

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 de Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

2^{ème} Année master

=====

***SYNTHESE CHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DE COMPOSITES
MIXTES : COMPOSES AZOTES- NICKEL - GRAPHENE***

=====

Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Chimique

Présenté par :

Haddad Yousra et Souilah Abir

Sous la direction de:

Dr. CHERAITIA Abdallah

Juillet 2021

Remerciement

Tout d'abord nous exprimons toute notre gratitude et remerciements à Allah qui a donné la force, la santé et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Un grand merci pour notre encadreur Mr Cheraitia Abdellah, qui a guidé ce travail.

Pour son soutien, ses précieux conseils, sa compréhension durant toute la période de travail.

Nous donnons notre immense respect et nos plus sincères remerciements à tous les membres du jury et tous les enseignants du département de Génie de Procédés.

Nos plus grands remerciements iront à nos parents pour leurs encouragements, leurs efforts pour faire nos rêves une réalité 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 et collègues au cours de ces cinq années.

Merci à tous.

Dédicace

Je rends grâce à Dieu de m'avoir donné le courage, la volonté et la capacité de terminer mes études.

Je dédie ce modeste travail à ma chère mère pour tous les sacrifices, les encouragements, la patience et le pouvoir qu'elle m'a donné toute ma vie. Peu importe ce que je fais, ce ne sera pas suffisant pour rembourser ce qu'elle a fait pour moi, que dieu le garde.

À mes chères frères : Badri, Farek, Hichemet Hamza : pour leurs amour, leurs aides et leurs soutiens à tout moment.

À mes chères sœurs : Abla et Dalel pour leur grand amour, leur confiance et leur fierté de moi

À mes beaux-frères Mohamed et Moustafa

À les enfants les plus adorable de ma famille : Louay, Nada, Mays et Amir.

À mes chères amies : Sabrina, Dounia, Mouna, Amina et Khouloud .

À tous mes oncles, mes cousins et mes cousines

À ma chère Binome : Yousra

À toute la famille Souilah et Sebti de petite à grande

Et à toute la promotion de génie chimique 2021.

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

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

Dédicace

Je rends grâce à Dieu de m'avoir donné le courage, la volonté et la capacité de terminer mes études.

Je dédie ce modeste travail à celle au cœur le plus grand dans le monde (ma mère Fatiha). La personne généreuse, Patiente et tendre qui m'a fait beaucoup de sacrifices et m'a Guidé vers le bon chemin, que dieu le garde.

Mon père (Abd el azize), qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; merci pour les Valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

A mes chers frères Abd el raouf, Abd el moumen pour leurs amours, leurs aides et leurs soutiens à tout moment.

A ma sœur Bouchra pour son grand amour, sa confiance et sa fierté de moi.

Mon beau-frère Walid et les petites princesses Miral, Sidele.

A ma chère Binôme Abir.

A mes chères amies Mouna, Nada, Narimen et Khouloud.

A toute la famille Haddad et Draoui de petite à grande.

Et a toute la promotion de génie chimique 2021.

A tous ceux de la faculté des sciences et de la technologie et le département de génie des procédés.

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

ملخص :

يهدف دمج الجرافين في مصفوفات البوليمر (أيضاً مع مواد غير عضوية أخرى) لتكوين مركبات متعددة الوظائف إلى تحسين خصائص مصفوفات البوليمر ، مثل الخصائص الميكانيكية والكهربائية والحرارية وامتصاص الموجات الدقيقة بهدف استعمالها في التطبيقات الجديدة في صناعة السيارات والطيران والبناء والطب الحيوي والإلكترونيات. قمنا في هذه الدراسة بتخليق أكسيد الجرافين و أكسيد الجرافين المرجع من الجرافيت بالطرق الكهروكيميائية والكيميائية, كما حضرنا مركبات الجرافين المنتجة باستخدام النيكل والبوليانيلين و / أو البولي بيرول والمهجنة بالطريقتين الكيميائية والكهروكيميائية عن طريق قياس الفولتميتر الدوري. تم إجراء توصيف العينات الناتجة عن طريق التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية-المرئية بالإضافة إلى قياس الفولتميتر الدوري.

Résumé :

L'intégration du graphène dans des matrices polymères (aussi avec d'autres matériaux inorganiques) pour former des composites multifonctionnels a pour objectif d'améliorer les propriétés des matrices polymères, telles que les propriétés mécaniques, électriques, thermiques et d'absorption des micro-ondes pour les nouvelles applications dans les industries automobile, aérospatiale, de la construction, biomédicale et électronique.

Dans cette étude nous avons synthétisé par voies électrochimique et chimique : l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite et élaboré des composites de graphène en utilisant le Nickel, Polyaniline et/ou Polypyrrole et Hybrides par voies chimique et électrochimique par voltampérométrie cyclique.

La caractérisation des échantillons élaborés a été effectuée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et par spectroscopie UV-Visible en plus de la voltampérométrie cyclique.

Summary :

The integration of graphene in polymer matrices (also with other inorganic materials) to form multifunctional composites aims to improve the properties of polymer matrices, such as the mechanical, electrical, thermal and absorption properties of micro -waves for new applications in the automotive, aerospace, construction, biomedical and electronics industries.

In this study we synthesized by electrochemical and chemical means: graphene oxide and reduced graphene oxide from graphite and produced graphene composites using Nickel, Polyaniline and / or Polypyrrole and Hybrids by chemical and electrochemical by cyclic voltammetry.

The characterization of the samples produced was carried out by infrared spectroscopy to transform Fourier and by UV-Visible spectroscopy in addition to cyclic voltammetry.

Sommaire :

Sommaire :	I
Liste des figures	IV
Liste des Tableaux.....	VII
Liste des abréviations :.....	VIII
Introduction générale.....	1
Partie Théorique	3
Chapitre I : Généralités sur le graphène	4
I.1 Introduction :.....	3
I.2 La découverte du graphène :.....	4
I.3 Structure du graphène :.....	4
I.4 Les formes de graphène :.....	5
I.5 Propriétés du graphènes :.....	6
I.5.1 Propriétés thermiques :.....	6
I.5.2 Propriétés chimiques :.....	7
I.5.3 Propriétés optiques :.....	7
I.5.4 Propriétés mécaniques :.....	7
I.6.Application :.....	7
I.7 Synthèse du graphène :.....	9
I.7.1 Bottom up :.....	10
I.7.1.1 Synthèse épitaxiée sur SiC :.....	10
I.7.1.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :.....	10
I.7.1.3. Synthèse organique :.....	11
I.7.2 Top-down :.....	11
I.72.1. Exfoliation mécanique:.....	11
I.7.2.2 Exfoliation électrochimique :.....	12
I.7.2.3 Exfoliation Chimique :.....	13
Chapitre II : Les composites de graphène	14
II.1 Introduction :.....	14
II.2 L'intérêt des composites de graphène :.....	14
II.3 Types de composites de graphène :.....	14
II.3.1 Les composites polymères conducteurs - graphène :.....	15
II.3.1.1 Les polymères conducteurs :.....	16

✓ Etats d'oxydation.....	17
✓ Mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline	18
✓ Polymérisation :.....	20
II.3.2 Composites graphène-métal :	20
II.3.2.1 Les composites graphène-nickel :	20
II.3.3 Les composites mixtes polymères-métal (métal oxyde)- graphène :.....	21
II.4 Propriétés ciblés pour les composites de graphène :	21
II.5 Synthèse des composites de graphène :	21
II.5.1 Synthèse des composites de graphène en solution :	22
II.5.1.1 La fonctionnalisation chimique :.....	22
II.5.1.2 L'intercalation en solution :	23
II.5.1.3 La polymérisation in situ :.....	23
II.5.1.4 L'intercalation à l'état fondu :	24
II.5.1.5 Les techniques électrochimiques :	24
Partie Expérimentale	14
Chapitre III: Techniques Expérimentale	14
III Montages et appareillages des synthèses :	26
III.1 Montages de synthèses :	26
III.1.1 Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation électrochimique :	26
III.1.2 Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation chimique (méthode d'Hummers) :..	26
III.1.3 Montage de réduction de l'oxyde de graphène :	27
III.1.4 Montage de synthèse chimique des composites :.....	27
III.1.5 Montage des tests de dépôts électrochimiques par voltampérométrie :	28
III.2 Appareillages :.....	28
III.2.1 Séchage et traitement thermique :	28
III.2.2 Ultrasons et balance analytique :.....	29
III.3 Techniques de caractérisation :	29
III.3.1 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :.....	29
III.3.2 Spectroscopie UV-visible :.....	31
III.3.3 Montage de tests de conductivité :	33
Chapitre IV :.....	34
Résultats et Discussions	34
IV.1.1 Exfoliation électrochimique :.....	35
IV.1.2 Exfoliation chimique (La méthode d'Hummers modifiée) :.....	36

IV.1.3 Caractérisation :	39
IV.1.3.1 Tests de conductivité :	39
IV.2 Synthèse chimique des composites :	42
IV.2.1 synthèse du composite Graphène- Nickel :	42
IV.2.2 Synthèse du composite Graphène- Nickel- PANI :	43
IV.2.3 synthèse du composite Graphène- Nickel – Ppy :	43
IV.2.4 synthèse du composite Graphène- Nickel -PANI-PPy :	44
IV.2.5 Caractérisation :	45
IV.2.5.1 Tests de conductivité et Solubilité :	45
IV.2.5.2 Caractérisation par spectroscopie infra rouge (FTIR) :	46
IV.3 Tests des dépôts électrochimiques par méthode classique :	48
IV.4 Tests des dépôts par voltampérométrie cyclique :	50
IV.4.1 Voltampérogramme du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$ sur graphène :	50
IV.4.2 Voltampérométrie cyclique sur Carbone et Graphène :	51
IV.4.2.1 Test de dépôt du PANI sur carbone et graphène :	52
IV.4.2.2 : Test de dépôt du PPy sur carbone et graphène :	53
IV.4.2.3 : Test de dépôt du Ni sur carbone et graphène :	56
Conclusion générale :	59
Références Bibliographiques :	62

Liste des figures :

Figure I.1 : Structure de nid d'abeilles du graphène.	3
Figure I.2 : Formes graphitiques à base de graphène (2D)	3
Figure I.3 : Le Russe Andre Geim et la Russe britannique Konstantin.	4
Figure I.4 : Représentations schématique de la structure du graphène.	5
Figure I.5 : Les formes et procédés de production du graphène selon le nombre de couches..	6
Figure I.6 : les publicatios sur le graphène chaque année. (Ruguang Ma, 2020)	7
Figure I.7 : Les domaines d'application du graphène	8
Figure I.8 : Techniques Bottom up et Top down..	9
Figure I.9 : Méthode Bottom up et Top down. (AKM Asif Iqbal, 2020).	9
Figure I.10 : Graphène synthèse par CVD.	10
Figure I.11 : Synthèse organique du graphène à partir de 10,10'-dibromo-9,9'-bianthracene	11
Figure I.12 : Schéma présentant l'exfoliation mécanique.	12
Figure I.13 : Mécanisme de l'exfoliation électrochimique.	12
Figure I.14 : Les étapes de l'exfoliation chimique.	13
Figure II.1 : Les types de composites de graphène	15
Figure II.2 : Structure chimique des polymères conducteurs	16
Figure II.3 : Niveau d'énergie et structure de bandes des polymères conducteur.	16
Figure II.4 : Représentation chimique de la polyaniline. (BAAZIZ M, 2010).....	17
Figure II.5 : Les différents états d'oxydation de la PANI.	17
Figure II.6 : Formation du cation radical de l'aniline.	18
Figure II.7 : Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline	18
Figure II.8 : Couplage de deux cations radicaux.	18
Figure II.9 : Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.	18
Figure II.10 : Oxydation de la forme leucoéméraldine on pernigraniline.	19
Figure II.11 : Transformation de l'état totalement oxydé à l'état semi-oxydé.	19
Figure II.12 : La structure de polypyrrole.....	19
Figure II.13 : Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique.....	20
Figure II.14 : Les techniques de synthèse des composites de graphène	22
Figure II.15 : Modèle schématique général illustrant les sites actifs possibles sur le graphène et ses matériaux associés pour diverses réactions catalytiques	22

Figure II.16 : Schéma des deux types de polymérisation dans l'intercalaire de graphite : (a) polymérisation initiée par des composés pré-intercalés ; et (b) polymérisation initiée après intercalation des monomères (polymérisation par intercalation in situ) (Yifan Guo, 2018)...	23
Figure II.17 : schéma de la préparation du polyméthacrylate de méthyle (composites PMMA/graphène par potymérisation intercouche et image SEM de sections croisés fracturés par congélation de composites.	23
Figure II.18 : Schéma de l'intercalation à l'état fondu.....	24
Figure II.19 : Les nanocomposites à base de polymères conducteurs et de leurs applications.	24
Figure II.20 : Utilisation du graphène dans le domaine biomédical.....	25
Figure III.1 : Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation électrochimique.	26
Figure III.2 : Montage de synthèse de l'OGr par la méthode d'Hummers.....	26
Figure III.3 : Montage de réduction de l'oxyde de graphène par l'hydrazine.....	27
Figure III.4 : Montage de synthèse chimique des composites de graphène et d'OGr.....	27
Figure III.5 : Photo d'appareil de voltalab.	28
Figure III.6 : Photo de l'étuve utilisée pour le séchage.	28
Figure III.7 : L'appareille à Ultrasons de type Nahita ULTRASONIC CLEANER.....	29
Figure III.8 : La balance analytique.....	29
Figure III.9 : Appareille la spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (FTIR).	30
Figure III.10 : Photo appareil de Voltalab.....	31
Figure III.11 : Spectromètre ATR de type Agilent Cary 630 FTIR.	32
Figure III.12 : Domaine spectral de la lumière Visible.	32
Figure III.13 : Spectromètre UV-Visible de type LANGE DR 6000.....	32
Figure III.14 : Montage de tests de conductivité.....	33
Figure IV.1 : Résumé des objectifs de notre travail.....	34
Figure IV.2: Montage de la synthèse électrochimique de l'oxyde de graphène réduit (OGr).35	35
Figure IV.3: Mécanisme d'exfoliation électrochimique avec KOH.	36
Figure IV.4 : Etapes de synthèse de l'OG par la méthode d'Hummers modifiée.....	37
Figure IV.5 : Variation de la couleur de la solution lors des différentes étape par exfoliation chimique.....	37
Figure IV.6 : Schéma réactionnel proposé pour la réduction du groupement époxy de l'OG par l'hydrazine.....	38
Figure IV.7 : Montage de réduction de l'OG par l'hydrazine.	38

Figure IV.8 : Spectres FTIR de l'OG et OGr synthétisé par voie chimique (a, b), OGr par voie électrochimique (c) en comparaison avec le graphène de référence(d).	40
Figure IV.9 : Spectre UV-Visible de l'OG et l'OGr dans l'eau.	41
Figure IV.10 : Montage de synthèse du composite Graphène-Nickel.	42
Figure IV.11 : Montage de synthèse du composite Graphène-Nickel-PANI Error! Bookmark not defined.	43
Figure IV.12 : Montage de synthèse du composite Graphène-Nickel-Ppy Error! Bookmark not defined.	43
Figure IV.13 : Spectre FTIR de G-Ni, G-Ni-PANI, G-Ni-Ppy et G-Ni-PANI-Ppy. Error! Bookmark not defined.	44
Figure IV.14 : Spectre FTIR de G-Ni, G-Ni-PANI, G-Ni-Ppy et G-Ni-PANI-Ppy	436
Figure IV.15 : Spectre UV-Vis de G-Ni, G-Ni-PANI, G-Ni-Ppy et G-Ni-PANI-Ppy	447
Figure IV.16 : Montage de synthèse électrochimique sur acier.....	48
Figure IV.17 : Montage et voltampéromogramme de la solution $K_3 [Fe(CN)_6]$	50
Figure IV.18 : Montage des tests d'électropolymérisation sur graphène.	51
Figure IV.19 : Voltampéromogramme du dépôt de PANI sur graphène	52
Figure IV.20 : Voltampéromogramme de dépôt de Ppy sur graphène.	53
Figure IV.21 : Spectres FTIR de Gr-PANI et de Gr-PPy.	54
Figure IV.22 : Spectres UV-Visible de G-PANI et de G-Ppy.	55
Figure IV.23 : Cycle voltampérométrie de composite G-Ni.....	56
Figure IV.24 : Spectres FTIR de composite G-Ni élaborés par Voltamétrie cyclique.	56
Figure IV.25 : Spectres UV visible de composite G-Ni élaborés par Voltamétrie cyclique..	57
Figure IV.26 : Voltampéromogrammes du composite Gr-Ni- PANI-PPy.....	57
Figure IV.27 : Spectres ATR et UV-visible du composite Gr-Ni- PANI-PPy	58

Liste des Tableaux :

Tableau 1 : Les propriétés principales d' un nanofeuillet de graphène	6
Tableau 2 : les propriétés ciblés des composites de graphène	21
Tableau 3 : Tableau des réactifs utilisés dans ce travail	35
Tableau 4 : Tests de conductivité pour OG et OGr.....	39
Tableau 5 : Tableaux de toutes les réactions.....	42
Tableau 6 : Tests de conductivité et Solubilité	45
Tableau 7 : Tests des dépôts électrochimique par méthode classique.	48
Tableau 8 : Aspect des dépôts électrochimiques de PANI, Ppy, Ni et PANI/Ppy	49
Tableau 9 : Les tests de dépôts par voltampérométrie cyclique	51

Liste des abréviations :

DMF : Diméthyle formamide

FTIR : Infrarouge a transformé de fourrier.

G : Graphène.

G-Ni : Graphène-Nickel.

G-PANI : Graphène-Polyaniline.

G-PPy : Graphène-Polypyrrole.

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

LEB : Leucoémiraldine base

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

Ni : Nickel.

OG : Oxyde de graphene.

OGr : Oxyde de graphène réduit.

PANI : Polyaniline.

PC : Polycarbonate

PET : Polyéthylène téréphtalate

PLA : Acide Polylactique

PMMA : Polyméthacrylate De Méthyle

PNGB : Pernigraniline base

PP : Polypropylène

PPy : Polypyrrole.

PS : Polystyrène

PTh : Polythiophène

UV-Visible : Ultra-Violet Visible.

Introduction générale

Introduction générale

En 2004, deux professeurs à l'université de Manchester, **André Geim** et **Konstantin Novoselov**, d'origine russe ont réussi à fabriquer et à observer une unique feuille de graphène suffisamment isolée de son environnement pour pouvoir être considérée comme libre, ont utilisé rubans adhésifs, et ont reçu le prix Nobel en 2010.

Le graphène est un matériau de future avec des propriétés exceptionnelles (électroniques, thermique, mécaniques et optiques), qui sont très sollicités dans tous les domaines technologiques (électronique, médical, énergétique, aérospatiale, nanotechnologie...etc.), des milliers de laboratoires font leurs recherche actuellement sur le graphène et ses dérivés.

Les matériaux composites à base de graphène actuels comprennent aussi : des ions métalliques, des nanoparticules, des nanostructures de métal et d'oxydes métalliques, des matériaux carbonés, des espèces moléculaires et des composants biologiquement actifs tels que des enzymes, des protéines, des anticorps et des antigènes.

L'intégration du graphène dans des matrices polymères (aussi avec d'autres matériaux inorganiques) pour former des composites multifonctionnels a pour objectif d'améliorer les propriétés des matrices polymères, telles que les propriétés mécaniques, électriques, thermiques et d'absorption des micro-ondes pour les nouvelles applications dans les industries automobile, aérospatiale, de la construction, biomédicale et électronique.

Les matériaux composites sont considérés comme un remplacement des matériaux traditionnels utilisés dans presque tous les domaines actuels et même future (aérospatial, médical et paramédical, militaire, industries chimique, pétrochimique et pharmaceutique, traitement des eaux et des déchets, industries des pâtes et papiers, domaine énergétique et semi-conducteurs, technologies des téléphones et micro-portables ...etc.).

Dans ce travail, on s'intéresse au composites du graphène avec les métaux, les polymères conducteurs et mixtes métaux-polymères conducteurs.

Les objectifs visés pour ce travail, consistent à :

- Synthétiser l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite par voies électrochimique et chimique.
- Synthétiser des composites de graphène en utilisant : le Nickel, Polyaniline et Polypyrrole et Hybrides par voie chimique.
- Effectuer des tests de dépôts de Nickel, polyaniline, polypyrrole et hybrides sur le le carbone et le graphène par voltampérométrie.

Dans ce cadre, notre présent travail porte sur la synthèse du graphène et composites, ce mémoire est divisé en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, on donne des notions générales sur le graphène (la découverte, propriétés, applications et synthèses).

Le deuxième chapitre traite les composites du graphène : synthèse, intérêt et propriétés.

Le troisième chapitre, contient les montages et les appareillages expérimentaux que nous avons utilisé pour la réalisation de notre travail.

Le quatrième chapitre porte sur l'étude expérimentale, nous les avons réservés pour :

- Les différentes synthèses que nous avons effectuées.
- La caractérisation des échantillons que nous avons obtenus.
- Les interprétations et discussions des résultats obtenus.

Enfin des conclusions viendront dresser le bilan des travaux réalisés.

