

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

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



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

Mémoire du Projet de fin d'étude
2^{ème} Année Master

***Synthèse de composés à base d'oxyde de graphène réduit par voie chimique
via la réaction de Diels-Alder et par voie électrochimique***

Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des procédés – Génie chimique

Présenté par :
KACHI Halima et KOUAHLA Rayane

Sous la Direction de :

Dr. CHERAITIA Abdallah

Juin 2024

Remerciement

Nous exprimons notre reconnaissance et notre gratitude envers Allah pour nous avoir accordé la force, la volonté et la bénédiction nécessaires pour mener à bien cette modeste tâche.

*Nous tenons à exprimer notre gratitude et notre remerciement envers notre superviseur, **Dr. CHERAITIA Abdallah**, qui a supervisé cette tâche.*

En raison de son soutien, de son engagement et des conseils constructifs qu'il nous a prodigués tout au long de cette période.

J'espère que ce court message lui apportera la reconnaissance qu'il mérite.

Nous exprimons notre plus grand respect et notre plus sincère gratitude à tous les membres du jury. Notre plus grande gratitude va à nos parents qui ont rêvé de nous envoyer à ce moment, et grâce à leurs prières et à leur soutien massif que nous ne pourrions jamais rembourser, nous l'avons fait. À tous nos amis, nous sommes très reconnaissants du soutien que vous nous avez apporté au cours de ces cinq années.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail en signe de respect et de remerciement A :

Mes très chers parents, qui ont consacré leur vie pour moi, qui ont toujours été là pour mes joies ainsi que pour mes peines.

A mes très chers frères : Raouf, Anwar.

A mes très chères sœurs : Naima, Loubna, Mounira.

A mes petites nièces : Ranouma, Assil, Adem, Djouri

A toute ma famille.

A mes amis : Rayane, Manal.

Je le dédie aussi à tous mes amis,

A toute la promotion génie des procédés.

Une dédicace spéciale à mon cher prof de primaire **Bouras Abdarazzaq.**

A tous mes profs et à toute la faculté science exacte.

Dédicace

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

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

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

Et à la personne la plus précieuse que je chéris le plus, Oussama.

A mes chers frères : Karim, Mahdi.

A mes chères sœurs : Assia, Assma.

A mes petites nièce : Raoufe, Mariam, Isslam .

Ames chères amis : Halima, Manal.

À mes bien-aimés Bassma et Rataj.

Une dédicace spéciale à mon cher prof Bouras Abd al Razzaq .

Et a toute la famille petite et grande.

Et a toute la promotion de génie chimique 2024.

A tous ceux de la faculté des sciences et de la technologie et du département de Génie des procédés.

الملخصات

الملخص :

يهدف دمج الجرافين في مركبات متعددة الوظائف الى تعزيز الخصائص الفيزيائية والميكانيكية والكيميائية لهذه المركبات، مما يجعلها مناسبة لتطبيقات جديدة. في هذه الدراسة، تم أكسيد الجرافين، وأكسيد الجرافين المختزل من الجرافين، ومركبات أكسيد الجرافين المختزل المعدلة باستخدام بلا ماء حمض المالك، والإيثانول أمين، وثنائي إيثانول أمين، وثلاثي إيثانول أمين، وذلك عبر طرق كيميائية وكهروكيميائية باستخدام تقنية قياس الجهد الدوري تم إجراء توصيف العينات المحضرة بواسطة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية قياس الجهد الدوري بالإضافة إلى الخصائص الفيزيائية والكيميائية الأخرى.

Summary:

The objective of incorporating graphene into multifunctional composites is to enhance the physical, mechanical, and chemical properties of the resulting composites, enabling their use in novel applications. In this study, we synthesized graphene oxide, reduced graphene oxide, and reduced graphene oxide composites modified with anhydrous malic acid, ethanolamine, diethanolamine, and triethanolamine via chemical and electrochemical routes using cyclic voltammetry.

The prepared samples were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, cyclic voltammetry (CV), and other physical and chemical characterization techniques.

Résumé:

L'incorporation de graphène dans des composites multifonctionnels vise à améliorer les propriétés physiques, mécaniques et chimiques des composites résultants, les rendant ainsi adaptés à de nouvelles applications. Dans cette étude, on a synthétisé l'oxyde de graphène, l'oxyde de graphène réduit et des composés d'oxyde de graphène réduit modifiés avec de l'acide malique anhydre, de l'éthanolamine, de la diéthanolamine et de la triéthanolamine par des voies chimiques et électrochimiques en utilisant la voltamétrie cyclique.

Les échantillons préparés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), spectroscopie UV-visible, voltamétrie cyclique (CV) en plus des autres techniques de caractérisation physique et chimique.

Sommaire

Table des matières

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

Partie Bibliographique

Chapitre I : Généralités sur le graphène et ses composites

I.1 Introduction	3
I.2 Structure du graphène	3
I.3 Les Allotropes de carbone	4
I.3.1 Le graphite	4
I.3.2 Diamant	5
I.3.3 Les fullerènes	6
I.4. Propriétés de graphène	6
I.4.1 Propriété électronique	6
I.4.2 Propriété mécanique et thermique	7
I.4.3 Propriété optique	7
I.5 Méthodes de synthèse du graphène	9
I.5.1 Exfoliation chimique	9
I.5.2 Exfoliation électrochimique	11
I.6 Application du graphène	11

Chapitre II : Fonctionnalisation du graphène et ses dérivés

II.1 Introduction	13
II.2 La fonctionnalisation du graphène	13
II.2.1 Approche non covalente	13
II.2.2 Approche covalente	14
II.3 Fonctionnalisation du graphène par réaction de Diels Alder.....	18
II.3.1 Anhydride maléique	18
II.3.2 Structure des éthanolamines	19
II.4 Greffage des éthanolamines sur dérivés du graphène-anhydride maléique	20
II.4.1 Méthode chimique	20
II.4.2 Méthode électrochimique	22

II.5 L'intérêt des composites de graphène	23
I.6 Applications des composites à base de graphène	23

Partie expérimentale Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Montages de synthèses	25
III.1.1 Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation électrochimique	25
III.1.2 Montage de synthèse de l'OGr exfoliation chimique (méthode d'Hummers)	26
III.1.3 Montage de réduction	26
III.1.4 Montage de synthèse chimique des composites	27
III.1.5 Montage des tests de dépôts électrochimiques par voltampérométrie	27
III.2. Appareillages	28
III.2.1 Séchage et traitement thermique	28
III.2.2 Appareillage à Ultrasons et balance analytique	28
III.3 Techniques de caractérisation	29
III.3.1 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	29
III.3.2 Spectroscopie UV-visible	30
III.3.3 Montage de tests de conductivité	32

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1.1 Exfoliation électrochimique	34
IV.1.2 Exfoliation chimique (méthode d'Hummers modifiée)	36
IV.1.3. Caractérisation	38
IV.2 Synthèse des composés	41
IV.2.1 Synthèse du composé OGr-AM	41
IV.2.2 Synthèse du composé OGr-AM-ETA	42
IV.2.2.1 Caractérisation	43
IV.2.3 Synthèse du composé OGr-AM-DEA	44
IV.2.4 Synthèse de composé OGr-AM-TEA	45
IV.3. Tests des dépôts électrochimiques sur graphite et sur OGr par voltampérométrie	49
IV.3.1 Voltampérométrie du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	49
IV.3.2 Tests des dépôts par voltamétrie cyclique sur graphite	51
IV.3.3 Test des dépôts sur OGr	52
Conclusion générale	55
Références bibliographique	557

Liste des figures :

CHAPITRE I

Figure I. 1: Structure du graphène.	3
Figure I. 2: Les Allotropes du carbone	4
Figure I. 3: Structure du graphite.	4
Figure I. 4: Structure de diamant.	5
Figure I. 5: Structure de fullerènes.	6
Figure I. 6: Structure de bande électronique du graphène	6
Figure I. 7: Photographie d'une monocouche et bicouche de graphène.....	7
Figure I. 8 : Techniques de synthèse du graphène.....	9
Figure I. 9 : Exfoliation chimique du graphite pour préparer l'oxyde de graphène	9
Figure I. 10 : Structure de l'oxyde de graphène.	10
Figure I. 11: Mécanisme de réduction chimique d'OG avec l'hydrazine hydraté.	10
Figure I. 12: Exfoliation électrochimique du graphite.	11
Figure I. 13: Les applications du graphène	12

CHAPITRE II

Figure II. 1 : La fonctionnalisation covalentes et non covalentes du graphène.....	13
Figure II. 2 : Méthodes de fonctionnalisation covalentes et non covalentes.....	14
Figure II. 3: Fonctionnalisation du graphène par approche covalente	15
Figure II. 4: Réaction de Diels-Alder entre un diène et un diénophile.....	16
Figure II. 5: Types des diénophiles utilisées dans la réaction de Diels-Alder.....	17
Figure II. 6: Mécanisme concerté de la réaction de Diels-Alder.....	17
Figure II. 7: Mécanisme en deux étapes de la réaction de Diels-Alder.....	17
Figure II. 8: Structure chimique de l'anhydride maléique.....	18
Figure II. 9: Structure chimique des éthanolamines utilisées.....	19
Figure II. 10: Méthode de préparation de composites OGr-ETA-AM.....	20
Figure II. 11: Mécanisme de la Cycloaddition Diels-Alder entre OGr et AM.....	20
Figure II. 12: Schéma représentation synthèse de composite OGr-AM-ETA.....	21
Figure II. 13: Structure de la cellule électrochimique	22
Figure II. 14: Applications des composites de graphène.....	23
Figure II. 15: domaines d'application des composites de graphène.	24

Chapitre III

Figure III. 1: Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation électrochimique.	25
---	----

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.....	26
Figure III. 4: Montage de synthèse chimique des composites de graphène et d'OGr.....	27
Figure III. 5: Photo du potentiostat Voltalab/Galvanostat "Model PGP201.....	27
Figure III. 6: Photos de l'étuve utilisé pour le séchage.....	28
Figure III. 7: appareille à Ultrasons de type Nahita ULTRASONIC CLEANER.....	28
Figure III. 8: La balance analytique.....	28
Figure III. 9: Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR).....	29
Figure III. 10: Spectromètre ATR de type Agilent Cary 630 FTIR.....	30
Figure III. 11: Schéma de principe de la spectroscopie UV-visible.....	31
Chapitre IV	
Figure IV. 1: Résumé des objectifs de notre travail.....	33
Figure IV. 2:Etapes de synthèse électrochimique de l'OGr.....	35
Figure IV. 3:Mécanisme d'exfoliation électrochimique avec KOH.....	35
Figure IV. 4:Synthèse chimique de l'OG par la méthode d'Hummers modifiée.....	36
Figure IV. 5: La pâte récupérer par la filtration.....	37
Figure IV.6 :Mécanisme de la réduction de l'OG par l'hydrazine.....	37
Figure IV. 7: Montage de la réduction de OG par l'hydrazine.....	38
Figure IV. 8: Spectres FTIR de OGr.....	39
Figure IV. 9: Spectres UV-Visible de l'OG et l'OGr dans l'eau.....	40
Figure IV. 10: Montage de synthèse de composite OGr-AM.....	41
Figure IV. 11: Synthèse du composé OGr-AM-ETA.....	42
Figure IV. 12:Synthèse du composé OGr-AM- DEA.....	44
Figure IV. 13: Montage de synthèse de composé OGr-AM-TEA.....	45
Figure IV. 14 : Aspect des solutions de composés élaborés.....	46
Figure IV. 15: Spectres UV-Visible de AM-OGr et OGr dans DMF.....	47
Figure IV. 16 : Spectres UV-Visible du ETA, DEA, TEA dans DMF.....	47
Figure IV. 17: Spectres UV-Visible des composés élaborés.....	47
Figure IV. 18: Montage des tests de dépôts électrochimiques.....	49
Figure IV. 19: Voltammogramme du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, Sur graphite.....	50
Figure IV. 20: Voltampérogrammes de dépôt de AM (ETA-DEA-TEA) sur graphite.....	51
Figure IV. 21: Voltampérogramme de dépôt de AM- H_2SO_4 sur OGr.....	53
Figure IV. 22: Voltampérogrammes de dépôts de AM(ETA-DEA-TEA) sur OGr.....	53

Liste des tableaux :

CHAPITRE I

Tableau I 1:Présentation des propriétés du diamant 5

Tableau I 2:Etat comparatif des propriétés du graphène 8

CHAPITRE II

Tableau II. 1:Propriétés des éthanolamines étudiées 19

CHAPITRE IV

Tableau IV. 1: Tableau des réactifs utilisés dans ce travail 34

Tableau IV. 2: Tests de conductivité pour OG et OGr. 38

Tableau IV. 3: Composés synthétisés..... 41

Tableau IV. 4: Test de Solubilité du AM-OGr dans l'eau et le DMF 43

Tableau IV. 5: Test de conductivité du composé AM-OGr 43

Tableau IV. 6: Tests de solubilités des composés élaborés par voie chimique 46

Tableau IV. 7: Tests de conductivité des composés élaborés par voie chimique..... 46

Tableau IV. 8: Les tests des dépôts par voltampérométrie effectués sur OGr. 52

Liste des abréviations.

G : graphène.

OG : Oxyde de graphène.

OGr : Oxyde de graphène réduit.

AM : anhydre maléique

ETA : Ethanolamine

DEA : Diéthanolamine

TEA : Triéthanolamine

OGr-AM : OGr -Anhydre maléique

OGr-AM-ETA- : OGr -Anhydre maléique-éthanolamine.

OGr-AM-DEA : OGr -Anhydre maléique-diéthanolamine

OGr-AM-TEA : OGr -Anhydre maléique-triéthanolamine

DMF : Diméthylformamide.

ECS : Electrode de calomel saturé.

UV-Visible : Ultra-Violet Visible

FTIR : Infrarouge a transformé de fourrier.

CV : Voltamétrie cyclique

Introduction générale

Introduction générale

Le graphène a été découvert en 2004 par André Geim et Konstantin Novoselov, professeurs à l'université de Manchester. Cette découverte révolutionnaire leur a valu le prix Nobel de physique en 2010.

Le graphène est un feuillet bidimensionnel d'atomes de carbone disposés en nid d'abeille. Il peut se retrouver sous plusieurs formes appelées allotropes du carbone telles que : le diamant et le graphite, le fullerène et les nanotubes de carbone. a été le matériau le plus étudié pour ses propriétés mécaniques, électronique et thermiques fascinantes (flexible, résistant sous forte pression, excellent conducteur thermique et électrique, transparent,...), qui en font un matériau privilégié et lui donnent une place essentielle dans la technologie des futurs dispositifs et applications dans presque tous les domaines comme : biomédicales, l'aérospatiale, pharmaceutique, le traitement des eaux et des déchets, l'industrie des pâtes et papiers, le secteur énergétique et des semi-conducteurs.

Le graphène et ses dérivés (oxyde de graphène, GO et rGO) peuvent être préparés comme les autres nanomatériaux. Selon deux méthodes fondamentales : la méthode bottom-up ou la méthode top-down.

La fonctionnalisation du graphène permet d'améliorer un grand nombre de propriétés physico-chimiques, magnétique, électrique, thermique, grâce à ses propriétés exceptionnelles, à inclure dans de nombreuses applications différentes qui commencent par l'amélioration des revêtements et des matériaux de construction et ne s'arrêtent pas aux cellules Solaire et spatial. il peut être utilisé technologies de communication plus rapides.

Les objectifs visés pour ce travail, consistent à :

- Synthétiser l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite par voies électrochimique et chimique.
- Fonctionnaliser l'oxyde de graphène réduit en utilisant l'anhydride maléique avec l'éthanolamine, diéthanolamine et triéthanolamine par voie chimique.
- Fonctionnaliser le graphite et graphène en utilisant l'anhydride maléique avec l'éthanolamine, diéthanolamine et triéthanolamine par voie électrochimique.

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

- Dans le premier chapitre, Nous fournissons des concepts généraux sur le graphène. (Structure, Propriétés, applications, synthèses).
- Le deuxième chapitre, on donne des notions générales sur l'anhydride maléique et les éthanolamine (la fonctionnalisation, technique d'élaboration des composite, L'intérêt et les applications de composites du graphène).
- 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 effectué.
 - ❖ La caractérisation des échantillons que nous avons obtenus.
 - ❖ Les interprétations et discussions des résultats obtenus.

Enfin des conclusions viendront dresser le bilan des travaux réalisés.

Partie Bibliographique

Chapitre I :

Généralités sur le graphène et
ses composites

Chapitre I Généralités sur le graphène

I.1 Introduction :

Le graphène est un cristal constitué d'un simple plan d'atomes de carbone répartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeille. Il constitue la brique élémentaire de nombreuses autres formes (allotropies) du carbone.

Le graphène a été isolé et caractérisé pour la première fois par deux physiciens britanniques, Andre Geim et Konstantin Novoselov, à l'Université de Manchester en 2004. Pour cette découverte révolutionnaire, Geim et Novoselov ont été récompensés du prix Nobel de physique en 2010. Leur travail pionnier a ouvert la voie à de nouvelles recherches et applications dans le domaine du graphène, qui a depuis suscité un intérêt considérable dans le domaine scientifique et technologique.

I.2 Structure du graphène :

Le graphène est l'entité de base du graphite. Il se définit comme une monocouche plane d'atomes de carbone hybridés sp^2 liés entre de façon covalente dans un réseau bidimensionnel de type nid d'abeille. C'est la composante de base des différentes nanostructures [1].

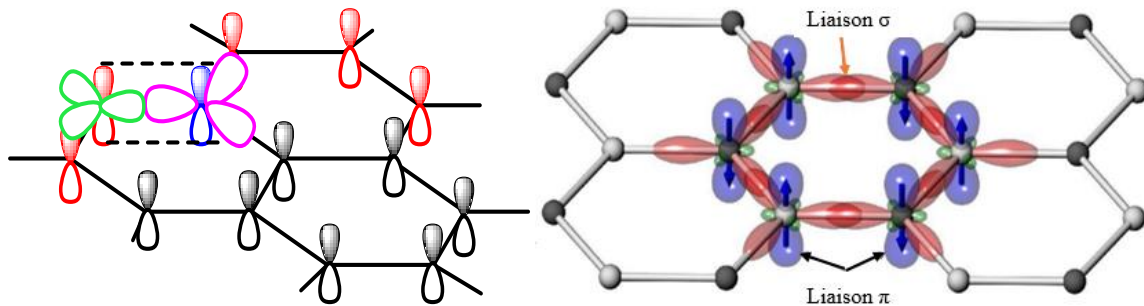


Figure I. 1: Structure du graphène [2].

La stabilité du graphène est expliquée par une hybridation orbitale sp^2 une combinaison d'orbitales s , p_x et p_y qui constituent la liaison σ . L'électron p_z constitue la liaison π [3]. Les liaisons π s'hybrident ensemble pour former la bande π et les bandes π^* [4]. Ces liaisons sont dites fortes ce qui assure une bonne stabilité mécanique du graphène dans le plan. La formation de la liaison supplémentaire est assurée par l'orbitale $2p_z$ qui n'est pas utilisée pour former les orbitales sp^2 . La perpendicularité de cet orbital au plan des trois orbitales sp^2 est responsable de la conduction électrique dans le plan et des faibles liaisons entre les plans. Chaque atome de carbone de la feuille de graphène est responsable d'un électron libre qui participe à la conduction.

I.3 Les Allotropes de carbone :

Le carbone est le quatrième élément chimique le plus courant dans l'univers, et il est également le composant de base de la matière organique. Le carbone est connu depuis longtemps trois formes allotropes : le diamant et le graphite et les fullerènes.

