

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^{ème} Année Master

***SYNTHÈSE ET FONCTIONNALISATION DE L'OXYDE DE GRAPHÈNE
RÉDUIT : PRÉPARATION DE COMPOSITES À BASE D'OXYDE DE
GRAPHÈNE RÉDUIT ET D'ANILINE OU PYRROLE***

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Présenté par :

***FADHILA CHAOUI
AISSAOUI FATIMA***

Sous la Direction de :

Dr. CHERAITIA ABDALLAH

Juin 2018



Nous tiens à exprimer toute nos reconnaissances à notre Directeur de
mémoire Monsieur Cheraitia.

Nous le remercies de nous avoir encadrés, orientés, aidés et conseillés.
Nous adressons notre sincères remerciements à tous les professeurs,
intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits,
leurs conseils et leurs critiques ont guidé notre réflexions et ont
accepté à rencontrer et répondre à notre questions durant la
recherches.

Nous remercions les techniciens Dohar Djalil et Zohra Ammar et
Nagri,

fatma & fadhila



Je dédie cet humble travail

*A ma très chers «mère »
pour son sacrifice*

*Et son dévouement pour
notre bonheur*

A mon « père » et mes sœurs

Et à toute la famille

Aussi je dédie ce mémoire :

*A tous mes amis, mes
connaissances et compagnons*

de parcours

A tous mes enseignants.

A tous ceux

FATMA

Dédicace

Je voulais tout d'abord, remercier dieu de m'avoir donné le courage pour accomplir ce modeste travail, que je dédie :

A ma Chère Mère et mon Cher Père pour l'affection, la patience, l'encouragement, qu'ils m'ont donné toute ma vie, et toutes les épreuves difficiles traversées.

Ames chers frères : Redouane, Akram

Ames chers sœurs: Wafa, Souad, Hanan, Naima, Sameh, Hana

Pour leur amour et leur aide qu'ils trouvent ici l'expression de ma haute gratitude.

Ames chères amies : Fatma, Dalila, Radia, Sara, Imen, Hadjer, Marwa, Nada, Mouhamed, Omar, Monir, Meriem

À les petites: Mouhamed Fakher Islem, Ayman, Salsabil,

Amon chère tantes: Zahia, Yamina, Soria.

*A tous ceux de la faculté des sciences et de la technologie
et le département de génie procédée*

A tous ceux qui m'aime

A tous ce que j'aime

Fadhila

Sommaire

Remerciement	i
Dédicace	ii
Liste de figure	iv
Liste de tableau	vi
Liste d'abréviation	vii
Introduction générale	2
Chapitre I : étude bibliographique sur le graphène	
I.1.Introduction.....	5
I.2. Les formes allotropiques du carbone.....	5
I.3. Structure du carbone.....	7
I.4. Structure de graphène	7
I.4.1. Structure cristallographique.....	8
I.5. Les Propriétés du graphène	9
I.5.1.Propriétés électroniques du graphène	9
I.5.2.Propriétés électriques, thermique et optique du graphène.....	10
I.5.3. Les Propriétés mécaniques.....	10
I.5.4 Les Propriétés chimiques.....	11
I.6. Les Application du graphène.....	11
I.7. Synthèse du graphène.....	13
I.7.1.Méthodes Bottom-up.....	14
I.7.1.1. Dépôt par vapeur chimique (CVD)	14
I.7.1.2. Décomposition thermique sur du carbure de silicium (synthèse par épitaxie).....	15
I.7.1.3. Synthèse organique	15
I.7.2.Techniques « Top-Down ».....	16
I.7.2.1. Exfoliation mécanique.....	16
I.7.2.2. Ablation laser	17
I.7.2.3. Synthèse par la formation d'un arc électrique.....	17
I.7.2.4.Exfoliation thermique	18
I.7.2.5. Sonication directe.....	18
I.7.2.6. Exfoliation électrochimique	19
I.7.2.7. Exfoliation chimique.....	20
I.7.2.8. A partir des nanotubes de carbone.....	23
I.8. Fonctionnalisation du graphène.....	24
I.8.1. Introduction.....	24

Sommaire

I.8.2. Modification par des interactions covalentes	26
Chapitre II : Techniques et appareillages	
II.1. Montages des synthèses.....	28
II.1.1 Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation électrochimique.....	28
II.1.2 Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation chimique (méthode d'Hummers)	28
II.1.3 Montage de réduction.....	29
II.1.4 Montage de la synthèse des composite OGr-PANI.....	29
II.1.5 Montage de fonctionnalisation de l'OGr (Réaction de Diels-Alder).....	30
II.1.6 Dispositifs de filtration sous vide	30
II.1.7 Séchage.....	31
II.1.8 Autres appareillage	31
II.2 Techniques de caractérisation	32
II.2.1 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	32
II.2.2 Spectroscopie infrarouge en mode réflexions totales atténuées.....	32
II.2.3 Spectroscopie UV-visible.....	34
II.2.4 Montage de teste de conductivité.....	34
Chapitre III : Partie expérimentale	
III. Synthèse de l'oxyde de graphène réduit OGr	36
III.1 .Voie électrochimique	36
III.1.1 Préparation d'OGr à partir du FeSO ₄	37
III.1.1.a. Mode opératoire	37
III.1.1. b. Déroulement de l'expérience	37
III.1.1.1. c. Conductivité	38
III.1.2. Préparation d'OG à partir de KOH.....	38
III.1.2. a. Mode opératoire	38
III.1.1. b .Remarques	39
III.1.1.c.Mécanisme	39
III.2. Voie chimique	40
III.2.a.1. Première étape : Préparation d'OG par la méthode d'Hummers.....	40
III.2.a.1.2.Remarque	40
III.3. Réduction de l'oxyde de graphène	41
III.3.1. Réduction chimique d'OG avec SnCl ₂	42
III.3.1.b.Remarque.....	42
III.3.2. Réduction d'OG par NaBH ₄	42

Sommaire

III.3.2.a. Mode opératoire	43
<i>III.3.2. b. Remarques</i>	43
III.3.3. Spectre Infrarouge des échantillons élaborés par différentes les méthodes.....	43
<i>III.3.3.a. Discussion</i>	44
III.4. Synthèse des composites	44
III.4.1. Synthèse du composite Aniline-OG	45
III.4.1.a. Mode opératoire	45
III.4.2. Synthèse du composite Pyrrole-OG	46
III.4.2. a. Mode opératoire	46
<i>III.4.2.b. Remarques</i>	46
III.4.3. Synthèse de la composite polyaniline –OG.....	47
III.4.3. a. Mode opératoire	47
<i>III.4.3. b. Remarque</i>	48
III.4.4. Synthèse du composite PPy-OG	48
III.4.4. a. Mode opératoire.....	48
<i>III.4.4. b. Remarque</i>	48
III.5. Fonctionnalisation du composite OGr.....	49
III.5.1. Synthèse du composite OGr-PANI.....	49
III.5.1 .a. Mode opératoire.....	49
III.5.2. Fonctionnalisation d'OGr-Acide maléique par l'aniline et le pyrrole	50
III.5. 2 .a .Mode opératoire.....	50
Conclusion générale	56
Références bibliographiques	58

Figure I.1 : Huit formes allotropiques du carbone.....	1
Figure I.2 : Représentation de toutes les formes graphitiques construites par le graphène.....	2
Figure I.3 : La configuration électronique de l'état standard et les états hybrides de l'atome de carbone.....	3
Figure I.4 : La structure du graphène.....	4
Figure I.5 : Représentation schématique de la structure d'un cristal de graphite.....	5
Figure I.6 : structure électronique du graphène (représentation du point de Dirac)	6
Figure I.7 : Les Application du graphène.....	9
Figure I.8 : Techniques Bottom-Up et Top-Down.....	10
Figure I.9 : Procédé de déposition par vapeur chimique.....	11
Figure I.10 : croissance épitaxiale du graphène sur un substrat de SiC sous une haute température de 1300°C.....	11
Figure I.11 : Synthèse organique du graphène à partir de 10,10'-dibromo-9,9'-bianthracene.....	12
Figure I.12 : Synthèse organique à partir de précurseurs moléculaires riches en carbone.....	12
Figure I.13 : Exfoliation mécanique du graphite par scotch.....	13
Figure I.14 : Schéma de produire du graphène en utilisant l'ablation au laser dans des milieux liquides froids.....	13
Figure I.15 : exfoliation thermique du graphène.....	14
Figure I.16 : mécanisme de sonication directe de graphène.....	15
Figure I.17 : mécanisme d'exfoliation électrochimique du graphite.....	15
Figure I.18 : Etapes de production de l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite.....	16
Figure I.19 : Oxydation du graphite pour préparer l'oxyde de graphite.....	16
Figure I.20 : techniques de réduction de l'oxyde de graphène	17
Figure I.21 : Mécanisme de réduction chimique par l'hydrazine.....	19
Figure I.22 : Les différentes techniques de synthèse du graphène à partir du nanotube du carbone.....	19
Figure I.23 : la fonctionnalisation covalente et non covalente du graphène.....	21
Figure I.24 : Modèle schématique général illustrant les sites actifs possibles sur le graphène et ses matériaux associés pour diverses réactions catalytiques.....	22
Figure II.1 : Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation électrochimique.....	28
Figure II.2 : Montage de synthèse de l'OGr par la méthode d'Hummers.....	29
Figure II.3 : Montage de réduction.....	29
Figure II.4 : Le montage de synthèse des composites OGr-PANI.....	30

Figure II.5 : Montage de fonctionnalisation de l'OGr (Réaction de Diels-Alder)	30
Figure II.6 : Dispositifs de filtration sous vide.....	31
Figure II.7 : Photos de l'étuve utilisée pour le séchage.....	31
Figure II.8 : Photo de l'appareille Ultrasons et de la balance analytique.....	32
Figure II.9 : Faisceau infrarouge traversant un cristal trapézoïdal d'ATR.....	32
Figure II.10 : Spectromètre ATR de type Agilent ATR, dispositif de préparation des pastilles.et le spectromètre de type (Perkin Elmer)	33
Figure II.11 : Spectromètre UV-Visible de type LANGE DR 6000.....	34
Figure II.12 : Montage de teste de conductivité.....	34
Figure III.1 : Méthodes de synthèse de l'oxyde de graphène réduit OGr.....	36
Figure III.2 : Etapes de production de l'OGr par exfoliation électrochimique De graphite dans $FeSO_4$	38
Figure III.3 : Etapes de production de l'OGr par exfoliation électrochimique de graphite dans KOH.....	39
Figure III.4 : Mécanisme d'exfoliation électrochimique.	40
Figure III.5 : Etapes de production de l'OG par la méthode d'Hummers.....	41
Figure III.6 : Etapes de production de l'OG par exfoliation chimique (méthode d'Hummers)	42
Figure III.7 : schéma reipresent la réduction d'oxyde de graphène.....	42
Figure III.8 : Etapes de réduction de l'OG avec $SnCl_2$	43
Figure III.9 : Etapes de réduction de l'OG avec $NaBH_4$	44
Figure III.10 : Etapes de la synthèse du composite Aniline-OG.....	46
Figure III.11 : Etapes de la synthèse du composite Pyrrole-OG.....	47
Figure III.12 : Etapes de la synthèse du composite PANI-OG.....	47
Figure III.13 : Etapes de la synthèse du composite Polypyrrole-OG.....	48
Figure III.14 : Aspect de la solution durant les étapes de la synthèse du composite PPY OG.....	49
Figure III.15 : Etapes de la synthèse du composite OGr-PANI.....	50
Figure III.16 : Etapes de la synthèse des composites OGr-Acide maléique par l'aniline et le pyrrole.....	50
Figure III.17 : Aspect de la solution durant les étapes de la synthèse des composites OGr-Acide maléic par l'anilinc et le pyrrole.....	51
Figure III.18 : les spectres FTIR des composites aniline et OGr et du spectre du Graphène de référence.....	52
Figure III.19 : les spectres FTIR des composites pyrrole et OGr et du spectre du Graphène de référence.....	53

Liste du tableau

Liste du tableau

Figure I.1 : Huit formes allotropiques du carbone.....	1
Figure I.2 : Représentation de toutes les formes graphitiques construites par le graphène.....	2
Figure I.3 : La configuration électronique de l'état standard et les états hybrides de l'atome de carbone.....	3
Figure I.4 : La structure du graphène.....	4
Figure I.5 : Représentation schématique de la structure d'un cristal de graphite.....	5
Figure I.6 : structure électronique du graphène (représentation du point de Dirac).....	6
Figure I.7 : Les Application du graphène.....	9
Figure I.8 : Techniques Bottom-Up et Top-Down.....	10
Figure I.9 : Procédé de déposition par vapeur chimique.....	11
Figure I.10 : croissance épitaxiale du graphène sur un substrat de SiC sous une haute température de 1300°C.....	11
Figure I.11 : Synthèse organique du graphène à partir de 10,10'-dibromo-9,9'-bianthracene.....	12
Figure I.12 : Synthèse organique à partir de précurseurs moléculaires riches en carbone.....	12
Figure I.13 : Exfoliation mécanique du graphite par scotch.....	13
Figure I.14 : Schéma de produire du graphène en utilisant l'ablation au laser dans des milieux liquides froids.....	13
Figure I.15 : exfoliation thermique du graphène.....	14
Figure I.16 : mécanisme de sonication directe de graphène.....	15
Figure I.17 : mécanisme de exfoliation électrochimique du graphite.....	15
Figure I.18 : Etapes de production de l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite.....	16
Figure I.19 : Oxydation du graphite pour préparer l'oxyde de graphite.....	16
Figure I.20 : techniques de réduction de l'oxyde de graphène	17
Figure I.21 : Mécanisme de réduction chimique par l'hydrazine.....	19
Figure I.22 : Les différentes techniques de synthèse du graphène à partir du nanotube du carbone.....	19
Figure I.23 : la fonctionnalisation covalente et non covalente du graphène.....	21
Figure I.24 : Modèle schématique général illustrant les sites actifs possibles sur le graphène et ses matériaux associés pour diverses réactions catalytiques.....	22
Figure II.1 : Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation électrochimique.....	28
Figure II.2 : Montage de synthèse de l'OGr par la méthode d'Hummers.....	29
Figure II.3 : Montage de réduction.....	29
Figure II.4 : Le montage de synthèse des composites OGr-PANI.....	30

Liste du tableau

Figure II.5 : Montage de fonctionnalisation de l'OGr (Réaction de Diels-Alder).....	30
Figure II.6 : Dispositifs de filtration sous vide.....	31
Figure II.7 : Photos de l'étuve utilisée pour le séchage.....	31
Figure II.8 : Photo de l'appareille Ultrasons et de la balance analytique.....	32
Figure II.9 : Faisceau infrarouge traversant un cristal trapézoïdal d'ATR.....	32
Figure II.10 : Spectromètre ATR de type Agilent ATR, dispositif de préparation des pastilles.et le spectromètre de type (Perkin Elmer)	33
Figure II.11 : Spectromètre UV-Visible de type LANGE DR 6000.....	34
Figure II.12 : Montage de teste de conductivité.....	34
Figure III.1 : Méthodes de synthèse de l'oxyde de graphène réduit OGr.....	36
Figure III.2 : Etapes de production de l'OGr par exfoliation électrochimique De graphite dans FeSO ₄	38
Figure III.3 : Etapes de production de l'OGr par exfoliation électrochimique de graphite dans KOH.....	39
Figure III.4 : Mécanisme d'exfoliation électrochimique.	40
Figure III.5 : Etapes de production de l'OG par la méthode d'Hummers.....	41
Figure III.6 : Etapes de production de l'OG par exfoliation chimique (méthode d'Hummers)	42
Figure III.7 : schéma reipresent la réduction d'oxyde de graphène.....	42
Figure III.8 : Etapes de réduction de l'OG avec SnCl ₂	43
Figure III.9 : Etapes de réduction de l'OG avec NaBH ₄	44
Figure III.10 : Etapes de la synthèse du composite Aniline-OG.....	46
Figure III.11 : Etapes de la synthèse du composite Pyrrole-OG.....	47
Figure III.12 : Etapes de la synthèse du composite PANI-OG.....	47
Figure III.13 : Etapes de la synthèse du composite Polypyrrole-OG.....	48
Figure III.14 : Aspect de la solution durant les étapes de la synthèse du composite PPY OG.....	49
Figure III.15 : Etapes de la synthèse du composite OGr-PANI.....	50
Figure III.16 : Etapes de la synthèse des composites OGr-Acide maléique par l'aniline et le pyrrole.....	50
Figure III.17 : Aspect de la solution durant les étapes de la synthèse des composites OGr-Acide maléique par l'aniline et le pyrrole.....	51

Liste des abréviations

A : ampérage.

Å° : Ångström.

ADN : L'acide désoxyribonucléique

AFM : microscopie à force atomique.

ATR : Attenuated Totalreflexion.

M : masse molaire (g/mol)

C : concentration (mol/l)

CVD : dépôt de vapeur chimique

D : dimension

E(t) : tension

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

I : intensité

IR : le spectre infrarouge

m : masse (g)

n : nombre de mole (mol)

OG : oxyde de graphène

OGr : oxyde de graphène réduit

PPY : polypyrrole

PANI : polyaniline

UV-Vis : ultraviolet- visible

T : température (°C)

V : volume (l)

ρ : masse volumique (g/l)

Introduction

Introduction

Le graphène est un matériau bidimensionnel cristallin, forme allotropique du carbone [1] sp² disposé en une structure en nid d'abeilles dont l'empilement constitue le graphite. Ces dernières années, le graphène a engendré une forte sollicitude, aussi bien sur le plan scientifique que commercial, grâce aux nombreuses propriétés exceptionnelles qui lui sont associées, avec un **gap nul**, une mobilité de l'ordre de $15\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, une conductivité thermique ($5300\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et une transmittance de 97,7 %. Dans le domaine spectral du visible, le graphène est un matériau de haute qualité et peu coûteux. 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 lui trouver de nouvelles applications.