Partie Théorique

Chapitre I : Généralités sur le graphène

I.1 Introduction :

Le graphène est un cristal bidimensionnel (2D) parfait constitué d'un simple plan d'atomes de carbone répartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeilles d'épaisseur monoatomique. Il est également flexible, transparent, mais possédant aussi une très grande mobilité de charges, une haute conductivité électrique, une excellente résistance mécanique. Ces propriétés confèrent au graphène un potentiel incroyable pour de nombreuses applications dans les domaines de l'électronique, des matériaux composites, du stockage d'énergie, etc. Le passage du laboratoire à l'industrie repose avant tout sur la possibilité de produire du graphène à grande échelle et à un coût raisonnable (Melaaz, 2020)

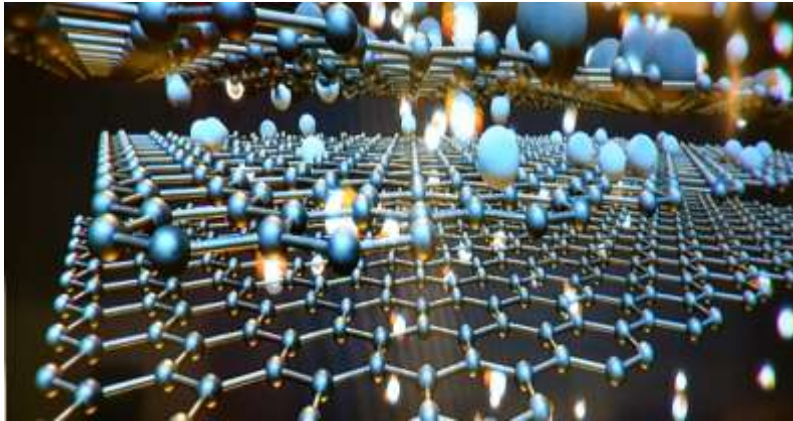


Figure I.1 : Structure de nid d'abeilles du graphène.

Autrement dit, le graphène est la cellule élémentaire à partir de laquelle sont formées toutes les autres allotropies du carbone graphitique à différentes dimensionnalités comme le graphite, les nanotubes ou les fullerènes comme illustré sur la figure 2

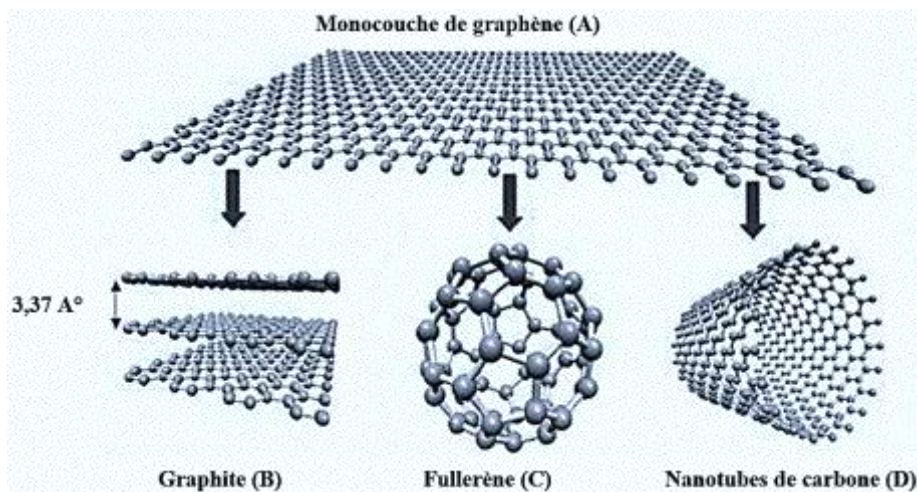


Figure I.2 : Formes graphitiques à base de graphène (2D) : Graphite 3D, nanotubes 1D et fullerènes 0D. (A.G.Olabi, 2021)

I.2 La découverte du graphène :

Historiquement, les scientifiques ont théorisé sur le graphène depuis des décennies. Il a probablement été produit en petites quantités, sans le savoir, pendant des siècles, grâce à l'utilisation du crayon et d'autres applications similaires de graphite. Il a été observé sous le microscope électronique en 1962, mais n'était pas étudié. Le matériau a été plus tard redécouvert, isolé et caractérisé en octobre 2004 par Andre Geim et Konstantin Novoselov de l'Université de Manchester. En septembre 2005, Philip Kim et al de l'université de Columbia ont signalé l'observation de l'effet Hall quantique dans le graphène ce qui a été confirmé par le groupe d'Andre Geim et Konstantin Novoselov en 2007, les deux groupes ont publié conjointement leurs observations de l'effet Hall quantique dans le graphène à température ambiante. En 2010, Andre Geim et Konstantin Novoselov ont reçu le Prix Nobel de physique pour les expériences de pointes sur le graphène, le matériau à deux dimensions. Depuis 2004, les scientifiques poursuivent la recherche sur les nouvelles propriétés du graphène telles que l'effet transistor, le magnétisme, le transport balistique des charges et les larges oscillations quantiques dans le graphène, pour étendre le champ d'application de ce matériau. (Asma, 2016/2017)



Figure I.3 : Le Russe Andre Geim et la Russe britannique Konstantin.

I.3 Structure du graphène :

Le graphène est un arrangement bidimensionnel d'atomes de carbone d'épaisseur monoatomique disposés suivant un réseau en nid d'abeilles (Antonio, 2013) , la configuration électronique du carbone est $1s^2 2s^2 2p^2$, le carbone possède donc quatre électrons de valence. Dans le graphène, l'orbitale s et deux orbitales p d'un atome de C présentent une hybridation et forment trois orbitales sp^2 . Ces orbitales sp^2 sont orientées à 120° dans le plan du graphène et pointent vers les trois plus proches voisins. Elles forment des liaisons fortes σ et σ^* responsables de la cohésion du réseau en nid d'abeille. Le quatrième électron, de l'orbitale $2p_z$

perpendiculaire au plan du graphène, forme les liaisons π et π^* . Ce sont ces électrons impliqués dans les liaisons π qui sont responsables des propriétés particulières du graphène (M.Olivier DUIGO, 2015).

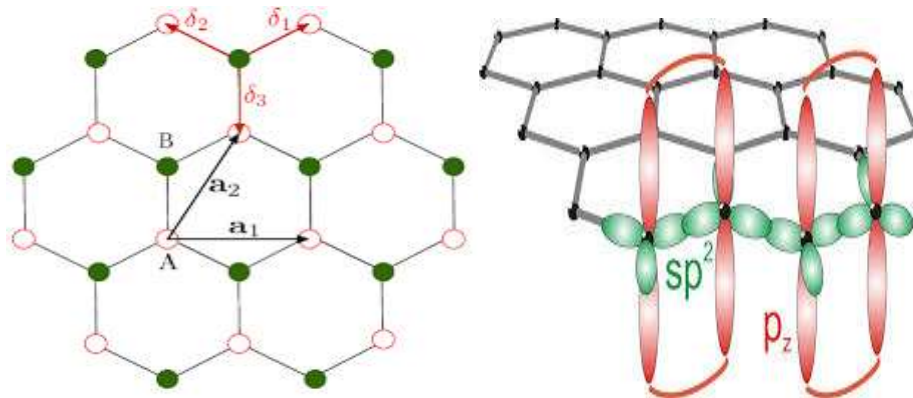


Figure I.4 : Représentations schématicque de la structure du graphène.

I.4 Les formes de graphène :

Sous la dénomination graphène, il existe une gamme de matériaux très différents dont les propriétés physiques et chimiques sont très diversifiées.

Pour classer cette famille très hétérogène, 3 paramètres sont les plus souvent utilisés :

- Épaisseur du matériau : Les experts du graphène limitent l'utilisation du terme « graphène » à des matériaux dont l'épaisseur est inférieure ou égale à 10 mono-couches, soit 3 à 4 nm. Cependant, il existe très peu d'entreprises et de laboratoires en capacité de produire un tel matériau actuellement.

- Diamètre des particules de graphène : C'est un élément important car il va impacter le procédé de dépôt du graphène sur une surface, ou l'efficacité du graphène en tant qu'additif pour certaines applications, des graphènes de larges diamètres pouvant être problématiques pour des méthodes d'application de précision lors d'impression jet d'encre par exemple.

De même, des graphènes de très petit diamètre (inférieur à 100 nm) auront beaucoup plus de difficultés à former un réseau tridimensionnel continu (c'est-à-dire d'avoir un chevauchement des feuillets de graphène entre eux) à une concentration donnée que des graphènes de plus grand diamètre, ce qui induira un faible niveau de conductivité électrique ou thermique

- Le nombre et la quantité des impuretés (traces de métaux, groupes fonctionnels, notamment oxygénés) : Le niveau de fonctionnalisation est particulièrement important étant donné qu'il a une influence, même en faible quantité, sur les performances du graphène en tant qu'agent anticorrosion ou conducteur électrique ou thermique, influence qui est le plus souvent

négative. Or, comme nous allons le voir, de nombreux procédés de production de graphène font intervenir une étape oxydante (CHESMEAU Alban, 2020).



Figure I.5 : Les formes et procédés de production du graphène selon le nombre de couches.

I.5 Propriétés du graphènes :

Le graphène est un matériau qui possède des propriétés intéressantes résumées dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Les propriétés principales d' un nanofeuillet de graphène (SAYAH Abdelfetteh, 2018)

Propriétés	Valeurs
Module de Young	$\square 1$ (TPa)
Résistance mécanique	$\square 130$ (MPa)
Conductivité thermique	5.103 W/(m.K)
Conductivité électrique	6.103(S/cm)
Modilitté des charges	$\square 2.105$ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
Surface spécifique	2600(m ² /g)

I.5.1 Propriétés thermiques :

La conductivité thermique de graphène dépasse celle du diamant. L'absence des interactions avec les autres couches fait augmenter la conductivité thermique à 5000 WM-1K-1. Récemment, une étude a montré qu'une monocouche du graphène exfoliée sur du silicium peut maintenir une conductivité thermique supérieur à celle de cuivre, il est le meilleur conducteur thermique connu à ce jour (Melaaz, 2020).

I.5.2 Propriétés chimiques :

Le graphène possède une surface spécifique de $2630 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, supérieure à d'autres allotropes du carbone et pourrait donc adsorber des molécules, ou faire de la catalyse hétérogène, il est considéré comme chimiquement stable en raison de son système π -conjugué « infini ». La formation d'une liaison covalente dans le plan de graphène conduit à la rupture d'une double liaison sp^2 et la création d'une simple liaison sp^3 (Melaaz, 2020).

I.5.3 Propriétés optiques :

Le graphène étant constitué d'une couche mince d'atome de carbone, les photons peuvent passer facilement à travers sa maille. Il absorbe 2.3% de la lumière blanche incidente et 2,8 % de la lumière verte . Dans ce matériau la lumière excite les électrons qui sont alors capables de se déplacer et de créer un courant électrique.

I.5.4 Propriétés mécaniques :

Un monofeuillet du graphène sans défauts présente un module de Young de 1.0 Tpa environ 5 fois supérieur à celui de l'acier, donc il peut être considéré comme le plus résistant des matériaux connus. La résistance des feuillets du graphène dépend de la morphologie et de la qualité du cristal considéré, autrement dit, des voies de synthèse et de transfert utilisées.

I.6.Application :

L'importance du graphène peut être remarqué par le nombre d'articles et de brevets publiés chaque année :

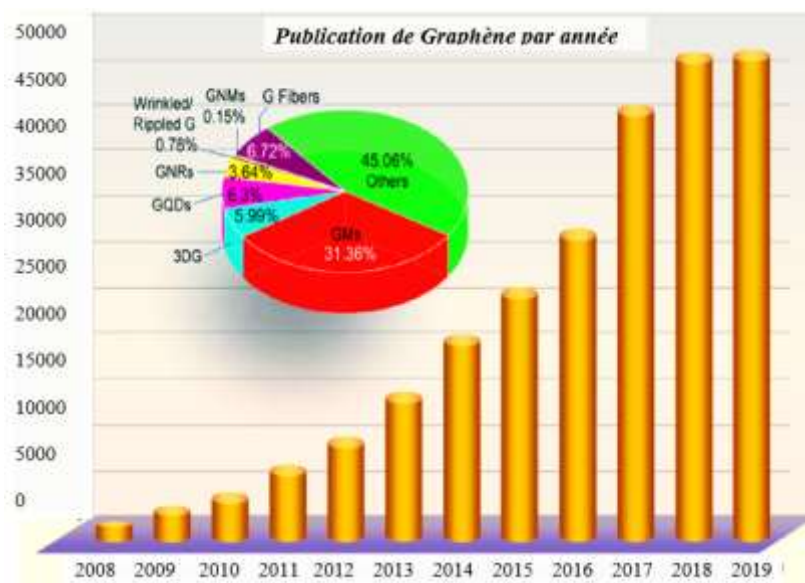


Figure I.6 : les publicatios sur le graphène chaque année. (Ruguang Ma, 2020)

La figure 1.7 montre une évolution presque exponentielle du nombre d'articles publiés chaque année .

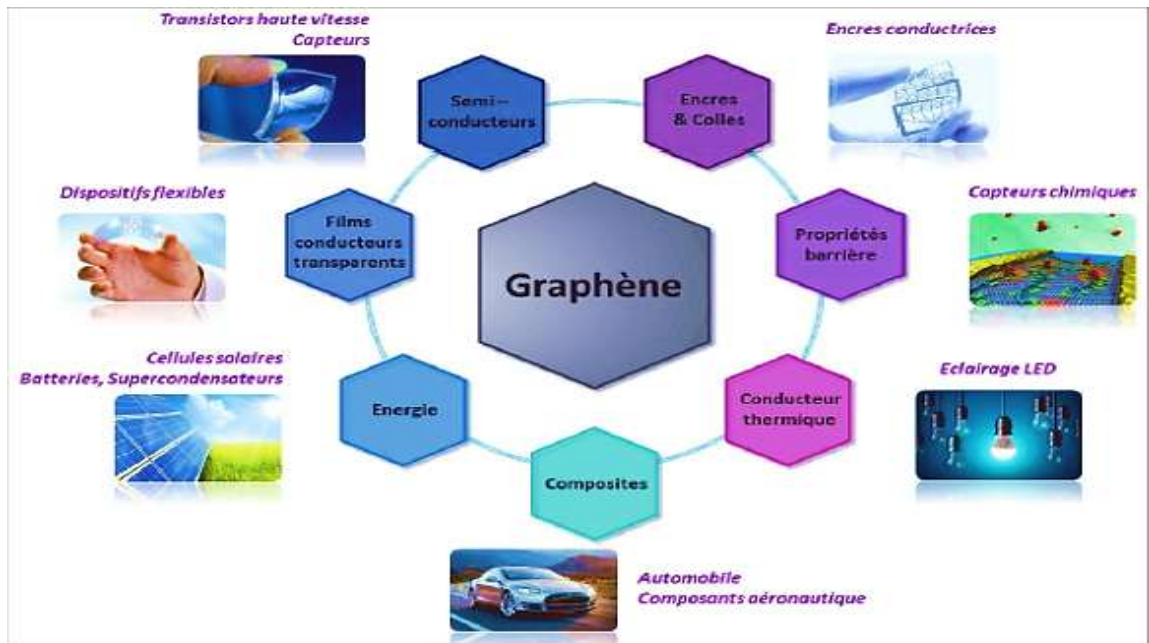


Figure I.7 : Les domaines d'application du graphène

Il existe beaucoup des applications du graphène dans des différents domaines car ce matériau a des propriétés exceptionnelles, qui présente une grande importance dans l'électronique, l'énergie, l'optique et aussi dans la biomédecine.

- ✓ Disques durs capables d'emmagasiner 1000 fois plus d'information.
- ✓ Les semi-conducteurs sur lesquels s'appuient les ordinateurs ultrarapides de l'avenir (et qui remplacent le silicium).
- ✓ Des écrans flexibles (enroulables et pliables, servant de base à plusieurs dispositifs) extrêmement fins, qui pourront s'intégrer à des systèmes de type « paiement sans contact ».
- ✓ Des appareils photos et des caméscopes à vision nocturne.
- ✓ Des batteries à durée de vie plus longue pour les téléphones portables, les ordinateurs et les voitures électriques (les électrodes de graphène font des batteries dix fois plus durables que celles que nous utilisons aujourd'hui pour recharger nos mobiles).
- ✓ De nouveaux réseaux de télécommunication ultrarapides.
- ✓ Des ultra-condensateurs (pour les automobiles et les trains électriques, et pour améliorer le rendement des lignes de distribution électrique).
- ✓ Des applications aéronautiques : pour des avions qui voleront bien plus vite et émettront moins de gaz nocifs dans l'atmosphère.
- ✓ De puissants panneaux solaires, d'une efficacité de 42 % (actuellement, leurs cellules ne convertissent en électricité que 16 % de l'énergie qu'elles reçoivent).

- ✓ Des téléviseurs OLED (Organic LED) qui seront fabriqués dans des matériaux organiques, plus respectueux de l'environnement.
- ✓ Des membranes efficaces, du point de vue énergétique, dans la production de gaz naturel et, de plus, dans la réduction des émissions de dioxyde de carbone des cheminées thermiques et des tuyaux d'échappement des véhicules.
- ✓ Baisse du coût du processus de séparation du gaz dans la fabrication de plastiques et de combustibles.
- ✓ Des applications médicales, comme la mise au point de nouveaux vaccins contre le cancer et de capteurs à tatouer sur les dents pour détecter des pathologies.(www.inmesol.fr)

I.7 Synthèse du graphène :

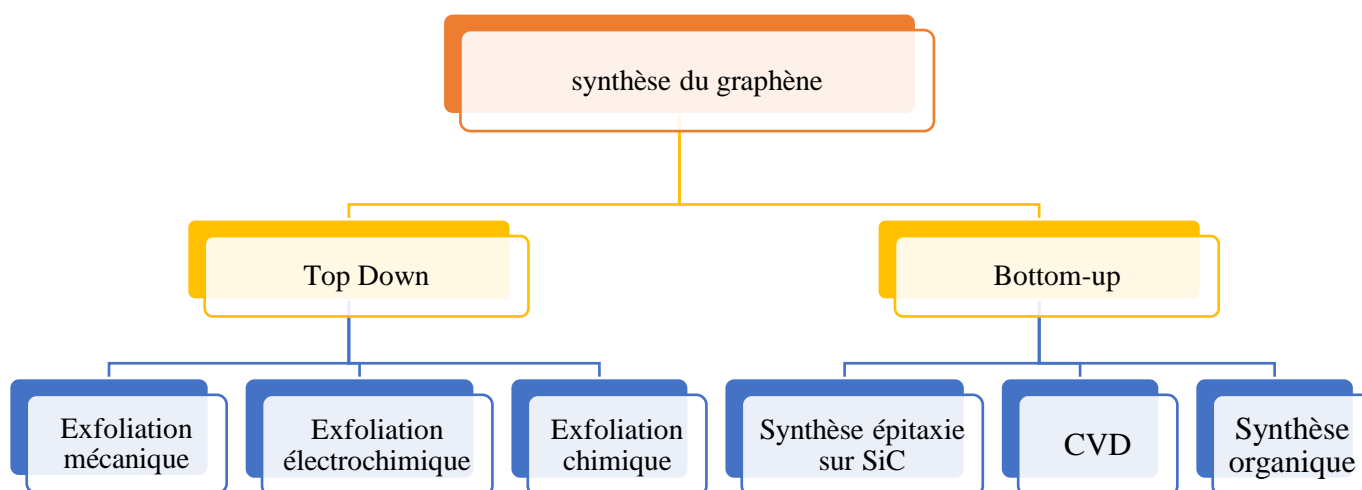


Figure I.8 : Techniques Bottom up et Top down..

En générale, les méthodes de synthèse pour préparer les matériaux liés au graphène peuvent être classées en deux principaux : Bottom up et Top down.



Figure I.9 : Méthode Bottom up et Top down. (AKM Asif Iqbal, 2020).

I.7.1 Bottom up :

Cette approche est basée sur l'autoassemblage d'atomes de carbone ou l'assemblage de molécules aromatiques. Des recherches sont en cours pour accroître les rendements et améliorer la qualité de la structure cristalline du graphène dont les imperfections dégradent les propriétés physiques.

I.7.1.1 Synthèse épitaxiée sur SiC :

C'est une technique qui permet d'obtenir du graphène à partir de la sublimation du carbure de silicium à haute température et très basse pression. C'est-à-dire qu'en chauffant le matériau entre 1000°C et 1500°C dans un système ultravide, il y a évaporation de la silice laissant ainsi une surface riche en atomes de carbone qui se réorganiseront en une couche de graphène. Étant donné que le matériau de base utilisé est de même type que le matériau désiré, ce processus est appelé homoépitaxie dans le cas contraire la dénomination changerait et serait appelé hétéroépitaxie (N'Diaye, 2016).

I.7.1.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

La deuxième méthode consiste à réaliser la couche de graphène par dépôt chimique en phase vapeur, à partir d'un hydrocarbure comme le méthane, l'acétylène ou l'éthylène, qu'on chauffe à des températures typiquement entre 700 et 900°C sur une surface d'un métal comme le cobalt (Co), le platine (Pt), l'iridium (Ir), le ruthénium (Ru), le nickel (Ni) et le cuivre. Ces métaux ont les propriétés d'être des catalyseurs (hydrocarbure à se décomposer, donc conduit aux dépôts de carbone atomique à la surface de métal, ce carbone se recristallise pour former le graphène (Farida, 2015/2016).

