

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 chimique et électrochimique d'oxyde de graphène réduit et des composites azotés à base de pyrrole et d'aniline

Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Présenté par :
BOUGUELAA Aymen et FARFAR Aimen

Sous la Direction de :
Dr. CHERAITIA Abdallah

Octobre 2020

Remerciement

Nous exprimons toute notre gratitude et remercions à Allah de nous avoir donné la force, la volonté et la bénédiction d'accomplir ce modeste travail.

Nous exprimons toutes les phrases de gratitude et de remerciements pour notre encadreur Mr Cheraitia Abdallah, qui a guidé ce travail.

Pour son soutien, son dévouement et les conseils constructifs qu'il nous a donnés pendant tout ce temps.

J'espère que ce petit mot lui donnera la gratitude qu'il mérite.

Nous donnons notre immense respect et nos plus sincères remerciements à tous les membres du jury.

Nos plus grands remerciements iront à nos parents qui rêvaient de nous envoyer à ce moment, et nous l'avons fait grâce à leurs prières et à leur énorme soutien que nous ne pourrions pas leur rembourser.

À tous nos amis au cours de ces cinq années, nous disons merci beaucoup pour le soutien que vous nous avez apporté.

Dédicace

Je voulais tout d'abord, de dire : Louange à Allah qui m'a inspiré le courage et la capacité de faire et accomplir ce modeste travail, que je dédie :

À ma chère mère et à mon cher père, pour tous les sacrifices, les encouragements et le pouvoir qu'ils m'ont donné toute ma vie. Peu importe ce que je fais, ce ne sera pas suffisant pour rembourser ce que vous avez fait pour moi.

À mes chers frères : Haytem, Med Taher, Badi et ma chère sœur Israa pour leur amour et leur aide qu'ils trouvent ici l'expression de ma haute gratitude.

À mes chers amis : G. Hichem, J. Marouane, B. Yahia, R. Taki et B. Azzeddine.

À mes chères collègues : F. Aimen, N. Houssem, H. Zakaria, J.J. Khalifa, Z. Wassim, M. Amar, A. Jappi, S. Sofiane, J. Aimen, A. Makki et R. Ismail, B. Bob, D. Oussama, H. Khairo, Y. Sofiana et B. Baytou.

Une dédicace spéciale à mon cher prof Nemamcha Abdeltrafik.

Et à toute la promotion de génie des matériaux 2020.

À tous ceux de la faculté des sciences et de la technologie et le département de génie procédée.

À tous ceux qui m'aime. À tous ce que j'aime.

B. Aymen

Dédicace

Je voulais tout d'abord, de dire : Louange à Allah qui m'a inspiré le courage et la capacité de faire et accomplir ce modeste travail, que je dédie :

Je dédie mon travail modeste à l'âme de ma grand-mère.

À chère ma mère et à cher mon père, le phare de ma vie, pour tous les sacrifices, les encouragements et le pouvoir qu'ils m'ont donné toute ma vie.

Peu importe ce que je fais, ce ne sera pas suffisant pour rembourser ce que vous avez fait pour moi.

À mon cher frère : Acil pour l'amour et l'aide qu'il m'a donné ici l'expression de ma haute gratitude.

Ames chères frères et amis : Lotfi, Nahel, Aheene, Yasser

Ames chères collègues et frères : Aymen, Housseem, Zakaria, Khalifa, Wassim, Amar, Makki, Ismail, Jappi et Sofiane, J. Aimen et Sara. Khairou, Bob, Oussama, Y. Sofiane et Baytou.

Bouthaina, Selma, Aifa.

Une dédicace spéciale à mon cher prof Nemamcha Abdelrafik.

Et à toute la famille Ferfar / Fairfar petite et grande.

Et à quelqu'un que je chéris le plus. R

Et à toute la promotion de génie des matériaux 2020.

À tous ceux de la faculté des sciences et de la technologie et le département de génie procédée.

À tous ceux qui m'aime. À tous ce que j'aime

Aimen

Sommaire :

Sommaire	I
Liste des figures	III
Liste des tableaux	V
Liste des abréviations	VI
Introduction générale	1

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Généralistes sur le graphène et ses composites

I.1 Introduction	3
I.2 Structure du graphène	3
I.3 Propriétés du graphène	4
I.4 Méthodes de synthèse du graphène	5
I.4.1 Méthodes Top-down	6
I.4.1.1 Exfoliation chimique	6
I.4.1.2 : Exfoliation électrochimique	8
I.5 Applications du graphène	9
I.6 Synthèses des composites de graphène	11
I.6.1 Généralité	11
I.6.2 Les polymères conducteurs	11
I.6.3 La fonctionnalisation du graphène	12
I.6.3.1 Modification par des interactions non-covalentes	12
I.6.3.2 Modification par des interactions covalentes	13
I.7 Application des composites du graphène	13

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Montages de synthèses	16
II.1.1 Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation électrochimique	16
II.1.2 Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation chimique (méthode d'Hummers)	16
II.1.3 Montage de réduction	17
II.1.4 Montage de synthèse chimique des composites	18
II.1.5 Montage des tests de dépôts électrochimiques sur graphène par voltampérométrie	18
II.2. Appareillages	19

II.2.1 Séchage et traitement thermique	19
II.2.2 appareillage à Ultrasons et balance analytique	19
II.3 Techniques de caractérisation	20
II.3.1 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	20
II.3.2 Spectroscopie UV-visible	23
II.3.3 Montage de tests de conductivité	25

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Synthèse de l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite	28
III.1.1 Exfoliation électrochimique	28
III.1.2 Exfoliation chimique (méthode d'Hummer modifiée) :	29
III.1.3. Caractérisation	32
III.2 Synthèse chimique des composites de graphène	35
III.2.1 Synthèse de composite de graphène Polyaniline (G-PANI)	35
III.2.1.1 Synthèse de Polyaniline (PANI)	35
III.2.1.2 Synthèse de composite G-PANI	36
III.2.1.3 Caractérisation	37
III.2.2 Synthèse du composite Oxyde de graphène réduit- Polypyrrole (OGr-PPy)	40
III.2.2.1 Synthèse du Polypyrrole (PPy)	40
III.2.2.2 Synthèse du OGr-PPY	40
III.2.2.3 Caractérisation	41
III.3 Tests d'électropolymérisation sur graphène par voltampérométrie	44
III.3.1 Test de dépôt de PANI sur graphène	45
III.3.2 Test de dépôt de PPY Sur graphène	46
III.3.3 Caractérisation	47
III.3.3.1 Solubilités dans l'eau et le DMF	47
III.3.3.2 Conductivité	47
III.3.3.3 Spectroscopie FTIR	48
III.3.3.4 Spectroscopie UV-Visible	49

Conclusion générale	50
Références bibliographiques	53

Liste des figures :

Figure I. 1 : Représentations schématique de la structure du graphène.....	3
Figure I. 2 : Structure électronique du graphène.....	4
Figure I. 3 : Techniques Bottom-Up et Top-Down.....	5
Figure I. 4 : Le taux de graphène synthétiser par chaque méthode.....	5
Figure I. 5 : Les étapes de l'exfoliation chimique.....	6
Figure I. 6 : Structure de l'oxyde de Graphene (A : époxydes, B : hydroxyle, C : carboxyle).	7
Figure I. 7 : Mécanisme proposé pour la réduction chimique d'oxyde de graphène en utilisant l'hydrazine hydraté.	8
Figure I. 8 : mécanisme de l'exfoliation chimique du graphène.....	8
Figure I. 9 : Illustrations schématiques du mécanisme proposé d'exfoliation électrochimique.....	9
Figure I. 10 : Application du graphène.	9
Figure I. 11 : la fonctionnalisation covalente et non covalente du graphène.....	12
Figure I. 12 : Modèle schématique général illustrant les sites actifs possibles sur le graphène et ses matériaux associés pour diverses réactions catalytiques.	13
Figure II. 1 : Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation électrochimique.....	16
Figure II. 2 : Montage de synthèse de l'OGr par la méthode d'Hummers.	17
Figure II. 3 : Montage de réduction avec l'Hydrazine.....	17
Figure II. 4 : Montage de synthèse chimique des composites de graphène.....	18
Figure II. 5 : Photo d'appareil de Voltalab.	18
Figure II. 6 : Photos de l'étuve utilisé pour le séchage et le traitement thermique.....	19
Figure II. 7 : L'appareille de l'ultrasons.....	19
Figure II. 8 : La balance analytique.	20
Figure II. 9 : Appareille la spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (FTIR).....	21
Figure II. 10 : Accessoires courants pour l'échantillonnage en spectroscopie infrarouge (A : Montage en transmission (par défaut) ; B : Montage en réflexion spéculaire ; C : Montage de réflexion diffuse (échantillons massifs dont la surface est rugueuse, échantillons pulvérulents...) ;	

D : Montage de réflexion totale atténuée (ATR) : un prisme de fort indice de réfraction dans l'IR est au contact d'un échantillon.)	22
Figure II. 11 : Spectromètre ATR de type Agilent ATR.	23
Figure II. 12 : Domaine spectral de la lumière Visible.....	24
Figure II. 13 : Spectromètre UV-Visible de type LANGE DR 6000.	24
Figure II. 14 : Montage de teste de conductivité.	25
Figure III. 1 : Résumé des objectifs de notre travail.	26
Figure III. 2 : Montage de la synthèse électrochimique de OGr.	28
Figure III. 3 : Le mode opératoire de la synthèse chimique du graphène.	29
Figure III. 4 : La pate récupérer par la filtration.	30
Figure III. 5 : Schéma réactionnel proposé pour la réduction de l'époxy de l'OG par l'hydrazine	31
Figure III. 6 : Montage de la réduction de OG par hydrazine.	31
Figure III. 7 : Spectre infrarouge de OGr synthétisé par l'hydrazine et le OGr synthétisé par KMnO4 et le OGr synthétisé électrochimiquement en comparaison avec le Graphène.....	33
Figure III. 8 : spectres UV de l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit (eau).	34
Figure III. 9 : Montage de la synthèse de polyaniline.	35
Figure III. 10 : Montages de la synthèse des composites azotés du graphène.	36
Figure III. 11 : Spectres FTIR de PANI, OGr-PANI.	38
Figure III. 12 : Spectres UV-Visible de PANI, OGr-PANI.	39
Figure III. 13 : Spectres FTIR PPy, G-PPy.	42
Figure III. 14 : Spectres UV-Visible PPy et G-PPy.	43
Figure III. 15 : Montage de synthèse et analyse électrochimique. Montage de synthèse électrochimique des composites de graphène.	44
Figure III. 16 : Voltampérogramme de dépôt de l'aniline sur graphène.....	45
Figure III. 17 : Voltampérogramme de dépôt de le polypyrrole sur graphène.....	46
Figure III. 18 : Spectres FTIR de G-PANI et de G-PPy.....	48
Figure III. 19 : Spectres UV-Visible de G-PANI et de G-PPy.....	49

Liste des tableaux :

Tableau I. 1 : propriétés principales d'un nanofeuille de graphène..... 4

Tableau III. 1 : Tableau des réactifs 27

Tableau III. 2 : Tests de conductivité pour OG et OGr..... 32

Tableau III. 3 : Tableaux de toutes les réactions..... 35

Tableau III. 4 : Tableau de test de solubilités. 37

Tableau III. 5 : Test de conductivité pour PANI et G-PANI. 37

Tableau III. 6 : Tableau de test de solubilités. 41

Tableau III. 7 : Test de conductivité pour PPy et G-PPy..... 41

Tableau III. 8 : Les tests effectués d'électropolymérisation sur graphène par voltampérométrie.45

Tableau III. 9 : Tableau de test de solubilités. 47

Tableau III. 10 : Test de conductivité pour G-PANI et G-PPy..... 47

Liste des abréviations.

G : graphène.

OG : Oxyde de graphène.

OGr : Oxyde de graphène réduit.

PANI : Polyaniline.

PPy : Polypyrrole.

G-PANI : graphène-polyaniline.

G-PPy : graphène-polypyrrole.

DMF : Diméthylformamide.

ECS : Electrode de calomel saturé.

UV-Visible : Ultra-Violet Visible

FTIR : Infrarouge a transformé de fourrier.

Introduction générale

Introduction générale

L'histoire démarre en 2004 dans les laboratoires de l'université de Manchester. Deux physiciens d'origine russe, **André Geim** et **Konstantin Novoselov**, pèlent des couches de graphite à l'aide de rubans adhésifs. Après un travail méticuleux, ils parviennent à obtenir un feuillet de l'épaisseur d'un atome, 200 000 fois plus fin qu'un cheveu : le graphène. C'est le début d'un tsunami scientifique et médiatique.

Grâce à ses 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.

L'oxyde de graphène est un produit intermédiaire issue lors de la fabrication du graphène par voie chimique. En raison de la présence des fonctions oxygénés et l'existence des carbones Sp^3 , il présente une facilité de dispersion dans l'eau et d'autres solvant organique (au contraire du graphène) et il peut être fonctionnaliser facilement.

La fonctionnalisation du graphène et 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 π -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 covalent, présentent des liaisons plus fortes, ce qui se répercute sur les propriétés des composites élaborés.

Les objectifs visés pour ce travail, consistent à :

- Synthétiser l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite par voies électrochimique et chimique.
- Fonctionnaliser le graphène en utilisant le polyaniline et le polypyrrole par voie oxydative chimique et électrochimique.

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

Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, on donne des notions générales sur le graphène et ses composites (propriétés, applications, synthèses et fonctionnalisation).
- 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.
 - ❖ La caractérisation des échantillons que nous avons obtenus.
 - ❖ Les interprétations et discussions des résultats obtenus.

Enfin des conclusions viendront dresser le bilan des travaux réalisé.

Partie

Bibliographique

Chapitre I :
Généralistes sur le graphène
et ses composites

Chapitre I Généralistes sur le graphène ses composites

I.1 Introduction :

Le graphène est un plan unique d'atomes de carbone en arrangement nid d'abeilles. Il a été isolé pour la première fois en 2004 par exfoliation mécanique par André Geim et Konstantin Novoselov. Grâce à ses 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.

I.2 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.

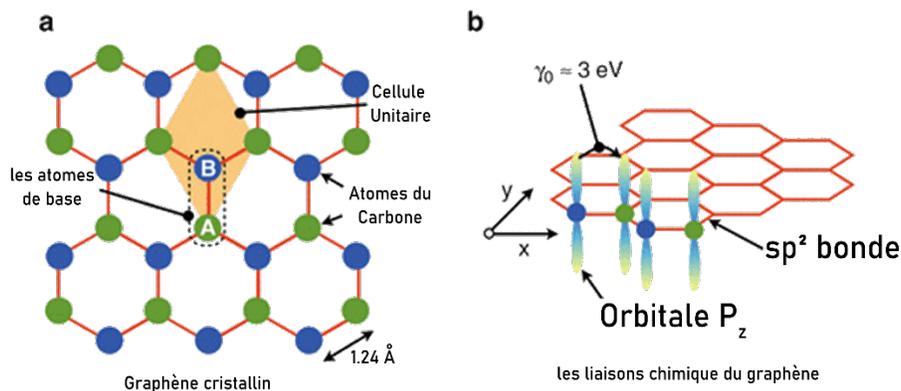


Figure I. 1: Représentations schématisées de la structure du graphène.

I.3 Propriétés du graphène :

La structure électronique particulière du graphène lui confère très grande mobilité électronique (les $\mu \approx 230\,000\text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 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. [1]

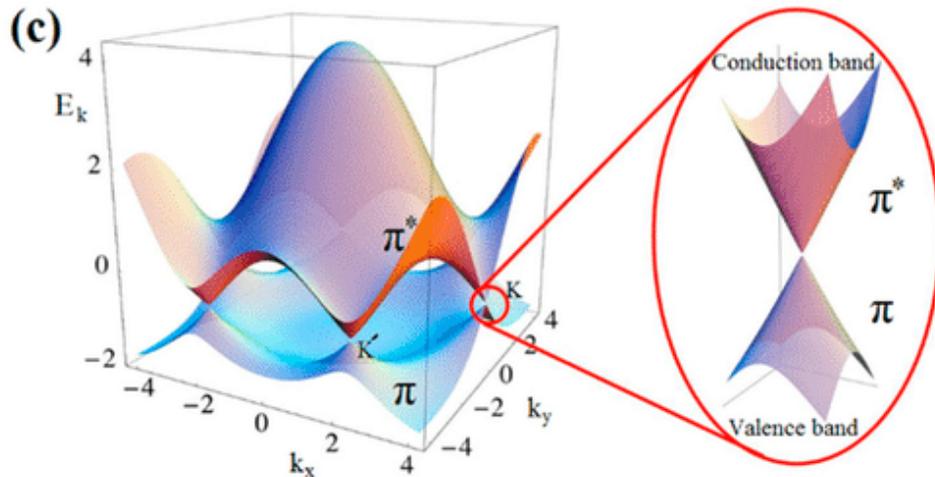


Figure I. 2 : Structure électronique du graphène.

