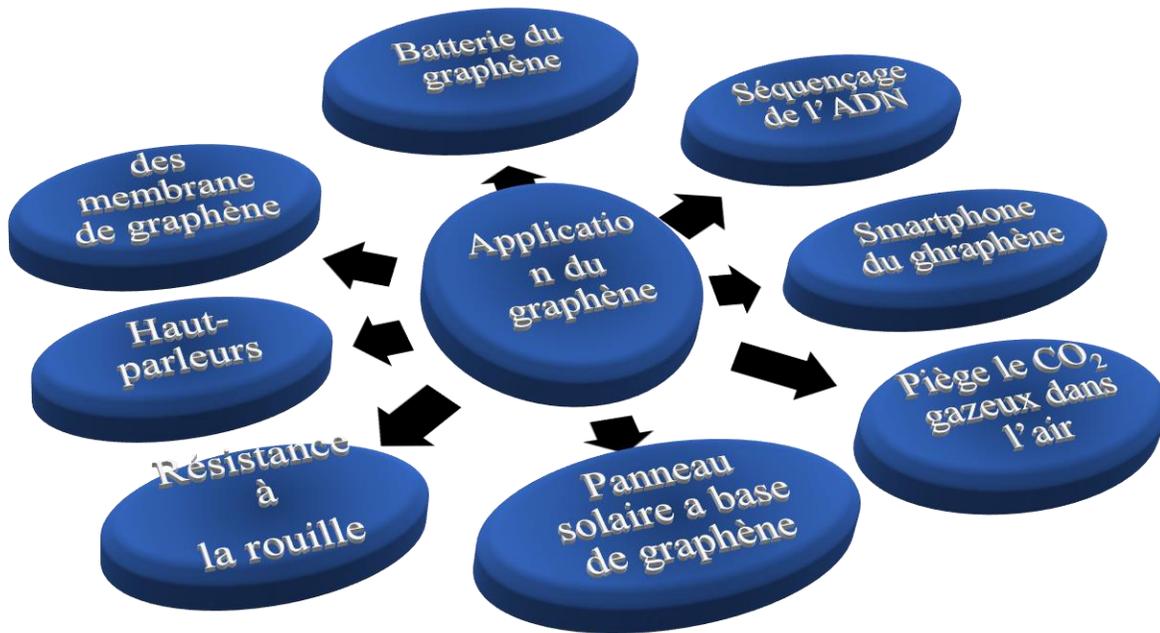
✚ L'oxydation aux limites des bords et des grains conduit ensuite à la dépoliarisation et à l'expansion des couches de graphite, facilitant ainsi l'intercalation des ions sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) dans les couches graphitiques. Au cours de cette étape, les molécules d'eau peuvent CO-intercaler avec les anions  $\text{SO}_4^{2-}$ .

✚ La réduction des anions  $\text{SO}_4^{2-}$  et l'auto-oxydation de l'eau produisent des espèces gazeuses telles que  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  et autres, comme en témoigne l'évolution vigoureuse des gaz au cours du processus électrochimique. Ces espèces gazeuses peuvent exercer des forces importantes sur les couches de graphite, qui sont suffisantes pour séparer les couches de graphite faiblement liées les unes des autres.



*Figure I. 8 : Schéma représentant l'exfoliation électrochimique.*

### I-5- Applications du graphène



*Figure I. 9 : Les Application du graphène.*

Toutes ces propriétés sont passionnantes pour les chercheurs et les entreprises du monde entier, car le graphène a le potentiel de révolutionner des industries entières, dans les domaines de l'électricité, de la conductivité, de la production d'énergie, des batteries, des capteurs et plus encore [8].

#### ***Applications mécaniques***

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

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

### ***Applications thermiques***

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

### ***Stockage d'énergie***

Le graphène étant le matériau le plus fin au monde, il présente également un rapport surface / volume extrêmement élevé. Cela fait du graphène un matériau très prometteur pour une utilisation dans les batteries et les supercondensateurs. Le graphène peut permettre aux batteries et aux supercondensateurs (et même aux piles à combustible) de stocker plus d'énergie - et de se recharger plus rapidement également.

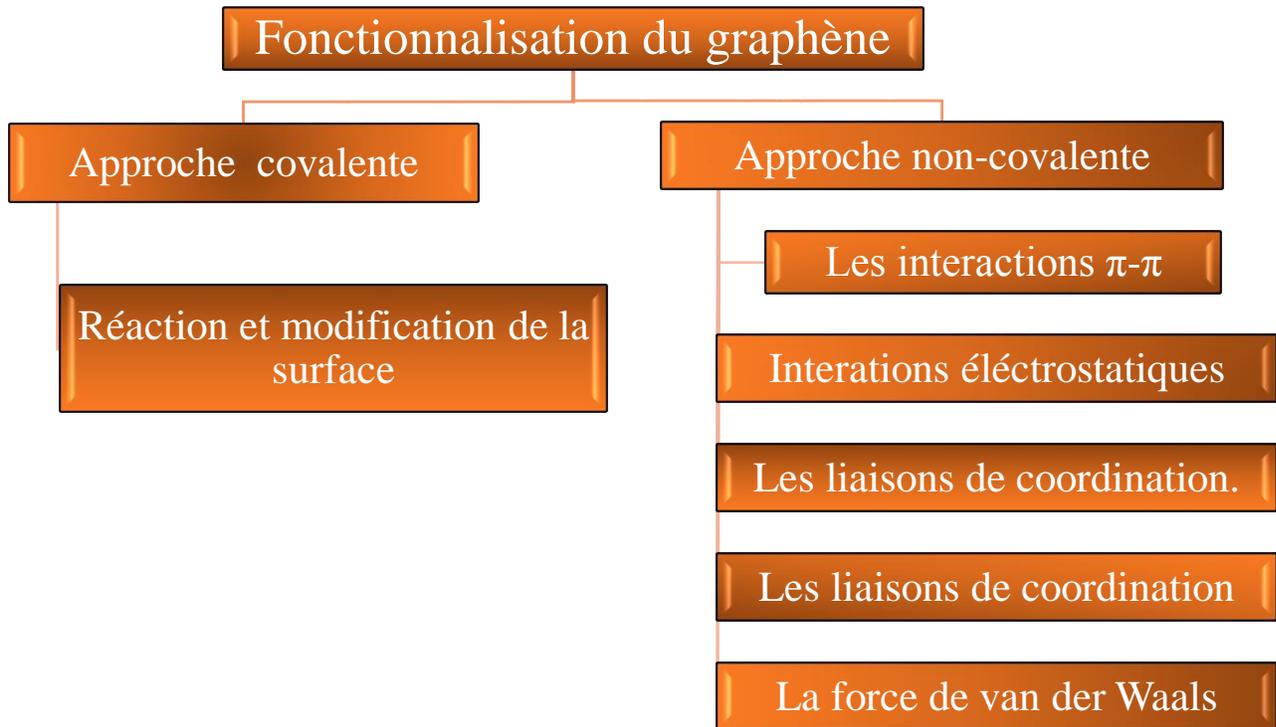
### ***Revêtements, capteurs, électronique et autres***

Le graphène est très prometteur pour des applications supplémentaires : revêtements et peintures anticorrosion, capteurs efficaces et précis, électronique plus rapide et efficace, écrans flexibles, panneaux solaires efficaces, séquençage d'ADN plus rapide, administration de médicaments, etc. Le graphène est un élément de base tellement important qu'il semble que toute industrie puisse bénéficier de ce nouveau matériau. Le temps nous dira où le graphène aura effectivement un impact - ou si d'autres nouveaux matériaux seront plus appropriés.

## I.6. Synthèses des composites de graphène

La fonctionnalisation du graphène se fait soit par voie non covalente, soit par voie covalente conduit à des composites avec des propriétés très intéressantes qui trouvent aussi de nouvelles applications dans tous les domaines.

### I.6.1. Fonctionnalisation du graphène



**Figure I. 10 :** La fonctionnalisation covalente et non covalente du graphène.

#### A. Modification par des interactions non-covalentes

Ce type de fonctionnalisation peut être accompli par l'adsorption de surfactants, de polymères ou de molécules aromatiques à la surface du graphène sur la surface du graphène à l'aide des forces électrostatiques, les types d'interactions non covalentes comprennent :

- Les interactions  $\pi$ - $\pi$ .
- Interactions électrostatiques.
- La liaison hydrogène.
- Les Liaisons de coordination.
- La force de van der Waals.

Parmi les liaisons faibles qui permettent des interactions non covalentes, on a la liaison hydrogène qui relie les molécules. Elle implique un atome d'hydrogène et un atome plus électronégatif

(l'oxygène, l'azote, le fluor.). La liaison de van der Waals est une interaction électrique de faible intensité entre deux atomes, molécules, ou entre une molécule et un cristal, elle a trois origines :

- **Forces de Keesom** : Interaction électrostatique entre deux multipôles permanents.
- **Forces de Debye** : Interaction attractive entre un multipôle permanent et un multipôle induit.
- **Forces de London** : Interaction électrostatique attractive entre deux multipôles induits.

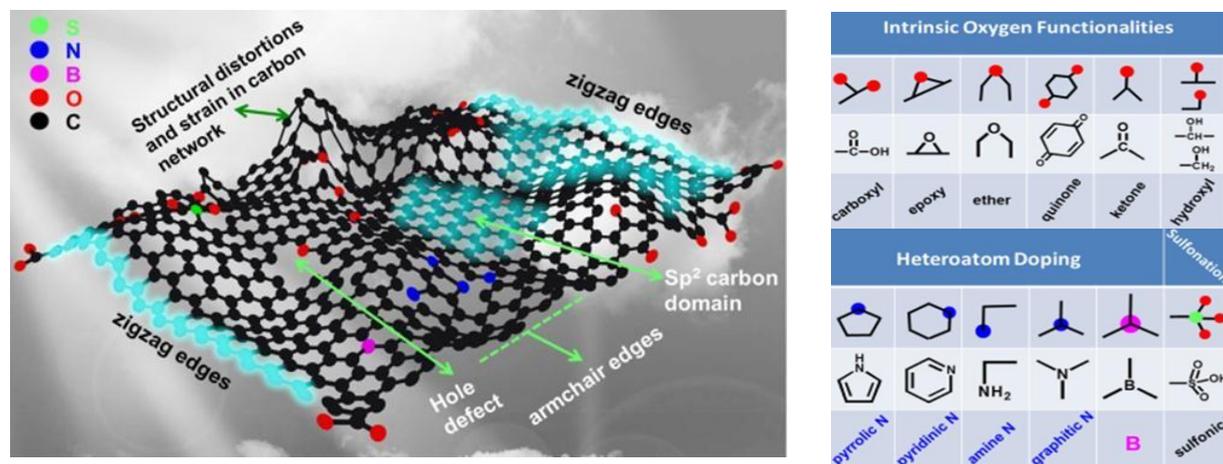
Les molécules (aromatiques, tensio-actifs) ou les polymères peuvent s'adsorber sur la surface du graphène ce qui produit des forces électrostatiques de répulsion qui maintiennent les feuillets séparés et évitent leur réaggrégation.

### B. Modification par des interactions covalentes

L'approche covalente de la fonctionnalisation, consiste à avoir une modification chimique de la surface du graphène qui est liée à la restructuration du graphène par ré-hybridation d'atomes de carbone  $sp^2$  en atome de carbone  $sp^3$  ce qui va perturber la conjugaison électronique et donc la conductivité électrique. Les réactions vont se dérouler sur des doubles liaisons et généralement on a des cyclo addition sur le graphène. [9]

### C. Modification par des interactions covalentes

La modification covalente du graphène est intéressante lorsque les nouvelles propriétés du composite élaboré sont désirées. Ces modifications peuvent être effectuées par fonctionnalisation intrinsèque des fonctions oxygénées existant dans l'oxyde de graphène réduit ou l'oxyde de graphène ou via des hétéroatomes dopants directs sur le réseau de graphène [10].



**Figure I. 11** : Modèle schématique général illustrant les sites actifs possibles sur le graphène et ses matériaux associés pour diverses réactions catalytiques[9].

# Partie expérimentale

# Chapitre II

## Techniques expérimentales

## **Matériels et méthodes**

### **II.1 Montages et appareillages de synthèses**

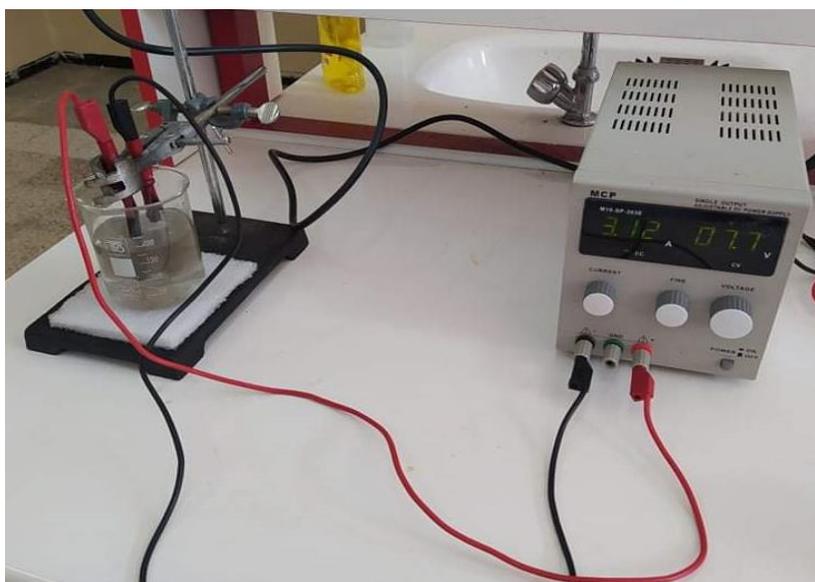
Différents appareillages et montages ont été sollicités pour l'élaboration et la caractérisation de nos échantillons.