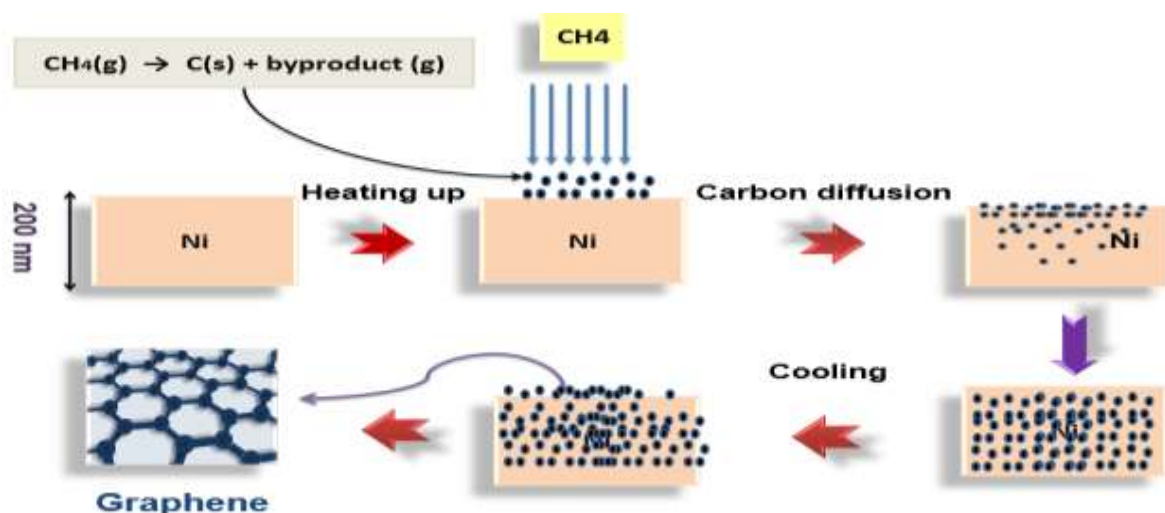


Figure I.10 : Graphène synthèse par CVD.

I.7.1.3. Synthèse organique :

Puisque les nanostructures des graphènes 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'-bianthracène comme précurseurs via un recuit en deux étapes (CHAOUI Fadhila, 2018).

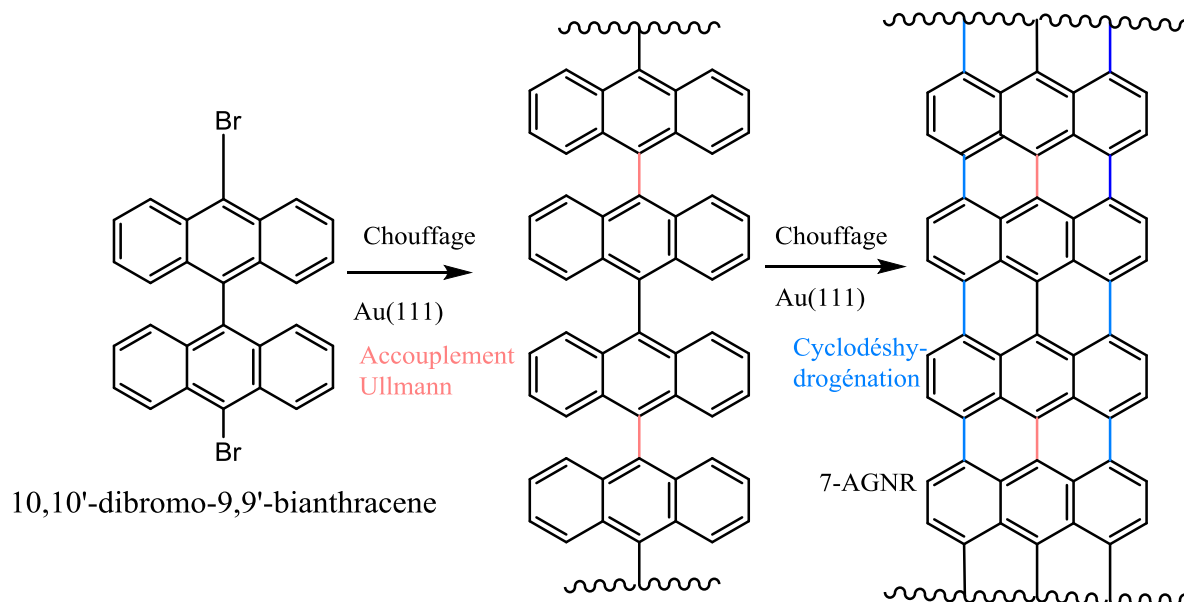


Figure I.11 : Synthèse organique du graphène à partir de 10,10'-dibromo-9,9'-bianthracène

I.7.2 Top-down :

Les liaisons covalentes (liaisons fortes) relient les atomes de carbone dans un plan de graphène, par contre les plans de graphène se superposent grâce aux forces van der Waals (liaisons faibles). Les méthodes top-down de production de graphène à partir du graphite ou d'oxyde de graphite s'attèlent à casser ces liens pour séparer les différents plans atomiques.

I.7.2.1. Exfoliation mécanique:

L'exfoliation mécanique consiste à séparer mécaniquement un feuillet de graphène à partir de graphite pyrolytique massif hautement orienté. L'interaction faible de type Van der Waals entre les feuillets de graphène permet d'isoler une monocouche de graphène par une méthode simple utilisant un ruban adhésif. Popularisée par Novoselov et Geim, cette méthode consiste à coller puis décoller un ruban adhésif sur du graphite pour arracher quelques couches de graphène. En répétant l'opération plusieurs fois, on obtient du graphène monocouche. Le graphène obtenu par cette méthode est d'excellente qualité, cependant le manque de reproductibilité du procédé et la faible taille des échantillons de graphène, de l'ordre de la centaine de micromètres, rendent impossible la production à une échelle industrielle.

L'exfoliation mécanique est très utilisée dans les laboratoires pour étudier les propriétés fondamentales du graphène ou réaliser des dispositifs optiques et électroniques nécessitant du graphène de qualité. Enfin, on peut noter que cette méthode est également utilisée pour produire d'autres cristaux en deux dimensions tels que le nitrure de bore (BN) ou le sulfure de molybdène (MoS₂) (M.Olivier DUIGO, 2015).

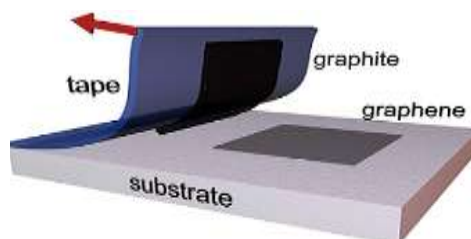


Figure I.102 : Schéma présentant l'exfoliation mécanique.

I.7.2.2 Exfoliation électrochimique :

L'exfoliation électrochimique du graphite peut être réalisée par un procédé électrochimique en milieu aqueux en utilisant une solution ionique conductrice (électrolyte) tels que : (NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄, FeSO₄, NaNO₃, NaClO₄, KOH ...etc., et une source d'alimentation en courant continu pour provoquer la variation de structure et l'exfoliation du précurseur graphitique utilisé comme électrode afin de former des couches de graphène. Cette méthode offre une vitesse de fabrication relativement rapide, un potentiel élevé de production de masse à température / pression ambiante et la possibilité d'utiliser des produits chimiques respectueux de l'environnement, en éliminant les agents oxydants/réducteurs durs (BOUCHAMA Dalila, 2018).

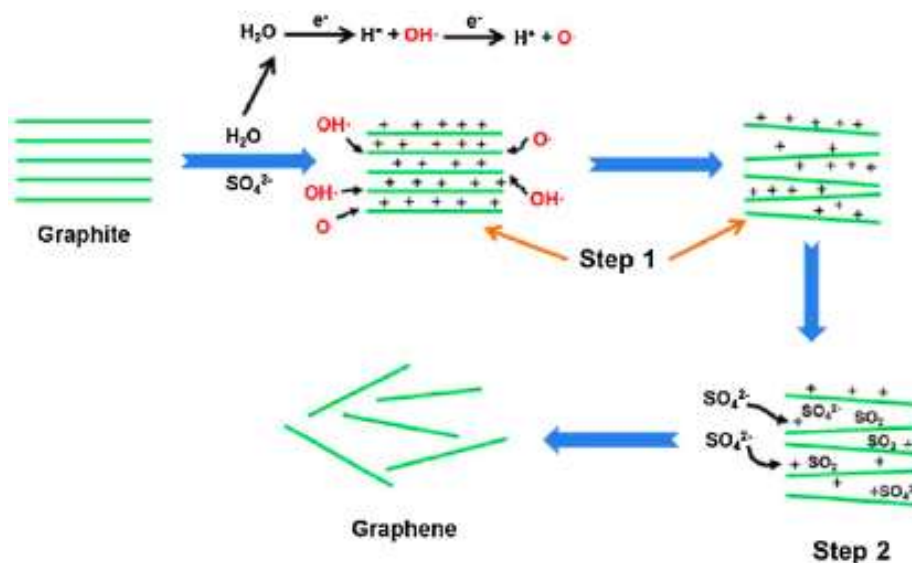


Figure I.13 : Mécanisme de l'exfoliation électrochimique.

I.7.2.3 Exfoliation Chimique :

Cette technique est aussi appelée la méthode de Hummer modifiée, elle consiste en la création de suspensions colloïdales à partir du graphite. Cette dernière est réalisée en plusieurs étapes (oxydation, purification, extraction, filtration, réduction). L'étape de l'oxydation permet de produire l'oxyde de graphène à partir du graphite, d'oxydants et d'acides. Ces derniers vont créer des fonctions d'hydroxyde, d'époxyde, des groupes carbonyle et carboxylique dans le matériau de base (graphite). La purification de l'oxyde du graphite pour obtenir l'oxyde de graphène est effectuée à l'aide des étapes de centrifugation (3000 rpm) et une solution d'acide (mélange piranha). Après cette étape, l'extraction et la filtration d'oxyde de graphène (GO) est réalisée en utilisant un filtre en cellulose. L'oxyde de graphène est suspendu et mis dans un bain d'eau nana pure afin d'obtenir une solution d'oxyde de graphène (GO). Cette solution est filtrée et exposée à l'hydrazine pour obtenir l'oxyde de graphène réduit (G R ou RGO).

Le film obtenu est ensuite transféré sur un substrat (lamelle de verre ou SiO_2). L'étape suivante consiste à éliminer la cellulose de l'échantillon. Le nombre de feuilles de carbone, plus précisément l'épaisseur du film de graphène obtenu dépend de la concentration de la solution d'oxyde de graphène (N'Diaye, 2016).

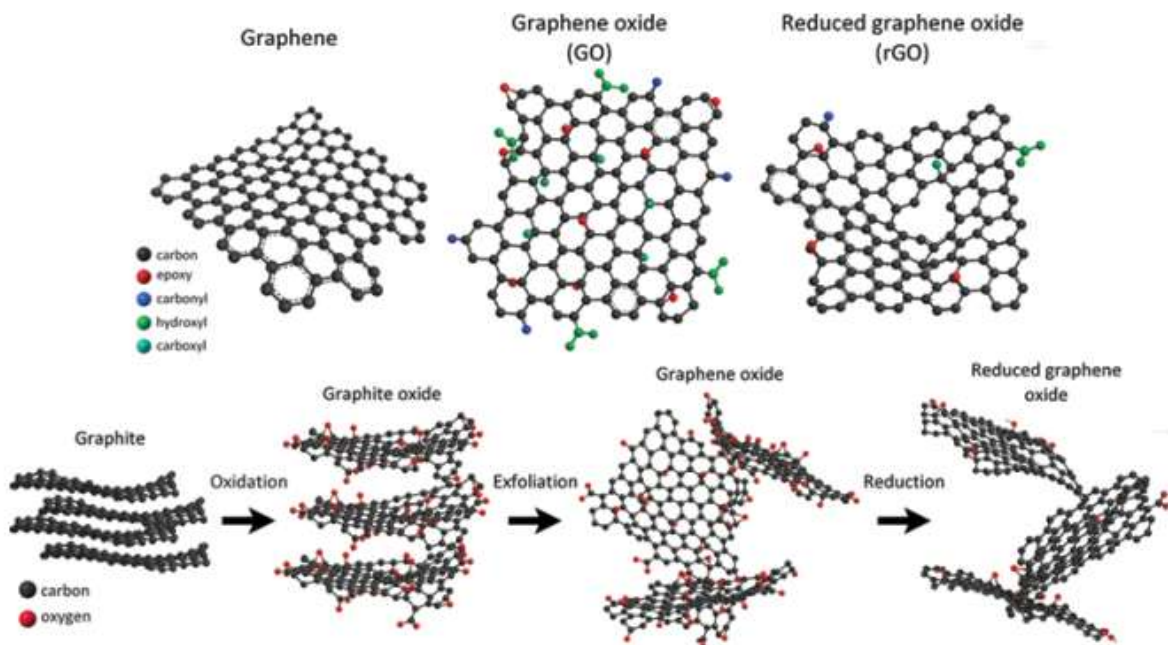


Figure I.14 : Les étapes de l'exfoliation chimique.

Chapitre II : Les composites de graphène

II.1 Introduction :

Les matériaux composites contiennent dans leurs structure deux ou plusieurs constituants chimiquement distincts, avec des propriétés plus intéressantes et même exceptionnelles (Conductivités électrique et thermiques, propriétés optiques et magnétiques, légèreté, flexibilité, résistances chimique et mécanique élevées...etc.) par rapport au propriétés individuelles des constituants. En raison de ces propriétés, les matériaux composites sont considérés comme un remplacement des matériaux traditionnels utilisés dans presque tous les domaines actuels et même future (aérospatial, médical et paramédical, militaire, industries chimique, pétrochimique et pharmaceutique, traitement des eaux et des déchets, industries des pâtes et papiers, domaine énergétique et semi-conducteurs, technologies des téléphones et micro-portables ...etc.).

Les matériaux composites de graphène actuels comprennent en plus du graphène : des ions métalliques, des nanoparticules, des nanostructures de métal et d'oxydes métalliques, des matériaux carbonés, des espèces moléculaires et des composants biologiquement actifs tels que des enzymes, des protéines, des anticorps et des antigènes.

II.2 L'intérêt des composites de graphène :

L'intégration du graphène dans des matrices polymères (aussi avec d'autres matériaux inorganiques) pour former des composites multifonctionnels a pour objectif d'améliorer les propriétés des matrices polymères, telles que les propriétés mécaniques, électriques, thermiques et d'absorption des micro-ondes pour les nouvelles applications dans les industries automobile, aérospatiale, de la construction, biomédicale et électronique.

L'association du graphène au polymère et à certains autres matériaux a comme objectifs aussi d'améliorer leur durée de vie au sein de composites ou de revêtements, *via* ses propriétés de protection à la corrosion et d'amélioration de la diffusion thermique, la conductivité électrique (spécialement pour les polymères conducteurs) ...etc.

Dans ce travail, on s'intéresse au composites du graphène avec les métaux, les polymères conducteurs et mixtes métaux-polymères conducteurs.

II.3 Types de composites de graphène :

On trouve dans la littérature deux grandes classifications des composites de graphène :

- 1- Selon la géométrie des additifs utilisés, on a dans ce cas les composites fibreux et les composites particulaires.
- 2- Selon la nature des constituants du composites,

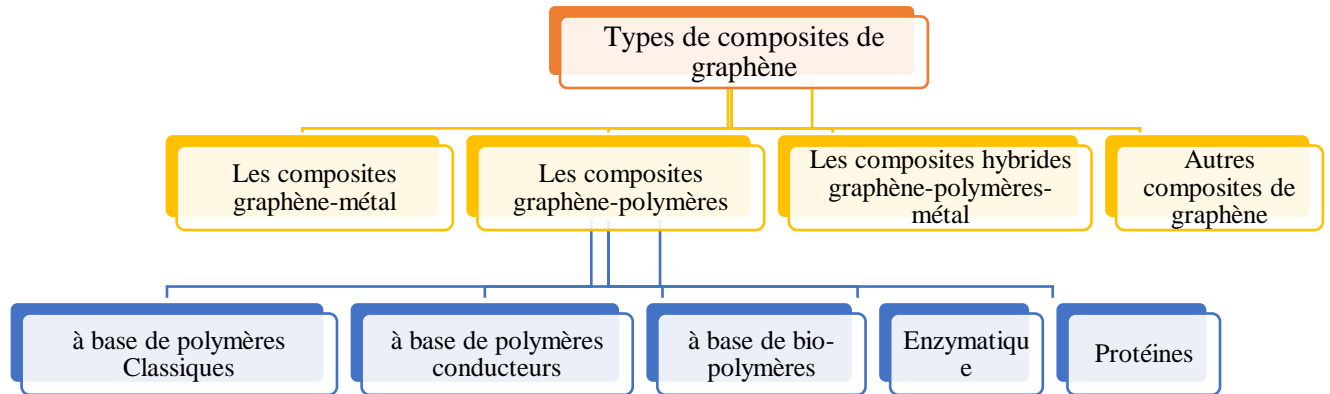


Figure II.1 : Les types de composites de graphène

Selon la nature des matériaux constituant le composite à base de graphène on a quatre types de composites de graphène :

- Les composites graphène-métal
- Les composites graphène-polymères
 - o À base de polymères classiques
 - o À base de polymères conducteurs
 - o À base de bio- polymères
 - o À base d'Enzymes
 - o À base de protéines
- Les composites hybrides graphène-polymères-métal
- Autres composites de graphène : ce type de composites contient beaucoup d'autres matériaux qui ont été utilisés dans l'élaboration des composites de graphène tels que
 - Les matériaux céramiques
 - Les silices et verres
 - Les argiles
 - Diverses molécules organiques
 - Bio-matériaux
 - ...etc.

II.3.1 Les composites polymères conducteurs - graphène :

Les polymères conducteurs tels que : la polyaniline (PANI), le polypyrrole (PPy) et le polythiophène (PTh) qui présentent des propriétés très intéressantes : une bonne conductivité électrique, une charge et une décharge rapides, et des matériaux d'électrode respectueux de l'environnement qui ont des capacités plus élevées en plus du faible coût de production, mais présentant des inconvénients tels que : l'instabilité et la dégradation lorsqu'ils sont utilisés

comme électrodes dans les systèmes électrochimiques, l'utilisation de ces polymères pour la préparation des composites avec le graphène a pour objectifs de remédier à ces problèmes grâce aux nouvelles propriétés de ces composites.

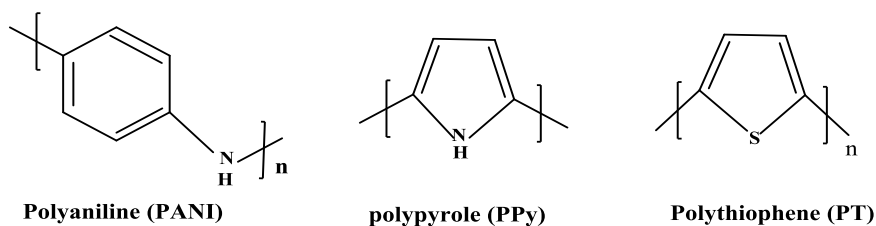


Figure II.2 : Structure chimique des polymères conducteurs : la polyaniline (PANI), le polypyrrole (PPy) et le polythiophène (PTh).

II.3.1.1 Les polymères conducteurs :

Se présentent sous forme de chaînes polymères qui présentent une conjugaison totale sur chacune d'entre elle. Le caractère conducteur d'un polymère conjugué est dû à l'alternance de liaisons simples et doubles entre les atomes de carbone le long de la chaîne, les électrons peuvent se déplacer tout au long de la chaîne et induire la conductivité de ces polymères.

Les polymères peuvent être décrits par un modèle de bandes analogue à celui des semi-conducteurs classiques. L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la bande de valence HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) vers le bas de la bande de conduction LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) est appelée gap du polymère (BOUCHAREB youcef, 2012) .

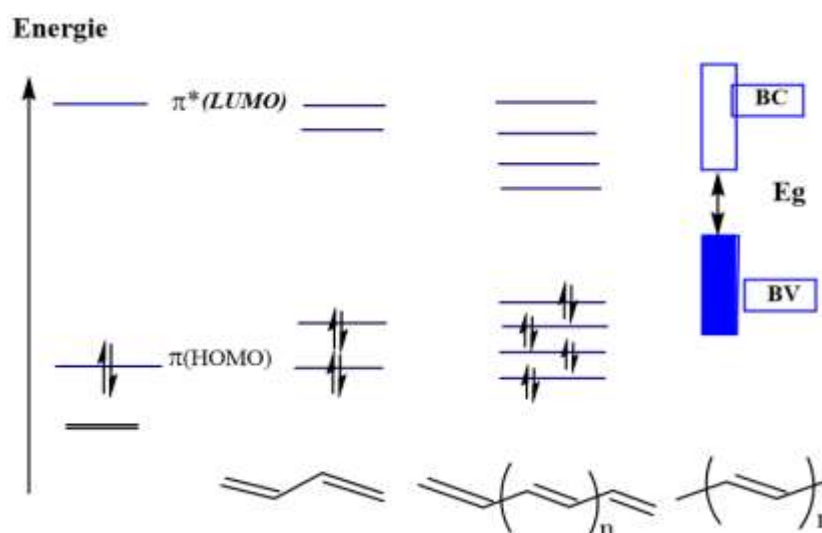


Figure II.3 : Niveaux d'énergies et structure des bandes des polymères conducteur.

Le gap d'un polymère conducteur est typiquement compris entre 1,5 et 3 eV. Ceci implique qu'un polymère conjugué absorbe (ou émet) la lumière dans le domaine du visible.

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés aussi bien par voie chimique (oxydation catalytique) que par voie électrochimique (électro polymérisation) qui produit des films avec des propriétés et structures mieux définies et contrôlées par rapport à la voie chimique (GUERGOURI Mounia, 2012).

a. La polyaniline (PANI) :

La polyaniline est constituée d'une succession de cycles aromatiques, de type benzène diamine et/ou quinone di-imine, pontés par un hétéroatome d'azote.

