

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 du graphène et de l'oxyde de graphène et
fonctionnalisation avec des composés azotés*

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Présenté par :

BESSIOUD Amina et HAZEME Imane

Sous la Direction de :

Dr. CHERAITIA Abdallah

Juin 2019

REMERCEMENT

En premier nous remercions Dieu qui nous a donné la force, la patience, la volonté et le courage pour terminer ce travail modeste.

J'exprime ma profonde gratitude à mon directeur de mémoire Dr CHERAITIA Abdallah, qui a dirigé ce travail. Je lui exprime ma reconnaissance pour l'encadrement qu'il m'a réservé, pour ses conseils constructifs et ses encouragements.

Nous tenons à remercier monsieur le président de jury, ainsi que les membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail.

Nous tenons à remercier les responsables et tout le personnel du département de Génie des procédés de Guelma pour les facilités qu'ils nous ont accordé pour terminer ce travail.

Enfin, Nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à notre formation et à l'élaboration de ce modeste mémoire.

Dédicace

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

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

Ames chers frères: Aymen, Ahmed, Wail, Wassim, Ayoub

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

Ames chères grandes mères : Messaouda, Yamina.

Ames chères amies : Nour Elhouda, Ahlem.

Amon cher ami Immad pour l'affection, la patience, l'encouragement.

Amon chère tantes : Amel, Zineb, wahiba, Masika.

Et a toute la famille HAZEME petite et grande.

Et a toute la promotion de génie des matériaux 2019.

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

A tous ceux qui m'aime

A tous ce que j'aime

IMANE

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à

Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donnée le courage, la patience et la volonté pour finir ce modeste travail, que je dédie.

À mon cher père ; l'être la plus proche à mon cœur qui m'ont soutenu et cru en moi et mes capacités pendant toutes ces années d'étude, et dieu sait combien ça a été long.

À ma chère mère ; l'être mon bras droit. À qui j'exprime ma sincère et éternelle gratitude pour son attention, son soutien et surtout l'amour qu'elle me procure.

Je ne les remercierai jamais assez pour leur amour, encouragement et bienveillance. Et j'espère les rendre fière par ce travail. Je vous adore.

À mes grands mère « Mebaraka et Fatima » ; que dieu la protège.

À mon grand père « Mostafa ».

À mes meilleures sœurs et confidentes ; Aya, Amani, Aridj et surtout m'adore Amira, tu as toujours été là pour moi, et m'as apporté un soutien moral durant la durée de ce mémoire.

À mon cher frère Mohamed Amar.

Une spéciale dédicace à Mr Dr Cheraitia Abdallah, qui a été en quelque sorte mon promoteur. Merci pour ton aide qui m'a été vraiment précieuse. Sans toi je n'auri jamais pu mettre à terme ce mémoire et je te remercie infiniment.

À la mémoire de tous ceux qui sont mort ; mon grand père « Laamri », mes anges « Laarbi, Rabah et Salah » sans oublier ma cher « Khaleou Fatah ».

À toute la promotion 2019 et l'ensemble de mes amis (es) de groupe, pas la peine de citer des noms, ils se reconnaîtront. Je vous adore.

Sans oublier toutes les personnes qui me seront toujours chères.

AMINA

Sommaire

Remerciement.....	i
Dédicace.....	ii
Liste des figures.....	iii
Liste des tableaux.....	iv
Liste d'abréviation.....	vi
Introduction générale.....	1

1^{ère} Partie : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Généralistes sur le graphène et l'oxyde de graphène.

I.1 Introduction.....	3
I.2 Le graphène.....	4
I.3 Structure de graphène.....	5
I.4 Propriétés de graphène.....	6
I.4.1 Propriétés électriques, thermique et optique du graphène.....	6
I.4.2 Propriétés mécaniques.....	7
I.4.3 Propriétés chimiques.....	7
I.5 Les Application du graphène.....	8
I.6 Oxyde de graphène.....	10
I.7 La structure de l'oxyde de graphène.....	10
I.8 Les propriétés de l'oxyde du graphène.....	11
I.9 Applications de l'oxyde du graphène.....	11
I.10 Méthodes de synthèse du graphène et de l'oxyde du graphène.....	12
I.10.1 Méthodes Bottom-up.....	13
I.10.2 Méthodes Top-down.....	14
I.11. Fonctionnalisation du graphène et de l'oxyde de graphène.....	19
I.11.1 Modification par des interactions non-covalentes.....	20
I.11.2 Modification par des interactions covalentes.....	21
I.12 Fonctionnalisation de l'oxyde de graphène (OG).....	21
I.12.1 Approche non covalente.....	21
I.12.2 Fonctionnalisation covalente de l'oxyde de graphène (OG).....	22

2^{ème} Partie : PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre II : Techniques et Appareillages.

II. Techniques et appareillages.....	24
II.1 Montages des synthèses.....	24
II.1.1 Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation électrochimique.....	24
II.1.2 Montage de synthèse de l'OG par exfoliation chimique (méthode d'Hummers)....	24
II.1.3 Montage de distillation des réactifs.....	25
II.1.4 Montage de synthèse du PPy et PANI.....	26
II.1.5 Montage de fonctionnalisation du graphène et du l'OG.....	26
II.1.6 Montage de synthèse du composite OG-PANI avec (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ et FeCl ₃	27
II.1.7 Montage de synthèse et d'analyse électrochimique.....	27
II.1.8 Séchage.....	28
II.1.9 Autres appareillage.....	28
II.2 Techniques de caractérisation.....	29
II.2.1 Montage de tests de conductivité.....	29
II.2.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	29
III.2.3 La spectroscopie infrarouge.....	29
II.2.4 Spectroscopie infrarouge en mode réflexions totales atténuées.....	30
II.2.5 Spectroscopie UV-visible.....	32

Chapitre III : Partie expérimentale.

III.1 Réactifs et solvants utilisés.....	35
III.2 Synthèse de l'oxyde de graphène (OG) à partir du graphite.....	35
III.2.1 Voie chimique par la méthode d'Hummers modifiée.....	35
III.3 Synthèse de l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite.....	37
III.3.1 Voie électrochimique.....	37
III.3.2 Exfoliation électrochimique en utilisant KOH.....	37
III.4 Fonctionnalisation du Graphène et de l'OG.....	41
III.4.1 Fonctionnalisation de l'OG.....	41
III.4.1.1 Synthèse du composite OG-PANI avec (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	41
III.4.1.2 Synthèse du composite OG-PANI avec FeCl ₃	42
III.4.1.3 Caractérisation.....	43
III.4.2 Fonctionnalisation de graphène.....	45
III.4.2.1 Synthèse du composite G-PANI.....	45

III.4.2.2 Synthèse du composite G-PPy.....	45
III.4.2.3 Caractérisation.....	46
III.5 Electro polymérisation par voltammétrie cyclique.....	49
III.5.1 Le choix de l'intervalle de balayage.....	49
III.5.2 Tests de dépôt de PANI par Voltammétrie cyclique avec le graphène et l'OG.....	50
III.5.2 Tests de dépôt de PPY par Voltammétrie cyclique avec le graphène et l'OG.....	52
Conclusion générale	54

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : La configuration électronique de l'état standard et les états hybrides de l'atome de carbone.....	3
Figure I.2 : André Geim et Konstantin Novoselov lauréats prix Nobel 2010 sur le graphène.....	4
Figure I.3 : Evolution annuelle de nombre de publication dont le titre contient le mot clé graphène sur le moteur de recherche site web of science.....	5
Figure I.4 : Représentations schématique de la structure du graphène : hybridations du carbone sp^2 (a), formation des liaisons σ et π (b) et les longueurs de liaison (c).....	5
Figure I.5 : Structure électronique du graphène (représentation du point de Dirac K)..	6
Figure I.6 : Présentation de la transparence de l'air et du graphène.....	7
Figure I.7 : Pourcentage des domaines d'applications du graphène.....	9
Figure I.8 : Domaine d'applications du graphène.....	9
Figure I.9 : Structure de l'oxyde de graphène.....	10
Figure I.10 : Structure de l'oxyde de graphène selon le modèle de Lerf - Klinowski incluant les modifications apportées par Gao et Szabo	11
Figure I.11 : Domaine d'applications de l'oxyde de graphène.....	12
Figure I.12 : Le taux de graphène synthétiser par chaque méthode.....	12
Figure I.13 : Méthodes de synthèse du graphène.....	13
Figure I.14 : Représentation schématique du procédé de déposition par vapeur chimique CVD et celle pour produire du graphène sur rouleau en cuivre.....	13
Figure I.15 : croissance épitaxiale du graphène sur un substrat de SiC sous une haute température de 1300°C	14
Figure I.16 : Synthèse organique du graphène à partir de précurseurs organiques.....	14
Figure I.17 : Exfoliation mécanique du graphite par scotch	15
Figure I.18 : Schémas représentant synthèse du graphène par arc électrique, ablation laser et à haute température.....	15
Figure I.19 : les trois étapes d'exfoliation chimique du graphite.....	16
Figure I.20 : Etapes de production de l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite...	17
Figure I.21 : Mécanisme de la réduction chimique d'oxyde de graphène en utilisant l'hydrate d'hydrazine.....	18
Figure I.22 : Mécanisme d'exfoliation électrochimique proposé par Khaled Perez et coll	19
Figure I.23 : Les techniques de synthèse du graphène à partir de nanotubes de carbone....	19
Figure I.24 : la fonctionnalisation covalente et non covalente du graphène.....	20
Figure I.25 : Types d'interactions pour de la fonctionnalisation non covalente d'OG...	21
Figure I.26 : Fonctionnalisation du OG par addition nucléophile.....	23

Figure I.27 : Schéma générale de Diels-Alder entre un diène et un diénophile.....	23
Figure II.1 : Montage de synthèse de l'OGr par exfoliation électrochimique.....	24
Figure II.2 : Montage de synthèse de l'OGr par la méthode d'Hummers.....	25
Figure II.3 : Montage de la distillation des réactifs.....	25
Figure II.4 : Montage de synthèse chimique de PANI (A) et de PPy (B).....	26
Figure II.5 : Montage de fonctionnalisation du graphène et de l'OG.....	26
Figure II.6 : Montage de réduction.....	27
Figure II.7 : Dispositif de synthèse et mesure électrochimique.....	28
Figure II.8 : Photos de l'étuve utilisée pour le séchage.....	28
Figure II.9 : Photo de l'appareille Ultrasons et de la balance analytique.....	29
Figure II.10 : Montage de tests de conductivité.....	29
Figure II.11 : Photo de l'appareille la spectroscopie infrarouge.....	30
Figure II.12 : Faisceau infrarouge traversant un cristal trapézoïdal d'ATR.....	31
Figure II.13 : Spectromètre ATR de type Agilent ATR.....	32
Figure II.14 : Photo de l'appareille la spectroscopie UV-visible.....	32
Figure II.15 : transition électronique.....	33
Figure II.16 : Transitions électroniques permises.....	33
Figure III.1 : Résumé des objectifs de notre travail.....	34
Figure III.2 : Etapes de synthèse de l'OG par la méthode d'Hummers modifiée.....	36
Figure III.3 : Suivie la production de l'OG par exfoliation chimique.....	36
Figure III.4 : Etapes de production du graphène par exfoliation électrochimique.....	38
Figure III.5 : Mécanisme d'exfoliation électrochimique avec KOH.....	38
Figure III.6 : Tests de conductivité de l'OG et de l'OGr élaborés.....	39
Figure III.7 : Spectres FTIR de l'OG et de l'OGr élaborés.....	39
Figure III.8 : Spectres UV-Visible de l'OG et de l'OGr élaborés.....	40
Figure III.9 : Etapes de synthèse du composite PANI-OG.....	41
Figure III.10 : Etapes de synthèse du composite PANI-OG.....	42
Figure III.11 : Tests de conductivité du composite OG-PANI.....	43
Figure III.12 : Spectres FTIR de l'OG, PANI et des composites OG-PANI.....	43
Figure III.13 : Spectres UV-Vis des composites OG-PANI.....	44
Figure III.14 : Etapes de la synthèse du composite Graphène –PANI.....	45
Figure III.15 : Etapes de la synthèse du composite G-PPY.....	45
Figure III.16 : Tests de conductivité du composite G-PANI et du composite G-PPy...	46

Figure III.17-a : Spectres FTIR du graphène, PANI et du composites G-PANI.	46
Figure III.17-b : Spectres FTIR du graphène, PPy et du composites G-PPy.	47
Figure III.18 : Spectres UV-Vis des composites G-PANI et G-PPy.....	48
Figure III.19 : Montage de synthèse et analyse électrochimique.....	49
Figure III.20 : Voltammogrammes de l'électrosynthèse blanc (H ₂ SO ₄ seulement).....	49
Figure III.21 : Spectres des échantillons élaborés par CV.....	50
Figure III.22 : Spectres FTIR des composites G-PANI et OG-PANI.....	50
Figure III.23 : Spectres Voltamétriques des composites G-PANI et OG-PANI.....	51
Figure III.24 : Spectres FTIR des composites G- PPy et OG- PPy.....	52
Figure III.25 : Spectres Voltamétriques des composites G- PPy et OG- PPy.....	53

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Formes allotropiques du carbone à l'état solide.....	4
Tableau I.2 : Propriété de base du graphène.....	6
Tableau I.3 : Méthodes d'oxydation du graphite.....	17
Tableau I.4 : Réactions de chimie organique utilisées pour la fonctionnalisation d'OG.....	22
Tableau III.1 : Liste des produits utilisés.....	35
Tableau III.2 : Les différents composites synthétisés.....	41

LISTE DES ABREVIATIONS

G : Graphène.