Il est aussi un très bon conducteur de la chaleur (5300 W/ (m. K), 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 kN.m.kg⁻¹ (300 fois l'acier), avec une excellente flexibilité et un allongement a la rupture de 25 %. [2]

Avec une très grande surface spécifique, de 2630 m².g⁻¹, les réactions avec le graphène se font soit par voie covalente sur les doubles liaisons du système n-conjugué, soit par interaction non dues au déplacement de la densité. [3]

Tableau I. 1 : Propriétés principales d'un nanofeuille de graphène.

Propriétés	Valeur
Module de Young (TPa)	~1
Résistance mécanique (MPa)	~130
Conductivité thermique (W/ (m. K)	5300
Conductivité électrique (S/cm)	6.103
Surface spécifique (m ² /g)	2630

I.4 Méthodes de synthèse 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

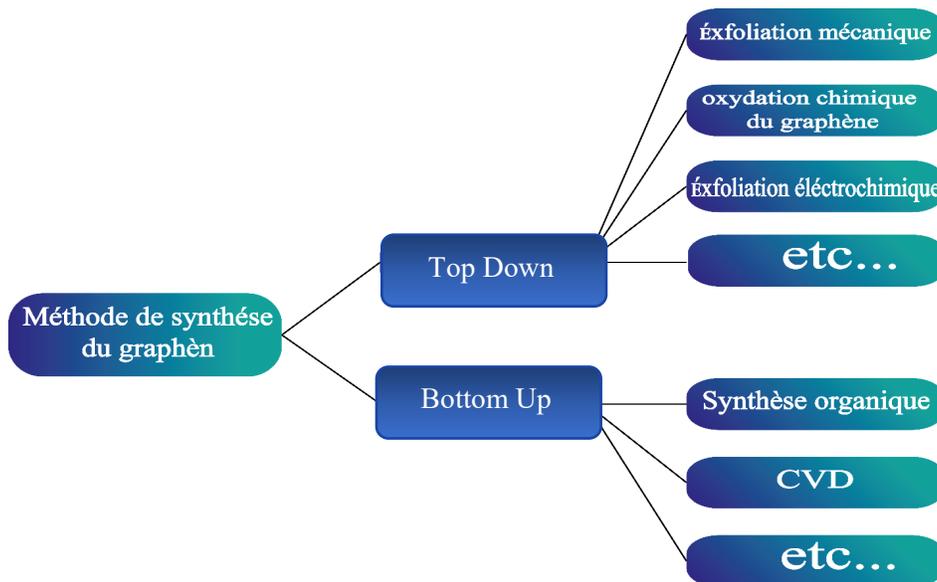


Figure I. 3 : Techniques Bottom-Up et Top-Down.

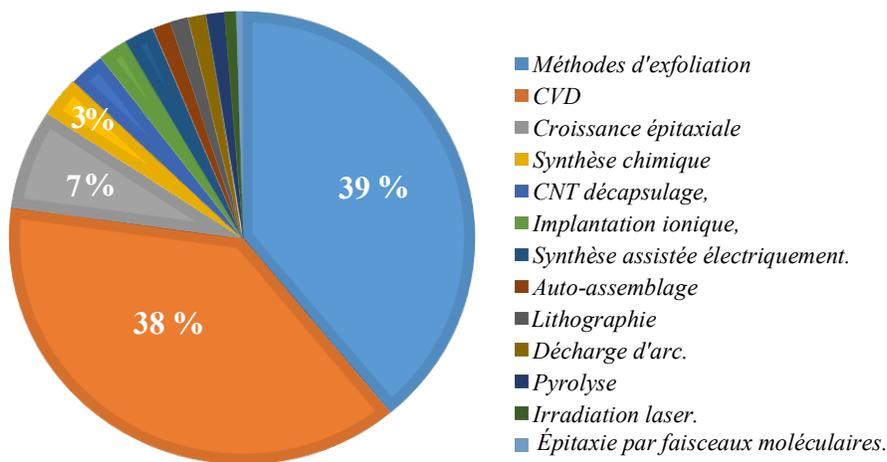


Figure I. 4 : Le taux de graphène synthétiser par chaque méthode.

Les deux méthodes les plus utilisées sont l'exfoliation et la technique de dépôt de vapeur chimique (CVD).

I.4.1 Méthodes Top-down :

Dans ce processus, les feuillets de graphène peuvent être produits par Exfoliation directe du graphite, les techniques « Top-Down » sont moins coûteuses à cause de l'utilisation du graphite bon marché comme matériau de départ.

I.4.1.1 Exfoliation chimique :

Les étapes de production de l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite par l'exfoliation chimique, sont résumées dans le schéma suivant :

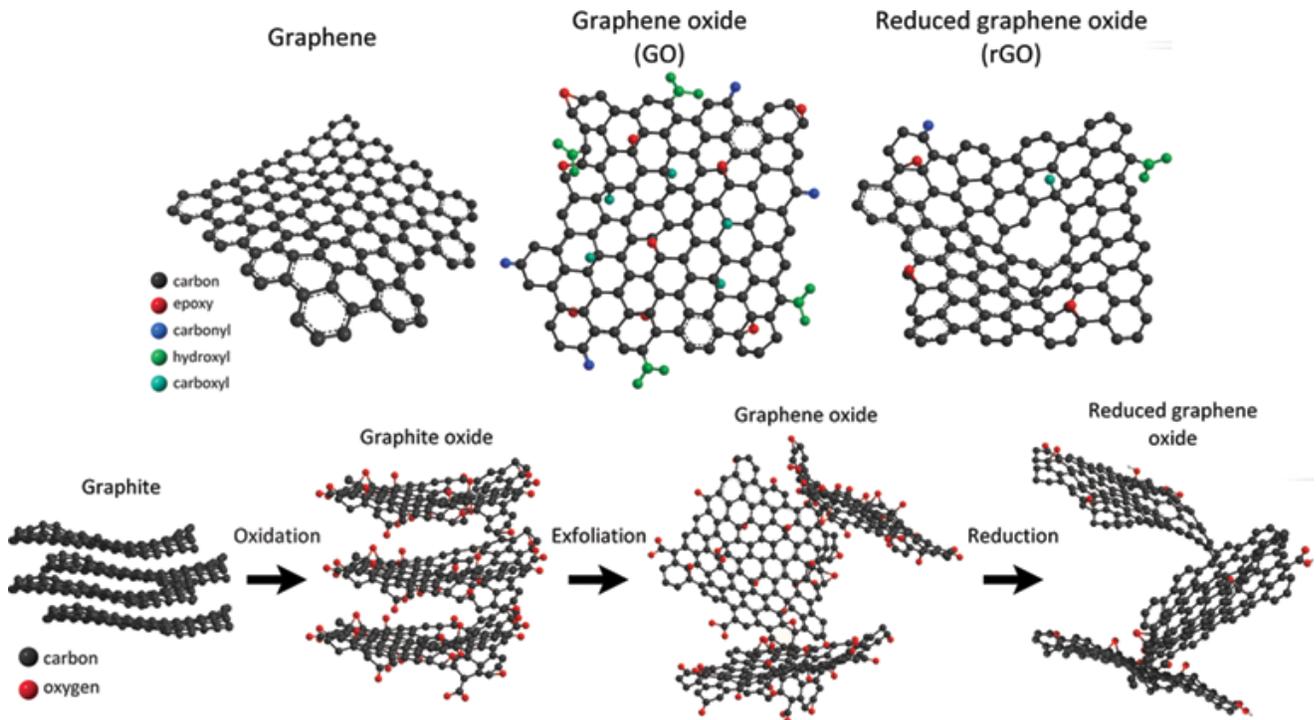


Figure I. 5 : Les étapes de l'exfoliation chimique.[4]

Cette méthode contient trois étapes principales :

La première étape : l'oxydation du 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

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).

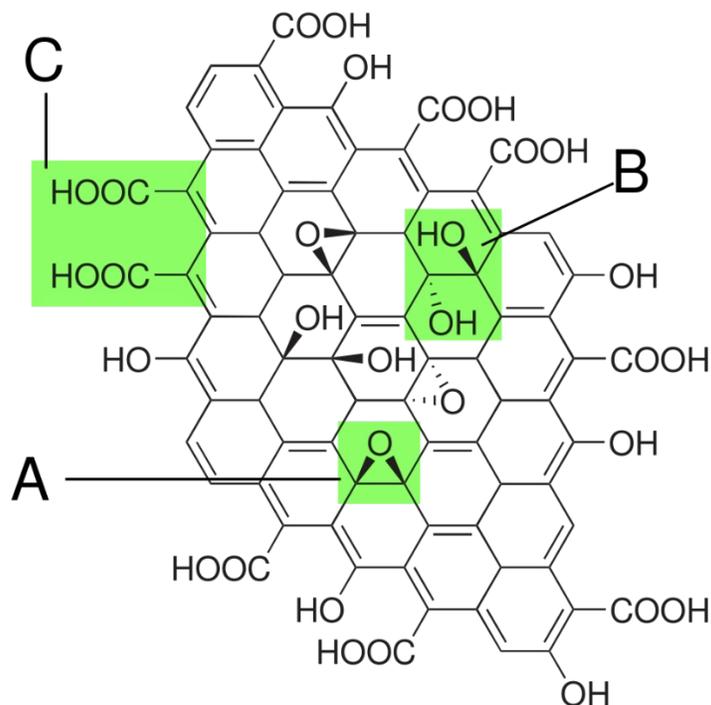


Figure I. 6 : Structure de l'oxyde de Graphene (A : époxydes, B : hydroxyle, C : carboxyle).[5]

La troisième étape : La réduction de l'oxyde de graphène par des méthodes chimiques, thermiques, photochimiques, photo-thermiques, microbiennes/bactériennes, ou bien encore par micro-ondes.

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.

Les réducteurs les plus utilisés sont l'hydrazine ou le tétrahydroborate de sodium (NaBH_4).

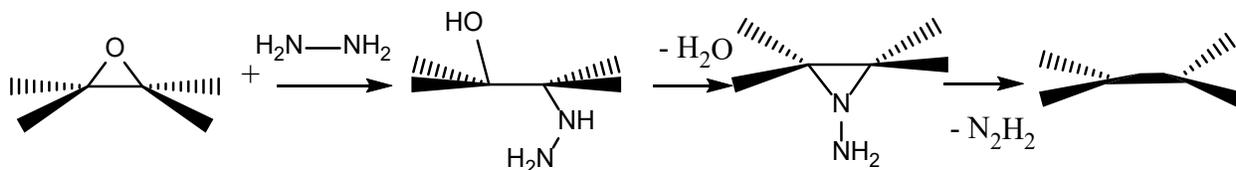


Figure I. 7 : Mécanisme proposé pour la réduction chimique d'oxyde de graphène en utilisant l'hydrazine hydratée.[6]

I.4.1.2 : Exfoliation électrochimique :

L'exfoliation électrochimique d'une électrode en graphite est réalisée en utilisant une solution aqueuse ionique (électrolyte) tels que : KOH, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 , ...etc., afin de former des couches de Graphène tout en éliminant les agents oxydants/réducteurs.

L'exfoliation électrochimique s'explique par le mécanisme selon lequel l'électrolyte utilisé contient des ions OH^- hydratés (taille $\sim 2,503 \text{ \AA}$). Sous l'effet du champ électrique appliqué, les ions OH^- hydratés s'insèrent au sein des couches graphitiques superposées, provoquant ainsi leur polarisation. Dans les conditions citées, les ions OH^- hydratés seront couplés aux couches graphitiques suite au phénomène d'interaction électrostatique. Sous l'effet des forces électriques optimales, les ions hydratés exercent une traction sur les couches graphitiques de l'empilement vers le haut et vers le bas, ce qui donne lieu à la formation d'une succession de bicouches de graphène hydraté-graphène qui flotte dans la solution électrolytique alcaline. Dans le cas de l'empilement-collage des couches sous l'action de l'étirement de la couche de graphite sous l'effet des ions OH^- hydratés, l'on assiste à la formation d'une seule couche unique de graphène.

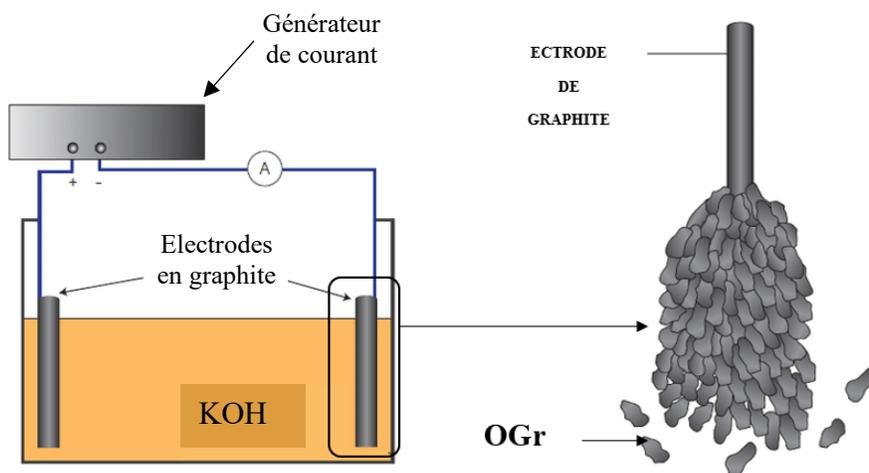


Figure I. 8 : Mécanisme de l'exfoliation électrochimique du graphène.

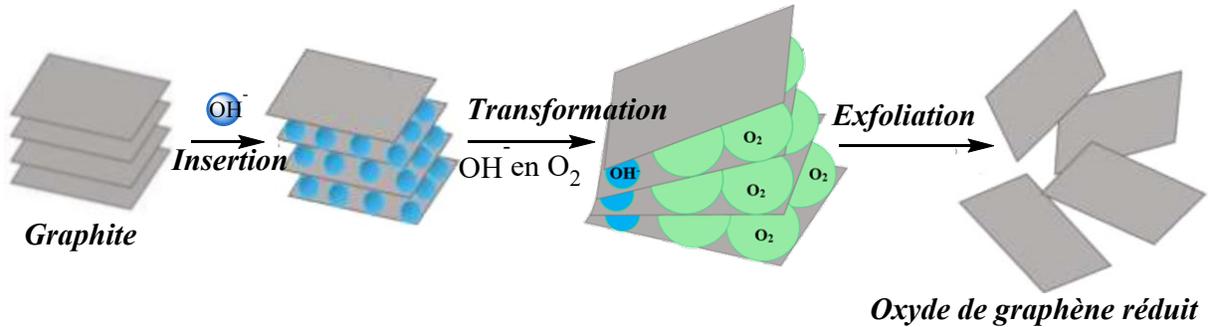


Figure I. 9 : Illustration schématique du mécanisme d'exfoliation électrochimique.

I.5 Applications du graphène :

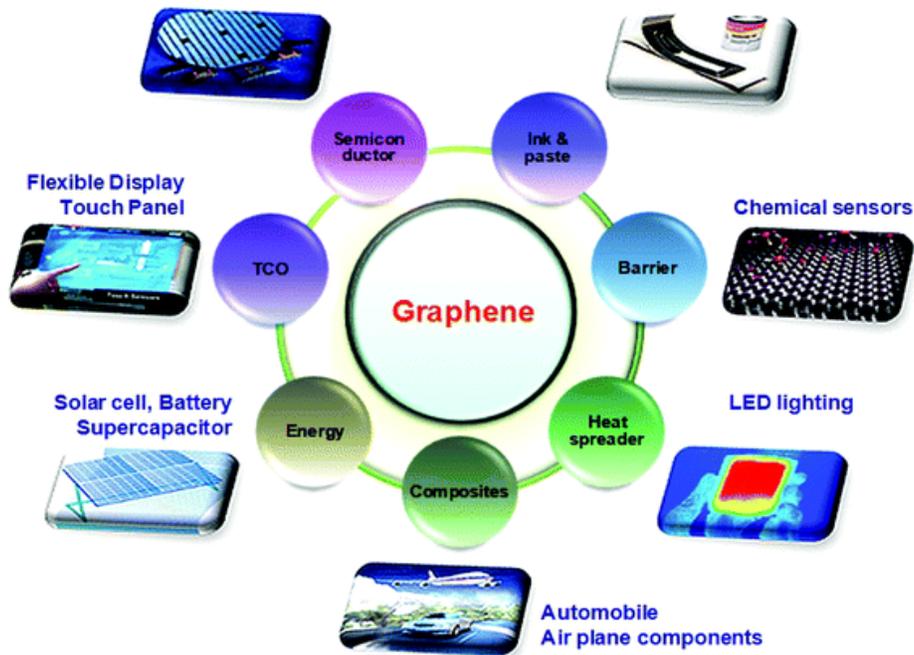


Figure I. 10 : Application du graphène.