#### **II.1.1 Montages des synthèses**

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

#### **II.1.2 Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation électrochimique**

Ce montage est constitué d'une cellule électrochimique dans laquelle, on immerge deux électrodes en graphite dans une solution d'électrolyte. Cette cellule est reliée à un générateur de courant continu de type MCP (M10-SP-303E) avec possibilité de régler la tension ou l'intensité de courant et nous affiche les valeurs de U et I en temps réel.



*Figure II. 1 : Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation électrochimique.*

#### **II.1.3 Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation chimique (méthode d'Hummers)**

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



*Figure II. 2 : Montage de synthèse de l'OGr par la méthode d'Hummers.*

### **II.1.4 Montage de réduction**

La réduction se fait par un montage constitué d'un b cher qui contient le réactif, un agitateur magnétique et une burette qui contient le réducteur.



*Figure II. 3 : Montage de réduction avec l'hydrazine.*

## II.2 Appareillages

### II.2.1 Séchage

Pour le séchage, on utilise une étuve de marque *memmert*, équipée d'un système d'aération avec une plage de température allant jusqu'à 250°C.



*Figure II. 4 : Photo de l'étuve utilisé pour le séchage.*

### II.2.2 Ultrasons

Pour la dispersion de nos échantillons, on utilise un bain à ultrasons de type Nahita ULTRASONIC CLEANER 50620001 avec une puissance de 35watt.



*Figure II. 5 : Photo de l'appareille Ultrasons.*

### II.2.3 Balance analytique

Une balance analytique de précision 0.1 mg est utilisée pour la pesée des petites quantités en plus de la balance technique avec une précision de 0.1g.



*Figure II. 6 : Photos des balances analytique et technique.*

#### **II.2.4. Voltalab**

Toutes les expériences électrochimiques, la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie, ont été réalisées avec un analyseur d'impédance Voltalab 21. La voltammétrie à balayage linéaire de potentiel est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques.



*Figure II. 7 : Photo de l'appareille Voltalab.*

### **II.3. Techniques de caractérisation**

#### **II.3.1 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

La spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique non destructive. Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Avec un spectromètre, cette absorption du rayonnement infrarouge par

le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombres d'onde, typiquement de 4000 à 650  $\text{cm}^{-1}$ ).

Le résultat est un spectre qui donne une "empreinte chimique" distinctive qui peut être utilisée pour visualiser et identifier des échantillons organiques et inorganiques. [11]

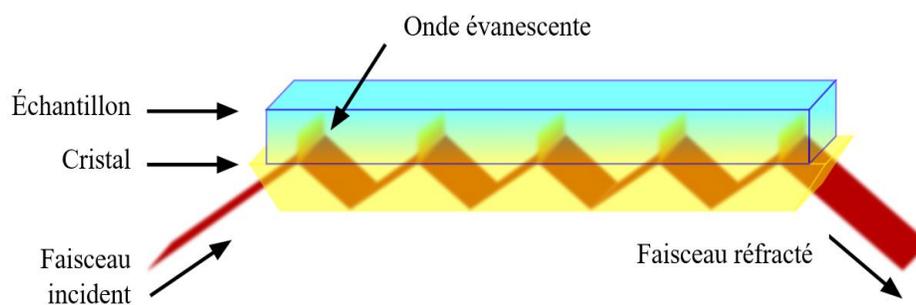


**Figure II. 8 :** Appareille la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

### **La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

La spectroscopie FTIR convient très bien à l'analyse d'éléments organiques et de certains éléments inorganiques, car elle donne de l'information sur les liens chimiques et les structures moléculaires. En effet, chaque molécule absorbe la lumière infrarouge à des longueurs d'onde caractéristiques de ses modes vibrationnels. Une mesure du spectre infrarouge permet souvent d'identifier la composition moléculaire pour différents types d'échantillons solides, liquides ou viscoélastiques. L'accessoire ATR diamant permet de faire des analyses sur la plupart des échantillons sans préparation particulière. Il permet également d'enregistrer des spectres infrarouges à différentes températures entre 20 et 200°C. Possibilité de faire des mesures en polarisation. [12]

### **Spectroscopie infra rouge en mode réflexions totales atténuées**



**Figure II. 9 :** Photo de l'appareille Voltalab.

L'étude des matériaux peut être appliquée sur les poudres, les couches minces et les liquides par spectroscopie infrarouge en mode réflexions totales atténuées (Attenuated Totale Réflexion, ATR), ce qui n'exige pas de préparation préalable et de grandes quantités de matière pour effectuer l'analyse en plus le lavage du support est très simple.

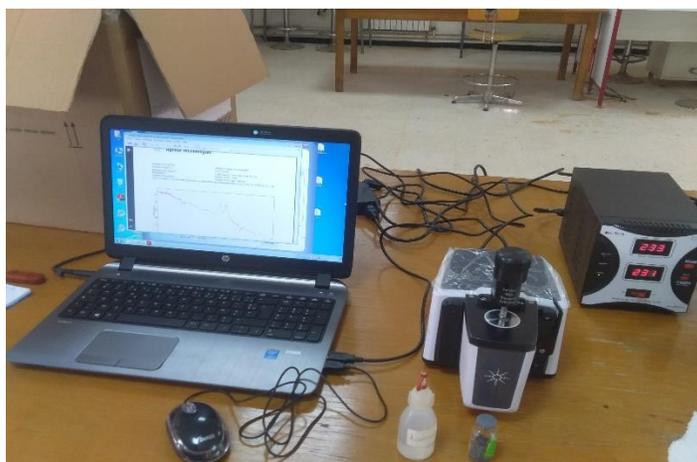
### Principe

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

### Appareillages utilisés

Pour les mesures en mode réflectance, on a utilisé un spectromètre de type (AGILENT Cary 630 FTIR) à transformée de Fourier, de résolution fixée à  $4 \text{ cm}^{-1}$ , effectuant un balayage par seconde. La plage des fréquences balayées couvre le domaine de l'infrarouge moyen entre  $650\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ . La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation pratiquement de tout type d'échantillons, quel que soit leur état physique ou de surface :

Le logiciel de pilotage de ce spectromètre (AGILENT MICROLAB PC SOFTWARE) permet d'obtenir le spectre du matériau. Un traitement de ligne de base est ensuite effectué en plus d'autres analyses et traitement des résultats.



*Figure II. 10 : Spectromètre ATR de type Agilent ATR Cary 630 FTIR..*

### II.3.2. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-vis fait intervenir dans sa gamme les transitions entre les états d'énergie électronique. Les molécules d'un groupe peuvent occuper plusieurs niveaux vibrationnels, qui ne sont séparés que par de faibles variations énergétiques, un tel groupe de molécules subit la même transition électronique il se produit des variations simultanées d'état vibrationnel et rotationnel entraînant des absorptions énergétiques diverses produisant une raie spectrale. L'ensemble de ces raies donne naissance à une bande d'absorption.

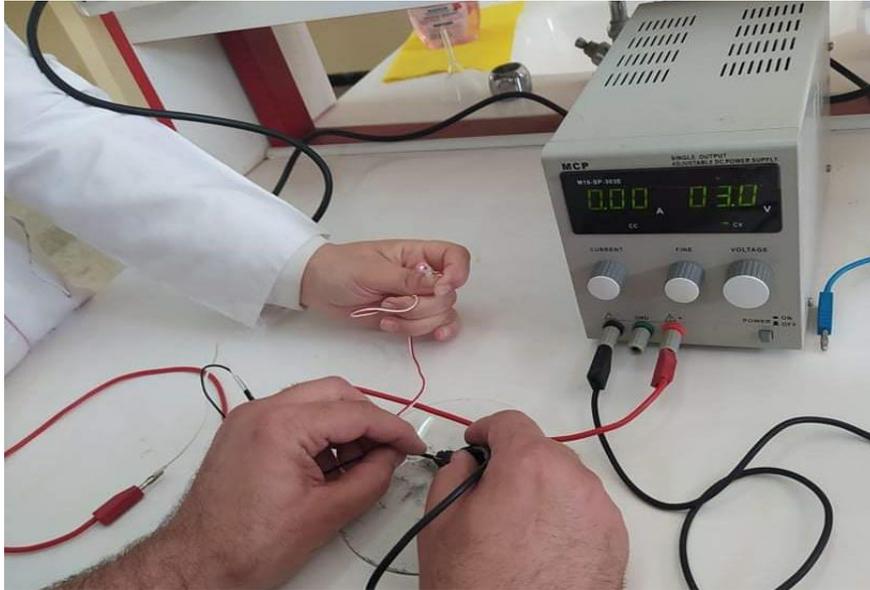


*Figure II. 11 : Spectromètre UV-Visible de type LANGE DR 6000.*

Le spectre UV-vis est obtenu en faisant traverser à un échantillon un rayonnement continu en fréquence. Ce spectre provient de l'absorption des rayons UV par la méthode qui provoque le transfert d'électrons des orbitales de basse énergie à des orbitales plus élevées, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron est excité monte de l'orbitale de plus haut énergie, grâce au quanta énergétique absorbé. On utilise un spectromètre UV-Visible de type LANGE DR 6000 avec affichage direct de courbe d'absorbance.

### II.3.3. Montage de test de conductivité

Le montage utilisé pour voir la conductivité des échantillons élaborés, est constitué d'une source de courant d'un ampèremètre de précision et d'une diode lumineuse.



*Figure II. 12 : Montage de test de conductivité.*

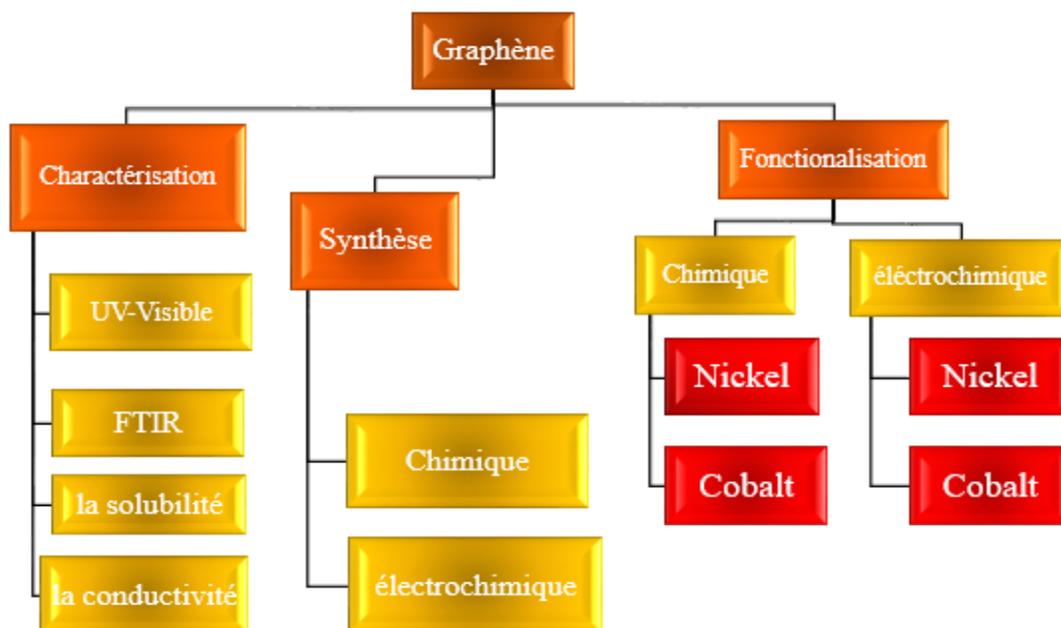
# Chapitre III

## Résultats et discussion

## Objectifs

Les objectifs visés pour ce travail, consistent à :

- Synthétiser l'OGr à partir du graphène par voies électrochimique et chimique.
- Fonctionnaliser le graphène et l'oxyde de graphène (OG) en utilisant le Nickel et le Cobalt par voie oxydative chimique.
- Effectuer des tests de dépôts de Nickel et de Cobalt sur le graphène par voltampérométrie.



**Figure III. 1 :** Résumé des objectifs de notre travail.

### III.1 Réactifs et solvants utilisés

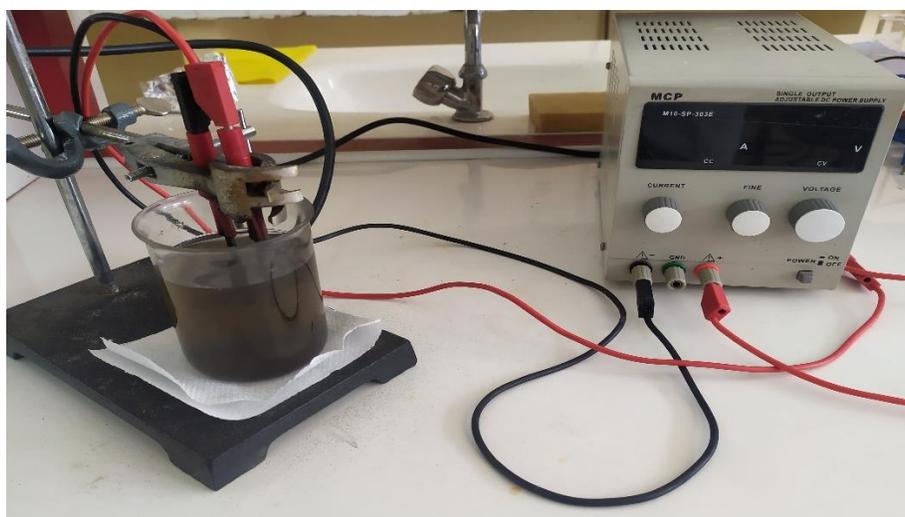
**Tableau III. 1 :** Propriétés des réactifs et solvants utilisés dans ce travail.