En 2004, Geim et ses collègues à l'Université de Manchester ont réussi à isoler le graphène par exfoliation mécanique avec un ruban adhésif du graphite pour étudier ses propriétés. Cette étude a été couronnée par le prix Nobel en 2010 pour les deux chercheurs russes André Geim et Konstantin Novoselov.

Cependant, un problème majeur qui doit être abordé pour le graphène avant ses applications, est la faible dispersibilité dans les solvants organiques et inorganiques communs. Les composites du graphène et Cela résout le problème, selon leurs propriétés, représentent les matériaux du futur, et trouvent déjà beaucoup d'applications dans divers domaines.

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. Le graphène peut être aussi modifié avec des méthodes covalentes et non covalentes.

Les objectifs de notre travail se résument à :

- Synthétiser l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite par méthode chimique et électrochimique.
- Elaboration de composite polymère OGr.
- Fonctionnalisation de l'OGr en utilisant des monomères et des polymères.

Introduction

Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre : contient des notions générales sur le graphène ; propriétés, applications et techniques de synthèses.
- Le deuxième chapitre : contient les montages et les appareillages expérimentaux qui sont utilisés dans notre travail.
- La partie expérimentale : contient les travaux que nous avons réalisés dans le laboratoire : Les différentes synthèses que nous avons effectués, les interprétations et discussions des résultats obtenus.
- La dernière partie résume l'essentiel de notre travail dans la conclusion.

Chapitre 1
Etude Bibliographique
Sur Le graphène

Chapitre 1 : étude bibliographique sur le graphène

I.1. Introduction

Le graphène est un matériau bidimensionnel cristallin, forme allotropique du carbone [1] sp^2 disposés en une structure en nid d'abeilles dont l'empilement constitue le graphite. Ces dernières années, le graphène a engendré d'une forte sollicitude, aussi bien sur le plan scientifique que commercial, grâce aux nombreuses propriétés exceptionnelles qui lui sont associées, telles que la conductivité électrique et thermique, la résistance mécanique, la flexibilité et la transparence. C'est le composé le plus mince à un atome d'épaisseur avec une ou plusieurs couches, le matériau le plus léger connu ($0,77 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$), le composé le plus fort découvert (entre 100 et 300 fois plus résistant que l'acier), le meilleur conducteur de chaleur à température ambiante ($4840 \text{ à } 5300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et aussi le meilleur conducteur d'électricité connu ($\approx 15\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), le niveau d'absorption de la lumière à $\pi\alpha \approx 2,3\%$ de la lumière blanche, et son aptitude potentielle à l'utilisation dans le transport de spin. Il peut prendre aussi n'importe quelle forme. D'autre part, il est constitué seulement d'atomes de carbone qui est très abondant et pourrait être une solution écologique, économique et durable pour beaucoup d'applications.

I.2. Les formes allotropiques du carbone

Le graphène, constituant du graphite, c'est aussi le bloc de construction de toutes les formes graphitiques, il peut être enveloppé pour former des fullerènes (foot allène) de 0D, enroulé pour former des nanotubes de 1D et empilé pour former le graphite 1D.

Le graphite est une espèce minérale utilisé depuis des siècles pour l'écriture qui est, avec le diamant et la lonsdaléite, l'un des formes allotropiques du carbone.

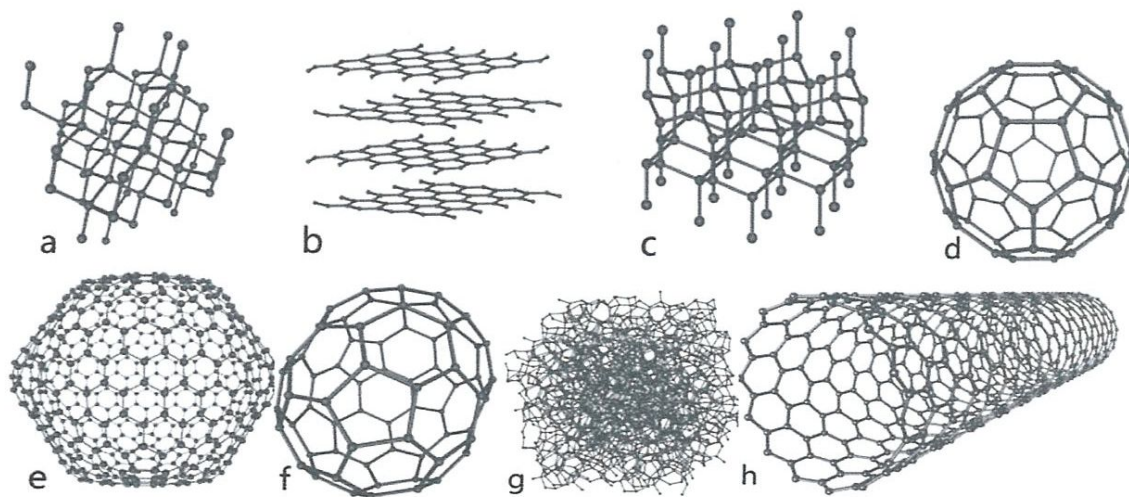


Figure I.1 : Huit formes allotropiques du carbone. a) diamant, b) graphite, c) lonsdaléite, d) C60, e) C540, f) C70, g) carbone amorphe h) nanotube.[2]

Chapitre 1 : étude bibliographique sur le graphène

Suite à la découverte du fullerène en 1985, les nanotubes de carbone ont été synthétisés en 1991. En 2004, Geim et ses collègues à l'Université de Manchester ont réussi à isoler le graphène par exfoliation mécanique avec un ruban adhésif du graphite pour étudier ses propriétés. Cette étude a été couronnée par le prix Nobel en 2010 pour les deux chercheurs russe André Geim et Konstantin Novoselov.

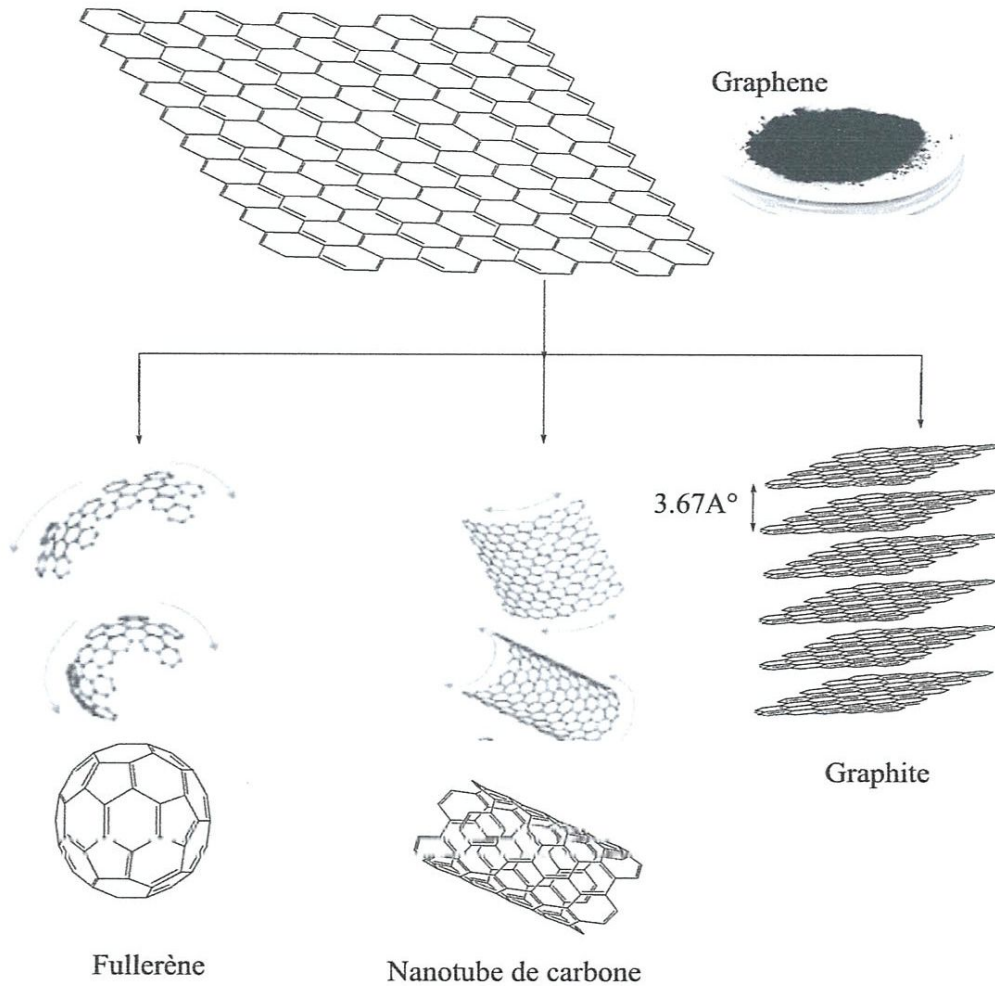


Figure I.2 : Représentation de toutes les formes graphitiques construites par le graphène.

La figure suivante représente les différentes formes allotropiques du carbone : Le graphite, fullerène, nanotube de carbone et le diamant.

I.3. Structure du carbone

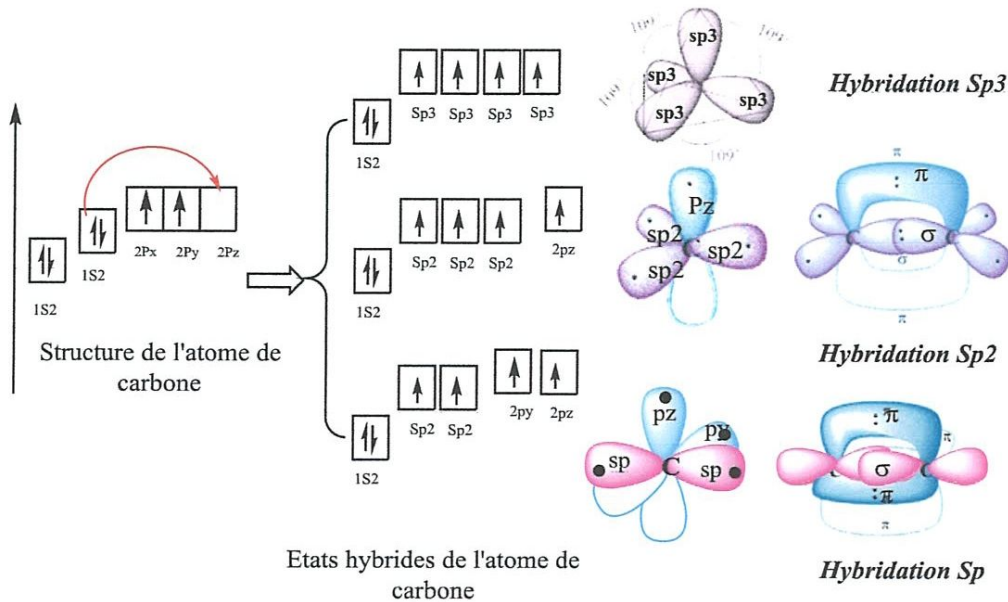


Figure I.3 : La configuration électronique de l'état standard et les états hybrides de l'atome de carbone.

Ces trois types d'hybridations avec 4 électrons sur sa couche de valence, lui permettent de former quatre liaisons covalentes (de type σ et π) donnant lieu à une très large gamme de matériaux carbonés (**Figure I.2** : formes allotropiques du carbone).

I.4. Structure du graphène :

Dans la structure en nid d'abeille du graphène, les atomes de carbone s'organisent dans une structure cristalline bidimensionnelle et forment des hexagones avec une hybridation sp^2 des atomes de carbone. Les liaisons hybridées sp^2 pointent vers les sommets d'un triangle et forment des angles de 120° entre elles. L'orbitale p_z restante est disposée verticalement par rapport à ce plan. Le recouvrement des orbitales atomiques entre carbones voisins conduit à la formation de trois liaisons σ et d'une liaison π . Ces liaisons sont responsables de la grande stabilité mécanique du graphène et de sa solidité. Les orbitales p_z perpendiculaires au plan du graphène forment des liaisons π qui sont responsables de la conduction électronique du graphène tandis que les liaisons sigma sont responsables de la rigidité et des propriétés mécaniques du graphène.

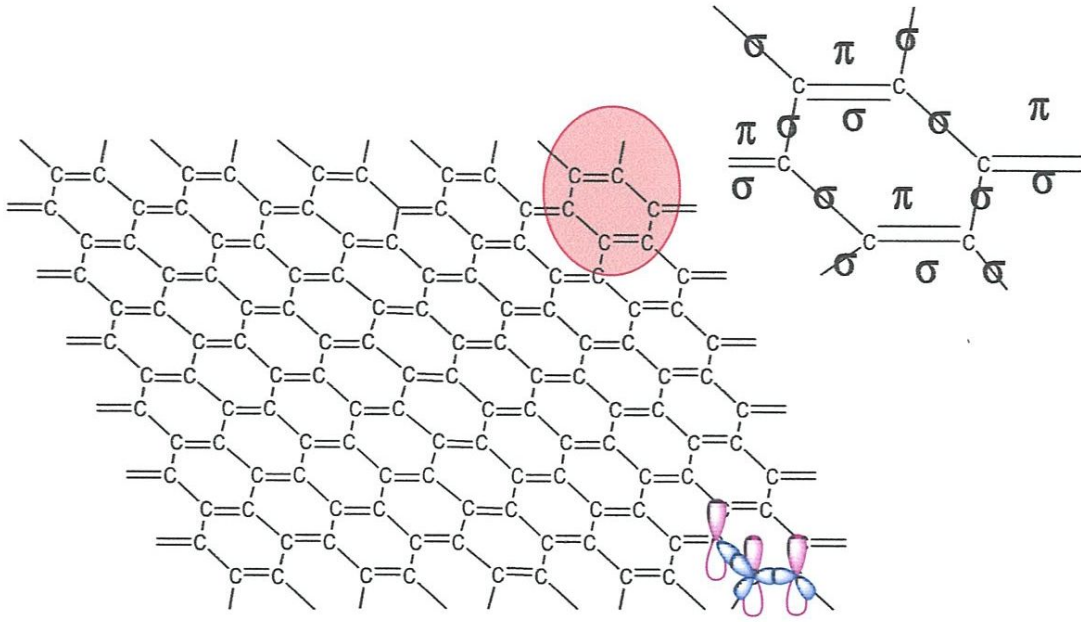


Figure I.4 : La structure du graphène.

I.4.1. Structure cristallographique :

Le graphène est un cristal en deux dimensions composé d'atomes de carbone organisés en nid d'abeille reliés entre eux par des liaisons covalentes σ . La cellule unitaire du graphène contient deux atomes, A et B situés à la distance $a_{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$. Elle est constituée de deux sous réseaux triangulaires identiques décalés l'un par rapport à l'autre de la distance a . Au sens strict, le graphène est un plan d'atomes de carbone, soit une structure en 2D. Cependant, la notion de graphène multicouche correspondant à un empilement de plusieurs couches de graphène est adoptée dans la littérature jusqu'à un empilement de 10 couches. Au-delà de 10 feuillets, on parle plutôt de graphite. Les feuillets de graphène sont liés les uns aux autres par des forces de Van der Waals. La distance entre deux plans est de $3,35 \text{ \AA}$.

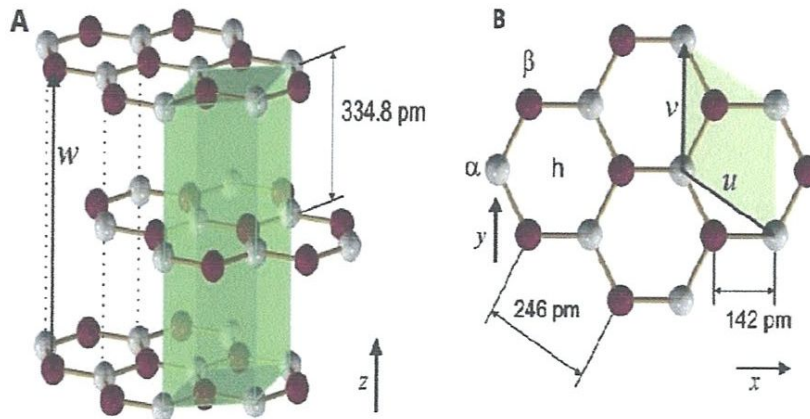


Figure I.5 : Représentation schématique de la structure d'un cristal de graphite.

Chapitre 1 : étude bibliographique sur le graphène

I.5. Les Propriétés du graphène :

La qualité du graphène varie en fonction de sa préparation et la présence de défauts résiduels dans la structure du graphène peut modifier ses propriétés intrinsèques. Ainsi, un mono-feuillet de graphène possède des propriétés différentes d'un bi-feuillet qui lui-même diffère d'un multi-feuillet. Les propriétés essentielles du graphène mono-feuillet en comparaison avec celles du graphite sont représentées dans le **tableau I.1** suivant :

	Graphene	Graphite
Dimensions	2D (3,3 Å \approx épaisseur)	3D (solide)
Densité ρ à 25°C (g cm⁻³)	~ 2.25	2,27
Point de fusion (K)	\sim	3925
Module de Young E (TPa)	1,06	0,35 – 1,06
Coefficient de Poisson μ	0,0 – 0,2	0,0 – 0,2
Conductivité thermique K (W.m⁻¹.K⁻¹)	5000	25 – 1000
Mobilité d'électrons μ (cm². V⁻¹ s⁻¹)	5000 – 200.000	3 – 15.000
Résistivité à la TA (Ω m)	1.10^{-8}	3.10^{-6} – 3.10^{-3}
Bande interdite (eV)	(semi-métal)	(semi-métal)

Tableau I.1. : Propriété de base du graphène et du graphite. [15]

I.5.1. Propriétés électroniques du graphène :

Les matériaux sont souvent décrits comme étant des conducteurs, isolants ou semi-conducteurs. Ils se différencient par l'aspect de leurs bandes de valence et de conduction. La bande de valence est la bande d'énergie où se situent les électrons contribuant à la cohésion locale du cristal (entre atomes voisins). Ces états de plus haute énergie sont affectés par la présence des autres atomes.