Toutes ces propriétés sont très intéressantes pour les chercheurs et les entreprises du monde entier, car le graphène a le potentiel de révolutionner des industries entières, dans les domaines électriques : pour la production d'énergie, fabrication des batteries et condensateurs, des capteurs et plus encore. [8]

Force mécanique :

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 :

I.6.1 Généralité :

Suite à la découverte du graphène, le mérite revient à Stankovitch et al auteurs de la technique de développement des nanocomposites polymère/graphène par mélange en solution de l'oxyde de graphène avec le polystyrène, suivi d'une réduction chimique, in-situ, de l'oxyde de graphène en graphène, utilisant l'hydrate d'hydrazine. Faisant suite à ladite découverte, de nombreux nanocomposites ont été développés à partir des matrices de polymères grâce à la méthode de réduction chimique in-situ. Le développement qui en était suivi à portée sur le graphène thermiquement réduit largement incorporer dans une variété de matrices polymères en mélange avec des solvants organiques.

Toujours concernant les techniques propres à la fabrication des polymères organiques conducteurs, les nanocomposites à base du graphène ou de l'un de ses dérivés peuvent également être fabriqués suivant la méthode d'électropolymérisation de monomères. En effet, le graphène ou l'un de ses dérivés est d'abord additionné d'une solution du monomère puis dispersé dans un électrolyte par sonication dans un bain à ultrasons ensuite agité par agitateur magnétique.

Il a été démontré que pour fabriquer de nouveaux systèmes nanocomposites de hautes performances, les techniques de mélange en solution représentent les méthodes les plus efficaces pour la dispersion des nanofeuilles du graphène dans des matrices des polymères.

Cependant, vu les tolérances économiques et environnementales relatives à la technique en question, de tels procédés en sont tout à fait limités.[9]

I.6.2 Les polymères conducteurs :

Les polymère conducteur (PC) sont des matériaux organique semi-conducteur. Du fait de leur propriété remarquable (propriétés optiques, conductrices, aptitude à convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique) qui résultent de la délocalisation électronique le long de leurs chaînes.

La polyaniline (PANI) est parmi les polymères conducteurs qui a attiré une grande attention en raison du dopage spécial des protons, bonne stabilité environnementale, excellente conductivité, rendement élevé et faible coût [10]. Le composite préparé avec PANI et conducteur inorganique le nanomatériau a non seulement des performances supérieures, mais aussi possède d'autres nouvelles performances, ce qui a rendu son composite utile pour des déférente applications dans plusieurs domaines.

I.6.3 La fonctionnalisation du graphène :

La fonctionnalisation d'oxyde de graphène réduit permet d'améliorer un grand nombre de propriétés physico-chimiques pour devenir plus adaptables pour beaucoup d'applications.

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.

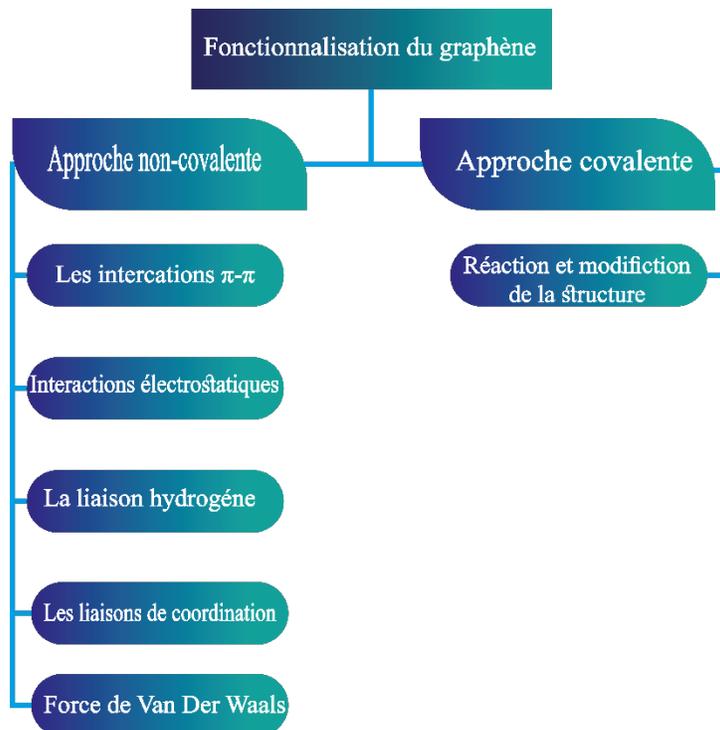


Figure I. 11 : la fonctionnalisation covalente et non covalente du graphène.

I.6.3.1 Modification par des interactions non-covalentes :

Ce type de fonctionnalisation peut être accomplie 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 π - π .
- Interactions électrostatiques.
- La liaison hydrogène.
- Les liaisons de coordination.
- La force de van der Waals.

I.6.3.2 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 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 cycloaddition sur le graphène.[11]

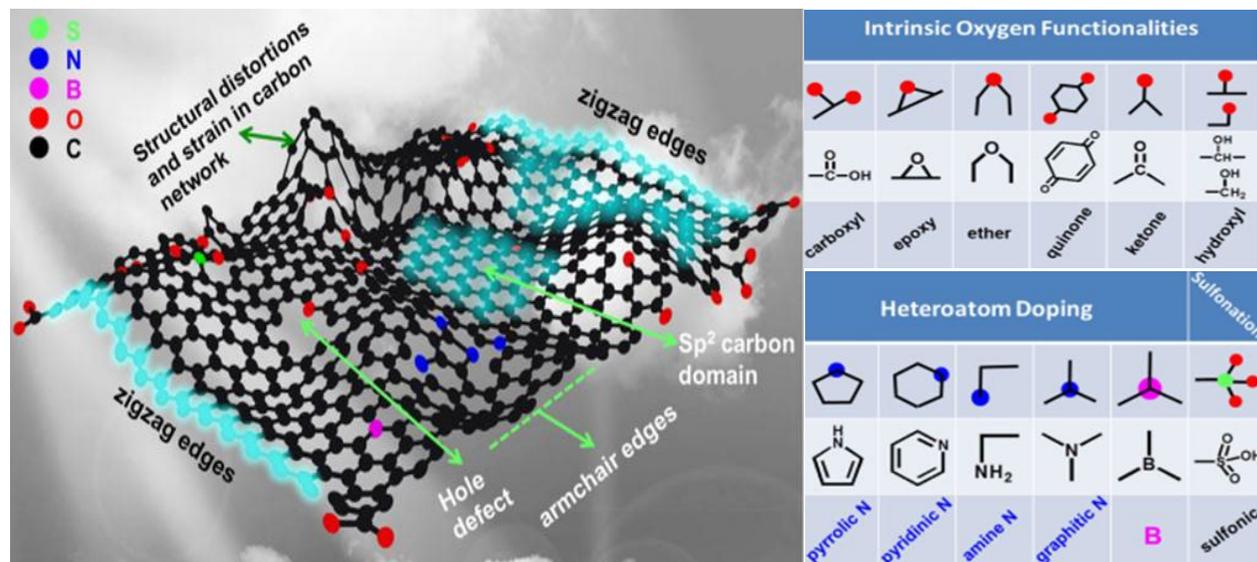


Figure I. 12 : Modèle schématique général illustrant les sites actifs possibles sur le graphène et ses matériaux associés pour diverses réactions catalytiques.

I.7 Application des composites du graphène :

Cellule solaire à colorant :

Dans l'étude actuelle, une nouvelle approche facile est présentée dans laquelle la polyaniline a été déposé sur un support de graphène via un processus de polymérisation in situ, utilisé dans les cellules solaires à colorant (DSSC) comme une contre-électrode rentable. Cette contre-électrode à structure hybride de polyaniline supportée par graphène (G / PANI) a montré 3,58% d'efficacité de photo-conversion (PCE) qui est de 90% des DSSC à base de Pt (3,97%). Cela implique que les contre-électrodes G / PANI ont le potentiel de remplacer les contre-électrodes Platine coûteuses dans les DSSC. Bien que le réseau hybride G / PANI hautement poreux fournisse des sites actifs plus élevés pour une réduction rapide des ions I^- , mais le PCE de l'électrode G / PANI est plus

faible en raison de la résistance de transfert de charge plus élevée, comme le révèle la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) de cellules symétriques.[23]

Les supercondensateurs :

Les supercondensateurs à base de fibres de graphène ont suscité un énorme intérêt et possèdent le plus grand potentiel pour les dispositifs de stockage d'énergie flexibles / portables. Cependant, leur capacité spécifique et leur densité d'énergie ne sont pas suffisantes et empêchent leur application pratique généralisée. Ici, des fibres hybrides polyaniline-graphène (PANI-G) ont été fabriquées par une simple polymérisation chimique in situ de polyaniline sur des fibres de graphène synthétisées par la méthode de filage humide et un processus de réduction chimique. La morphologie froissée des fibres de graphène et le processus de polymérisation dans une solution diluée de monomère aniline améliorent l'uniformité structurale et la stabilité des fibres composites. Le supercondensateur flexible à base de fibres hybrides avec électrolyte à semi-conducteurs fournit non seulement une capacité spécifique élevée de $87,8 \text{ mF.cm}^{-2}$ et une densité d'énergie élevée de $12,2 \text{ }\mu\text{W.H.cm}^{-2}$ à une densité de courant de $0,22 \text{ mA cm}^{-2}$, mais présente également une longue stabilité cyclique après 10 000 cycles. Ceci est principalement attribué à la dispersion uniforme de polyaniline sur les fibres de graphène et à la structure stable des fibres hybrides. Les fibres hybrides de graphène telles que synthétisées sont un candidat prometteur pour les supercondensateurs flexibles / portables. [24]

Les capteurs électrochimiques :

Les polymères à empreinte moléculaire repoussent les limites des capacités de détection des capteurs électrochimiques. En conséquence, ces capteurs conduisent à l'amélioration de la détection des espèces chimiques avec des applications dans les industries pharmaceutiques, chimiques et alimentaires et montrent un potentiel de détection de bioanalytes pour des applications dans le diagnostic médical. En particulier, les capteurs de polymère-graphène à empreinte moléculaire ont un grand potentiel pour augmenter la sélectivité, la sensibilité et la détectabilité des capteurs électrochimiques pour la détermination de molécules organiques, en particulier en présence d'interférences. Dans ce travail, nous avons testé trois revêtements différents sur une électrode de carbone vitreux aux fins de quantification de l'acide ascorbique : le graphène, le polypyrrole-graphène à empreinte moléculaire et le polypyrrole-graphène non imprimé. Parmi les électrodes préparées, le polypyrrole non imprimé et à empreinte moléculaire

sur graphène, présentait la sensibilité la plus élevée à l'acide ascorbique (6,14 et 5,87 $\mu\text{A}\cdot\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivement), bien que leur limite de détection (0,56 et 0,10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivement) était plus pauvre que le graphène non revêtu (0,02 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). En outre, l'électrode de carbone vitreux modifiée au graphène a montré une meilleure réponse pour des utilisations répétitives. Cependant, dans le cas d'une mesure unique pour détecter la présence d'acide ascorbique dans une solution contenant des interférents, comme l'acide urique et la dopamine, l'électrode polypyrrole-graphène à empreinte moléculaire présente une meilleure réponse et sélectivité en plus d'un effet électrocatalytique. [22]

Revêtement anticorrosion :

Le revêtement composite graphène polypyrrole améliore la résistance à la corrosion du substrat plus efficacement que le revêtement de polypyrrole unique, car il diminue la densité de courant de corrosion du substrat et maintient un circuit ouvert élevé potentiel tout au long de l'immersion. En outre, le revêtement composite possède une plus stabilité et meilleure conductivité que le revêtement en polypyrrole. Ceci est principalement attribué à la structure du composite contenant du graphène, qui a une bonne conductivité et est résistant à la corrosion. Par conséquent, le revêtement composite est un revêtement candidat prometteur pour les plaques bipolaires métalliques.[19]

Partie expérimentale

Chapitre II :

Matériels et méthodes

Chapitre II Matériels et méthodes

Montages et appareillages de synthèses :

En vue de réaliser nos expériences, on a utilisé différents montages et appareillages pour élaborer et caractériser nos échantillons.

II.1. Montages de synthèses :

On a conçu plusieurs montages tels que :

II.1.1 Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation électrochimique :

La synthèse de OGr par exfoliation électrochimique est réalisé par le montage ci-dessous, qui est constitué d'une cellule électrochimique avec deux électrodes en graphite immergées dans une solution électrolyte de KOH.

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 bécher immergé dans un bain de glass, l'agitation et le chauffage se font à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant équipé d'un régulateur de température.

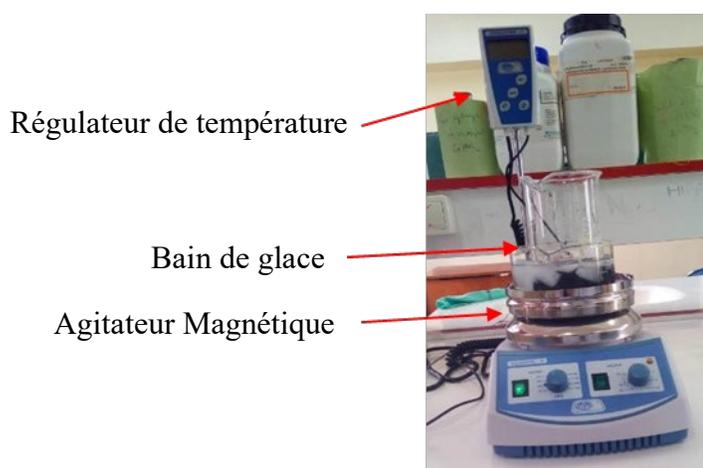


Figure II. 2 : Montage de synthèse de l'OGr par la méthode d'Hummers.

II.1. 3 Montage de réduction :

Ce montage est utilisé pour la réduction de l'oxyde du graphène obtenu par exfoliation chimique, il est constitué d'un bêcher qui contient le réactif, un agitateur magnétique et une burette qui contient le réducteur (l'Hydrazine).



Figure II. 3 : Montage de réduction de l'oxyde de graphène par l'hydrazine.

II.1.4 Montage de synthèse chimique des composites :

La synthèse chimique des composites du graphène ou d'oxyde de graphène réduit se fait avec des montages constitués d'un bêcher qui contient les réactifs, un agitateur magnétique et une burette qui contient l'oxydant.



Figure II. 4 : Montage de synthèse chimique des composites de graphène et d'OGr.

II.1.5 Montage des tests de dépôts électrochimiques sur graphène par voltampérométrie :



Figure II. 5 : Photo d'appareil de Voltalab.

Dans la voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel, on impose, une tension $E(t)$ et on étudie l'évolution temporelle du courant $I(t)$ qui la traverse. Les courbes de polarisation $I=f(E)$ (ou intensité potentiel) ainsi obtenues nous renseignent sur les processus électrochimiques mis en jeu. Toutes les expériences de voltampérométrie cyclique, ont été réalisées avec un potentiostat

Voltalab/Galvanostat "Model PGP201 " équipé d'une cellule à trois électrode (de travail, contre électrode et électrode de référence). L'appareille est piloté par ordinateur à l'aide du logiciel Voltmaster 4 (Figure II.5).

II.2. Appareillages :

II.2.1 Séchage et traitement thermique :

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



Figure II. 6 : Photos de l'étuve utilisé pour le séchage.

II.2.2 appareillage à Ultrasons et balance analytique :

Ultrasons : Pour la dispersion ou la solubilisation des échantillons, on utilise un bain à ultrasons de type Nahita ULTRASONIC CLEANER 50620001 avec une puissance de 35watt.



Figure II. 7 : L'appareille à Ultrasons de type Nahita ULTRASONIC CLEANER.

Balance analytique : une balance analytique de précision 0.1 mg est utilisée pour la pesée des petites quantités.



Figure II. 8 : La balance analytique.