OG : Oxyde de Graphène.

OGr : Oxyde de graphène réduit.

PANI : Polyaniline.

PPy : Polypyrrole.

VC : Voltamètre cyclique.

ER : Electrode de référence.

ET : Electrode de travail.

CE : Contre électrode.

ECS : Electrode de calomel saturé.

FTIR : Infrarouge à transformé de fourrier.

Introduction

Générale

Introduction générale

Introduction générale

Le graphène, un matériau carboné sous forme de nid d'abeille, il a été isolé pour la première fois en 2004 par exfoliation mécanique avec un ruban adhésif du graphite par André Geim et Konstantin Novoselov, du département de physique de l'université de Manchester. Grâce à ses propriétés exceptionnelles (électroniques, thermique, mécaniques et optiques) des qualités qui sont rarement associées dans un seul matériau, le graphène trouve déjà beaucoup d'applications dans tous les domaines (électronique, médical, énergétique, aérospatiale, nanotechnologie...), il peut être un constituant important de technologie future de par ses propriétés et ses capacités d'applications sans limite, en particulier dans le domaine des nanotechnologies. Les axes de recherches sur le graphène et ses dérivés sont très diversifiés, en vue de maîtriser la production à large échelle et de trouver de nouvelles applications à ces matériaux.

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

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

Les objectifs visés pour ce travail, consistent à :

- Synthétiser l'oxyde de graphène à partir du graphite par voie chimique.
- Synthétiser l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite par voie électrochimique.
- Fonctionnaliser le graphène et l'oxyde de graphène (OG) en utilisant des composés azotés (l'aniline et le pyrrole) par voie oxydative chimique et électrochimique.

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

Introduction générale

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

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

Chapitre I : Généralités sur le graphène et l'oxyde de graphène

I.1 Introduction :

Le carbone est le composant de base de la matière organique, il se présente naturellement sous forme de sédiments (charbon et pétrole) et sous forme pure à l'état solide (diamant et graphite).

L'intérêt du carbone réside dans sa structure électronique ($1S^2 2S^2 2P^2$) avec quatre électrons sur la couche externe de valence et trois états d'hybridation possibles : Sp^1 , Sp^2 et Sp^3 , qui lui permettent de former quatre liaisons covalentes (de type σ et/ou π) donnant lieu à une très large gamme de matériaux carbonés avec différentes formes allotropiques.

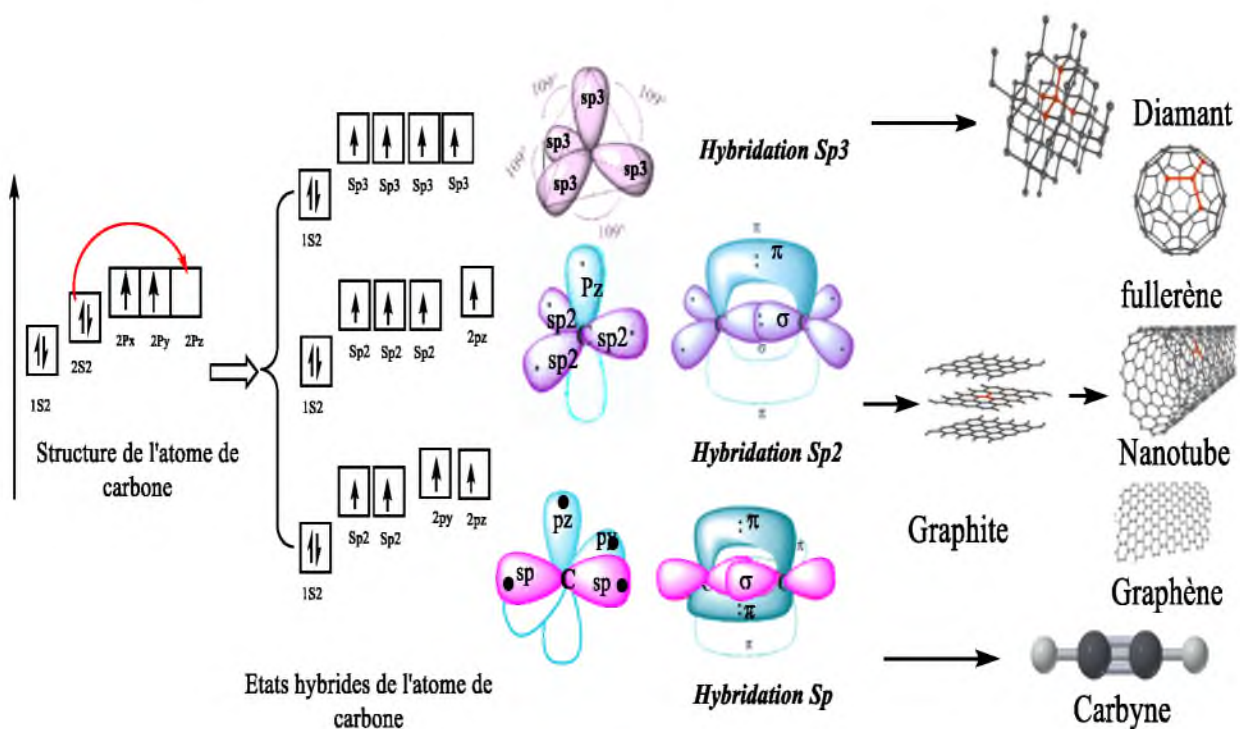
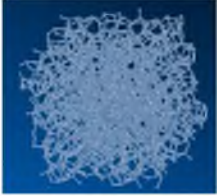
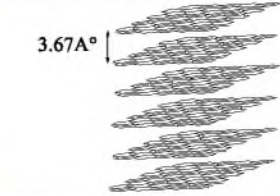

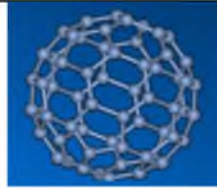
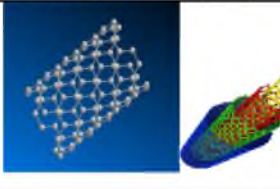



Figure I.1: La configuration électronique de l'état standard et les états hybrides de l'atome de carbone.

Les formes naturelles les plus répandues sont le carbone amorphe et trois formes cristallisées : le graphite, le diamant et la lonsdaléité. Les formes synthétisées du carbone sont : les fullerènes (C₆₀, C₇₀, C₅₄₀, ... etc.), les nanotubes de carbone et le graphène (tableau I.1).

Chapitre I : Généralités sur le graphène et l'oxyde de graphène

Tableau I.1: Formes allotropiques du carbone à l'état solide. [1]

Forme	Charbon	Graphite	Diamant
Hybridation	Sp ² -Sp ³ Amorphe	Sp ² Hexagonal bidimensionnel empilé	Sp ³ Cubique (tétraédrique)
Structure		3.67Å 	
Forme	Fullerène	Nanotubes de carbone	Graphène
Hybridation	Sp ² nano sphères	Sp ² (et Sp ³) à simple, double ou multiple parois	Sp ² hexagonal bidimensionnel
Structure			

I.2 Le graphène :

Le graphène représente le premier matériau carboné synthétisé à deux dimensions où les atomes de carbone sont disposés en un réseau en nid d'abeilles sous forme de feuillet de motif hexagonal. Il a été inventé par Andre Geim et Konstantin Novoselov de l'université de Manchester en 2004, ce qui leur a valu le prix Nobel de physique en 2010.



Figure I.2: André Geim et Konstantin Novoselov lauréats prix Nobel 2010 sur le graphène.

Avec un nombre de publications croissant depuis 2003 (figure I.3), des études de recherche fondamentale et appliquée ont été menées sur le graphène, pour caractériser et comprendre ses propriétés particulières, ainsi que pour améliorer les méthodes de synthèse déjà connues, tenter d'en établir de nouvelles, et développer des applications.

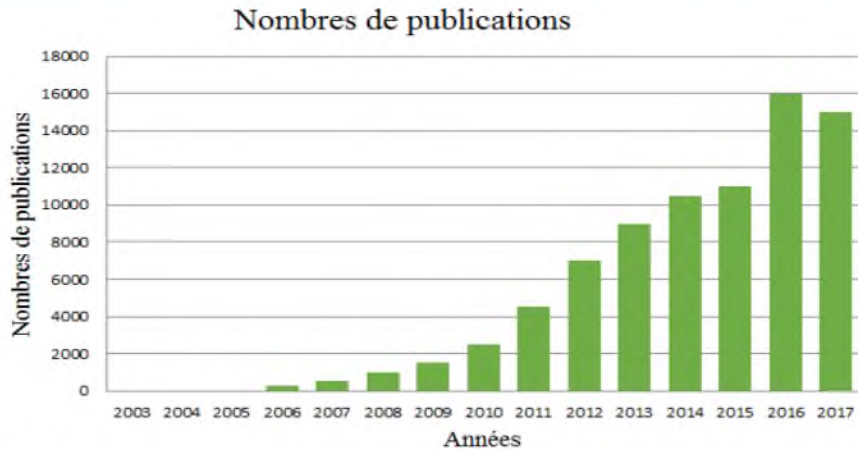


Figure I.3: Evolution annuelle de nombre de publication dont le titre contient le mot clé graphène sur le moteur de recherche site web of science.

I.3 Structure de graphène :

Le graphène est un plan d'atomes de carbone, soit une structure hexagonale en 2D avec une hybridation sp^2 ce qui conduit à la formation de trois liaisons σ (responsables de la rigidité et des propriétés mécaniques du graphène) et d'une liaison π (responsables de la conduction électronique).

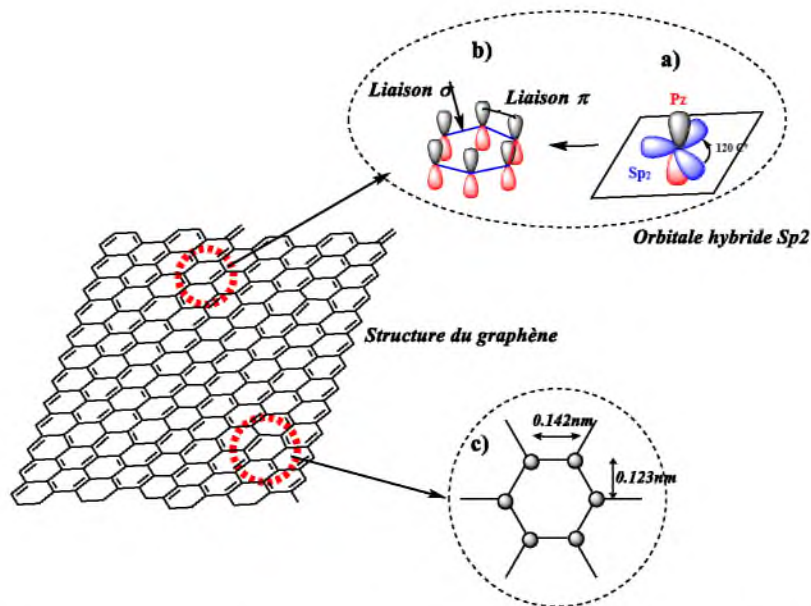


Figure I.4: Représentations schématique de la structure du graphène : hybridations du carbone sp^2 (a), formation des liaisons σ et π (b) et les longueurs de liaison (c).

Le terme graphène multicouche (≤ 10) est utilisé par la communauté scientifique pour désigner un empilement de plusieurs couches de graphène liées les unes aux autres par des forces de Van der Waals avec des distances inter-plans de $3,35 \text{ \AA}$.

Chapitre I : Généralités sur le graphène et l'oxyde de graphène

I.4 Propriétés de graphène :

Avec une mobilité électronique relativiste due à l'alternance des doubles et simples liaisons et de fortes liaisons dans le plan du graphène, il présente un grand intérêt à cause de ces propriétés exceptionnelles (tableau I.2) telles que : la conductivité électrique et thermique, la résistance mécanique, la flexibilité et la transparence.