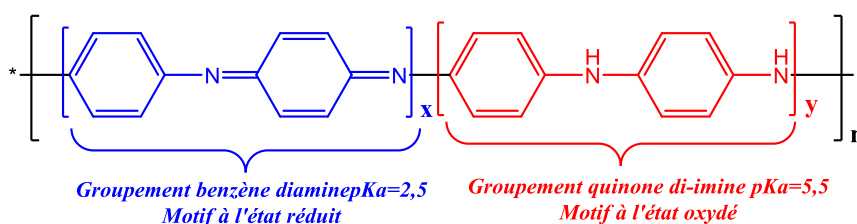


Figure II.4 : Représentation chimique de la polyaniline. (BAAZIZ M, 2010)

La polyaniline est un polymère intrinsèquement conducteur. Son enchaînement de doubles liaisons conjuguées lui confère des propriétés semi-conductrices lorsqu'elle est dans son état non dopé et des propriétés conductrices lorsqu'elle est dans son état dopé. Sous sa forme émeraude base (forme oxydée à 50%), la polyaniline est un semi-conducteur dont le gap théorique est estimé à 1,4 eV.

✓ **Etats d'oxydation**

La polyaniline a la particularité d'exister sous différentes formes selon son état d'oxydation :

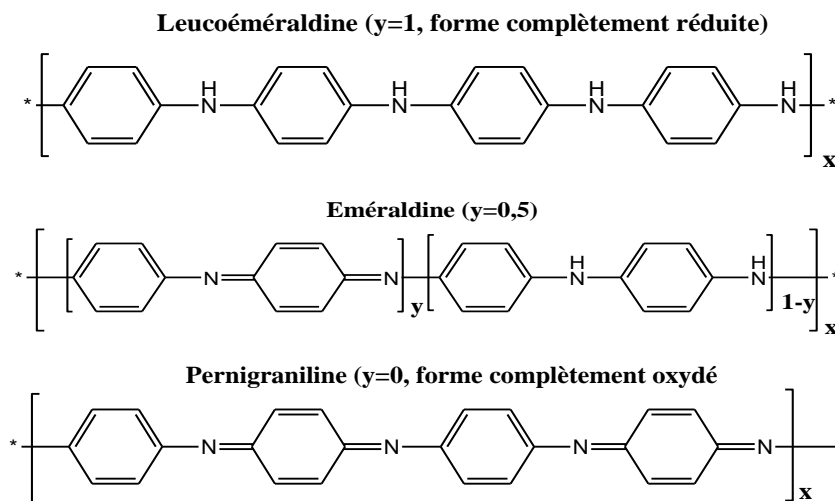


Figure II.5 : Les différents états d'oxydation de la PANI.

L'éméraldine base est la forme de la polyaniline la plus couramment employée du fait de sa bonne stabilité dans les conditions ambiantes.

✓ **Mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline**

La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère, afin d'obtenir un cation radical (Figure III.6). Le radical cation aniline possède plusieurs formes de résonance.

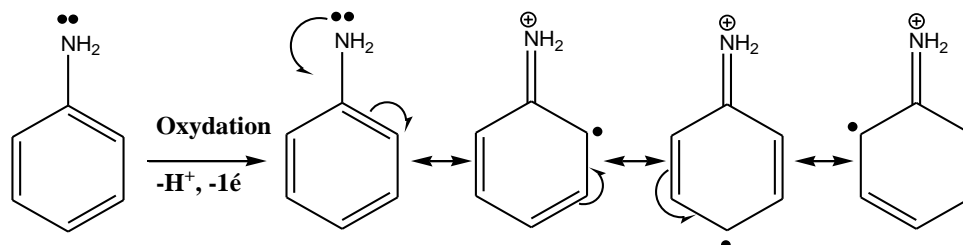


Figure II.6 : Formation du cation radical de l'aniline.

Deux mécanismes sont proposés :

- Le couplage du cation radical formé avec une molécule neutre de l'aniline (Figure II.7)

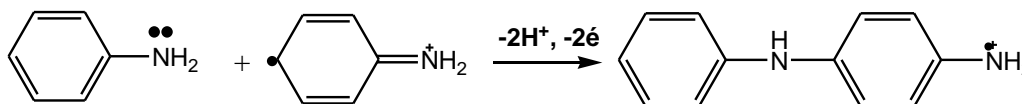


Figure II.7 : Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline

- Où bien le couplage de deux cations radicaux (Figure II.8).

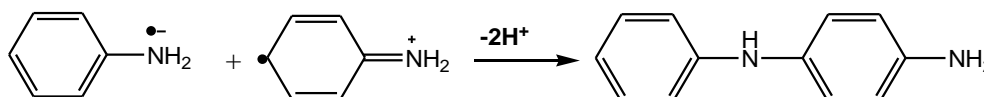


Figure II.8 : Couplage de deux cations radicaux.

Dans l'étape de propagation de la chaîne polymère, le dimère est oxydé en un cation radical, puis il est de nouveau couplé avec un cation radical, ou peut être couplé avec un autre dimère de type cation radical (Figure II.9).

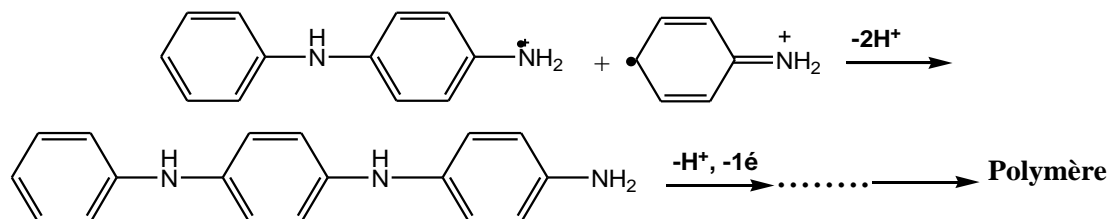


Figure II.9 : Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.

La chaîne polymère obtenue est sous la forme réduite, Leucoéméraldine base (LEB). Lors de l'étape de propagation, cette forme est alors oxydée et se transforme en Pernigraniline base PNGB (Figure II.10).

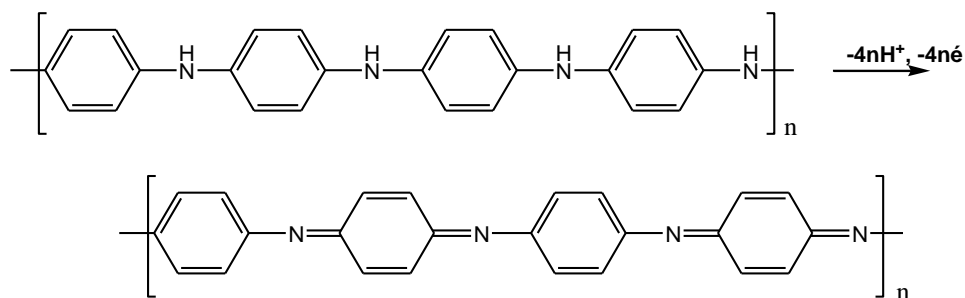


Figure II.10 : Oxydation de la forme leucoéméraldine on pernigraniline.

Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit à l'état semi -oxydé par l'intermédiaire de réactions d'oxydo- réduction du monomère (Figure II.11).

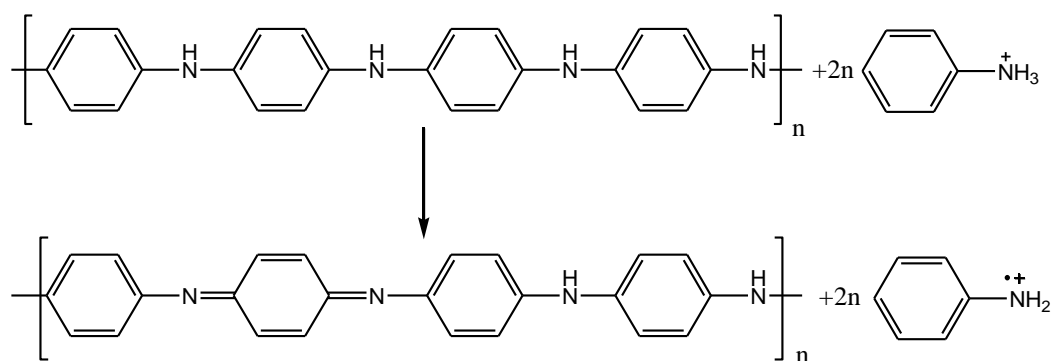


Figure II.11 : Transformation de l'état totalement oxydé à l'état semi-oxydé.

La polymérisation se fait en milieu acide, ce qui permet simultanément la protonation des sites imines, forme base de la PANI. A ce stade, la polyaniline est sous sa forme émeraaldine sel.

b. Le polypyrrole (Ppy) :

Le pyrrole est un hétérocycle aromatique à cinq atomes, dont un atome d'azote. La formule moléculaire pour un pyrrole est C_4H_5N , l'énergie de résonance est de 24 Kcal/mol, le pyrrole fus isolé pour la première fois à partir du goudron d'os en 1934 par RENGE, purifié et analysé quelque temps après par ANDERSON, puis viennent d'autres qui constatèrent la facilité avec laquelle le pyrrole s'oxyde à l'air, ainsi que la formation d'un trimère, tri pyrrole en milieu acide.

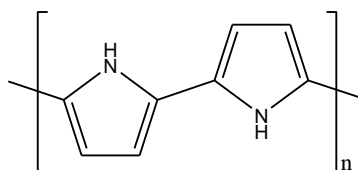


Figure II.12 : La structure de polypyrrole.

Le pyrrole fait partis des simples hétérocycliques pentagonaux tel que le furanne et le thiophène, il manifeste des propriétés aromatiques importantes. Il possède à la fois un caractère basique (doublet sur l'azote) et acide (l'habilité de l'hydrogène), mais il se comporte comme une base très faible en perdant son aromaticité (LAMIRI Leila, 2011).

✓ **Polymérisation :**

Le mélange de deux solutions aqueuses concentrées de pyrrole et de chlorure ferrique conduit en quelques minutes à une poudre noire de polypyrrole : la polymérisation et l'oxydation sont simultanées, le polymère obtenu est directement dans une forme dopée.

Les mécanismes de polymérisation du pyrrole sont complexes, on peut en donner un schéma simplifié correspondant à la réaction de polymérisation du pyrrole en présence de FeCl₃.

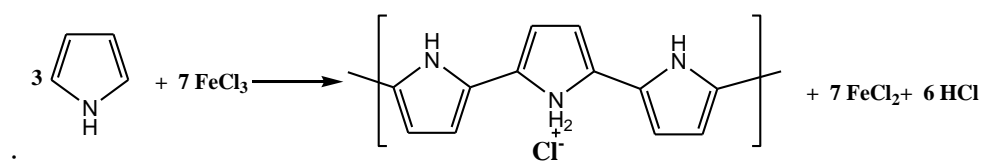


Figure II.13: Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique.

II.3.2 Composites graphène-métal :

Les composites graphène- et métal/oxyde métallique de (Au, Pt, Ag, Pd, Ni, Cu...etc.) et grâce à leurs propriétés remarquables et spécialement lorsqu'on utilise les nanocomposites trouvent de larges applications dans divers domaines tels que la catalyse, cellules solaires, le secteur biomédical, fabrication des électrodes, des capteurs et pour le stockage d'énergie...etc.

II.3.2.1 Les composites graphène-nickel :

Le nickel est un élément présent dans tous les sols et il occupe le 24^e rang parmi les métaux les plus abondants de la croûte terrestre. C'est un élément métallique d'un blanc grisâtre, dur, résistant et plusieurs spécialistes croient qu'il est essentiel pour bon nombre de plantes et d'animaux ainsi que pour les humains. Il possède des propriétés recherchées, dont la résistance à la corrosion dans des milieux acides et basiques, une haute résistance à diverses températures et une belle apparence.

Le Nickel est un matériau très abondant et peu chers avec des caractéristiques assez intéressantes, il est utilisé pour les revêtements anticorrosifs, dans la catalyse ...etc.

Les composites de Ni / graphène par électrodéposition présentent des capacités élevées ce qui est très utile pour une promotion rapide de charge-décharge faradique sur les feuilles de graphène (Z.C.Xing, 2013).

II.3.3 Les composites mixtes polymères-métal (métal oxyde)- graphène :

Les composites mixtes polymères conducteurs - graphène avec des nanoparticules métalliques tirent parti des composants organiques et inorganiques, qui possèdent les propriétés combinées que les autres matériaux n'ont pas. Cette combinaison offre une voie attrayante pour renforcer l'interaction électronique entre les deux composants par modification morphologique et reconstruction structurelle. Cette forte interaction électronique augmente les activités électrochimiques et électro catalytiques et les capacités de détection des nanocomposites, par rapport aux composites polymères purs. (Williams PE, 2015)

II.4 Propriétés ciblés pour les composites de graphène :

Les propriétés visées des composites de graphène pour certains domaines d'applications sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 2 : les propriétés ciblés des composites de graphène

Propriété visée	Application ciblée
Propriété mécanique	Partie structurale dans les domaines aéronautique, spatial, automobile, défense
Conductivité électrique	Antistatisme, blindage, électromagnétique, usinage
Conductivité thermique	Dissipation de la chaleur dans les composants électroniques. Remplacement du métal dans les échangeurs thermiques
Perméabilité au gaz	Emballages alimentaires et électroniques. Transport et stockage de gaz.
Surface spécifique	Catalyse

II.5 Synthèse des composites de graphène :

Plusieurs techniques de synthèse des composites de graphène ont été rapportées dans la littérature et qui sont résumés dans le schéma ci-dessous.

Il existe deux grandes voies d'obtention des matériaux composites, la première voie la plus utilisée consiste à synthétiser chimiquement en solution le composite souhaité par les différentes techniques

La deuxième voie, qui est la voie sèche, consiste à mélanger, à extruder et/ou à broyer les différentes matières premières afin d'obtenir les composites désirés.

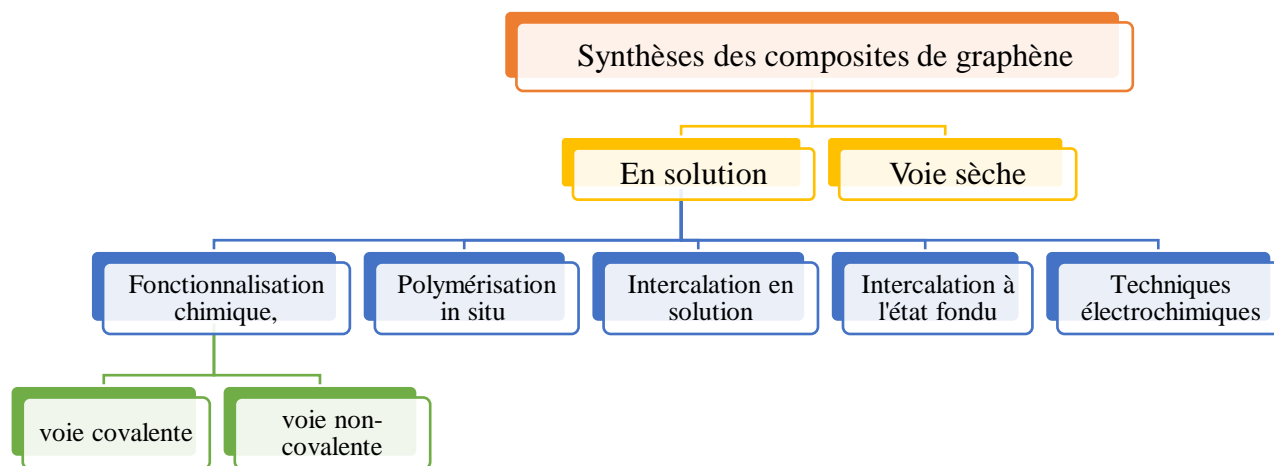


Figure II.14 : Les techniques de synthèse des composites de graphène

II.5.1 Synthèse des composites de graphène en solution :

II.5.1.1 La fonctionnalisation chimique :

La fonctionnalisation chimique du graphène se fait soit par des interactions non-covalentes qui implique l’adsorption de surfactants, de polymères ou de molécules aromatiques sur la surface du graphène à l’aide des forces électrostatiques de types (interactions π - π ou électrostatiques, liaison hydrogène ou coordination et Van der Waals) ; soit à travers des interactions covalentes sur des doubles liaisons qui impliquent une restructuration du graphène par hybridation d’atomes de carbone sp^2 en atome de carbone sp^3 ce qui va perturber la conjugaison électronique (DHAHRI Abdelwaheb, 2017).

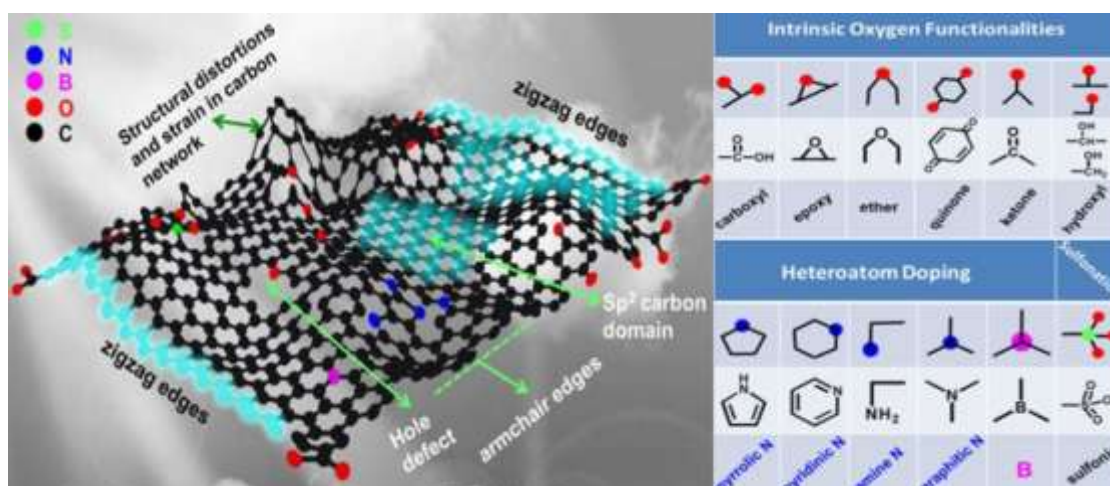


Figure II.15 : Modèle schématique général illustrant les sites actifs possibles sur le graphène et ses matériaux associés pour diverses réactions catalytiques

II.5.1.2 L'intercalation en solution :

Comprend l'agitation ou le mélange par cisaillement de suspensions colloïdales de graphène avec les polymères appropriés, suivie de l'évaporation du solvant, qui conduit le polymère adsorbé pour former des composites à plusieurs couches entre polymère et graphène tels que les composites graphène : amidon, chitosane, PLA, cellulose, alginate et gélatine.

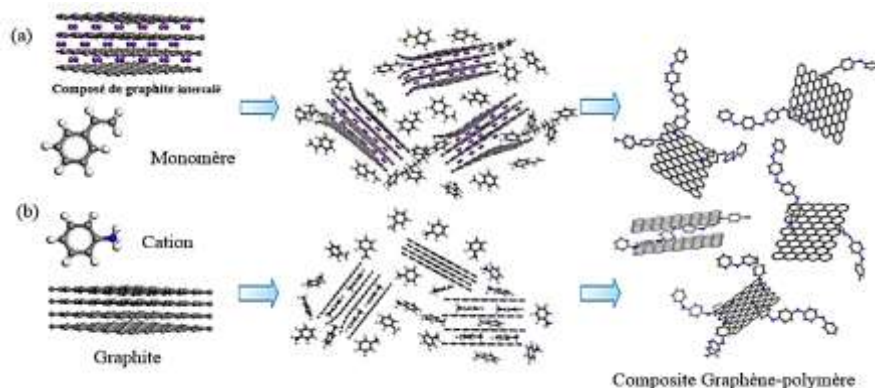


Figure II.16 : Schéma des deux types de polymérisation dans l'intercalaire de graphite : (a) polymérisation initiée par des composés pré-intercalés ; et (b) polymérisation initiée après intercalation des monomères (polymérisation par intercalation in situ) (Yifan Guo, 2018).

II.5.1.3 La polymérisation in situ :

Dans le cas des composites à matrices polymères insolubles ou thermiquement instables, qui ne peuvent être traités en solution ou en fusion, le graphène est mélangé avec les monomères ou pré polymères, parfois en la présence d'un solvant, puis la polymérisation se produit en ajustant la condition comme la température et le temps, parmi les polymères utilisés dans ce cas : méthacrylate de méthyle, résines époxy, polyimide, polyuréthane, polyacrylonitrile, polystyrène...etc.

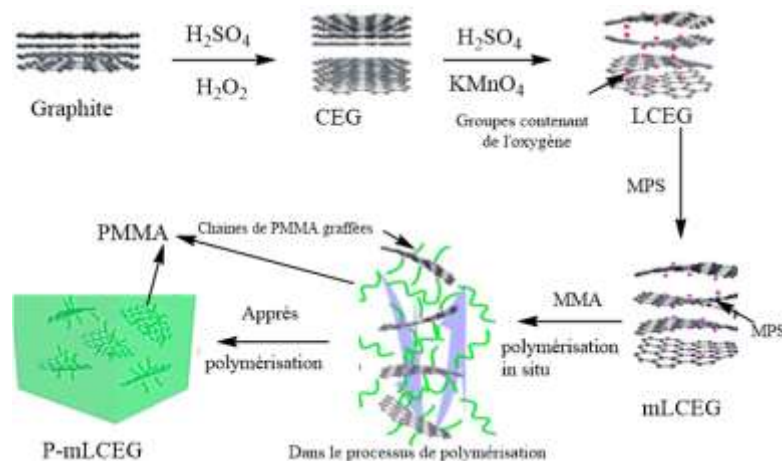


Figure II.17 : Schéma du composite PMMA/graphène par polymérisation intercouche.

II.5.1.4 L'intercalation à l'état fondu :

Le mélange à l'état fondu est un processus facile pour la distribution de particules de graphène dans une matrice polymère pour la préparation de composites thermoplastiques : polypropylène (PP), polystyrène (PS), polyéthylène téréphtalate (PET), polycarbonate (PC) et acide polylactique (PLA).