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 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.[23]



Figure II. 9 : Appareil de 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.[24]

Spectroscopie infra rouge 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 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.

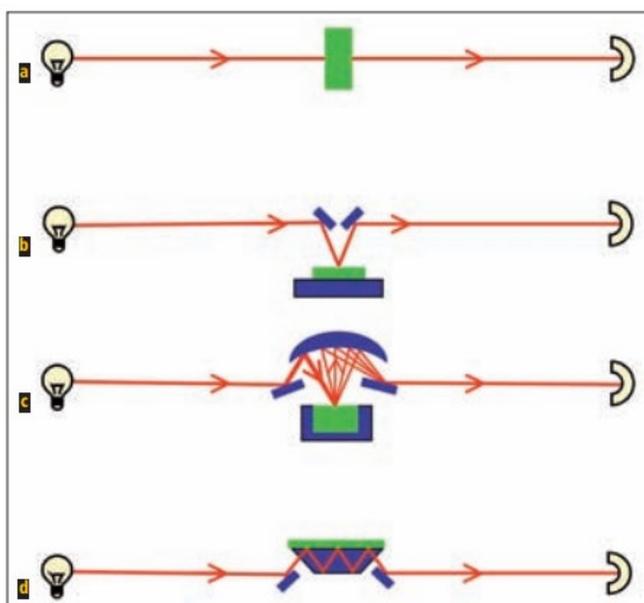


Figure II. 10 : Accessoires courants pour l'échantillonnage en spectroscopie infrarouge (A : Montage en transmission (par défaut) ; B : Montage en réflexion spéculaire ; C : Montage de réflexion diffuse (échantillons massifs dont la surface est rugueuse, échantillons pulvérulents...) ; D : Montage de réflexion totale atténuée (ATR) : un prisme de fort indice de réfraction dans l'IR est au contact d'un échantillon.)[22]

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 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.

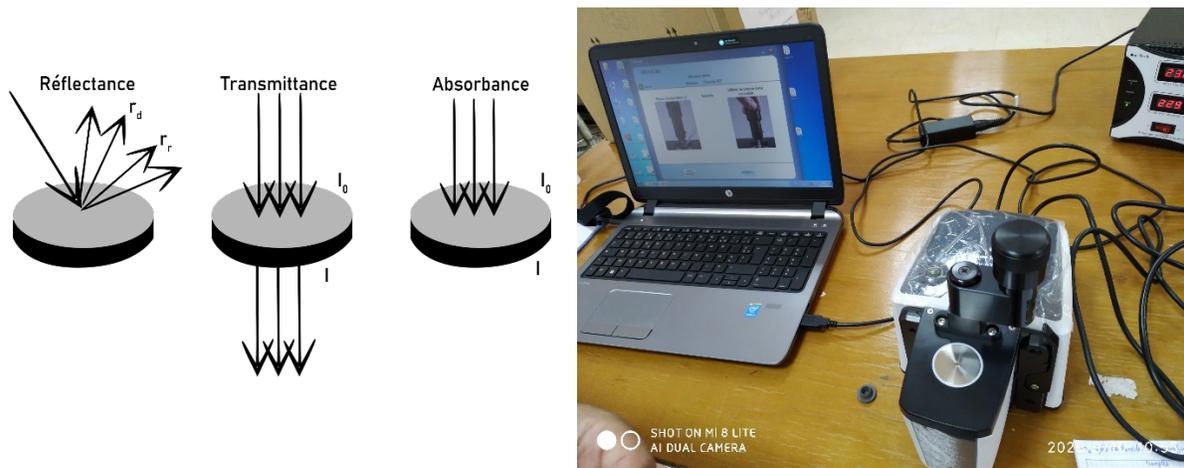


Figure II. 11 : Spectromètre ATR de type Agilent Cary 630 FTIR.

II.3.2 Spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie d'absorption Ultra-violet Visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle repose sur le phénomène d'absorption de l'énergie électromagnétique par une substance. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. La longueur d'onde dans la région de l'ultraviolet est généralement exprimée en nanomètre (10^{-9} m) ou en angströms (10^{-10} m). L'absorption est portée en nombres d'ondes σ qui est mesuré en cm^{-1} . La région de l'ultraviolet proche est celle allant de 200 à 380 nm.

L'atmosphère est transparente dans cette région et on peut utiliser du matériel optique en quartz pour balayer entre 200 et 380 nm.

L'absorption de l'oxygène atmosphérique commence vers 200 nm et s'étend vers la région des longueurs d'ondes plus courtes accessibles à la spectrométrie ultraviolette sous courant d'azote ou sous vide (révélant la région allant de 200 à 185 nm).

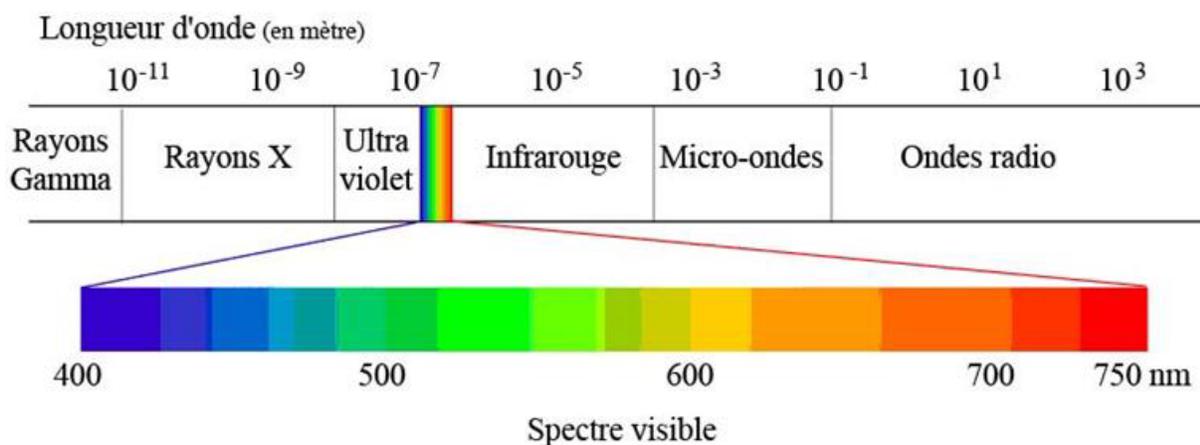


Figure II. 12 : Domaine spectral de la lumière Visible.

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. 13 : 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 élevés, 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 tests de conductivité :

Le montage qu'on a utilisé pour voir si les échantillons que nous avons élaborés sont conducteurs ou pas, est constitué d'une source de courant d'un ampèremètre de précision et d'une diode lumineuse.

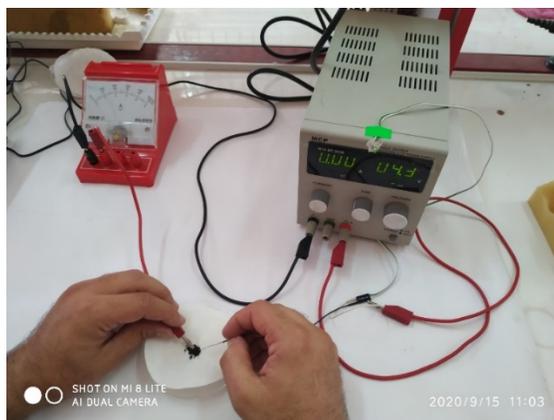


Figure II. 14 : Montage de tests de conductivité.

Chapitre III

Résultats et discussions

Objectifs :

Les objectifs visés pour ce travail, consistent à :

- Synthétiser l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite par voies électrochimique et chimique.
- Fonctionnaliser le graphène (ou l'OGr) avec le polyaniline ou le polypyrrole par voie oxydative chimique et électrochimique.

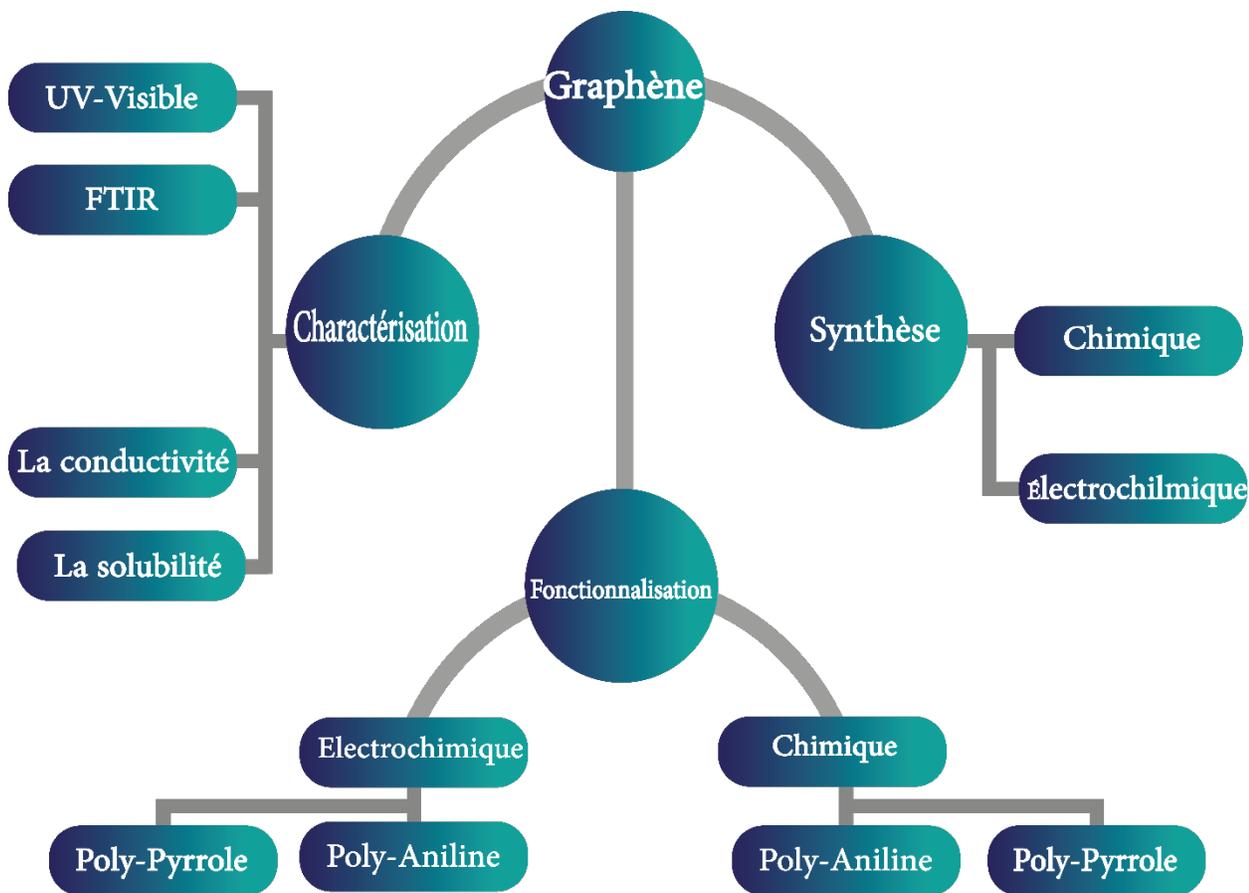


Figure III. 1 : Résumé des objectifs de notre travail.

Tableau III. 1 : Tableau des réactifs.

<i>Produit</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Masse moléculaire (g/mol)</i>	<i>Densité</i>	<i>T° d'ébullition (°C)</i>	<i>Pureté (%)</i>
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98,07	1,83	397	98
Acide chlorhydrique	HCl	58,44 -36,46	1,19	48	99
Permanganate de potassium	KMnO ₄	158,0339	2,7	-	-
Hydroxyde de potassium	KOH	56,1056	2,044	1324	-
Persulfate d'ammonium	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	228,2	1,98	-	-
Chlorure de Fer	FeCl ₃	162,21	-	315	98
Aniline	C ₆ H ₅ -NH ₂	93,13	1,022	184,1	99
Pyrrole	C ₄ H ₉ N	67,09	0,96	129,7	96
Acétone	C ₃ H ₆ O	58,08	0,79	56,05	99
DMF	C ₃ H ₇ NO	73,09	-	58	99
Peroxyde d'Hydrogène	H ₂ O ₂	34,01	1,13	102	33

III.1 Synthèse de l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite :

III.1.1 Exfoliation électrochimique :

La synthèse de l'oxyde de graphène réduit (OGr) par voie électrochimique, est basé sur l'exfoliation du graphite dans une solution électrolytique de KOH en appliquant une tension entre les électrodes en graphite.

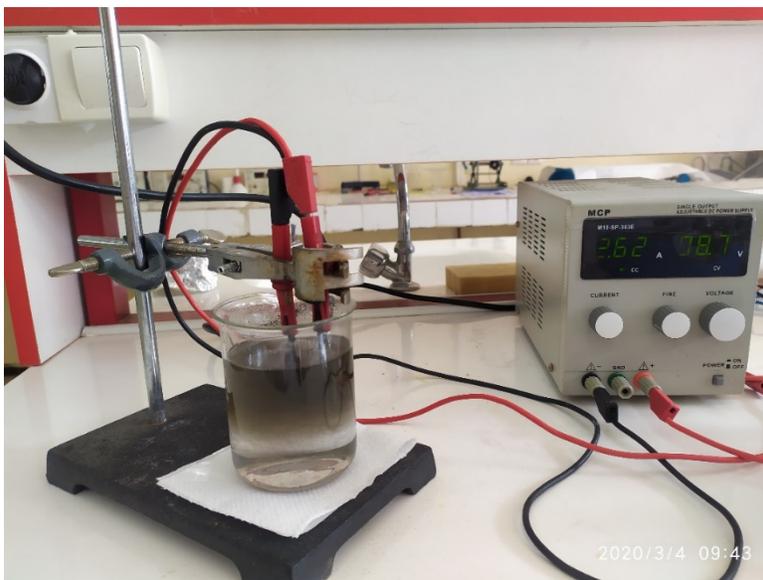


Figure III. 2 : Montage de la synthèse électrochimique de OGr.

Mode opératoire :

- À température ambiante, dans un bécher de 500 ml,
- On introduit 250 ml d'une solution aqueuse de KOH (1M).
- On immerge deux électrodes en graphite dans la solution, la distance entre les deux électrodes est de 2 cm.
- On lie les deux électrodes au générateur de courant continu.
- 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 ($I \approx 1$ A) pendant 1 h.
- On expose le contenu du bécher au ultrasons durant 1h.
- On filtre la solution et on effectue des lavages successives avec de l'eau distillée et d'une solution de HCl (1M).
- Le séchage est effectué pendant 2 h dans un étuve à 100°C.

III.1.2 Exfoliation chimique (méthode d'Hummers modifiée) :

La synthèse chimique du graphène se déroule en 3 étapes principales :

Première étape : synthèse de l'oxyde de graphène

La méthode de Hummers est un processus chimique qui peut être utilisé pour générer de l'oxyde de graphite en ajoutant du permanganate de potassium à une solution de graphite, de nitrate de sodium et d'acide sulfurique. Il est couramment utilisé par les techniciens en ingénierie et en laboratoire comme méthode fiable de production de quantités d'oxyde de graphite. Il peut également être révisé dans la création d'une version à une molécule d'épaisseur de la substance connue sous le nom d'oxyde de graphène.