Tableau I.2: Propriété de base du graphène.[2]

Propriété	Valeur
Dimensions	2D (épaisseur $\approx 3,3 \text{ \AA}$)
Densité ρ à la TA (g cm^{-3})	~ 2.25
Point de fusion (K)	
Module de Young E (TPa)	1,06
Coefficient de Poisson ν	0,0 / 0,2.
Conductivité thermique K ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	~ 5000
Mobilité d'électrons $\mu(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$	5000 - \rightarrow 200.000
Résistivité à la TA (Ωm)	$\sim 1.10^{-8}$
Bande interdite (eV)	(semi-métal)

I.4.1 Propriétés électriques, thermique et optique du graphène :

Le graphène présente Zéro-bande Gap entre la bande de valence (responsable de la cohésion entre les atomes voisins) et la bande de conduction, ces deux bandes sont représentées par des cônes dits les cônes de Dirac, ou ils se rejoignent en un point précis, nommé point de Dirac. [3]

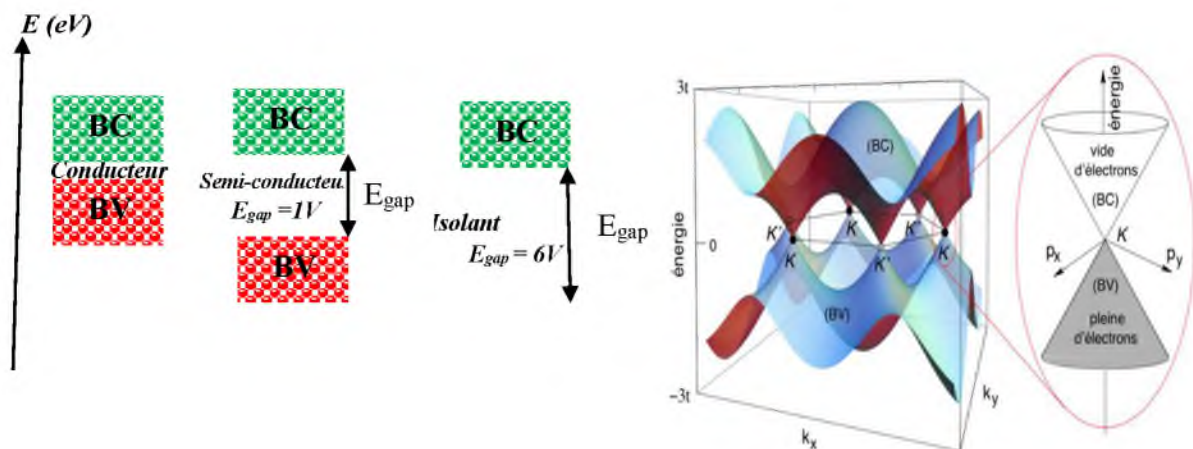


Figure I.5 : Structure électronique du graphène (représentation du point de Dirac. [4]

Chapitre I : Généralités sur le graphène et l'oxyde de graphène

Avec une mobilité électronique balistique pouvant aller au-delà de $200\,000\text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour des basse température (10 et 100 K) avec une résistivité de feuille inférieure à celle du cuivre de $1.10^{-8}\Omega\text{m}$, le graphène est aussi un très bon conducteur de la chaleur ($\approx 5300\text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, à 300 K). En ce qui concerne les propriétés optiques du graphène, une monocouche de graphène possède, expérimentalement, une transmittance de 97,7 % dans le domaine spectral du visible.

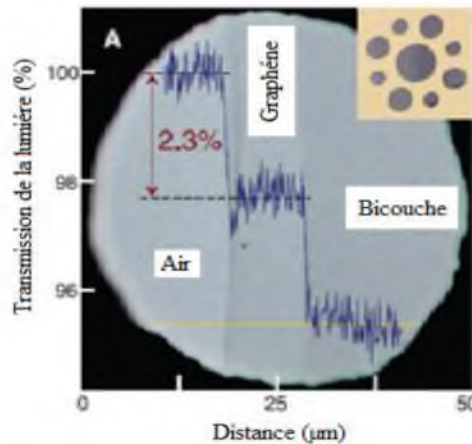


Figure I.6 : Présentation de la transparence de l'air et du graphène [5].

I.4.2 Propriétés mécaniques :

Le graphène possède d'excellentes propriétés mécaniques à cause des fortes liaisons du réseau d'hybridation sp^2 , avec un module de Young égal de 1 TPa et une résistance à la rupture de $48000\text{ kN.m.kg}^{-1}$ (300 fois l'acier), avec une excellente flexibilité et un allongement à la rupture de 25 %. [6]

I.4.3 Propriétés chimiques :

Les réactions avec le graphène se fond sur les doubles liaisons du système π -conjugué avec la formation de liaison covalente et l'apparition d'électrons non appariés sur les carbones adjacents, ce qui provoque des réactions en chaîne. En plus, la structure ondulatoire des feuilles de graphène cause un déplacement de la densité électronique et de l'instabilité thermodynamique c.à.d. la source sa réactivité, il peut être fonctionnalisé sur ses deux faces et sur les bords des feuilletts. Avec une très grande surface spécifique, de $2630\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, le graphène est un très bon adsorbant de molécules pour catalyse hétérogène. [7]

Chapitre I : Généralités sur le graphène et l'oxyde de graphène

I.5 Les Application du graphène :

Grace à ses propriétés exceptionnelles (électroniques, thermique, mécaniques et optiques) des qualités qui sont rarement associées dans un seul matériau, le graphène trouve déjà beaucoup d'applications dans tous les domaines (électronique, médical, énergétique, aérospatiale, nanotechnologie...), il peut être un constituant important de technologie future de par ses propriétés et ses capacités d'applications sans limite, en particulier dans le domaine des nanotechnologies.

Parmi les domaines d'applications du graphène et ses composites, on peut citer :

- *Dans le domaine électronique* : on trouve les nouveaux disques durs, les nouveaux transistors qui remplacent le silicium, les mémoires flash, les nouveaux capteurs de substances chimiques et biochimiques, les cellules photovoltaïques, les écrans OLED et les écrans flexibles, les caméras nocturnes et les réseaux de télécommunication ultrarapides.
- *Dans le domaine énergétique* : les nouvelles batteries, condensateurs et super-condensateurs de graphène pour les téléphones portables, les ordinateurs et les voitures électriques.
- *Dans le domaine pharmaceutique* : pour la fabrication de matériaux et matériels dans domaine médicale et paramédicale, la synthèse de nouveau médicament tel que ceux pour le traitement du cancer par effet thermomagnétique et la fabrication des dispositifs bioniques qui peuvent se connecter directement aux neurones de votre corps.
- *Dans le domaine de traitement des eaux et environnement* : comme membrane pour purification et dessalement de l'eau et pour piégeage des différentes substances chimiques (telles que : CO₂, métaux lourds et collecte de déchets radioactifs).
- *Dans le domaine de textiles* : pour la fabrication de nouveaux revêtements imperméables, les outils et des équipements sportifs plus forts et mieux équilibrés, tels que des raquettes de tennis.
- *Dans le domaine militaire* : pour la fabrication d'avion et armure plus forts et plus légers, des revêtements qui absorbe les ondes électromagnétiques (ondes radar pour armements furtifs tels que les avions, les bateaux, les fusés... etc.), les gilets à l'épreuve des balles.
- ...etc. [8]

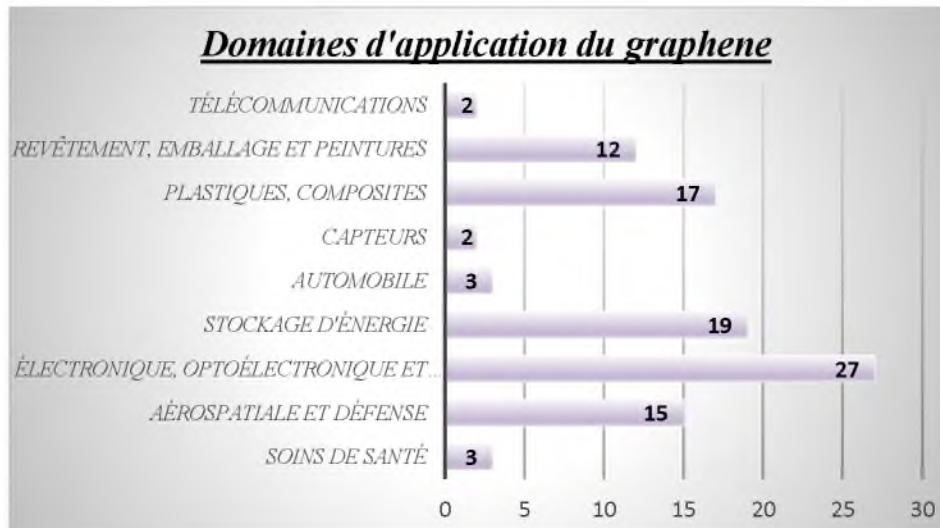


Figure I.7 : Pourcentage des domaines d'applications du graphène. [9]

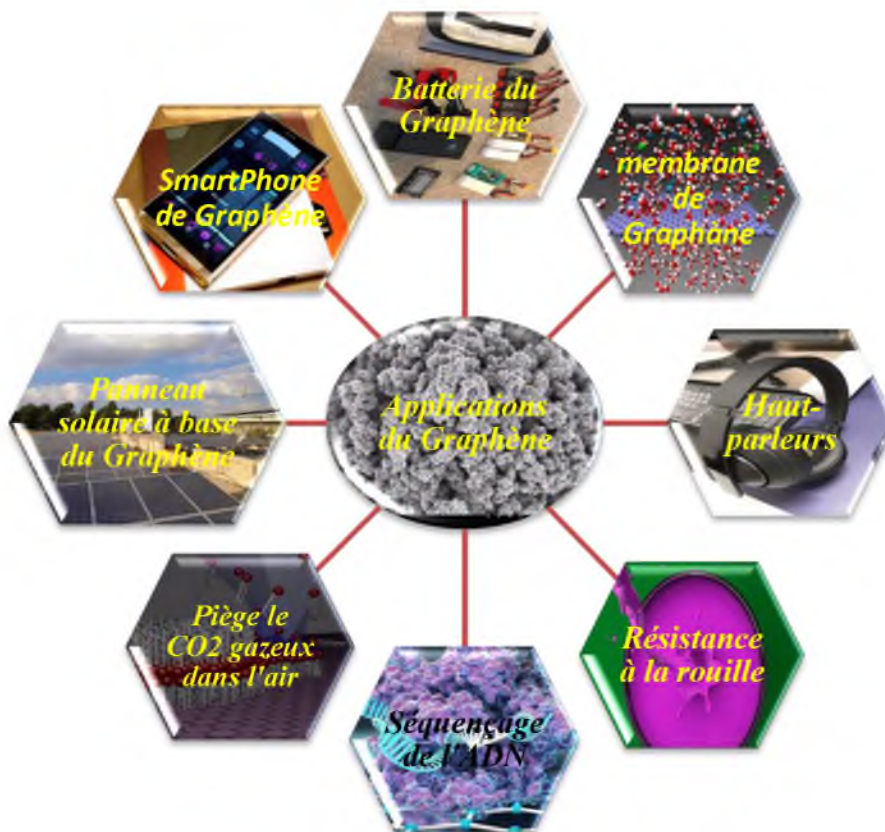


Figure I.8: Domaine d'applications du graphène.

Chapitre I : Généralités sur le graphène et l'oxyde de graphène

I.6 Oxyde de graphène :

L'oxyde de graphène (OG) est un matériau constitué d'une seule couche monomoléculaire de graphène contenant des groupes fonctionnels oxygénés tels que les groupements : hydroxyle (-OH) ; carbonyle (C=O) ; carboxyle (O-C=O) et époxydes (C-O-C).

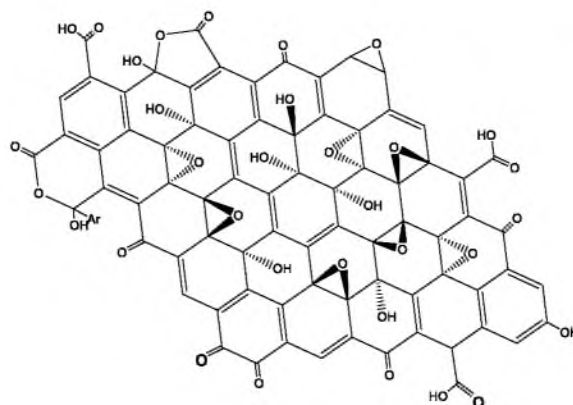


Figure I.9 : Structure de l'oxyde de graphène.[10]

I.7 La structure de l'oxyde de graphène :

Tandis que les feuilles de graphène monocouche pure ne contiennent que du carbone qui sont hybridés Sp^2 avec une conjugaison $C=C-C=C$ au long de toute la feuille ; l'oxyde de graphène contient en plus une quantité considérable de carbone d'hybridation Sp^3 selon le degrés d'oxydation du matériau sur laquelle sont distribués, de façon non uniforme, les groupements : hydroxyle (-OH) ; carbonyle (C=O); carboxyle (O-C=O) et époxydes (C-O-C), sur la surface et/ou les bordures de l'OG. [11]

Selon les groupements fonctionnels oxygénés existants et la nature des liaisons dans les cycles hexagonaux et le modèle proposé [11,12], on peut trouver des cétones quinones, des lactones...