Pour le graphène, les deux bandes sont l'une en contact avec l'autre avec un Zéro-bande Gap. Ses deux bandes sont représentées par des cônes dits les cônes de Dirac, ou ils se rejoignent en un point précis, nommé point de Dirac.

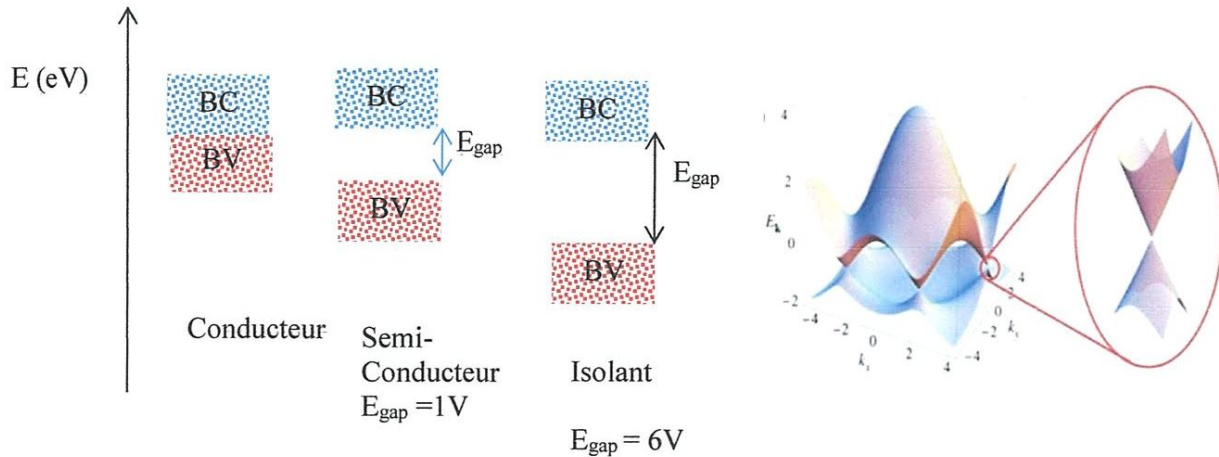


Figure I.6 : structure électronique du graphène (représentation du point de Dirac). [3]

I.5.2. Propriétés électriques, thermique et optique du graphène :

Le graphène est un semi-conducteur *à gap nul* ou les électrons sont considérés comme des porteurs de charge sans masse au voisinage du niveau de Fermi, avec une mobilité électronique balistique à qui peut aller au-delà de $200\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ pour des basse température (10 et 100 K) ; tandis qu'elle est de l'ordre de $15\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ à température ambiante (300 K).

Cette mobilité est due à la conjugaison des doubles liaisons toute au long de la surface de la feuille de graphène. Le réseau sp_2 conjugué et la structure de bande du graphène le rend aussi un très bon conducteur de la chaleur, de telle façon que les électrons de conduction se comportent comme un gaz quantique, avec une conductivité thermique ($\approx 5300\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, à 300 K), ont été mesurées pour des mono feuillets de graphène, il permet d'augmenter la conductivité thermique des composites tout en régulant la chaleur émise. En ce qui concerne les propriétés optiques du graphène, une monocouche de graphène possède, expérimentalement, une transmittance de 97,7 % dans le domaine spectral du visible.

I.5.3. Les Propriétés mécaniques :

Chapitre 1 : étude bibliographique sur le graphène

130 GPa, ce qui rend le graphène comme le matériau le plus résistant connu et aussi le plus fin.

I.5.4 Les Propriétés chimiques :

Le graphène est constitué d'un système π -conjugué. La réaction sur une double liaison et la formation d'une liaison covalente ; conduit à l'apparition d'un électron non apparié sur un carbone adjacent au site de réaction, ce qui incite la réactivité à ce niveau et provoque des réactions en chaîne.

Théoriquement, le graphène peut être fonctionnalisé sur ses deux faces et sur les bords des feuillets. Cette réactivité est due à la présence des ondulations dans le plan et la forme spatiale des cycles aux bords des feuillets de graphène, ce qui engendre un déplacement de la densité électronique au-dessus du plan et une instabilité thermodynamique.

Le graphène possède une très grande surface spécifique, de $2630 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, largement supérieure à d'autres allotropies du carbone et pourrait donc être un très bon matériau pour adsorber des molécules, ou faire de la catalyse hétérogène ou diverses réactions à sa surface.

I.6. Les Application du graphène

Le graphène est un matériau de haute qualité et peu coûteux, il est le plus résistant, le plus mince au monde, il est aussi le meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur. En outre, Il est à la fois le matériau le plus dur du monde, et le plus malléable. Le graphène est à la fois transparent, conducteur et flexible, des qualités qui sont rarement associées dans un seul matériau.

Le graphène et ses composites, selon leurs propriétés, représentent les matériaux du future, et trouvent déjà beaucoup d'applications dans divers domaines telles que :

- Comme capteur pour la détection des différentes substances chimiques.
- Dispositifs biocapteurs rapides et efficaces, pour mesurer la glycémie, le cholestérol et éventuellement votre ADN.
- En pharmacologie pour la synthèse de nouveau médicament tel que ceux pour le traitement du cancer par effet thermomagnétique.
- Dispositifs bioniques qui peuvent se connecter directement aux neurones de votre corps.

Chapitre 1 : étude bibliographique sur le graphène

- Pour piégeage des différentes substances chimiques (telles que : CO₂, métaux lourds...etc.) grâce à la grande surface spécifique du graphène et la possibilité de fonctionnaliser ce dernier.
- Mémoire flash plus rapide.
- Nouveaux transistors plus puissants.
- Écrans tactiles ultra-minces pouvant être collés sur un matériau non cassable.
- Dans la fabrication des nouveaux smartphones pliable, transparent et incassable.
- Nouveaux revêtements imperméables.
- Des outils et des équipements sportifs plus forts et mieux équilibrés, tels que des raquettes de tennis.
- Avion et armure plus forts et plus légers.
- Des revêtements qui absorbe les différentes ondes électromagnétiques (ondes radar pour armements furtifs tels que les avions, les bateaux, les fusés...etc.), comme barrière physique contre le piratage informatique ou bien pour limiter la propagation du wifi au-delà d'une zone précise.
- Gilets à l'épreuve des balles : Les fibres composites à base de graphène et de nanotubes de carbone sont plus résistantes que le Kevlar.
- Vision nocturne : des photo-détecteurs flexible et ultra-sensible qui pourrait conduire à la caméra de vision nocturne la plus mince et la plus légère.
- Les supercapacités (condensateurs) qui rendent les batteries essentiellement obsolètes.
- Nouvelles batteries au graphène qui se rechargent en 20 secondes et conservent 90% de leur capacité, même après mille cycles d'utilisation. [17]
- Chargement ultra-rapide des batteries, puisque le graphène est un excellent conducteur électrique.
- Dans la fabrication des nouveaux panneaux solaires plus performants.
- Membrane pour purification et dessalement de l'eau.
- Collecte de déchets radioactifs pour un nettoyage plus facile.
- Le mélange de graphène permet aux polymères de former un revêtement antirouille et peut être utilisé dans la fabrication de voitures, d'avions et de navires.
- ...etc.

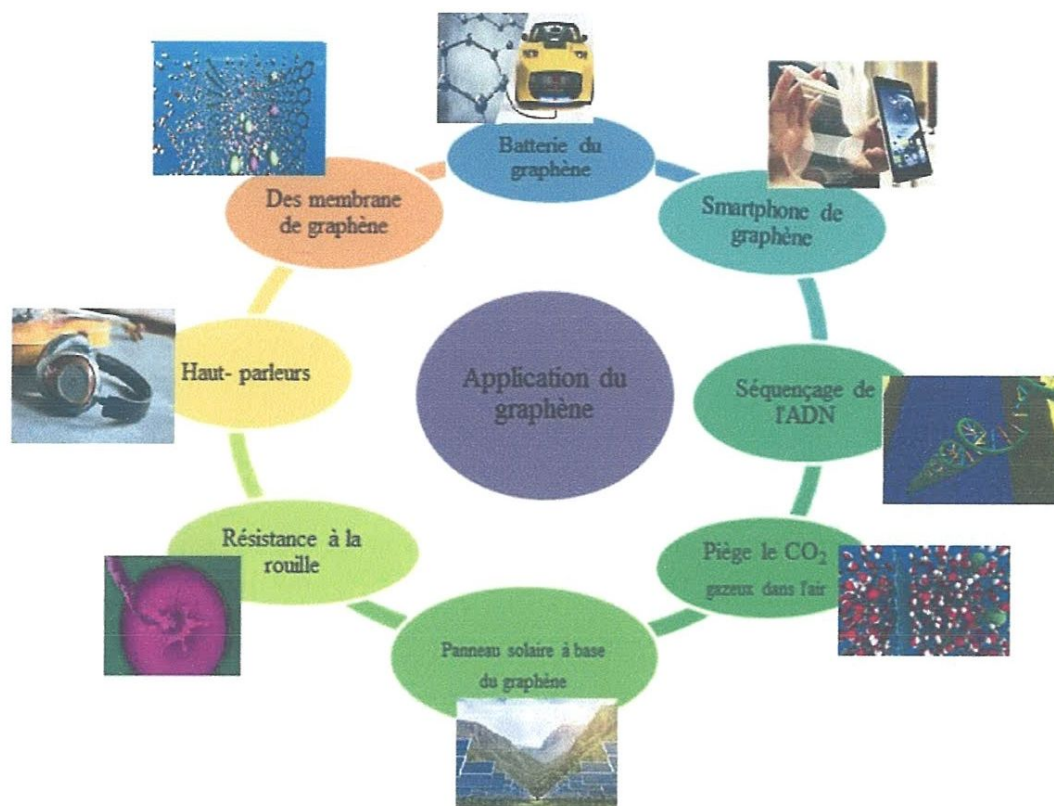


Figure I.7 : Les Application du graphène.

I.7. 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.

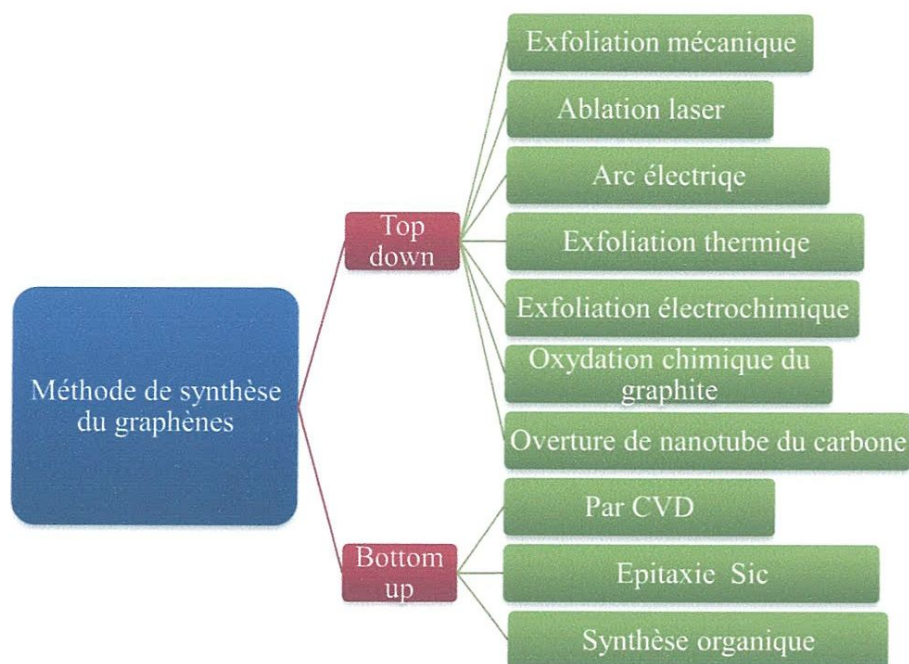


Figure I.8: Techniques Bottom-Up et Top-Down.

I.7.1.Méthodes Bottom-up

Les méthodes Bottom-up permettent de synthétiser des feuillets de graphène de très bonne qualité mais dans des quantités et à des coûts élevés pour une utilisation de masse.

Dans les processus « Bottom-Up », le graphène peut être préparé par différentes techniques expérimentales telles que : la technique de dépôt de vapeur chimique (CVD), la croissance épitaxiale sur un substrat de SiC [9] ou en utilisant la synthèse chimique à partir de molécules plus simples. Les méthodes Bottom-up permettent de synthétiser des feuillets de graphène de très bonne qualité mais dans des quantités et à des coûts élevés pour une utilisation de masse.

I.7.1.1. Dépôt par vapeur chimique (CVD) :

Pour réaliser des grandes surfaces de graphène, Le graphène est produit par la décomposition catalytique à haute température d'un gaz carboné (méthane, éthylène, etc.) sur un métal, en général, du cuivre, du nickel, sous une atmosphère inerte (argon, hélium...etc.). La température optimale de réaction dépend du type de gaz et de métal.

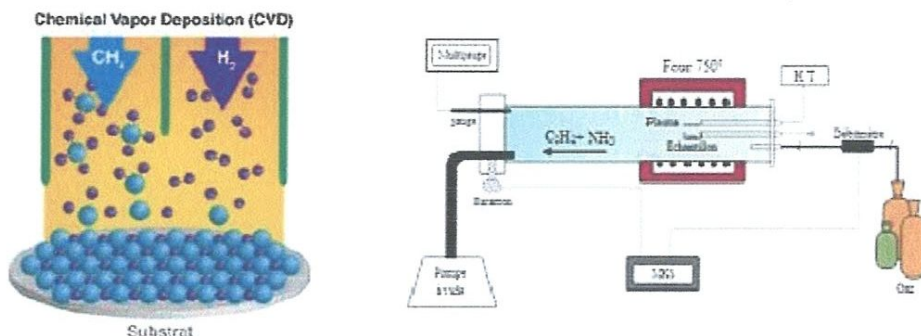


Figure I.9: Procédé de déposition par vapeur chimique. [14]

I.7.1.2. Décomposition thermique sur du carbure de silicium (synthèse par épitaxie)

Il s'agit de synthétiser du graphène à partir de carbure de silicium. Un échantillon de ce dernier est chauffé sous vide à 1300 °C afin que les atomes de silicium des couches externes s'en évaporent. Après un temps bien déterminé, les atomes de carbone restants se réorganisent en fines couches de graphène.

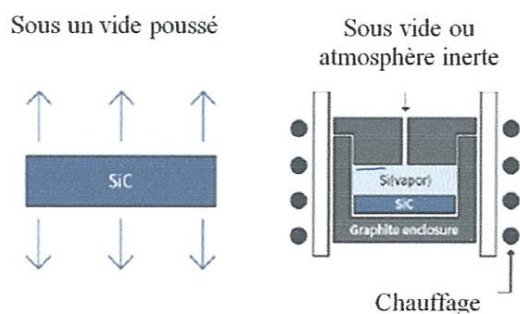


Figure I.10 : croissance épitaxiale du graphène sur un substrat de SiC sous une haute température de 1300°C. [10]

I.7.1.3. Synthèse organique :

Puisque les nanostructures de graphène peuvent être considérées comme de grandes molécules aromatiques, il est possible de les assembler à partir de diverses petites molécules aromatiques en tant que composants de base à partir du 10,10'-dibromo-9,9'-bianthracene comme précurseurs via un recuit en deux étapes.

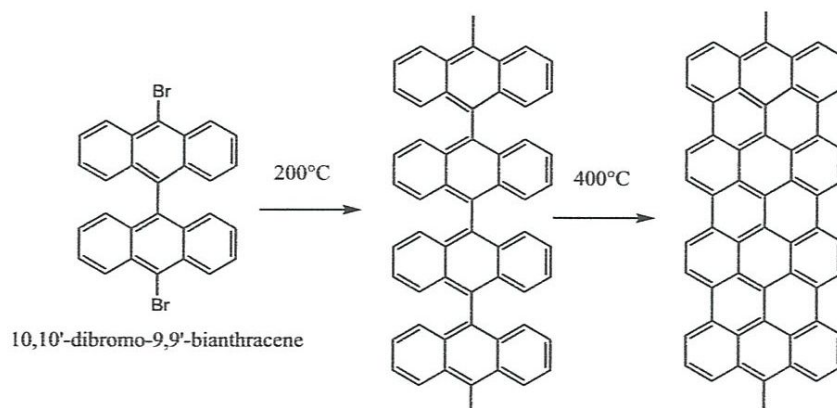


Figure I.11 : Synthèse organique du graphène à partir de 10,10'-dibromo-9,9'-bianthracene.

Diverses molécules organiques peuvent être utilisées comme précurseurs pour la production du graphène après carbonisation avec diverses sources de chaleurs (four, autoclave, torche plasma, et le four micro-ondes) [13].

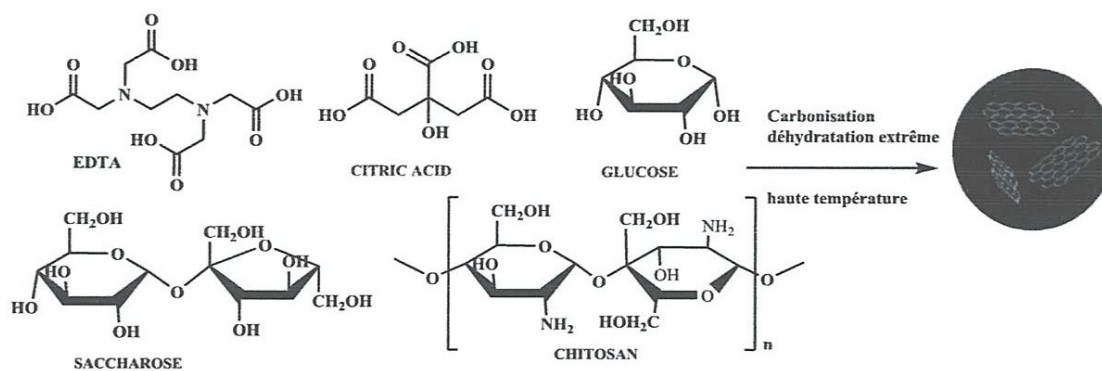


Figure I.12 : Synthèse organique à partir de précurseurs moléculaires riches en carbone.