L'exfoliation chimique du graphite en oxyde de graphène (OG) s'effectue à l'aide de la méthode d'Hummers qui implique l'utilisation de $KMnO_4$ comme agent oxydant en milieu acide de H_2SO_4 , l'oxydation du graphite se fait à l'aide Mn_2O_7 qui se produit selon les réactions : [19]

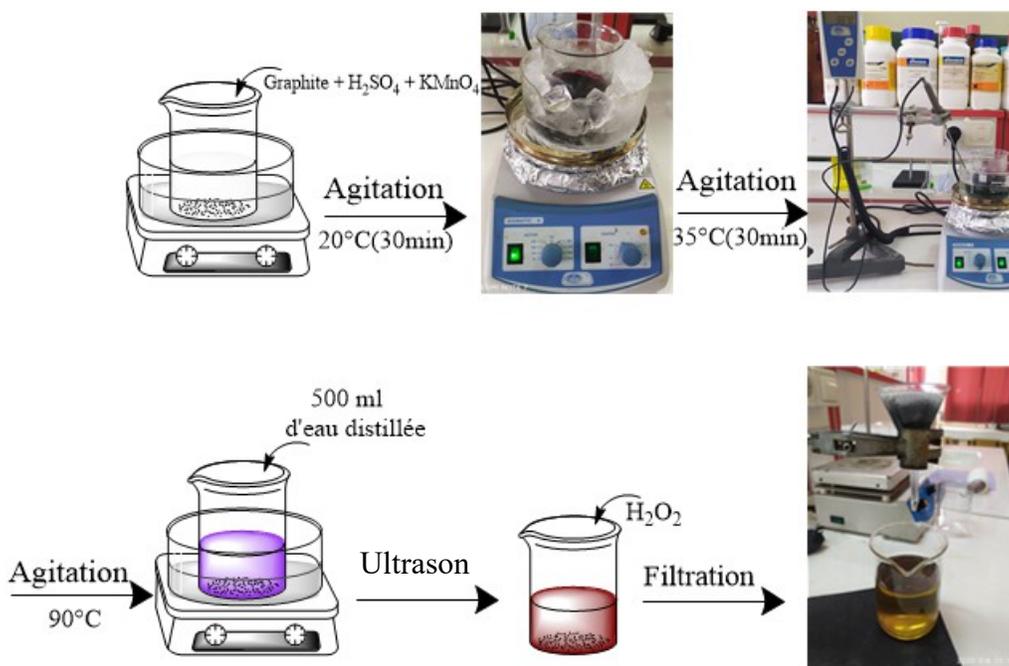
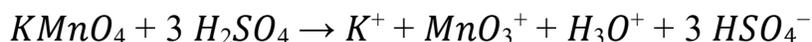


Figure III. 3 : Mode opératoire de la synthèse chimique de l'OG par la méthode d'Hummers modifiée.

Mode opératoire :

- Dans un bêcher de 150 ml, On place, 3g de graphite (0,05 μ m de tamisage) et 70ml d' H_2SO_4 (0,5M), en suite, 9g de permanganate de potassium ($KMnO_4$) a été ajoutée progressivement sous agitation avec refroidissement (dans un bain de glace) de telle sorte que la température ne dépasse pas les 20°C.
- Après 30 minutes d'agitation, la solution devient de couleur violette.
- On met notre solution dans un bain marie à 35°C sous agitation pendant 30 minutes, puis, on ajoute 500ml d'eau distillée.
- Ensuite, on augmente la température jusqu'à 95°C avec agitation continue et on additionne 20 ml d'eau oxygénée H_2O_2 (30V), la solution passe de la couleur violette à la couleur marron.
- Lors de la filtration, on lavage abondamment à l'eau distillée puis du HCl (1M).
- Après filtration, obtient une pâte de couleur marron
- Enfin, on sèche à 120°C à l'étuve pendant 24h.



Figure III. 4 : La pâte récupérer par la filtration.

Deuxième étape : La réduction de l'oxyde du graphène.

L'oxyde de graphène obtenu contient des fonctions oxygénées contenues dans le squelette du graphène, afin de réduire le nombre de ces fonctions, on réalise la réduction avec l'hydrazine pour obtenir l'oxyde du graphène réduit (OGr).

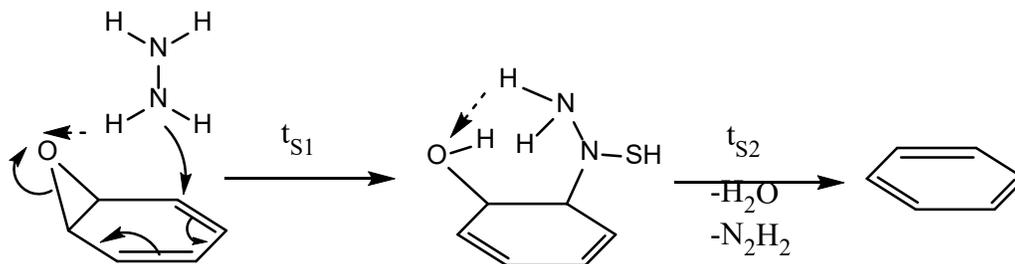


Figure III. 5 : Schéma réactionnel proposé pour la réduction du groupement époxy de l’OG par l’hydrazine.[23]

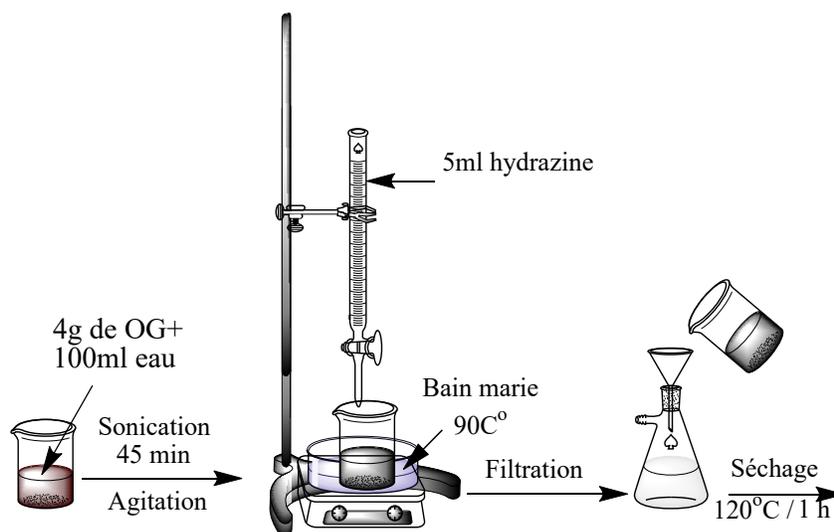


Figure III. 6 : Montage de la réduction de OG par hydrazine.

Mode opératoire :

- On solubilise 4g d’OG dans 100ml d'eau distillée sous ultrason pendant 45min.
- Dans un bain de marie à 90°C, on ajoute, goutte à goutte sous agitation 5 ml de N₂H₄.
- Lors de la filtration, on lave abondamment à l’eau distillée puis avec du HCl (1M).
- Après filtration, obtient une pâte de couleur Noire
- Enfin, on sèche à 120°C à l’étuve pendant 24h.

III.1.3. Caractérisation :

A) Tests de conductivité :

Les tests de conductivité réalisés sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau III. 2 : Tests de conductivité pour OG et OGr.

Exfoliation	Electrochimique	Chimique	
Produit	OGr	OG	OGr
Photo			
Conductivité	Conducteur	Non conducteur	Partiellement 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) élaboré par méthode chimique qui est partiellement 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, par contre l'OGr élaboré par méthode électrochimique c'est un bon conducteur puisqu'il contient peut de fonctions oxygénés et la conjugaison ne s'est pas fortement affectée.

B) Caractérisation par spectroscopie infra rouge (FTIR) :

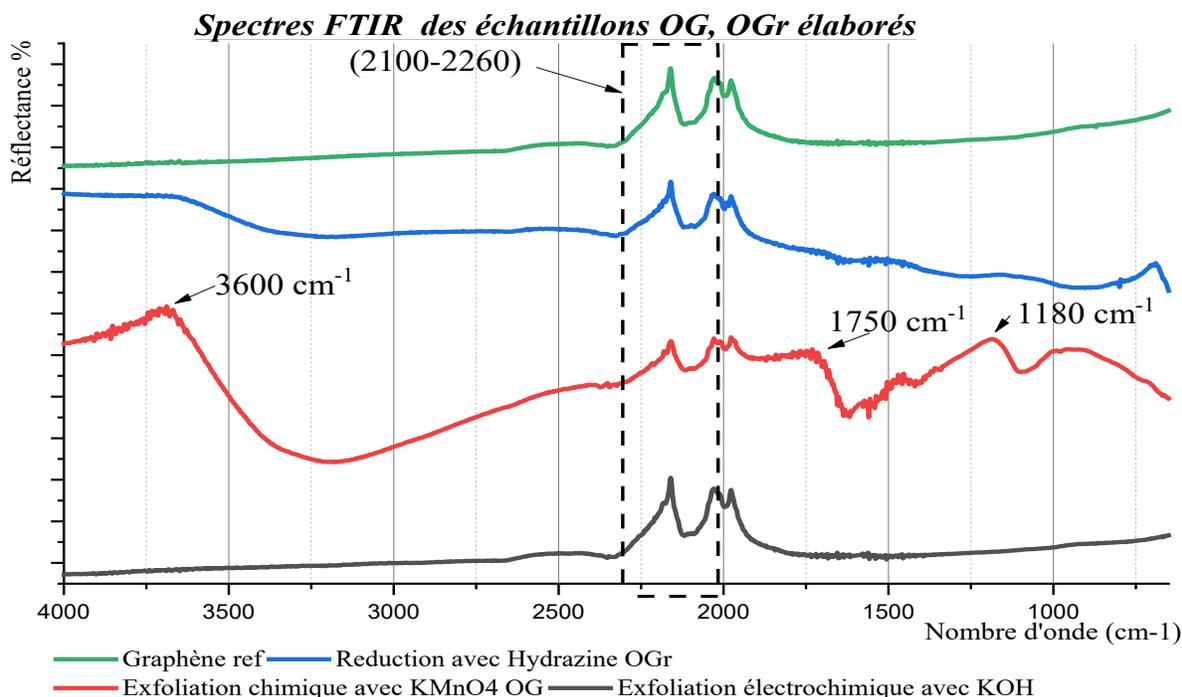


Figure III. 7 : Spectres FTIR de OGr synthétisé par l'hydrazine et le OGr synthétisé par KMnO4 et le OGr synthétisé électrochimiquement en comparaison avec le graphène.

Discussion :

Les spectres de l'oxyde de graphène élaboré par exfoliation chimique présentent les fonctions oxygénés (C=O à 1730 cm⁻¹) présents sur les bords de la feuille, la vibration d'étirement des groupes époxy C-O (1180 cm⁻¹), la bande d'élongation vers 3600cm⁻¹ est associée à l'eau piégée et au 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 au fonctions oxygénés (O-H, C-O, C=O, C-O-C, ...) puisqu'il est constitué seulement de carbone Sp² avec des liaisons (C-C et C=C), deux pics à 2100 cm⁻¹ attribué aux vibrations squelettiques des domaines graphite (le Sp² aromatique C = C) le deuxième devrait apparaitre à environ 450 cm⁻¹ attribué au vibration de molécules d'eau adsorbées (étirement OH).

L'intervalle 2100- 2260 correspond soit aux liaisons C=C ou N≡N, soit à l'adsorption de CO et de CO₂ à la surface des couches, on sait que le graphène a une grande affinité à l'adsorption de CO₂ et CO, c'est pour cela que beaucoup d'études sont réalisées sur le stockage du CO₂ dans le graphène le CO₂ est un simple dipôle, et est donc naturellement actif à l'infrarouge. [24]

C) Caractérisation par spectroscopie UV-Visible :

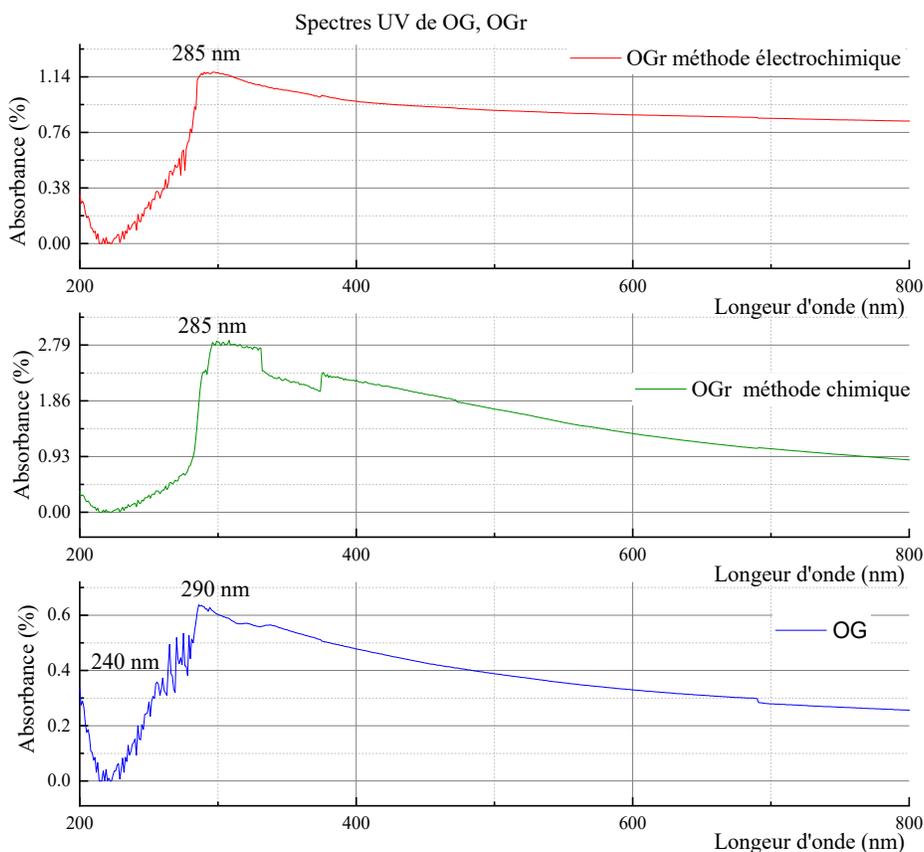


Figure III. 8 : Spectres UV-Visible de l'OG et l'OGr dans l'eau.

Discussion :

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.

III.2 Synthèse chimique des composites de graphène :

Le tableau ci-dessous représente les réactions réalisées pour la polymérisation d'aniline et pyrrole et synthèse des composites du graphène par voie chimique :

Tableau III. 3 : Tableaux de toutes les réactions.

Polymérisation	Solution	Réaction
PANI	HCl	FeCl ₃
PANI	HCl	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
PPY	HCl	FeCl ₃
PPY	HCl	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈

Composite	Solution	Réactif
G-PANI	HCl	FeCl ₃
G-PANI	HCl	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
OGr-PPY	HCl	FeCl ₃
OGr-PPY	HCl	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈

III.2.1 Synthèse de composite de graphène Polyaniline (G-PANI) :

III.2.1.1 Synthèse de Polyaniline (PANI) :

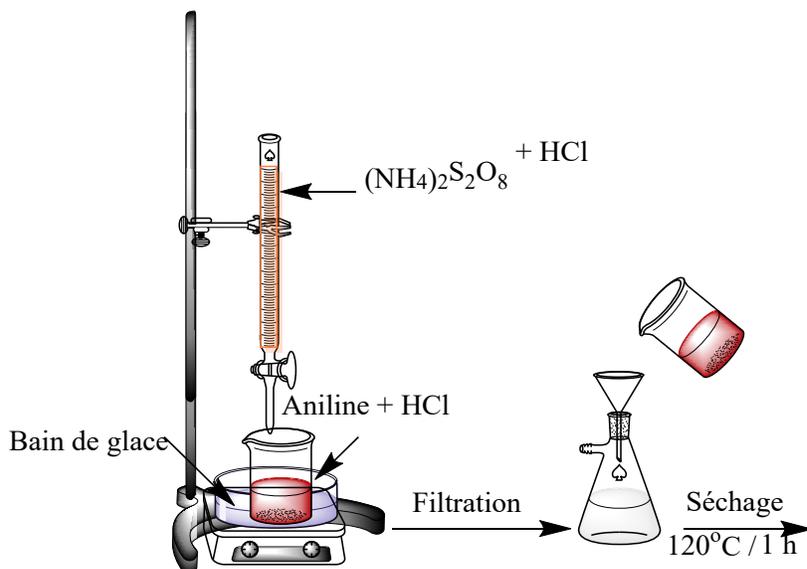


Figure III. 9 : Montage de synthèse de la polyaniline.

Mode opératoire :

On prépare 2 solutions

- La 1^{ère} solution contient 10 ml d'Aniline mélangé avec 50 ml de HCL (1M).
- La 2^{ème} solution contient 5 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ou 5 g de FeCl_3 de mélangé avec 50 ml de HCl.

On met la 1^{ère} solution dans un bain de glace ou la température ne doit pas dépasser 10°C, et on met la 2^{ème} solution dans une éprouvette, puis on vers la 2^{ème} solution goutte à goutte avec agitation et contrôle de la température qui ne doit pas dépassée 10°C.

- Après on laisse le mélange sous agitation pendant 24h.
- Finalement on filtre la solution ;

Remarques :

- On récupère une mousse beige pour la solution de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.
- On récupère une pâte verte pour la solution de FeCl_3 .