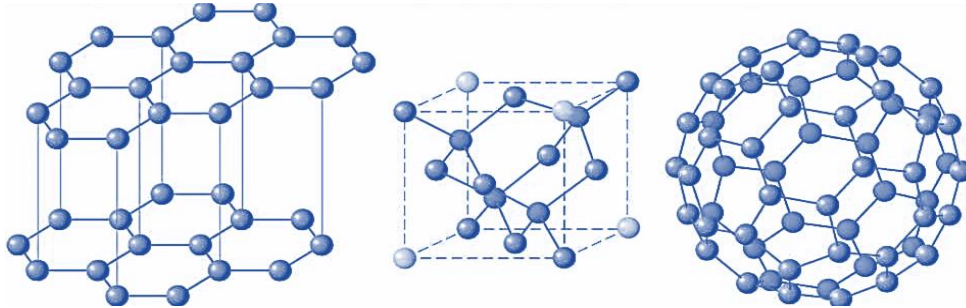


Figure I. 2: Les Allotropes du carbone

I.3.1 Le graphite :

Le graphite est une forme allotropique du carbone, qui existe à l'état naturel et qui peut être obtenu par voie synthétique. La structure du monocristal est constituée de feuillets hexagonaux décalés d'un plan à l'autre nommés plans ou feuillets de graphène. Le graphite existe sous une forme cristalline stable de symétrie hexagonale qui est le graphite 2H. Cette forme, du groupe d'espace P63/mmc, a pour paramètre de maille $a = b \neq c$, avec $a = (2,4612 \pm 0,0001 \text{ \AA})$ et $c = (6,6709 \pm 0,0007 \text{ \AA})$. Il s'agit d'un empilement de type ABAB, avec les plans A décalés par rapport aux plans B, comme représenté à la Figure I.3 [5].

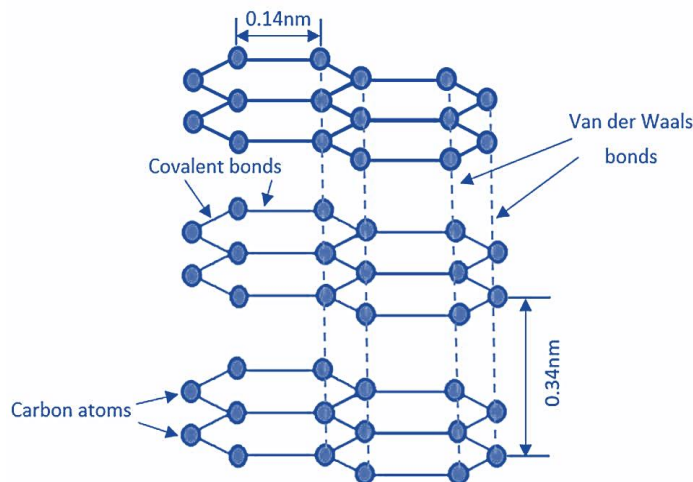


Figure I. 3: Structure du graphite.

Le graphite tire sa conductivité électrique remarquable de sa structure atomique et de sa structure de bandes uniques, caractérisées par l'hybridation sp^2 , la délocalisation des électrons π et l'absence de gap (la bande de conduction recouvre la bande de valence de 36 meV) [6].

I.3.2 Diamant :

La seconde forme allotropique du carbone est le diamant. La structure du diamant dérive de la structure cubique à faces centrées avec l'occupation supplémentaire de 4 des 8 sites tétraédriques. Le diamant a pour groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ avec des paramètres de maille $a = b = c = 3,5997\text{\AA}$. Les atomes de carbone y sont hybridés sp^3 .

Le diamant existe également sous une forme appelée lonsdaléité qui est le diamant hexagonal. Le diamant un matériau transparent possédant des propriétés mécaniques uniques puisqu'il est le plus dur des matériaux naturels [7].

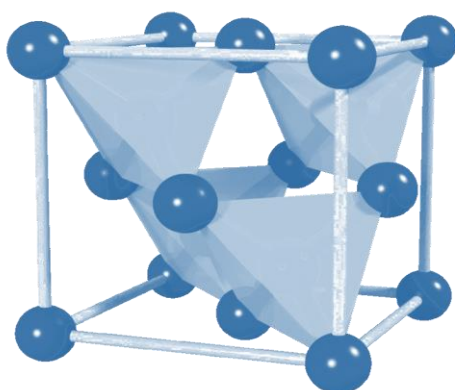


Figure I. 4: Structure de diamant.

La formation du diamant se fait naturellement sous des conditions de température et de pression extrêmes, supérieures à $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ et 50000 atmosphères (soit 5 GPa^*), conditions existantes sous terre il y a près de deux milliards d'années [8]. Les principales caractéristiques du diamant sont présentées dans le tableau (I.1).

Tableau I 1: Présentation des propriétés du diamant

Propriété	Valeur
Dureté (Mohs)	10
Densité g/cm^3	3,51
Conductivité électrique	Isolant
Structure cristalline	Cubique
Composition chimique	Carbone (C)
Affinité électronique kJ/mol	122,5
Potentiel d'ionisation Ev	11,26
État d'oxydation	+4

I.3.3 Les fullerènes :

Les molécules de fullerène sont du carbone creux à symétrie sphérique nanostructures. Il s'agit d'un nanocarbone de dimension zéro structure. Nano architecture fullerène, polygones (cinq/six anneaux atomiques), découvert en 1985. En termes simples, le fullerène est un rond enveloppé nanofeuille de graphène ayant des atomes de carbone hybridés sp^2 . Par conséquent, les molécules de fullerène ont une conjugaison électronique π en raison d'alternance de liaisons simples/doubles dans la structure. Fullerène des molécules ont été observées avec un nombre différent d'atomes de carbone. La forme de fullerène la plus simple est C_{20} , qui est une petite cage creuse avec vingt atomes de carbone. De même, les petites molécules de fullerène tels que C_{28} , C_{30} , etc [9].

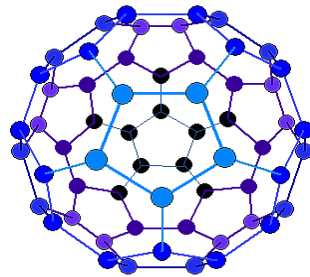


Figure I. 5: Structure de fullerènes.

I.4. Propriétés de graphène :

I.4.1 Propriété électronique :

Les propriétés électroniques exceptionnelles du graphène présentent un très grand intérêt, autant pour la recherche fondamentale que pour les applications techniques et industrielles [10]. Le modèle de liaison forte est utilisé pour calculer et représenter la relation de dispersion du graphène, comme le montre la Figure I.6. Nous observons six points de Dirac, dont seuls deux points K et K' ne sont pas égaux.

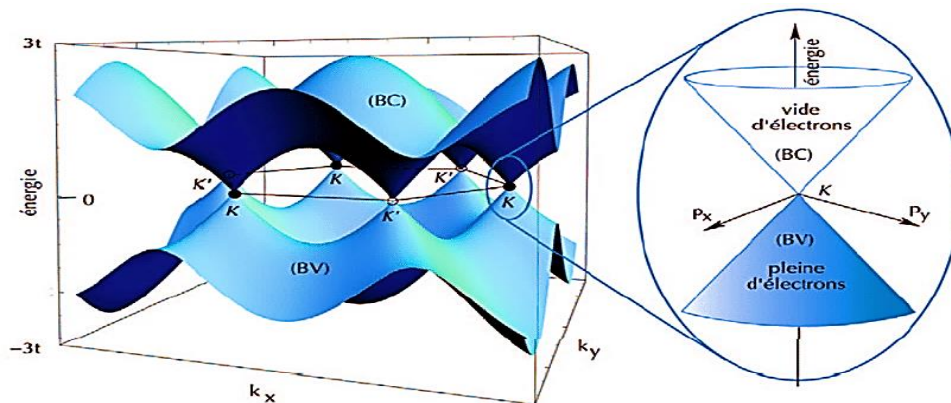


Figure I. 6: Structure de bande électronique du graphène [11].

Le point de Dirac se distingue par sa singularité. En examinant de plus près la dispersion de l'énergie autour des points K et K', on observe une relation de dispersion linéaire pour les quasi-particules à proximité de ces points. Cette particularité justifie l'utilisation de l'équation de Dirac, en lieu et place de l'équation de Schrödinger, pour décrire le mouvement des porteurs de charge dans le graphène [12].

I.4.2 Propriété mécanique et thermique :

Les propriétés mécaniques d'un feuillet de graphène suspendu ont été mesurées par Lee et al. Par nano-indentation à l'aide d'un microscope à force atomique. Ces travaux évaluent le module d'Young du graphène à 1,0 TPa, soit environ 5 fois supérieur à celui de l'acier. La résistance à la rupture du graphène est évaluée à 130 GPa [13].

Les propriétés thermiques du graphène suspendu ont été étudiées à partir d'un dispositif utilisant la spectroscopie Raman. Il est doté d'une conductivité thermique qui dépasse celle du diamant. L'absence des interactions avec les autres couches fait augmenter la conductivité thermique à $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Récemment une étude a montré qu'une monocouche de graphène exfoliée sur du silicium peut maintenir une conductivité thermique supérieure à celle de cuivre, c'est est le meilleur conducteur thermique connu à ce moment. Il est plausible d'anticiper que les propriétés thermiques exceptionnelles du graphène ouvriront la voie à un contrôle et une optimisation accrue des flux thermiques [14].

I.4.3 Propriété optique :

Il est nécessaire de noter que l'une des propriétés remarquables du graphène est sa transparence quasi-totale. En effet, une monocouche absorbe seulement 2,3%, i.e. transmet 97,7% de la lumière blanche, ce qui rend ce matériau très apprécié dans le domaine des substrats conducteurs transparents [15].

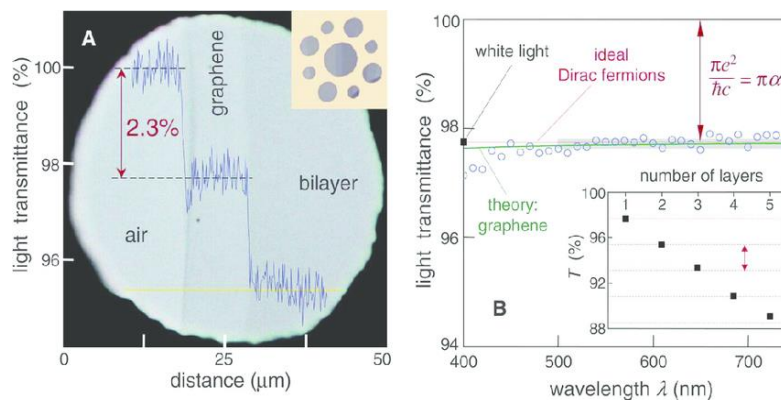


Figure 1. 7: (A) Photographie d'une ouverture de 50 µm de diamètre, partiellement recouverte par une monocouche de graphène, ainsi qu'une bicouche, et (B) Transmission de la lumière en fonction de la longueur d'onde et du nombre de couches.

Nair et al ont montré que la transmission de la lumière diminuait de 2,3% pour chaque feuillet de graphène supplémentaire, information qui permet, théoriquement, de remonter au nombre de feuillets constitutifs d'un échantillon [16]. Les propriétés principales du graphène sont regroupées dans le tableau I.2

Tableau I 2: Etat comparatif des propriétés du graphène [17].

Propriété	Graphène	Cuivre
Densité de courant $A.cm^{-2}$	10^{12}	6 fois supérieur
Conductivité électrique $\Omega^{-1} cm^{-1}$	$0,96 \times 10^6$	Supérieur : $0.60 \times 10^6 \Omega^{-1} cm^{-1}$
Mobilité de charges $cm^2V^{-1} s^{-1}$	$2,5 \times 10^5$	La plus importante connue
Conductivité thermique à T° ambiante W/mK	5000	10 fois meilleure (401 W/mK)

I.5 Méthodes de synthèse du graphène :

Le graphène est élaboré selon deux grandes voies : à partir de macro matériaux qui se divisent (Top-down) par exfoliation chimique ou électrochimique et à partir de petites molécules qui se scinde pour donner le graphène (Bottom -up).

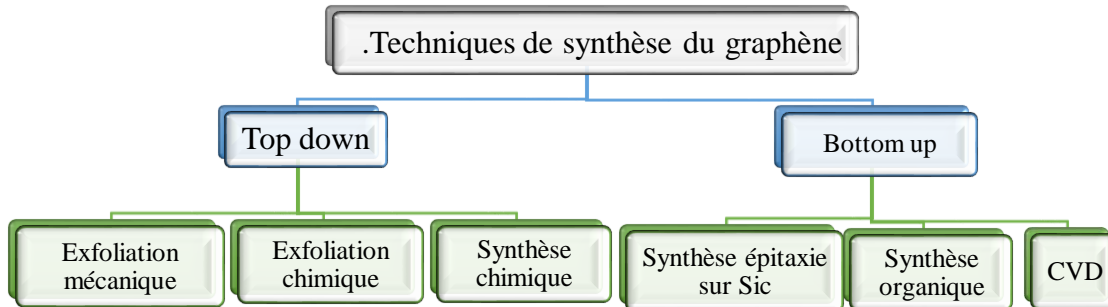


Figure I. 8 : Techniques de synthèse du graphène

I.5.1 Exfoliation chimique :

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

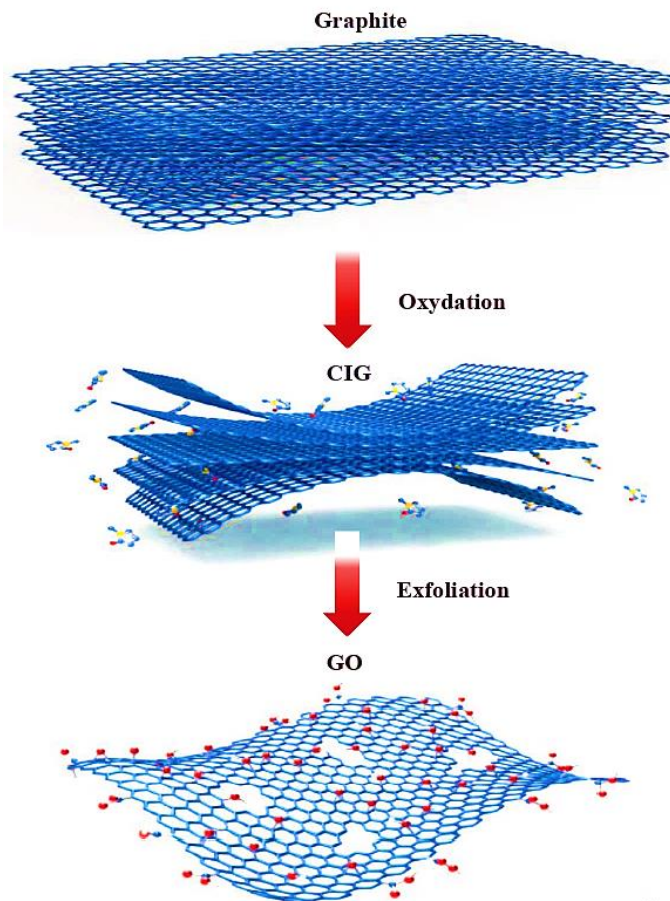


Figure I. 9 : Exfoliation chimique du graphite pour préparer l'oxyde de graphène [18].

Première étape : oxydation du graphite

Les principales méthodes d'oxydation du graphite ont été développées par Hummers, Brodie et Staudenmaier et impliquent différents niveaux d'oxydation. Brodie et Staudenmaier utilisent un mélange d'acide nitrique et de chlorure de potassium alors que Humer propose une combinaison d'acide sulfurique, de nitrate de sodium et de permanganate de potassium, avec la formation de groupements chimiques à la surface du feuillet de graphène de type hydroxyle, époxyde, carbonyle ou carboxyle qui perturbent le réseau sp^2 . Ce qui augmente l'espace inter foliaire de graphène, de 3,4 Å à 9,5 Å.

Deuxième étapes : Exfoliation des feuillets d'oxyde de graphène

Les feuilles d'oxyde de graphène sont ensuite exfoliées par des moyens chimiques ou physiques. L'exfoliation chimique peut être réalisée par des agents réducteurs tels que L'hydrazine et hydroxylamine ou le sodium borohydrure... exfoliation physique peut être réalisée par des méthodes telles que la sonication le cisaillement ou l'agitation.

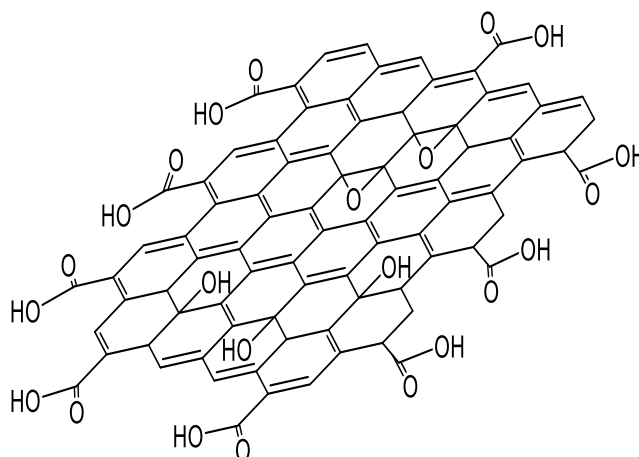


Figure I. 10 : Structure de l'oxyde de graphène.

Troisième étape : Réduction chimique d'oxyde de graphène

L'oxyde de graphène exfolié est ensuite réduit en oxyde de graphène réduit (ou graphène si la réduction est totale) par des agents réducteurs tels que L'hydrazine, ou le sodium borohydrure $NaBH_4$. Cette réduction permet d'éliminer les fonctions oxygénées et de restaurer la structure de conjuguée du graphène et de lui conférer ses propriétés électroniques uniques.

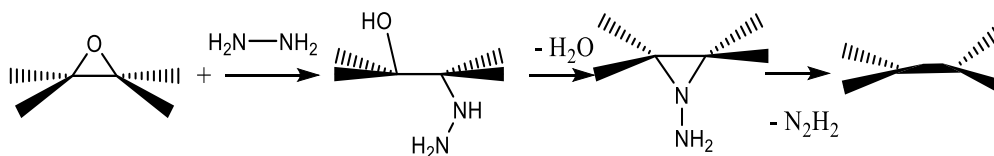


Figure I. 11: Mécanisme de réduction chimique d'oxyde de graphène avec l'hydrazine hydraté.

I.5.2 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 : FeSO_4 , NH_4Cl , NaNO_3 , KOH ...etc., et une source d'alimentation en courant continu est utilisée pour induire des changements dans la structure et l'exfoliation du précurseur graphitique servant d'électrode, permettant la formation des couches de graphène. Ce procédé permet une vitesse de fabrication 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 [19].

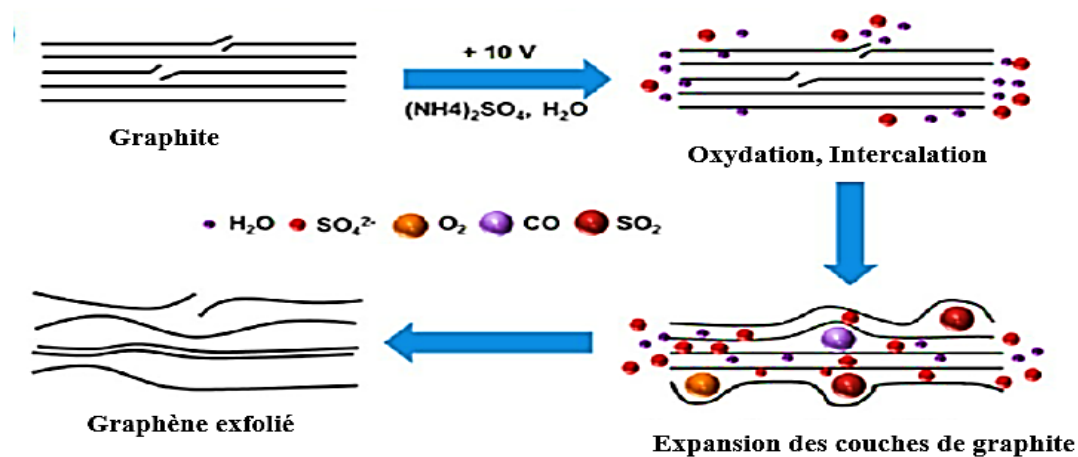


Figure I. 12: Exfoliation électrochimique du graphite.

I.6 Applications du graphène :

Le graphène, un matériau bidimensionnel aux propriétés extraordinaires, offre un potentiel révolutionnaire pour une multitude d'applications dans différents domaines tels que : La bio-ingénierie sera certainement un domaine dans lequel le graphène deviendra un élément essentiel à l'avenir ; même si certains défis doivent être surmontés avant d'être utilisés. Selon les estimations actuelles, il est prévu que le graphène ne sera largement utilisé dans des applications biologiques qu'en 2030, car il reste à comprendre sa biocompatibilité (et il doit faire l'objet de nombreux essais de sécurité, cliniques et réglementaires qui, en termes simples, prendront du temps). Il peut être utilisé pour des écrans tactiles et flexibles, des transistors et circuits intégrés, ainsi que des batteries et supercondensateurs plus performants. Dans les matériaux composites, le graphène peut renforcer les composites pour des applications dans l'aéronautique, l'automobile et la construction. Il peut également améliorer la durabilité du béton, être utilisé pour l'anticorrosion et la protection contre les intempéries [20].