I.7.2. Techniques « Top-Down » :

Les techniques « Top-Down » qui utilisent le graphite comme précurseur, sont plus simple et plus économiques pour la production de graphène en large quantité avec une qualité moindre. La majorité de ces techniques agissent au niveau des feuilles composant le graphite en essayant de les arracher les unes des autres d'où vient le terme « Exfoliation » en utilisant différentes sources d'énergie.

I.7.2.1. Exfoliation mécanique :

Cette technique été la première technique utilisé pour la production du graphène Le principe consiste à arracher une très fine couche de graphite du cristal à l'aide d'un ruban adhésif, puis

Chapitre 1 : étude bibliographique sur le graphène

de renouveler l'opération une dizaine de fois sur les échantillons ainsi produits afin que ces derniers soient les plus fins possibles.

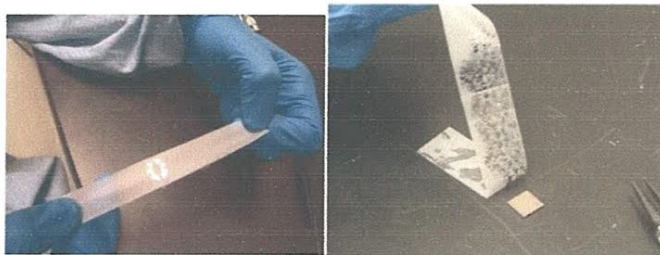


Figure I.13 : Exfoliation mécanique du graphite par scotch. [4]

I.7.2.2. Ablation laser

Dans cette technique, une source laser de forte puissance irradie une cible massive de graphite placée dans une chambre à vide. La matière ainsi éjectée vient se condenser sur un substrat placé à proximité de celle-ci. L'ablation laser de graphite permet la synthèse de couches minces carbonées dont les caractéristiques physico-chimiques sont liées aux conditions de dépôts.

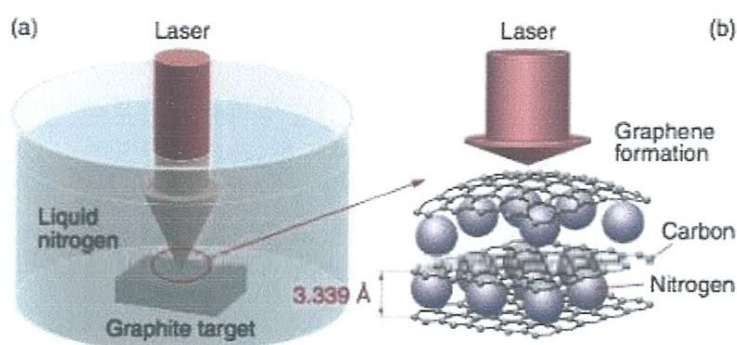


Figure I.14: Schéma de produire du graphène en utilisant l'ablation au laser dans des milieux liquides froids.

I.7.2.3. Synthèse par la formation d'un arc électrique

L'application d'un courant électrique (≈ 150 A) entre deux électrodes de graphite engendre un arc électrique qui crée un plasma à 6000 °C, à cette température l'anode est consommée, un dépôt de graphène sur les parois est récupéré, le graphène synthétisé possède une épaisseur allant de $0,7$ à 1 nm.

I.7.2.4. Exfoliation thermique :

La décomposition des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène entre les couches de graphène dans le graphite, par augmentation de la température, on a la décomposition des espèces introduites ce qui génère des gaz. Lorsque la pression exercée devient plus forte que les interactions de van der Waals, les couches d'oxyde de graphène réduites sont alors exfoliées.

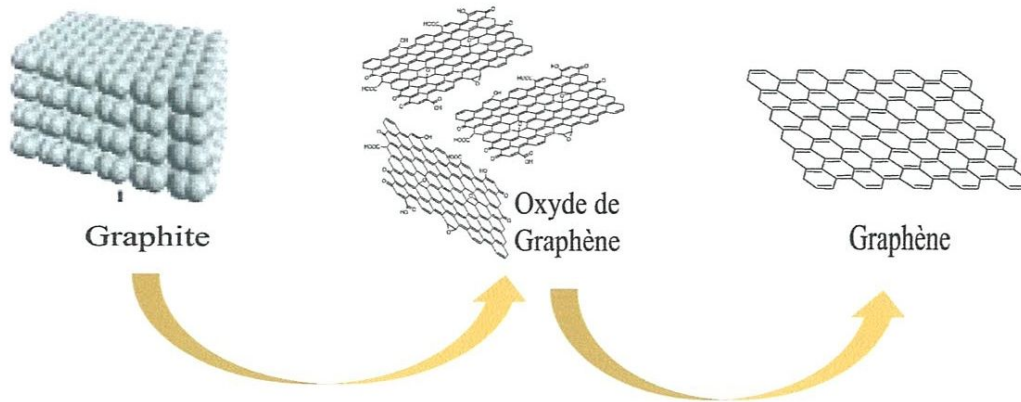


Figure I.15 : exfoliation thermique du graphène. [16]

I.7.2.5. Sonication directe :

La sonication est utilisée dans un solvant approprié pour exfolier les couches de graphène en poussant les molécules de solvant entre les couches. Plus la puissance de sonication est élevée (comme le sonicateur à sonde), plus l'énergie mécanique est intense et plus les chances de rupture des couches de graphène sont grandes.

On a la formation de bulles microscopiques qui, sous l'effet des ultrasons, exercent une forte pression et se compriment, ce qui conduit à une augmentation de sa température et explosent et génèrent une énergie suffisante pour séparer les couches de graphite. L'exfoliation directe du graphite *via* la sonification a l'avantage de produire des nanofeuillets en grande quantité, l'exfoliation du graphite n'est pas totale et l'isolation de nanofeuillets exfoliés est très onéreuse.

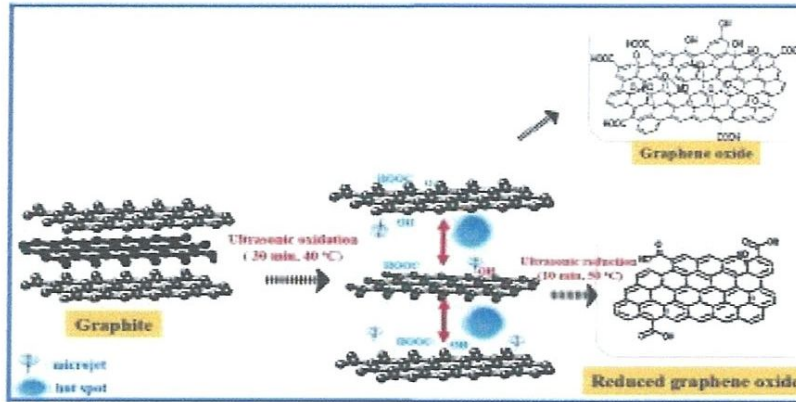


Figure I.16 : mécanisme de sonication directe de graphène. [6]

I.7.2.6. Exfoliation électrochimique :

L'exfoliation électrochimique du graphite en présence des liquides ioniques (tels que : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , FeSO_4 , NH_4Cl , NaNO_3 , NaClO_4 , KOH ...etc.), est une technique efficace pour produire des nanofeuillets de graphène fonctionnalisés en grande quantité.

Le principe de cette méthode repose sur l'application d'un certain courant électrique qui entraîne la réduction de l'eau, les espèces radicalaires formées attaquent les côtés du graphite et permettent l'expansion des couches de graphite, facilitant ainsi l'intercalation des ions sulfate (SO_4^{2-}). Enfin, les espèces gazeuses produites telles que : SO_2 , O_2 et autres, exercent des forces importantes sur les couches de graphite, qui sont suffisantes pour séparer les couches de graphite faiblement liées les unes des autres.

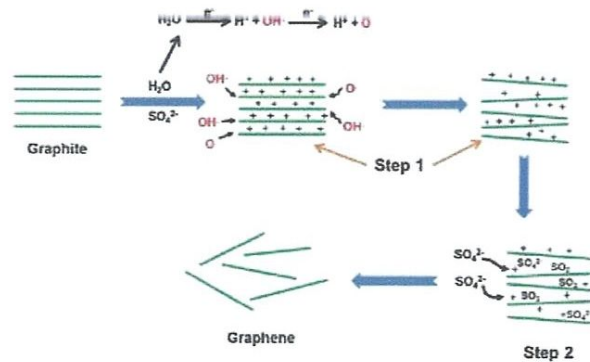


Figure I.17 : mécanisme de exfoliation électrochimique du graphène.

Cette méthode est propre, elle utilise des matériaux qui ne sont pas polluants, dans les conditions standard de température et de pression, elle permet un potentiel élevé de production de masse.

Chapitre 1 : étude bibliographique sur le graphène

I.7.2.7. 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. Les étapes de production de l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite, sont résumées dans le schéma suivant :

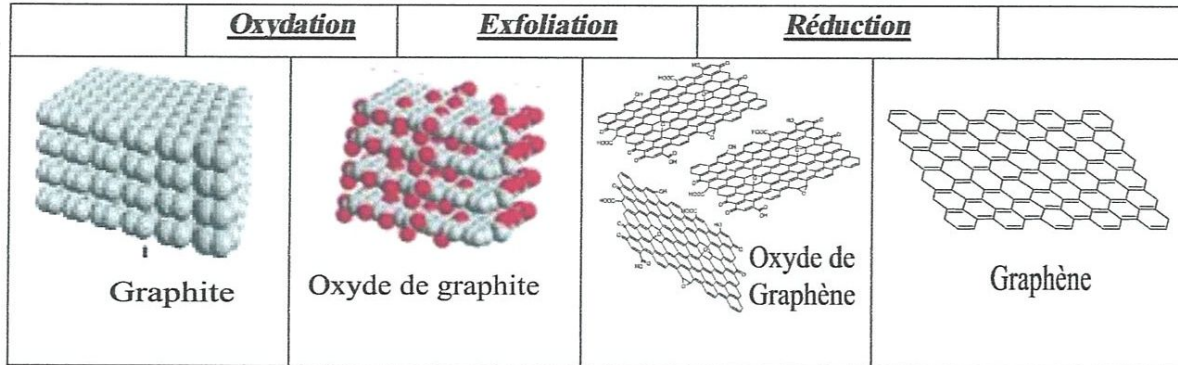


Figure I.18 : Etapes de production de l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite :

Cette technique se fait en trois étapes :

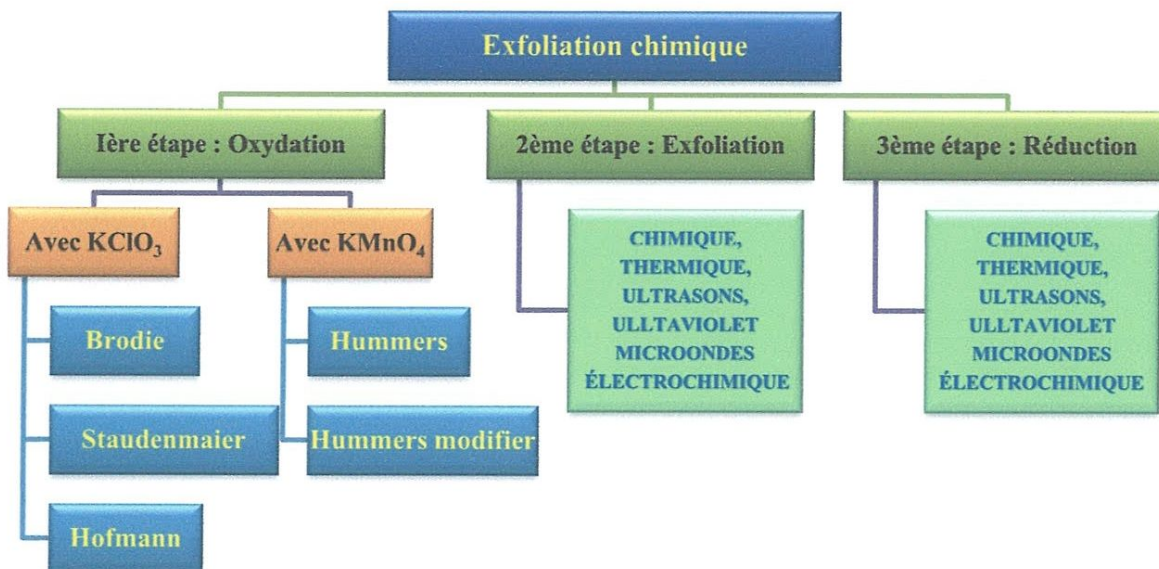


Figure I.19 : les trois techniques d'exfoliation chimique du graphite.

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

Chapitre 1 : étude bibliographique sur le graphène

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

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

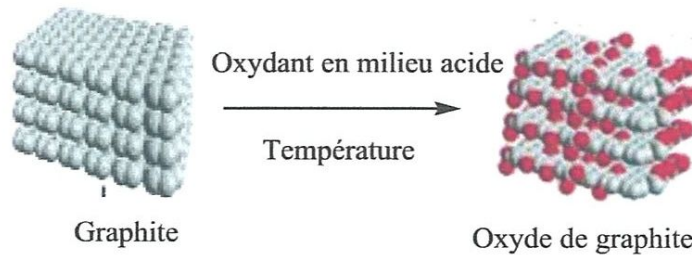


Figure I.20 : Oxydation du graphite pour préparer l'oxyde de graphite.

Tableau I.2 : Différentes méthodes d'oxydation du graphite. [7]

	Brodie	Staudenmaier	Hummers	Hummers modifié
Année	1858	1898	1958	2004
Réactifs	KClO ₃ et HNO ₃	KClO ₃ (ou NaClO ₃) HNO ₃ et H ₂ SO ₄	NaNO ₃ et KMnO ₄ et H ₂ SO ₄	NaNO ₃ et KMnO ₄ et H ₂ SO ₄
C : O	2.16 2.28	Non communiqué 1.85	2.25 2.17	1.8
Temps de réaction	3-4 jours 10 h	1-2 jours 10 jours	≈ 2 h 9-10 h	≈ 5 jours
Distance Interplans A°)	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.).

La troisième étape : repose sur la réduction de la teneur en oxygène par des méthodes chimiques, thermiques, photochimiques, photothermiques, 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.

Chapitre 1 : étude bibliographique sur le graphène

Les différentes techniques de réduction de l'oxyde de graphène sont résumées dans le tableau (tableau 3) suivant :

GO méthodes de réduction	Processus de réduction	Rapport C / O	Mobilité (cm ² /V s)	Conductivité (S/m)
Réduction chimique	Hydrazine	10.3	-	2420
	Phénylhydrazine	9.51	-	4700
	NH ₃ -BH ₃	9,8	-	20,300
	55% d'acide HI	12,0	-	29,800
	HI-AcOH	11,5	-	30,400
	Ethylènediamine	7.8	-	220
	Na-NH ₃	16,61	123 (trou)	
	Hydrogène naissant (Al / HCl)	21.11	-	12.530
	HI+ trifluoroacétique Acide	10.49	250 (trou) 200 (électron)	
	Zn / HCl	33,5	-	1,5 x 10 ⁴
Thiourée dioxyde / NaOH	14.5	-		
Réduction thermique	700°C, H ₂ , 30 minutes	28.57	-	8,1 × 10 ³
	1000 °C, H ₂ , 1 h	-	5,4 (trou)	7,6 × 10 ⁴
	1000 °C, C ₂ H ₂ ,	50.2	1,1 (électron)	1.43×10 ⁵
Réduction assistée par plasma	Plasma CH ₄ , 700 °C, 20 s	9.2	-	3.45×10 ⁴
	Plasma Ar / H ₂ , 150 ° C, 30 minutes	6.95	-	
Réduction photocatalytique	Polyoxomélatate Grappe (H ₃ PW ₁₂ O ₄₀)	-	0,03 (trou) 0,01 (électron)	120
Réduction Solvothermale	DMF + 0,6 M H ₂ SO ₄ , 1 h	8.4	-	1223
	H ₂ O: NMP (1: 1), 200 ° C, 24 heures	5.15	-	374

Tableau I.3 : techniques de réduction de l'oxyde de graphène. [8]

La réduction chimique peut être réalisée soit par l'utilisation d'hydrazine, soit par l'utilisation de tétrahydroborate de sodium (NaBH₄). L'hydrazine est le meilleur agent réducteur, car il n'interagit pas avec l'eau, alors que le NaBH₄ peut être hydrolysé par l'eau. La réduction du GO par d'autres voies, notamment par l'utilisation de solution alcalines ou de HI. Comme elle peut être effectuée thermiquement par pyrolyse à 1000 °C pour éliminer les groupements chimiques sous la forme de CO₂. Avec la présence de défauts (carbone de configuration sp³).

Chapitre 1 : étude bibliographique sur le graphène

Les études sur les mécanismes de la réduction de l'oxyde de graphène, montrent que l'hydrazine ne peut réagir qu'avec les groupements époxydes, laissant donc intactes les autres fonctions oxygénées (hydroxyles, carbonyles et acides carboxyliques notamment), les hydroxyles formés dans des domaines aromatiques ne sont pas stables, même à faibles températures, et peuvent donc être éliminés ou migrer sur les bords des domaines aromatiques. Après l'élimination de ces groupements hydroxyles on peut donc s'attendre à recouvrir la structure conjuguée attendue pour un feuillet de graphène. Le chauffage de l'échantillon, même à température modérée, serait alors l'acteur majeur de la déshydratation et de la reformation d'une double liaison carbone-carbone. Cependant, les groupements oxygénés sont encore nombreux après une étape de réduction chimique.