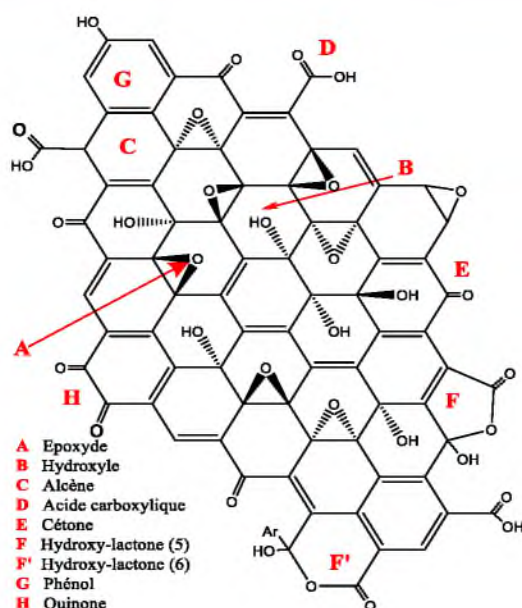


Figure 1.10 : Structure de l'oxyde de graphène selon le modèle de Lerf - Klinowski incluant les modifications apportées par Gao et Szabo. [10]

I.8 Les propriétés de l'oxyde du graphène :

L'un des avantages de l'oxyde de graphène est sa facilité de dispersion dans l'eau et d'autres solvant organique, en raison de la présence des fonctions oxygénés. En raison de la rupture de la conjugaison et la formation de zones avec des liaison Sp^3 , l'oxyde de graphène est un isolant électrique [13]. Afin de récupérer la conductivité électrique, il faut éliminer les groupes oxygénés par réduction de l'oxyde de graphène. Selon le degré de réduction, l'oxyde de graphène réduit obtenu est plus ou moins conducteur et difficile à disperser.

I.9 Applications de l'oxyde du graphène :

Grace à ses propriétés, l'oxyde de graphène trouve beaucoup d'applications dans différents domaines tels que : l'électronique, médical, énergétique, les membranes, fabrication des composites, la nanotechnologie.

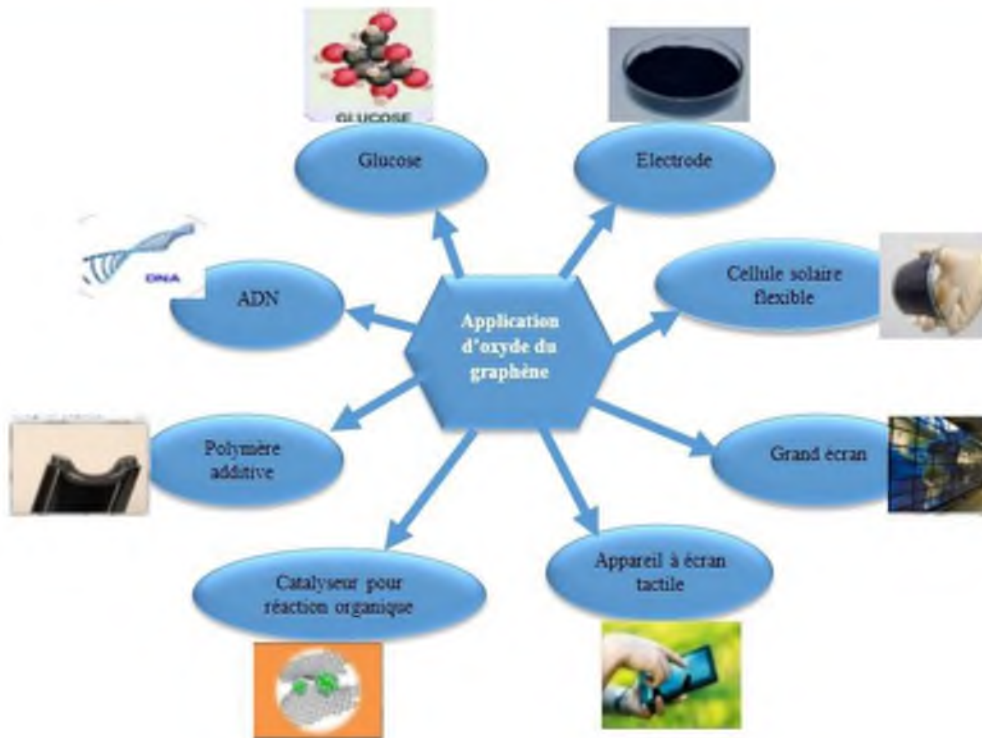


Figure I.11: Domaine d'applications de l'oxyde de graphène.

I.10 Méthodes de synthèse du graphène et de l'oxyde du graphène :

Beaucoup de techniques ont été développées pour l'élaboration du graphène, le schéma ci-dessous présente le taux de graphène synthétisé par chaque méthode. [14]

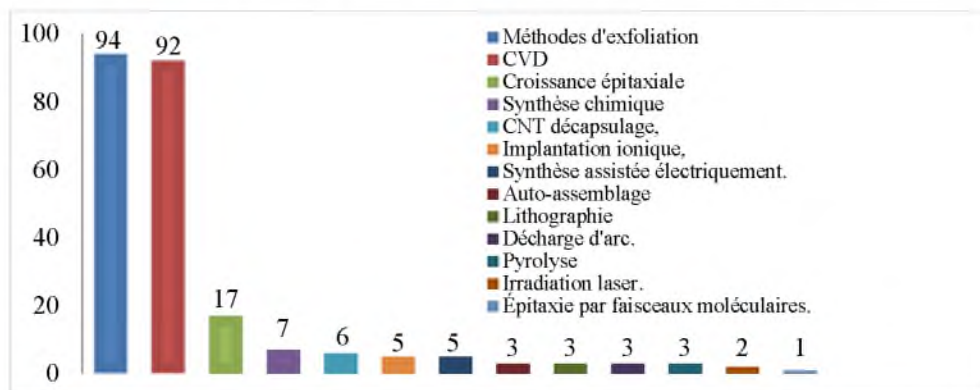


Figure I.12: Le taux de graphène synthétiser par chaque méthode.

Deux grands processus ont été développés pour la production du graphène. Processus « Bottom-up » et « Top-down ». [15]

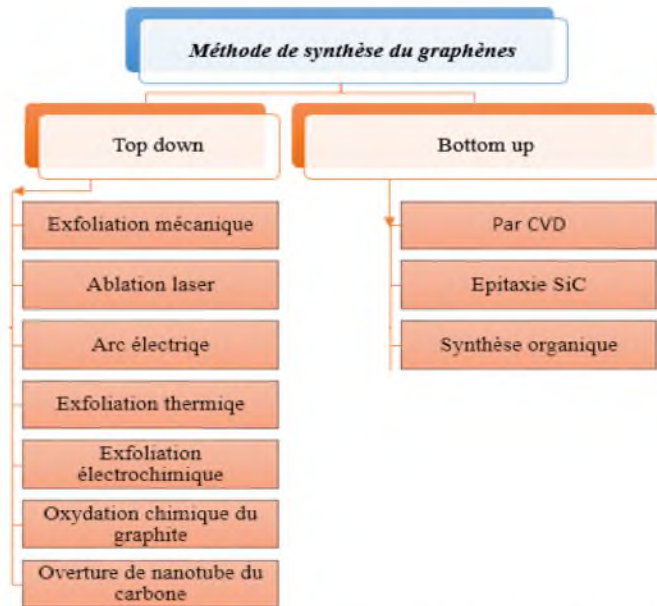


Figure I.13: Méthodes de synthèse du graphène.

I.10.1 Méthodes Bottom-up :

Le premier processus ascendant dit « Bottom-up » permet de synthétiser des feuillets de graphène à partir de précurseurs organiques ou inorganiques par différentes techniques expérimentales telles que : la technique de dépôt de vapeur chimique (CVD), la croissance épitaxiale sur un substrat de SiC ou par synthèse organique. Ces techniques permettent de synthétiser des feuillets de graphène de très bonne qualité avec des coûts élevés.

Pour réaliser des grandes surfaces de graphène par dépôt de vapeur chimique (CVD), sous une atmosphère inerte (argon, hélium...), on utilise des précurseurs carbonés sous forme de gaz tels le méthane à haute température 800°C pour générer du plasma et former des fines couches de graphène sur un substrat métallique (Nickel, Cuivre...).

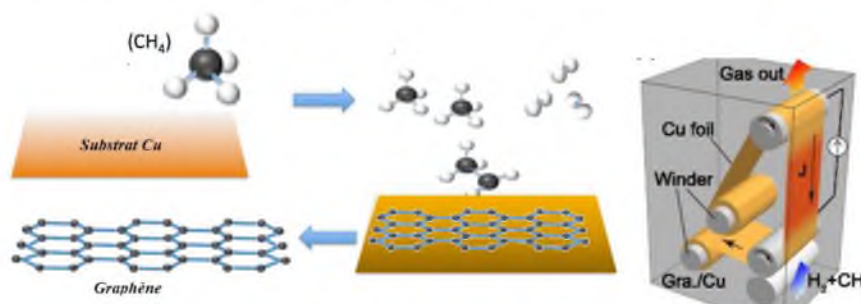


Figure I.14: Représentation schématique du procédé de déposition par vapeur chimique CVD et celle pour produire du graphène sur rouleau en cuivre .[16]

La synthèse de graphène par épitaxie, consiste à chauffer du carbure de silicium SiC sous vide poussé à 1300 °C, afin que les atomes de silicium des couches externes s'en évaporent. Après un temps bien déterminé, les atomes de carbone restants se réorganisent en fines couches de graphène.

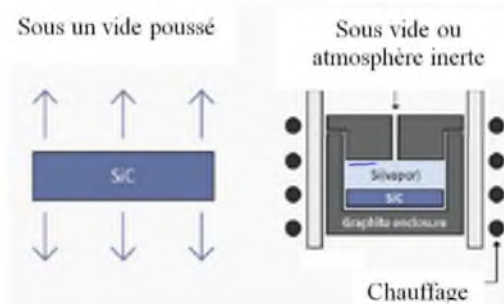


Figure I.15: croissance épitaxiale du graphène sur un substrat de SiC sous une haute température de 1300°C. [17]

La synthèse organique requiert l'utilisation de diverses molécules organiques comme réactifs, qui subissent une carbonisation par l'exposition à diverses sources de chaleur afin de former du graphène.