L'exploration des applications biomédicales du graphène, une découverte fascinante aux possibilités insoupçonnées, ouvre de nouvelles perspectives révolutionnaires dans le domaine de la santé. Actuellement, le graphène et son dérivé, l'oxyde de graphène (GO), ont démontré leur potentiel en tant que vecteurs d'administration de médicaments, outils de thérapie génique, agents de bioimagerie, biocapteurs ultra-sensibles, composants de composites antibactériens et supports pour la culture cellulaire en ingénierie tissulaire [21].

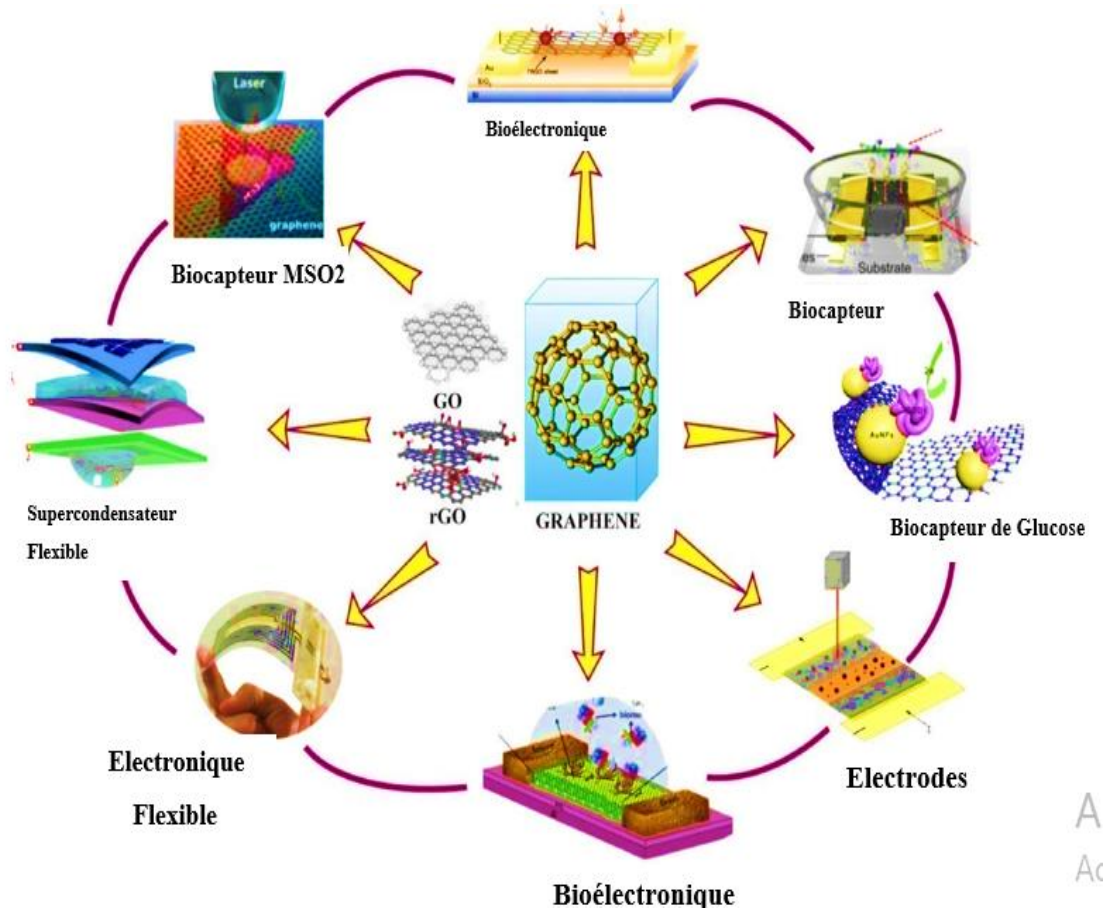


Figure I. 13: Les applications du graphène [22].

Chapitre II : Fonctionnalisation du graphène et ses dérivés

II.1 Introduction :

Les matériaux composites ont connu un rapide développement ces dernières décennies et se sont imposés comme des éléments essentiels dans de nombreux domaines. En effet, ces matériaux possèdent des propriétés exceptionnelles, notamment des conductivités électrique et thermique, des propriétés optiques et magnétiques, une légèreté, une flexibilité, ainsi que des résistances chimique et mécanique élevées. Grâce à ces caractéristiques, les matériaux composites sont largement utilisés dans divers secteurs, tels que : l'aérospatiale, le domaine médical, militaire, chimique, pétrochimique, pharmaceutique, le traitement des eaux et des déchets, l'industrie des pâtes et papiers, le secteur énergétique et des semi-conducteurs, ainsi que les technologies des téléphones et micro-portables.

II.2 La fonctionnalisation du graphène :

La fonctionnalisation du graphène peut être réalisée par deux méthodes principales : la fonctionnalisation covalente et la fonctionnalisation non-covalente :

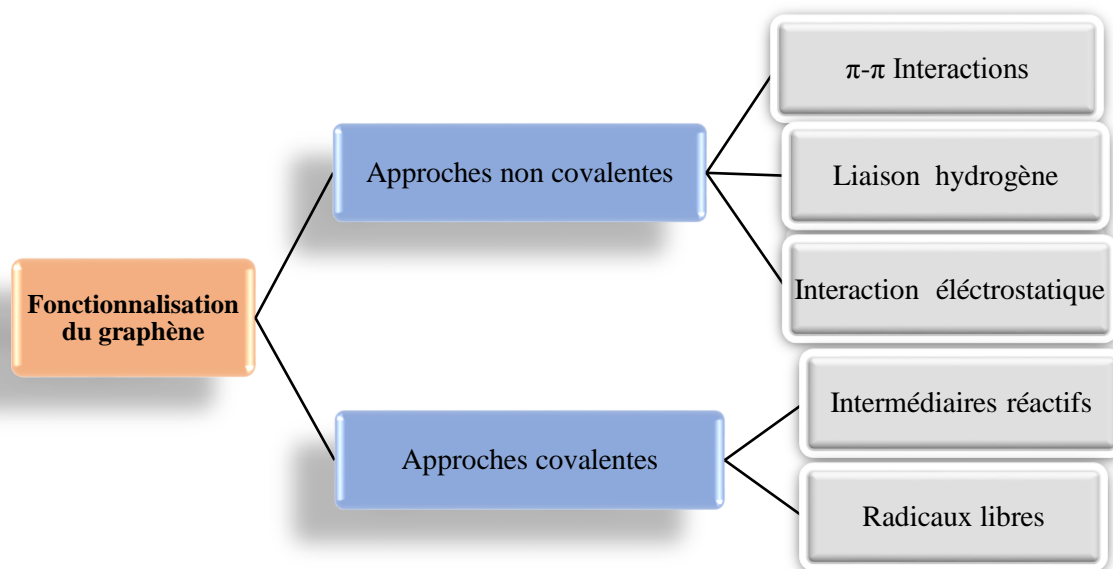


Figure II. 1 : La fonctionnalisation covalentes et non covalentes du graphène.

II.2.1 Approche non covalente :

Le caractère aromatique du graphène lui confère un nuage électronique très dense au-dessus et en dessous de son plan. Cette aromaticité favorise également l'adsorption physique de molécules sur la surface du graphène par des interactions non covalentes telles que les interactions n-n, hydrophobes, les liaisons hydrogène et les interactions électrostatiques. De plus, ce type de modification ne crée pas de défauts ni ne perturbe le système conjugué des feuillets de graphène [18].

II.2.2 Approche covalente :

La réaction de fonctionnalisation covalente impliquant un couplage carbone-carbone est l'une des plus populaires. Elle permet, par exemple, le greffage de petites molécules (chaînes aliphatiques) ou de macromolécules telles que des molécules biologiques. En suivant une procédure de fonctionnalisation en plusieurs étapes, il est possible d'améliorer la solubilité du graphène dans les solvants. En effet, en raison de sa nature hydrophobe, le graphène a une faible solubilité dans la plupart des solvants, car les feuillets de graphène ont tendance à s'agréger en raison des fortes interactions entre eux. Cela complique une bonne dispersion du graphène en solution sans l'aide de surfactants. Pour remédier à cette situation, les chimistes ont utilisé les mêmes méthodes employées pour augmenter la solubilité des nanotubes de carbone ou du graphite, à savoir la fonctionnalisation avec des molécules possédant des groupements chimiques favorisant la dispersion [23].

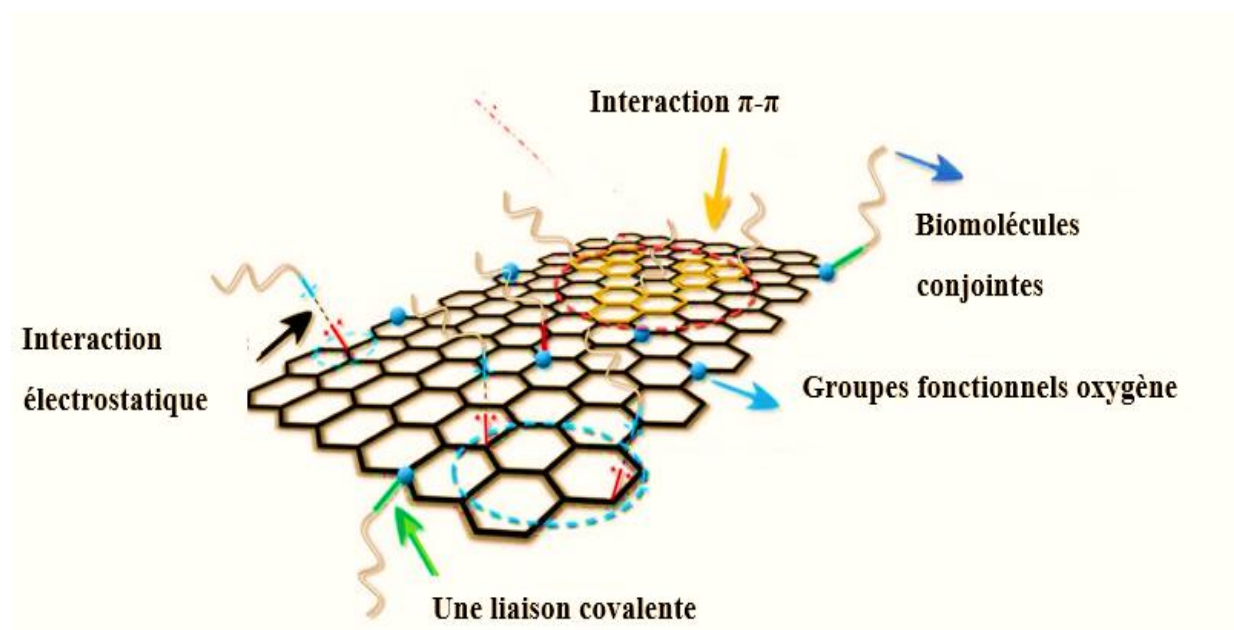


Figure II. 2 : Méthodes de fonctionnalisation covalentes et non covalentes.

La fonctionnalisation covalente du graphène implique des réactions chimiques qui modifient la structure cristalline du matériau en hybridant des atomes de carbone sp^2 en atomes de carbone sp^3 , perturbant ainsi la conjugaison électronique et la conductivité électrique. Voici les principales techniques de fonctionnalisation covalente du graphène et ses dérivés :

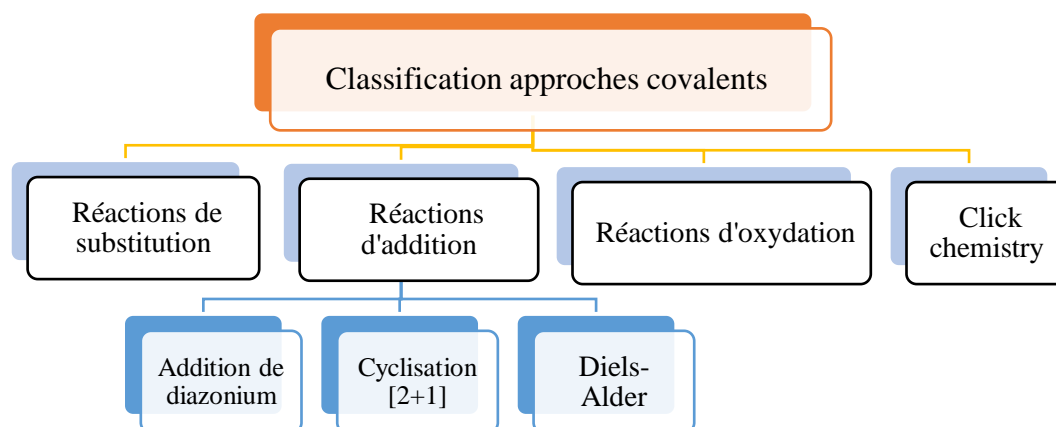


Figure II. 3: Fonctionnalisation du graphène par approche covalente

- ✓ **Réaction de substitution** : Cette catégorie de réactions permet de fonctionnaliser le graphène grâce à sa nature riche en électrons. Des exemples de réactions de substitution sont l'échange hydrogène-lithium. La réactivité des aromatiques métallisés est supérieure à celle des fragments aromatiques simples. L'échange hydrogène-lithium débute par la déprotonation du graphène . Le dérivé lithié du graphène ainsi obtenu réagit ensuite avec un électrophile, conduisant à l'addition de l'électrophile et à la formation immédiate d'une liaison covalente [24].
- ✓ **Réaction d'addition** : La réaction d'addition du graphène est une méthode de modification chimique du graphène pour ajouter des groupes fonctionnels spécifiques. Cette réaction peut être classées en deux catégories principales : addition de diazonium, cyclisation [2+1] et la réaction de diels-Alder.
- ✓ **Réaction d'oxydation** : est une étape clé dans la conception de matériaux aux propriétés innovantes, ouvre la voie à une multitude d'applications dans des domaines variés. Cette réaction permet de moduler finement les caractéristiques du graphène en introduisant des groupes fonctionnels spécifiques sur sa surface, donnant naissance à des oxydes de graphène (GO) aux propriétés sur mesure. Cette transformation ouvre un champ d'applications étendu, du renforcement de matériaux composites à l'administration ciblée de médicaments.
- ✓ **Click chemistry** : La chimie « Click » a été proposée par K.B. Sharpless et coll. en 2001 décrire des réactions simples, quantitatives, faciles à réaliser et dont les sous-produits sont facilement éliminés [25]. La chimie click du graphène est une méthode de fonctionnalisation chimique qui utilise des réactions de type click pour greffer des groupements fonctionnels spécifiques sur la surface du graphène.

La fonctionnalisation du graphène par l'anhydride maléique et les éthanolamines est une stratégie intéressante pour créer des matériaux multifonctionnels et consiste à modifier leur structure chimique en y greffant des groupes fonctionnels spécifiques. Cette modification permet d'améliorer les propriétés du matériau pour répondre à des besoins applicatifs précis.

-Réaction de Diels-Alder :

La réaction de Diels – Alder (DA) reste une des réactions de synthèse organique les plus étudiées. Pour la première fois, en 1928, Otto Diels et Kurt Alder ont réalisé cette réaction à partir du cyclopentadiène et du furanne ou de l'anhydride maléique, et c'est découvert qui leur a valu le prix Nobel de chimie en 1950.

La réaction de DA est l'addition 1,4 d'une molécule de type diène-1,3 conjuguée à une molécule diénophile ou philodiène (alcène substitué) comme représentée sur le schéma 1. Le composé formé est cyclique, c'est donc une cycloaddition. Elle est appelée cycloaddition [4+2], car elle nécessite la combinaison d'un système à quatre électrons (le diène-1, 3) et d'un système à deux électrons (le philodiène) [26].

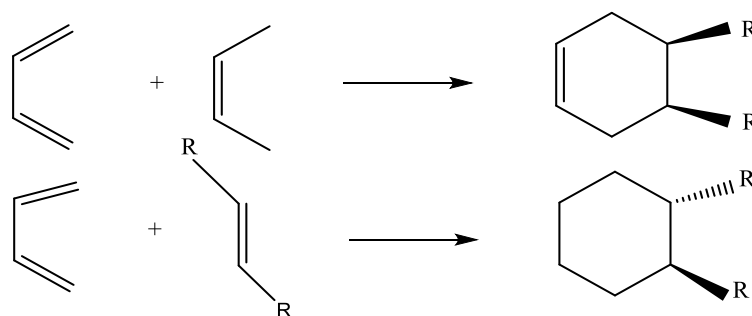


Figure II. 4: Réaction de Diels-Alder entre un diène et un diénophile

La réaction de Diels-Alder met en jeu deux types de réactifs : un diène et un diénophile.

a-Le diène : Les diènes sont des hydrocarbures qui contiennent deux doubles liaisons. Les diènes conjugués sont les plus importants, ils portent un système à quatre électrons π distribuent sur quatre atomes où, les doubles liaisons sont en position-1,3. Ces dernières ne peuvent réagir qu'en conformation *s-cis*, c'est le cas entre autres des diènes cycliques [27].

b- Le diénophile : Le diénophile est un composé possède une liaison, qui se présente sous la forme soit d'une double liaison soit d'une triple liaison, ce type est partenaire clé dans les réactions de cycloaddition, permettant la transformation d'un diène en une nouvelle molécule cyclique plus complexe, généralement par simple chauffage.

On connaît une grande variété d'oléfines utilisées comme diénoophiles : les oléfines non conjuguées, telles que les éthylènes, sont généralement moins réactives que les oléfines conjuguées, telles que le cyclopentadiène [28].

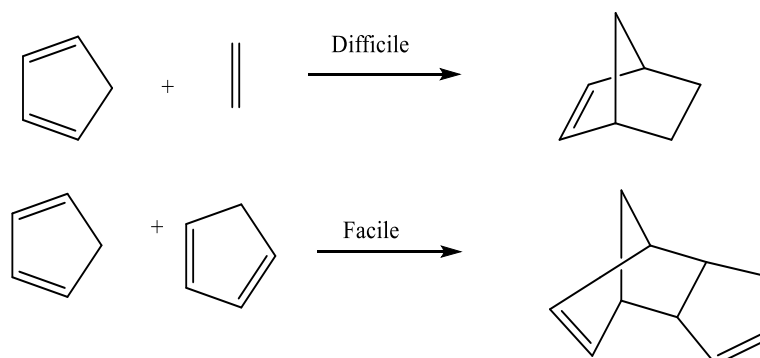


Figure II. 5: Types des diénoophiles utilisées dans la réaction de Diels-Alder

Mécanisme réactionnel :

- Dans une réaction de Diels-Alder, il y a ouverture de trois liaisons π pour donner deux liaisons σ et une liaison π nouvelles. Deux mécanismes principaux ont été proposés pour expliquer la réaction de Diels-Alder [29].
- Un mécanisme concerté où la réaction s'effectue en une seule étape. Il n'existe dans ce mécanisme qu'une seule barrière de potentiel entre les réactifs et les produits. Les deux liaisons σ et la liaison π nouvelles se forment en même temps que les trois liaisons π a se rompent :

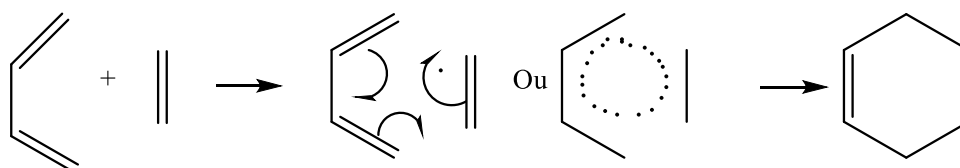


Figure II. 6: Mécanisme concerté de la réaction de Diels-Alder

- Un mécanisme en deux étapes qui fait intervenir comme intermédiaire réactionnel soit un diradical soit un ion ampholyte. Dans ce cas, il y aurait deux barrières de potentiel.

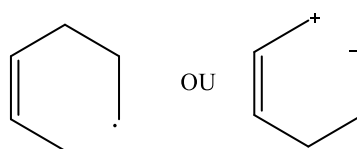


Figure II. 7: Mécanisme en deux étapes de la réaction de Diels-Alder

II.3 Fonctionnalisation du graphène par réaction de Diels Alder:

II.3.1 Anhydre maléique :

L'anhydride maléique ou furan -2,5- dione est un composé organique de formule $C_2H_2(CO)_2O$. C'est l'anhydride d'acide de l'acide maléique. Il se présente sous forme de solide incolore ou blanc à température ambiante, avec une odeur âcre. Sa structure moléculaire est plane et symétrique, avec une liaison double entre chaque atome de carbone et un atome d'oxygène. Les deux groupes carbonyle $C=O$ sont disposés en cis l'un par rapport à l'autre [30].