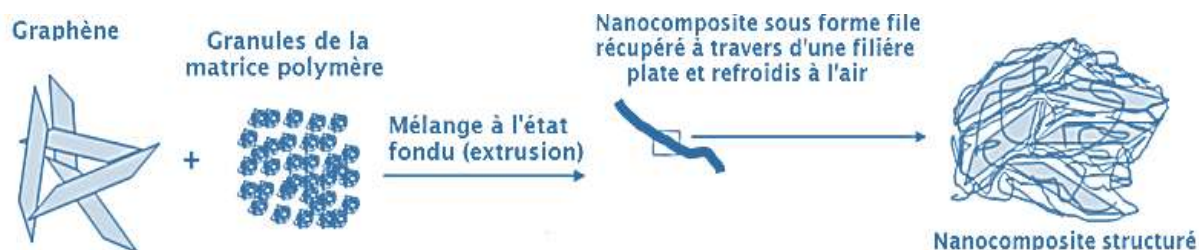


Figure II.18 : Schéma de l'intercalation à l'état fondu.

II.5.1.5 Les techniques électrochimiques :

Les techniques électrochimiques sont plus simples et permettent le contrôle des propriétés des composites de graphène élaborés (la morphologie, l'épaisseur, l'état chimique et la conductivité).

II.6 Applications des composites de graphène :

Les propriétés améliorées des nanocomposites à base de polymères conducteurs ont facilité les applications élargies dans la conversion et stockage d'énergie telle que : les batteries, condensateur, super-condensateurs, biocapteur et capteur chimique) selon la figure II.8.



Figure II.19 : Applications des nanocomposites à base de polymères conducteurs.

(Lin Zhang, 2018).

Les composites du graphène sont très utilisés actuellement aussi dans le domaine biomédical avec diverses applications biomédicales (figure I.19), telles que :

- La délivrance de médicaments / gènes ;
- La nano thérapie du cancer ;
- La bio imagerie,
- L'ingénierie tissulaire
- La bioélectronique

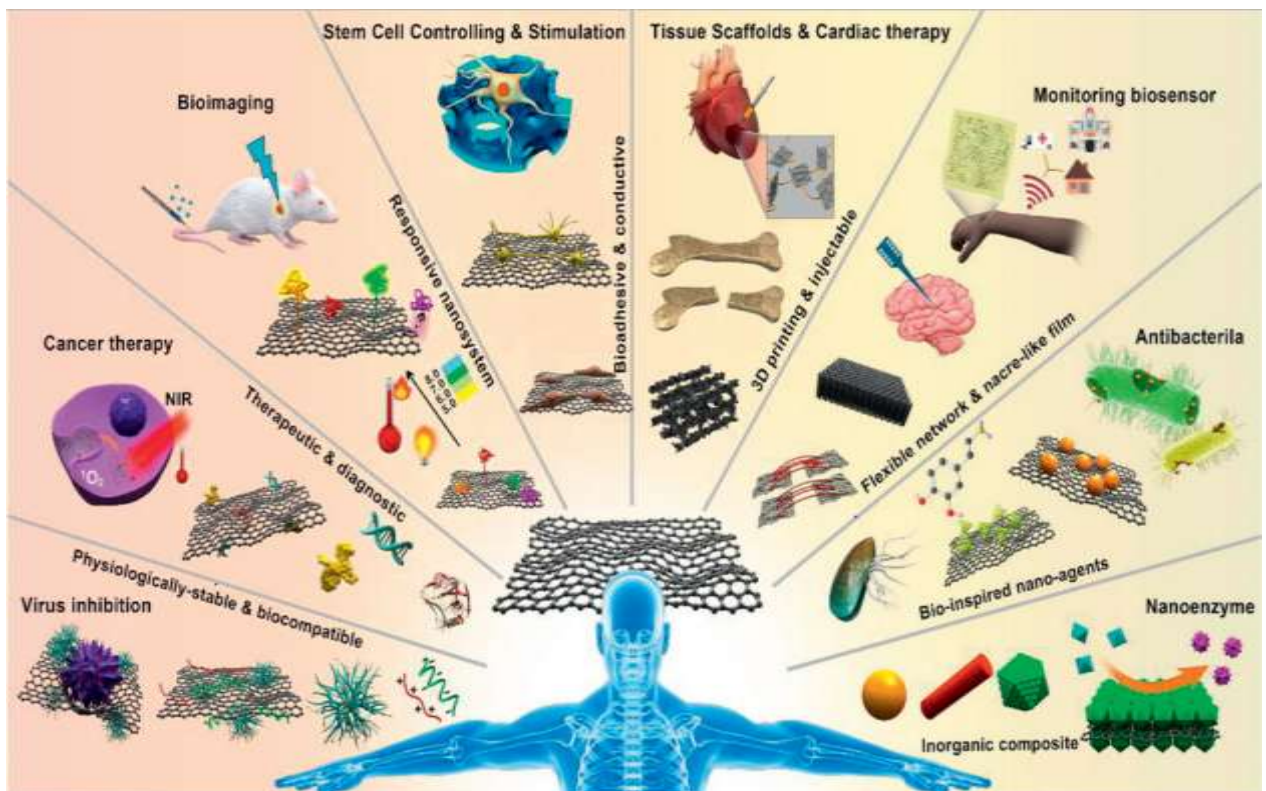


Figure II.20 : Domaines d'applications des composites du graphène dans le secteur biomédical. (Chuanxiong Nie, 2019).

Partie Expérimentale

Chapitre III: Techniques Expérimentale

III Montages et appareillages des synthèses :

Pour la réalisation de nos expériences, on utilise différents appareillages et montages pour l'élaboration et la caractérisation de nos échantillons.

III.1 Montages de synthèses :

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

Le montage utilisé pour la synthèse de l'OGr par exfoliation électrochimique, 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 continu de type MCP (M10-SP-303) avec possibilité de régler la tension ou l'intensité de courant et nous affiche les valeurs de U et I en temps réel.

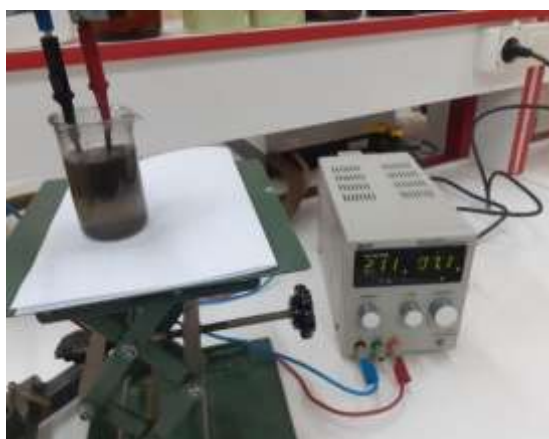


Figure III.1 : Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation électrochimique.

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

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



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

III.1.3 Montage de réduction de l'oxyde de graphène :

Le montage est utilisé pour la réduction de l'oxyde de 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).

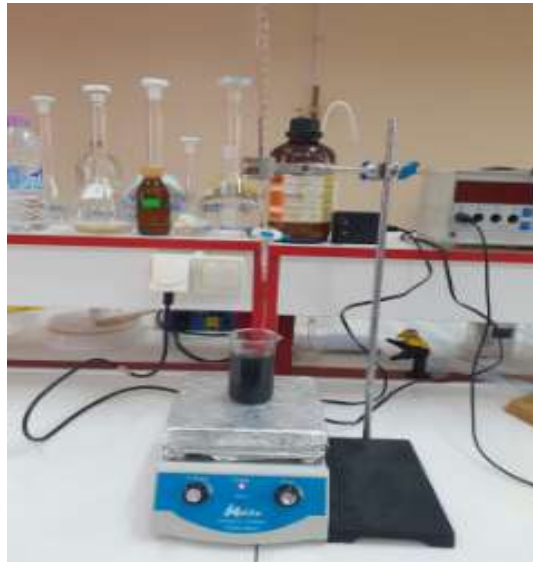


Figure III.3 : Montage de réduction de l'oxyde de graphène par l'hydrazine.

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

III.1.5 Montage des tests de dépôts électrochimiques par voltampérométrie :

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 électrochimique mis en jeu. Toutes les expériences de voltampérométrie cyclique, ont été réalisées avec un potentiostat Voltalab / Galvanosta "Model PGP201 "équipé d'une cellule à trois électrodes (de travail, contre électrode de référence).L'appareille est piloté par ordinateur à l'aide du logiciel voltmaster 4.



Figure III.5 : Photo d'appareil de voltalab.

III.2 Appareillages :

III.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 III.6 : Photo de l'étuve utilisée pour le séchage.

III.2.2 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 35 watt.



Figure III.7 : L'appareille à Ultrasons et balance analytique utilisés

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

III.3 Techniques de caractérisation :

III.3.1 La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique non destructive, son principe 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, elle donne de l'information sur les liens chimiques et les structures moléculaires. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Dans l'intervalle 4000 à 650 cm^{-1} , le spectre forme une "empreinte chimique" distinctive qui peut être utilisée pour visualiser et identifier des échantillons organiques et inorganiques.



Figure III.8 : Appareille la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR).

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.

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 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.

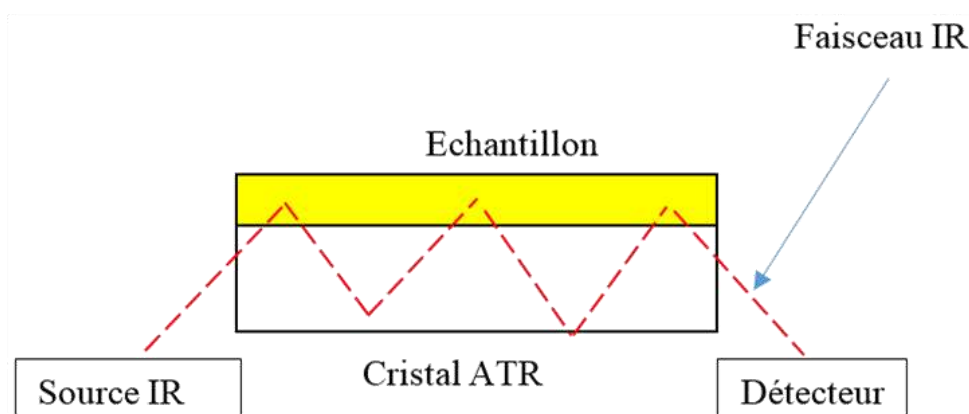


Figure III.9 : Schéma de réflexion du faisceau laser sur le cristal d'ATR.

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 :

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 650-4000 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 III.10 : Spectromètre ATR de type Agilent Cary 630 FTIR.

III.3.2 Spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie d'absorption Ultra-violet Visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est reposée 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).

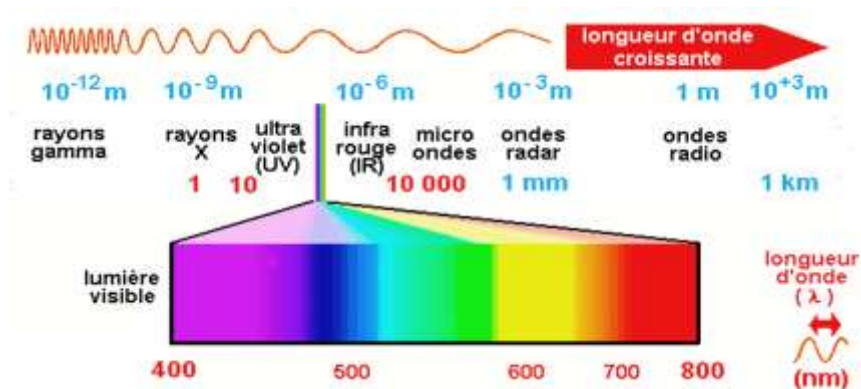


Figure III.11 : Domaine spectral de la lumière Visible.

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 III.12 : 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 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.

III.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 III.13 : Montage de tests de conductivité.

Chapitre IV :

Résultats et Discussions

Objectifs :

Les objectifs de ce travail se résume à faire :

1. Les synthèses chimique et électrochimique de l'oxyde de graphène réduit (OGr) ;
2. La synthèse chimique des composites de graphène en utilisant :
 - a. Nickel ;
 - b. Polyaniline et Polypyrrole ;
 - c. Hybrides (G-Ni, G-Ni,PANI, G-Ni-Ppy et G-Ni-PANI-Ppy).
3. Les tests de dépôts électrochimique de (PANI,PPy, PANI/PPY et Ni) sur acier.
4. Les tests par voltampérométrie cyclique sur carbone et graphène.
5. La caractérisation des échantillons élaborés
- 6.

La Figure IV.1 résume les différents composés synthétisés dans ce travail.

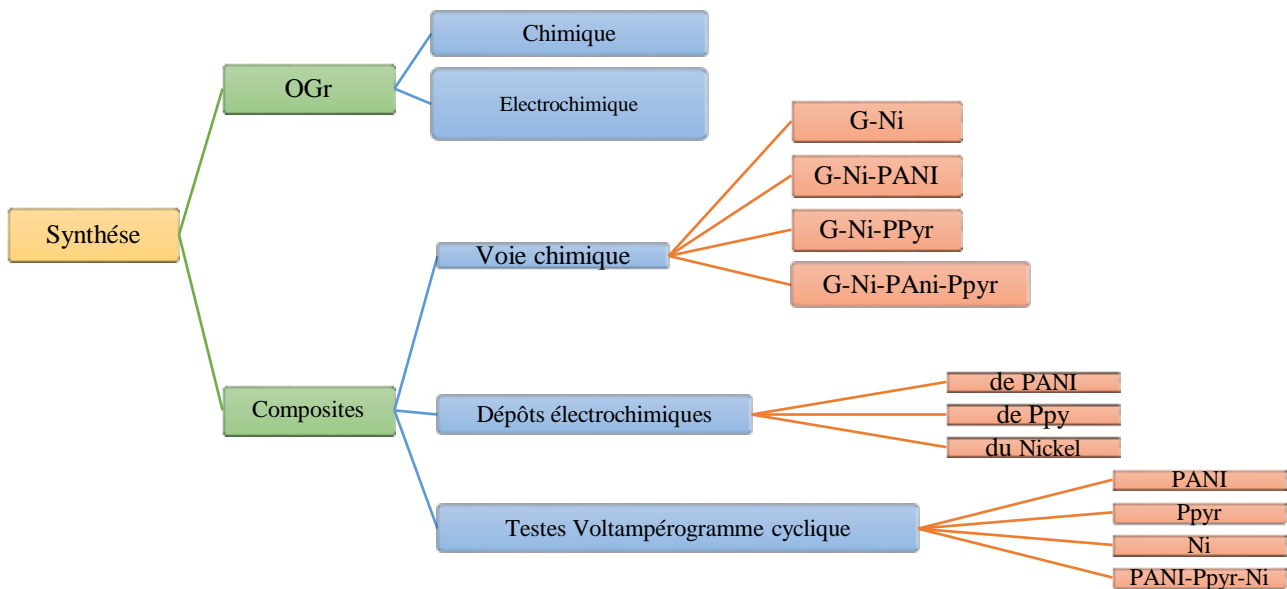


Figure IV.1 : Résumé des objectifs de notre travail.

Les réactifs utilisés :

Tableau 3 : Tableau des réactifs utilisés dans ce travail

Produits	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Densité	T _{Ebullition} (°C)	Pureté (%)
Hydroxyde de potassium	KOH	56,11	2,00	1324	-
Permanganate de potassium	KMnO ₄	158,03	2,70	-	-
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98,07	1,83	397	98
Acide chlorhydrique	HCl	36,46	1,19	48	37
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	34,01	1,13	102	33
Chlorure de Nickel	NiCl ₂ .6H ₂ O	237,69	1,92	110	98
Aniline	C ₆ H ₅ -NH ₂	93,13	1,02	184,1	99
Pyrrole	C ₄ H ₅ N	67,09	0,96	129,7	96
Persulfate d'ammonium	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	228,20	1,98	-	-
Chlorate de potassium	KClO ₃	122,55	2,34	-	99
N, N-Diméthyle formamide	C ₃ H ₇ NO	73,09	-	58	99

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

IV.1.1 Exfoliation électrochimique :

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



Figure IV.2 : Montage de la synthèse électrochimique de l'oxyde de graphène réduit (OGr).

Mode opératoire :

- Dans un bêcher de 500 ml, à température ambiante ;
- On introduit 250 ml d'une solution de KOH (1M) ;
- On immerge deux électrodes en graphite dans la solution, la distance entre deux électrodes est de 2 cm ;

- On lie les deux électrodes au générateur de courant continu ;
- On applique une tension de 3V pendant 5min, pour l'activation des électrodes ;
- Puis, on applique une tension de courant entre 10V (I□1A) pendant 1h ;
- On expose le contenu du bêcher à l'ultrason durant 1h ;
- On filtre la solution et on effectue des lavages successifs avec de l'eau distillée et d'une solution de HCl (1M) ;
- Le séchage est effectué pendant 2h dans une l'étuve à 100 °C.

Mécanisme réactionnel :

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 :

- À la cathode : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$
- À l'anode : $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

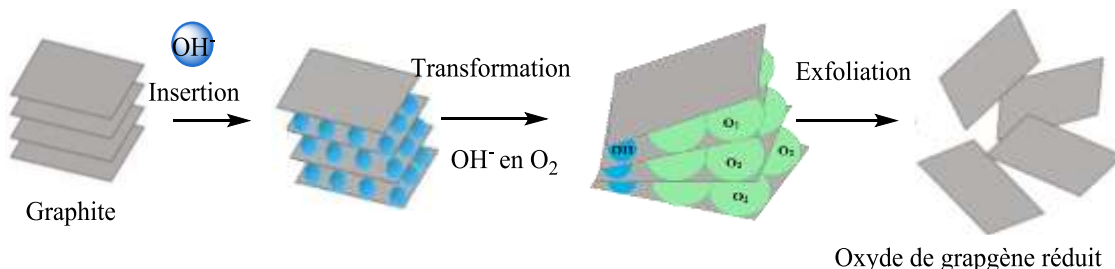


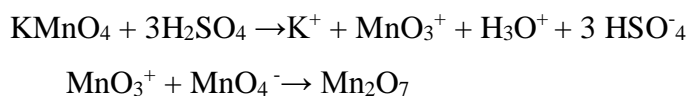
Figure IV.3 : Mécanisme d'exfoliation électrochimique avec KOH.

L'interaction électrostatique des couches graphitiques avec les ions OH⁻ qui se déplacent sous l'influence du champ électrique appliqué et son oxydant en gaz O₂ plutôt l'expansion due à la formation de gaz conduit à l'exfoliation.

IV.1.2 Exfoliation chimique (La méthode d'Hummers modifiée) (Rui Yang, 2018) :

La première étape : Synthèse de l'OG :

L'exfoliation chimique du graphite en oxyde de graphène (GO) s'effectue à l'aide de méthode d'Hummers qui implique l'utilisation de KMnO₄ comme agent oxydant en milieu acide de H₂SO₄, l'oxydation du graphite se fait à l'aide Mn₂O₇ qui se produit selon les réactions :



Mode opératoire :

- Dans un bêcher de 150 ml, on place 2 gr de graphite (0,05 μm) et 50 ml d'H₂SO₄ (1M), en suite 9 gr de permanganate de potassium (KMnO₄) a été ensuite ajouté

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, on met notre solution (de couleur violette) dans un bain marie à 35 °C avec agitation pendant 30 minutes, puis on ajoute 500 ml d'eau distillé ;
- Ensuite, on augmente la température jusqu'à 95°C avec agitation continue pendant 30 minutes ;
- On met sous ultrasons pendant 30 min puis additionne 20 ml d'eau oxygéné H₂O₂ (30%) la solution passe de la couleur violette au couleur marron ;



Figure IV.4 : Etapes de synthèse de l'OG par la méthode d'Hummers modifiée.

- Enfin, on lavage abondamment à l'eau distillée puis avec du HCl (1M) ;
- On filtre la solution et on sèche à 120 °C à l'étuve pendant 24h
- Durant l'expérience, on a une augmentation progressive de la température de 5 à 95 °C ;



Figure IV.5 : Variation de la couleur de la solution lors des étapes d'exfoliation chimique.

- La couleur noire du mélange devient violette après l'ajout de KMnO₄, puis elle vire vers la couleur marron après l'ajout de l'eau oxygéné H₂O₂.

La deuxième étape : La réduction de l'OG par hydrazine :

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

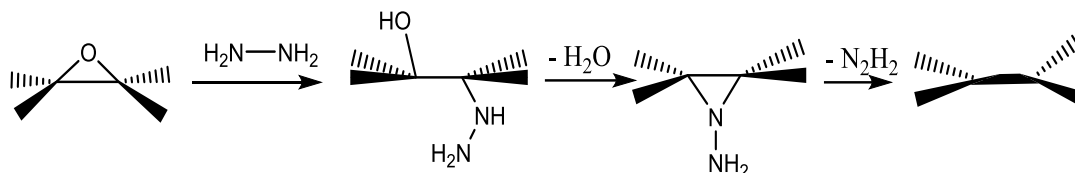


Figure IV.6 : Schéma réactionnel proposé pour la réduction du groupement époxy de l'OG par l'hydrazine.

Mode opératoire :

➤ Dans un bêcher de 200 ml, on disperse 0,375 gr d'OG dans 100 ml d'eau distillée sous agitation puis avec les ultrasons pendant 45 min ;



Figure IV.7 : Montage de réduction de l'OG par l'hydrazine.

- On met la dispersion du graphène dans un bain de marie à 90 °C ; sous agitation, on ajoute, goutte à goutte 5ml d'hydrazine (N_2H_4);
- On effectue la filtration avec plusieurs lavages successifs avec de l'eau distillée puis avec HCl (1M) ;
- Enfin, on sèche à 100 °C à l'étuve pendant 2h.