Produis	Formule	Masse moléculaire g/mol	Température d'ébullition °C	Densité g/cm <sup>3</sup>	Pureté %
Nickel	NiCl <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	237,69	110	1,92	98
Cobalt	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	237,93	110	3,36	98
L'acide borique	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	61,84	300	2,37	99
Chlorure de potassium	KCl	74,55	1500	1,98	99
Sulfate de sodium	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,04	1429	2,66	99
Ferricyanure de potassium	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	329,26	400	1,85	99

## III.2. Synthèse de l'oxyde de graphène réduit (OGr) à partir du graphite

### III.2.1. Exfoliation électrochimique en utilisant KOH

L'exfoliation électrochimique du graphite se fait en milieu aqueux en utilisant une solution ionique conductrice (électrolyte) constituée du KOH, une source de courant continu qui génèrent une tension de 10V et un Ampérage supérieur à 1A à température/pression ambiante. Le mécanisme d'exfoliation électrochimique implique une formation de radicaux sur les bords du graphène ce qui facilite la dépoliarisation et l'insertion des ions entre les couches, avec la formation des espèces gazeuses lors de la réduction ce qui exerce une pression supplémentaire et conduit à la séparation de ces couches du graphène.



*Figure III. 2 : Etapes de production du graphène par exfoliation électrochimique de graphite dans KOH .*

#### 1- Mode opératoire

- Dans un bécher de 500 ml, à température ambiante,
- On introduit 250 ml d'eau distillée d'une solution de KOH de concentration 1mol,
- On immerge deux électrodes en graphite dans la solution, la distance entre les deux électrodes est de 2cm.
- On lie les deux électrodes au générateur de courant continu.
- Pour l'activation des électrodes, on applique une tension de 3V pendant 300 s
- Puis, on applique une tension de courant entre 8-10 V ( $I \approx 1A$ ) pendant 1h.
- On verse la solution de KOH dans un bécher sous une sonication durant 1h.

- Puis, en utilisant un système de filtration sous vide, on effectue des lavages avec de l'eau distillée et d'une solution HCl 1M.
- Le séchage est effectué pendant 2 h dans un étuve à 100°C.

La préparation de KOH 250 ml en prend 14 g de KOH solide.

Puis on réalise le montage de l'expérimentation.

- Pour l'activation des électrodes on applique une tension de 3V pendant 5 min
- Puis, on applique une tension de courant entre 8-10 V (avec une intensité de courant 1.5 V) pendant 1h
- Un système de filtration SOUS\_VIDE puis le lavage avec l'eau distillée est le HCl 1m
- Le séchage pendant 24h dans une étuve de 95°C

### Remarque

Durant l'expérience, on remarque ce qui suit :

- Une augmentation de la température de 20 à 65 °C.
- Une diminution de la tension avec l'augmentation de l'intensité du courant ;
- Au début ; on remarque une couleur marron de la solution qui noircit avec le temps.
- La présence d'une certaine quantité de matériau léger qui flotte à la surface de la solution, une deuxième partie dispersée à l'intérieur de la solution et une partie importante qui précipite au bas du récipient.

### 2- Mécanisme

- Le mécanisme réalisable d'exfoliation électrochimique, basé sur la polarisation des couches graphitiques par les ions OH<sup>-</sup> propose les réactions qui se déroulent au niveau des électrodes comme suit :
  - À la cathode :  $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-$
  - À l'anode :  $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$
- L'interaction électrostatique des couches graphitiques avec les ions OH<sup>-</sup> qui se déplacent sous l'influence du champ électrique appliqué et son oxydation en gaz O<sub>2</sub> plutôt l'expansion due à la formation de gaz conduit à l'exfoliation.

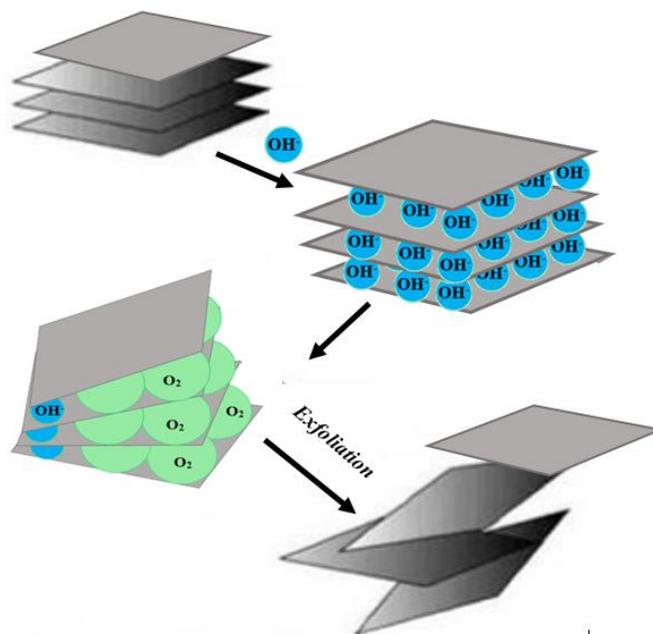


Figure III. 3 : Mécanisme d'exfoliation électrochimique avec KOH.

### III.2.2. Exfoliation chimique (méthode d'Hummers modifiée)

#### III.2.2.1. Première étape : Oxydation du graphite

##### Mode opératoire

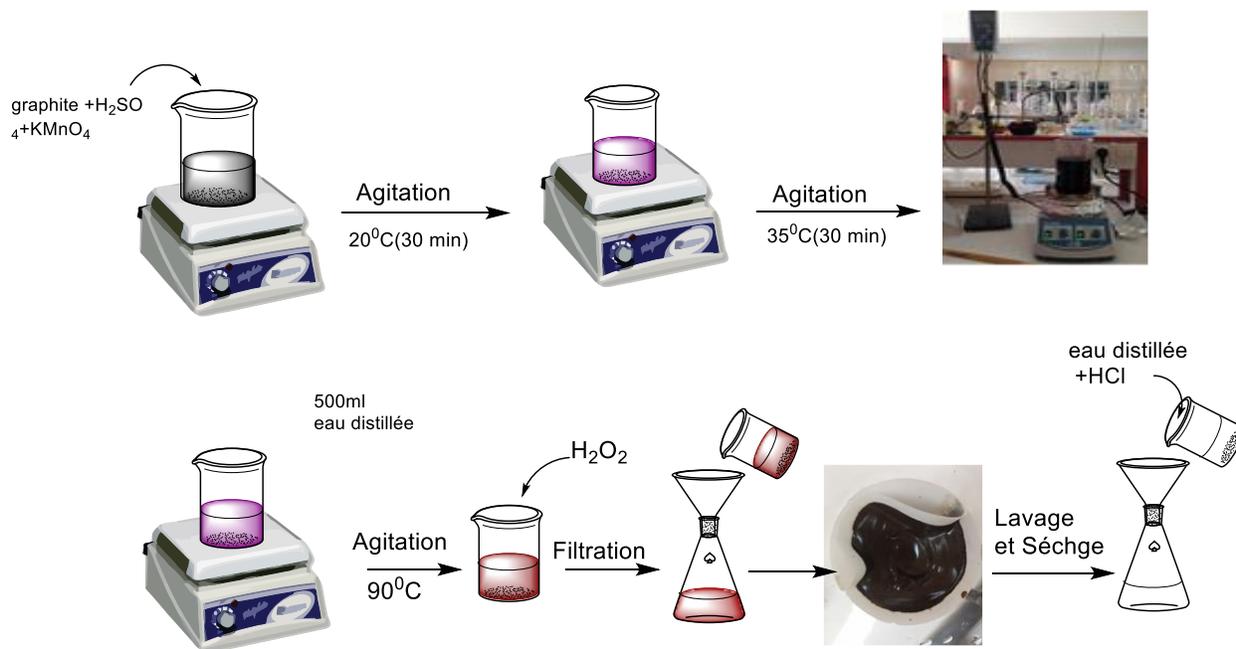


Figure III. 4 : Etapes de production de l'OG par la méthode d'Hummers.

On place dans un bêcher de 150 ml, 3g de graphite (0,05 $\mu$ m de tamisage), 70ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5M), Le permanganate de potassium (KMnO<sub>4</sub>, 9g) a été ensuite ajouté progressivement sous agitation et en refroidissement (dans un bain de glace) de telle sorte que la température ne dépasse pas 20°C

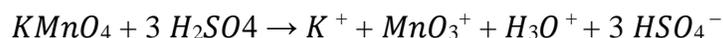
- Après 30 minutes d'agitation, la solution est colorée d'une couleur violette.
- On met notre solution dans un bain marie à 35°C et on agite pendant 30 minutes, puis on ajoute 500 ml d'eau distillée.
- On augmente la température jusqu'à 95°C avec agitation continue, ensuite on additionne 15ml d'eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30V), la solution passe de la couleur violette à la couleur marron.

### Remarque

Durant l'expérience, on remarque ce qui suit :

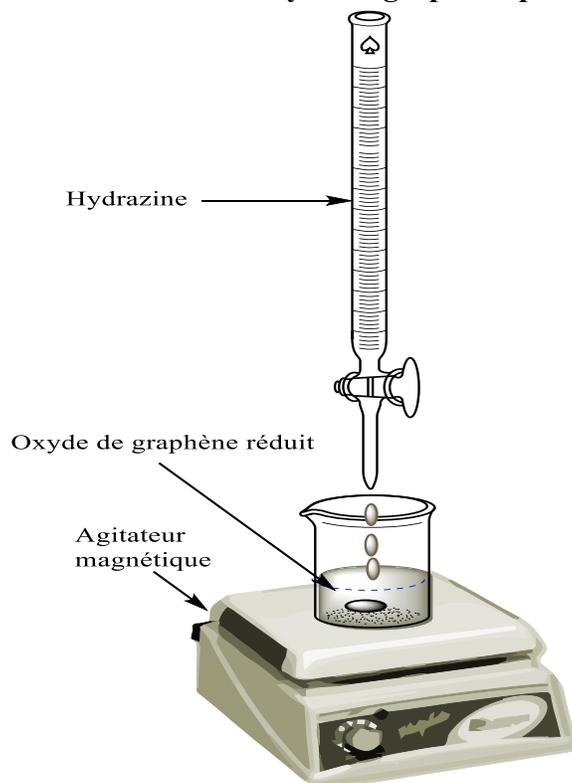
Enfin, on lave abondamment à l'eau distillée puis avec 10ml HCl (1M) ;

- On filtre la solution et on sèche à 120°C à l'étuve pendant 24h.
- Une augmentation de la température de 5 à 95°C.
- Au début ; on remarque la couleur noire du mélange devient violette après l'ajout de la poudre de KMnO<sub>4</sub>, puis qu'elle vire vers le couleur marron après l'ajout de l'eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- L'oxydation du graphite se fait à l'aide Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> qui se produit selon les réactions [13]:



**Figure III. 5 :** Etape de production de l'OG par la méthode d'Hummers modifiée.

### III.2.2.2. Deuxième étape : Réduction de l'oxyde de graphène par l'hydrazine



*Figure III. 6 : Montage de réduction de l'OG par l'hydrazine.*

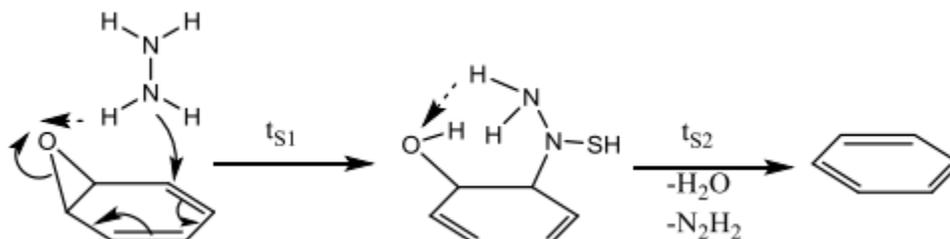
#### Mode opératoire

Dans un bécher de 250ml, on disperse 0,357g d'OG dans 200ml d'eau distillée sous ultrasons pendant 45min.

- Dans un bain marie et sous agitation, on ajoute à la dispersion, 5ml d'hydrazine goutte à goutte pendant 2h à une température de 90°C
- En utilisant un système de filtration sous vide, on effectue des lavages successifs avec de l'eau distillée et de l'éthanol.
- Le séchage est effectuée pendant 2 h dans un l'étuve à 100°C.

### Mécanisme

L'hydrazine participe à la réaction d'ouverture de cycles avec des époxydes et forme des hydrazino alcools. Ce dérivé initial réagit par la formation d'un fragment aminoaziridine qui subit une élimination thermique de diamide pour former une double liaison.