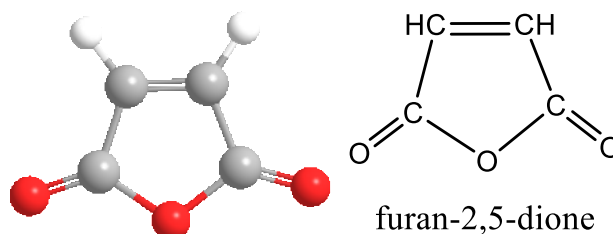


Figure II. 8: Structure chimique de l'anhydre maléique

Propriétés physiques :

- ✓ Solide cristallin incolore à blanc à température ambiante.
- ✓ Sublimable facilement.
- ✓ Commercialisé sous forme de pastilles ou liquide (état fondu).
- ✓ Odeur âcre et piquante détectable à partir d'environ 0,3 ppm.
- ✓ Soluble dans divers solvants organiques (acétone, acétate d'éthyle, 1,4-dioxanne).
- ✓ Soluble dans l'eau avec hydrolyse lente en acide maléique [31].

Propriété chimique :

- ✓ L'anhydride maléique s'hydrolyse lentement au contact de l'eau pour produire de l'acide maléique. À des températures supérieures à $66^{\circ}C$, la réaction devient rapide.
- ✓ La réaction peut être violente et produire des gaz particulièrement inflammables. Les solutions aqueuses sont des acides moyennement forts qui réagissent avec des bases fortes et des oxydants puissants.
- ✓ Il se décompose en présence d'amines, de métaux alcalins (lithium, sodium, potassium) ou alcalino-terreux (béryllium, magnésium, calcium).
- ✓ L'anhydride maléique réagit violemment avec les oxydants forts (chlorate, nitrate, peroxyde, permanganate, etc.) et les carbonates, et peut même exploser.
- ✓ Bases (carbonate de sodium, carbonate de potassium) et bases fortes (hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium) [31].

II.3.2 Structure des éthanolamines :

Les éthanolamines sont des composés organiques qui partagent la même structure de base : une chaîne d'hydrocarbure aliphatique liée à un groupe amine (-NH₂) et à un groupe hydroxyle (-OH). Elles se distinguent par le nombre de groupes éthanolamine (-CH₂CH₂NH₂) dans leur structure :

- ✓ Éthanolamine (monoéthanolamine) : NH₂CH₂CH₂OH, un groupe éthanolamine.
- ✓ Diéthanolamine (DEA) : HN(CH₂CH₂OH)₂, deux groupes éthanolamine.
- ✓ Triéthanolamine (TEA) : N(CH₂CH₂OH)₃, trois groupes éthanolamine.

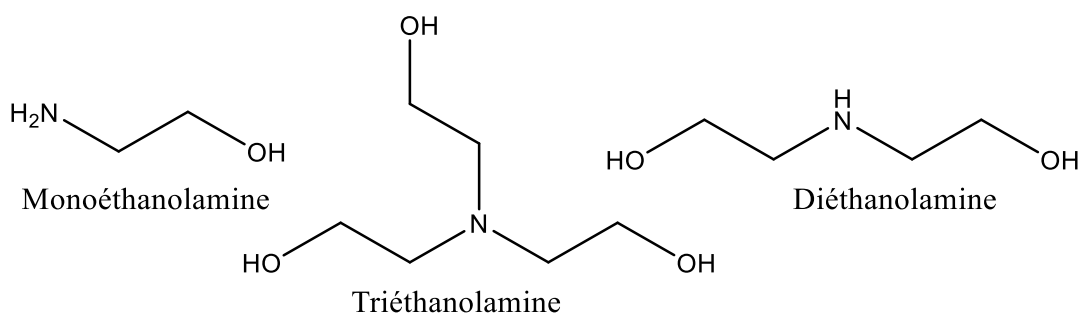


Figure II. 9: Structure chimique des éthanolamines utilisées

Les amines présentent une diversité de propriétés chimiques et physiques différents, on étudie dans ce cas les trois éthanolamines suivantes :

Tableau II. 1: Propriétés des éthanolamines étudiées [32]

Propriété	Ethanolamine	Diéthanolamine	Triéthanolamine
Formule chimique	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	HN(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃
Masse molaire (g/mol)	61,08	105,14	149,19
Point d'ébullition (°C)	170,4	268	335
Point de fusion (°C)	-17,5	24,5	112
Densité (g/cm ³)	1,013	1,119	1,126
La pression de vapeur	<1	< 0,01	<0,001
Solubilité dans l'eau et l'éthanol	Soluble	Soluble	Soluble
Basicité (pKa)	9,89	8,95	8,80
Caractère amphotère	Oui	Oui	Oui
Pouvoir tensioactif	Faible	Modéré	Fort
Toxicité	Toxique	Modérément toxique	Toxique

II.4 Greffage des éthanolamines sur dérivés du graphène-anhydride maléique :

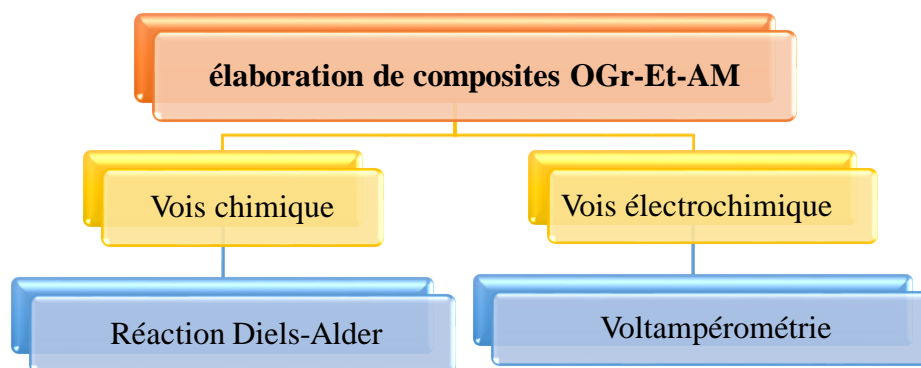


Figure II. 10: Méthode de préparation de composites OGr-ETA-AM

II.4.1 Méthode chimique :

Mécanisme réductif :

Mécanisme de la réaction OGr-AM :

L'anhydride maléique réagit avec OGr par une réaction de cycloaddition de type Diels-Alder.

La réaction se produit généralement en deux étapes :

- L'anhydride maléique (AM) est activé de manière radicalaire par un initiateur avec génération de radicaux AM réactifs.
- Les radicaux AM réagit avec les défauts et les bords des feuillets d'OGr, formant ainsi des liaisons covalentes entre le AM et l'OGr pour un greffage chimique sur la surface de l'OGr.

La cycloaddition de l'anhydride maléique (MA) comme diénoophile avec l'OGr comme diène est illustrée dans le schéma suivant [33]:

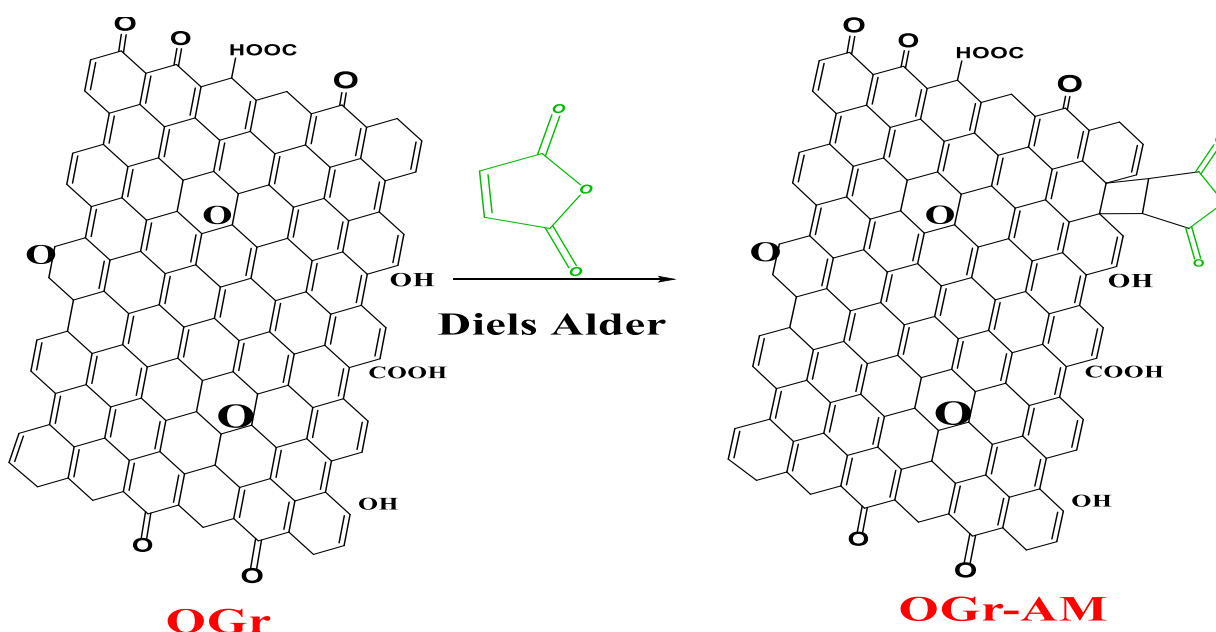


Figure II. 11: Mécanisme de la Cycloaddition Diels-Alder entre OGr et AM

Mécanisme de la réaction OGr-AM-ETA :

La réaction entre le OGr, l'anhydride maléique et l'éthanolamine est une polymérisation par addition-condensation. Elle débute par la formation d'un adduit de Diels-Alder entre l'anhydride maléique et l'éthanolamine. Cet adduit réagit ensuite avec le graphène, ouvrant l'anneau et formant une liaison amide. La chaîne se propage ensuite par l'ajout d'unités d'adduit de Diels-Alder au polymère en croissance. Les produits finaux de la réaction sont un polymère graphène-anhydride maléique-éthanolamine et de l'eau.

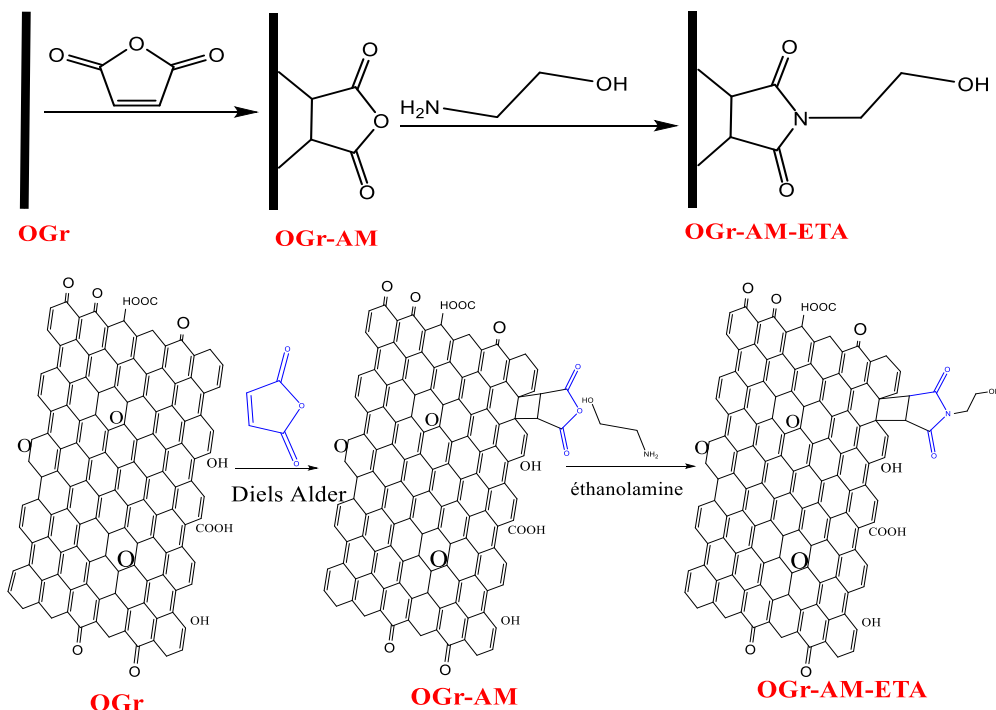


Figure II. 12: Schéma représentation synthèse de composite OGr-AM-ETA

II.4.2 Méthode électrochimique :

II.4.2.1 voltampérométrie cyclique :

La voltampérométrie cyclique, plus communément appelée voltamétrie cyclique (CV), est une des méthodes électrochimiques les plus efficaces pour caractériser les réactions de transfert de charges. Elle consiste à imposer une rampe linéaire en potentiel avec une vitesse de balayage positive ou négative, et à enregistrer l'intensité du courant. Le montage généralement utilisé est un montage à trois électrodes [34].

II.4.2.1 Composants de la Voltampérométrie cyclique :

Les unités de base d'un analyseur voltamétrique est constituée d'une cellule électrochimique à trois électrodes immergées dans la solution à analyser.

La solution : la solution contient le solvant, un électrolyte inerte en grande concentration pour assurer le flux de courant dans la solution par transport de ses ions, et le composé à analyser qui subit la réaction redox à la surface de l'électrode de travail.

Les électrodes : les trois électrodes sont :

Electrode de travail : les électrodes de travail les plus utilisées en voltampérométrie sont : Les électrodes de Hg, Les électrodes solide.

Electrode de référence. Les électrodes de référence les plus utilisées sont : l'électrode au chlorure d'argent saturée : Ag/AgCl/KCl_{sat} et électrode au calomel.

Electrode auxiliaire (contre électrode) : elle assure le passage du courant dans la solution et sa mesure. Elle est usuellement en platine ou en carbone (graphite) et possède une large surface par rapport à l'électrode de travail.

Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant [35].

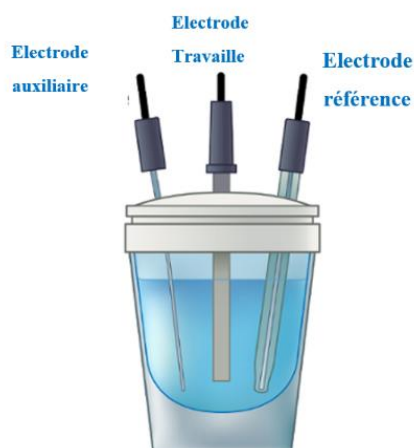


Figure II. 13: Structure de la cellule électrochimique

II.4.2.2 Caractéristiques des voltampérogrammes obtenus :

L'intérêt principal de la voltamétrie cyclique réside à analyser les processus électrochimiques pouvant se produire avec la substance électroactive, lors du balayage du potentiel. Les voltamogrammes sont obtenus à différentes vitesses de balayage du potentiel avec différentes caractéristiques des pics obtenus : E_{Pc} , E_{Pa} , $E_{1/2}$, I_{pc} , I_{pa} pour des systèmes électrochimiques rapide, quasi-rapide et totalement irréversible [35].

II.5 L'intérêt des composites de graphène :

Les composites de graphène sont des matériaux qui intègrent des feuilles de graphène dans une matrice contenant des agents. Ces matériaux ont le potentiel de révolutionner divers domaines, notamment la construction, l'électronique, la biomédecine, la catalyse et le stockage d'énergie, et aussi le graphène peut être utilisé pour fabriquer des capteurs chimiques et biologiques

L'association du graphène avec d'autres matériaux est une pratique courante dans la fabrication de matériaux composites avancés. C'est une stratégie prometteuse dans le développement de nouveaux matériaux composites qui possèdent de nouvelles propriétés spécifiques telle que : la conductivité thermique, résistance mécanique, *via* ses propriétés de protection à la corrosion, Biocompatibilité, Propriétés de barrière ...etc.

II.6 Applications des composites à base de graphène :

Les composites à base de graphène ont montré leur potentiel dans diverses applications industrielles en matière d'énergie, d'environnement et d'applications biomédicales, comme le résume la Figure II.12

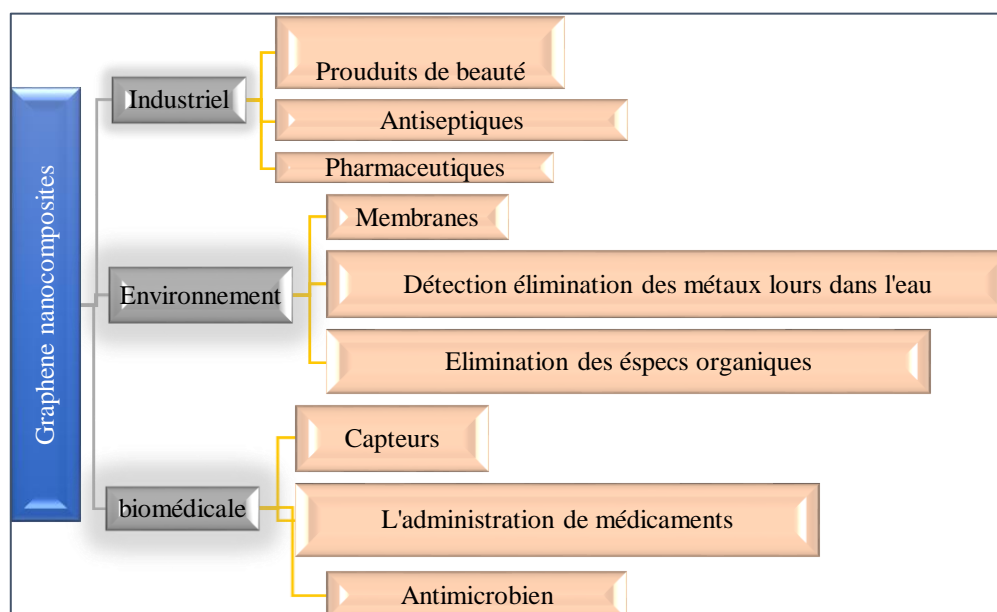


Figure II. 14: Applications des composites de graphène.

✚ Applications industrielles :

Les composites de graphène sont un domaine de recherche en pleine expansion avec un fort potentiel pour le développement de nouvelles technologies antiseptiques et pharmaceutiques. Les recherches en cours visent à améliorer les propriétés des composites de graphène et à développer de nouvelles applications pour ces matériaux prometteurs.

✚ Applications Environnementales :

Les applications environnementales des composites de graphène sont diverses et incluent des domaines tels que :

- la détection de polluants,
- le traitement des eaux usées,
- la décontamination des sols et de l'air, ainsi que le stockage d'énergie verte.
- la séparation membranaire en utilisant des membranes monocouches à base de graphène ou dérivés pour le dessalement de l'eau avec des nanopores fonctionnalisés.

✚ Applications biomédicales :

Les composites de graphène ont de nombreuses applications potentielles dans les domaines biomédicaux, tels que la thérapie du cancer, l'administration de médicaments, l'ingénierie tissulaire et les applications antimicrobiennes. Le rapport surface/volume élevé du GO, ses propriétés physico-chimiques, sa bonne stabilité colloïdale et sa biocompatibilité en font un matériau attrayant pour des applications biomédicales.

Les applications

Industrielles



Environnement



Biomédicales



Figure II. 15: domaines d'application des composites de graphène.

Partie expérimentale

Chapitre III :

Matériels et méthodes

Chapitre III : Matériels et méthodes

Montages et appareillages de synthèses :

Pour mener à bien nos expériences, on a utilisé différents montages et appareillages pour élaborer et caractériser nos échantillons.

III.1. Montages de synthèses :

On a conçu plusieurs montages tels que :

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

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

Cette cellule est reliée à un générateur de courant continue de type MCP (M10-SP-303E) avec possibilité de régler la tension ou l'intensité de courant et nous affiche les valeurs de U et I en temps réel.