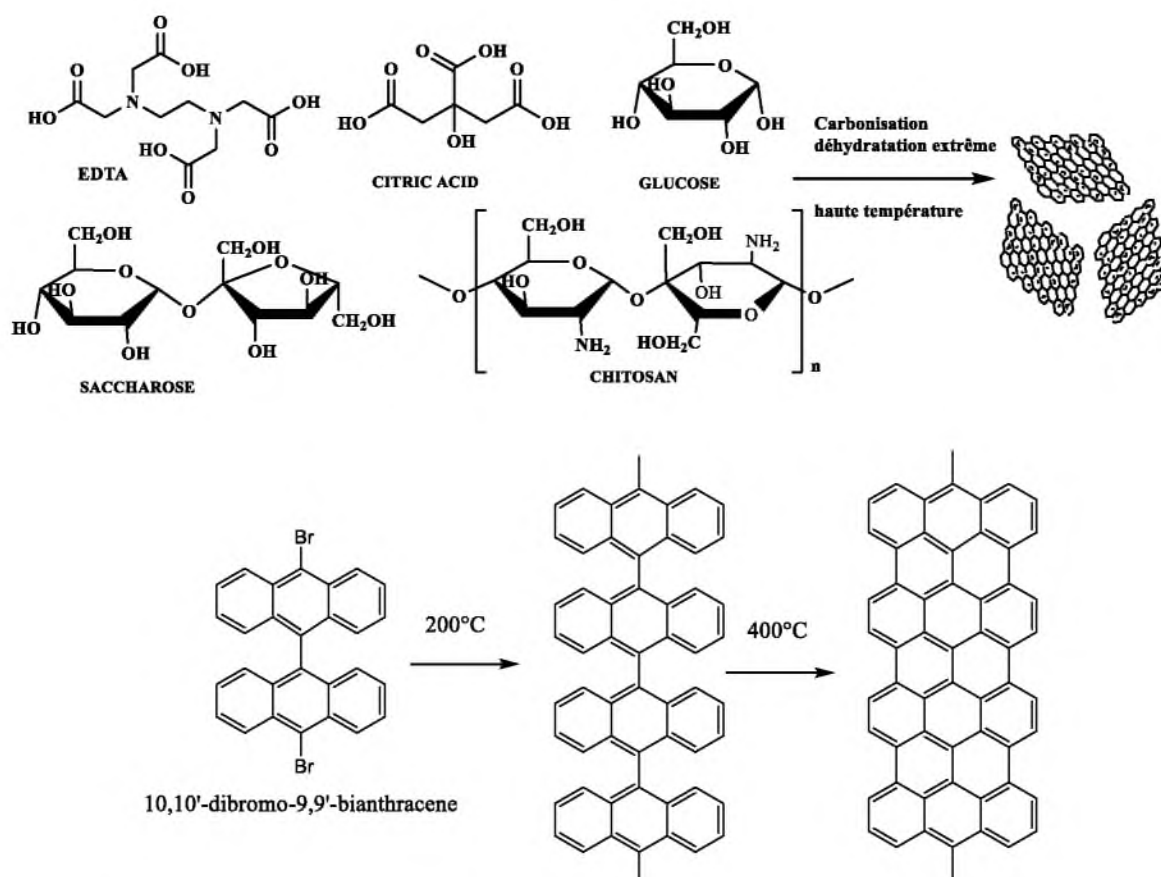


Figure I.16: Synthèse organique du graphène à partir de précurseurs organiques.

I.10.2 Méthodes Top-down :

Dans le deuxième processus descendant « Top-down » moins coûteuse, les feuillets de graphène peuvent être produits par Exfoliation directe du graphite bon marché.

Chapitre I : Généralités sur le graphène et l'oxyde de graphène

La première technique qui a été utilisée c'était l'exfoliation mécanique avec du ruban adhésif, consistant à arracher couche après couche directement sur un morceau de graphite.

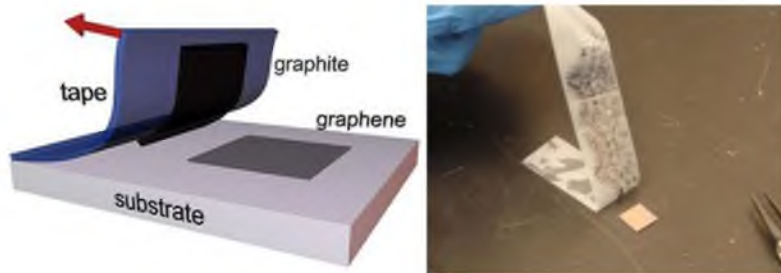


Figure I.17: Exfoliation mécanique du graphite par scotch.

L'empilement des feuillets de graphène au sein d'une structure de graphite peut également être réduit par l'utilisation d'une source d'énergie comme l'arc électrique, la température, une tension électrique, de la lumière laser ou les ultrasons, l'incorporation de molécules ou de macromolécules entre les feuillets de graphite peut aussi aider à isoler les couches de graphène.

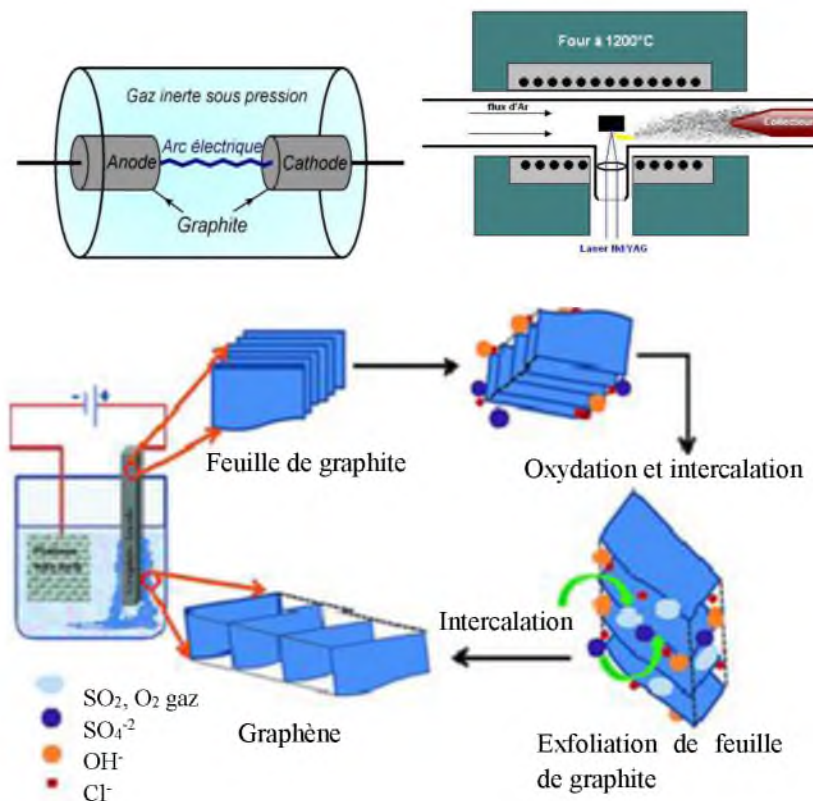


Figure I.18: Schémas représentant synthèse du graphène par arc électrique, ablation laser et à haute température. [18]

Chapitre I : Généralités sur le graphène et l'oxyde de graphène

L'exfoliation du graphite peut être réalisée par un procédé chimique (oxydation) ou électrochimique :

1. Exfoliation chimique du Graphite en oxyde de graphène et graphène :

L'exfoliation chimique du graphite en oxyde de graphène (OG) s'effectue le procédé de base dit de Hummers qui implique l'utilisation d'agents oxydants tels que KMnO_4 , ou NaNO_3 en milieu acide de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ entraînant la formation de groupements chimiques à la surface du feuillet de graphène de type hydroxyle, époxyde, carbonyle ou carboxyle qui perturbent le réseau sp^2 . Ce qui augmente l'espace interfoliaire de graphène, de 3,4 Å à 9,5 Å ce qui favorise l'exfoliation sous l'effet d'ultrasons.

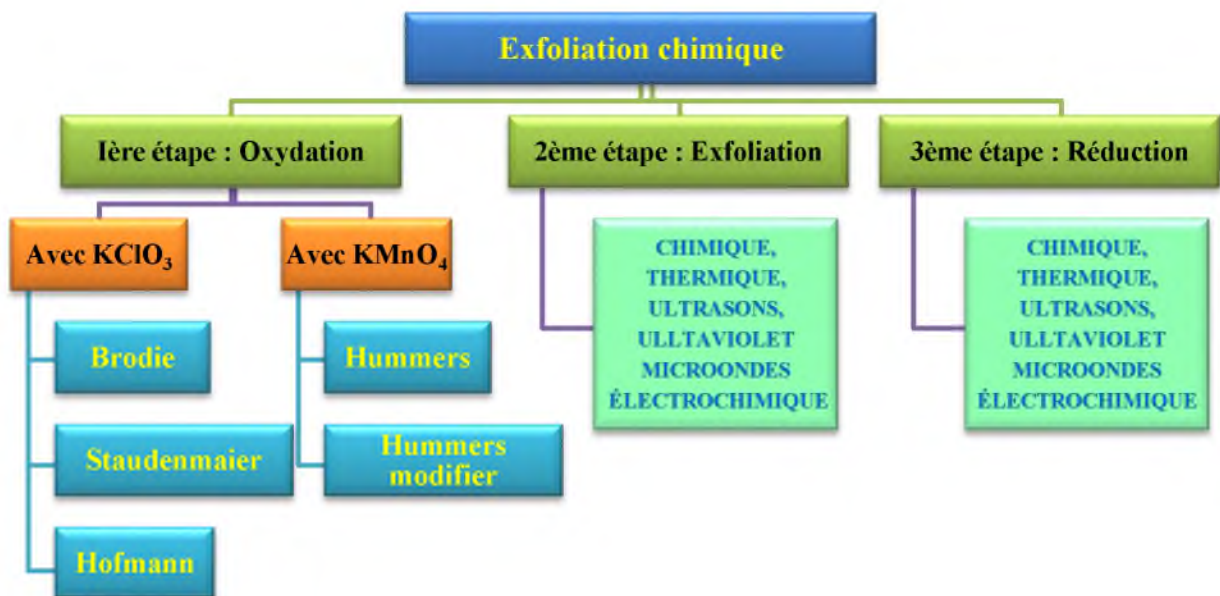


Figure I.19: les trois étapes d'exfoliation chimique du graphite.

Les modifications apportées sur la méthode d'Hummers pour la préparation du Graphite oxydé sont résumées dans le tableau (I.3) suivant :

Chapitre I : Généralités sur le graphène et l'oxyde de graphène

Tableau I.3: Méthodes d'oxydation du graphite.

	Brodie	Staudenmaier	Hummers	Hummers Modifié
Année	1859	1898	1958	2004
Réactifs	KClO ₃ et HNO ₃	KClO ₃ (ou NaNO ₃), HNO ₃ et H ₂ SO ₄	NaNO ₃ , KMnO ₄ et H ₂ SO ₄	NaNO ₃ , KMnO ₄ et H ₂ SO ₄
C : O	2.16 2.28	Non communiqué 1.85	2.25 2.17	1.8
Temps de réaction	3-4 jours 10 h	1-2 jours 10 jours	2h 9-10 h	5 jours
Distance interplans (Å)	5.9	6.2	6.7	8.3

1.1 Les étapes de production de l'oxyde de Graphène réduit à partir du graphite :

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

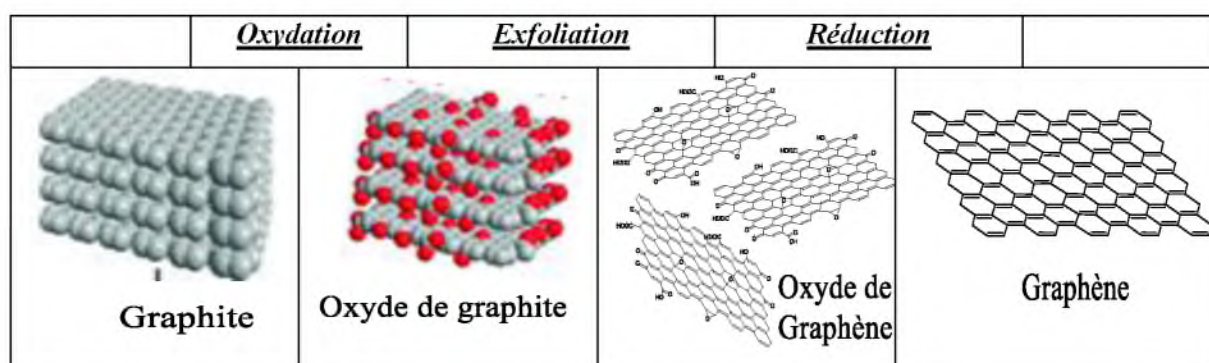


Figure I.20: Etapes de production de l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite.

La première étape : consiste à oxyder le graphite dans un milieu acide oxydant par la méthode d'Hummers (ou modifiée) pour obtenir de l'oxyde de graphite, La structure et les propriétés de l'oxyde de graphite dépendent du degré d'oxydation et de la méthode particulière de synthèse.

La deuxième étape : consiste à séparer les feuilles d'oxyde de graphène (GO) par exfoliation (chimique, thermique, ultrasons, électrochimique... etc.).

La troisième étape : repose sur la réduction de la teneur en oxygène par des méthodes chimiques, thermiques, photochimiques, photothermiques, microbiennes/bactériennes, par micro-ondes, ou bien encore par une exfoliation d'oxyde de graphite réduit.

Le graphène obtenu, est nommé *oxyde de graphène réduit (OGr)* car il reste toujours des groupements oxydés à la surface du graphène, ce qui se traduit des propriétés électriques, mécaniques, thermiques et optiques moins attractive que ceux du graphène pure. Des

Chapitre I : Généralités sur le graphène et l'oxyde de graphène

réducteurs différents donneront lieu à des rapports carbone/oxygène différents et à des compositions chimiques différentes dans l'oxyde de graphène réduit.

La réduction chimique peut être réalisée soit par l'utilisation d'hydrazine, soit par l'utilisation de tétrahydroborate de sodium (NaBH_4). L'hydrazine est le meilleur agent réducteur, car il n'interagit pas avec l'eau, alors que le NaBH_4 peut être hydrolysé par l'eau. La réduction peut être effectuée thermiquement par pyrolyse à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ pour éliminer les groupements chimiques sous la forme de CO_2 . Avec la présence de défauts (carbone de configuration sp^3).