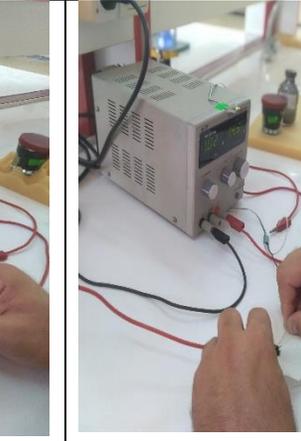


*Figure III. 7 : Schéma réactionnel proposé pour la réduction du groupement époxy de l'OG par l'hydrazine.*

### III.2.3. Caractérisation

#### III.2.3.1. Tests de conductivité

**Tableau III.2:** Tests de conductivité de l'OG et OGr élaborés par méthodes chimique et électrochimique.

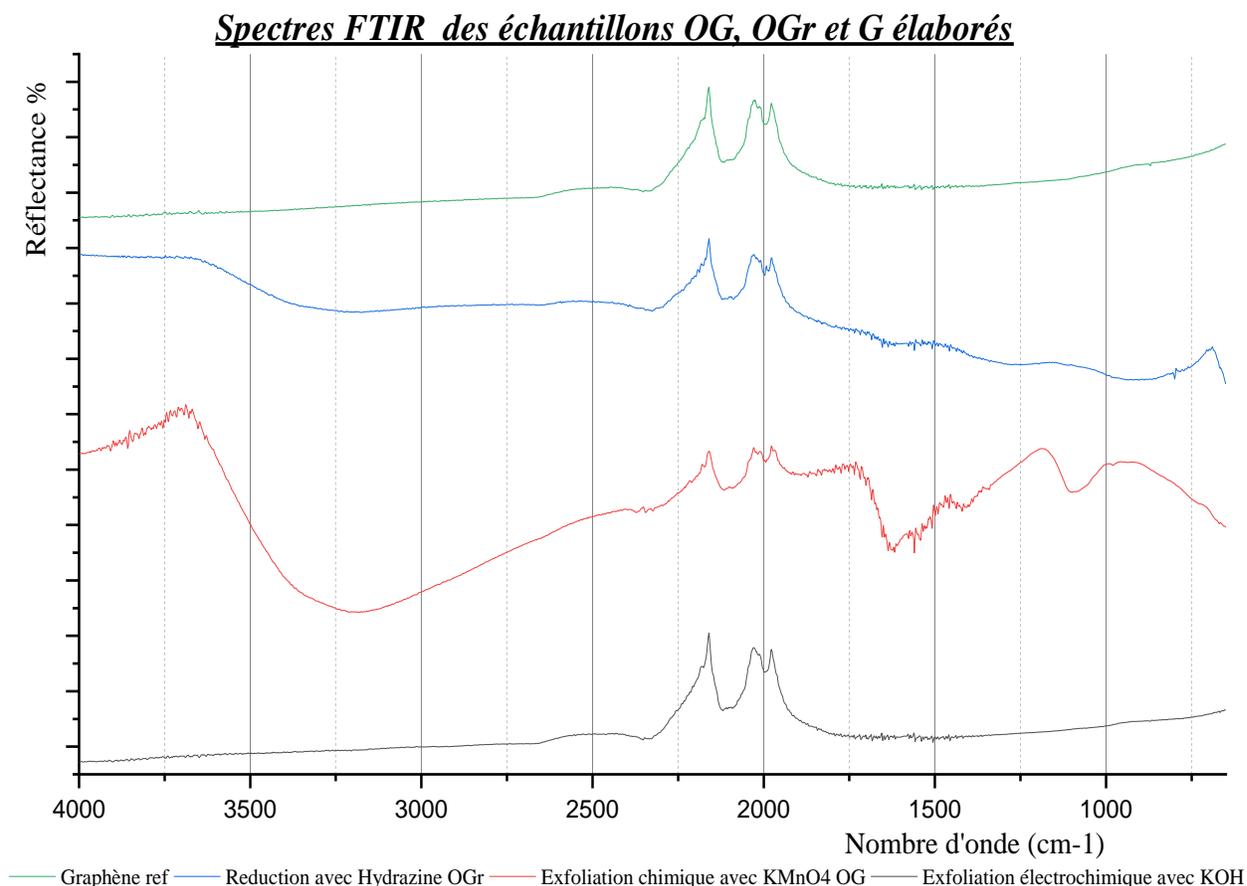
<i>Exfoliation</i>	<i>Electrochimique</i>	<i>Chimique</i>	
<i>Produit</i>	OGr	OG	OGr
<i>Photo</i>			
<i>Conductivité</i>	Conducteur	Non conducteur	Conducteur

**Discussion**

L'oxyde de graphène élaboré par exfoliation chimique du graphite n'est pas conducteur à cause de la formation de la présence des fonctions oxygénées et la transformation carbone  $Sp^2$  en  $Sp^3$  ce qui provoque la rupture de la continuité de la conjugaison des doubles liaisons avec les simples liaisons dans le squelette. En ce qui concerne l'oxyde de graphène réduit (OGr) qui n'est pas conducteur aussi ceci est dû au fait que la réduction électrochimique et par sonication n'est pas totale, donc il se comporte comme l'oxyde de graphène.

**III.2.3.2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge (FTIR)**

Les spectres des différents échantillons élaborés précédemment avec le spectre du graphène commercial pris comme échantillon de référence, sont regroupés dans la figure suivante :



**Figure III. 8 :** spectre infrarouge de OGr synthétisé par l'hydrazine et le OGr synthétisé par  $KMnO_4$  et le OGr synthétisé électrochimiquement en comparaison avec le Graphène.

### Discussion

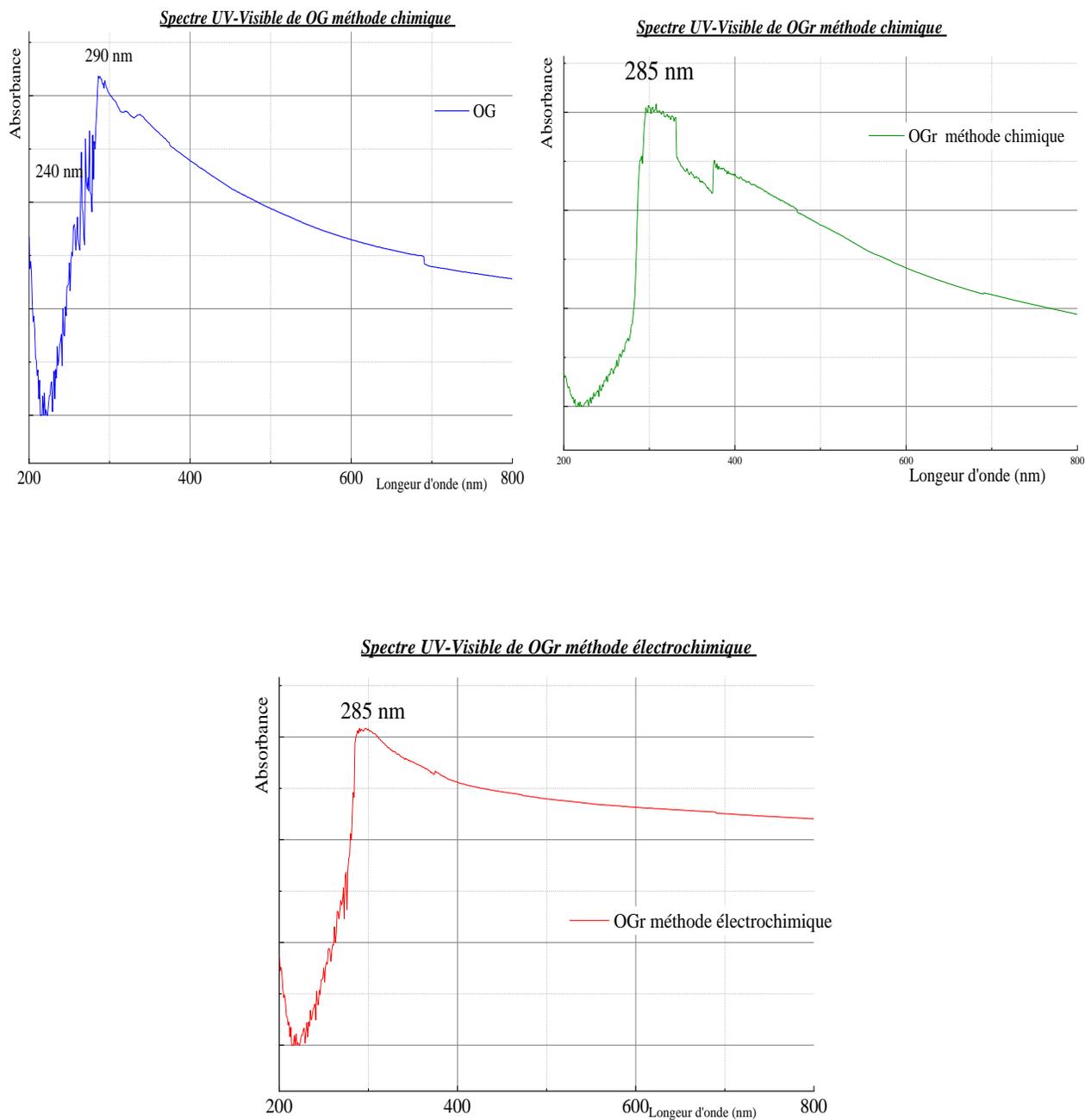
Les spectres de l'oxyde de graphène élaboré par exfoliation chimique présentent les fonctions oxygénés ( $C=O$  à  $1730\text{ cm}^{-1}$ ) présents sur les bords de la feuille, la vibration d'étirement des groupes époxy  $C-O$  ( $1180\text{ cm}^{-1}$ ), la bande d'élongation vers  $3600\text{ cm}^{-1}$  est associée à l'eau piégée et aux fonctions hydroxyle ( $O-H$ ) libre dans la structure de l'OG et de l'OGr, celui de l'oxyde de graphène réduit présente moins de fonctions oxygénés soit en qualité soit en intensité de signal, ceci est dû à ce qu'on a une oxydation moins poussée que celle de l'oxyde de graphène. Tandis que le spectre du graphène ne présente pas les pics correspondant aux fonctions oxygénés ( $O-H$ ,  $C-O$ ,  $C=O$ ,  $C-O-C$ , ...) puisqu'il est constitué seulement de carbone  $Sp^2$  avec des liaisons ( $C-C$  et  $C=C$ ), deux pics à  $2100\text{ cm}^{-1}$  attribués aux vibrations squelettiques des domaines graphite (le  $Sp^2$  aromatique  $C=C$ ) le deuxième devrait apparaître à environ  $450\text{ cm}^{-1}$  attribué à la vibration de molécules d'eau adsorbées (étirement  $OH$ ).

L'intervalle  $2100-2260\text{ cm}^{-1}$  correspond soit aux liaisons  $C=C$  ou  $N\equiv N$ , soit à l'adsorption de  $CO$  et de  $CO_2$  à la surface des couches, on sait que le graphène a une grande affinité à l'adsorption de  $CO_2$  et  $CO$ , c'est pour cela que beaucoup d'études sont réalisées sur le stockage du  $CO_2$  dans le graphène le  $CO_2$  est un simple dipôle, et est donc naturellement actif à l'infrarouge. [14]

### III.2.3.3. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

Selon la figure III-9, l'OG présente deux pics caractéristiques à 240 et 290 nm, correspondant aux transitions  $\pi-\pi^*$  des liaisons  $C-C$  aromatiques et aux transitions  $n-\pi^*$  des liaisons  $C=O$ , respectivement.

Le spectre UV-Vis de OGr par les méthodes présente une bande caractéristique à 285 nm, indiquant la restauration du vaste réseau de carbone  $sp^2$  conjugué.



**Figure III. 9 :** spectres UV de l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit (eau).

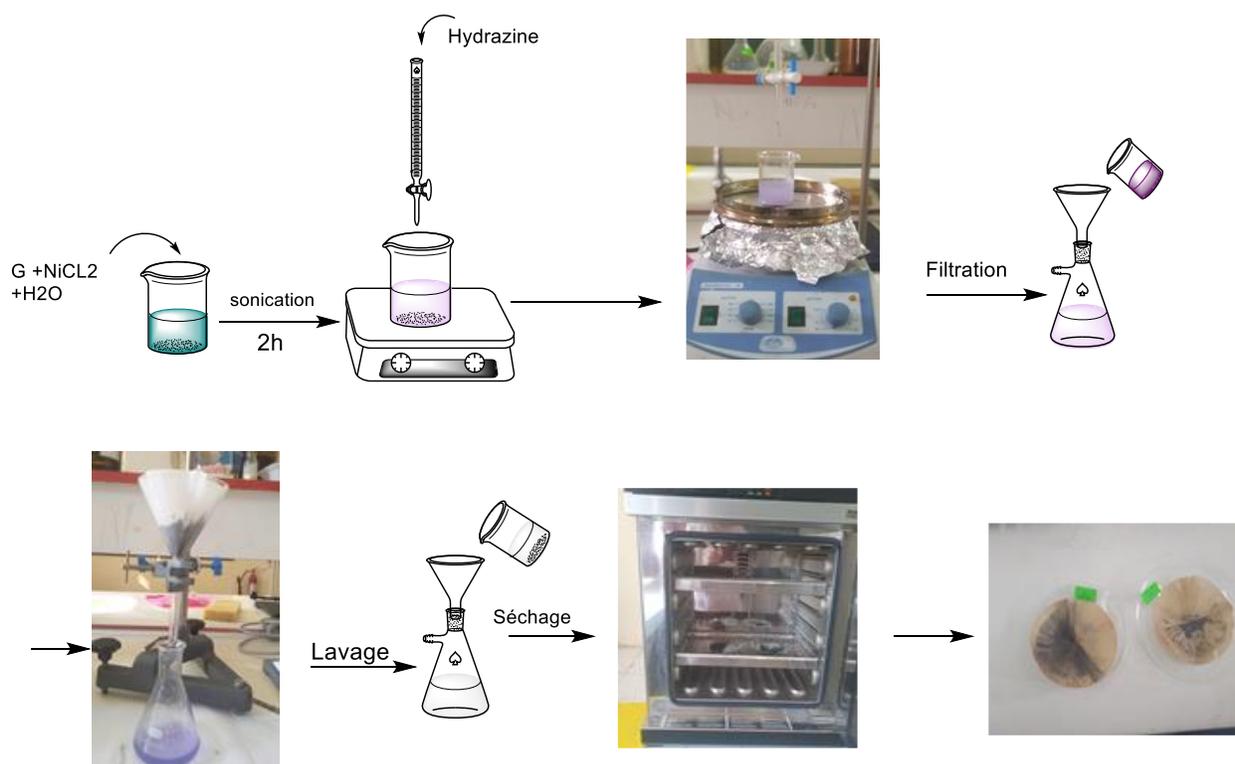
### III.3. Synthèses chimique des composites métalliques avec le graphène ou l'oxyde de graphène

Dans cette partie on a synthétisé les composites suivant :

*Tableau III. 3 : Tableau des composites métalliques élaborés.*

	NiCl <sub>2</sub> ,6H <sub>2</sub> O	CoCl <sub>2</sub> ,6H <sub>2</sub> O
Graphène	G-Ni	G-Co
Oxyde de graphène	OG-Ni	OG-Co

#### III.3.1. Synthèses chimique des composites à base de Nickel



*Figure III. 10 : Etapes suivis de la réduction de graphène avec l'hydrazine et nickel.*

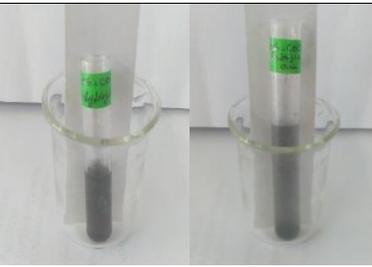
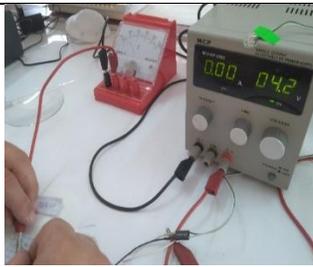
#### Mode opératoire

- Dans un bécher de 250ml, on disperse 0,2g de graphène (ou d'OG) avec 0,5 g de NiCl<sub>2</sub>,6H<sub>2</sub>O dans 100ml d'eau distillée sous ultrasons pendant 2 heures.
- Sous agitation, on ajoute à la dispersion, 10 ml d'hydrazine goutte à goutte pendant 2h à température ambiante.