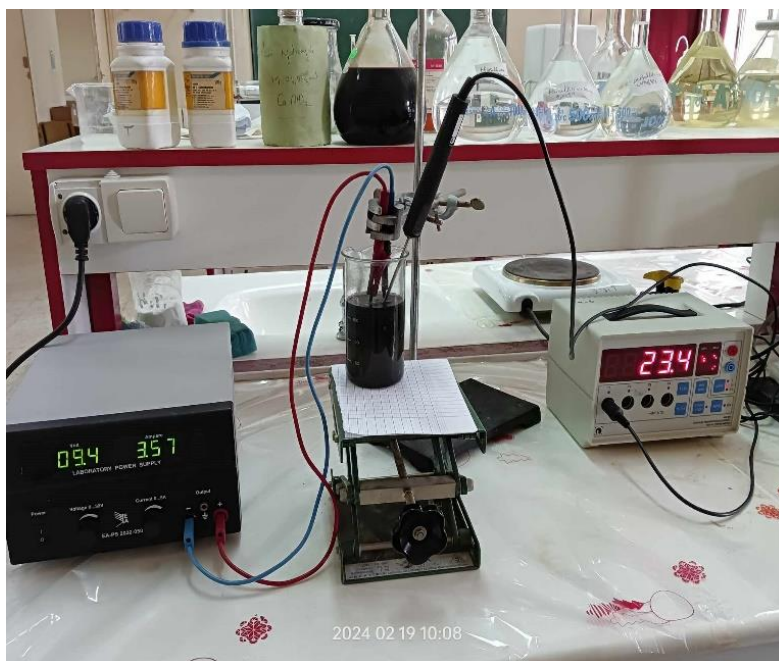


Figure III. 1: Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation électrochimique.

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

Ce montage est constitué d'un b cher immergé dans un bain de glass, l'agitation et le chauffage se font à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant équipé d'un régulateur de température.

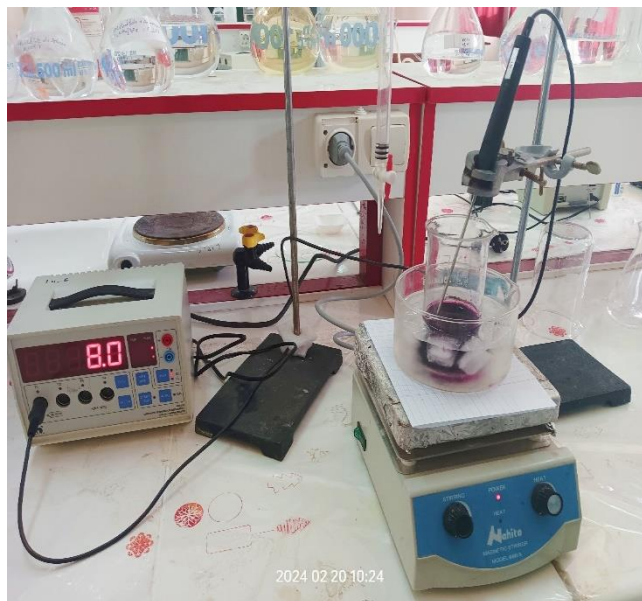


Figure III. 2: Montage de synthèse de l'OGr par la méthode d'Hummers.

III.1. 3 Montage de réduction :

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

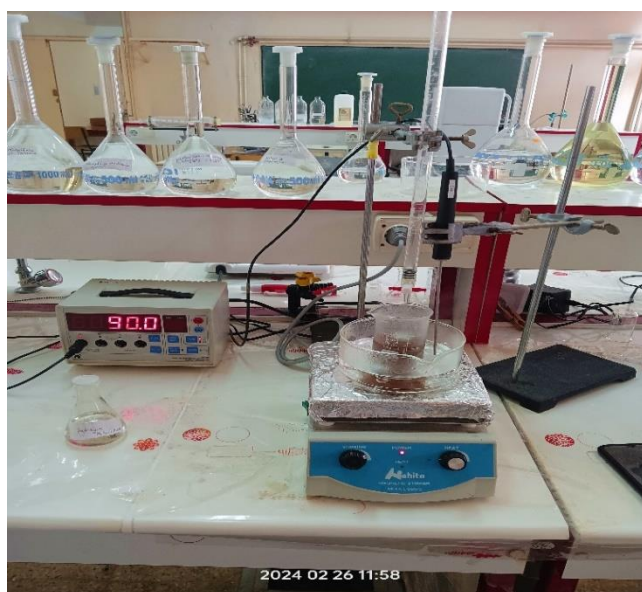


Figure III. 3: Montage de réduction de l'oxyde de graphène par l'hydrazine.

III.1.4 Montage de synthèse chimique des composites :

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



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 électrochimiques mis en jeu. Toutes les expériences de voltampérométrie cyclique, ont été réalisées avec un potentiostat Voltalab/Galvanostat "Model PGP201 " équipé d'une cellule à trois électrode (de travail, contre électrode et électrode de référence). L'appareille est pilotée par ordinateur à l'aide du logiciel Voltmaster 4 (Figure III.5).



Figure III. 5: Photo du potentiostat Voltalab/Galvanostat "Model PGP201

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: Photos de l'étuve utilisé pour le séchage.

III.2.2 Appareillage à Ultrasons et balance analytique :

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



Figure III. 7: appareil à Ultrasons de type Nahita ULTRASONIC CLEANER.

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



Figure III. 8: La balance analytique.

III.3 Techniques de caractérisation :

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

Les analyses Infra-Rouge (IR) permettent d'identifier la nature des liaisons chimiques dans les matériaux. Cette technique est fondée sur l'absorption des radiations infrarouges de fréquences comprises entre 4000 et 200 cm^{-1} par le matériau testé.

La mise en œuvre de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un échantillon, puis la détection et l'analyse spectrale (par transmission ou par réflexion) de ce rayonnement après qu'il ait interagi avec la matière est l'objet de la spectroscopie infrarouge. Cette spectroscopie, très sélective est couramment utilisée pour l'identification de composés mais elle permet également d'obtenir des informations très importantes sur les interactions inter- et/ou intramoléculaires, sur la conformation des molécules, sur l'organisation de la matière [36].



Figure III. 9: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Appareillages utilisés :

Pour les mesures en mode réflectance, on a utilisé un spectromètre de type (AGILENT Cary 630 FTIR) à transformée de Fourier, de résolution fixée à 4 cm^{-1} , effectuant un balayage par seconde. La plage des fréquences balayées couvre le domaine de l'infrarouge moyen entre $650-4000\text{ cm}^{-1}$.

La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation pratiquement de tout type d'échantillons, quel que soit leur état physique ou de surface :

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

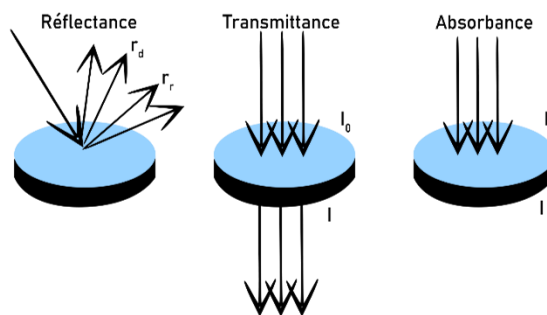


Figure III. 10: Spectromètre ATR de type Agilent Cary 630 FTIR.

II.3.2 Spectroscopie UV-visible :

Le domaine du visible et de l'UV a été abondamment étudié et ce depuis longtemps. Mais s'il est indispensable pour une approche expérimentale de la nature de la liaison, il est pauvre en information structurale. Son emploi est de plus en plus réservé à l'analyse quantitative via la loi de Beer-Lambert. Le domaine concerné s'étend de 800 à 80 nm (10^{-9} m). L'angström est aussi utilisé ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm}$). Le visible va de 800 (rouge) à 400 (bleu) nm, l'UV proche de 400 à 200 nm et l'UV lointain de 200 à 80 nm. il ya différentes transitions électroniques ($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $d \rightarrow d$).

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue [37].

Le spectre UV-vis est obtenu en faisant traverser à un échantillon un rayonnement continu en fréquence. Ce spectre provient de l'absorption des rayons UV-Visible par les échantillons étudiés ce qui provoque le transfert d'électrons des orbitales de basse énergie à des orbitales plus élevés, et subir diverses transitions électroniques 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.

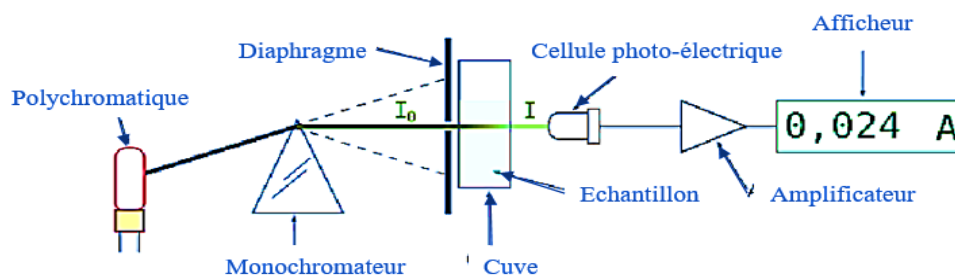


Figure III. 11: Schéma de principe de la spectroscopie UV-visible

Principe :

La spectrophotométrie repose sur le fait que la matière, et plus spécifiquement certaines molécules, ont la capacité d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle offre la possibilité de faire des mesures en utilisant la loi de Beer-Lambert ($A = \epsilon \cdot L \cdot C$), qui démontre une corrélation entre l'absorbance et la concentration, ainsi qu'une analyse structurale des complexes en utilisant les spectres d'absorption. Cette approche repose sur l'emploi d'un spectrophotomètre qui évalue l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde spécifique ou pour une plage de longueurs d'ondes sélectionnée avec soin.

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..

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.

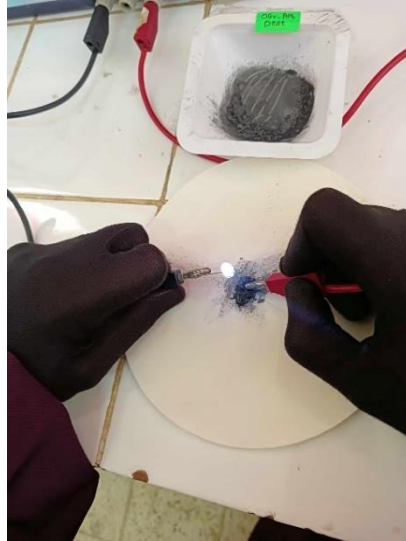


Figure III. 13: Montage de tests de conductivité.

Chapitre IV :

Résultats et discussions

Objectifs :

Les étapes pratiques de ce travail se résument :

- Synthèse de l'oxyde de graphène réduit à partir de graphite par voies électrochimique et chimique.
- Synthèse chimique via la réaction d'addition Diels-Alder de composés à base de :
 - ✓ Oxyde de graphène réduit
 - ✓ Anhydride maléique.
 - ✓ Éthanolamine, diéthanolamine et triéthanolamine;
- Tests de dépôt et de greffage électrochimique sur graphite et sur oxyde de graphène réduit par voltampérométrie cyclique.
- Caractérisation des échantillons élaborés

Les objectifs de notre travail sont résumés dans la figure IV.1

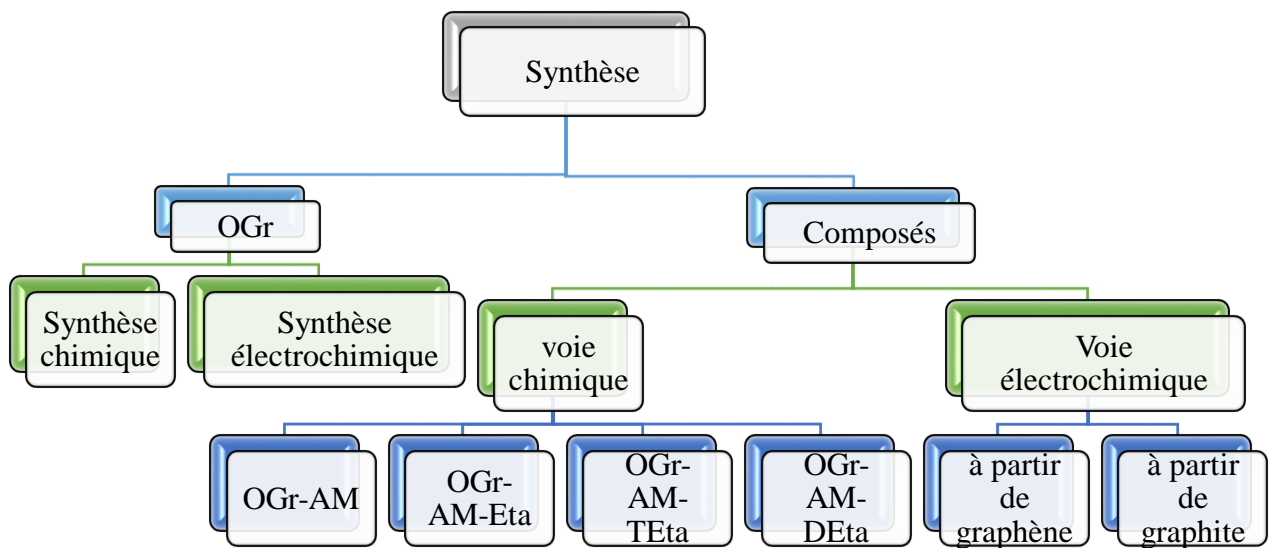


Figure IV. 1: Résumé des objectifs de notre travail.

Les réactifs utilisés :

Tableau IV. 1: Tableau des réactifs utilisés dans ce travail

<i>Produits</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Masse molaire (g/mol)</i>	<i>Densité</i>	<i>Température d'ébullition (°C)</i>	<i>Pureté (%)</i>
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
Anhydre maléique	C ₄ H ₂ O ₃	36.46	1.19	48	37
Acétonitrile	C ₂ H ₃ N	41,05	0,79	82	99
Acide maléique	C ₄ H ₄ O ₄	116,07	1,59	256	99
Ethanolamine	C ₂ H ₇ NO	61,08	1,01	170	99
Diéthanolamine	C ₄ H ₁₁ NO ₂	115,14	1,09	268,8	99
Triéthanolamine	C ₆ H ₁₅ NO ₃	149,188	1,13	335,4	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 dans une solution électrolytique de KOH en appliquant une tension entre les électrodes en graphite.

Mode opératoire :

- À température ambiante, dans un bécher de 500 ml,
- On introduit 250 ml d'une solution aqueuse de KOH (1M).
- On immerge deux électrodes en graphite dans la solution, la distance entre les deux électrodes est de 2 cm.
- On lie les deux électrodes au générateur de courant continu.
- Pour l'activation des électrodes, on applique une tension de 3V pendant 5 min.
- Puis, on applique une tension de courant entre 8-10 V ($I \approx 1$ A) pendant 1 h.
- On expose le contenu du bécher au ultrasons durant 1h.
- On filtre la solution et on effectue des lavages successifs avec de l'eau distillée et d'une solution de HCl (1M).

- Le séchage est effectué pendant 2 h dans un l' étuve à 100°C.



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

Mécanisme réactionnel :

L'interaction électrostatique entre les couches de graphite et les ions hydroxyde (OH⁻) qui migrent sous l'effet d'un champ électrique appliqué, ainsi que l'oxydation en gaz oxygène (O₂), favorisent l'exfoliation. Cela est principalement attribuable à l'expansion causée par la génération de gaz conduit à l'exfoliation.

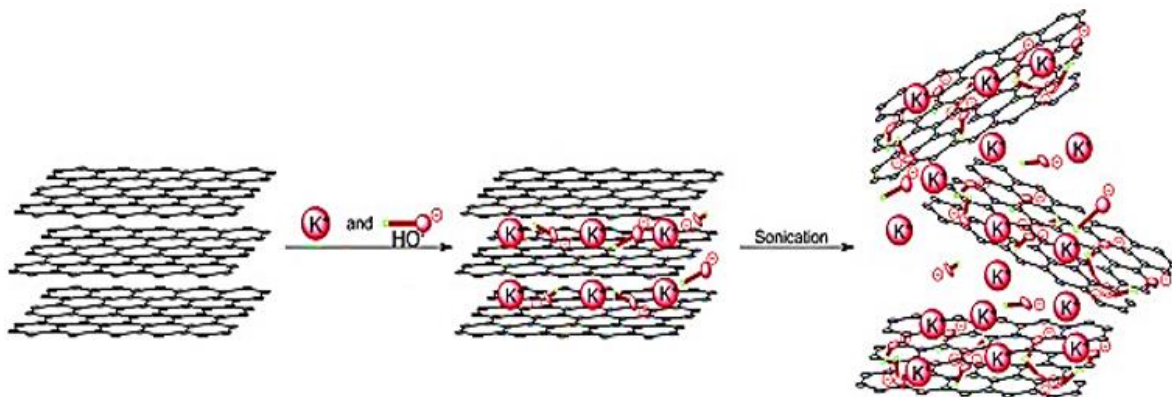


Figure IV. 3:Mécanisme d'exfoliation électrochimique avec KOH.

Le mécanisme réalisable d'exfoliation électrochimique qui implique la polarisation des couches graphitiques par les ions hydroxyde (OH⁻). Voici les réactions réécrites de manière plus claire :

À la cathode, où se produit la réduction : $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-$

À l'anode, où se produit l'oxydation : $4OH^- \rightarrow O_{2(g)} + 2H_2O + 4e^-$

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

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

Première étape : synthèse de l'oxyde de graphène

La méthode d'Hummers est un processus chimique utilisé pour produire de l'oxyde de graphite, qui est ensuite transformé en oxyde de graphène (OG). Voici une reformulation des réactions chimiques impliquées dans ce processus :

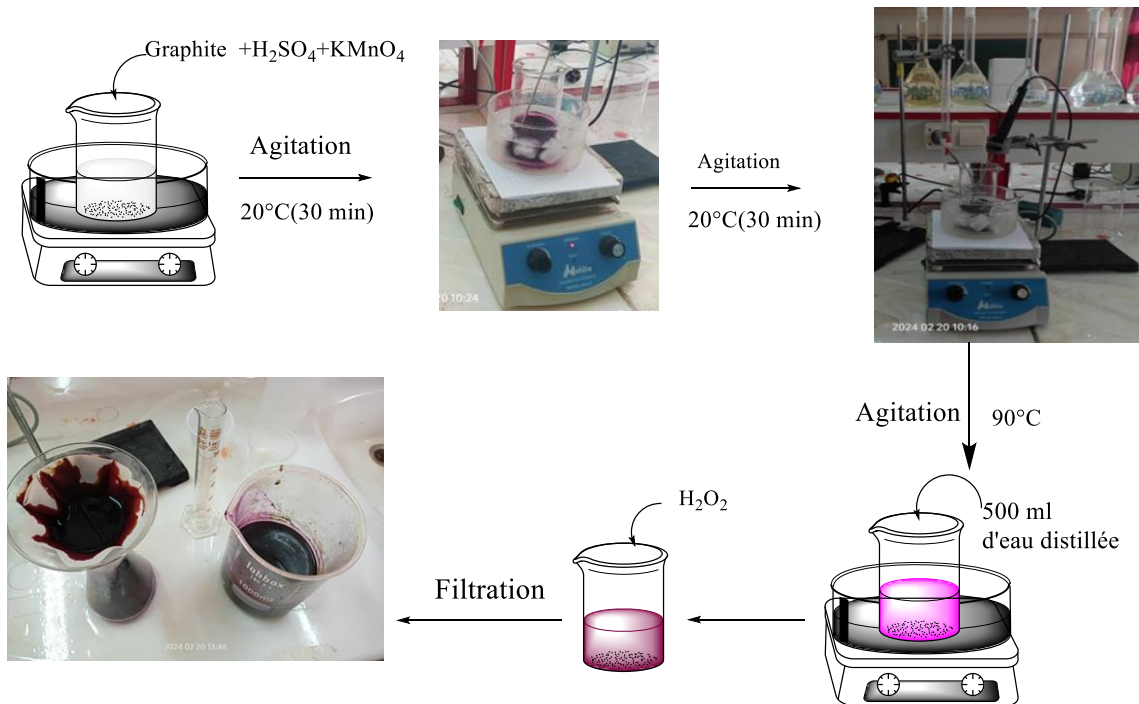
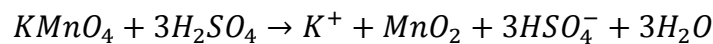
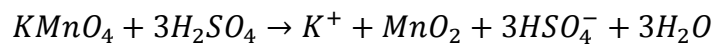


Figure IV. 4: Synthèse chimique de l'OG par la méthode d'Hummers modifiée

La première réaction implique le permanganate de potassium ($KMnO_4$) et l'acide sulfurique (H_2SO_4), où le $KMnO_4$ est utilisé comme agent oxydant



La deuxième réaction décrit la formation de dioxyde de manganèse (MnO_2) à partir du permanganate de manganèse (MnO_4^-) : $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow MnO_2 + 4H_2O$

Mode opératoire :

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



Figure IV. 5: La pâte récupérer par la filtration.