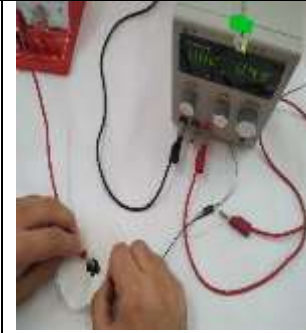
IV.1.3 Caractérisation :

Pour la caractérisation des échantillons élaborés, on a utiliser plusieurs techniques de caractérisation : tests de conductivité, solubilité, spectroscopie FTIR et UV-Visible.

IV.1.3.1 Tests de conductivité :

Les tests de conductivité sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 4 : Tests de conductivité pour OG et OGr.

Exfoliation	Electrochimique	Chimique	
Produits	OGr	OG	OGr
Photos			
Conductivité	Conducteur	Non Conducteur	Conducteur

Discussion :

Aspect et solubilité : le graphène et l'oxyde de graphène ont une couleur noir-grise, ils sont un peu dispersible dans l'eau et plus soluble dans le DMF tandis que l'oxyde de graphène qui contient des fonctions oxygénées avec une couleur marron est soluble dans l'eau.

La conductivité : L'oxyde de graphène élaboré par exfoliation chimique du graphite n'est pas conducteur à cause 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 peu de fonctions oxygénées et la conjugaison ne s'est pas fortement affectée.

IV.1.3.2 Caractérisation par spectroscopie infra rouge (FTIR) :

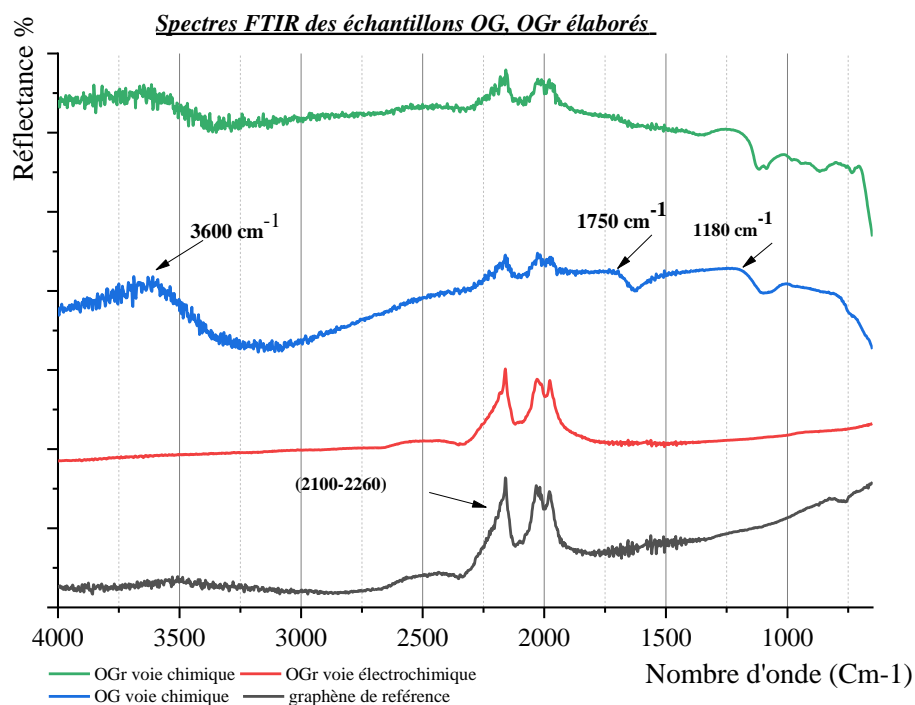


Figure IV.8 : Spectres FTIR de l'OG et OGr synthétisé par voie chimique (a, b), OGr par voie électrochimique (c) en comparaison avec le graphène de référence(d).

Discussion :

Les spectres de l'oxyde de graphène (OG) élaboré par exfoliation chimique présentent les fonctions oxygénés ($\text{C}=\text{O}$ à 1730 cm^{-1}) présents sur les bords de la feuille, la vibration d'étirement des groupes époxy $\text{C}-\text{O}$ (1180 cm^{-1}), la bande d'élongation vers 3600 cm^{-1} est associée à l'eau piégée et aux fonctions hydroxyle ($\text{O}-\text{H}$) libre dans la structure de l'OG et de l'OGr, celui de l'oxyde de graphène réduit présente moins de fonctions oxygénés soit en qualité soit en intensité de signal, ceci est dû à ce qu'on a une oxydation moins poussée que celle de l'oxyde de graphène. Tandis que le spectre du graphène ne présente pas les pics correspondant aux fonctions oxygénés ($\text{O}-\text{H}$, CO , $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, ...) puisqu'il est constitué seulement de carbone Sp^2 avec des liaisons ($\text{C}-\text{C}$ et $\text{C}=\text{C}$), deux pics à 2100 cm^{-1} attribués aux vibrations squelettiques des domaines graphite (le Sp^2 aromatique $\text{C}=\text{C}$) le deuxième devrait apparaître à environ 450 cm^{-1} attribué aux vibrations de molécules d'eau adsorbées (étirement OH). L'intervalle $2100-2260$ correspond soit aux liaisons $\text{C}=\text{C}$ ou $\text{N}\equiv\text{N}$, 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 (M.Zhang & al, (2020)).

IV.1.3.3 Caractérisation par spectroscopie UV-Visible :

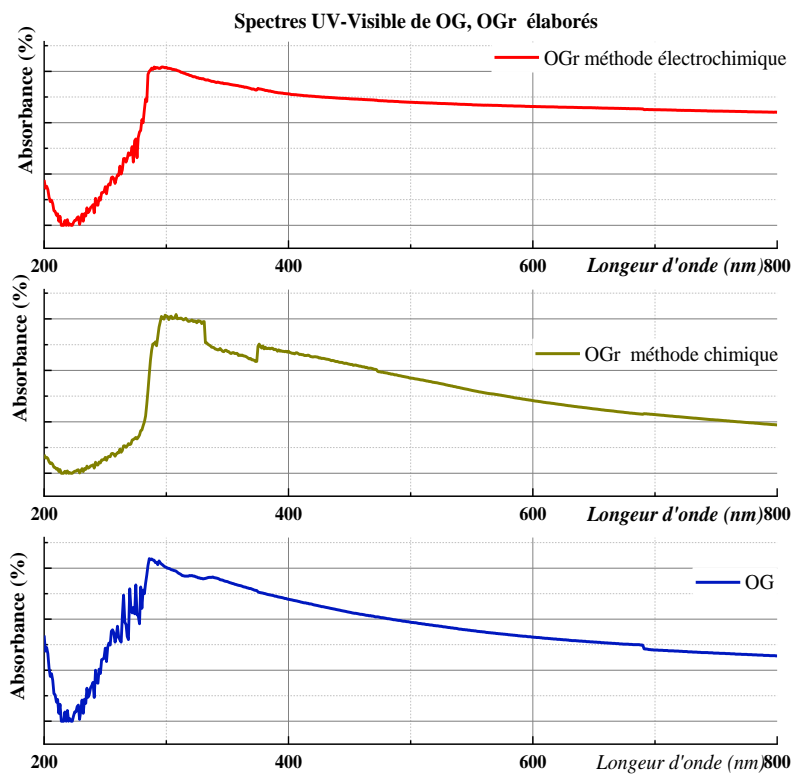


Figure IV.9 : Spectre UV-Visible de l'OG et l'OGr dans l'eau.

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.

IV.2 Synthèse chimique des composites :

Le tableau ci dessous représente les réactions réalisées pour la synthèse des différents composites de Graphène avec le Nickel, polyaniline et polypyrrole par voie chimique :

Tableau 5 : Tableaux de toutes les réactions

Composite	Réactifs
Graphène- Nickel	Hydrazine
Graphène- Nickel- PANI	Hydrazine + $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
Graphène- Nickel- Ppy	Hydrazine + $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
Graphène- Nickel-PANI-Ppy	Hydrazine + $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Le rôle de l'Hydrazine c'est la réduction des ions Ni^{2+} en Ni métallique

Le rôle de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ c'est l'oxydation des ions Ni^{2+} ou Ni en NiO et la polymérisation oxydative de l'aniline et pyrrole

IV.2.1 synthèse du composite Graphène- Nickel :

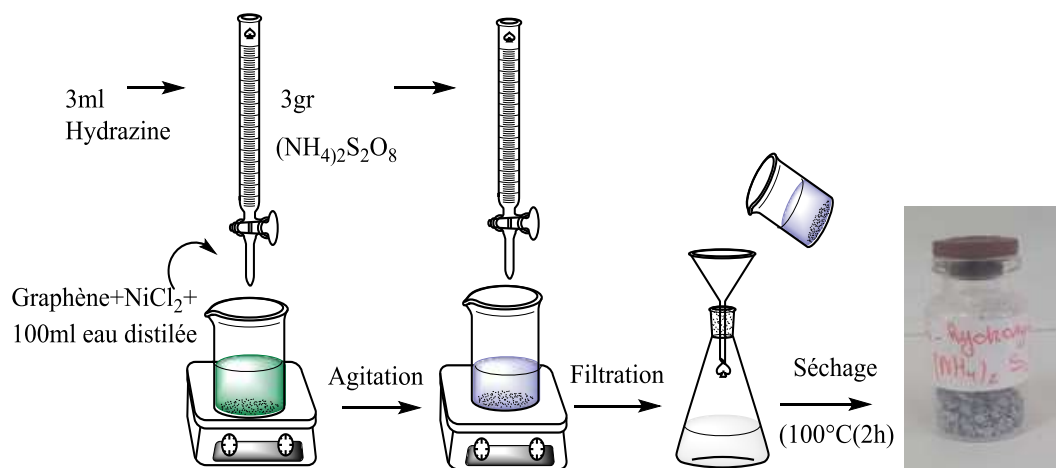


Figure IV.10 : Montage de synthèse du composite Graphène-Nickel.

Mode opératoire :

- Dans un b cher de 100 ml, on met 0,05 gr de graphène, 0,5 gr NiCl_2 dans un 100 ml d'eau distillée ;
- Sous agitation, on ajoute goutte à goutte 3ml d'hydrazine ;
- On ajoute goutte à goutte 0,65 l/mol de concentration de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ dans le b cher ;
- On filtre la solution ;
- On sèche à 100  C à l'étuve pendant 2h.

IV.2.2 Synthèse du composite Graphène- Nickel- PANI :

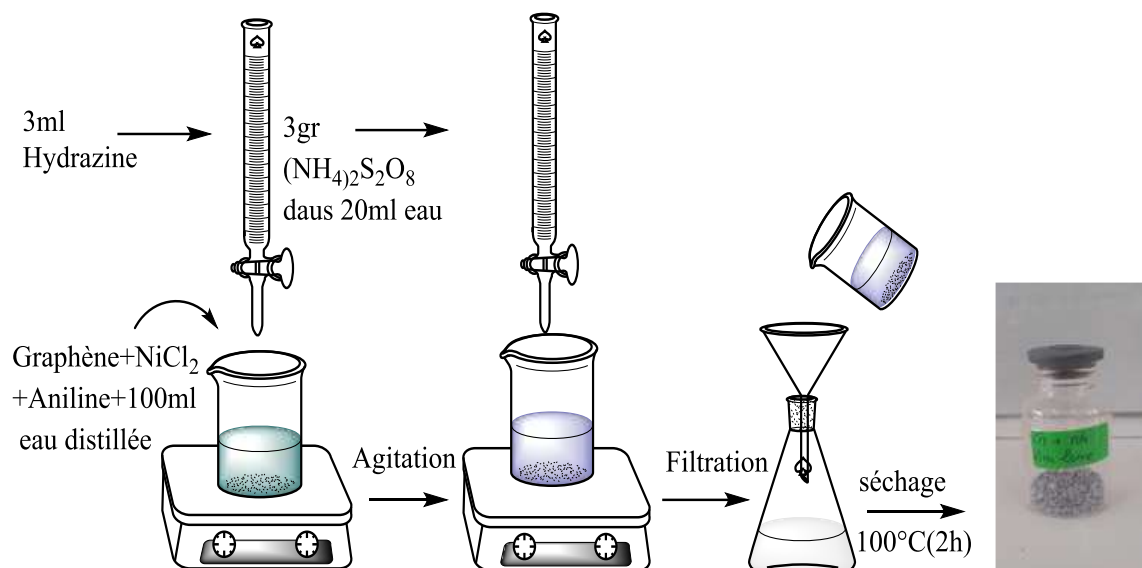


Figure IV.11 : Montage de synthèse du composite Graphène-Nickel-PANI.

Mode opératoire :

- Dans un b cher de 100 ml, on met 0,05 gr graphène et 0,5 gr NiCl_2 dans un 100 ml eau distillée ;
- Sous l'agitation, on ajoute 3 ml d'hydrazine goutte à goutte ;
- Puis on ajoute 1 ml de Aniline ;
- On ajoute goutte à goutte 0,65 l/mol de concentration de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ dans le b cher ;
- On fait la filtration ;
- On sèche à 100  C à l'étuve pendant 2h.

IV.2.3 synthèse du composite Graphène- Nickel – Ppy :

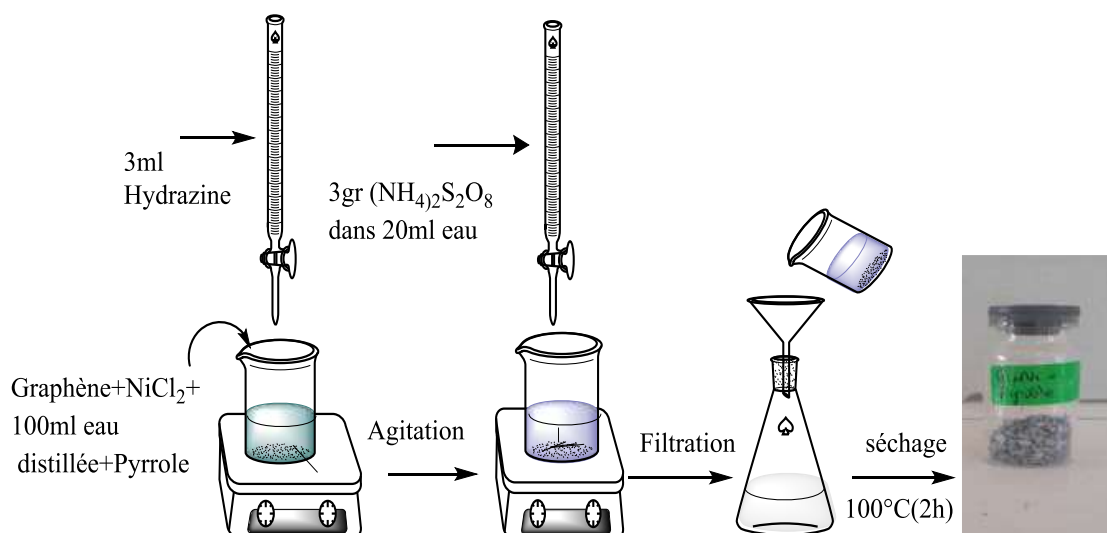


Figure IV.12 : Montage de synthèse du composite Graphène-Nickel-Ppy.

Mode opératoire :

- Dans un bêcher de 100 ml, on met 0,05 gr graphène et 0,5 gr Nickel dans un 100 ml eau distillée ;
- Sous l'agitation, on ajoute 3 ml d'hydrazine goutte à goutte ;
- Puis on ajoute 1 ml de pyrrole ;
- On ajoute goutte à goutte 0,65 l/mol de concentration de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ dans le bêcher ;
On fait la filtration.
- On sèche à 100 °C à l'étuve pendant 2h.

IV.2.4 synthèse du composite Graphène- Nickel -PANI-PPy :

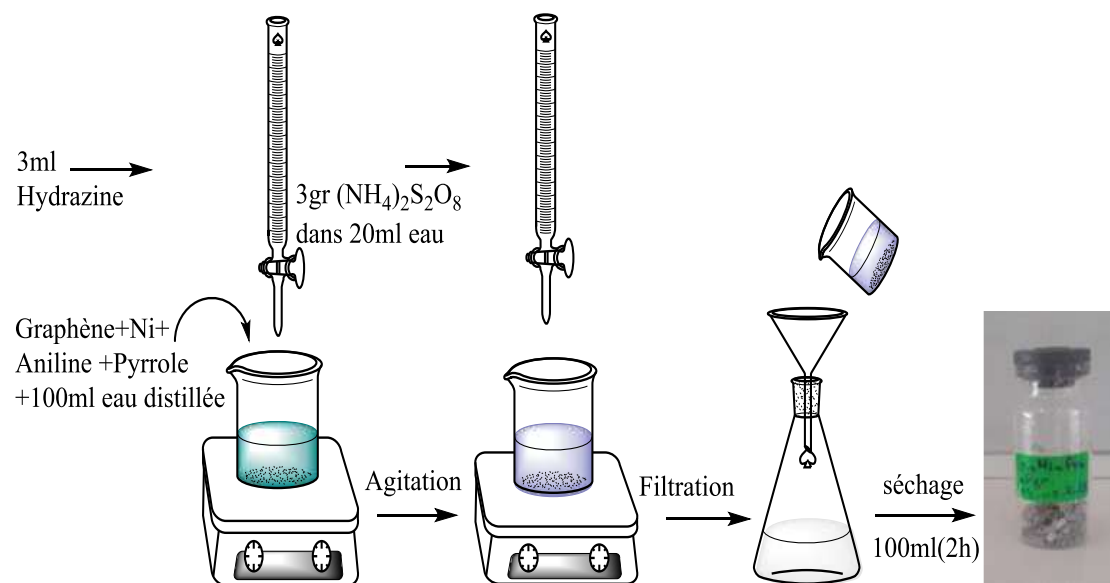


Figure IV.13: Montage de synthèse du composite Graphène-Nickel-PANI-Ppy.





Mode opératoire :

- Dans un bêcher de 100 ml, on met 0,05 gr graphène et 0,5 gr Nickel dans un 100 ml eau distillée ;
- Sous l'agitation, on ajoute 3 ml d'hydrazine goutte à goutte ;
- Puis on ajoute 1 ml de PPY ;
- On ajoute goutte à goutte 0,65 l/mol de concentration de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ dans le bêcher ;
- On fait la filtration ;
- On sèche à 100 °C à l'étuve pendant 2h.

IV.2.5 Caractérisation :

IV.2.5.1 Tests de conductivité et Solubilité :

Tableau 6 : Tests de conductivité et Solubilité

Composite	OGr- NiO	OGr- NiO - PANI	OGr- NiO -Ppy	OGr- NiO - PANI- Ppy
Aspect				
Conductivité	Non conducteur	Non conducteur	Non conducteur	Non conducteur
Solubilité dans l'eau	Peu soluble	Peu soluble	Peu soluble	Peu soluble

Discussions :

➤ Les échantillons élaborés sont des poudres de couleur gris-violet peu soluble dans l'eau. Les composites OGr-NiO, OGr-NiO-Ppy, OGr-NiO-PANI et OGr-NiO-Ppy-PANI sont tous non conducteurs, ceci est expliqué par la formation de l'OGr par oxydation partielle du graphène (ce qui est confirmé par la spectroscopie FTIR) à cause de l'ajout du persulfate d'ammonium et la diminution remarquable de la conjugaison (alternance des liaisons simple-liaison double) dans le réseau du graphène de départ et la formation de carbone sp^3 avec la présence des fonctions oxygénées dans la structure.

IV.2.5.2 Caractérisation par spectroscopie infra rouge (FTIR) :

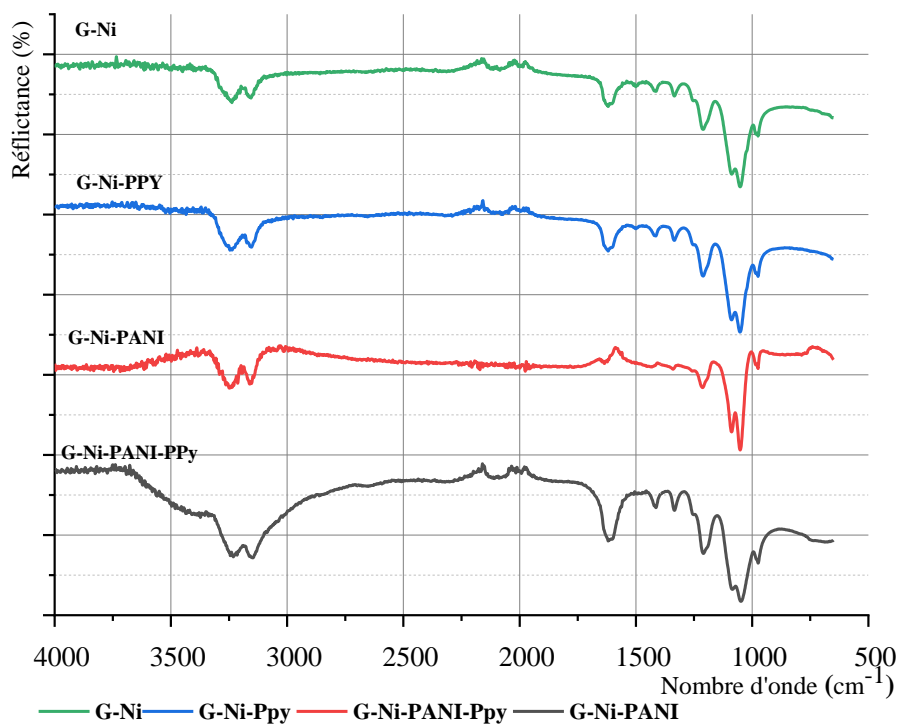


Figure IV.14 : Spectre FTIR de G-Ni, G-Ni-PANI, G-Ni-Ppy et G-Ni-PANI-Ppy.