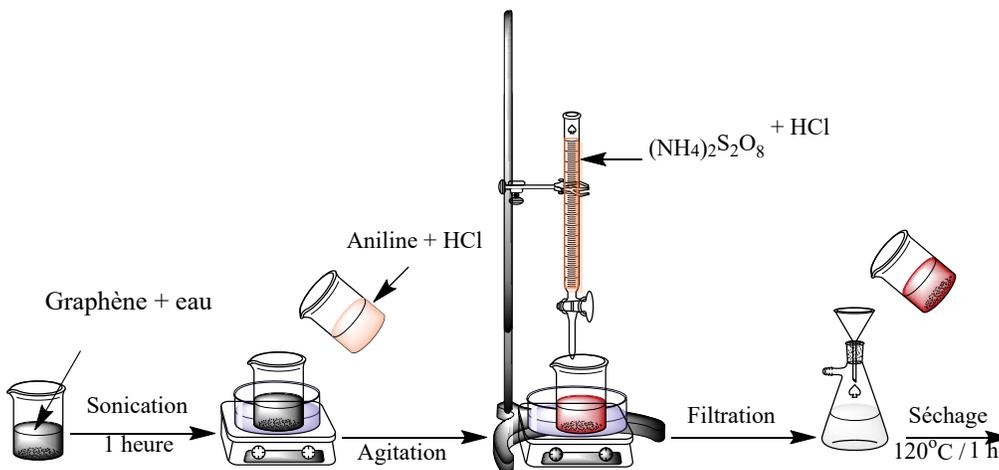
III.2.1.2 Synthèse de composite G-PANI :

Figure III. 10 : Montages de synthèse des composites azotés du graphène.

Mode opératoire :

On prépare trois solutions :

- La 1^{ère} solution est préparée par dissolution de 0,5 g de graphène dans 100 ml d'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 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (ou 2,7g de FeCl_3) qui est dissout dans 50 ml d'HCl (1M).

- Sous agitation, dans un bain de glace (5-8 ° C) ou la température ne doit pas dépasser 10°C, on ajoute, goutte -a- goutte durant 2h la 3^{ème} solution au mélange de la 1^{ère} et la 2^{ème} solution.
- On filtre la solution et on lave avec de l'eau distillée.
- Le séchage est effectué pendant 1 h dans une étuve à 120°C,
- On obtient un précipité noir.

III.2.1.3 Caractérisation :

A) Solubilités dans l'eau et le DMF :

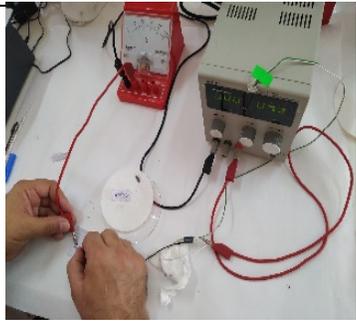
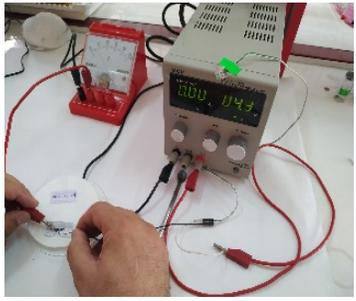
Tableau III. 4 : Tableau de test de solubilités.

Produit	PANI (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	PANI FeCl ₃	G-PANI (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	G-PANI FeCl ₃
Eau	Soluble	Soluble	Non Soluble	Soluble
DMF	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble

B) Conductivité :

Les tests de conductivité sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau III. 5 : Test de conductivité du PANI.

<i>Produit</i>	PANI ((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)	PANI (FeCl ₃)
<i>Photo</i>		
<i>Conductivité</i>	Faiblement conducteur.	Faiblement conducteur.

Le PANI élaboré est faiblement conducteur, ce qui peut être expliqué par le fait de l'existence en majeure partie de la forme non conductrice (leucoéméraldine ou la pernigraniline) dans le produit avec de plus faibles quantités en éméraldine (la forme conductrice du PANI).

C) Spectroscopie FTIR :

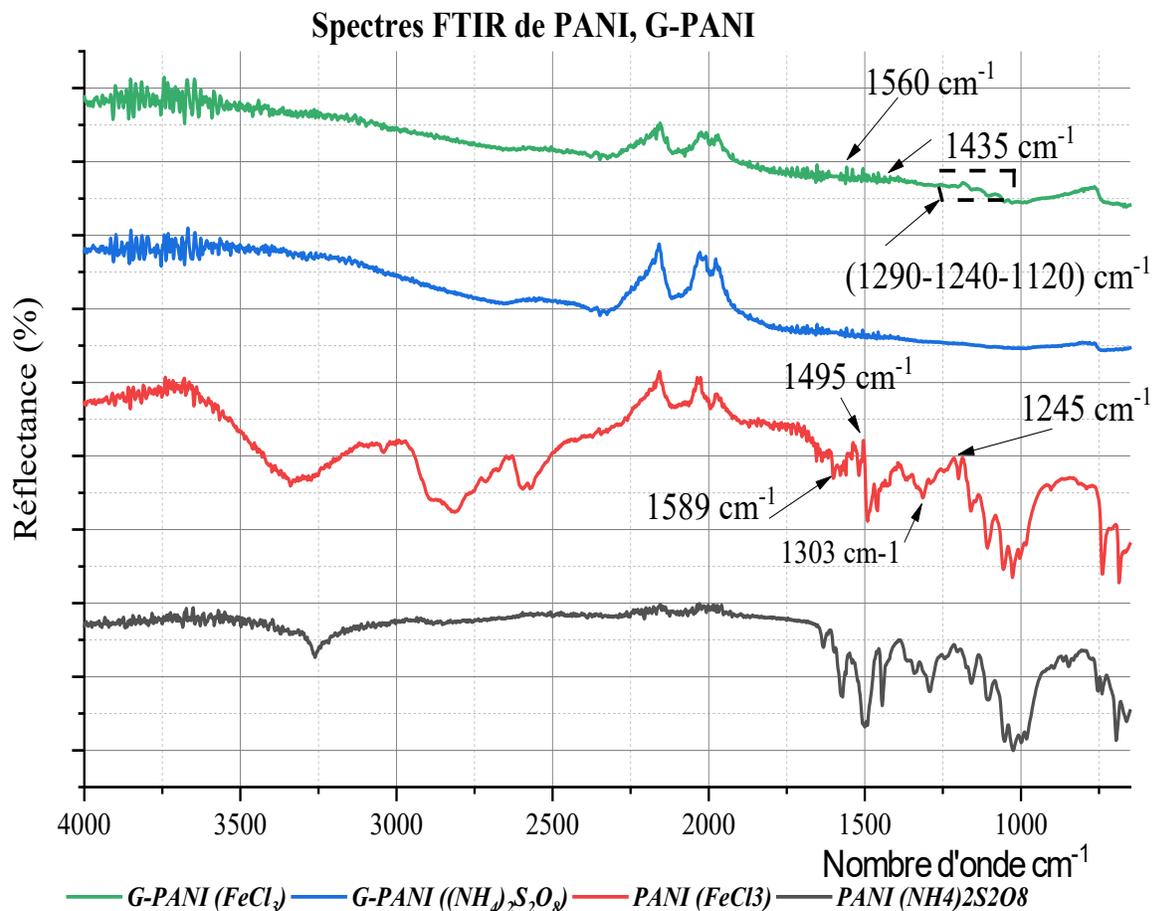


Figure III. 11 : Spectres FTIR des produits PANI et G-PANI.

Discussion :

Les spectres FTIR PANI présentent le pic d'absorption généré par la vibration d'étirement C=N dans la structure de l'anneau quinone à 1589 cm^{-1} , le pic d'absorption généré par la vibration d'étirement C=C dans la structure d'anneau benzénique est à 1495 cm^{-1} , et le pic d'absorption caractéristique généré par la vibration d'étirement C-N dans l'anneau benzénique apparaît à 1303 cm^{-1} et 1245 cm^{-1} , respectivement.[22]

Le spectre FTIR de G -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. [24]

B) Spectroscopie UV-Visible :

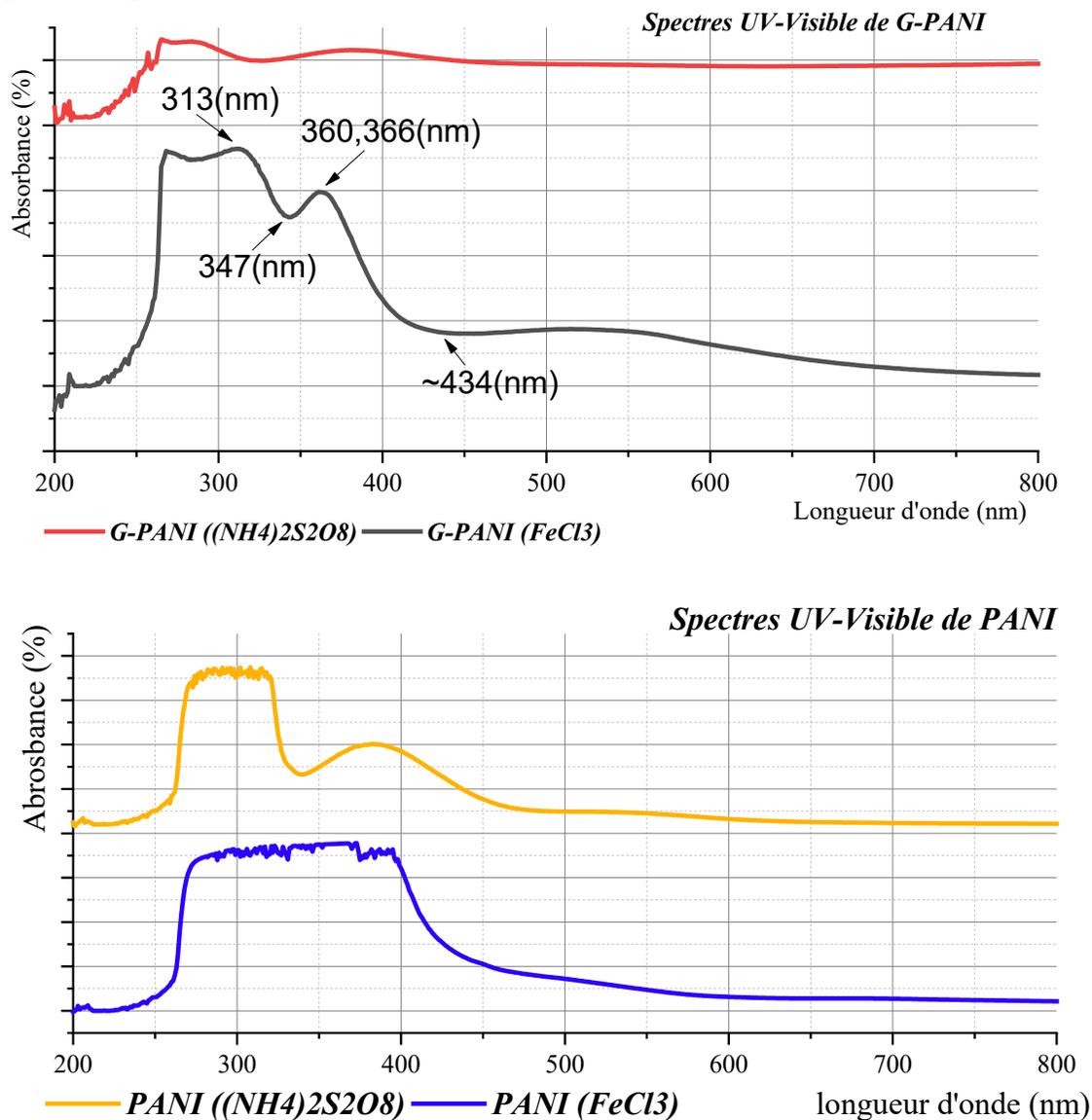


Figure III. 12 : Spectres UV-Visible de PANI, G-PANI.

Discussion :

La figure montre cinq pics ; à ~ 313 nm, 347 nm, 360, 366 nm et 434 nm :

Pic d'absorption à ~ 313 nm associé à la transition électronique $\pi-\pi^*$ du cycle benzoïde, dans le cas d'un PANI massif, ce pic de transition de bande apparaît normalement à ~ 330 nm. Le pic mineur à 347 nm attribué à la transition électronique $\pi-\pi^*$ liée à la base émeraude, ce qui signifie qu'une quantité infime de base émeraude est présente. Le pic divisé à ~ 360 nm attribué à la transition polaron- π^* localisée, qui est caractéristique de PANI protoné le sel d'émeraude conducteur. Le pic élargi à ~ 366 nm représentant également les polarons localisés, tandis que le

pic à ~ 434 nm est attribué à la transition de la bande de polaron π qui a également confirmé la présence de sel d'émeraude. La bande caractéristique principale de l'état de base émeraude isolante de PANI apparaît généralement à 630 nm en raison du transfert de charge local entre le cycle quinoïde et les unités imine-phényl-amine adjacentes qui est absente du spectre d'absorption.[23]

III.2.2 Synthèse du composite Oxyde de graphène réduit- Polypyrrole (OGr-PPy) :

III.2.2.1 Synthèse du Polypyrrole (PPy) :

Mode opératoire :

On prépare 2 solutions :

- La 1^{ère} solution contient 10 ml d'pyrrole mélangé avec 50 ml de HCl (1M).
- La 2^{ème} solution contient 5 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ou 5 g FeCl_3 de mélangé avec 50 ml de HCl.

On met la 1^{ère} solution dans un bain de glace ou la température ne doit pas dépasser 10°C, et on met la 2^{ème} solution dans une éprouvette, puis on vers la 2^{ème} solution goutte par goutte en agitant avec le contrôle de la température ne dépasse pas 10°C. La solution

Après on laisse le mélange sous agitation pendant 24h.

Finalement on filtre la solution.

III.2.2.2 Synthèse du OGr--PPY :

Mode opératoire :

On prépare 3 solutions :

- La 1^{ère} solution est préparée par dissolution de 100mg de Graphène dans 50ml d'HCl (1M).
- La 2^{ème} solution est préparée par dissolution de 2,5g d'pyrrole dans 50ml d'HCl (1M).
- LA 3^{ème} solution contient 5g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ou 5g de FeCl_3 dans 50 ml d'HCl (1M).
- Sous agitation, dans un bain de glace (5-8°C) ou la température ne doit pas dépasser 10°C,

on ajoute, goutte -a- goutte durant 2h la 3^{ème} solution au mélange de la 1^{ère} et la 2^{ème} solution.

- On filtre la solution obtenue.
- Le séchage est effectué pendant 1 heure dans une étuve à 120°C ;
- On obtient un précipite noir.

III.2.2.3 Caractérisation :

A) Solubilités dans l'eau et le DMF :

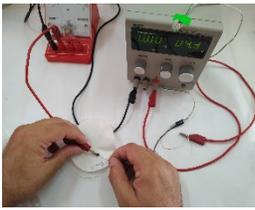
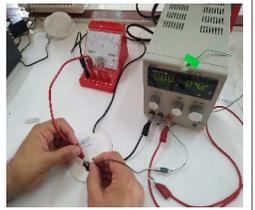
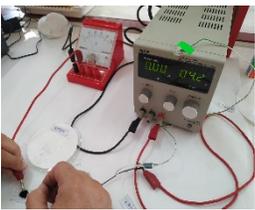
Tableau III. 6 : Tableau de test de solubilités.

Produit	PPy (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	PPy FeCl ₃	OGr-PPy (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	OGr-PPy FeCl ₃
Eau	Non soluble	Non soluble	Non Soluble	Soluble
DMF	Non soluble	Soluble	Non soluble	Soluble

B) Conductivité :

Les échantillons élaborés par oxydation chimique du pyrrole (PPy et OGr-PPy) sont tous non faiblement conducteurs (Tableau III.7). En ce qui concerne les OGr-PPy : Ceci peut être expliqué par l'oxydation du graphène et la disparition des conjugaisons (alternance des liaisons simple-liaison double) ce qui affaiblit la conductivité des composites élaborés.

Tableau III. 7 : Test de conductivité pour PPy et OGr-PPy.

Produit	PPy (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	PPy FeCl ₃	OGr-PPy (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	OGr-PPy FeCl ₃
Photo				
Conductivité	Faiblement conducteur.	Faiblement conducteur.	Faiblement conducteur.	Faiblement conducteur.