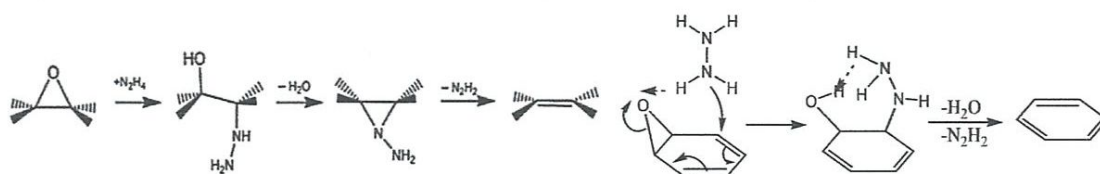


Figure I.21 : Mécanisme de réduction chimique par l'hydrazine. [11]

I.7.2.8. A partir des nanotubes de carbone :

Le graphène peut être synthétisé aussi à partir des nanotubes de carbone par diverses techniques :

- La gravure par plasma
- Attaque chimique (oxydation)
- Coupure catalytique
- Intercalation et exfoliation

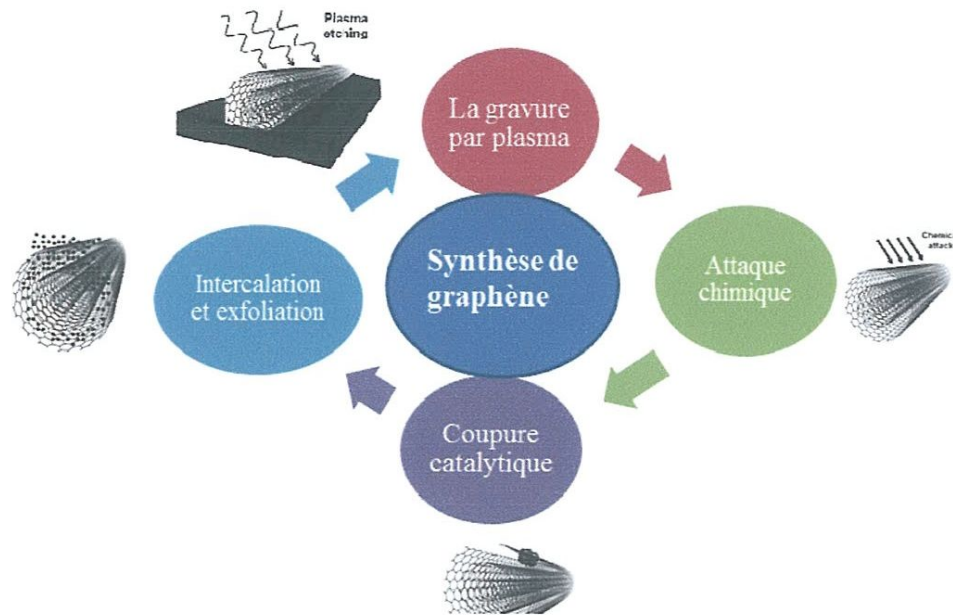


Figure I.22: Les différentes techniques de synthèse du graphène à partir de nanotubes de carbone. [12]

I.8 : Fonctionnalisation du graphène :

I.8.1. Introduction :

Le graphène est un nanomatériau de carbone fortement conjugué, bidimensionnel et à atome unique, la structure plane unique et la géométrie du graphène monocouche contribuent à ses super propriétés, notamment un module d'Young élevé (~ 1100 GPa), une résistance à la rupture élevée (~ 125 GPa), une excellente conductivité électrique ($\sim 10^6$ S / cm) et une conductivité thermique (~ 5000 W / mK), la mobilité rapide des porteurs de charge ($\sim 200\,000$ cm^2 / Vs) et la grande surface spécifique (valeur théorique calculée, 2630 m^2 / g). Cependant, un problème majeur qui doit être abordé pour le graphène avant ses applications, est la faible dispersibilité dans les solvants organiques et inorganiques communs.

Le graphène peut généralement être modifié avec des méthodes covalentes et non covalentes selon le schéma ci-dessous.



Figure I.23 : la fonctionnalisation covalente et non covalente du graphène.

Les méthodes non covalentes comprennent :

- Les interactions π - π ,
- Interactions électrostatiques,
- La liaison hydrogène,
- Les liaisons de coordination
- La force de van der Waals.

La modification du graphène selon l'approche non-covalent préserve sa structure avec des interactions relativement faibles, ce qui peut influencer la stabilité des composites élaborer et rétréci les domaines d'applications ; tandis que les composites du graphène élaborés selon l'approche covalent, présentent une structure du graphène modifiée avec des liaisons plus fortes, ce qui se répercute sur les propriétés des composites élaborés.

Parmi les liaisons faibles qui permettent des interactions non covalentes, on à 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.

Chapitre 1 : étude bibliographique sur le graphène

I.8.2. 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 [19].

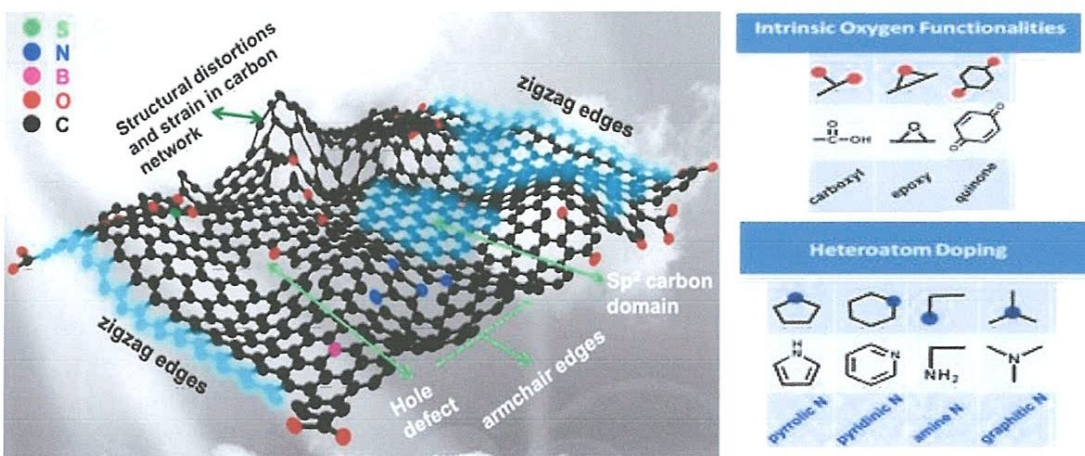


Figure I.24 : Modèle schématique général illustrant les sites actifs possibles sur le graphène et ses matériaux associés pour diverses réactions catalytiques.

Chapitre 2
Technique Et Appareillage

II. Techniques et appareillages :

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

II.1. Montages des synthèses :

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

II.1.1 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 continue 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.

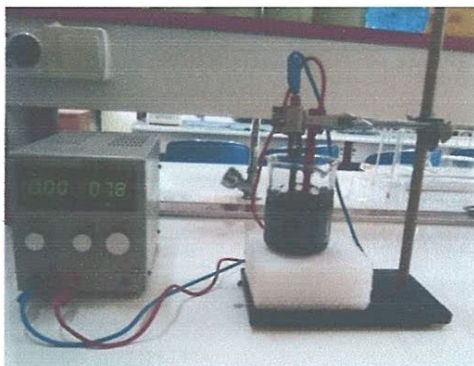


Figure II.1 : Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation électrochimique.

II.1.2 Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation chimique (méthode d'Hummers) :

Ce montage est constitué d'un b cher immerger 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.

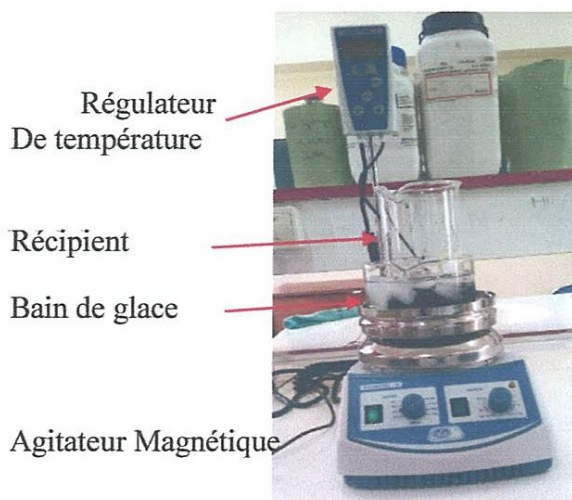


Figure II.2 :Montage de synthèse de l'OGr par la méthode d'Hummers.

II.1.3 Montage de réduction

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

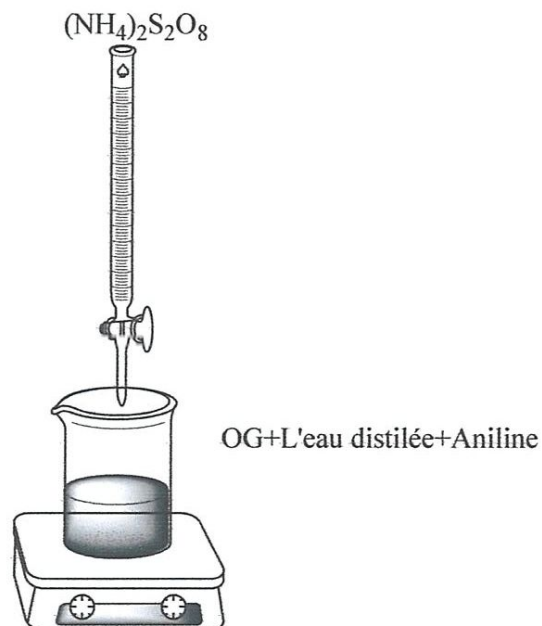


Figure II.3 : Montage de réduction

II.1.4 Montage de la synthèse des composite OGr-PANI.

Le montage de synthèse des composites OGr-PANI est constitué d'un Bicol surmonté de deux ampoules à bromé, agité à l'aide d'un agitateur magnétique.

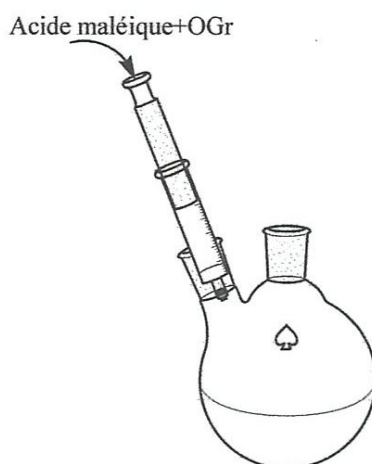


Figure II.4 : Le montage de synthèse des composites OGr-PANI

II.1.5 Montage de fonctionnalisation de l'OGr (Réaction de Diels-Alder)

Le montage de fonctionnalisation de l'OGr par la réaction de Diels-Alder est constitué d'un tricol immergé dans un bain marie et surmonté d'une colonne à vigreux, l'agitation se fait à l'aide d'un agitateur magnétique.



Figure II.5 : Montage de fonctionnalisation de l'OGr (Réaction de Diels-Alder).

II.1.6 Dispositifs de filtration sous vide :

Ce montage est constitué d'un entonnoir Büchner et une fiole à vide liés à une pompe sous vide par l'intermédiaire d'un flacon de garde équipé d'un manomètre et d'une purge.

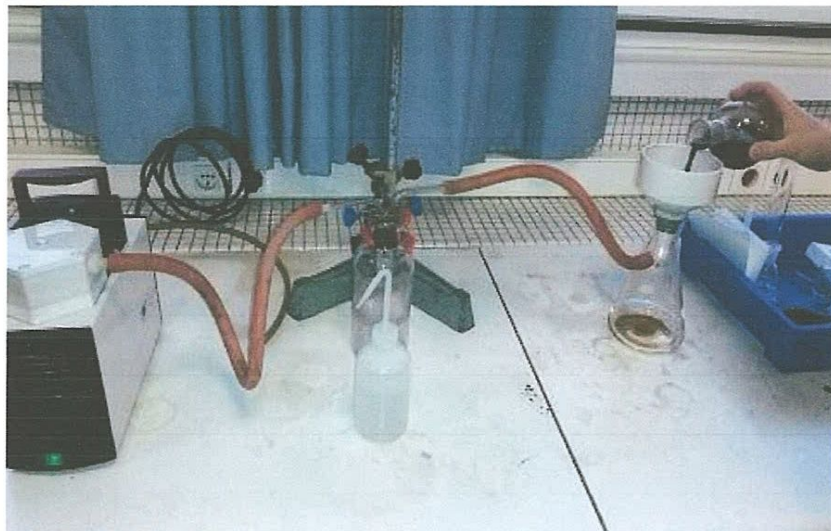


Figure II.6 : Dispositifs de filtration sous vide

II.1.7 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.7 : Photos de l'étuve utilisée pour le séchage.

II.1.8 Autres appareillage :

Ultrasons : Pour la dispersion de nos échantillons, on utilise un bain à ultrasons de type Nahita ULTRASONIC CLEANER50620001 avec une puissance de 35watt.

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



Figure II.8 : Photo de l'appareille Ultrasons et de la balance analytique.

II.2 Techniques de caractérisation :

II.2.1 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique non destructive basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse structurale du matériau.

Un spectre InfraRouge (IR) représente les variations de la transmittance ou de l'absorbance (T ou A en %) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}) selon la loi de Lambert-Beer. Les énergies utilisées en spectroscopie IR sert à exciter les différents modes de vibration des liaisons : élongation ou déformation. Chaque groupement d'atomes résonnant à une fréquence spécifique, il est alors possible d'identifier certaines liaisons chimiques présentes dans une couche. De plus, la fréquence de vibration moléculaire à laquelle l'énergie lumineuse est absorbée est fonction de l'environnement chimique, de la nature des liaisons et de la masse des atomes mis en jeu, c'est-à-dire de la structure chimique du matériau.

II.2.2 Spectroscopie infrarouge en mode réflexions totales atténuées :

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 Total reflection, 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.

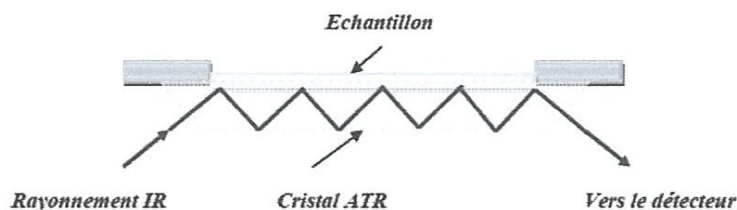


Figure II.9 : Faisceau infrarouge traversant un cristal trapézoïdal d'ATR.

Chapitre 2 : techniques et appareillages

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 (AGILENT FTIR) à transformée de Fourier, de résolution fixée à 4 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.

Pour la mesure en mode transmittance ou absorbance, l'analyse est réalisée sur un appareil Perkin Elmer. Les échantillons sont analysés sous forme de pastilles dans du KBr à température ambiante. Les spectres obtenus sont traités par le logiciel OMNIC E.S.P.32.

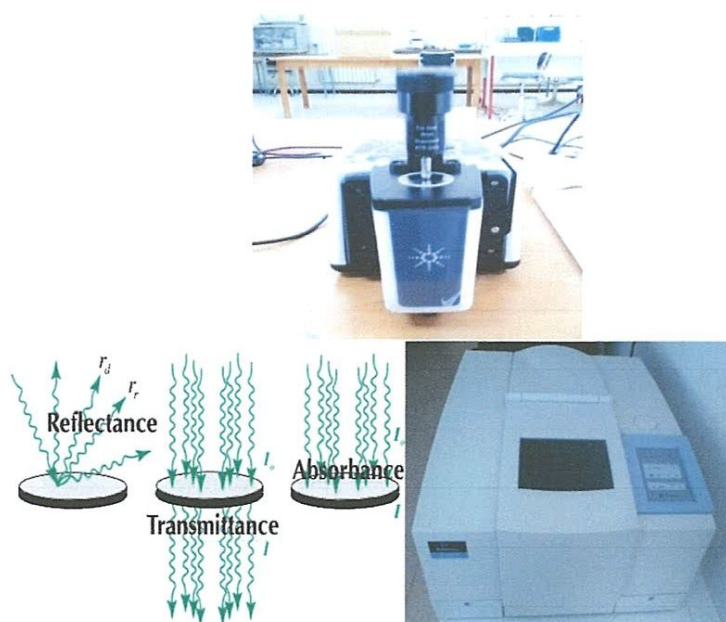


Figure II.10 : Spectromètre ATR de type Agilent ATR, dispositif de préparation des pastilles, et le spectromètre de type (Perkin Elmer)

Chapitre 2 : techniques et appareillages

II.2.3 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.

Un 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 vers l'orbitale de plus haute énergie, grâce à la quantité d'énergie absorbée. On utilise un spectromètre UV-Visible de type LANGE DR 6000 avec affichage direct de courbe d'absorbance.

II.2.4 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 luminescente.

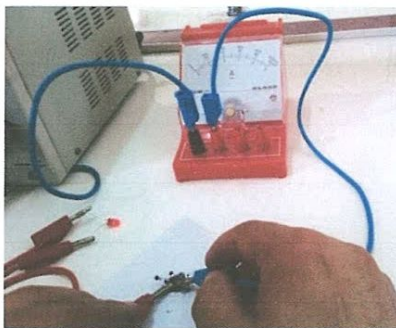


Figure II.12 : Montage de test de conductivité.

Chapitre 3
Partie Expérimentale

Objectifs du travail :

- Synthétiser l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite par méthode chimique et électrochimique.
- Elaboration de composite polymère OGr.
- Fonctionnalisation de l'OGr en utilisant des monomères et des polymères.