Discussion : Le graphène est converti partiellement par oxydation avec $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, en oxyde de graphène réduit (OGr). Le spectre FTIR OGr-Ni présente les pics des fonctions oxygénés : la bande vers 1733 est attribuée à la vibration d'étirement de C=O à partir de groupes carbonyle, les pics à 1384 et 1131 cm^{-1} indiquent respectivement la vibration d'étirement des fonctions carboxy C-OH et époxy C-O et les : O-H vers 3240 cm^{-1}) qui est associée à l'eau piégée et à la fonction hydroxyle (O-H) libre dans la structure de l'OGr, L'intervalle 1021- 2260 correspond soit aux liaisons C=C ou N≡N, soit à l'adsorption de CO et de CO₂ à la surface des couches du matériau (HAZEME.I, 2018). Le spectre FTIR de OGr-PPy présente des pics à 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 (M.Zhang & al, (2020)). Le spectre FTIR de OGr -PANI présent un pic à : 1615 est attribuée à l'étirement C = C des anneaux quinonoïdes et benzénoïdes, les bandes à 1293 et 1207 cm^{-1} sont attribués à la flexion C-N et C-H des cycles benzénoïdes et quinoïdes (M.Zhang & al, (2020)). Le spectre FTIR de OGr-Ni-PANI-PPy présente les pics caractéristiques des différents constituants correspondant aux spectres FTIR précédents : OGr-Ni, OGr-Ni-Ppy et OGr-Ni-PANI. Le pic à 975 cm^{-1} est due à la présence de Ni-O (Shankar S.Narwade, 2019), Le pic d'étirement Ni-O devrait apparaitre vers 474 nm (Hu Q, 2021)

IV.2.5.3 Caractérisation par spectroscopie UV-Visible :

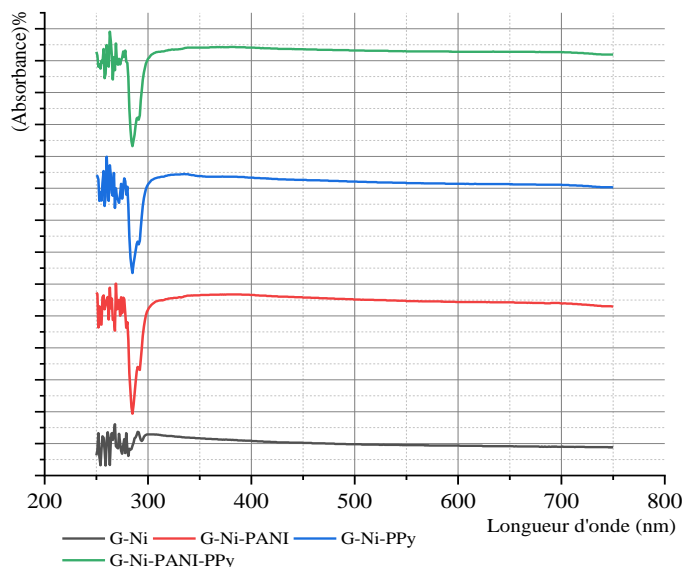


Figure IV.15 : Spectre UV-Vis de G-Ni, G-Ni-PANI, G-Ni-Ppy et G-Ni-PANI-Ppy.

Discussion :

-L'OG présente une pic caractéristique à 290 nm, correspondant aux transitions $n-\pi^*$ des liaisons $C=O$ et un autre pic qui devrait apparaître vers 240 nm correspondant aux transitions $\pi-\pi^*$ des liaisons $C=C$.

Le spectre UV-Vis OGr-Ni présente une bande caractéristique à 285 nm, correspondant au carbone sp^2 conjugué existants. Un pic centré à environ 270 nm apparaît pour les échantillons contenant le Nickel, accompagné du décalage vers le rouge du pic d'adsorption à 240 nm par rapport à l'OGr en raison de la réduction et de la conjugaison, l'absence de pics à 410 et 780 nm correspondent aux ions Ni^{2+} montrent la présence de NiO. (Roychoudhury &, 2018).

-L'OG présente un même pic caractéristique à 290 nm, correspondant aux transitions $\pi-\pi^*$ du Ppy.

Le spectre UV-Vis de OGr-Ni-Ppy présent un pic à 254 nm qui correspond à la transition $\pi-\pi^*$, un 2ème pic vers les 335 nm attribuées à la transition du polaron (M.Zhang & al, (2020)).

Le spectre UV-Vis de G-Ni-PANI présente une pic d'absorption à ~ 313 nm associé à la transition électronique $\pi-\pi^*$ du cycle benzoïde. Le pic élargi à ~ 370 nm représentant également les polarons localisés. La bande caractéristique principale de l'état de base émeraude isolante de PANI apparaît généralement à ~ 628 nm en raison du transfert de charge local entre le cycle quinoïde et les unités imine-phényl-amine adjacentes qui sont absente du spectre d'absorption (BOULAMIA, 2014).

IV.3 Tests des dépôts électrochimiques par méthode classique :

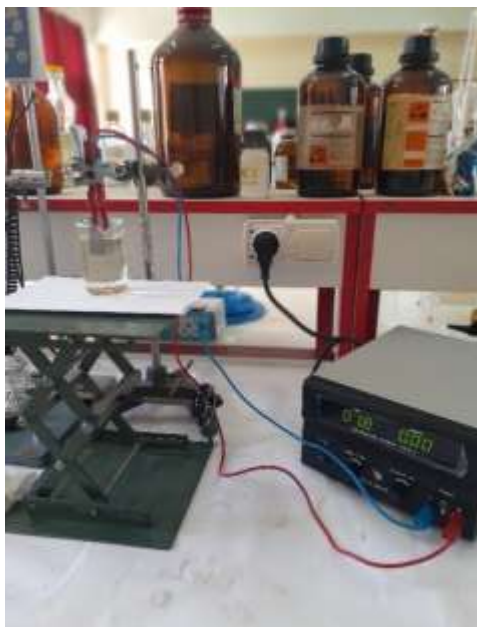


Figure IV.16 : Montage de synthèse électrochimique sur acier.

Le montage d'électrodéposition sur acier est constitué d'une cellule électrochimique avec deux électrodes en acier immergées dans une solution électrolyte de H_2SO_4 (0,5 M) ou $KClO_3$ (0,05 M), cette cellule est reliée à une générateur de courant continue avec possibilité de régler la tension ou l'intensité de courant et nous affiche les valeurs de U et I en temps réel.

Nous avons effectué les tests présentés dans le tableau suivant :

Tableau 7 : Tests des dépôts électrochimique par méthode classique.









Produits	Ni	PANI	PPY	PANI/PPY
Electrodes	Acier			
Electrolyte	$H_2SO_4/ KClO_3$			

Mode opératoire :

- Dans un bēcher de 100 ml, on met 90ml de H_2SO_4 (0,5 M) ou $KClO_3$ (0,05 M)
- On immerge les deux électrodes d'acier de telle façon que la partie supérieur des électrodes ne touche pas le liquide.
- On impose un potentiel 2 à 3 Volts
- On remarque les dépôts qui se forment avant 5 minutes.

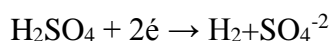
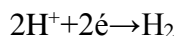
Résultats et discussion :

Tableau 8 : Aspect des dépôts électrochimiques de PANI, Ppy, Ni et PANI/Ppy sur acier en milieu H₂SO₄ KClO₃.

Produits	PANI/ H ₂ SO ₄	PANI/ KClO ₃	PPY/ H ₂ SO ₄	PPY/ KClO ₃
Photo				
Aspect	Dépôt bleu turquoise	Dépôt vert militaire régulier	Dépôt noire non régulier	Dépôt noir régulier
Produits	PANI/PPY/ H ₂ SO ₄	PANI/PPY/KClO ₃	Ni/ H ₂ SO ₄	Ni/KClO ₃
Photo				
Aspect	Dépôt noire	Dépôt régulier marron (noire avec reflux)	Dépôt gris	Dépôt doré

Discussion :

Les dépôts de PANI et/ou Ppy en milieu acidifié avec H₂SO₄ présentent plus au moins des irrégularités à cause de la formation de bulles d'hydrogène lors de l'électrodéposition :



Le dépôt de PANI/Ppy dans H₂SO₄ se présente avec une couleur noir moins intense que celle du Ppy seul tandis que dans KClO₃ on a la couleur marron intermédiaire entre celle du PANI et du Ppy.

Le dépôt électrochimique du nickel sur acier est de couleur grise dans H₂SO₄ alors que dans KClO₃ il a une couleur dorée.

IV.4 Tests des dépôts par voltampérométrie cyclique :

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

Pour vérifier s'il n'y a pas de problème dans notre montage et notre électrode en graphène, on a étudié le déroulement de la réaction du couple ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) sur graphène pour une concentration de la solution $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Mode opératoire :

Pour l'étude électrochimique du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ sur graphène, on utilise une solution (0,01M) de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ dans un milieu neutre dans une cellule à trois électrodes :

Electrode de travail : graphène ;

Electrode de référence : ECS ;

Electrode d'auxiliaire : carbone.

Comme électrolyte, on a utilisé une solution KCl (0,5M).

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

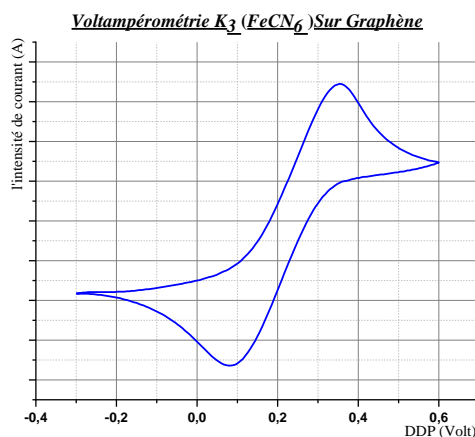
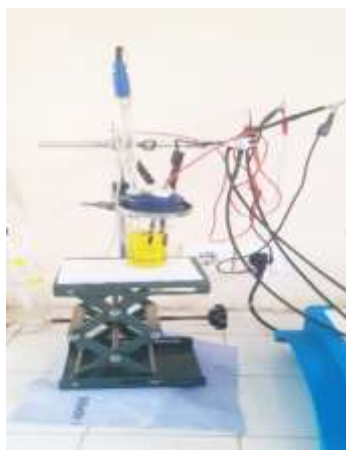


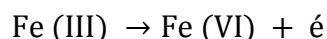
Figure IV.17 : Montage et voltampéromogramme de la solution $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Discussion :

Les voltampérogrammes montrent la présence de deux pics :

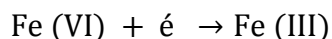
Celui de l'oxydation :

Le pic correspondant à l'oxydation du Fe (III) en Fe (VI) apparaît à 0,35 V/Ag-AgCl :



Celui de la réduction :

La réduction des Fe (VI) en Fe (III) se fait vers le potentiel 0,1V/ Ag-AgCl:



Remarque : le spectre précédent présente l'allure standard des voltampérogrammes cycliques du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Heusler, 1985).

IV.4.2 Voltampérométrie cyclique sur Carbone et Graphène :

Les tests de dépôts par Voltampérométrie cyclique sur Carbone et Graphène, ont été effectués avec le voltalab / Galvanosta "Model PGP201 "équipé d'une cellule à trois électrodes (de travail, contre électrode de référence).L'appareille est piloté par ordinateur à l'aide du logiciel voltmaster 4.

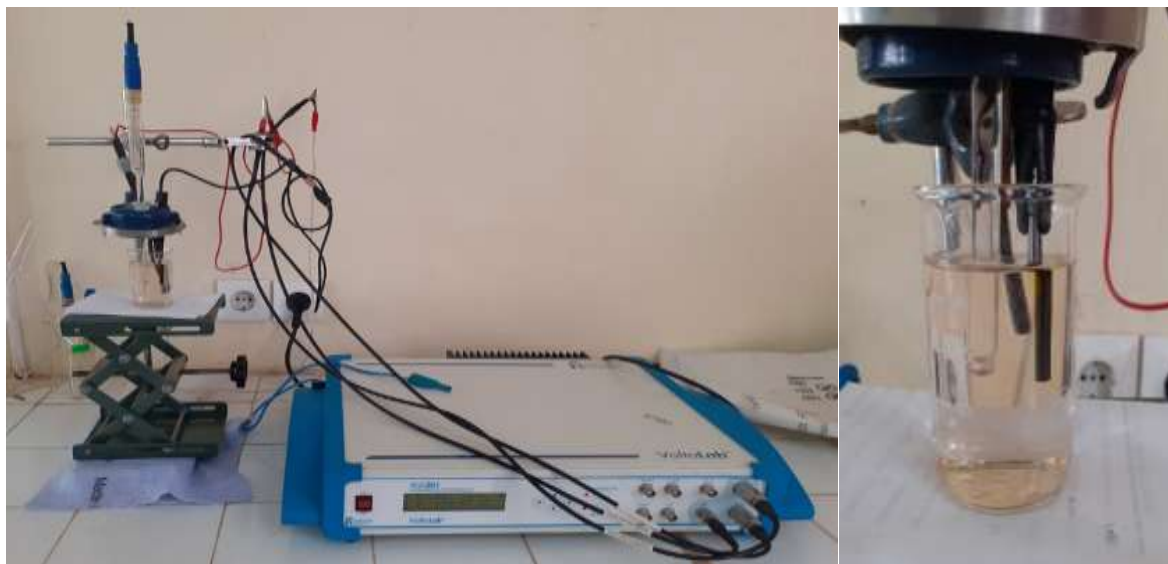


Figure IV.18 : Montage des tests d'électropolymérisation sur graphène.

Mode opératoire :

Pour les tests des dépôts sus carbone, on a utilisé une cellule à trois électrodes :

- Electrode de travail : Carbone ou Graphène.
- Electrode de référence : Ag/AgCl.
- Electrode d'auxiliaire : Carbone.

Et on a utilisé comme électrolyte H_2SO_4 (0,5M) ou $KClO_3$ (0,05).

Le balayage s'effectue dans un intervalle de potentiel entre -400 mV à 1000 mV.

Le tableau ci-dessous présente les tests de dépôts par voltampérométrie cyclique de Ni, PANI, Ppy et mixtes sur carbone ou graphène.

Tableau 9 : Les tests de dépôts par voltampérométrie cyclique .

Dépôt	PANI	PPY	NI	PANI/PPY/NI
Electrodes	Carbone/ Graphène			
Electrolyte	$H_2SO_4/ KClO_3$			

IV.4.2.1 Test de dépôt du PANI sur carbone et graphène :

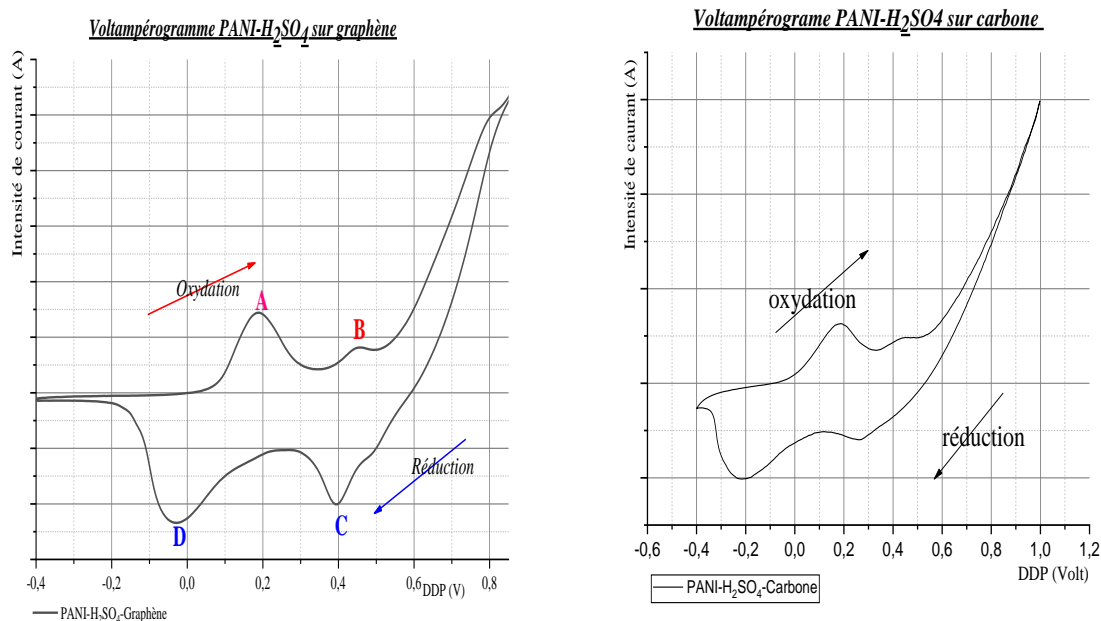


Figure IV.19 : Voltampérométrie du dépôt de PANI sur graphène

Discussion :

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

D'abord on remarque deux pics d'oxydation [A.B] et deux pics de réduction [C.D] lors des balayages du PANI entre -0.4 à 1 V. le premier processus d'oxydation située à 0.19 V et associé au passage de la forme complètement réduite de la polyaniline appelée leucoéméraldine, à la forme mi oxydée, appelée éméraldine. Le deuxième processus d'oxydation située à 0.46 V, est due au passage de la forme éméraldine à la forme complètement oxydée appelée pernigraniline. Puisque les deux processus d'oxydation de la polyaniline sont réversibles, on observe deux autres processus associés à la réduction du polymère. D'abord il y a le passage de la forme pernigraniline à la forme éméraldine à 0.4 V, et le passage de la forme éméraldine à la forme leucoéméraldine situé à -0.03 V. L'utilisation d'une solution de H₂SO₄ permet de stabiliser la polyaniline (éméraldine) entre - 0.03 à 0.46 V lors de son oxydation, par protonation et complexation au contre-ion de l'acide (M.Zhang & al, (2020))

IV.4.2.2 : Test de dépôt du PPy sur carbone et graphène :

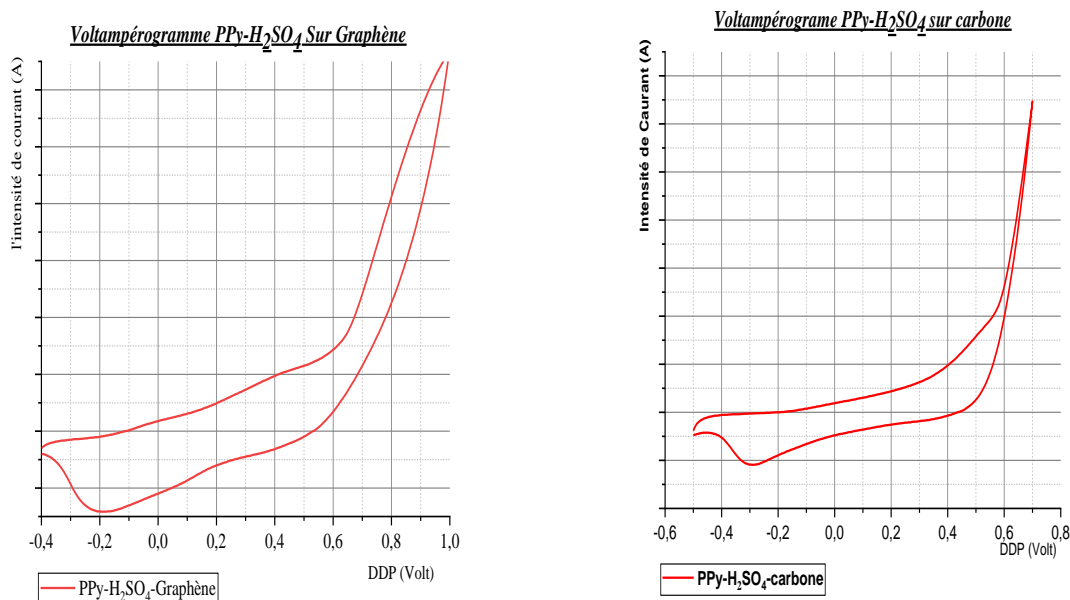


Figure IV.20 : Voltampérogramme de dépôt de Ppy sur graphène.

Discussion :

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 0,4 V et un pic de réduction -0,2 V, (par rapport à Ag/AgCl), 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. (A.M.TORRES, APRIL 2015)

A) Caractérisation par spectroscopie infra rouge (FTIR) :

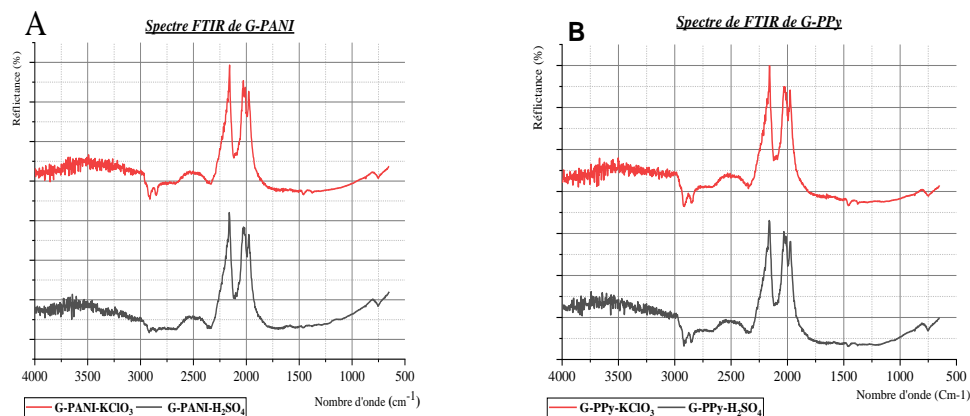


Figure IV.21 : Spectres FTIR de Gr-PANI et de Gr-PPy.

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 déposé 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 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 spectres B de G -PPy présentent 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.