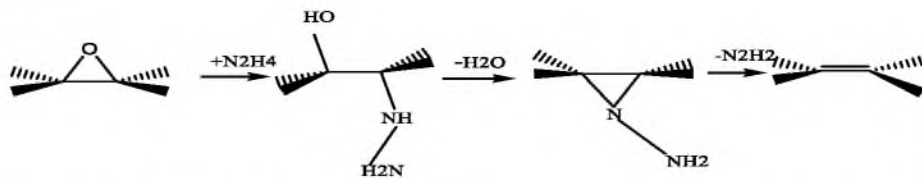


Figure I.21: Mécanisme de la réduction chimique d'oxyde de graphène en utilisant l'hydrate d'hydrazine. [19]

2. Exfoliation électrochimique :

L'exfoliation électrochimique d'une électrode en graphite est réalisée en utilisant une solution aqueuse ionique (électrolyte) tels que : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 , KOH ...etc., afin de former des couches de graphène tout en éliminant les agents oxydants/réducteurs. Le mécanisme d'exfoliation électrochimique proposé par Khaled Parvez, se résume à : [20]

- L'application de tension de polarisation entraîne une réduction de l'eau à la cathode, créant des radicaux hydroxyles (OH^*) et oxygène (O^*) qui oxydent les limites de bord et / ou de grain du graphite.
- L'oxydation aux limites des bords et des grains conduit ensuite à la dépolarisation et à l'expansion des couches de graphite, facilitant ainsi l'intercalation des ions sulfate (SO_4^{2-}) dans les couches graphitiques. Au cours de cette étape, les molécules d'eau peuvent CO-intercaler avec les anions SO_4^{2-} .
- La réduction des anions SO_4^{2-} et l'auto-oxydation de l'eau produisent des espèces gazeuses telles que SO_2 , O_2 et autres, comme en témoigne l'évolution vigoureuse des gaz au cours du processus électrochimique. Ces espèces gazeuses peuvent exercer des forces importantes sur les couches de graphite, qui sont suffisantes pour séparer les couches de graphite faiblement liées les unes des autres.

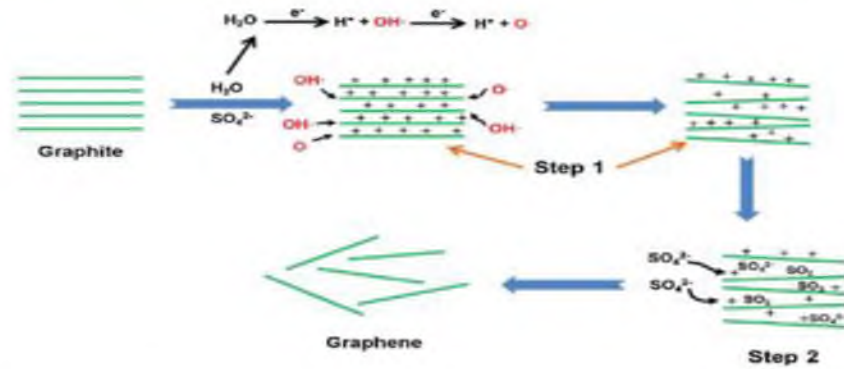


Figure I.22: Mécanisme d'exfoliation électrochimique proposé par Khaled Perez et coll.

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

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

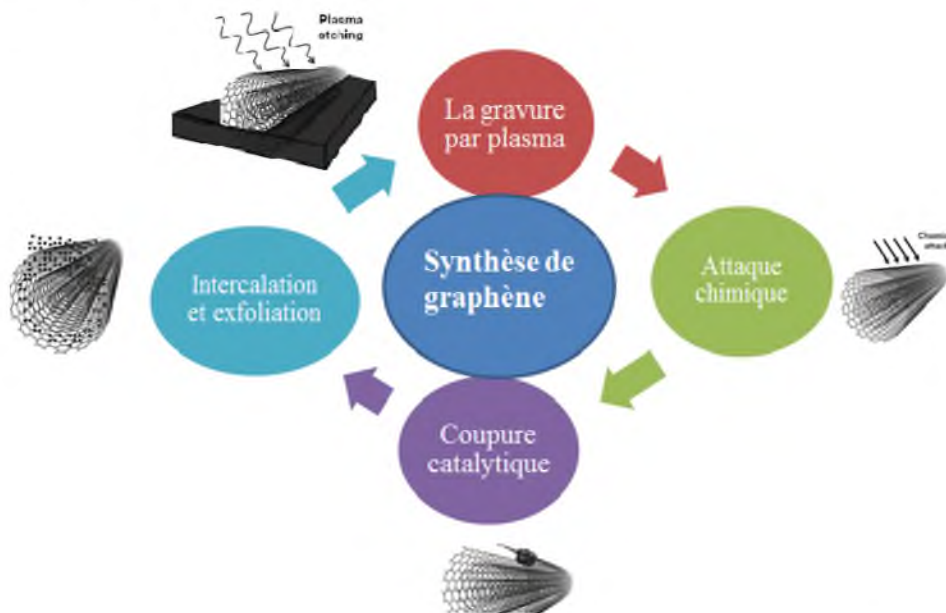


Figure I.23: Les techniques de synthèse du graphène à partir de nanotubes de carbone. [21]

I.11. Fonctionnalisation du graphène et de l'oxyde de graphène :

La fonctionnalisation du graphène et l'oxyde de graphène permet d'améliorer un grand nombre de propriétés physico-chimiques : moment dipolaire, conductivité, transfert/séparation de charge, transport de charge, magnétisme, fluorescence, dispersibilité, morphologie, ...) pour devenir plus adaptables pour beaucoup d'applications.

Chapitre I : Généralités sur le graphène et l'oxyde de graphène

La fonctionnalisation chimique du graphène se présente selon deux approches : non-covalente et covalente. La modification du graphène selon l'approche non-covalente préserve sa structure (du système π -conjugué) et avec des interactions relativement faibles, ce qui peut influencer la stabilité des composites élaborés et rétrécit les domaines d'applications ; tandis que les composites du graphène élaborés selon l'approche covalente, présentent une structure du graphène modifiée avec des liaisons plus fortes, ce qui se répercute sur les propriétés des composites élaborés.



Figure I.24: la fonctionnalisation covalente et non covalente du graphène.

I.11.1 Modification par des interactions non-covalentes :

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

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

Parmi les liaisons faibles qui permettent des interactions non covalentes, on a la liaison hydrogène qui relie les molécules. Elle implique un atome d'hydrogène et un atome plus électronégatif (l'oxygène, l'azote, le fluor.). La liaison de van der Waals est une interaction électrique de faible intensité entre deux atomes, molécules, ou entre une molécule et un cristal, elle a trois origines :

- **Forces de Keesom** : Interaction électrostatique entre deux multipôles permanents.

Chapitre I : Généralités sur le graphène et l'oxyde de graphène

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

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

I.11.2 Modification par des interactions covalentes :

L'approche covalente de la fonctionnalisation, consiste à avoir une modification chimique de la surface du graphène qui est liée à la restructuration du graphène par réhybridation d'atomes de carbone sp^2 en atome de carbone sp^3 ce qui va perturber la conjugaison électronique et donc la conductivité électrique. Les réactions vont se dérouler sur des doubles liaisons et généralement on a des cycloaddition sur le graphène.[22]

I.12 Fonctionnalisation de l'oxyde de graphène (OG) :

L'oxyde de graphène contient des carbones Sp^2 sous forme de liaisons éthyléniques avec l'existence de conjugaisons au niveau du squelette de l'OG et des carbones Sp^3 ; Ceci offre plusieurs types d'interactions avec les différentes molécules qui vont des interactions électrostatiques aux interactions covalentes.

De la même façon que la graphène, la fonctionnalisation chimique de l'oxyde de graphène se présente aussi selon deux approches non-covalente et covalente.

I.12.1 Approche non covalente :

L'oxyde de graphène possède aussi des zones où le nuage électronique permet une adsorption physique des différentes molécules sur la surface par des interactions non covalentes (forces électrostatiques et/ou des interactions hydrophobes) sans perturbation du réseau π .

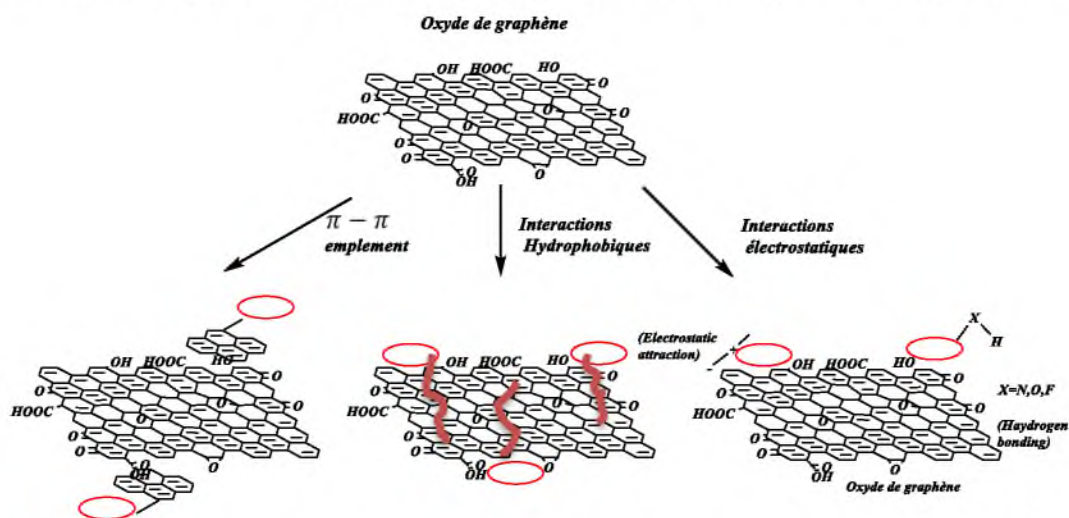


Figure I.25: Types d'interactions pour de la fonctionnalisation non covalente d'OG.

Chapitre I : Généralités sur le graphène et l'oxyde de graphène

I.12.2 Fonctionnalisation covalente de l'oxyde de graphène (OG) :

En plus des doubles liaisons conjuguées existantes dans la structure de l'oxyde de graphène, on a la présence de différents groupements fonctionnels oxygénés (-O-, -OH, COOH). La fonctionnalisation chimique du OG par différentes molécules et/ou des chaînes polymères est plus facile, elle peut être effectuée par différentes réactions classiques de la chimie organique et quelques exemples sont donnés dans (le tableau I.4) :

Tableau I.4: Réactions de chimie organique utilisées pour la fonctionnalisation du OG.

Type de réaction chimique	Agent de modification	Fonction réactive	Solvant
Addition Nucléophile	3-aminopropyltriéthoxysilane	Amine sur l'époxyde	DMF
	Dopamine	Amine sur l'époxyde	H ₂ O
	Liquide ionique fonctionnalisé	Amine sur l'époxyde	Eau, DMF,
	Poly glycérol	Amine sur l'époxyde	Eau
Addition Electrophile	Sel d'aryle diazonium de l'acide sulfanilique	Sulfonation	H ₂ O
	4-bromo aniline	Bromation	DMF
	Aryle diazonium	Diazotization	DMF
Réaction de condensation	Chitosane	Les NH ₂ de chitosane avec les COOH du GO	Eau
	SOCl ₂ suivi octadécyl amine	Amine sur chlorure d'acyle	THF, DMF
	Alpha, Beta et gamma cyclodextrine	Milieu basique hydroxyle avec époxyde	Eau, DMF, THF
	SOCl ₂ suivi amine fonctionnalisé porphyrine	Amine sur le GO-Cl	DMF
Addition radicalaire	Anhydride maléique + peroxyde	Addition radicalaire	THF
	Les azotures	Addition radicalaire	H ₂ O/DMF

On peut classer les méthodes chimiques de modification du OG en quatre catégories : Les additions nucléophiles, les additions électrophiles, les réactions de condensation et les additions radicalaires.

Par exemple, la modification chimique du OG par addition nucléophile entraîne une ouverture du cycle et la formation d'une amine secondaire et d'une fonction alcool.