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

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

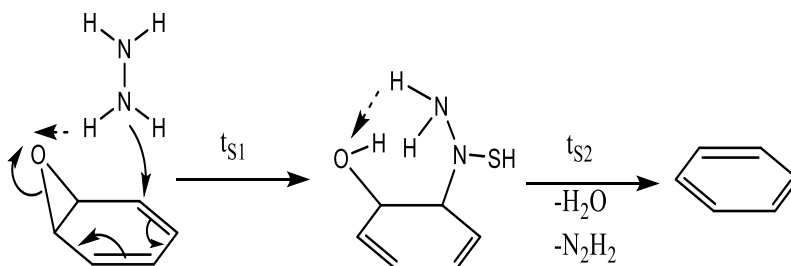


Figure IV. 6: Mécanisme de la réduction du groupement époxy de l'OG par l'hydrazine[23].

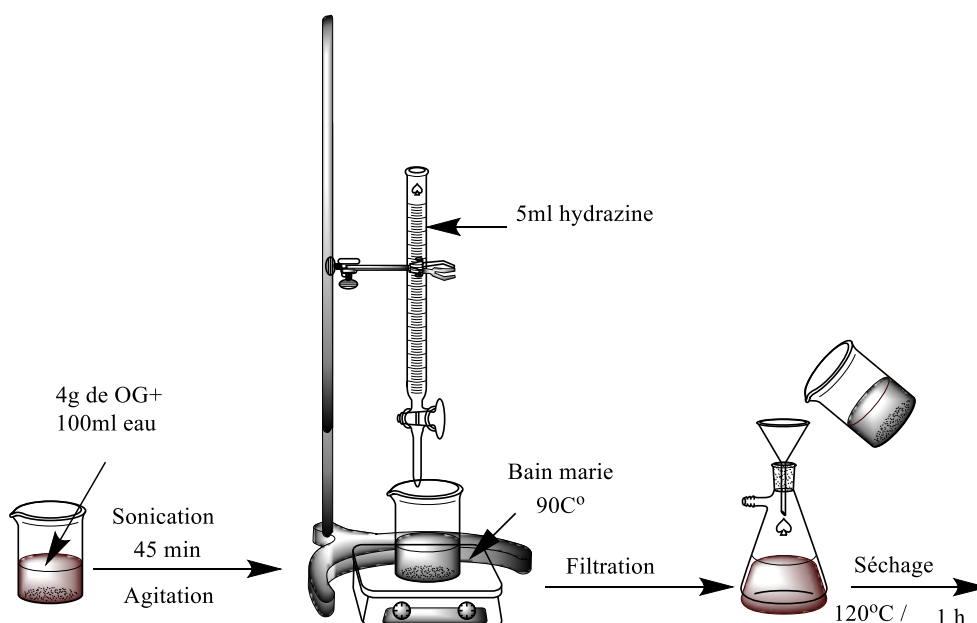


Figure IV. 7: Montage de la réduction de OG par l'hydrazine

Mode opératoire :



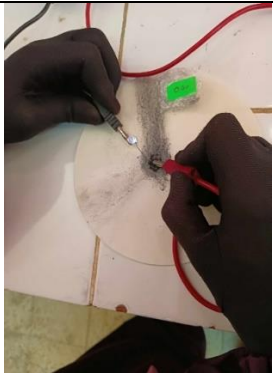
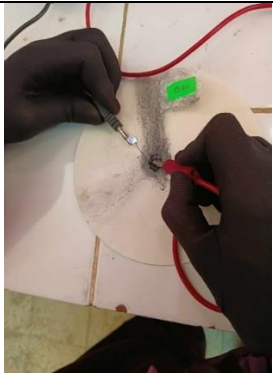
- On solubilise 4g d'OG dans 100ml d'eau distillée sous ultrason pendant 45min.
- Dans un bain de marie à 90°C, on ajoute, goutte à goutte sous agitation 5 ml de N_2H_4 .
- Lors de la filtration, on lave abondamment à l'eau distillée puis avec du HCl (1M).
- Après filtration, obtient une pâte de couleur Noire
- Enfin, on sèche à 120°C à l'étuve pendant 24h.

IV.1.3. Caractérisation :

A) Tests de conductivité :

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

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

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

Discussion :

L'oxyde de graphène élaboré par exfoliation chimique du graphite n'est pas conducteur à cause de la formation et 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 chimique 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.

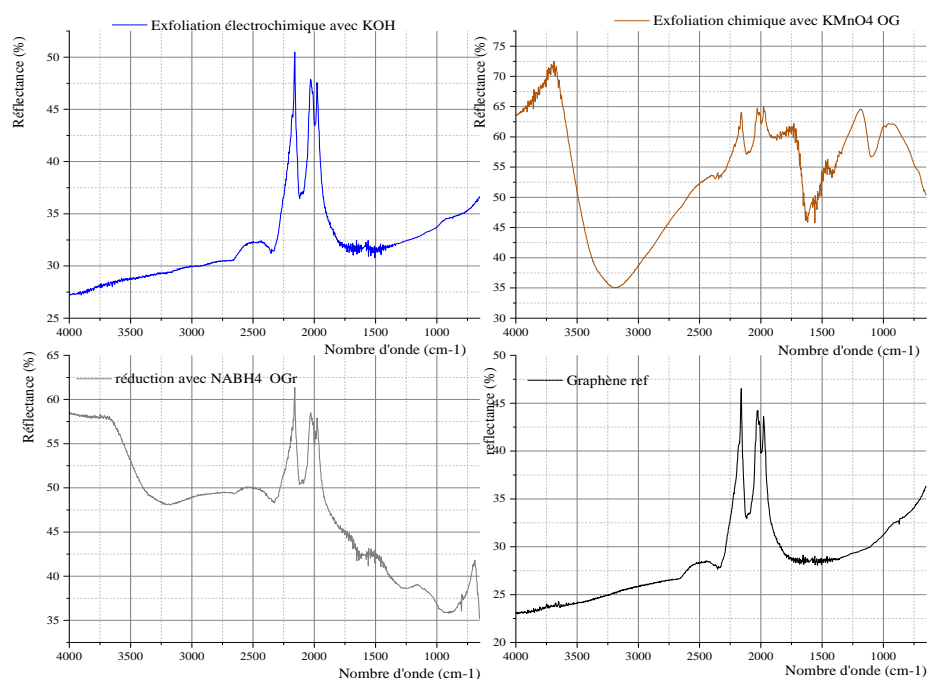
B) Caractérisation par spectroscopie infra rouge (FTIR) :

Figure IV. 8: Spectres FTIR de OGr synthétisé par l'hydrazine et le OGr synthétisé par $KMnO_4$ et le OGr synthétisé électrochimiquement en comparaison avec le graphène.

Discussion :

Les spectres de l'oxyde de graphène élaboré par exfoliation chimique présentent les fonctions oxygénés ($C=O$ à 1730 cm^{-1}) présents sur les bords de la feuille, la vibration d'étirement des groupes époxy $C-O$ (1180 cm^{-1}), la bande d'élongation vers 3600 cm^{-1} est associée à l'eau piégée et aux fonctions hydroxyle ($O-H$) libre dans la structure de l'OG et de l'OGr, celui de l'oxyde de graphène réduit présente moins de fonctions oxygénés soit en qualité soit en intensité de signal, ceci est dû à ce qu'on a une oxydation moins poussée que celle de l'oxyde

de graphène. Tandis que le spectre du graphène ne présente pas les pics correspondant aux fonctions oxygénées (O-H, C-O, C=O, C-O-C, ...) puisqu'il est constitué seulement de carbone Sp^2 avec des liaisons (C-C et C=C), deux pics à 2100 cm^{-1} attribué aux vibrations squelettiques des domaines graphite (le Sp^2 aromatique C=C) le deuxième devrait apparaître à environ 450 cm^{-1} attribué aux vibrations de molécules d'eau adsorbées (étirement OH).

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

C) Caractérisation par spectroscopie UV-Visible :

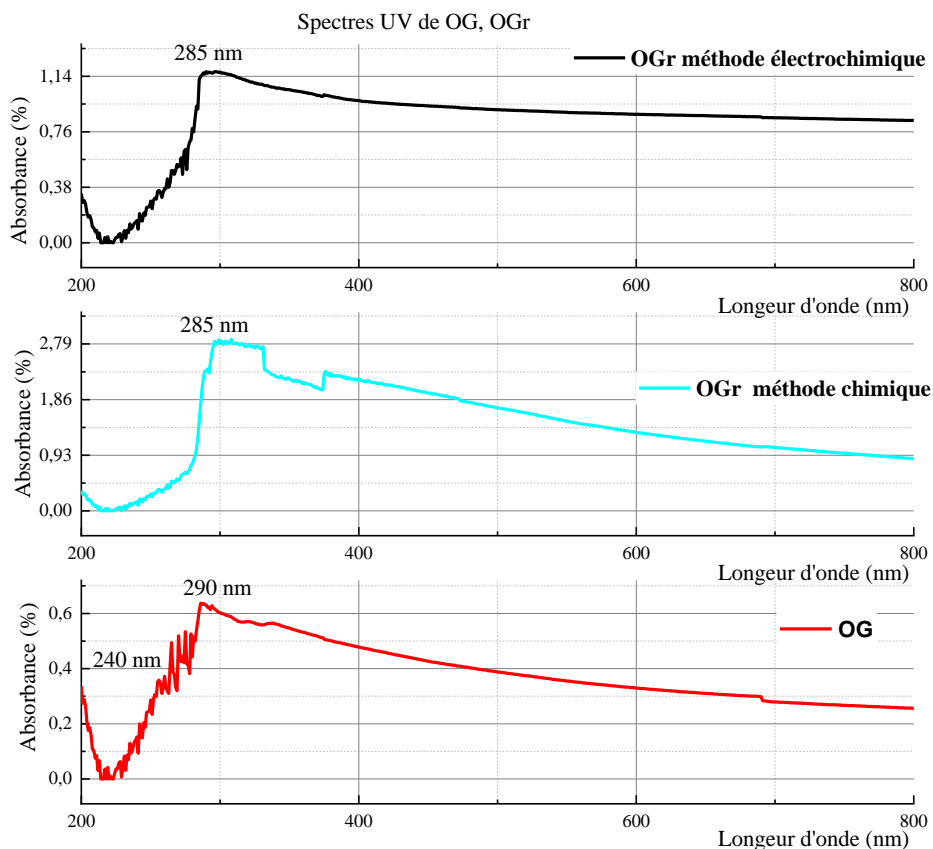


Figure IV. 9: Spectres UV-Visible de l'OG et l'OGr dans l'eau.

Discussion :

L'OG présente deux pics caractéristiques à 240 et 290 nm, correspondant aux transitions $\pi\text{-}\pi^*$ des liaisons C-C aromatiques et aux transitions $n\text{-}\pi^*$ 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 des composés :

Voie chimique via la réaction de Diels-Alder

A partir de l'oxyde de graphène réduit, plusieurs composés avec l'anhydride maléique et avec éthanolamine (ETA), Diéthanolamine (DEA), Triéthanolamine (TEA), ont été synthétisé :

Tableau IV. 3: Composés synthétisés

.OGr	AM	ETA	DEA	TEA
	OGr -AM	OGr -AM-ETA	OGr -AM-DEA	OGr -AM-TEA

IV.2.1 Synthèse du composé OGr-AM :

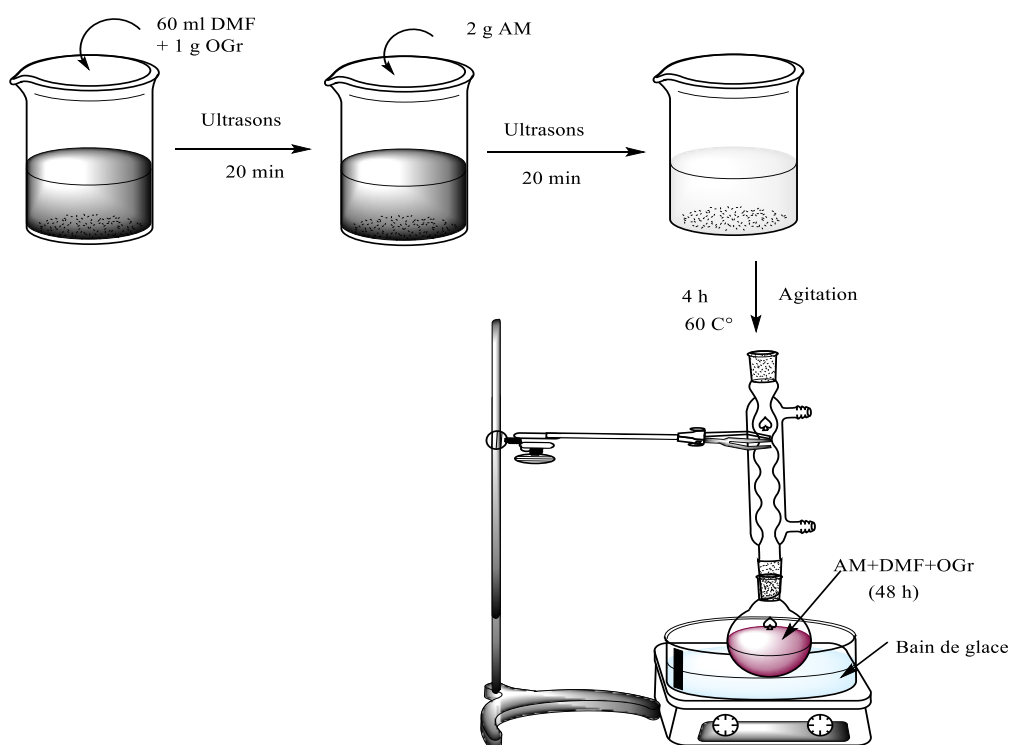


Figure IV. 10: Montage de synthèse de composite OGr-AM

Mode opératoire :

- Dans un bêcher de 100 ml, on mélange 0,5 g d'OGr dans un 30 ml de DMF (Diméthyle formamide) :
- On disperse le mélange par ultrasons pendant 20min ;
- Ensuite, on ajoute 1g d'anhydride maléique ;
- On remet à l'ultrason une deuxième fois pendant 20min ;
- Le mélange est transvasé dans un bicol équipé d'une colonne à vigreux et mis dans un bain mari et on laisse sous agitation pendant 4h à une température de 65-80°C ;
- La réaction est réalisée pendant 48h.

Remarques :

- ✓ La dispersion de l'OGr réduit dans le DMF augmente la surface de contact avec l'électrode de travail.
- ✓ L'agitation du mélange pendant 4 heures à 60°C, permet de maintenir le mélange homogène et de favoriser la dissolution de l'OGr dans le DMF et accélère les réactions chimiques.

IV.2.2 Synthèse du composé OGr-AM-ETA :

Mode opératoire :

- A la solution précédente, on ajoute 1,25ml d'éthanol amine et 36 ml d'HCl et on laisse sous agitation pendant 8 h ;
- En utilisant un système de filtration sous vide, on effectue des lavages successifs du composé synthétisé avec de l'eau distillée et de l'éthanol :
- Le séchage est effectué pendant 1h dans une étuve à 120°C:
- Le composé obtenu est sous la forme d'un précipité jaune-marron,

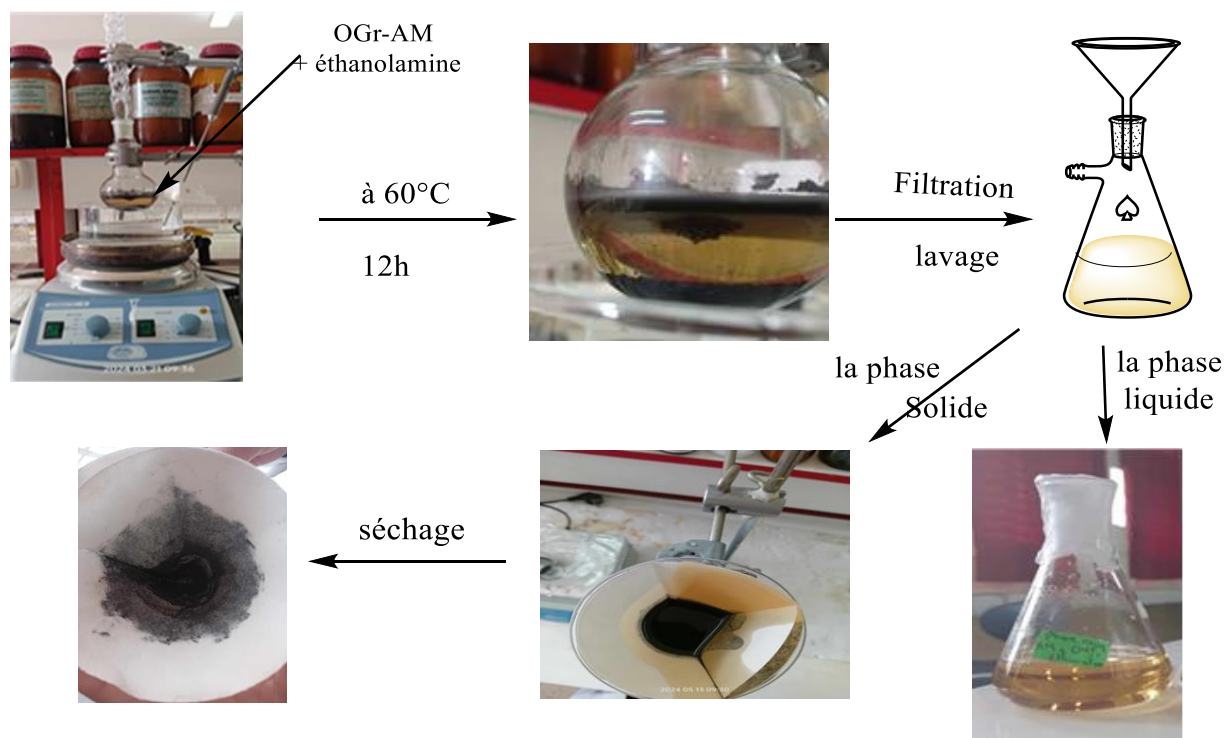


Figure IV. 11: Synthèse du composé OGr-AM-ETA

IV.2.2.1 Caractérisation :

A) Solubilités dans l'eau et le DMF :

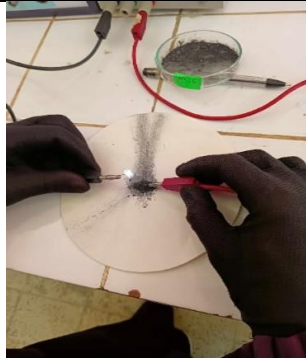
Tableau IV. 4: Test de Solubilité du AM-OGr dans l'eau et le DMF

<i>Produit</i>	<i>AM-OGr</i>	<i>OGr</i>	<i>AM</i>
<i>Eau</i>	Non soluble	Non soluble	Non soluble
<i>DMF</i>	Soluble	Soluble	Soluble

B) Conductivité :

Les tests de conductivité sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau IV. 5: Test de conductivité du composé AM-OGr

<i>Produit</i>	AM-OGr
<i>Photo</i>	
<i>Conductivité</i>	Conducteur.