- On filtre et on effectue des lavages successifs avec de l'eau distillée et de l'éthanol.
- Le séchage est effectuée pendant 2 h dans un l'étuve à 100°C.

**Caractérisation**

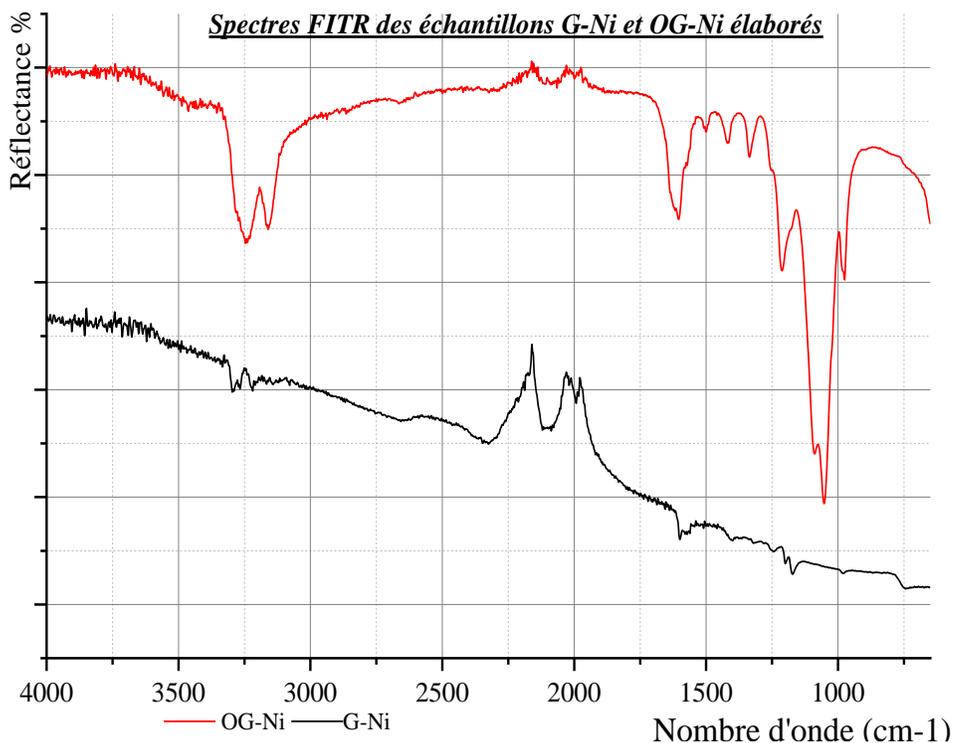
**Caractéristiques physiques**

<i>Produis</i>	<i>Aspect</i>	<i>Solubilité</i>	<i>Conductivité</i>
G-Ni			
	Poudre noir	Soluble dans DMF et l'eau	Conducteur
OG-Ni			
	Poudre noir	Soluble dans DMF et l'eau	Faiblement conducteur

- La réaction de réduction des ions Ni<sup>2+</sup> avec l'hydrazine est la suivante [15] :



- La solution de départ présente une couleur verte avec la présence d'une dispersion noire.
- G-Ni : L'échantillon élaboré est une poudre de couleur noir soluble dans le DMF, soluble dans l'eau et conducteur.
- OG-Ni : L'échantillon élaboré est une poudre de couleur noir, soluble dans le DMF, soluble dans l'eau et faiblement conducteur ; ceci est dû au fait que la réduction électrochimique et par sonication n'est pas totale, la présence des fonctions oxygénés dans la structure et le carbone est majoritairement de forme sp<sup>3</sup> ce qui implique une interruption de la continuité de la conjugaison des doubles liaisons avec les simples liaisons.

*Spectroscopie FTIR*

**Figure III. 11 :** Spectres FTIR de composite OG-Ni et G-Ni élaborés.

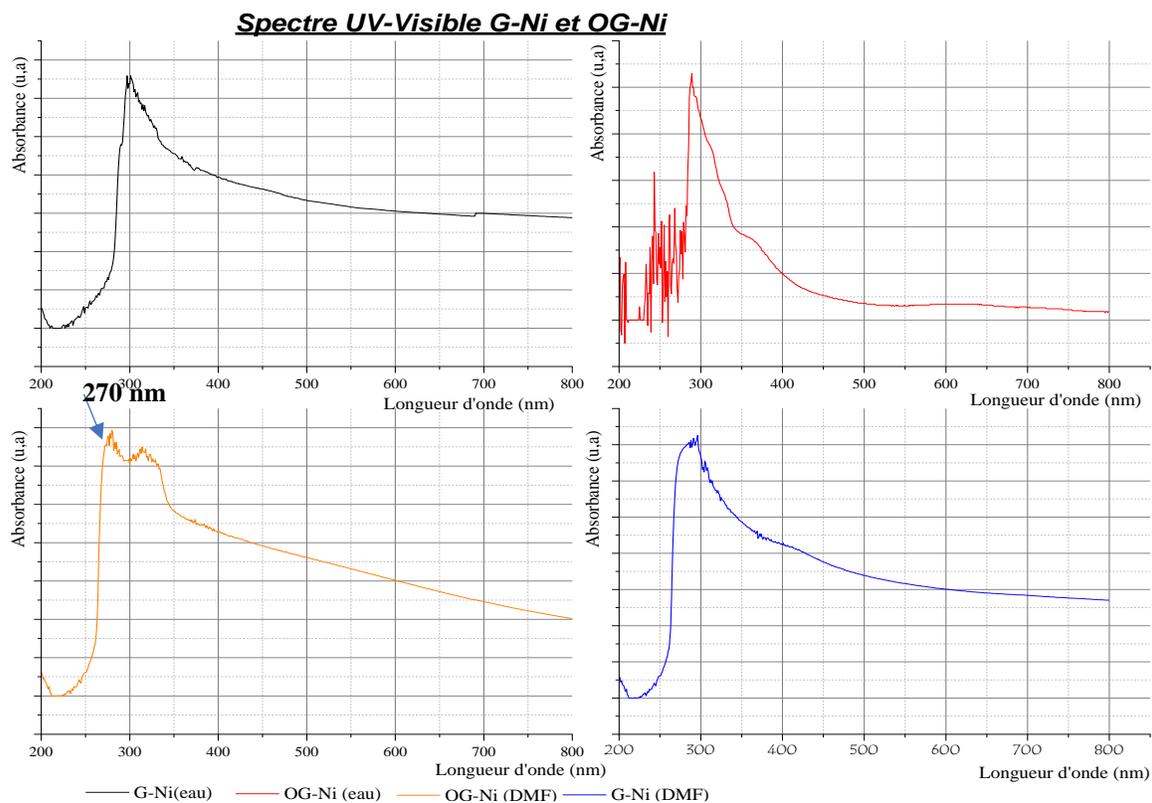
Les spectres FTIR peuvent également confirmer la différence entre celui du graphène et celui de GO qui présente différents pics des fonctions oxygénés : la bande vers 1730 est attribuée à la vibration d'étirement de C=O à partir de groupes carbonyle, les pics à 1384 et 1094  $\text{cm}^{-1}$  indiquent respectivement la vibration d'étirement des fonctions carboxy C-OH et époxy C-O.

L'intervalle 2100- 2260 correspond soit aux liaisons C=C ou  $\text{N}\equiv\text{N}$ , soit à l'adsorption de CO et de  $\text{CO}_2$  à la surface des couches du matériau.

L'oxyde de graphène réduit dopé a montré le pic caractéristique trouvé dans le graphène, indiquant l'introduction de dopants tels que: O-H ( $3240 \text{ cm}^{-1}$ ), C=C ( $1725 \text{ cm}^{-1}$ ) et C = N ( $1570 \text{ cm}^{-1}$ ) [16].

La bande d'élongation vers  $3600 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'étirement O-H qui est associée à l'eau piégée et au fonctions hydroxyle (O-H) libre dans la structure de l'OG et du graphène.

## Spectroscopie UV-Visible



**Figure III. 12 :** Spectres UV-Visible de composite G-Ni et OG-Ni élaborés.

L'OG présente deux pics caractéristiques à 240 et 290 nm, correspondant aux transitions  $\pi-\pi^*$  des liaisons C-C aromatiques et aux transitions  $n-\pi^*$  des liaisons C = O, respectivement.

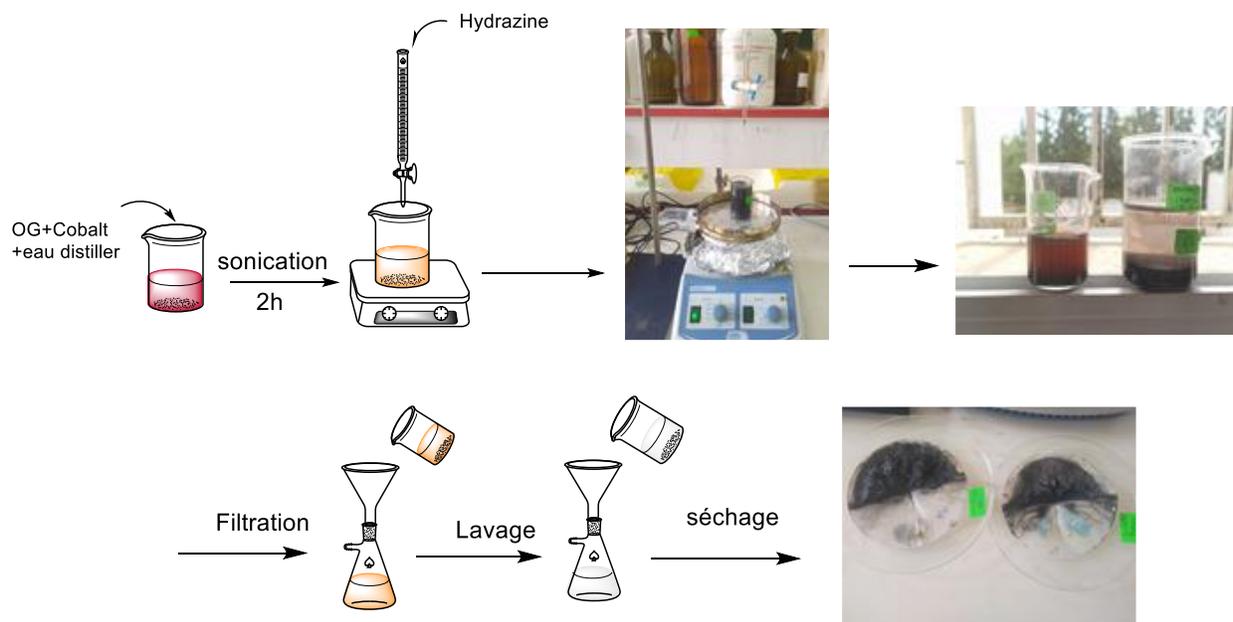
Le spectre UV-Vis de OGr par les méthodes présente une bande caractéristique à 285 nm, indiquant la restauration du vaste réseau de carbone  $sp^2$  conjugué.

Un pic centré à environ 270 nm apparaît pour les échantillons contenant le Nickel, accompagné du décalage vers le rouge du pic d'adsorption à 240 nm par rapport à l'OG en raison de la réduction et de la conjugaison, l'absence de pics à 410 et 780 nm correspondent aux ions  $Ni^{2+}$  montrent la réduction réussite de  $Ni^{2+}$  à  $Ni^0$  [17].

### III.3.2. Synthèses chimique des composites à base de Cobalt

**Mode opératoire :** Dans un bécher de 250ml, on disperse 0,2g de graphène (ou d'OG) avec 0,25 g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 100ml d'eau distillée sous ultrasons pendant 2 heures.

- Sous agitation, on ajoute à la dispersion, 10 ml d'hydrazine goutte à goutte pendant 2h à température ambiante.
- On filtre et on effectue des lavages successifs avec de l'eau distillée et de l'éthanol.
- Le séchage est effectuée pendant 2 h dans un l'étuve à  $100^\circ\text{C}$ .