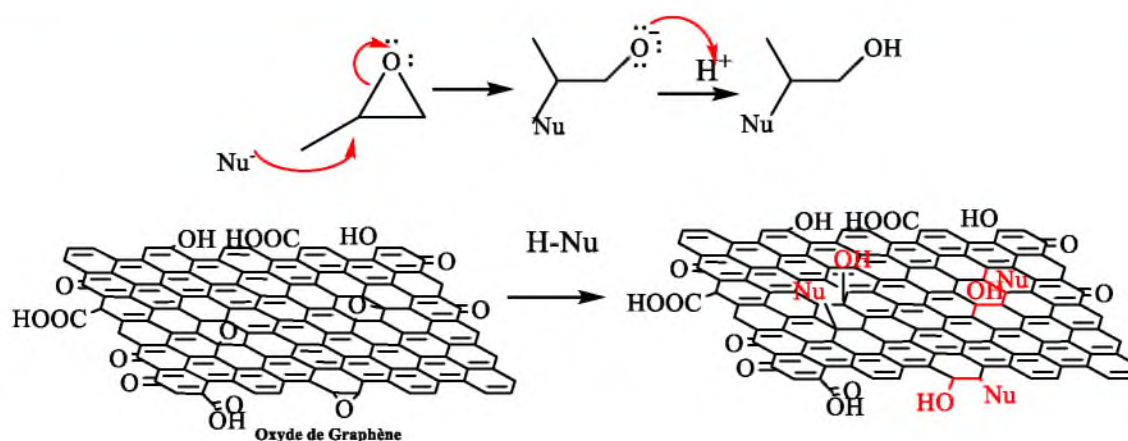


Figure I.26: Fonctionnalisation du OG par addition nucléophile.

Les réactions de condensation de l'OG se font sur les fonctions hydroxyles et des fonctions acides carboxyliques, tandis que le greffage par additions radicalaires nécessite une source de radicaux tels que la température ou ultrasons.

La réaction de cycloaddition [4+2] de Diels-Alder (DA) sur l'oxyde de graphène, est largement utilisée pour la fonctionnalisation des surfaces riches en carbone telles que les nanotubes de carbone, les fullerènes (C₆₀), le graphène, le graphite et l'oxyde de graphène réduit.

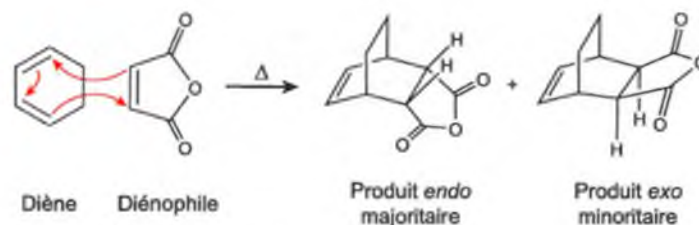


Figure I.27: Schéma générale de Diels-Alder entre un diène et un diénophile.

PARTIE
EXPERIMENTALE

Chapitre II :

Techniques expérimentales

II. Techniques et appareillages :

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

II.1. Montages des synthèses :

Pour la synthèse du graphène, d'oxyde de graphène et de leurs composites, on a réalisé plusieurs montages durant toute la période du stage qu'on a effectué dans les laboratoires pédagogiques du département GP.

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

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



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

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

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

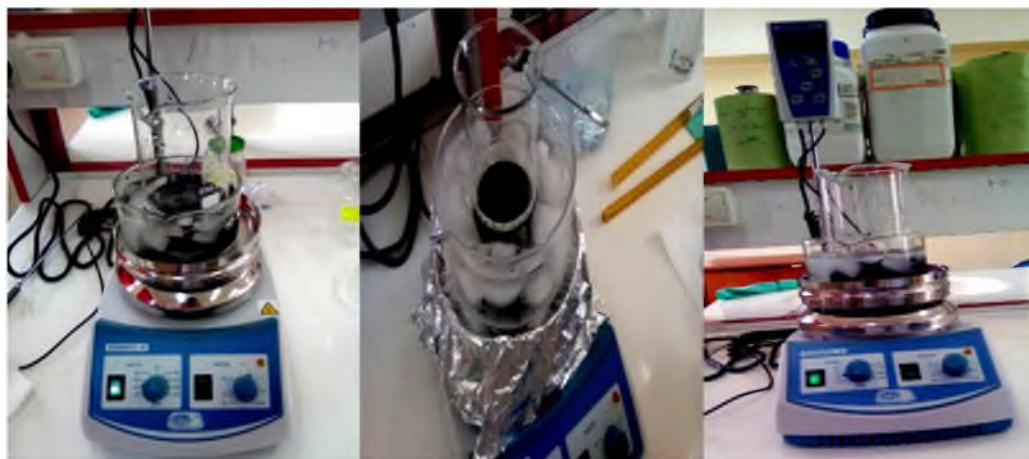


Figure II.2: Montage de synthèse de l'OGr par la méthode d'Hummers.

II.1.3 Montage de distillation des réactifs :

Le montage de la distillation que nous avons utilisé est représenté dans la figure suivante est constituée d'un ballon à fond rond immergé dans un bain d'huile et surmontée d'une colonne à vigreux et relié à un condenseur, l'agitation se fait à l'aide d'un agitateur magnétique. Le control de la température se fait à l'aide d'un système de régulation de température, le distillat est recueilli dans un bêcher.



Figure II.3: Montage de la distillation des réactifs.

II.1.4 Montage de synthèse du PPy et PANI :

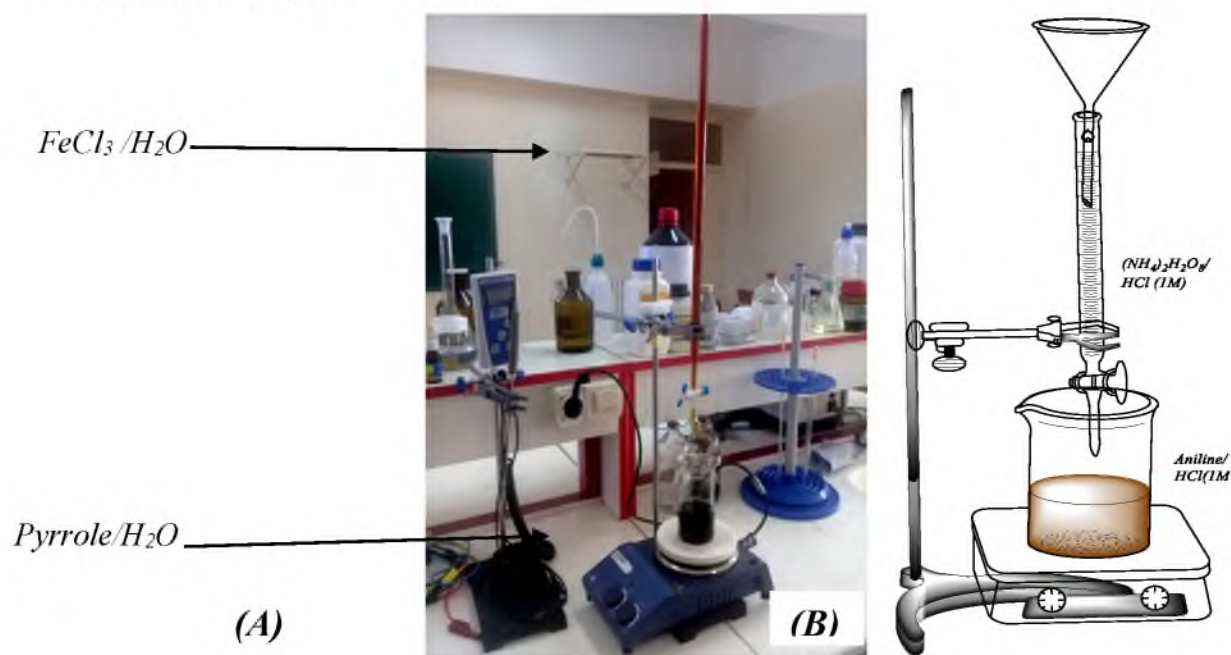


Figure II.4 : Montage de synthèse chimique de PANI (A) et de PPy (B).

II.1.5 Montage de fonctionnalisation du graphène et du l'OG :

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



Figure II.5 : Montage de fonctionnalisation du graphène et de l'OG.

II.1.6 Montage de synthèse du composite OG-PANI avec $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ et FeCl_3 :

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

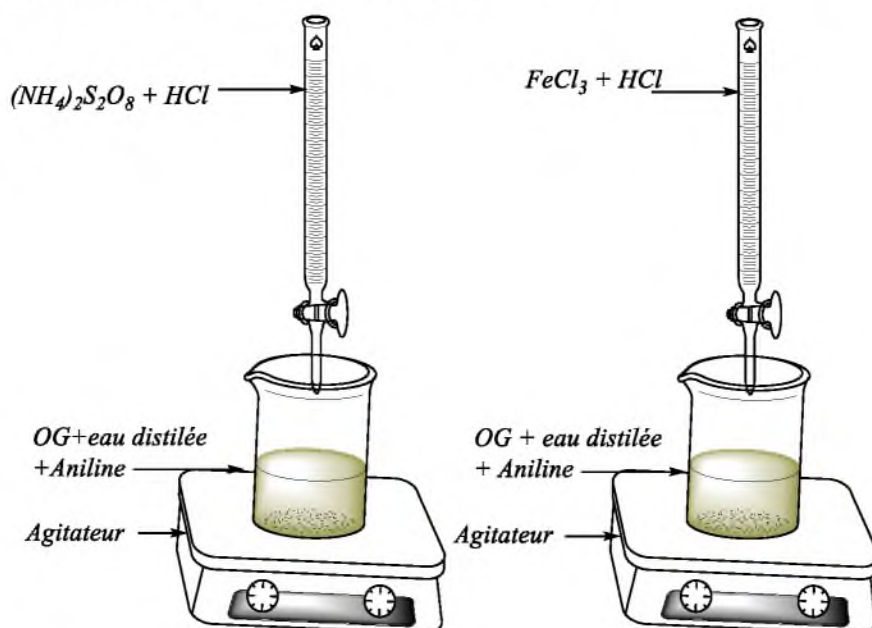


Figure II.6 : Montage de réduction.

II.1.7 Montage de synthèse et d'analyse électrochimique :

Toutes les expériences électrochimiques, la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie, ont été réalisées avec un analyseur d'impédance Voltalab 21 (Figure II.7).

La voltammétrie à balayage linéaire de potentiel est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques. On impose, à l'électrode d'un système électrochimique, 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.



Figure II.7: Dispositif de synthèse et mesure électrochimique.

II.1.8 Séchage :

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



Figure II.8: Photos de l'étuve utilisée pour le séchage.

II.1.9 Autre appareillage :

- **Ultrasons** : Pour la dispersion de nos échantillons, on utilise un bain à ultrasons de type Nahita ULTRASONIC CLEANER50620001 avec une puissance de 35watt.
- **Balance analytique** : une balance analytique de précision 0.1 mg est utilisée pour la pesée des petites quantités.



Figure II.9: Photo de l'appareille Ultrasons et de la balance analytique.

II.2. Techniques de caractérisation :

II.2.1 Montage de tests de conductivité :

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



Figure II.10: Montage de tests de conductivité.

II.2.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

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

II.2.3 La spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie vibrationnelle qui permet d'étudier les mouvements de vibration des atomes dans une molécule. Cette méthode est souvent utilisée pour identifier des composés organiques et inorganiques et obtenir des informations structurales.



Figure II.11: Photo de l'appareille la spectroscopie infrarouge.

La loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log \left(\frac{1}{T} \right) = \epsilon.l.C$$

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

II.2.4 Spectroscopie infrarouge en mode réflexions totales atténuées :

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

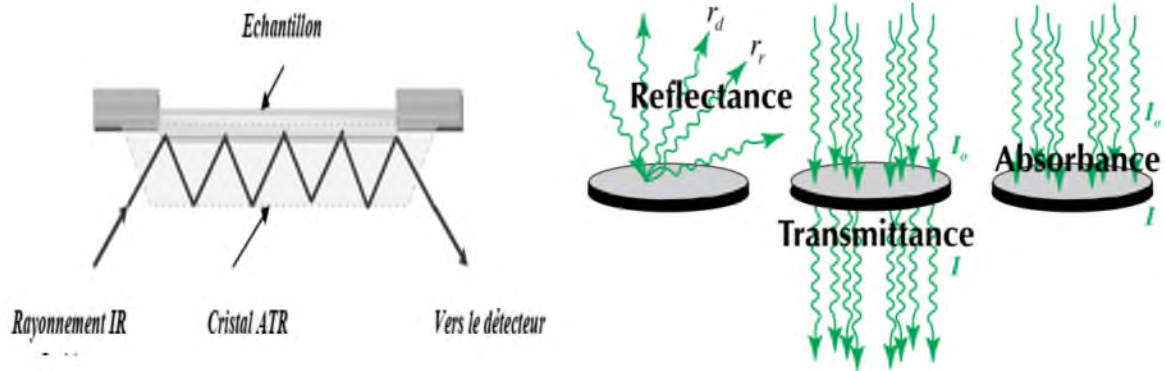


Figure II.12 : Faisceau infrarouge traversant un cristal trapézoïdal d'ATR.