III. Synthèse de l'oxyde de graphène réduit OGr :

Deux voies ont été utilisées pour la synthèse de l'oxyde de graphène réduit : la voie électrochimique et la voie chimique.

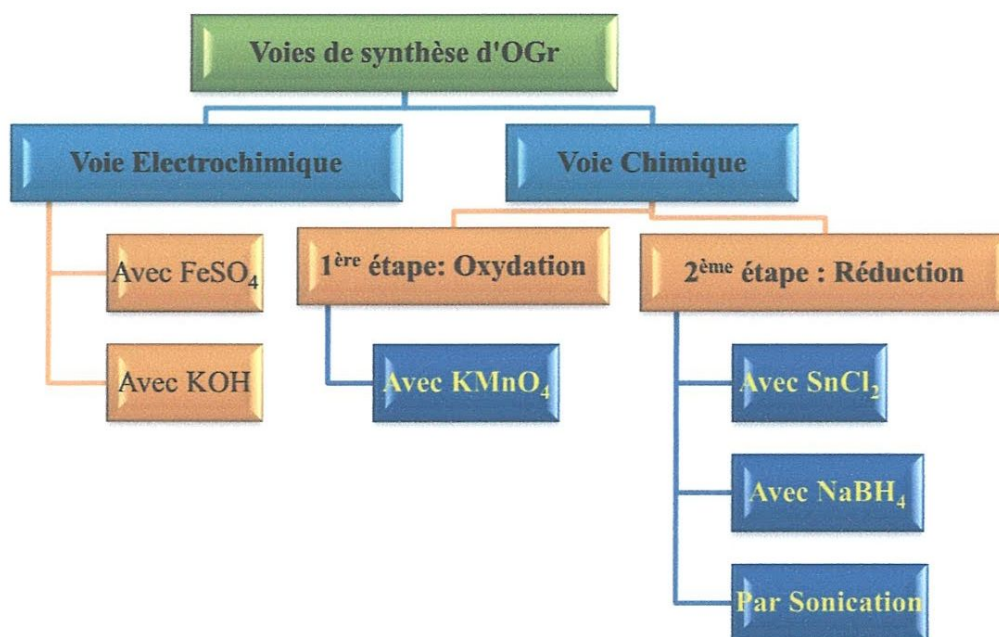


Figure III.1 : Méthodes de synthèse de l'oxyde de graphène réduit OGr.

III.1 .Voie électrochimique :

L'exfoliation électrochimique du graphite se fait en milieu aqueux en utilisant une solution ionique conductrice (électrolyte) constituée soit de Fe_2SO_4 , soit de KOH , une source de courant continu qui génèrent une tension de 10V et un Ampérage $> 1\text{A}$ à température/pression ambiante.

Le mécanisme d'exfoliation électrochimique implique une formation de radicaux sur les bords de l'OGr 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 d'OGr.

III.1.1 Préparation d'OGr à partir du FeSO_4 :

III.1.1.a. Mode opératoire :

- Dans un bêcher de 250ml, on introduit 100 ml d'une solution de Fe_2SO_4 de concentration 1mol/l ;
- On immerge deux électrodes cylindrique de diamètre (0,7mm) en graphite dans le bêcher, 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 (avec une intensité de courant de 1,5 A) pendant 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 24 h dans une étuve à 90°C.

III.1.1. b. Déroulement de l'expérience :

Durant l'expérience, on remarque ce qui suit :

- L'électrodéposition du fer sur la contre-électrode.
- Une augmentation de la température de 20 à 40 °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 noirci 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.



Figure III.2 : Etapes de production de l'OGr par exfoliation électrochimique
De graphite dans FeSO_4

III.1.1.1. c. Conductivité : explication

L'échantillon n'est pas conducteur ceci est dû au fait que la réduction électrochimique et par sonication n'est pas totale, la présence des fonctions oxygénées dans la structure et le carbone est majoritairement de forme sp^3 ce qui implique une interruption de la continuité de la conjugaison des doubles liaisons avec les simples liaisons.

III.1.2. Préparation d'OG à partir de KOH :

III.1.2. a. Mode opératoire :

- Dans un bêcher de 250ml, on introduit 14g d'une solution de KOH de concentration 1mol/l ;
- On immerge deux électrodes cylindrique de diamètre (0,7mm) en graphite dans le bêcher, 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 (avec une intensité de courant 1,5 A) pendant 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 24 h dans une étuve à 95°C

III.1.1. b .Remarques :

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.

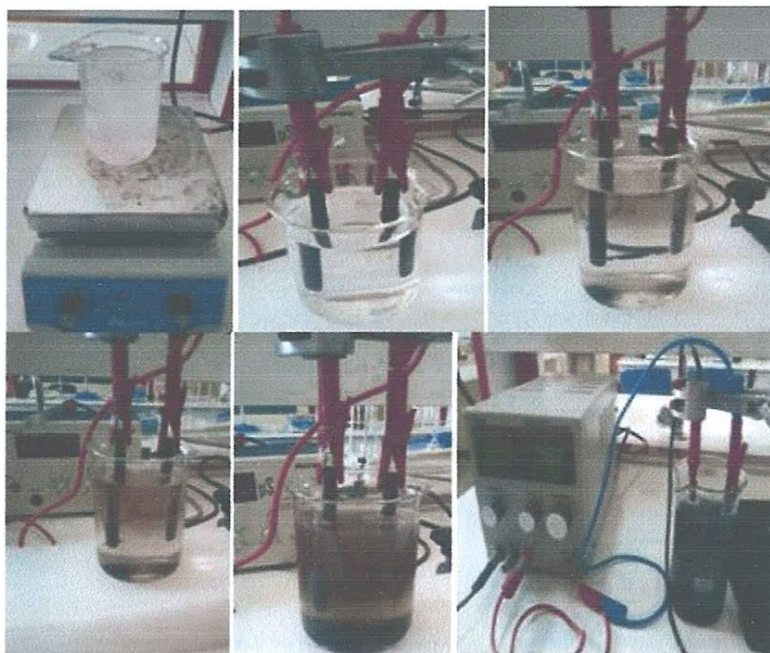
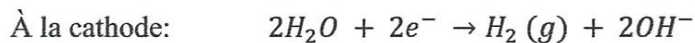


Figure III.3 : Etapes de production de l'OGr par exfoliation électrochimique de graphite dans KOH.

III.1.1.c.Mécanisme : Le mécanisme réalisable d'exfoliation électrochimique, basé sur la polarisation des couches graphitiques par les ions OH^- propose les réactions qui se déroulent au niveau des électrodes comme suit :



L'interaction électrostatique des couches graphitiques avec les ions OH^- qui se déplacent sous l'influence du champ électrique appliqué et son oxydation en gaz O_2 plutôt l'expansion due à la formation de gaz conduit à l'exfoliation.

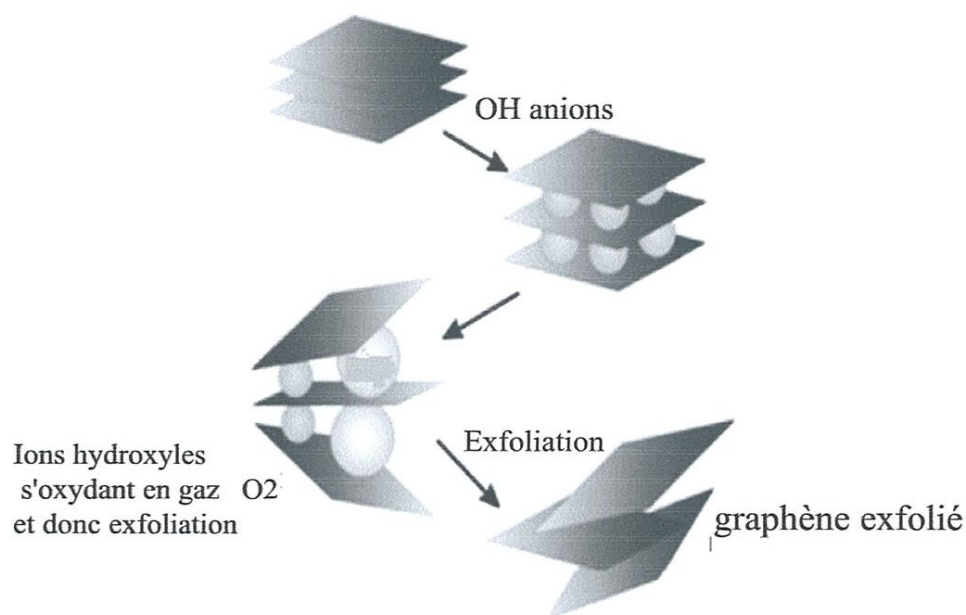


Figure III.4 : Mécanisme d'exfoliation électrochimique.

III.2. Voie chimique :

L'exfoliation chimique du graphite s'effectue en deux étapes :

III.2.a. Dans la première étape : on effectue l'oxydation chimique de graphite en oxyde de graphène avec comme oxydant le KMnO_4 en milieu acidifié par H_2SO_4 selon la méthode d'Hummers.

III.2.b. Dans la deuxième étape : on effectue la réduction de l'OG soit par voie chimique en utilisant NaBH_4 ou SnCl_2 ; soit par voie énergétique en utilisant les ultrasons ou la lumière UV.

III.2.a.1. Première étape : Préparation d'OG par la méthode d'Hummers :

III.2.a.1.1. Mode Opérateur :

- On place dans un bêcher de 150 ml, 3g de graphite (0,05 μm de tamisage), 70ml de H_2SO_4 (0,5M), Le permanganate de potassium (KMnO_4 , 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 500ml d'eau distillée;

Chapitre3 : partie expérimentale

- On augmente la température jusqu'à 95°C avec agitation continue, ensuite on additionne 15ml d'eau oxygénée H₂O₂ (30%), la solution passe de la couleur violette à la couleur marron.
- 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.

Les étapes de la méthode d'Hummers sont représentées dans le schéma suivant :



Figure III.5 : Etapes de production de l'OG par la méthode d'Hummers

III.2.a.1.2.Remarque : Durant l'expérience, on remarque ce qui suit :

- Une augmentation de la température de 5 à 95°C ;
- Au début ; on remarque la couleur noire du mélange devient violet après l'ajout de la poudre de KMnO₄, puis qu'elle vire vers la couleur marron après l'ajout de l'eau oxygéné H₂O₂ ;
- L'oxydation du graphite se fait à l'aide Mn₂O₇ qui se produit selon les réactions :

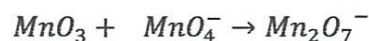
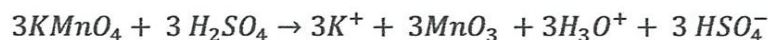




Figure III.6: Etapes de production de l'OG par exfoliation chimique (méthode d'Hummers)

III.3. Réduction de l'oxyde de graphène :

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la réduction de l'oxyde de graphène obtenu par méthode chimique, ces techniques sont résumées dans le schéma suivant :

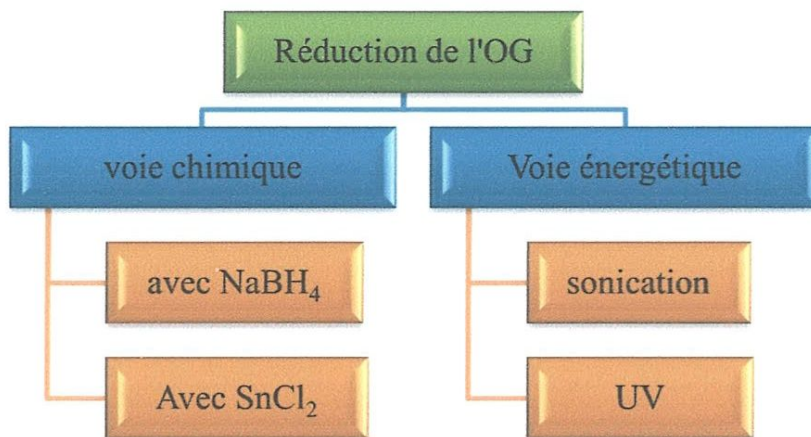


Figure III.7 : schéma represent la réduction d'oxyde de graphène.

III.3.1. Réduction chimique d'OG avec SnCl_2 :

III.3.1. a. Mode opératoire :

- Dans une bêche de 500ml, on solubilise 300mg de la solution d'OG (préparée précédemment) dans 300ml d'eau distillée par ultrason pendant 1h ;
- Après dispersion, on ajoute 3g de SnCl_2 et on refait une deuxième sonication pendant 30 min ;
- Ensuite, on acidifie le milieu avec 60ml de HCl (1M), sous agitation pendant 1h.
- Puis, en utilisant un système de filtration sous vide, on effectue des lavages successifs avec (de l'eau distillée et d'une solution HCl 1M) ensuite avec de l'eau distillée et de l'éthanol ;

Chapitre3 : partie expérimentale

- Le séchage est effectué pendant 1h dans une étuve à 120°C.

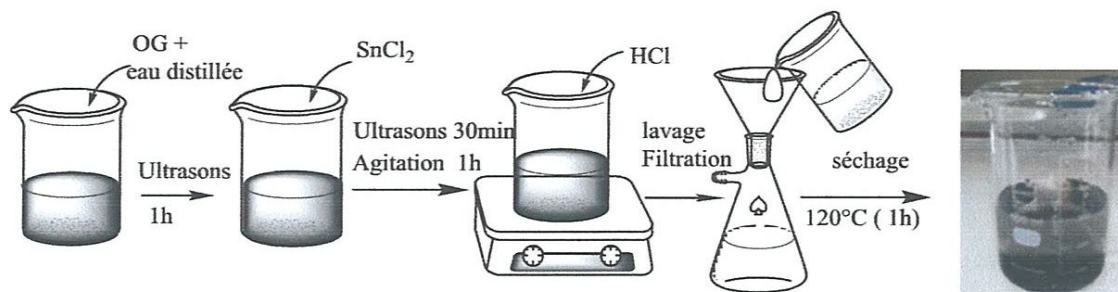


Figure III.8: Etapes de réduction de l'OG avec SnCl_2 .

III.3.1.b.Remarque :

- Au début ; on remarque que la solution présente une couleur noire avec la présence d'un précipité noir ;
- L'échantillon élaboré 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 sp^3 ce qui implique une interruption de la continuité de la conjugaison des doubles liaisons avec les simples liaisons

III.3.2. Réduction d'OG par NaBH_4 :

III.3.2.a. Mode opératoire :

- Dans une bêcher de 500ml, on solubilise 4 g de la solution d'OG (préparée précédemment) dans 100ml d'eau distillée par ultrason pendant 45 min ;
- Après dispersion, on ajoute 0,7 g de NaBH_4 sous agitation dans un bain marie, à température 90°C pendant 1h ;
- Puis, en utilisant un système de filtration sous vide, on effectue des lavages successifs avec de l'eau distillée ;
- Le séchage est effectué pendant 1h dans une étuve à 120°C.

Chapitre 3 : partie expérimentale

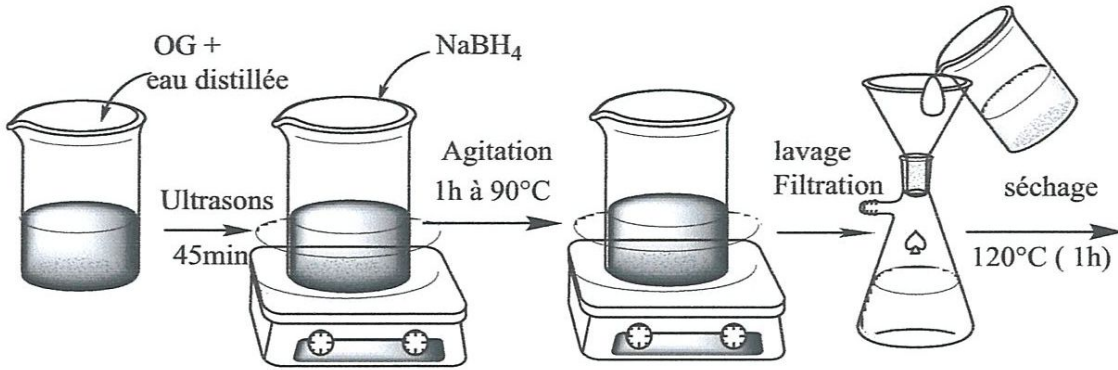


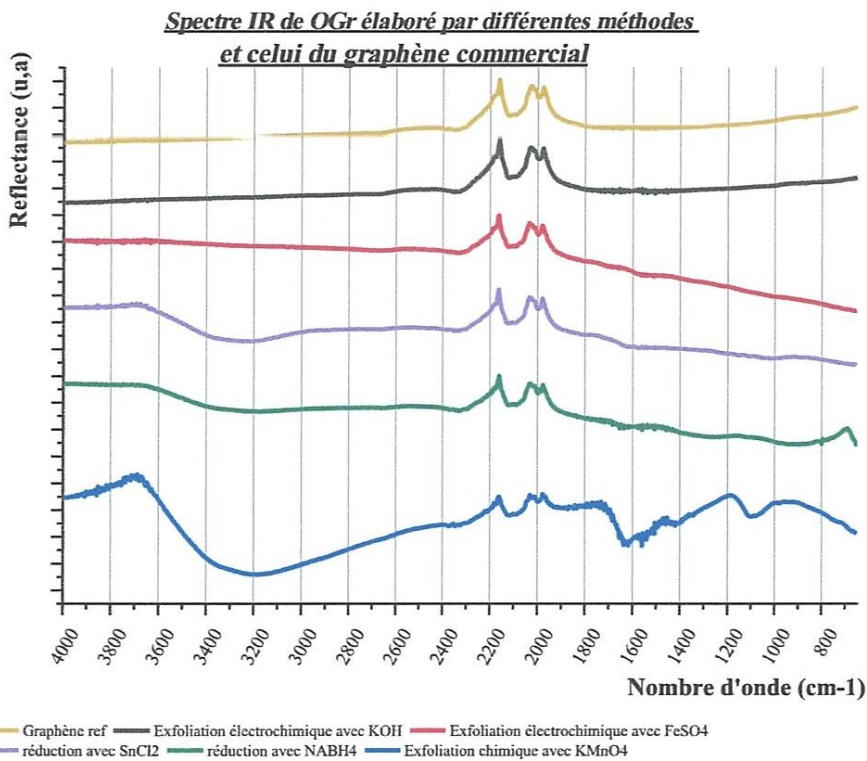
Figure III.9 : Etapes de réduction de l'OG avec NaBH_4 .