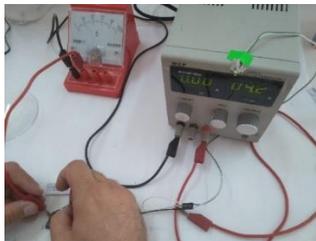
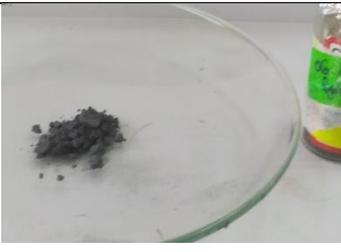
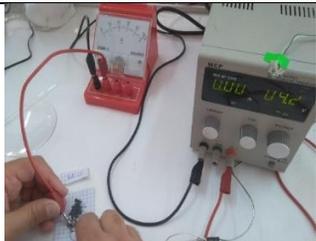


*Figure III. 13 : Etapes suivis de la réduction d'OG avec l'hydrazine et Cobalt.*

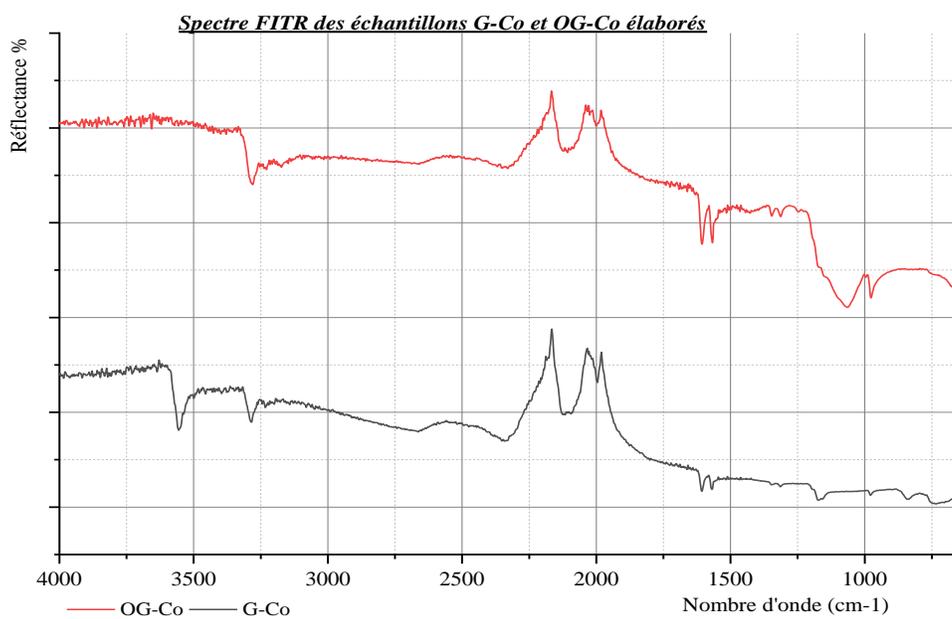
#### Caractérisation

##### Caractéristiques physiques

- Au début ; la solution présente une couleur rose foncé avec la présence d'une dispersion noire.
- G-Co : L'échantillon élaboré est une poudre de couleur noir soluble dans l'DMF et soluble dans l'eau de faiblement conducteur.
- OG-Co : L'échantillon élaboré est une poudre de couleur noir, soluble dans l'DMF, soluble dans l'eau et n'est pas conducteur ; ceci est dû au fait que la réduction électrochimique et par sonication n'est pas totale, la présence des fonctions oxygénés dans la structure et le carbone est majoritairement de forme  $\text{sp}^3$  ce qui implique une interruption de la continuité de la conjugaison des doubles liaisons avec les simples liaisons.

<i>Produis</i>	<i>Aspect</i>	<i>Solubilité</i>	<i>Conductivité</i>
G-Co			
	Poudre noir	Soluble dans DMF et l'eau	Faiblement conducteur
OG-Co			
	Poudre noir	Soluble dans DMF et l'eau	Non conducteur

*Spectroscopie FTIR*



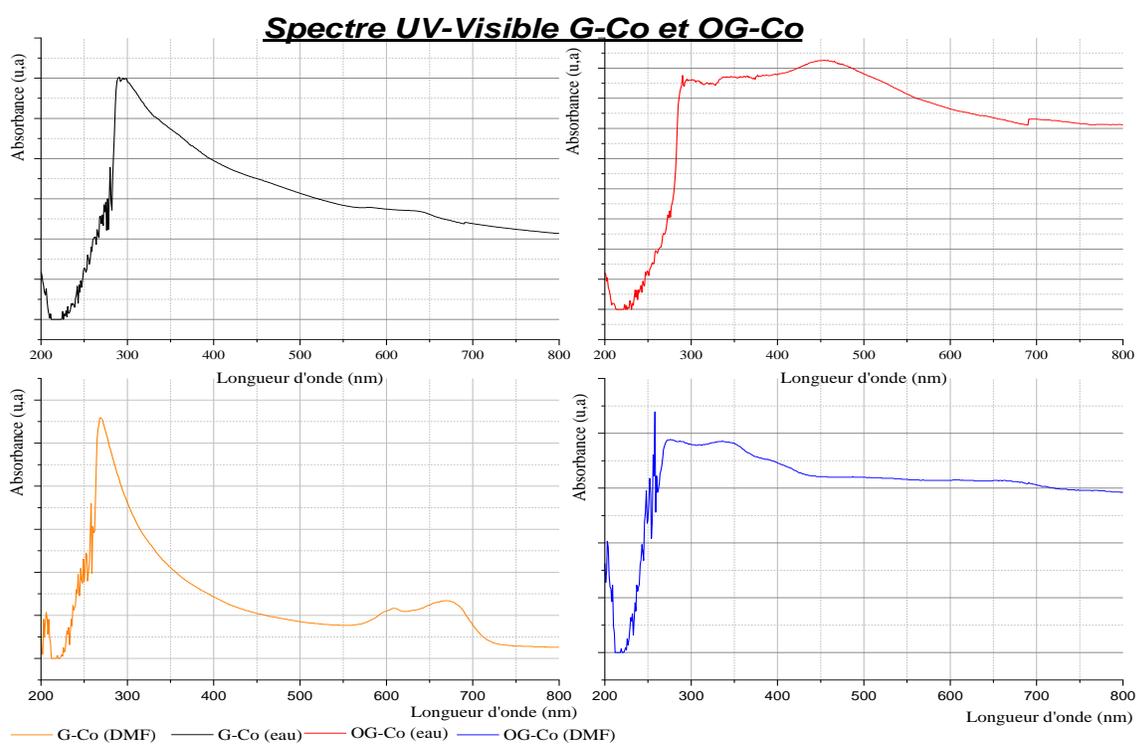
*Figure III. 14 : Spectres FTIR de composite G-Co et OG-Co élaborés.*

Les spectres FTIR peuvent également confirmer la différence entre celui du graphène et celui de GO qui présente différents pics des fonctions oxygénés : la bande vers 1730 est attribuée à la vibration d'étirement de C=O à partir de groupes carbonyle, les pics à 1384 et 1094  $\text{cm}^{-1}$  indiquent respectivement la vibration d'étirement des fonctions carboxy C-OH et époxy C-O.

L'intervalle 2100- 2260 correspond soit aux liaisons C=C ou N≡N, soit à l'adsorption de CO et de CO<sub>2</sub> à la surface des couches du matériau.

La bande d'élongation vers 3600 $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'étirement O-H qui est associée à l'eau piégée et au fonctions hydroxyle (O-H) libre dans la structure de l'OG et de l'OG

### *Spectroscopie UV-Visible*



***Figure III. 15 : Spectres FTIR de composite G-Co et OG-Co élaborés.***

L'OG présente deux pics caractéristiques à 240 et 290 nm, correspondant aux transitions  $\pi-\pi^*$  des liaisons C-C aromatiques et aux transitions  $n-\pi^*$  des liaisons C = O, respectivement.

Le spectre UV-Vis de OGr par les méthodes présente une bande caractéristique à 285 nm, indiquant la restauration du vaste réseau de carbone  $\text{sp}^2$  conjugué.

Un pic centré à environ 253 nm apparaît pour les échantillons contenant le Cobalt, accompagné du décalage vers le rouge du pic d'adsorption à 240 nm. [18]

### III.4. Tests de dépôts électrochimique sur graphène par voltampérométrie

Des tests de dépôts sur des électrodes en graphène en présence de KCl comme électrolyte en milieu aqueux, ont été effectués dans une cellule à trois électrodes, la contre électrode est en platine, l'électrode de référence c'est l'Electrode au Calomel Saturé ECS (242 mV/ENH). Le balayage est effectué sur l'intervalle [-300 à +1200 mV] avec une vitesse constante de 10mV/S, les échantillons élaborés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge (FTIR) et UV-visible.

#### III.4.1. Voltampérogramme du couple $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ sur graphène :

##### Mode opératoire :

Pour l'étude électrochimique du couple  $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$  sur graphène, on utilise une solution de  $K_3[Fe(CN)_6]$  dans un milieu neutre dans une cellule à trois électrodes :

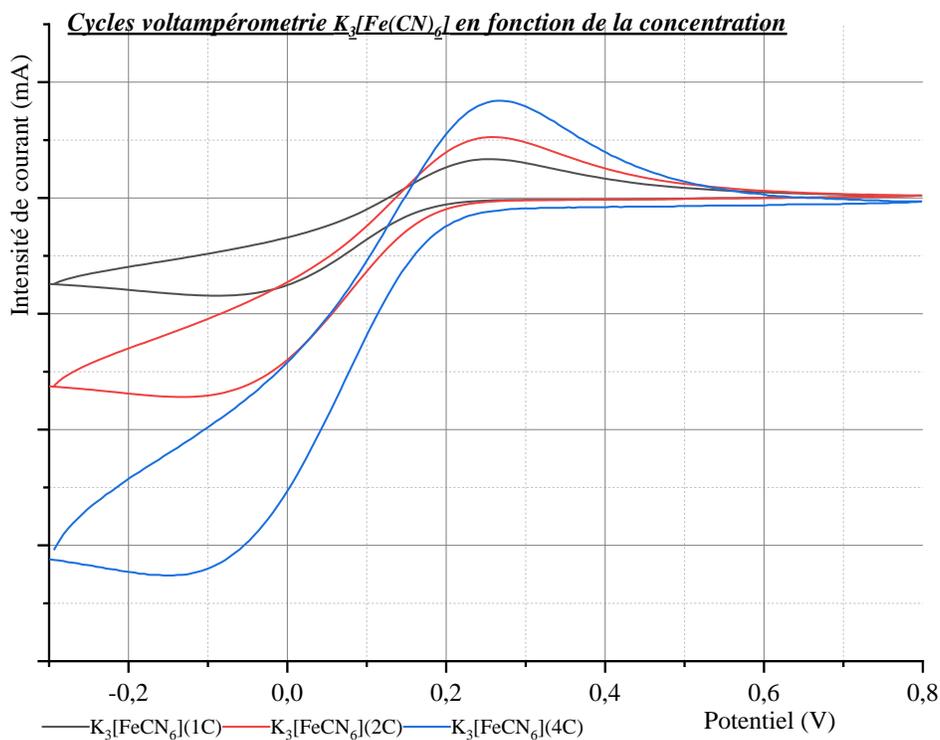
- Electrode de travail : graphène ;
- Electrode de référence : ECS ;
- Electrode auxiliaire : Platine.

Comme électrolyte, on a utilisé une solution de 0,8 g de KCl (1M) et 90 ml d'eau distillée.

Le balayage s'effectue dans un intervalle de potentiel entre -300mV a 1200 mV.



**Figure III. 16 :** Voltampérogramme de la solution  $K_3[Fe(CN)_6]$ .



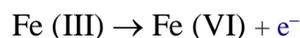
**Figure III. 17 :** Cycles voltampérométriques de la solution  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

### **Discussion**

Pour vérifier s'il n'y a pas de problème dans notre montage et notre électrode en graphène, on a étudié le déroulement de la réaction du couple ( $[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-}$ ) sur graphène pour différentes concentrations de la solution  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Les voltampérogrammes montrent la présence de deux pics [19] :

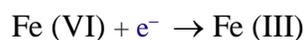
#### **Celui de l'oxydation :**

Le pic correspondant à l'oxydation du Fe (III) en Fe (VI) apparaît à 0,286 V/ECS :



#### **Celui de la réduction :**

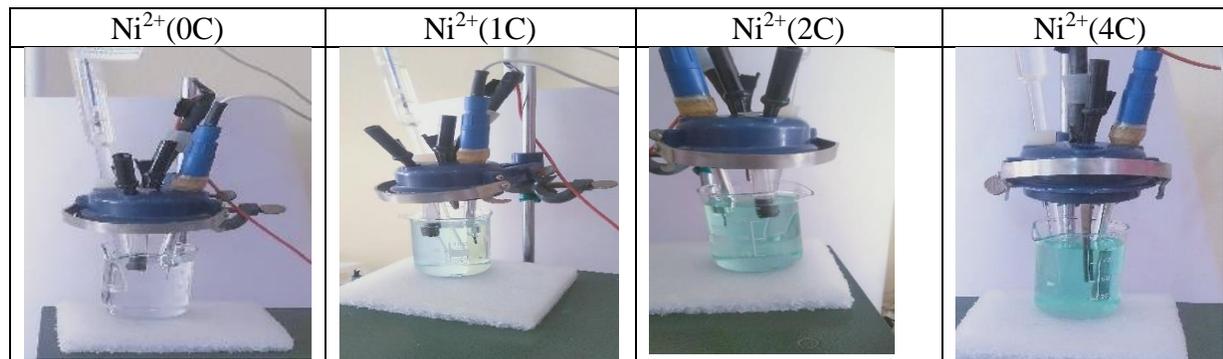
La réduction des Fe (VI) en Fe (III) se fait vers le potentiel -0,128 /ECS



Avec l'augmentation de la concentration en réactif  $K_3[Fe(CN)_6]$ , les pics d'oxydation et de réduction deviennent plus importants.