IV.2.3 Synthèse du composé OGr-AM-DEA :

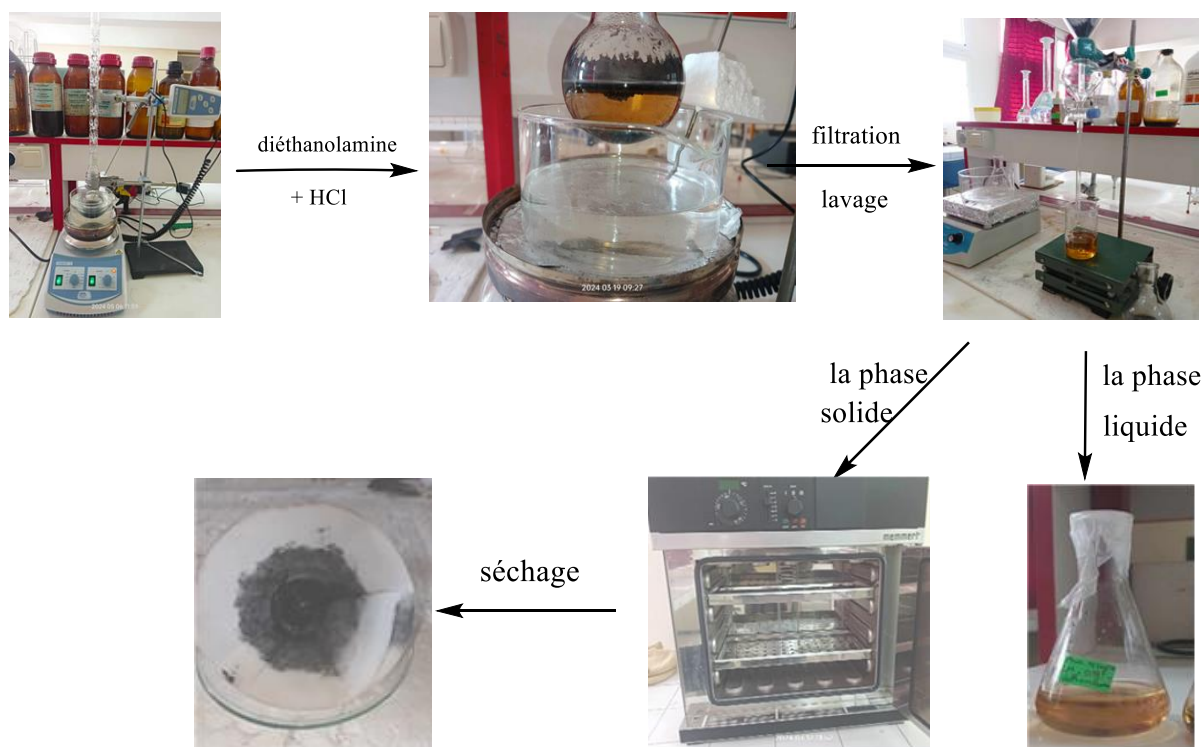


Figure IV. 12: Synthèse du composé OGr-AM-DEA

Mode opératoire :

- Dans un bêcher de 100 ml, on mélange 0,5 g d'OGr dans un 30 ml de DMF
- On disperse le mélange par ultrasons pendant 20min ;
- Ensuite, on ajoute 1g d'anhydride maléique ;
- On remet à l'ultrason une deuxième fois pendant 20min ;
- Le mélange est transvasé dans un bicol équipé d'une colonne à vigreux et mis dans un bain mari et on laisse sous agitation pendant 4h à une température de 65-80°C;
- La réaction est réalisée pendant 48h
- A la solution précédente, est ajoutée 1,25ml diéthanolamine et 20 ml d'HCl et laissée sous agitation pendant 8 h ;
- En utilisant un système de filtration sous vide, on effectue des lavages successifs du composite synthétisé avec de l'eau distillée et de l'éthanol :
- Le séchage est effectué pendant 1h dans une étuve à 120°C :
- Le composé obtenu est sous la forme d'un précipité marron,

IV.2.4 Synthèse de composé OGr-AM-TEA :

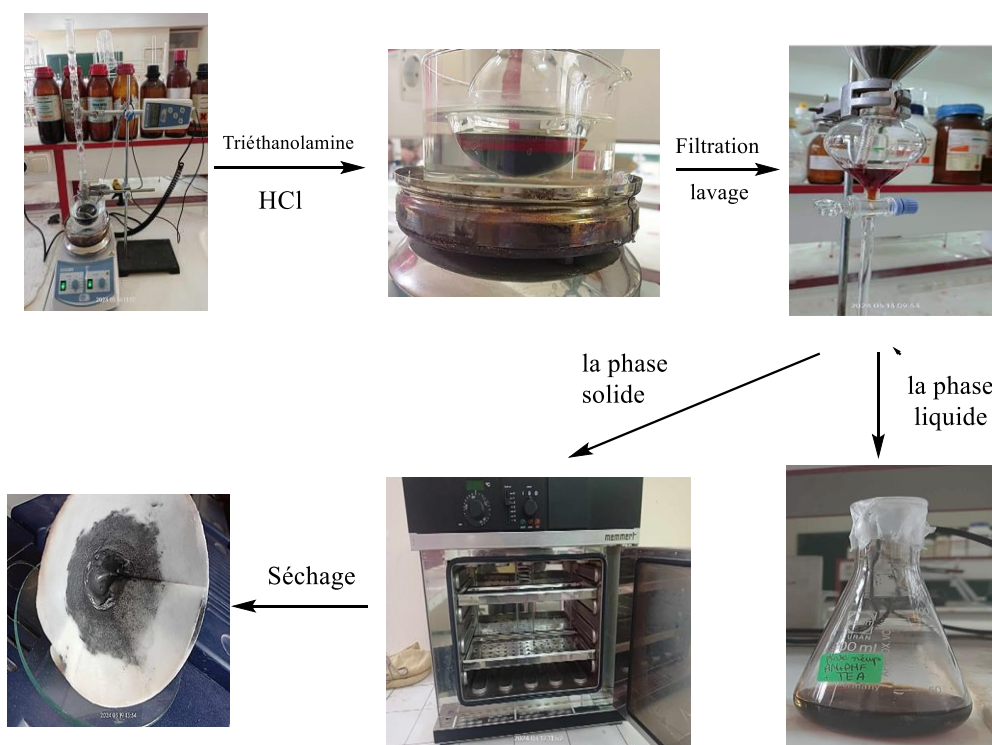


Figure IV. 13: Montage de synthèse de composé OGr-AM-TEA

Mode opératoire :

- Dans un bêcher de 100 ml, on mélange 0,5 g d'OGr dans un 30 ml de DMF
- On disperse le mélange par ultrasons pendant 20min ;
- Ensuite, on ajoute 1g d'anhydride maléique ;
- On remet à l'ultrason une deuxième fois pendant 20min ;
- Le mélange est transvasé dans un bicol équipé d'une colonne à vigreux et mis dans un bain mari et on laisse sous agitation pendant 4h à une température de 65-80°C ;
- La réaction est réalisée pendant 48h
- A la solution précédente, on ajoute 1ml de TEA et 20 ml d'HCl et on laisse sous agitation pendant 8 h ;
- En utilisant un système de filtration sous vide, on effectue des lavages successifs du composite synthétisé avec de l'eau distillée et de l'éthanol :
- Le séchage est effectué pendant 1h dans une étuve à 120°C :
- Le composé obtenu est sous la forme d'un précipité rouge,

Remarques :

- ✓ Les produits obtenus présentent des couleurs : jaune (OGr-AM-ETA), marron (OGr-AM-DEA), rouge (OGr-AM-TEA).



Figure IV. 14 : Aspect des solutions de composés élaborés

- ✓ Il y a une petite quantité d'OGr flottant à la surface qui n'a pas réagi avec AM
- ✓ La réaction est accompagnée d'un changement de couleur, suggérant une modification de la structure chimique des composés impliqués

IV.2.4.1 Caractérisation :

A) Solubilités dans l'eau et le DMF :


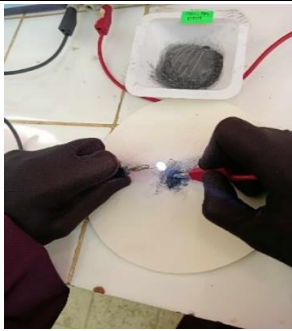

Tableau IV. 6: Tests de solubilités des composés élaborés par voie chimique

Produit	OGr-AM-ETA	OGr-AM-DEA	OGr-AM-TEA
Eau	Non Soluble	Non Soluble	Non Soluble
DMF	Soluble	Soluble	Soluble

B) Conductivité :

Les tests de conductivité sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau IV. 7: Tests de conductivité des composés élaborés par voie chimique

Produit	OGr-AM-ETA	OGr-AM-DEA	OGr-AM-TEA
Photo			
Conductivité	Conducteur	Conducteur	Conducteur

c) Spectroscopie UV-Visible :

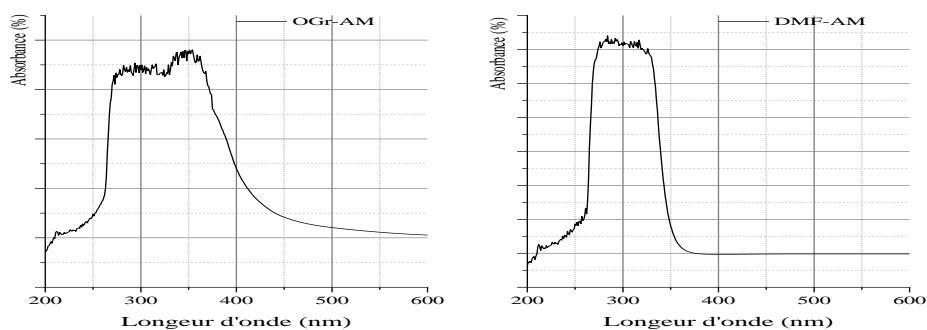


Figure IV. 15: Spectres UV-Visible de AM-OGr et OGr dans DMF.

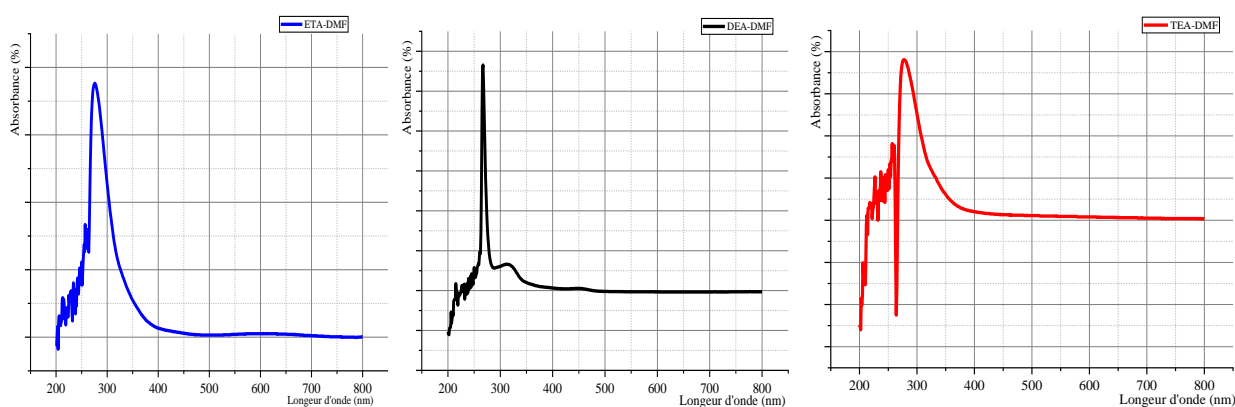


Figure IV. 16 : Spectres UV-Visible du ETA, DEA, TEA dans DMF

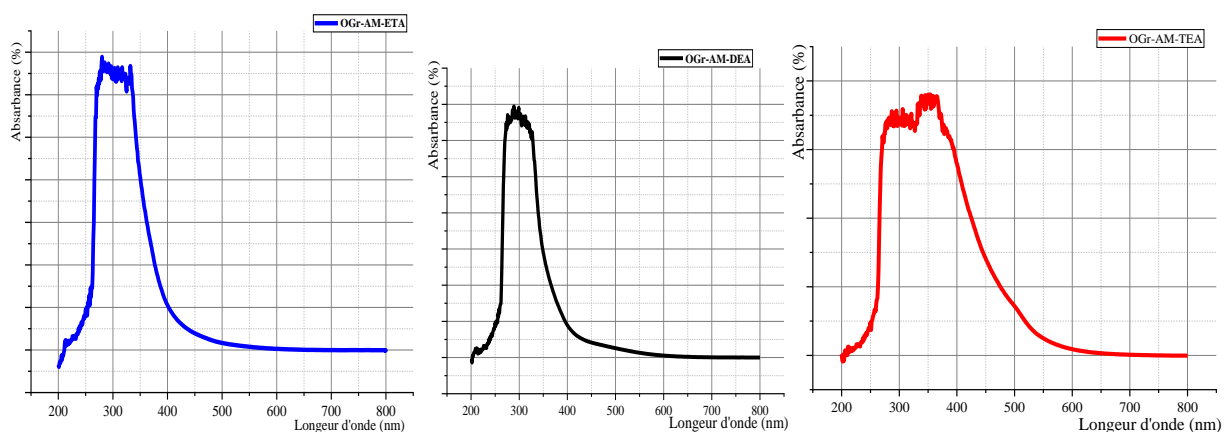


Figure IV. 17: Spectres UV-Visible des composés élaborés

Discussion :

L'anhydride maléique (AM) est un composé organique qui présente des propriétés d'absorption UV-Vis remarquables, qui permettent de l'identifier et de le caractériser avec :

- ✓ Une large bande d'absorption dans la région UV-Visible du spectre, généralement centrée autour de -250 nm. Cette bande est attribuée aux transitions π - π dans les groupes

*carbonyle (C=O)** de la molécule d'AM ([1,2]). La présence de cette bande dans tous les spectres analysés indique la présence d'AM dans les composés étudiés.

- ✓ La présence de l'OGr avec l'AM provoque une absorbance plus élevée caractéristique à 350 nm, correspondant à la transition $n-\pi$ de l'OGr

Concernant ETA, DEA et TEA : éthanolamine (ETA), la diéthanolamine (DEA) et la triéthanolamine (TEA), présentent également des bandes d'absorption caractéristiques dans la région UV-Vis.

- ✓ ETA : Un pic à 300 nm est attribué aux transitions $\pi-\pi$ et $n-\pi$ des groupes amine**, caractéristiques des composés organiques azotés.
- ✓ DEA : Un pic à 278 nm correspond à la transition $\pi-\pi$ des orbitales $2p$ de l'azote vers les orbitales moléculaires antiliantes π^* .
- ✓ TEA : Un pic large et intense à 267 nm est attribué à la transition $\pi-\pi$ de la TEA*.

Concernant les composés élaborés :

- ✓ OGr-AM-ETA : Le pic d'absorption à 308 nm confirme la présence d'AM greffé sur la surface de l'OGr, en raison de la présence de groupes $\pi-\pi$ conjugués caractéristiques de l'AM.
- ✓ OGr-AM-DEA : Le pic à 329 nm correspond à l'absorption des groupes amine (NH₂) de la DEA, tandis que le pic à 280 nm provient des groupes carbonyle (C=O) de l'AM.
- ✓ OGr-AM-TEA : Le pic à 350 nm correspond à l'absorption des groupes amine (NH₂) de la TEA.

En conclusion, les spectres UV-Vis des composés synthétisés (OGr-AM-ETA, OGr-AM-DEA et OGr-AM-TEA) présentent les bandes d'absorption caractéristiques de l'AM et de ses dérivés, confirmant la greffe réussie de l'AM sur la surface de l'OGr. Les positions et les intensités des pics d'absorption permettent de distinguer les différents composés et d'évaluer l'interaction entre l'AM et les groupes fonctionnels des dérivés.

IV.3. Tests des dépôts électrochimiques sur graphite et sur OGr par voltampèremètre :

Les méthodes électrochimiques de dépôt des composés organique sur graphène sont largement employées, car elles offrent une grande précision dans le contrôle de la réaction.



Figure IV. 18: Montage des tests de dépôts électrochimiques.

Les tests des dépôts par voltamétrie cyclique ont été effectuée en milieu aqueux équipé d'une cellule électrochimique à trois électrodes : l'électrode de travail est constituée d'une électrode en graphène ou graphite, la contre électrode est en platine tandis qu'on utilise comme électrode de référence : l'Electrode Ag/AgCl (199 mV/ENH), les électrodes sont reliées directement à un Voltalab/Galvanostat "Model PGP201 " piloté par ordinateur et le logiciel Voltmaster4.

IV.3.1 Voltampérométrie du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$:

Les tests voltamétrie cyclique sur graphite en utilisant $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ comme électrolyte permet d'évaluer le fonctionnement de la cellule de travail à trois électrodes et de voir s'il y a des problèmes dans notre montage.

Pour les tests voltampérométrie du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: sur graphite, on a utilisé une cellule à trois électrodes :

- Electrode de travail : Graphite ;
- Electrode auxiliaire : Platine.
- Electrode de référence : Ag/AgCl ;

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

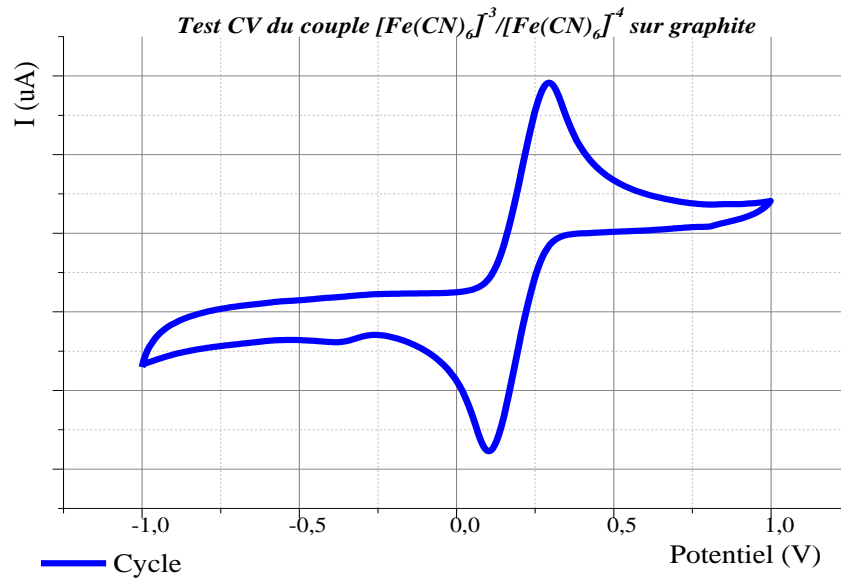


Figure IV. 19: Voltammogramme du couple du couple $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$, Sur graphite

Discussion :

On remarque un pic d'oxydation et un pic de réduction, le processus de réduction située à 0,1V Au cours de la phase de réduction, le courant est négatif, ce qui indique que les ions Fe^{4+} de la solution sont réduits en ions Fe^{3+} : $Fe(4) + e \rightarrow Fe(3)$

Un pic d'oxydation située à 0,4V Au cours de la phase d'oxydation, le courant est positif, ce qui indique que le Fe^{3+} métal est oxydé en ions Fe^{4+} : $Fe(3) \rightarrow Fe(4) + e$

➤ Choix des Solvants :

Le choix final du solvant dépend de l'analyte spécifique, de l'électrolyte utilisé et de la technique voltamétrique employée. Il est important de tester différents solvants pour trouver celui qui donne les meilleurs résultats pour une analyse donnée. Dans cette expérience, nous avons tester certaines des solvants comme H_2O , Acétonurie, DMF, $H_2SO_4.Na_2SO_4$ notre choix c'est résumé à l'acide sulfurique (H_2SO_4) qui ne présente pas d'interférence avec nos réactions (ne présente pas de pics d'absorption dans l'intervalle choisis et ne réagit pas avec les réactifs.

➤ Choix de la zone de balayage du potentiel :

Le choix de la zone de balayage de potentiel en voltamétrie dépend de plusieurs facteurs, tels que le type de réaction électrochimique étudiée, la nature des électrodes et la sensibilité souhaitée. Dans cette expérience, nous avons sélectionné quelques intervalles entre -500 à 1000 mV.

IV.3.2 Tests des dépôts par voltamétrie cyclique sur graphite :

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

- Electrode de travail : Graphite ;
- Electrode auxiliaire : Platine.
- Electrode de référence : Ag/AgCl ;

Comme électrolyte, on a utilisé une solution de H_2SO_4 0,5M, le balayage s'effectue dans un intervalle de potentiel entre -500 mV a 1000 mV. Les tests effectués sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau IV.7 : Les tests des dépôts par voltampérométrie effectués sur graphite.