B) Caractérisation par spectroscopie UV-Visible :

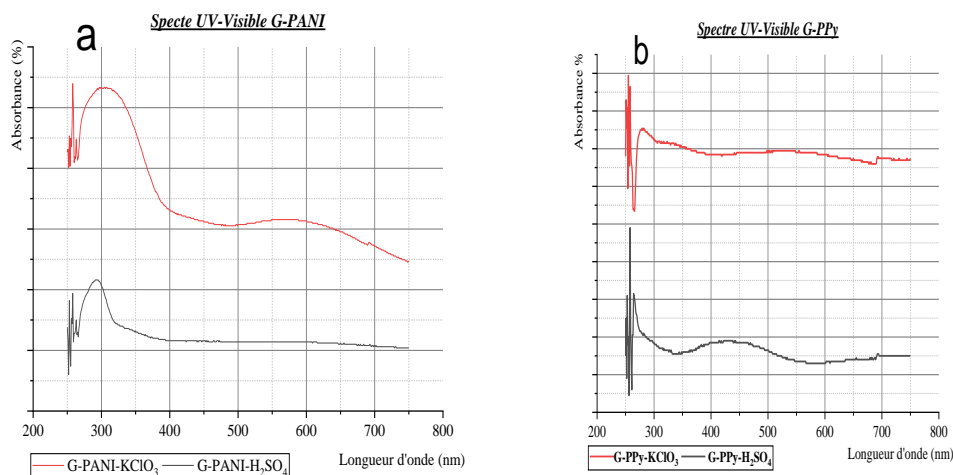


Figure IV.22 : Spectres UV-Visible de G-PANI et de G-Ppy.

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 déposé sur l'électrode de graphène indiquent des pics caractéristiques de polyaniline et polypyrrole.

Les spectres (a) de Gr -PANI présentent Pic d'absorption à 293 nm (préparé avec H₂SO₄) et une large bande vers à 304 nm (préparé avec KClO₃) associé à la transition électronique $\pi-\pi^*$ du cycle benzoïde.

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

Les bandes d'absorption à 264 nm, 430 nm et à 280 nm correspondent à la transition $\pi-\pi^*$ dans les segments et les anneaux benzéniques et à l'état dopé à l'acide et à la formation de polarons dans le poly pyrrole respectivement.

IV.4.2.3 : Test de dépôt du Ni sur carbone et graphène :

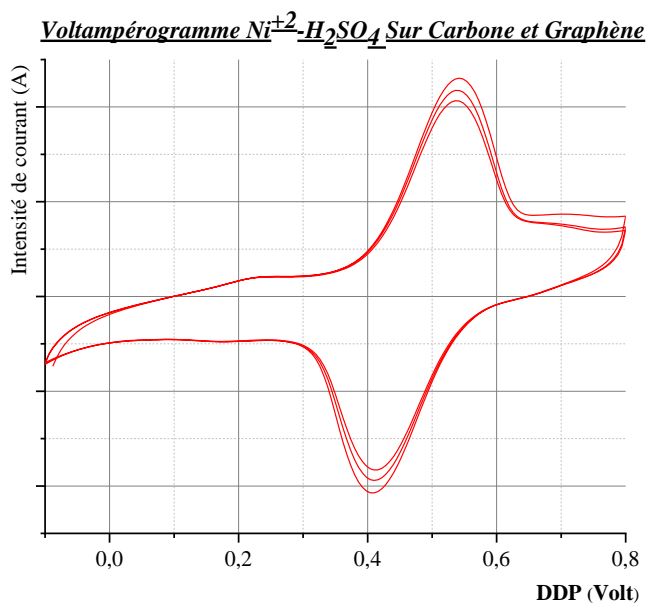


Figure IV.23 : Cycle voltampérométrie de composite G-Ni sur carbone et graphène.

Discussion :

Les voltampérogrammes montrent la présence de plusieurs pics :

Celui de la réduction : apparaît à 0,54 V/Ag/AgCl $Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$

Celui de l'oxydation : apparaît à 0,41 /Ag/AgCl $Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e$

A) Caractérisation par spectroscopie infra rouge (FTIR) :

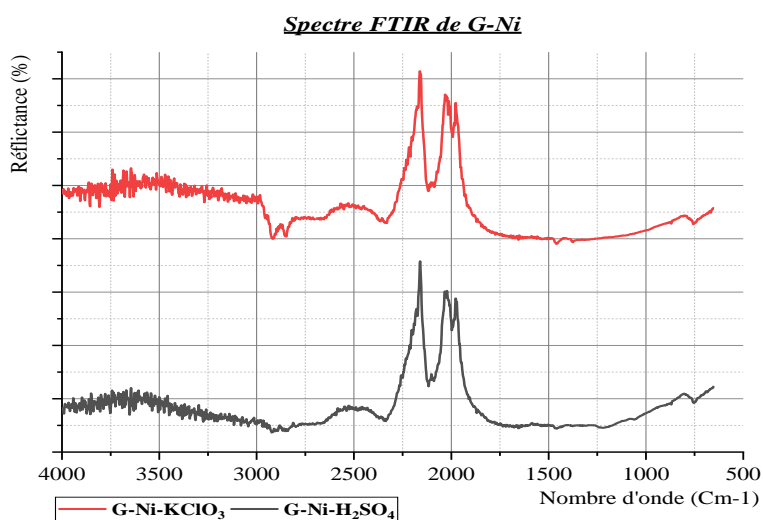


Figure IV.24 : Spectres FTIR de composite G-Ni élaborés par Voltamétrie cyclique.

b) Caractérisation par spectroscopie UV-Visible :

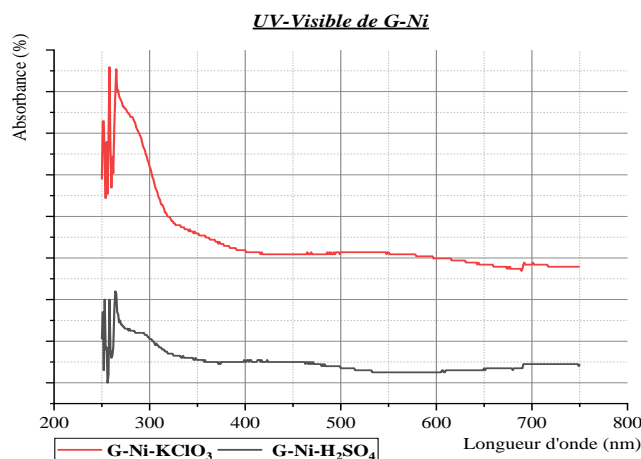


Figure IV.25 : Spectres UV visible de composite G-Ni élaborés par Voltamétrie cyclique.

Discussion :

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

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

Un pic centré à environ 270 nm apparaît pour les échantillons contenant le Nickel, accompagné du décalage vers le rouge du pic d'adsorption à 240 nm, l'absence de pics à 410 et 780 nm correspondent aux ions Ni^{2+} montrent la réduction de Ni^{2+} à Ni^0 . (Roychoudhury &, 2018).

IV.4.2.4 : Test de dépôt du composite Gr-Ni- PANI-PPy sur carbone et graphène :

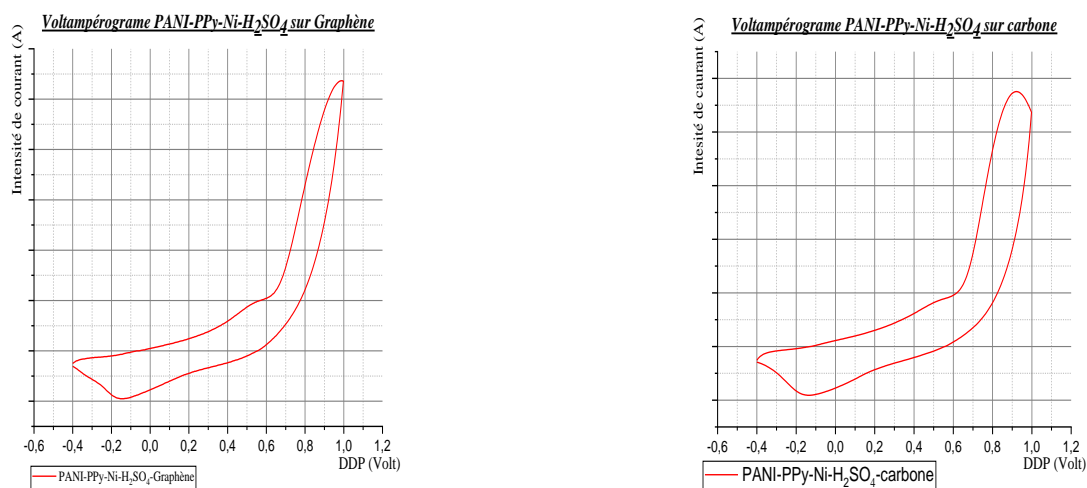


Figure IV.26 : Voltampérogrammes du composite Gr-Ni- PANI-PPy sur carbone et graphène

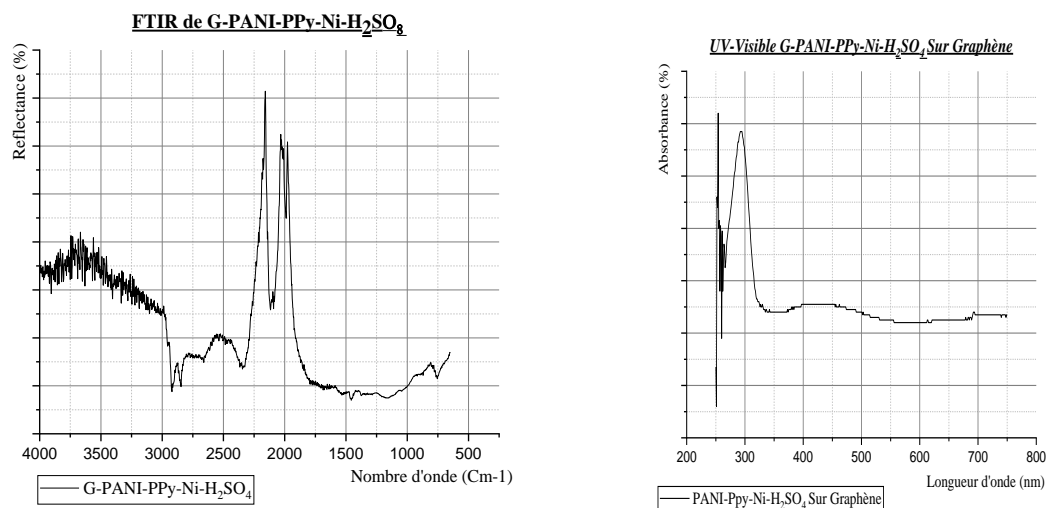


Figure IV.27 : Spectres ATR et UV-visible du composite Gr-Ni- PANI-PPy élaborés par Voltamétrie cyclique.

Discussion :

Les courbes voltampérométriques ressemblent fortement aux courbes du composite Gr- PPy élaborés précédemment, les pics du nickel et PANI sont présents et incluses dans le graphe, Par comparaison de la courbe FTIR du composite élaboré (Gr-Ni- PANI-PPy) par rapport aux spectres FTIR des composites (Gr-Ni, Gr-PANI et G-PPy), on remarque que le spectre du composite contient tous les pics des trois composites et montre la présence des pics caractéristiques du (Gr, Ni, PANI et PPy), la même chose pour le spectre UV-Visible qui présente les transitions suivantes :

à 290 nm, correspondant aux transitions $\pi-\pi^*$ du cycle benzénique du graphène, PANI et PPy vers 430 nm correspondent à la transition $\pi-\pi^*$ dans les anneaux benzéniques du PPy et à la présence du Nickel.

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 pour objectifs de synthétiser de l'OG et l'OGr à partir du graphite par voies électrochimique et chimique, de faire des essais de fonctionnalisation des composites de graphène en utilisant le Nickel, Polyaniline et Polypyrrole et Hybrides et en fin d'effectuer des tests de dépôts de PANI, Ppy et Nickel sur le graphène par voltampérométrie.

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

- ✚ On a synthétisé l'**oxyde de graphène réduit** (OGr) à partir du graphite **par** exfoliation **électrochimique en utilisant** le KOH comme électrolyte ;
- ✚ On a synthétisé l'oxyde de graphène réduit (OGr) à partir du graphite par voie **chimique, en utilisant** de KMnO_4 comme agent oxydant en milieu acide de H_2SO_4 ;
- ✚ On a synthétisé l'**oxyde de graphène réduit** par réduction de l'oxyde de graphène par l'hydrazine :
 - ✓ L'OG se présente avec un couleur marron, tandis que l'OGr est noir,
 - ✓ Les échantillons élaborés présentes des conductivités différentes, ceci est dû au degré de réduction apporté à l'oxyde de graphène
 - ✓ Les spectres FTIR des échantillons d'OGr élaborés contient 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 FTIR des échantillons d'OGr élaborés contient 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 composites synthétisés par voie chimique : G-Ni, G-Ni-PANI, G-Ni-Ppy et G-Ni-PANI-Ppy :
 - Sont des poudres de couleur gris-violet peut soluble dans l'eau, sont non conducteurs, à cause de la formation de l'OGr par oxydation partielle du graphène.
 - Le spectre FTIR OGr-Ni présente les pics des fonctions oxygénés : la bande vers 1733 est attribuée à la vibration d'étirement de C=O à partir de groupes carbonyle, les pics à 1384 et 1131 cm^{-1} indiquent respectivement la vibration d'étirement des fonctions carboxy C-OH et époxy C-O et les : O-H vers 3240 cm^{-1})
 - Le spectre FTIR de OGr-PPy présente des pics à 1436, 1060 et 980 cm^{-1} correspondent à une flexion N-H et le spectre FTIR de OGr -PANI présenté un pic à : 1615 est attribuée à l'étirement C = C des anneaux quinonoïdes et benzénoïdes.

Conclusion générale

- Le pic à 975 cm^{-1} du spectre FTIR de OGr-PANI-Ppy-Ni est due à la présence de Ni-O
 - Le spectre UV-Vis OGr-Ni présente une bande caractéristique à 285 nm, correspondant au carbone sp^2 conjugué existants
 - Le spectre UV-Vis de OGr-Ni-Ppy présent un pic à 254 nm qui correspond à la transition $\pi-\pi^*$ et de G-Ni-PANI présente une pic d'absorption aussi à $\sim 313\text{nm}$ associé à la transition électronique $\pi-\pi^*$ du cycle benzoïde.
- ✚ Les tests des dépôts électrochimiques de PANI, Ppy, Ni et PANI/Ppy sur acier en milieu H_2SO_4 et KClO_3 par méthode classique.
- Les dépôts de PANI et/ou Ppy en milieu acidifié avec H_2SO_4 présentent des irrégularités à cause de la formation de bulles d'hydrogène lors de l'électrodéposition :
 - Le dépôt de PANI/Ppy dans H_2SO_4 se présente avec une couleur noir moins intense que celle du Ppy seul tandis que dans KClO_3 on a la couleur marron intermédiaire entre celle du PANI et du Ppy.
 - Le dépôt électrochimique du nickel sur acier est de couleur grise dans H_2SO_4 alors que dans KClO_3 il a une couleur dorée.
- ✚ Les dépôts des PANI, Ppy, Ni et PANI-Ppy-Ni sur carbone et graphène par voltampérométrie cyclique et caractérisés par FTIR et UV-Visible :
- Les courbes de voltampérométrie cycliques graphène et carbone présentent les différents pics d'oxydation et de réduction du PANI, PPy et Ni , pour PANI deux pics d'oxydation entre (0.19 à 0.46) et deux pics de réduction entre (-0.4 à 1 V), du Ppy présentent aussi deux pics d'oxydation à 0,4 V et de réduction à -0,2. et du Nickel celui de l'oxydation à 0,41 V la réduction à 0,54 V/Ag/AgCl
 - Les spectres FTIR DE G-PANI : les bandes à 1290, 1240 et 1120 cm^{-1} sont attribués à la flexion C-N et C-H des cycles benzéniques et quinoïdes et de G -PPy présentent des pics à 1590 et 1100 cm^{-1} peuvent être dus à la contribution du C = C aromatique et du résidu OH-.
 - Le spectre UV-Visible Gr -PANI présentent Pic d'absorption à 293 nm (préparé avec H_2SO_4) et une large bande vers à 304 nm (préparé avec KClO_3) associé à la transition électronique $\pi-\pi^*$ du cycle benzoïde et de G-Ppy présentent un même pic caractéristique à 290 nm, correspondant aux transitions $\pi-\pi^*$ du Ppy.

Références Bibliographiques

A.G.Olabi, M. A. (2021). Application of graphene in energy storage device - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135:110026.

AKM Asif Iqbal, N. S. (2020). Graphene-based nanocomposites and their fabrication, mechanical properties and applications. *Materialia*, 12:100815.

A.M.TORRES.(APRIL2015).Role of preparation method on the microstructure and mechanical properties of PPy/Ni organo-inorganic hybrid Bilayer coating of carbon steel. *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTION VOLUME 45 A*, 1771

Ammar. (2018). chemical engineering. *graphene journal*, 214.

Antonio, M. M. (2013, 10 16). Propriétés structurelle et électronique du graphène sur SiC (0001) étudiées par microscopie combinée STM/AFM . *thèse de Doctorat, université de Paris-sud* .

Asma, T. (2016/2017). Etude de la conduction électronique d'une pile a combustible bactérienne. *mémoire en vue de obtention du diplôme de magistère de Université de Oran Mohamed boudiaf*.

BAAZIZ M. (2010, Juin). Synthèse et caractérisation de nanocomposites polyaniline-sepiolite. *mémoire de université Mohammed Boudiaf d'Oran*.

BOUCHAMA Dalila, M. R. (2018, juin). 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*.

BOUCHAREB youcef. (2012, juin 28). Etude comparative électrochimique et computationnelle de dérivés d'azométhines. *mémoire master II, université de Mentouri Constantine*.

BOULAMIA, Z. (2014, Juin). 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*.

CHAOUI Fadhila, A. F. (2018, juin). Synthèse et fonctionnalisation de l'oxyde de graphène réduit :préparation de composites à base d'oxyde de graphène réduit et d'aniline ou pyrrole. *mémoire de master II de l'université de 08 Mai Guelma*.

Chuanxiong Nie, I. M. (2019). Recent progresses in graphene based bio-functional nanostructures for advanced biological and cellular interfaces. *Nano Today*, 26 : 57-97.

DHAHRI Abdelwaheb. (2017, Avril 20). Synthèse et caractérisation de nanocomposites conducteurs à base de « graphène » et de polysaccharides,. *Thèse doctorat, Université Claude Bernard de Lyon*.

Farida, B. (2015/2016). Etude de graphène et GrFET. *mémoire de magister université de Mouloud Mammri de Tizi-Ouzou*.

GUERGOURI Mounia. (2012, juin 25). Synthèse, étude et applications potentielles de nouveaux polymères. *Thèse de doctorat, université Mentouri de Constantine*.

HAZEME.I, B. e. (2018, juin). Synthèse du graphène et de l'oxyde de graphène et fonctionnalisation avec des composés azotés. *mémoire de master II de l'université de 08 Mai Guelma*.

Heusler, K. (1985). in Standard Potential in Aqueous Solutions, Bard A., Parsons R. and Jorden J., IUPAC, New York,. 391.

<http://www.inmesol.fr/blog/le-graphene-un-materiau-qui-va-transformer-notre-univers>. (s.d).

Hu Q, W. Z. (2021). Design and preparation of hollow NiO sphere- polyaniline composite for NH₃ gas sensing at room temperature, *Sensors and Actuators: B. Chemical* ,doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.130179>.

LAMIRI Leila. (2011, Juin). Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électro-copolymérisation d'étérocycles pentagonaux (thiophene, pyrrole, turrane) . *thèse de Université Ferhat Abbas-Sétif* .

M.Olivier DUIGO. (2015, Novembre 20). Développement de la croissance de graphène par CVD sur cobalt analyses morphologique et structurele. *Thèse de Doctorat, université de PARIS-SACLAY*.

M.Zhang & al. ((2020)). Polyaniline/graphene hybrid fibers as electrodes for flexible supercapacitors. *Synth. Met*, 268 :116484.

Melaaz, K. (2020, September 25). Etude de couche mince de CuO/RGO comme future génération d'électrode de batterie au lithium. *mémoire de master II de l'université A Mira-Béjaia*.

N'Diaye, J. A. (2016, aout). Synthèse et application du graphène en tant que mousse absorbante de contaminants en milieu aqueux et ainsi qu'électrode pour la détection électrochimique du pyrode d'hydrogène . *mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, université de Québec à Montréal.*

Roychoudhury &, a. (2018). Preparation and characterization of reduced graphene oxide supported nickel oxide nanoparticle-based platform for sensor applications. *Journal of Nanoparticle Research volume*, 20, 70.

Ruguang Ma, Y. Z. (2020). Multidimensional graphene structures and beyond : Unique properties, synthèses and applications. *Progress in Materials Science*, 113:100665.

Rui Yang, J. Y. (2018, June 20). Graphene oxide-monohydrated manganse phosphate composites:préparation via modified. *Colloids and surface A: physicochemical and engineering A spectrs*, 547, 56-63.

SAYAH Abdelfetteh. (2018). Elaboration et caractérisation de matériaux composites : polymère organique conducteur modifié par incorporation de graphène . *Thèse de Doctorat, université de FARHAT ABBAS SETIF-1.*

Shankar S.Narwade, S. M. (2019). Ni/NiO @ Goas an efficient bifunctional electrocatalyst for enchaneed overall water sphitting reactions. *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY*, 44 (27001-27009).

Williams PE, J. S. (2015). Synthesis of conducting polymer–metal nanoparticle hybrids exploiting RAFT polymerization. *ACS Macro Lett*, 4: 255–259.

Yifan Guo, F. P. (2018). Intercalation Polymerization Approach for Preparing Graphene/Polymer Composites. *Polymers*, <https://doi.org/10.3390/polym10010061>, 10(1), 61.