### III.4.2. Tests de dépôts de Ni sur graphène par voltampérométrie

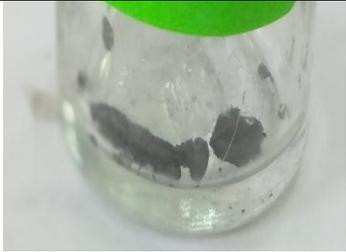
#### Mode opératoire



Pour les tests de dépôts de Nickel sur graphène, on a utilisé une cellule à trois électrodes :

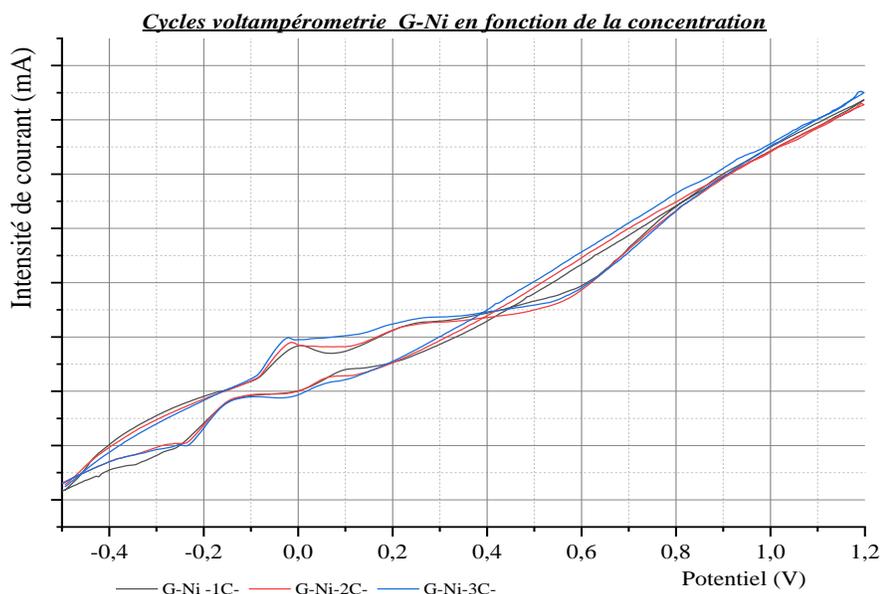
- Electrode de travail : graphène ;
- Electrode de référence : ECS ;
- Electrode auxiliaire : Platine.

Comme électrolyte, on a utilisé une solution de 0,8 g de KCl (1M) 1,65 g de chlorure de nickel(II) avec 90 ml d'eau distillée. Le balayage s'effectue dans un intervalle de potentiel entre -500 mV a 1200 mV.

Composite G-Ni		
Aspect	La solubilité	Conductivité
		
<b>Couleur noir</b>	Soluble dans DMF (gauche) N'est pas soluble dans l'eau (droite)	Conducteur

#### Discussion

L'échantillon élaboré a une couleur noir soluble dans le DMF, n'est pas soluble dans l'eau et conducteur.



**Figure III. 22 :** Cycle voltampérométrie de composite G-Ni en fonction de la concentration.

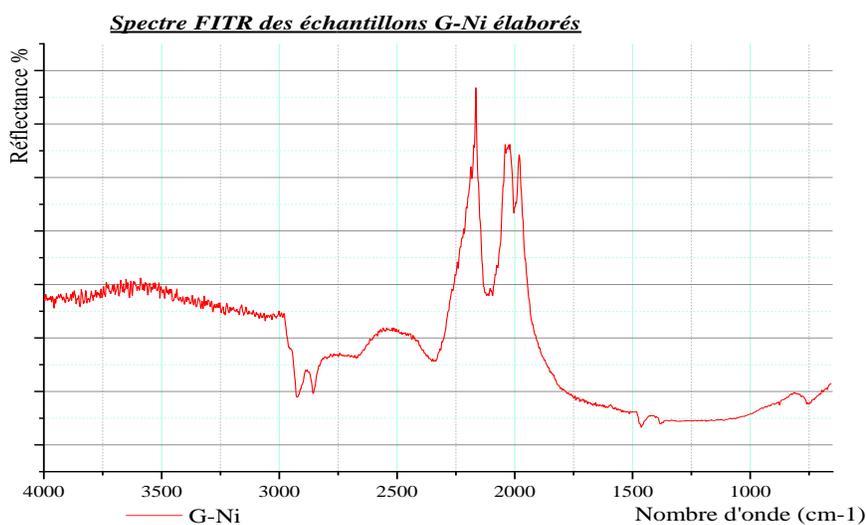
Les voltampérogrammes montrent la présence de deux pics :

**Celui de la réduction :** apparaît à - 0,15 V/ECS  $Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$

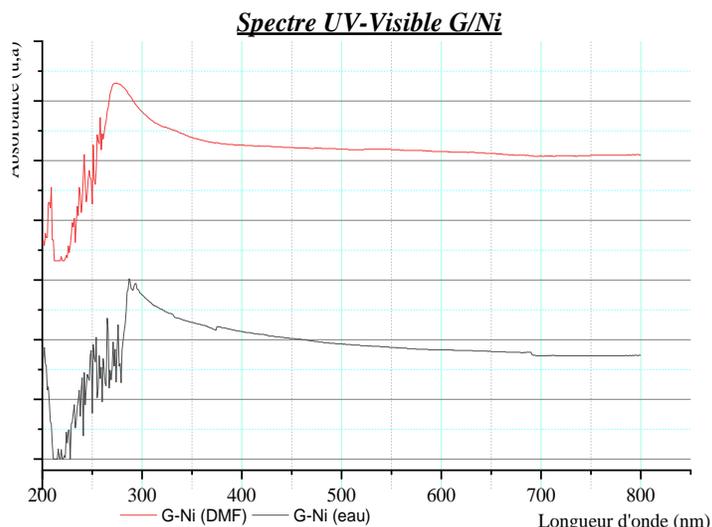
**Celui de l'oxydation :** apparaît à - 0,05 V/ECS  $Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e$

Avec l'augmentation de la concentration en réactif  $Ni^{2+}$ , les pics d'oxydation et de réduction deviennent plus importants.

**Spectroscopie infrarouge :**



**Figure III. 23 :** Spectres FTIR de composite G-Ni élaborés par Voltamétrie cyclique.

*Spectroscopie UV-Visible*

**Figure III. 24:** Spectres UV visible de composite G-Ni élaborés par Voltamétrie cyclique.

***Discussion***

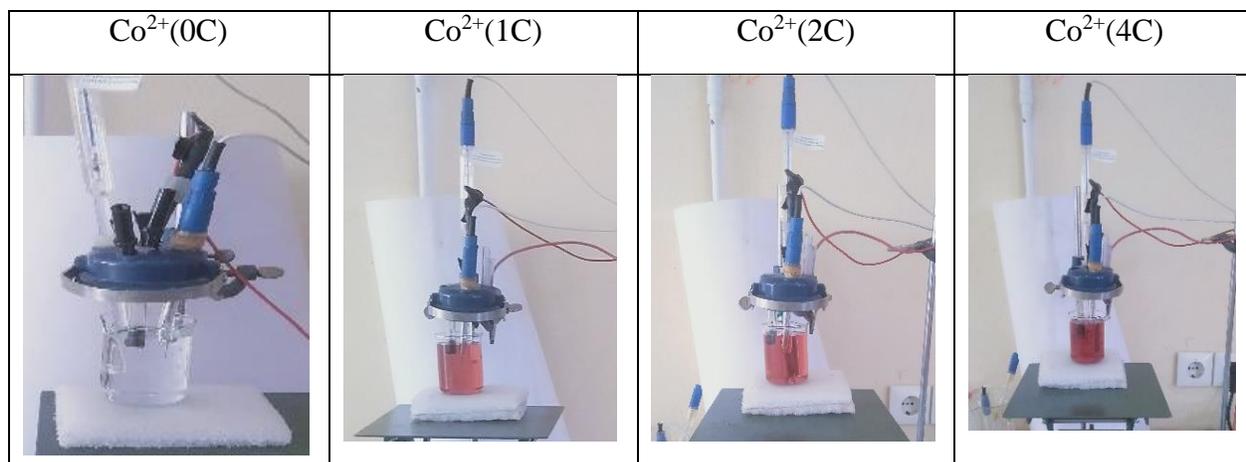
Les spectroscopies FTIR et UV-Visible présentent une grande similarité avec ceux élaborés par méthode chimique, ce qui se traduit par les mêmes pics caractéristiques. L'OG présente deux pics caractéristiques à 240 et 290 nm, correspondant aux transitions  $\pi-\pi^*$  des liaisons C-C aromatiques et aux transitions  $n-\pi^*$  des liaisons C = O, respectivement.

Le spectre UV-Vis de OGr par les méthodes présente une bande caractéristique à 285 nm, indiquant la restauration du vaste réseau de carbone  $sp^2$  conjugué.

Un pic centré à environ 270 nm apparaît pour les échantillons contenant le Nickel, accompagné du décalage vers le rouge du pic d'adsorption à 240 nm, l'absence de pics à 410 et 780 nm correspondent aux ions  $Ni^{2+}$  montrent la réduction réussite de  $Ni^{2+}$  à  $Ni^0$ .

### III.4.3. Tests de dépôts de Cobalt sur graphène par voltampérométrie

#### Mode opératoire

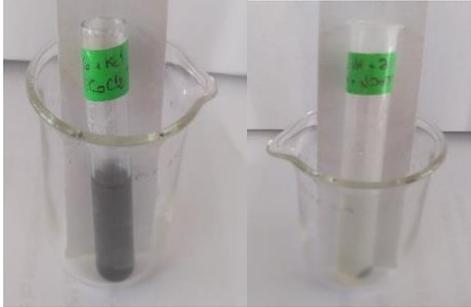


Les tests de dépôts de Cobalt sur graphène ont été effectués avec une cellule à trois électrodes :

- Electrode de travail : graphène ;
- Electrode de référence : ECS ;
- Electrode auxiliaire : Platine.

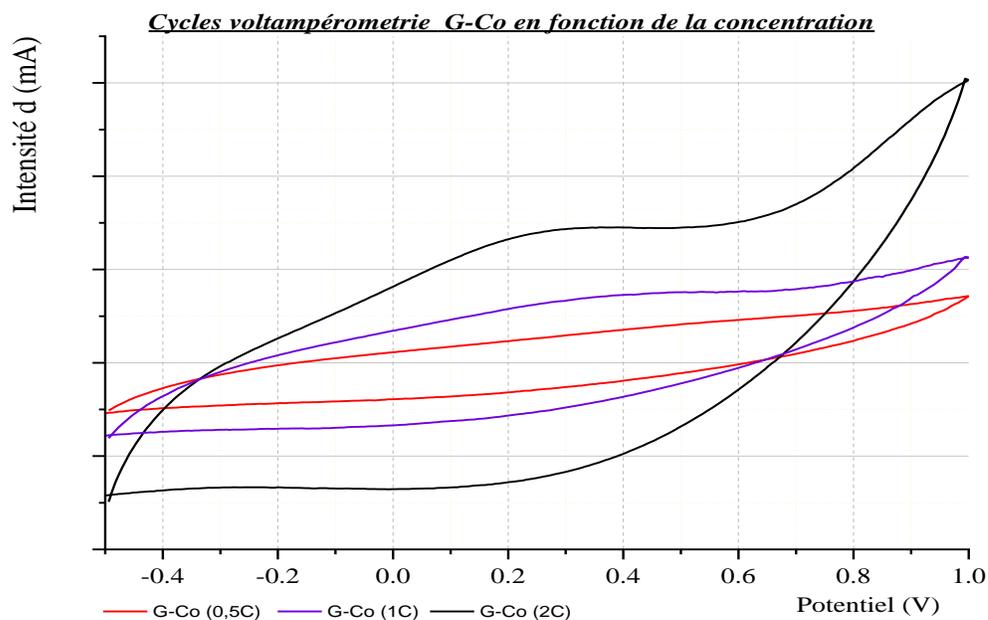
Comme électrolyte, on a utilisé une solution de 0,8g de KCl, 2,92 g de Chlorure de cobalt(II) avec 90 ml d'eau distillée. Le balayage s'effectue dans un intervalle de potentiel [-500 mV a 1200 mV].

#### Propriétés physiques

Composite G-Co		
Aspect	Solubilité	Conductivité
		
Couleur noir	Soluble dans DMF (gauche) N'est pas soluble dans l'eau (droite)	Conducteur

L'échantillon élaboré a une couleur noir est conducteur, soluble dans le DMF et n'est pas soluble dans l'eau.

**Voltampérométrie cyclique**



**Figure III. 18 :** Cycle voltampérométrie de composite G-Co en fonction de la concentration.

Des voltampérogrammes similaires ont été obtenus par A. Salimi et al. [20] lors de l'étude de l'électrode carbone vitreux (GC) modifiée avec FAD/ nanoparticules d'oxyde de cobalt.