III.3.2. b .Remarques:

- Durant l'expérience, on remarque une augmentation de la température de 20 à 40 °C ;
- La solution et le précipité ont une couleur marron.

III.3.3.Spectre Infrarouge des échantillons élaborés par différentes les méthodes

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



III.3.3.a. Discussion :

Le spectre de référence du graphène vierge ne montre aucun pic correspondant aux fonctions oxygénées (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 qui doivent apparaître à environ 1610 et 450 cm^{-1} attribués aux vibrations squelettiques des domaines graphite (le sp^2 aromatique C=C) et la vibration de molécules d'eau adsorbées (étirement O-H).

Selon la littérature l'intervalle 2100- 2260 correspondent soit des liaisons $C\equiv C$ 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.

Le spectre IR du meilleur résultat qui ressemble au graphène commercial, c'est celui issu à partir de l'exfoliation électrochimique du graphite en utilisant $FeSO_4$ et KOH comme électrolyte, il ne contient presque pas de fonctions oxygénées, sa conductivité implique que la conjugaison dans le squelette est plus importante, puis c'est les spectres issus à partir de la réduction de l'oxyde de graphène non réduit avec $NaBH_4$ et $SnCl_2$ issu de l'oxydation chimique de $KMnO_4$ qui ont toutes les fonctions oxygénées (C=O à 1713-1728 cm^{-1}) présents sur les bords de la feuille, C-OH d'étirement (1040-1170 cm^{-1}), O-H d'étirement (vers 3348 cm^{-1}), O-H déformation (1300-1400 cm^{-1}) et la vibration d'étirement des groupes époxy C-O (1066-1087 cm^{-1}).

Celui après réduction avec $NaBH_4$ et $SnCl_2$, montrent que la diminution de l'intensité des pics correspondant aux fonctions oxygénées, ce qui nous indique que la réduction n'est pas très poussée et engendre des produits non conducteurs.

III.4. Synthèse des composites :

A partir de l'oxyde de graphène (OG) et l'oxyde de graphène réduit (OGr), plusieurs réactions ont été réalisées pour la synthèse des composites avec l'aniline, le polyaniline (PANI) et le polypyrrole (PPY), ces réactions sont résumées dans le tableau suivant :

Chapitre3 : partie expérimentale

Tableau III.1 : Les différents composites synthétisés.

Composite	Réactifs utilisés
PANI – OG	OG, eau distillée, aniline, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, HCl
PPY – OG	OG, eau distillée, pyrrole, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, HCl
PANI - OGr	OGr, eau distillée, aniline, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, éthanol
Aniline – OGr	OGr, DMF, anhydre maléique, HCl, aniline

III.4.1. Synthèse du composite Aniline-OG :

III.4.1.a. Mode opératoire :

- Dans un bécher de 150 ml, on introduit 100 ml d'eau distillée avec 500ml d'OG ;
- On disperse l'OG/eau par les ultrasons pendant 1h ;
- On agite pendant 30 min puis, on ajoute 10 ml HCl, 0.25ml aniline et 0.425g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$;
- La réaction a été réalisée sous agitation pendant 24h ;
- En utilisant un système de filtration sous vide, on effectue des lavages successifs du composite synthétisé avec de l'eau distillée et de l'éthanol ;
- Le séchage est effectué pendant 1h dans une étuve à 120°C.

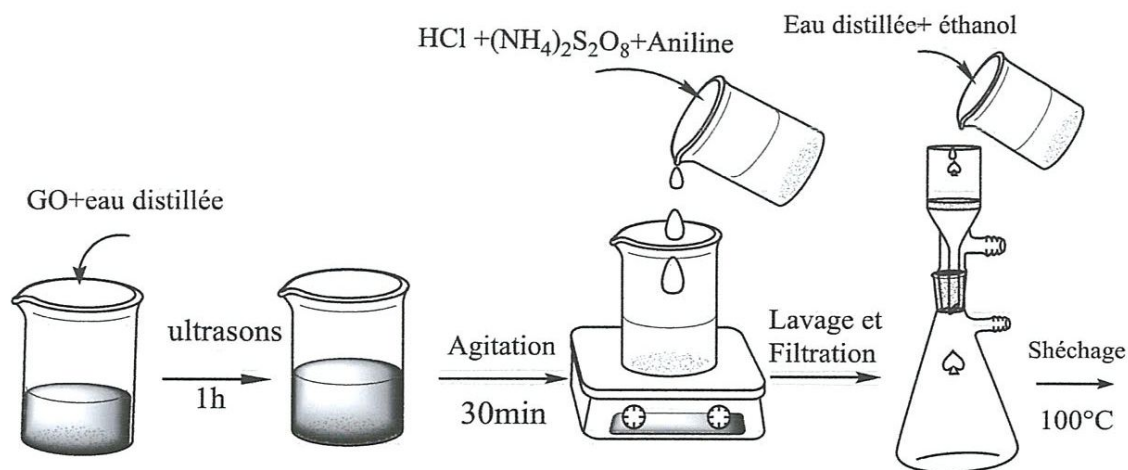


Figure III.10: Etapes de la synthèse du composite Aniline-OG.

III.4.2. Synthèse du composite Pyrrole-OG :

III.4.2. a. Mode opératoire :

- Dans un bécher de 150 ml, on introduit 100 ml d'eau distillée avec 500ml d'OG ;
- On disperse l'OG/eau par les ultrasons pendant 1h ;

Chapitre3 : partie expérimentale

- On agite pendant 30 min puis, on ajoute 10 ml HCl, 0.25ml pyrrole et 0.425g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$;
- La réaction a été réalisée sous agitation pendant 24h ;
- En utilisant un système de filtration sous vide, on effectue des lavages successifs du composite synthétisé avec de l'eau distillée et de l'éthanol ;
- Le séchage est effectué pendant 1h dans une étuve à 120°C .

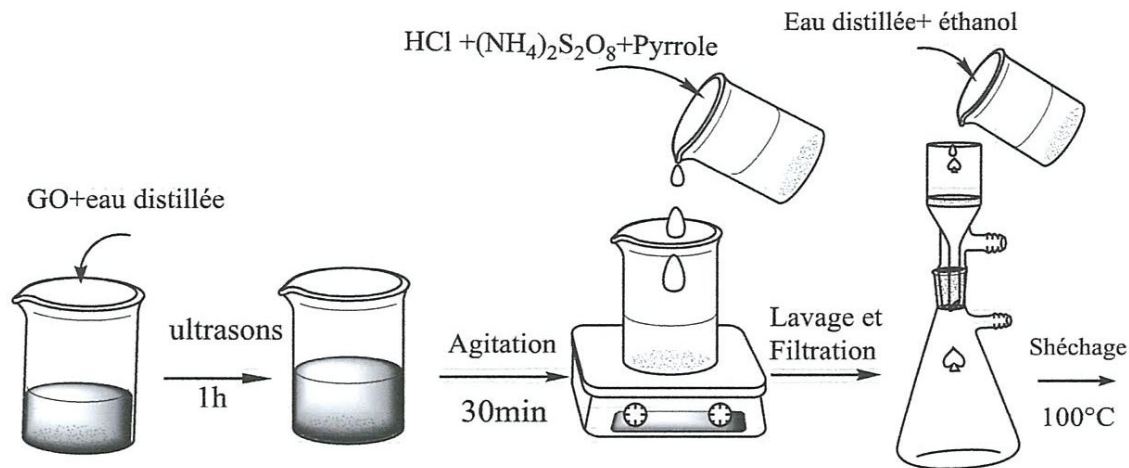


Figure III.11 : Etapes de la synthèse du composite Pyrrole-OG.

III.4.2.b. Remarques :

Durant l'expérience, on remarque ce qui suit :

- La température reste constante (20°C) durant toute la réaction ;
- La couleur noire du mélange initial passe vers la couleur vert-foncée après l'ajout de la solution de pyrrole ;
- Dans la solution obtenue, on a la formation d'un précipité vert-foncé.

III.4.3. Synthèse de la composite polyaniline -OG :

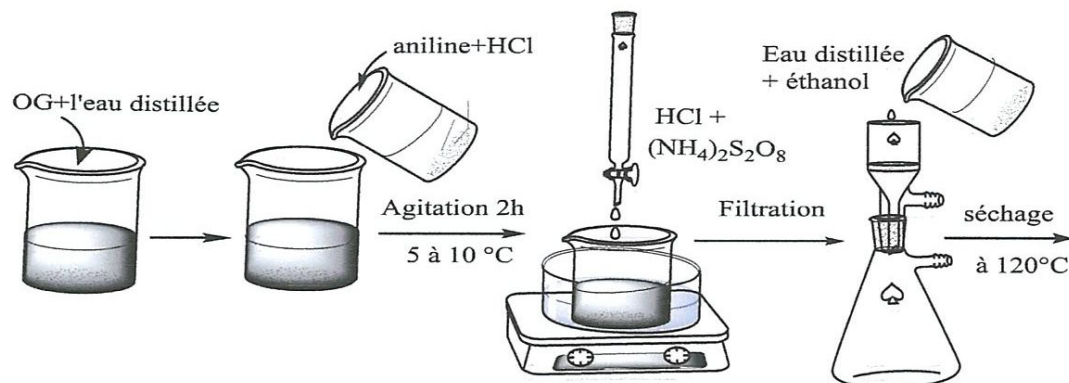


Figure III.12 : Etapes de la synthèse du composite PANI-OG.

III.4.3. a. Mode opératoire :

On a préparé 3 solutions :

- La 1^{ère} solution est préparée par dissolution de 500 mg d'OG dans 100 ml de l'eau distillée ;
- La 2^{ème} solution est préparée par dissolution de 4g d'aniline dans 50 ml d'HCl (1M) ;
- LA 3^{ème} solution contient 4g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ qui est dissout dans 50 ml d'HCl (1M).
- Sous agitation, dans un bain de glace (5-8°C), On ajoute, goutte -à- goutte durant 2h la 3^{ème} solution au mélange de la 1^{ère} et la 2^{ème} solution ;
- En utilisant un système de filtration sous vide, on effectue des lavages successifs du composite synthétisé avec de l'eau distillée;
- Le séchage est effectué pendant 1h dans une étuve à 120°C.

III.4.3. b .Remarque :

Durant l'expérience, on remarque ce qui suit :

- Durant toute la réaction, la température reste constante entre 5- 8°C parce qu'elle ne doit pas dépasser 10°C ;
- La couleur marron du mélange initial passe vers la couleur noire avec le temps ;
- Dans la solution obtenue, on a la formation d'un précipité noire.

III.4.4. Synthèse du composite PPy-OG :

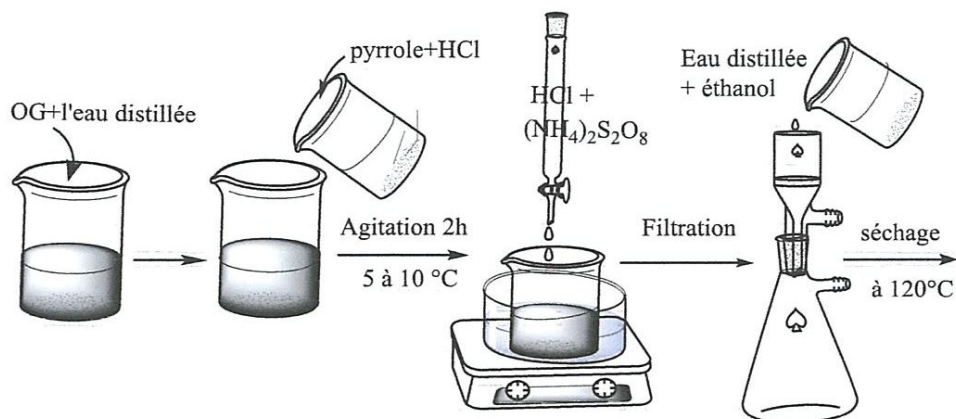


Figure III.13 : Etapes de la synthèse du composite Polypyrrole-OG.

III.4.4. a. Mode opératoire :

On a préparé 3 solutions :

- La 1^{ère} solution est préparée par dissolution de 500 mg d'OG dans 100 ml de l'eau distillée ;
- La 2^{ème} solution est préparée par dissolution de 4g de pyrrole dans 50 ml d'HCl (1M) ;
- LA 3^{ème} solution contient 4g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ qui sont dissout dans 50 ml d'HCl (1M) ;
- Sous agitation, dans un bain de glace ($5-8^\circ\text{C}$). On ajoute, goutte -à- goutte durant 2h la 3^{ème} solution au mélange de la 1^{ère} et la 2^{ème} solution ;
- En utilisant un système de filtration sous vide, on effectue des lavages successifs du composite synthétisé avec de l'eau distillée;
- Le séchage est effectué pendant 1h dans une étuve à 120°C .



Figure III.14 : Aspect de la solution durant les étapes de la synthèse du composite PPY OG.

III.4.4. b. Remarque :

Durant l'expérience, on remarque ce qui suit :

- La couleur noire du mélange initial passe vers la couleur orangé après l'ajout de la solution de polypyrrole avec HCl ;
- Le mélange noirci après l'ajout de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ avec agitation ;
- Dans la solution obtenue, on a la formation d'un précipité noire.

III.5. Fonctionnalisation du composite OGr :

III.5.1. Synthèse du composite OGr-PANI :

II.5.1 .a. Mode opératoire :

- On mélange 0,2 g de OGr dans un 400 ml d'eau distillée;
- On disperse l'OGr par les ultrasons jusqu'à la solubilisation complète ;
- On ajoute 1ml d'aniline, puis on agite pendant 2h à température ambiante ;
- 0,5g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ sont ajouté goutte à goutte à $T=50^\circ\text{C}$;
- Puis, on laisse la solution sous agitation pendant à 36h à température ambiante
- En utilisant un système de filtration sous vide, on effectue des lavages successifs du composite synthétisé avec de l'eau distillée;
- Le séchage est effectué pendant 1h dans une étuve à 120°C ;
- Le composite obtenu est sous la forme d'un précipité noir.

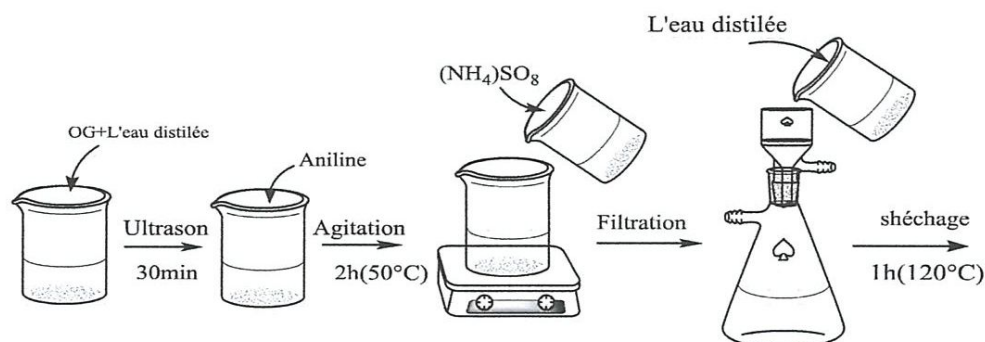


Figure III.15 : Etapes de la synthèse du composite OGr-PANI.

III.5.2. Fonctionnalisation d'OGr-Acide maléique par l'aniline et le pyrrole :

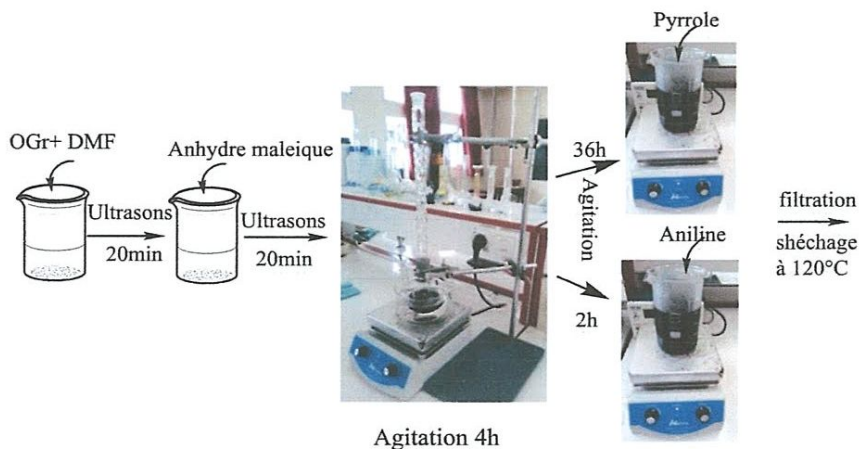


Figure III.16 : Etapes de la synthèse des composites OGr-Acide maléique par l'aniline et le pyrrole.

Chapitre3 : partie expérimentale

III.5. 2 .a .Mode opératoire :

- Dans un bêcher de 100 ml, on mélange 1g d'OGr dans un 60ml de Diméthylformamide (DMF) ;
- On disperse le mélange par ultrasons pendant 20min ;
- Ensuite, on ajoute 2g d'anhydride maléique ;
- On remet aux ultrasons une deuxième fois pendant 20min;
- Le mélange est transvasé dans un bicol équipé d'une colonne à vortex et mis dans un bain mari et on laisse sous agitation pendant 4h à une température de 60°C ;
- La réaction est réalisée pendant 48h ;
- La solution obtenue, est divisée en deux parties : la 2^{ème} et la 3^{ème} solution ;
- La 2^{ème} solution (30ml) est hydrolysée avec HCl (1%) et laissée sous agitation 36h ;
- A la 3^{ème} solution (20ml), est ajoutée 0,7ml d'aniline et laissée sous agitation pendant 2h ;
- En utilisant un système de filtration sous vide, on effectue des lavages successifs du composite synthétisé avec de l'eau distillée et de l'éthanol;
- Le séchage est effectué pendant 1h dans une étuve à 120°C ;
- Le composite obtenu est sous la forme d'un précipité noir.