C) Spectroscopie FTIR :

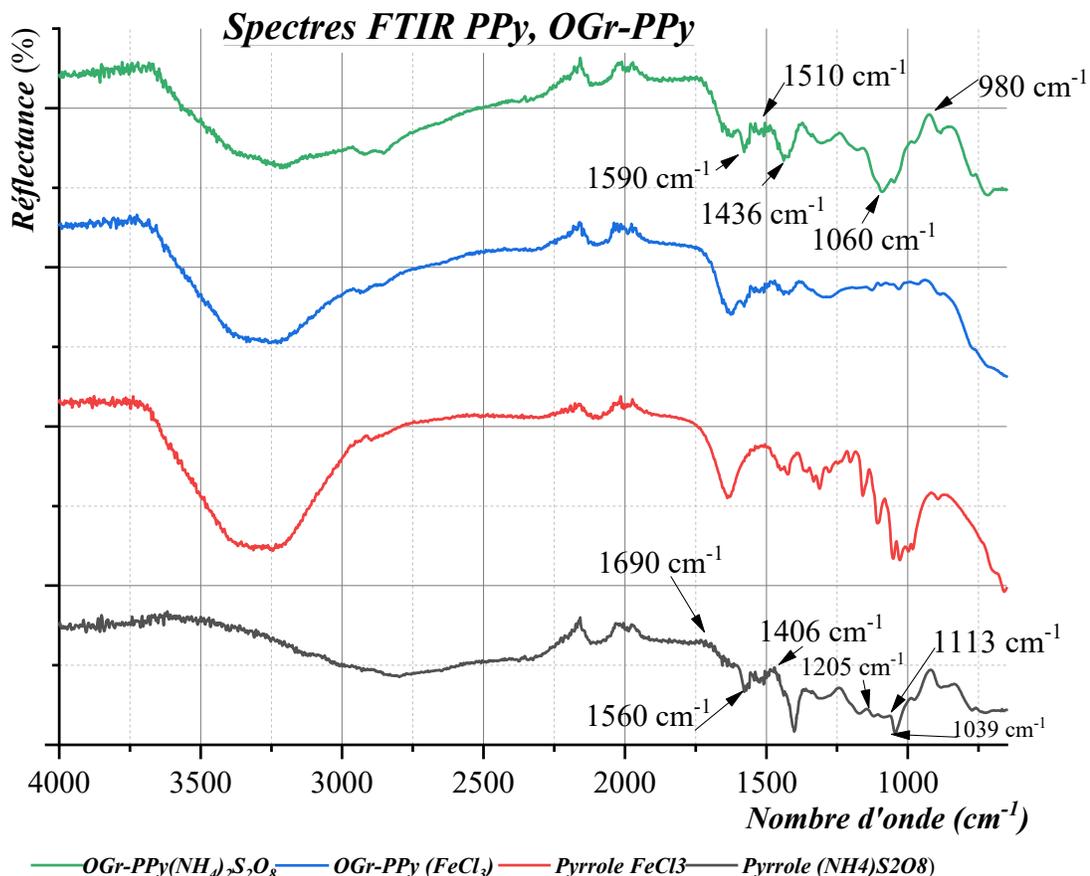


Figure III. 13 : Spectres FTIR PPy, OGr-PPy.

Discussion :

Le spectre de PPy présente les pics d'absorption aux environs de 1690, 1560, 1406, 1205, 1113 et 1039 cm^{-1} , étaient respectivement liés à la vibration d'étirement C = C dans l'anneau de pyrrole, à la vibration d'étirement de NH, à la vibration d'étirement CN dans l'anneau de pyrrole, la vibration de flexion de NH, la vibration d'étirement CC dans l'anneau de pyrrole et les vibrations de déformation dans le plan de CH et NH. Les pics d'absorption à 932 et 795 cm^{-1} correspondaient à la vibration de déformation hors plan du CH. [23]

Le spectre FTIR de OGr-PPy présente des pics à 1590 et 1100 cm^{-1} peuvent être dus à la contribution du C = C aromatique et du résidu OH $^-$, les pics observés à 1510, 1436, 1060 et 980

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.

Les résultats FTIR montrent clairement que la nature des pics caractéristiques de la synthèse réussie du composite OGr-PPy. [24]

D) Caractérisation par spectroscopie UV-Visible :

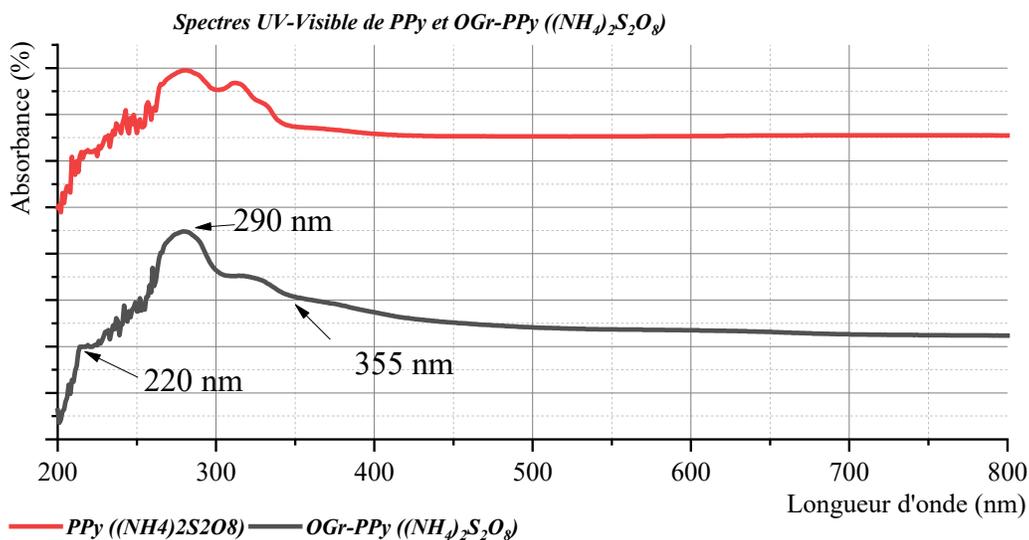
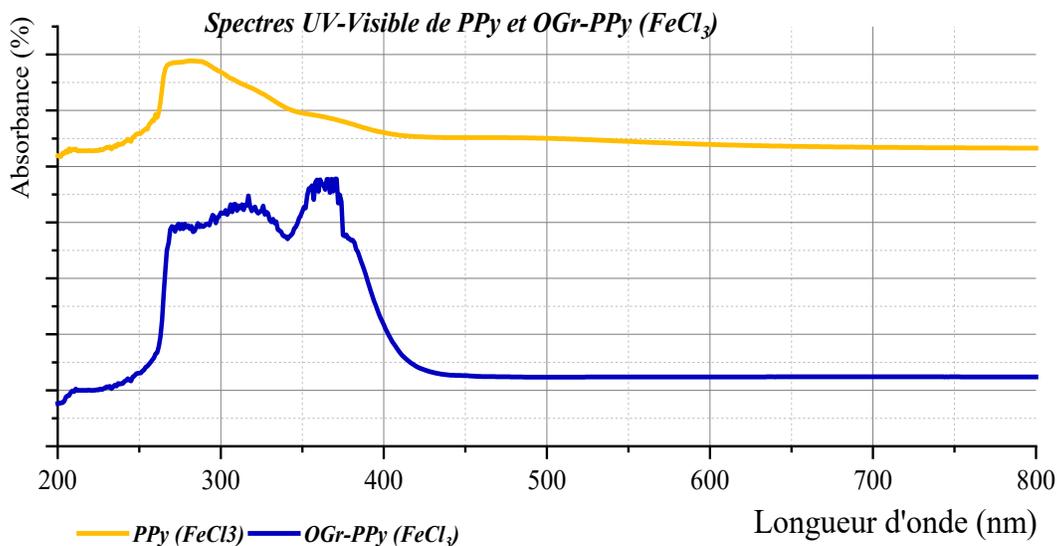


Figure III. 14 : Spectres UV-Visible PPy et OGr-PPy.

Discussion :

Les deux composites présentent un même pic caractéristique à 290 nm, correspondant aux transitions $\pi-\pi^*$ du PPy, le pic d'absorption à 220 nm correspond à la transition électronique $\pi-\pi^*$ des liaisons C-C aromatiques.

Les bandes d'absorption à 235 nm, 355 nm et à 290 nm correspondent à la transition $\pi-\pi^*$ dans les segments et les anneaux benzénoïdes et à l'état dopé à l'acide et à la formation de polarons dans le poly pyrrole respectivement. [21]

Le spectre UV-Visible présent un pic à 250 nm qui correspond à la transition $\pi-\pi^*$, un 2^{ème} pic vers les 350 nm attribuées à la transition du polaron. [24]

III.3 Tests d'électropolymérisation sur graphène par voltampérométrie :

Les méthodes électrochimiques de dépôt des polymères sur graphène sont intensivement utilisées, car elles permettent une grande précision dans le contrôle de la réaction et donc des propriétés des polymères obtenus.

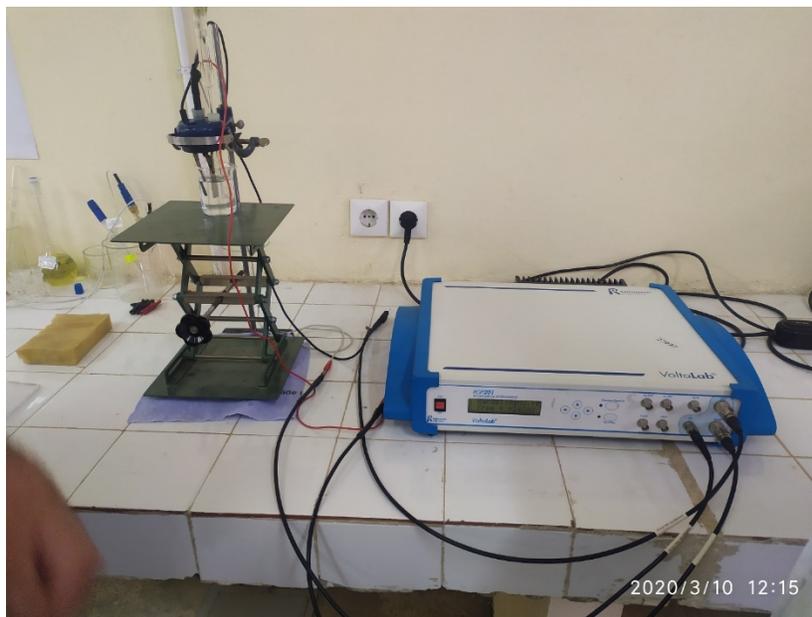


Figure III. 15 : Montage des tests d'électropolymérisation sur graphène.

L'électro polymérisation par voltamétrie cyclique a été effectuée en milieu aqueux équipé d'une cellule électrochimique à trois électrodes : l'électrode de travail est constituée d'une électrode en graphène, la contre électrode est en platine tandis qu'on utilise comme électrode de référence : l'Electrode au Calomel Saturé ECS (242 mV/ENH), les électrodes sont reliées directement à un Voltalab/Galvanostat "Model PGP201 " piloté par ordinateur et le logiciel Voltmaster4.

Tableau III. 8 : Les tests d'électropolymérisation par voltampérométrie effectués sur graphène.

Test de dépôts	Electrode de travaille	Electrode de Référence	Electrode Auxiliaire	Electrolyte
PANI sur Graphène	Graphène	ECS	Platine	KClO ₃
				H ₂ SO ₄
PPy sur Graphène	Graphène	ECS	Platine	KClO ₃
				H ₂ SO ₄

III.3.1 Test de dépôt de PANI sur graphène :

Mode opératoire :

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

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

Comme électrolyte, on a utilisé une solution de H₂SO₄ (1M) (ou KClO₃ (1M)) avec 1ml d'aniline.

Le balayage s'effectue dans un intervalle de potentiel entre -300mV a 1000 mV.

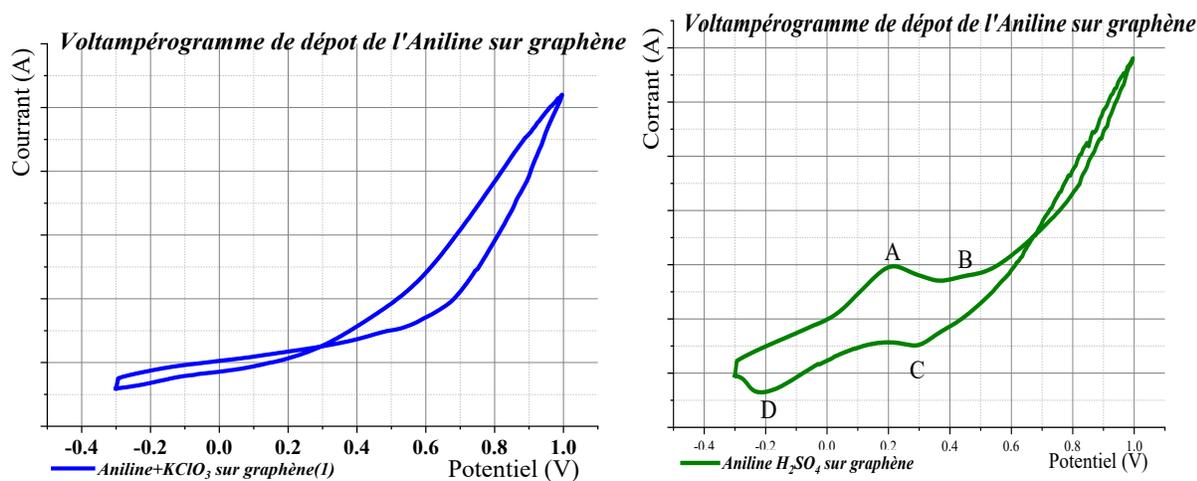


Figure III. 16 : Voltampérogramme du dépôt de PANI sur graphène.

On a obtenu un dépôt verdâtre de PANI à la surface de l'électrode de travail (Graphène), dont la consistance augment avec le nombre de cycle. Cette croissance se traduit par une augmentation des pics d'oxydoréduction observés sur les voltampérogrammes.

D'abord on remarque deux pics d'oxydation [A.B] et deux pics de réduction [C.D] lors des balayages du PANU entre -0.3 à 1 V. le premier processus d'oxydation située à 0.2 V et associé au passage de la forme complètement réduit de la polyaniline appelée leucoéméraldine, à la forme mi oxydée, appelée éméraldine. Le deuxième processus d'oxydation située à 0.45 V, est due au passage de la forme éméraldine a la forme complètement oxydée appelée pernigraniline. Puisque les deux processus d'oxydation de la polyaniline sont réversible, on observe deux autres processus associer à la réduction du polymère.

D'abord il y a le passage de la forme pernigraniline à la forme éméraldine à 0.3 V, et le passage de la forme éméraldine à la forme leucoéméraldine situer à -0.2 V. L'utilisation d'une solution de H_2SO_4 permet de stabiliser le polyaniline (éméraldine) entre -0.2 à 0.45 V lors de son oxydation, par protonation et complexation au contre-ion de l'acide. [24]

III.3.2 Test de dépôt de PPY Sur graphène :

Mode opératoire :

Pour les tests de dépôts de PPy 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 H_2SO_4 (1M) (ou $KClO_3$ (1M)) avec 1ml de pyrrole. Le balayage s'effectue dans un intervalle de potentiel entre -300mV a 1000 mV.

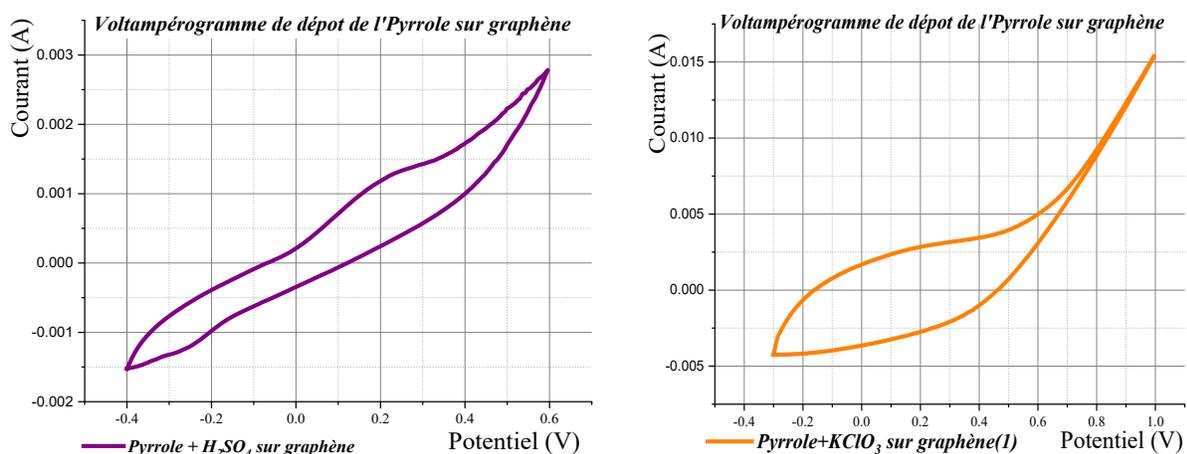


Figure III. 17 : Voltampérogramme de dépôt de le polypyrrole sur graphène.