Les voltampérogrammes montrent la présence de deux pics :

**Celui de la réduction :**



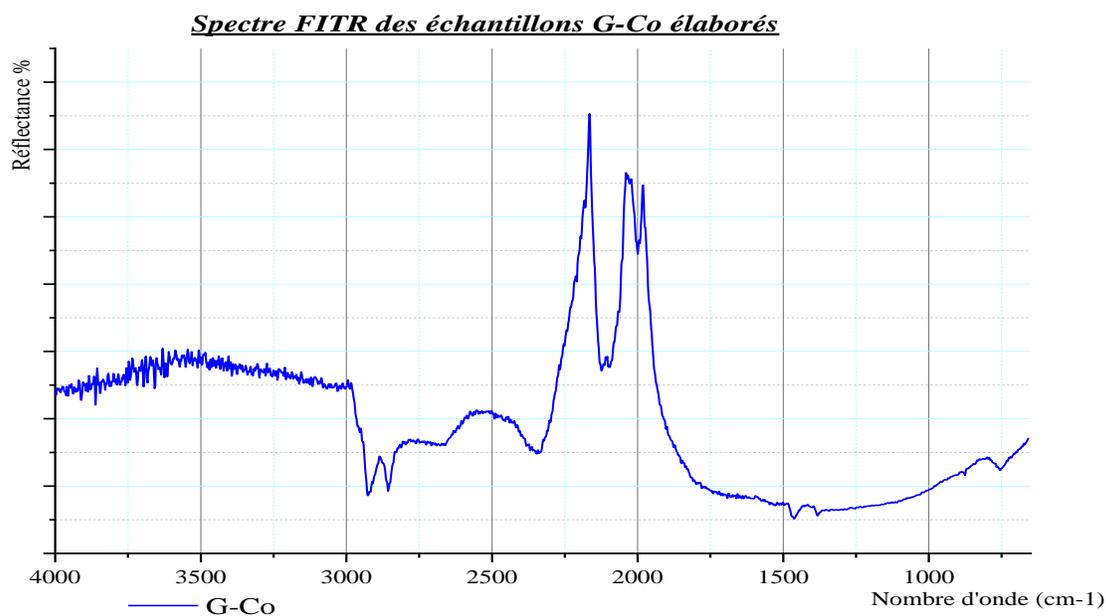
**Celui de l'oxydation :**



Avec l'augmentation de la concentration en réactif  $\text{Co}^{2+}$ , les pics d'oxydation et de réduction deviennent plus importants.

D'autre part, les échantillons avec une concentration plus élevée ont une capacité plus élevée, et cela peut être intéressant dans le cas de l'élaboration des matériaux capacitifs [21].

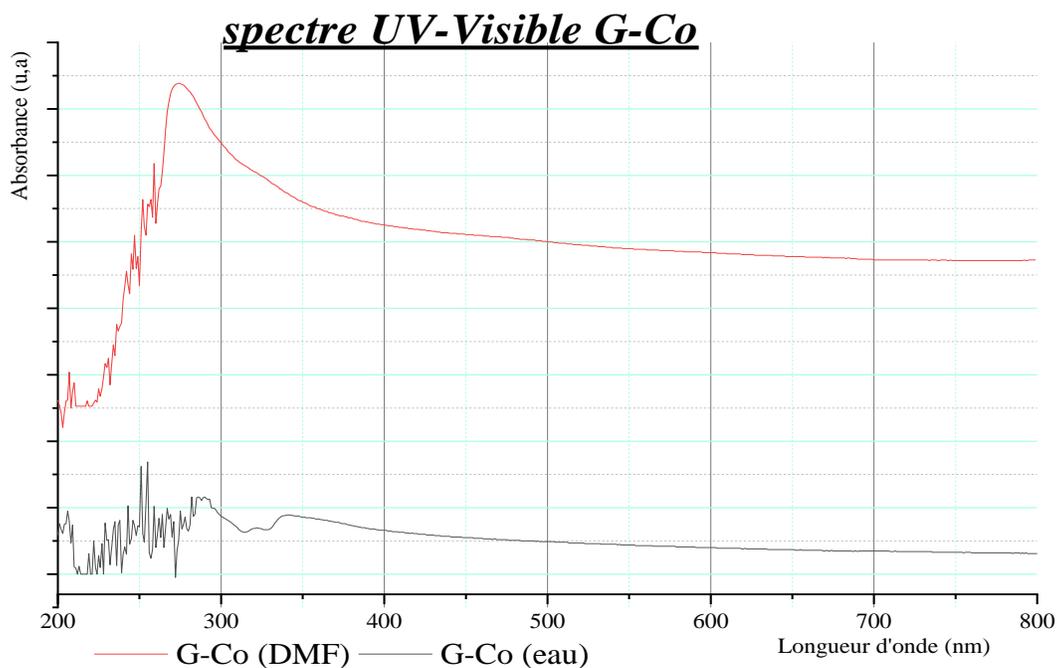
**Spectroscopie FTIR**



**Figure III. 19 :** Spectres FTIR de composite G-Co élaborés par Voltamétrie cyclique.

Les spectres FT-IR du composite sont semblable à ceux élaborés par méthode chimique. Des pics qui devraient apparaitre à  $570$  et  $663\text{ cm}^{-1}$  ont été attribués aux vibrations Co-O [21].

**Spectroscopie UV-Visible**



**Figure III. 20 :** Spectres UV-Visible de composite G-Co élaborés par Voltampérométrie.

### *Discussion*

Les spectroscopies FTIR et UV-Visible présentent une grande similarité avec ceux élaborés par méthode chimique, ce qui se traduit par les mêmes pics caractéristiques. L'OG présente deux pics caractéristiques à 240 et 290 nm, correspondant aux transitions  $\pi-\pi^*$  des liaisons C-C aromatiques et aux transitions  $n-\pi^*$  des liaisons C = O, respectivement.

Le spectre UV-Vis de OGr par les méthodes présente une bande caractéristique à 285 nm, indiquant la restauration du vaste réseau de carbone  $sp^2$  conjugué.

Un pic centré à environ 253 nm apparaît pour les échantillons contenant le Cobalt, accompagné du décalage vers le rouge du pic d'adsorption à 240 nm. [18]

# **Conclusions Générales**

### Conclusions générales

Le travail qu'on a effectué au sein des laboratoires pédagogiques du département de Génie des Procédés – université de Guelma, a pour objectifs de synthétiser l'OGr à partir du graphite par voies électrochimique et chimique, de faire des essais de fonctionnalisation du graphène et l'oxyde de graphène (OG) en utilisant le Nickel et le Cobalt par voie oxydative chimique et en fin d'effectuer des tests de dépôts de Nickel et de Cobalt sur le graphène par voltampérométrie.

Les expériences qu'on a réalisées dans le laboratoire, les analyses qu'on a effectuées sur les échantillons élaborés nous ont permis de faire les conclusions suivantes :

- On a synthétisé l'oxyde de graphène réduit (OGr) à partir du graphite par voie électrochimique en utilisant KOH comme électrolytes ;
- Synthétiser l'oxyde de graphène réduit (OGr) à partir du graphite en utilisant la voie chimique par la méthode d'HUMMERS modifiée en deux étapes :
  - ✓ La première étape consiste à oxyder le graphite en oxyde de graphène (GO par le procédé de Hummers qui implique l'utilisation de  $\text{KMnO}_4$  comme agent oxydant en milieu acide de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ;
  - ✓ Tandis que la deuxième étape c'est la réduction de l'OG en utilisant soit des réducteurs chimiques tels que l'hydrazine et  $\text{SnCl}_2$ , ou par voie énergétique tel que : les ultrasons ;

Les résultats obtenus lors de la synthèse des composites d'oxyde de graphène et graphène avec le Nickel et le Cobalt montrent que :

- L'oxyde de graphène se présente avec une couleur marron, tandis que l'oxyde de graphène réduit avec une couleur noire ;
- Les échantillons élaborés présentent des conductivités différentes, ceci est dû au degré de réduction apporté à l'oxyde de graphène ;
- Les spectres FTIR des échantillons d'OGr élaborés sont semblables au spectre de graphène commercial de référence, ce qui nous confirme la nature de nos produits ;
- Les spectres FTIR de l'OG montrent la présence des différentes fonctions oxygénées (O-H, C-O, C=O, C-O-C, ...) issues de l'oxydation ;

- Les spectres infrarouges présentent les différents pics de l'oxyde de graphène réduit qui prédominent, les pics correspondant aux fonctions M-O apparaissent généralement entre 400-600  $\text{cm}^{-1}$ ;
  - Les spectres UV-Visibles montrent L'OG présente deux pics caractéristiques à 240 et 290 nm, correspondant aux transitions  $\pi-\pi^*$  des liaisons C-C aromatiques et aux transitions  $n-\pi^*$  des liaisons C = O, respectivement.
  - Le spectre UV-Vis de OGr par les méthodes présente une bande caractéristique à 285 nm, indiquant la restauration du vaste réseau de carbone  $\text{sp}^2$  conjugué.
  - Un pic centré à environ 270 nm apparaît pour les échantillons contenant le Nickel, accompagné du décalage vers le rouge du pic d'adsorption à 240 nm, l'absence de pics à 410 et 780 nm correspondent aux ions  $\text{Ni}^{2+}$  montrent la réduction réussie de  $\text{Ni}^{2+}$  à  $\text{Ni}^0$ .
  - Un pic centré à environ 253 nm apparaît pour les échantillons contenant le Cobalt, accompagné du décalage vers le rouge du pic d'adsorption à 240 nm.
  - Les voltampérogrammes du couple ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ) sur graphène montrent la présence de deux pics d'oxydation  $\text{Fe}(\text{III}) \rightarrow \text{Fe}(\text{VI}) + e^-$  à 0,286 V/ECS et celui de la réduction inverse -0,128 /ECS, avec l'augmentation de la concentration en réactif  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , les pics d'oxydation et de réduction deviennent plus importants.
  - Les voltampérogrammes du composite G-Ni présente deux pics d'oxydation à - 0,05 V/ECS et celui de la réduction inverse - 0,15 /ECS, avec l'augmentation de la concentration en réactif  $\text{Ni}^{2+}$ , les pics d'oxydation et de réduction deviennent plus importants.
  - Les voltampérogrammes du composite G-Co présente deux pics d'oxydation à - 0,02 V/ECS et celui de la réduction inverse + 0,2 /ECS, avec l'augmentation de la concentration en réactif  $\text{Co}^{2+}$ , les pics d'oxydation et de réduction deviennent plus importants.
  - D'autre part, les échantillons avec une concentration plus élevée ont une capacité plus élevée, et cela peut être intéressant dans le cas de l'élaboration des matériaux capacitifs

# **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

- [1] : <https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>
- [2] : Akram YAHIA AMMAR, « synthèse, caractérisations et fonctionnalisation de semi-conducteurs luminescents » Thèse doctorat, Université de Strasbourg, 08 décembre 2014.
- [3] : Hugo BARES, « fonctionnalisation chimique du graphène », thèse doctorat, université de bordeaux, 1<sup>er</sup> Décembre 2015.
- [4] Lucie SPEYER, « Élaboration de mousses de graphène par voie solvothermale et modification de leurs propriétés physico-chimiques », thèse doctorat, Université de LORRAINE, 14 octobre 2016.
- [5] C. Gómez-Navarro & al « Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets », *Nano Lett.*, vol. 9, no. 5, p. 2206, 2009.
- [6] : Mounir EL ACHABY, « Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques », Thèse doctorat, Université UNIVERSITE MOHAMMED V–AGDA - MAROC, 06 Octobre 2012.
- [7] K Parvez & al « Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts », *Journal of the American Chemical Society* 136 (16), 6083-6091
- [8] : [<http://graphenewholesale.com>] – consulté le 15 septembre 2020.
- [9] : Abdelwaheb DHAHRI, « Synthèse et caractérisation de nanocomposites conducteurs à base de « graphène » et de polysaccharides, Thèse doctorat, Université Claude Bernard de Lyon 1, 20/04/2017.
- [10]: LC Campos, VR Manfrinato, JD Sanchez-Yamagishi, J. Kong and P. Jarillo-Herrero, *Nano Lett.*, 2009, 9, 2600.
- [11]: S. M. Imran & al, « Enhancement of electroconductivity of polyaniline/graphene oxide nanocomposites through in situ emulsion polymerization », *J Mater Sci* (2014) 49:1328–1335
- [12] : JOËL AZEVEDO, « Assemblage contrôlé de graphène et de nanotubes de carbone par transfert de films de tensioactifs pour le photovoltaïque », thèse de doctorat de l'Université de Paris-Sud, 2013.
- [13] : BOUCHAMA Dalila, MERANI Radia, « synthèse et fonctionnalisation de l'oxyde de graphène réduit : préparation de composites à base d'oxyde de graphène réduit et d'oxydes métalliques » mémoire de master II de l'université de 08 Mai Guelma, juin 2018

- [14] : TADJI ASMA, « étude de la conduction électronique d'une pile à combustible bactérienne », mémoire de magistère d'université d'Oran Mohamed Boudiaf ,2016.
- [15]: B. Mekassa & al « Synthesis, characterization, and preparation of nickel nanoparticles decorated electrochemically reduced graphene oxide modified electrode for electrochemical sensing of diclofenac », *Journal of Solid State Electrochemistry* (2018) 22:3607–3619
- [16]: BESSIOUD.A et HAZEME. I, « Synthèse du graphène et de l'oxyde de graphène et fonctionnalisation avec des composés azotés » mémoire de master II de l'université de 08 Mai Guelma, juin 2018.
- [17]: Roychoudhury & al « Preparation and characterization of reduced graphene oxide supported nickel oxide nanoparticle-based platform for sensor applications », *Journal of Nanoparticle Research* volume 20, 70 (2018).
- [18]: M. Hajimohammadi & al « Cobalt (ii) phthalocyanine sulfonate supported on reduced graphene oxide (rgo) as a recyclable photocatalyst for the oxidation of aldehydes to carboxylic acids, *Catalysis Letters*, doi.org/10.1007/s10562-020-03287-9
- [19]: Heusler K.E., « in Standard Potential in Aqueous Solutions, Bard A., Parsons R. and Jorden J., IUPAC, New York, (1985), p.391.
- [20]: A. Salimi et al. « Electrochemical properties and electrocatalytic activity of FAD immobilized onto cobalt oxide nanoparticles: Application to nitrite detection», *Journal of Electroanalytical Chemistry* 619–620 (2008) 31–38
- [21]: M. Sangeetha Vidhya & all « Functional reduced graphene oxide/cobalt hydroxide composite for energy storage applications » *Materials Letters* 276 (2020) 128193