Test de dépôts	Electrode de travaille	Electrode de Référence	Electrode Auxiliaire	Electrolyte
ETA+AM sur Graphite	Graphite	Ag/AgCl	Platine	H_2SO_4
DEA+AM sur Graphite				
TEA+AM sur Graphite				

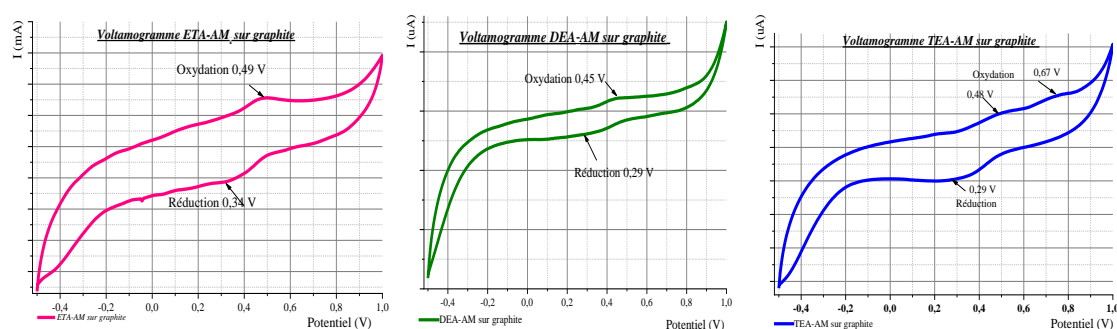


Figure IV. 20: Voltampérogrammes de dépôt de AM (ETA-DEA-TEA) en milieu H_2SO_4 sur graphite

Discussion :

Pour l'électrodéposition de ETA-AM sur graphite, on remarque :

Pic d'oxydation des anhydrides maléiques à $0,49$ V: Ce pic correspond à l'oxydation des anhydrides maléiques formés par cyclisation des adduits d'AM. La présence de ce pic indique la formation d'anhydrides maléiques sur la surface du graphite.

Pic de réduction des anhydrides maléiques à $0,34$ V: Ce pic indique la réduction des anhydrides maléiques, suggérant une éventuelle participation de ces groupes dans des réactions de greffage ultérieures

Ce comportement peut être attribué à deux étapes principales :

1. Adsorption initiale rapide : une adsorption rapide des molécules ETA-AM sur la surface du graphite qui est probablement due à de fortes interactions électrostatiques entre les molécules ETA-AM protonées chargées positivement (ETA-AMH⁺) et la surface du graphite chargée négativement.

2. Formation successive de couches : La diminution de courant subséquente suggère un processus plus lent de formation de couches. Cela pourrait impliquer le réarrangement des molécules ETA-AM au sein de la couche adsorbée, la formation d'interactions intermoléculaires ou la réorganisation de la surface du graphite pour accueillir la couche croissante d'ETA-AM.

Pour l'électrodéposition de DEA-AM sur graphite, on remarque les mêmes pics mais avec un petit déplacement des deux pics d'oxydation et de réduction :

Pic d'oxydation des anhydrides maléiques à 0,49 V et le pic de réduction des anhydrides maléiques à 0,29 V, Ce déplacement est peut-être dû au changement de l'environnement électronique à cause de l'ajout d'un deuxième groupe amine du DEA.

Pour l'électrodéposition de TEA-AM sur graphite, on remarque les deux pics précédents (à 0,48V et à 0,29 V comme ceux de l'DEA et du l'ETA avec l'apparition d'un nouveau pic d'oxydation large vers 0,67 V, indiquant le taux d'adsorption initial le plus lent parmi les trois amines. Cette différence de taux d'adsorption pourrait être attribuée à) l'encombrement stérique introduit par la taille plus importante de la molécule de TEA, affectant potentiellement son interaction avec la surface du graphite. Les pics de réduction et d'oxydation observés confirment la modification réussie de la surface du graphite avec de l'AM et l'influence des amines sur les processus électrochimiques impliquant l'AM.

IV.3.3 Test des dépôts sur OGr :

Mode opératoire :

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

- Electrode de travail : OGr ;
- Electrode auxiliaire : Platine.
- Electrode de référence : Ag/AgCl ;

Comme électrolyte, on a utilisé une solution de H₂SO₄ (0,5M). Le balayage s'effectue dans un intervalle de potentiel entre – 500 mV a 1000 mV.

Tableau IV. 8: Les tests des dépôts par voltampérométrie effectués sur OGr.

Test de dépôts	Electrode de travaille	Electrode de Référence	Electrode Auxiliaire	Electrolyte
AM sur OGr	OGr	Ag/AgCl	Platine	H ₂ SO ₄
ETA+AM sur OGr				
DEA+AM sur OGr				
TEA+AM sur OGr				

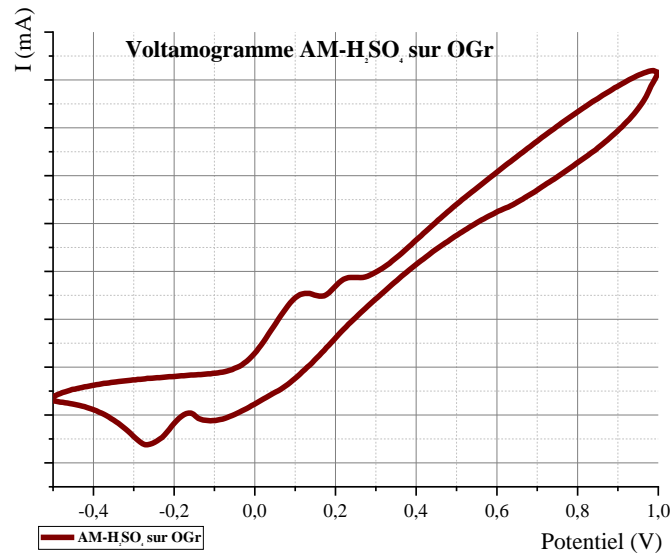


Figure IV. 21: Voltampérométrie de dépôt de AM- H_2SO_4 sur OGr

La courbe voltampérométrique présente deux pics d'oxydation à 0,1 V et 0,25 V, Il peut être attribué à l'oxydation des groupes hydroxyles (-OH) avec groupes carboxyliques (-COOH) présents sur la surface du OGr. et un pic de réduction -0,23 V d'OGr.

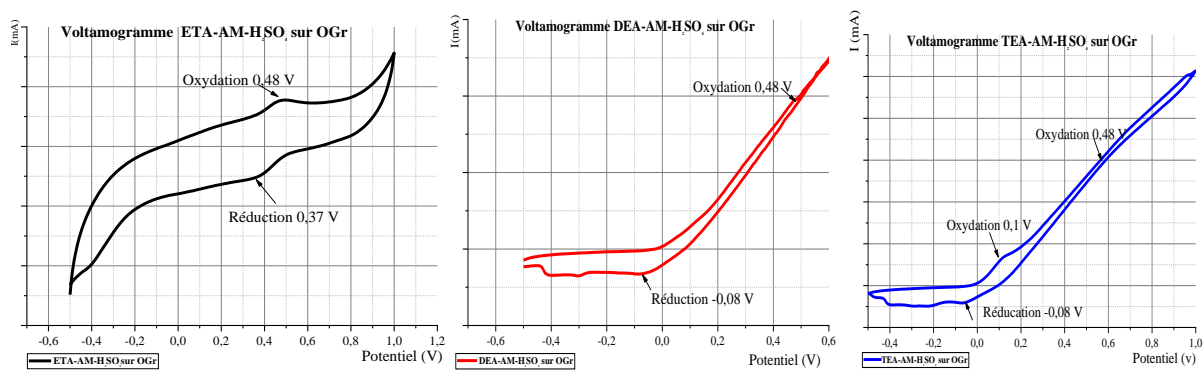


Figure IV. 22: Voltampérométries de dépôts de AM (ETA-DEA-TEA) sur OGr

Discussion :

Pour l'électrodéposition de ETA-AM en milieu H_2SO_4 sur OGr, on remarque :

- Pic d'oxydation des anhydrides maléiques à 0,48 V: Ce pic correspond à l'oxydation de la double liaison C=C des anhydrides maléiques formés par cyclisation des adduits d'AM. La présence de ce pic indique la formation d'anhydrides maléiques sur la surface de l'OGr.
- Pic de réduction des anhydrides maléiques à 0,37 V: Ce pic indique la réduction des anhydrides maléiques, suggérant une éventuelle participation de ces groupes dans des réactions de greffage ultérieures.

Pour l'électrodéposition de DEA-AM en milieu H_2SO_4 sur OGr, on remarque :

- Pic d'oxydation des anhydrides maléiques à 0,48 V: Ce pic correspond à l'oxydation des anhydrides maléiques formés par cyclisation des adduits d'AM. La présence de ce pic confirme la formation d'anhydrides maléiques sur la surface du graphène.
- Pic de réduction des anhydrides maléiques à - 0,08 V: Ce pic indique la réduction des anhydrides maléiques, suggérant une éventuelle participation de ces groupes dans des réactions de greffage ultérieures.

Pour l'électrodéposition de DEA-AM en milieu H_2SO_4 sur OGr, on remarque :

- Un pic d'oxydation à 0,1 V correspondant à l'oxydation de la surface de l'OGr, générant des radicaux libres qui servent au greffage de l'anhydre maléique.
- Pic d'oxydation des anhydrides maléiques à 0,48 V: Ce pic correspond à l'oxydation des anhydrides maléiques formés par cyclisation des adduits d'AM. La présence de ce pic confirme la formation d'anhydrides maléiques sur la surface du graphène.
- Pic de réduction des anhydrides maléiques (- 0,08 V): Ce pic indique la réduction des anhydrides maléiques, suggérant une éventuelle participation de ces groupes dans des réactions de greffage ultérieures.

Les pics de réduction et d'oxydation observés dans les trois composés confirment la modification réussie de la surface OGr avec de l'AM et l'influence des amines sur les processus électrochimiques impliquant l'AM.

Conclusions générales

Conclusions générales

Le travail qu'on a effectué au sein des laboratoires pédagogiques du département de Génie des Procédés – université 8 Mai 1945 Guelma, a été consacré à la synthèse de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit et à la fonctionnalisation de l'oxyde de graphène réduit par voies chimique et électrochimique.

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

- Par exfoliation chimique du graphite, en utilisant la méthode d'Hummers modifiée en milieu oxydant KMnO_4 comme agent oxydant acidifié avec H_2SO_4 , on a synthétisé l'OG, puis par réduction avec un agent réducteur, on a synthétisé l'oxyde de graphène réduit.
- Par exfoliation électrochimique du graphite en utilisant le KOH comme électrolyte, on synthétiser l'oxyde de graphène réduit (OGr);
- A partir de l'oxyde de graphène réduit, avec l'anhydride maléique, l'éthanoalmaine (ETA), le diéthanolamine (DEA) et triéthanolamine (TEA), on a synthétisé plusieurs composés « OGr-AM, OGr-AM-ETA, OGr-AM-DEA et OGr-AM-TEA ».
- Des tests d'électrodéposition par voltampérométrie cyclique ont été réalisés pour la fonctionnalisation du graphite et l'OGr avec AM, AM-ETA, AM-DEA et AM-TEA.

Les échantillons élaborés ont été caractérisés par spectroscopie UV-Visible, FTIR, voltampérométrie cyclique avec des tests de conductivité et de solubilité, les résultats obtenus montrent que :

- L'oxyde de graphène se présente une couleur marron, tandis que l'oxyde de graphène réduit a une couleur noire ;
- Les échantillons élaborés présentent des conductivités différentes, ceci est dû au degré de réduction apporté à l'oxyde de graphène qui n'est pas conducteur ;
- Les spectres UV-Visibles montrent que l'OG présente deux pics caractéristiques à 240 et 290nm, correspondant aux transitions $\pi - \pi^*$ des liaisons C-C aromatiques et aux transitions $n-\pi^*$ des liaisons C = O, respectivement, celui de l'OGr présente une bande caractéristique à 285 nm, indiquant la restauration du vaste réseau de carbone sp^2 conjugué.

Les composés élaborés via la réaction Diels-Alder présentent les absorptions caractéristiques dans l'UV-Visible suivantes :

- ❖ La présence d'AM avec la large bande vers 250 nm attribuée aux transitions $\pi-\pi$ des groupes carbonyle (C=O) et d'OGr à travers la deuxième bande d'absorbance à 350 nm.

- ❖ Les éthanolamines présentent des pics caractéristiques des transitions π - π et n- π des groupes amine (ETA: à 300 nm), (DEA: à 278 nm) et (TEA: Pic large et intense à 267 nm).
- ❖ Les composés élaborés présentent des pics caractéristiques (OGr-AM-ETA: à 308 nm), (OGr-AM-DEA: à 329 nm) et (OGr-AM-TEA: à 350 nm)

Avant l'électrodéposition par voltamétrie cyclique, l'optimisation des conditions opératoires est essentielle à travers : des tests de fonctionnement de la cellule électrochimique avec l'étude du couple couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, puis le choix de l'électrolyte approprié (H_2SO_4 a été sélectionné ici car il n'interfère pas avec les réactions) et enfin, le choix de la zone de balayage qui doit couvrir les potentiels d'oxydation et de réduction de l'analyte, une plage de -500 à 1000 mV a été choisi.

➤ Les composés élaborés par voltamétrie cyclique sur graphite et sur OGr présentent les pics d'oxydation et de réduction suivants :

- ❖ Le composé ETA-AM sur graphite présente un pic d'oxydation à 0,49 V correspond à l'oxydation des anhydrides maléiques formés par cyclisation des adduits d'AM et un pic de réduction à 0,34 V. les deux autres composés présentent un décalage des pics vers 0,49 V (oxydation) et 0,29 V (réduction) pour le DEA-AM, pour TEA-AM des pics d'oxydation à 0,48 V et de réduction à 0,29 V, avec un nouveau pic d'oxydation à 0,67 V ceci à cause de la modification de l'environnement électronique.

- ❖ L'électrodéposition de l'AM sur OGr présente deux pics d'oxydation des groupes hydroxyles (0,1 V et 0,25 V) de formation de (-COOH) sur la surface du OGr. et un pic de réduction du OGr (-0,23 V).

- ❖ Les pics d'oxydation et de réduction sur l'OGr observés sont semblables à ceux électro déposés sur graphite (qui a la même structure de l'OGr) pour les trois amines confirment la modification réussie de la surface du OGr avec de l'AM et l'influence des amines sur les processus électrochimiques impliquant l'AM

- ❖ Le composé ETA-AM sur OGr présente un pic d'oxydation à 0,48 V correspond à l'oxydation des anhydrides maléiques formés par cyclisation des adduits d'AM et un pic de réduction à 0,37V. les deux autres composés présentent un décalage des pics vers 0,48 V (oxydation) et -0,08 V (réduction) pour le DEA-AM, pour TEA-AM des pics d'oxydation à 0,48 V et de réduction à -0,08 V, avec un nouveau pic d'oxydation à 0,1 V ceci à cause de la modification de l'environnement électronique.

Références bibliographiques

- [1] H. BARES, fonctionnalisation chimique du graphène : vers des matériaux bidimensionnels photo-actifs pour la reconnaissance et l'électronique moléculaire, thèse doctorat, université de bordeaux, 1 Décembre 2015.
- [2] M. David, développement de dispositifs à base de graphène pour des application hautes fréquences, thèse de doctorat, université de lille 1,2014.
- [3] I.M. Felix, « *Study of the electronic structure of graphene and hydrated graphene* », 2013.
- [4] D.R.Cooper, B. D'Anjou,, « *Experimental Review of Graphene* », *International Scholarly Research Network*, vol. 2012, 3 novembre 2011, p. 1–56
- [5] A. Mohamed, Prédiction de l'Endommagement de l'Interface Fibre Matrice d'une Nano-Composite Carbone/Graphite Epoxy par Algorithme Génétique, thèse de doctorat, université Mohamed Boudiaf,2015.2016.
- [6] P.Marcoux, Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone monocouches : fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en œuvre comme agent structurant, thèse de doctorat, université d'angers,2002.
- [7] M. Chorro, Systèmes unidimensionnels de fullerènes C_{60} et C_{70} confinés dans les nanotubes de carbone : transformation structurales et dynamique, université Paris XI, 2008.
- [8] Céline TAVARES Russo, Etude et Réalisation de jonctions p/n en diamant, thèse de doctorat, université Joseph Fourier-Grenoble,2006.
- [9] K. Ayesha, L. Ahmed, Emergent Fullerene nanocomposites with conjugated matrices- An overview.next matériels 2(2024) 100131.
- [10] J. Fuchs, Hark Oliver Goerbing,Bernard plaçais le graphène (Quand la mécanique quantique rencontre la relativité dans un trait de crayon, reflets de la physique n :25.
- [11] Y. ALMADORI, Fonctionnalisation non-covalente de nanotubes de carbone mono-feuillets : Etude du confinement de molécules photo-actives ett intercalation de rubidium, thèse de doctorat, université de Montpellier II,2013.
- [12] A.Racim, B.Mohamed yacine, Modélisation de la capacité quantique du graphène mono et bicouche, mémoire de master, université Mohamed Seddik Ben Yahia, 2021.
- [13] M.Oliver , développement de la croissance de graphène par CVD sur coblat, analyse morphologique et structurale, thèse de doctorat, université Paris-Sacl.
- [14] B. Farida, Etude de graphène et de GrFET, Master Académique, université Mauloud Mammeri, 2015/2016.

- [15] M.Herraiz, Graphène et fluorographène par exfoliation de graphite fluoré : applications électrochimiques et propriétés de surface, thèse de doctorat, 2018.
- [16] M.Zahra, Modélisation de cellules solaires à base de graphène, thèse de doctorat, université Batna 2-Mostefa ben boulaïd, 2021.
- [17] M. Hakimi, Paransa Alimard, Graphene: Synthesis and Applications in Biotechnology - A Review, 2012.
- [18] B. Samir, Exploration de nouvelles voies de synthèse et d'élaboration de nanocharges hybrides d'oxydes de graphène : vers le développement de nouveaux matériaux composites aux propriétés spécifiques, thèse de doctorat, université Ferhat Abbas-Settif 1, 2021.
- [19] B. Dalila, M. Radia, Synthèse et fonctionnalisation de l'oxyde de graphène réduit : préparation de composites à base d'oxyde de graphène réduit et d'oxyde métalliques, mémoire de master, université 08 Mai 1945, 2018.
- [20] <https://graphene-flagship.eu/>
- [21] S.Syama, P.V.Mohanan, comprehensive application of graphene : Emphasis on biomedical concerns, nano-micro letters. (2019).
- [22] C.Deep, L.Rajeshkumar, M.Ramech, preparation, synthesis, properties and characterization of graphene-based 2D nano-materials for biosensors and bioelectronics, journal of materials chemistry C. 2014, P2658.
- [23] M.Nguyen, fonctionnalisation covalente de monocouches et bicouches de graphène, mémoire de Maitre ès sciences, 2016.
- [24] A.Isabella, C.Ménard- Moyon and A.Bianco, chemical functionalization of graphene family members, journal of physical sciences reviews, 2017.
- [25] A.Omar, R.Laurent, Click chemistry for the functionalization of graphene oxide with phosphorus dendrons : synthesis, characterization and preliminary biological properties, chemistry-A European journal, 2023.02198.
- [26] M. Marraf, Synthèse caractérisations de réseaux thermosensibles à base époxy/amine par réactions de diels-Alder, thèse de doctorat, université Jean Monnet-Saint-Etienne, 2013.
- [27] B.Bayoud, Réactivité et sélectivité dans les réactions de diels Alder, thèse de doctorat, université Badji moukhtar, 2022.
- [28] D. Benchaïcha, Etude théorique de la régio et stéréo-sélectivité de la réaction diels-ALder intermoléculaire, mémoire de master, université Mohamed Khider, 2019.
- [29] J. Pierre Mercier, Pierre Godard, chimie organique : une initiation, presses polytechniques et universitaires romandes, 2^e, 2001, p 154-155.
- [30] www.wekibidia.com

- [31] Base de données fiches Toxicologiques, Anhydre maléique, Février 2024.
<http://www.inrs.fr/fichetox>
- [32] Midland, Michigan, Ethanolamine : Monoethanolamine, Diethanolamine, Triethanolamine, Janvier 2003.p 6.
- [33] S. Sarkar, Elena Bekyarova, Sandip Niyogi, Robert Haddon, diels-Alder chemistry of graphite and graphene as diene and dienophile, 2010,92521-0403.s
- [34] A. Med salah, contribution à l'étude de l'effet d'inhibition de quelques dithiolethiones durant l'électropolymérisation de l'aniline, mémoire de magister, université Kasdi Merbah-Ourgla, 2009.
- [35] B.Mohamed Khaled, Etude du comportement électrochimique de 1-(ferrocenyle) ethanole et nitrophenyleferrocenes, mémoire de magister, université de Ourgla, 2012.
- [36] Bulletin laboratoires des ponts et chaussées, la spectro-infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) une méthode intéressante pour la caractérisation des ciments, Réf 4350,2001.
- [37] A. Mohammed, UV-visible spectrophotometric method and validation of organic compounds, journal of engineering research and science, Marth2018.