Les courbe voltampérométriques présentent en plus du mur d'oxydation du monomère, deux pics anodique et cathodique dus à l'oxydation et à la réduction du polypyrrole. Chaque cycle comporte un pic d'oxydation 0,2 V et un pic de réduction -0,25 V, (par rapport à ECS), respectivement. A partir du premier cycle en avant, la croissance PPy de couleur noire s'est produite avec une augmentation progressive dans les pics d'oxydation. Les intensités de courants des vagues anodiques et cathodiques augmentent avec l'augmentation du nombre de cycles effectués. Ceci résulte probablement de l'augmentation de la concentration de l'espèce électroactive (polymère) formée sur l'électrode, et de la surface de l'électrode qui se couvre au fur et à mesure que l'électrolyse s'effectue

III.3.3 Caractérisation :

III.3.3.1 Solubilités dans l'eau et le DMF :

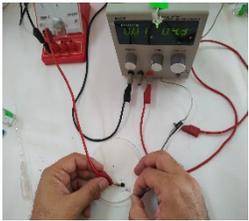
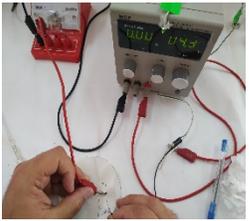
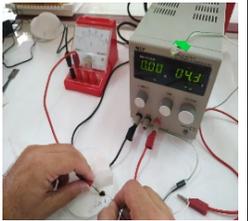
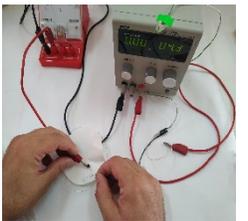
Tableau III. 9 : Tableau de test de solubilités.

Produit	G-PANI (H ₂ SO ₄)	G-PANI (KClO ₃)	G-PPy (H ₂ SO ₄)	G-PPy (KClO ₃)
Eau	Partiellement Soluble	Partiellement Soluble	Partiellement Soluble	Partiellement Soluble
DMF	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble

III.3.3.2 Conductivité :

Les tests de conductivité sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau III. 10 : Test de conductivité pour G-PANI et G-PPy.

Produit	G-PANI (H ₂ SO ₄)	G-PANI (KClO ₃)	G-PPy (H ₂ SO ₄)	G-PPy (KClO ₃)
Photo				
Résultat	Conducteur	Conducteur	Conducteur	Conducteur

III.3.3.3 Spectroscopie FTIR :

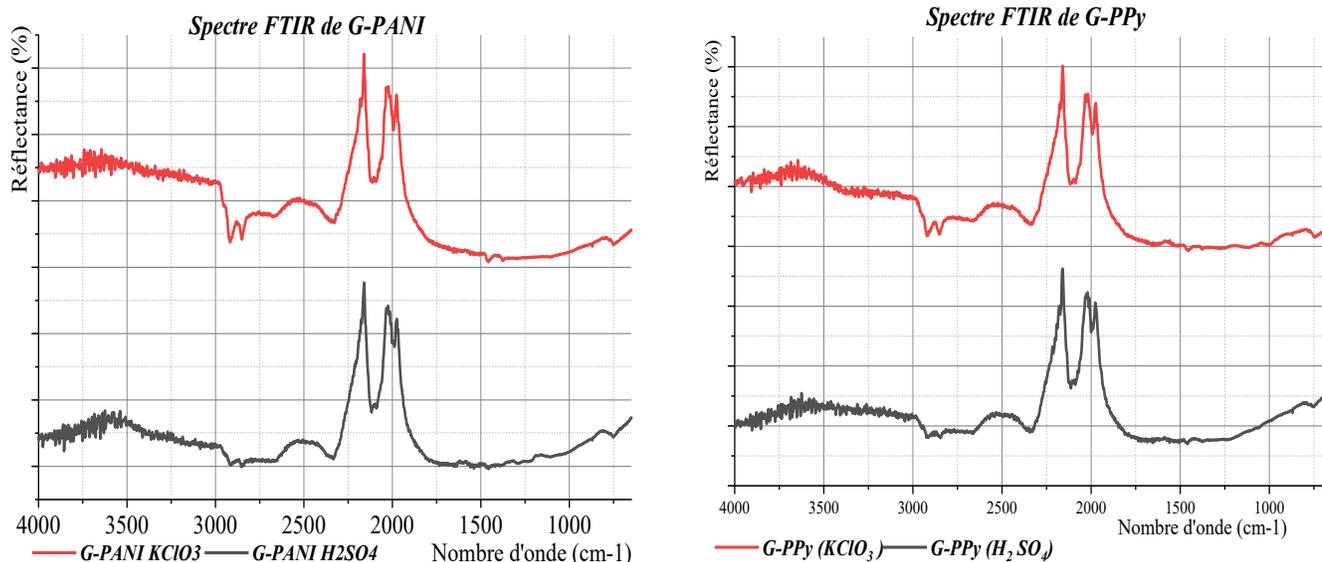


Figure III. 18 : Spectres FTIR de G-PANI et de G-PPy.

Discussion :

On remarque qu'il y a une grande similarité entre ces quatre spectres, cette similarité est la conséquence de l'utilisation de l'électrode de graphène. Les petites quantités de polymère déposer sur l'électrode de graphène indiquent des pics caractéristiques de polyaniline et polypyrrole.

Les spectres A 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 $\text{C}-\text{N}$ et $\text{C}-\text{H}$ des cycles benzénoïdes et quinoïdes.

Les spectres B de G -PPy présentent des pics à 1590 et 1100 cm^{-1} peuvent être dus à la contribution du $\text{C} = \text{C}$ aromatique et du résidu OH^- , les pics observés à 1510 , 1436 , 1060 et 980 cm^{-1} correspondent à une flexion $\text{N}-\text{H}$, à un étirement de l'anneau aromatique, à un étirement $\text{C}-\text{N}$ et à une flexion hors plan NH de PPy.

III.3.3.4 Spectroscopie UV-Visible :

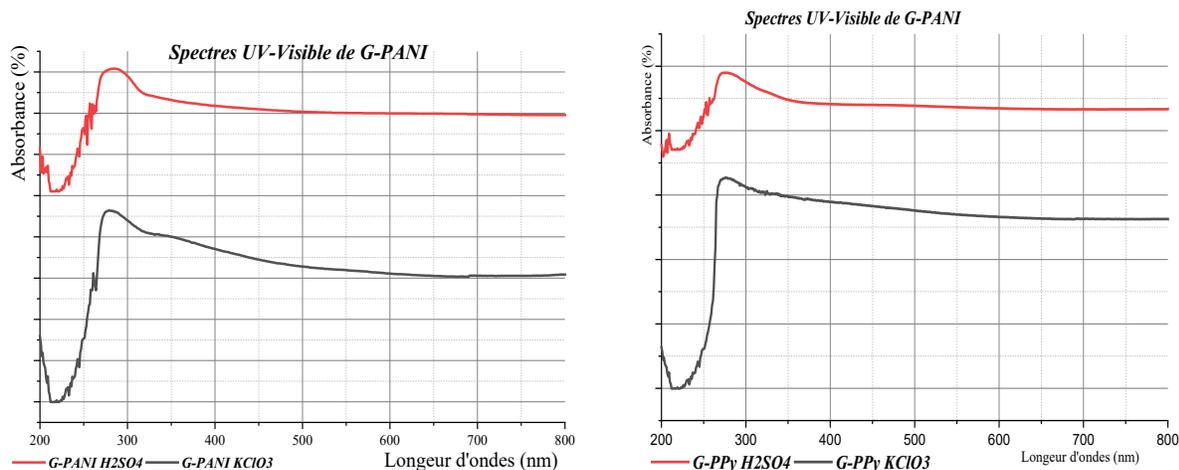


Figure III. 19 : Spectres UV-Visible de G-PANI et de G-PPy.

Discussion :

On remarque qu'il y a une grande similarité entre ces quatre spectres, cette similarité est la conséquence de l'utilisation de l'électrode de graphène. Les petites quantités de polymère déposées sur l'électrode de graphène indiquent des pics caractéristiques de polyaniline et polypyrrole.

Les spectres A de G-PANI présentent un pic d'absorption à ~ 313 nm associé à la transition électronique $\pi-\pi^*$ du cycle benzénoïque.

Les spectres B de G-PPy présentent un même pic caractéristique à 290 nm, correspondant aux transitions $\pi-\pi^*$ du PPy, le pic d'absorption à 220 nm correspond à la transition électronique $\pi-\pi^*$ des liaisons C-C aromatiques.

Les bandes d'absorption à 235 nm, 355 nm et à 290 nm correspondent à la transition $\pi-\pi^*$ dans les segments et les anneaux benzénoïdes et à l'état dopé à l'acide et à la formation de polarons dans le polypyrrole respectivement. [24]

Conclusion générale

Conclusion générale

- Le travail qu'on a effectué au sein des laboratoires pédagogiques du département de Génie des Procédés – université de Guelma, a été consacré à la synthèse de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit et à la fonctionnalisation du graphène avec du polyaniline ou du polypyrrole par voie chimique et électrochimique.
- 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 :
- 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 ;
- Synthétiser l'**oxyde de graphène réduit** par réduction de l'oxyde de graphène par l'hydrazine ;
- Synthétiser l'**oxyde de graphène réduit (OGr)** à partir du graphite **par exfoliation électrochimique en utilisant** le KOH comme électrolyte ;
- A partir du graphène, plusieurs composites ont été synthétisés avec la polyaniline (PANI) et le polypyrrole (PPY) ;
- On a synthétisé les composites suivants : PANI, G-PANI, PPY et G-PPY ;
- Des tests d'électrodéposition par voltampérométrie cyclique PANI et PPY sur graphène ont été effectués.
- Les échantillons élaborés sont caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, par spectroscopie UV-Visible, par voltampérométrie cyclique et test de conductivité et solubilité.

Les résultats obtenus 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 contiennent les mêmes fonctions oxygénées (O-H, C-O, C=O, C-O-C, ...) issues de l'oxydation que l'OG avec une intensité moindre et plus que le graphène commercial de référence ;
- Les spectres UV-Visibles montrent que l'OG présente deux pics caractéristiques à 240 et 290nm, correspondant aux transitions $\pi - \pi^*$ des liaisons C-C aromatiques et aux

- transitions $n-\pi^*$ des liaisons $C = O$, respectivement, celui de l'OGr présente une bande caractéristique à 285 nm, indiquant la restauration du vaste réseau de carbone sp^2 conjugué.
- Le spectre FTIR de composite G-PANI présente les mêmes bandes d'absorption que le PANI dans l'intervalle $650-2500\text{ cm}^{-1}$;
 - Le spectre FTIR de G-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 composites G-PANI présentent une absorption caractéristique dans l'UV à 270 nm, correspondant aux transitions $\pi-\pi^*$ du PANI, le pic d'absorption à 220 nm correspond à la transition électronique $\pi-\pi^*$ des liaisons $C-C$ aromatiques ;
 - Les spectres FTIR du composite G-PPY présente les mêmes bandes d'absorption que le pyrrole dans l'intervalle $650-2500\text{ cm}^{-1}$ avec les pics à 1590 et 1100 cm^{-1} dus à $C = C$ aromatique et $OH-$, les pics observés à 1510 , 1436 , 1060 et 980 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 , ce qui nous indique le déroulement de la réaction du pyrrole avec le graphène.
 - Le spectre UV-Visibles du composite G-PPY présente un pic caractéristique à 290 nm, correspondant aux transitions $\pi-\pi^*$ du PPy , le pic d'absorption à 220 nm correspond à la transition électronique $\pi-\pi^*$ des liaisons $C-C$ aromatiques avec des bandes d'absorption à 235 nm, 355 nm et à 290 nm correspondent à la transition $\pi-\pi^*$ dans les segments et les anneaux benzénoïdes, à l'état dopé à l'acide et à la formation de polarons dans la polypyrrole respectivement ;
 - Les spectres FTIR des composites G-PANI et G-PPY élaborés par Voltamétrie cyclique présentent les mêmes bandes d'absorption que le PANI ou PPy dans l'intervalle $650-2500\text{ cm}^{-1}$, avec un pic à 1630 cm^{-1} ($C = C$ aromatique).
 - Un dépôt noir est obtenu par polymérisation du pyrrole en présence du graphène, le pic d'oxydation du pyrrole à 0.2 V, tandis que la réduction devrait se faire à -0.25 V.
 - Un dépôt verdâtre de film de PANI est obtenu, le pic d'oxydation situé à 0.2 V (formation de l'éméraldine), le deuxième pic vers 0.45 V (passage de l'éméraldine vers pernigraniline)

- La caractérisation des échantillons élaborés lors de l'électropolymérisation par spectroscopies FTIR et UV-Visible présentent une grande similarité entre eux et aussi par rapport aux échantillons élaborés par méthode chimique, ce qui se traduit par les mêmes pics caractéristiques de graphène, polyaniline et polypyrrole.

Références bibliographiques

- [1] Akram YAHIA AMMAR, « synthèse, caractérisations et fonctionnalisation de semi-conducteurs luminescents » Thèse doctorat, Université de Strasbourg, 08 décembre 2014.
- [2] 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.
- [3] Hugo BARES, « fonctionnalisation chimique du graphène », thèse doctorat, université de bordeaux, 1^{er} Décembre 2015.
- [4] <https://www.intechopen.com/books/recent-advances-in-graphene-research/graphene-based-materials-functionalization-with-natural-polymeric-biomolecules>.
- [5] https://en.wikipedia.org/wiki/Graphite_oxide
- [6] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, Carbon. 45 (2007) 1558.
- [7] Philipp WAGNER, « Modélisation du graphène avec les techniques *ab initio* », THESE DE DOCTORAT, Université de Nantes, 19 avril 2013.
- [8] <https://www.graphene-info.com/graphene-applications>.
- [9] Sayah Abdelfetteh, « Elaboration et caractérisation de matériaux composites : polymère organique conducteur modifié par incorporation de Graphène », thèse doctorat, université de Setif, 2018.
- [10] E. Punrat, & al., Polyaniline/graphene quantum dot-modified screen-printed carbon electrode for the rapid determination of Cr(VI) using stopped-flow analysis coupled with voltammetric technique, Talanta 150 (2016) 198–205.
- [11] 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.
- [12] M.U.Shahid. & al. «Few-layer graphene supported polyaniline (PANI) film as a transparent counter electrode for dye-sensitized solar cells» Diamond & Related Materials 94 (2019) 242–251
- [13] M.Zhang. & al. « Polyaniline/graphene hybrid fibers as electrodes for flexible supercapacitors » Synth. Met. 268 (2020) 116484
- [14] S.M. Oliveira. & al. « High-performance electrochemical sensor based on molecularly imprinted polypyrrole-graphene modified glassy carbon electrode » Thin Solide Films 699 (2020) 137875

- [15] S. Liu. & al. « Anti-corrosion and conductivity of the electrodeposited graphene/polypyrrole composite coating for metallic bipolar plates » Progress in Organic Coatings 163 (2019) 105237
- [16] <https://www.bruker.com/fr/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/ftir-basics.html>.
- [17] <https://www.photoniques.com/articles/photon/pdf/2011/03/photon201153p68.pdf>
- [18] 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.
- [19] 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
- [20] BESSIOUD Amina et HAZEME Imane, « Synthèse du graphène et de l'oxyde de graphène et fonctionnalisation de graphène avec des composés azotés » mémoire de Master II de l'université de 08 Mai Guelma, Juin 2019
- [21] R. Guo, & al. «Improved electrocatalytic performance from graphene quantum dots/threedimensional graphene/polyaniline doped powder to layer-by-layer selfassembled membrane materials » Materials Today Communications 25 (2020) 101426.
- [22] M.U.Shahid. & al. «Few-layer graphene supported polyaniline (PANI) film as a transparent counter electrode for dye-sensitized solar cells» Diamond & Related Materials 94 (2019) 242–251
- [23] BOULAMIA Zakaria, « Synthèse chimique et électrochimique des polymère conducteur polyaniline et polypyrrole dopes : application a la détection des gaz » mémoire de Master II de l'université de 08 Mai Guelma, Juin 2014
- [24] M.Zhang. & al. « Polyaniline/graphene hybrid fibers as electrodes for flexible supercapacitors » Synth. Met. 268 (2020) 116484