Figure III.17: Aspect de la solution durant les étapes de la synthèse des composites OGr-Acide maléique par l'aniline et le pyrrole.

Spectroscopie FTIR

Spectres FTIR des composites OGr et aniline

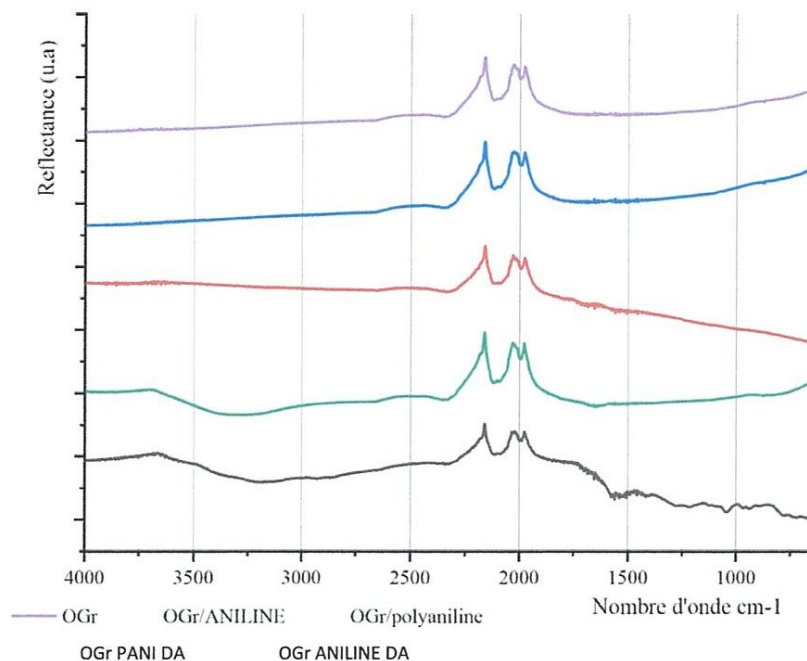


Figure III.18 : les spectres FTIR des composites aniline et OGr et du spectre du Graphène de référence.

Discussion :

Les spectres FT-IR des composés OGr, OGr-aniline, OGr-PANI, OGr-aniline/DA et OGr PANI/DA. Le spectre sans relief de OGr indique que le composé ne contient pas de fonctions oxygénées.

Le spectre FTIR de OGr -PANI présentent des pics à : 1560 et 1480 cm^{-1} est attribuée à l'étirement $C = C$ des anneaux quinonoïdes et benzénoïdes, les bandes à 1290 , 1240 et 1120 cm^{-1} sont attribués à la flexion $C-N$ et $C-H$ des cycles benzénoïdes et quinoïdes.

Les bandes vers 3500 cm^{-1} et 1624 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'étirement $O-H$ de la déformation $C-OH$ et $O-H$, respectivement. Les pics à 1750 , 1380 et 1120 cm^{-1} sont affectés aux vibrations d'étirement de $C = O$ et $C-O$ dans COH et $C-O$ dans COC , respectivement.

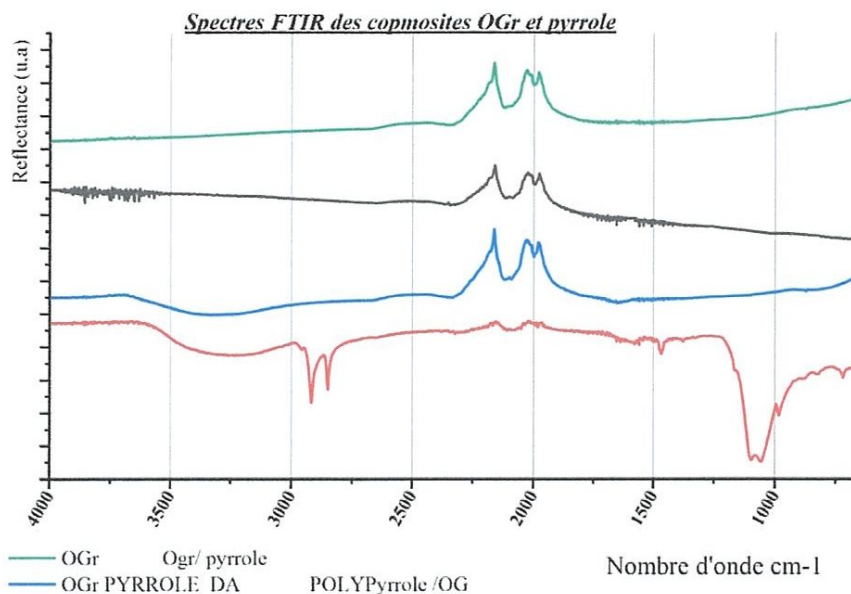
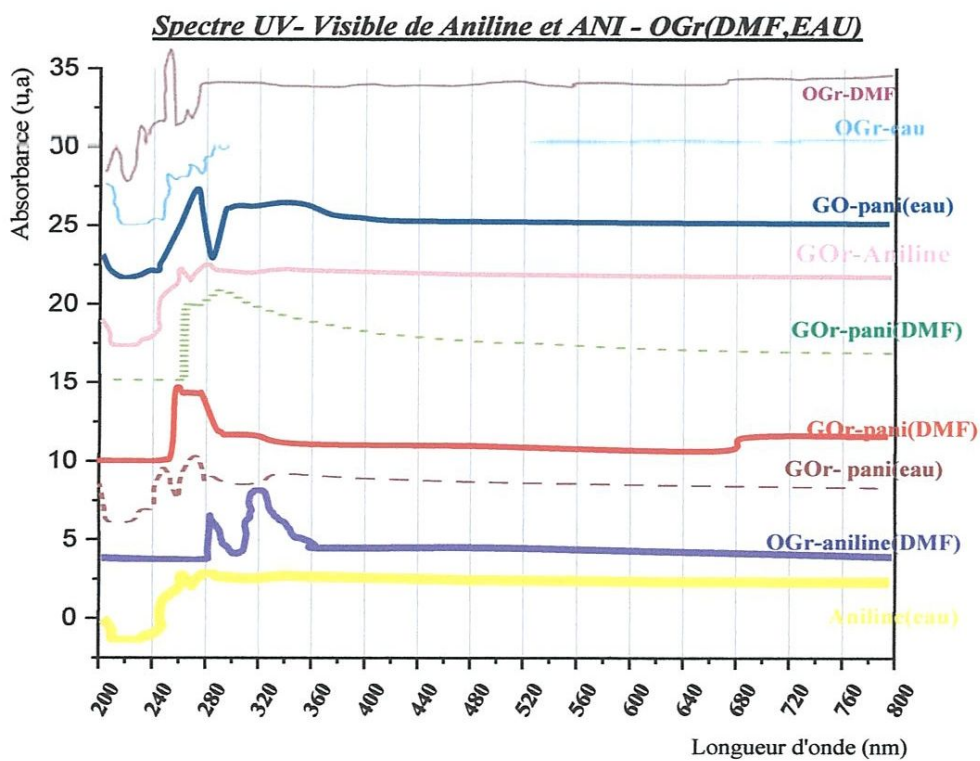
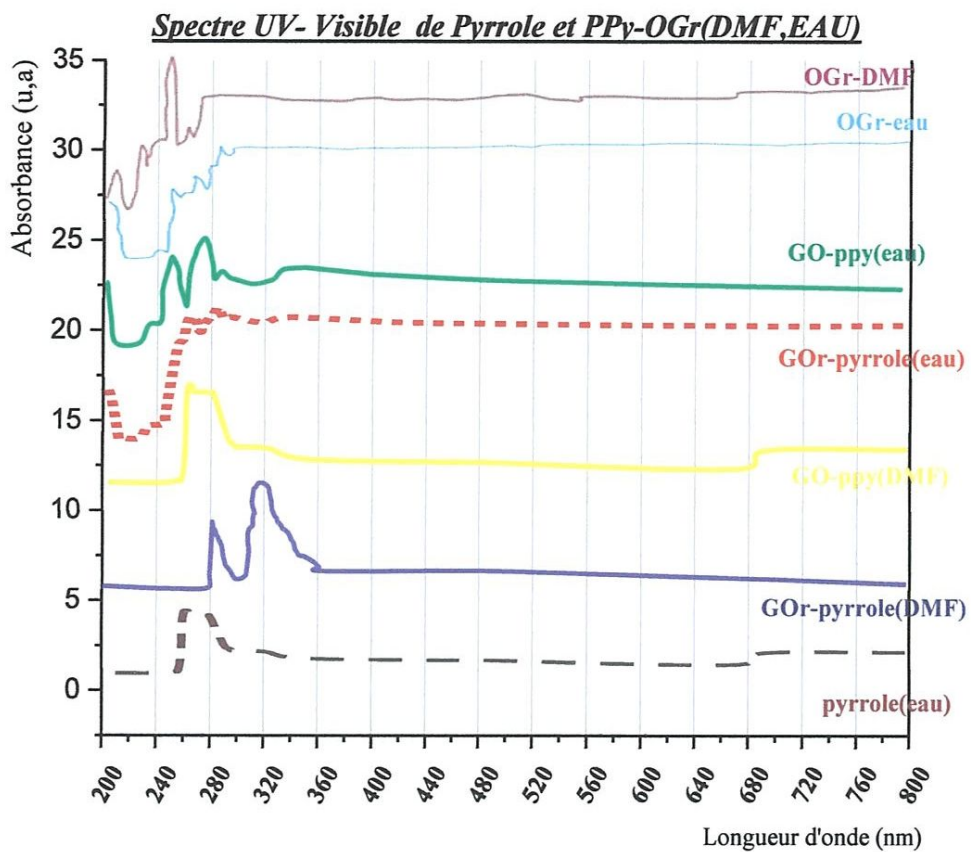


Figure III.19: les spectres FTIR des composites pyrrole et OGr et du spectre du Graphène de référence.

Discussion : Les spectres FT-IR des composés OGr, OGr-pyrrole, OGr-Ppy et OGr- Ppy /DA. Le spectre sans relief de OGr indique que le composé ne contient pas de fonctions oxygénées. Le spectre FTIR de OGr -PPy présentent des pics à : Les pics existants à 1574 et 1224 cm^{-1} peuvent être dus à la contribution du C = C aromatique et du résidu OH⁻, les pics observés à 1514, 1430, 1119 et 1003 cm^{-1} correspondent à une flexion N-H, à un étirement de l'anneau aromatique, à un étirement C-N et à une flexion hors plan NH de PPy.

Le pic à 2965 cm^{-1} correspondent à l'étirement asymétrique de C-H, tandis que les pics à 2935 et 2859 cm^{-1} proviennent de l'étirement asymétrique et des vibrations symétriques de la liaison C-H dans -CH₂, respectivement. Le pic observé à 1053 cm^{-1} caractéristique du groupe époxyde dans le système composite en raison de la liaison hydrogène et de l'interaction p-p entre PPy et OGr.

Les bandes vers 3500 cm^{-1} et 1620 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'étirement O-H de la déformation C-OH et O-H, respectivement. Les pics à 1728, 1380 et 1120 cm^{-1} sont affectés aux vibrations d'étirement de C = O et C-O dans COH et C-O dans COC, respectivement. Les résultats FTIR montrent clairement que la nature des pics caractéristiques de la synthèse réussie du composite OGr-Ppy



Conclusion

Conclusion générale

Le travail qu'on a effectué au laboratoire du département de Génie des Procédés d'électrochimie, a été consacré à la synthèse et à la fonctionnalisation de l'oxyde de graphène réduit en vue de préparer des composites à base d'oxyde de graphène réduit et d'aniline ou pyrrole.

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 :

- Synthétiser l'oxyde de graphène réduit (OGr) à partir du graphite par exfoliation électrochimique en utilisant FeSO_4 et KOH comme électrolytes ;
- Par exfoliation chimique, en utilisant de KMnO_4 comme agent oxydant en milieu acide de H_2SO_4 , on a synthétisé l'oxyde de graphène (OG) à partir du graphite, puis par réduction chimique avec NaBH_4 ou SnCl_2 ou en utilisant les ultrasons ou la lumière UV on a effectué la réduction de l'OG en oxyde de graphène réduit (OGr);
- Les échantillons sont caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier et par montage de conductivité.
- Le spectre IR du meilleur résultat qui ressemble au graphène commercial, c'est celui issu à partir de l'exfoliation électrochimique du graphite en utilisant FeSO_4 et KOH comme électrolyte ;
- Les spectres issus après réduction avec NaBH_4 et SnCl_2 , montrent des pics correspondant aux fonctions oxygénés, ce qui nous indique que la réduction n'est pas très poussée et engendre des produits non conducteurs ;
- A partir de l'oxyde de graphène (OG) et l'oxyde de graphène réduit (OGr), Plusieurs réactions ont été réalisées pour synthèse des composites avec l'aniline, le polyaniline (PANI) et le polypyrrole (PPY) ;
- On a synthétisé les composites suivant :
 - Aniline-OGr
 - Pyrrole-OGr
 - PANI-OGr
 - Ppy-OGr
- On a essayé de réaliser la fonctionnalisation l'OGr-Acide maléique par l'aniline et le pyrrole à travers la réaction d'addition de Diels-Alder ;

Conclusion

- Les spectres FT-IR sans relief de OGr indique que le composé ne contient pas de fonctions oxygénés ;
- Le spectre FTIR de OGr -PANI présentent des pics à : 1560 et 1480 cm^{-1} est attribuée à l'étirement $\text{C} = \text{C}$ des anneaux quinonoïdes et benzénoïdes, les bandes à 1290, 1240 et 1120 cm^{-1} sont attribués à la flexion C-N et C-H des cycles benzénoïdes et quinoïdes ;
- Le spectre FTIR de OGr -Ppy présentent des pics à : Les pics existants à 1574 et 1224 cm^{-1} peuvent être dus à la contribution du $\text{C} = \text{C}$ aromatique et du résidu OH^- , les pics observés à 1514, 1430, 1119 et 1003 cm^{-1} correspondent à une flexion N-H , à un étirement de l'anneau aromatique, à un étirement C-N et à une flexion hors plan NH de PPy ;
- Le pic observé à 1053 cm^{-1} caractéristique du groupe époxyde dans le système composite en raison de la liaison hydrogène et de l'interaction p-p entre PPy et OGr ;
- Les résultats FTIR montrent clairement que la nature des pics caractéristiques de la synthèse réussie du composite OGr-Ppy.

Référence
Bibliographique

Références bibliographiques

- [1] : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Graphène>.
- [2] : https://fr.wikipedia.org/wiki/Allotropie_du_carbone.
- [3] : Jeanne André N'Diaye, « Synthèse et application du graphène en tant que mousse absorbante de contaminants en milieu aqueux et ainsi qu'électrode pour la détection électrochimique du peroxyde d'hydrogène », mémoire d'université du Québec à Montréal, 2016.
- [4]: Xiguang GAO, « Synthesis, Characterization, chemical Reduction and Biological Application of graphene oxide», these d'université de waterloo, 2013.
- [5]: <https://www.graphene-info.com/laser-can-be-used-produce-graphene>.
- [6]: Tayyebeh Soltani, Byeong-Kyu Lee, « A benign ultrasonic route to reduced graphene oxide from pristine graphite », Journal of Colloid and Interface Science, 15 January 2017.
- [7]: 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.
- [8]: Khaled Parveza, ShengYanga, Xinliang Fengb, KlausMüllena, « Exfoliation of graphene via wet chemical routes », journal of Synthetic Metals 210(2015)123–132.
- [9]: Honoré TSOTETZO, « Valorisation de polysaccharides marins: élaboration de nanocomposites et synthèse de graphène dopé », thèse de doctorat d'université de Caen Normandie, 2017.
- [10] : TADJI ASMA, « étude de la conduction électronique d'une pile à combustible bactérienne », mémoire de magistère d'université d'Oran Mohamed Boudiaf ,2016.
- [11] : LC Campos, VR Manfrinato, JD Sanchez-Yamagishi, J. Kong and P. Jarillo-Herrero, *Nano Lett.* , 2009, **9**, 2600.
- [12]: K.GUERIN-ARAUJO DA SILVA, « Nanocarbones : synthèse, fonctionnalisation, caractérisation et propriété », mémoire d'université Clermont- Ferrand, 2013.
- [13] : J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, AP Seitsonen, M. Saleh, XL Feng, K. Mullen and R. Fasel, *Nature* , 2010, **466** , 470
- [14]: M.Elchaby, « Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique : Fabrication et étude de propriété structurales, thermiques, rhéologiques et mécanique », thèse de doctorat de université de Mohammed V.AGDAL, 2012
- [15] : Philipp WAGNER, « Modélisation du graphène avec les techniques ab initio », thèse de doctorat d'université de Nantes, 2013
- [16] : <http://blogs.lut.fi/magnonmag/wp-content/uploads/sites/16/2016/05/d15.pdf>

Références bibliographiques

[17] : <https://fr.express.live/2014/06/26/5-applications-du-graphene-le-super-materiau-du-futur-exp-206003/>

[18]: Rajat Ghosh, « Graphene Synthesis: Electro-Chemical Exfoliation », article d'université de Houston, 2014

[19]: Xuqiang Ji & coll "Review of functionalization, structure and properties of graphene/polymer composite fibers" Composites Part A: Applied Science and Manufacturing Volume 87, August 2016, Pages 29-45

[20] : <https://patents.google.com/patent/WO2013088341A1>