II.2.4.1 Principe :

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

II.2.4.2 Appareillages utilisés :

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

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

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



Figure II.13 : Spectromètre ATR de type Agilent ATR.

II.2.5 Spectroscopie UV-visible :

Le principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine visible (180-800 nm). L'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par principe théorique application de la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log \left(\frac{1}{T} \right) = \epsilon \cdot l \cdot C$$



Figure II.14: Photo de l'appareille la spectroscopie UV-visible.

II.2.5.1 Principe :

Une transition électronique correspond au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée vers une orbitale moléculaire excitée vacante par absorption d'un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité.

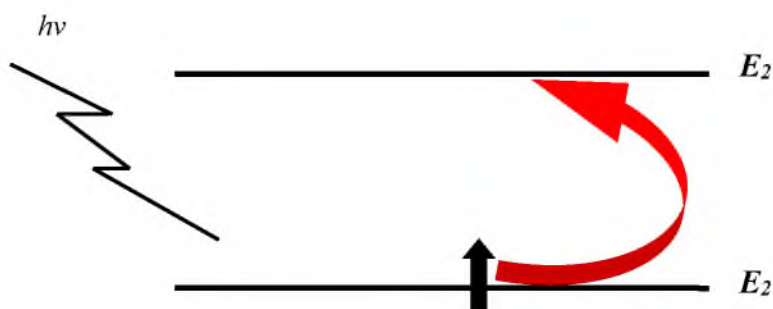


Figure II.15: transition électronique.

II.2.5.2 Transitions électroniques :

Les transitions électroniques sont permises si $l = \pm 1$ et $S=0$, c'est-à-dire qu'il y a transition entre orbitale de même spin et de symétrie différente. Les transitions permises sont : $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$.

Les électrons qui participent à la formation d'une liaison entre atomes sont les électrons σ et π . Et les électrons des doublets non liants sont les électrons n .

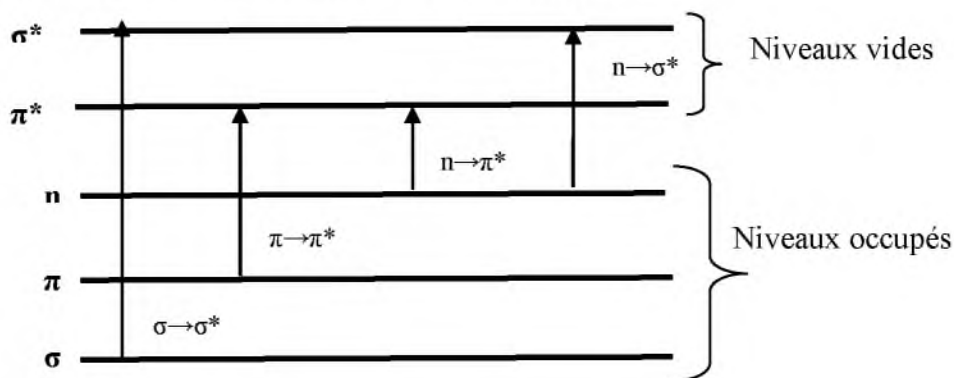


Figure II.16: Transitions électroniques permises.

Chapitre III :

Résultats et discussions

Objectifs :

Les objectifs visés pour ce travail, consistent à :

- Synthétiser l'oxyde de graphène à partir du graphite par voie chimique.
- Synthétiser l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite par voie électrochimique.
- Fonctionnaliser le graphène et l'oxyde de graphène (OG) en utilisant des composés azotés (l'aniline et le pyrrole) par voie oxydative chimique et électrochimique.

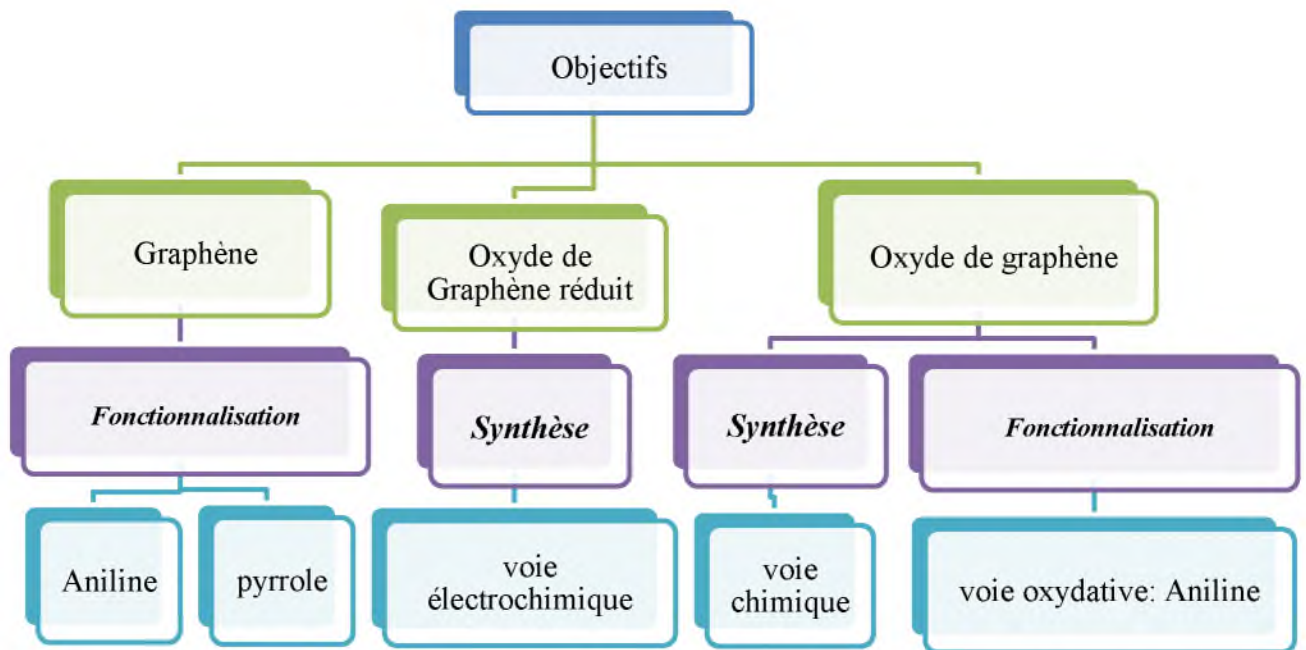


Figure III.1: Résumé des objectifs de notre travail.

Chapitre III : Résultats et discussions.

III.1 Réactifs et solvants utilisés :

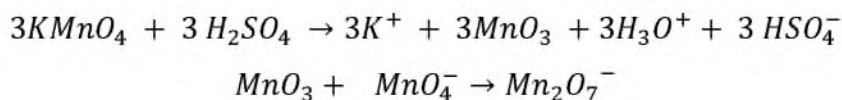
Tableau III.1: Propriétés des réactifs et solvants utilisés dans ce travail.

Produit	Formule	Masse moléculaire g/mol	Température d'ébullition °C	Densité	Pureté %
Aniline	C ₆ H ₅ NH ₂	93,13	184,1	1,022	99
Pyrrrole	C ₄ H ₉ N	67,09	129,7	0,96	96
Persulfate d'ammonium	(NH ₄) ₂ S ₈	228,2	-	1,98	-
Chlorure de fer	FeCl ₃	162,21	315	-	98
Acide chlorhydrique	HCl	58,44-36,46	48	1,19	99
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98,07	397	1,83	98
Méthanol	CH ₃ OH	32,04	65	0,79	99,8
Acétone	C ₃ H ₆ O	58,08	56,05	0,79	99
Peroxyde d'Hydrogène	H ₂ O ₂	34,01	102	1,13	33
Chlorure de potassium	KCl	74,55	1500	-	97
Permanganate de potassium	KMnO ₄	158,0339	-	2,7	-
Hydroxyde de potassium	KOH	56,1056	1324	2,044	-

III.2 Synthèse de l'oxyde de graphène (OG) à partir du graphite :

III.2.1 Voie chimique par la méthode d'Hummers modifiée :

L'exfoliation chimique du graphite en oxyde de graphène (GO) s'effectue à l'aide de la méthode d'Hummers qui implique l'utilisation de KMnO₄ comme agent oxydant en milieu acide de H₂SO₄, l'oxydation du graphite se fait à l'aide Mn₂O₇ qui se produit selon les réactions : [23]



Mode opératoire :

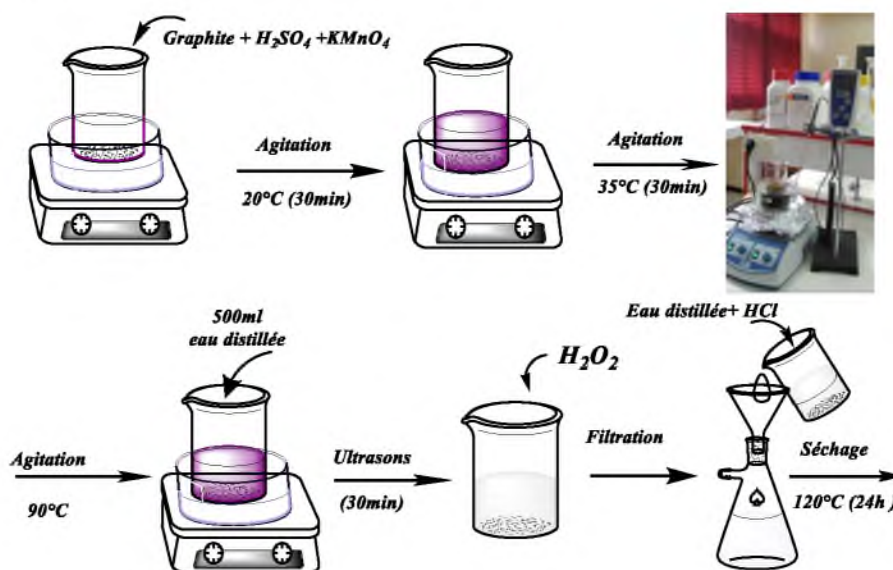


Figure III.2: Etapes de synthèse de l'OG par la méthode d'Hummers modifiée.

- On place dans un bêcher de 150 ml, 3g de graphite (0,05 μ m de tamisage) et 70ml d'H₂SO₄ (0,5M), 9g de permanganate de potassium (KMnO₄) a été ensuite 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 est colorée d'une couleur violette.
- On met notre solution dans un bain marie à 35°C avec agitation pendant 30 minutes, puis, on ajoute 500ml d'eau distillée.
- Ensuite, on augmente la température jusqu'à 95°C avec agitation continue.
- On met sous ultrasons pendant 30 min puis on ajoute 20ml d'eau oxygénée H₂O₂ (30%), la solution passe de la couleur violette à la couleur marron.



Figure III.3: Suivre la production de l'OG par exfoliation chimique (méthode d'Hummers).

- Enfin, on lave abondamment à l'eau distillée puis avec du HCl (1M).
- On filtre la solution et on sèche à 120°C à l'étuve pendant 24h.
- Durant l'expérience, on remarque :
- Une augmentation de la température de 5 à 95°C.
- La couleur noire du mélange devient violette après l'ajout de la poudre de KMnO_4 , puis elle vire vers la couleur marron après l'ajout de l'eau oxygénée H_2O_2 .

III.3 Synthèse de l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite :

La voie électrochimique de synthèse de l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite représente la voie la plus simple et disponible.

III.3.1 Voie électrochimique :

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

Le mécanisme d'exfoliation électrochimique implique une formation de radicaux sur les bords du graphène ce qui facilite la dépolarisation et l'insertion des ions entre les couches, avec la formation des espèces gazeuses lors de la réduction ce qui exerce une pression supplémentaire et conduit à la séparation de ces couches du graphène.

III.3.2. Exfoliation électrochimique en utilisant KOH :

1- Mode opératoire :

- Dans un bêcher de 500 ml, à température ambiante,
- On introduit 250 ml d'eau distillée d'une solution de KOH de concentration 1mol/l,
- On immerge deux électrodes en graphite dans la solution, la distance entre les deux électrodes est de 2cm.
- On lie les deux électrodes au générateur de courant continu.
- Pour l'activation des électrodes, on applique une tension de 3V pendant 300 s
- Puis, on applique une tension de courant entre 8-10 V ($I \approx 1A$) pendant 1h.
- On verse la solution de KOH dans un bécher sous une sonication durant 1h.
- Puis, en utilisant un système de filtration sous vide, on effectue des lavages avec de l'eau distillée et d'une solution HCl 1M.
- Le séchage est effectué pendant 2 h dans un l'étuve à 100°C.

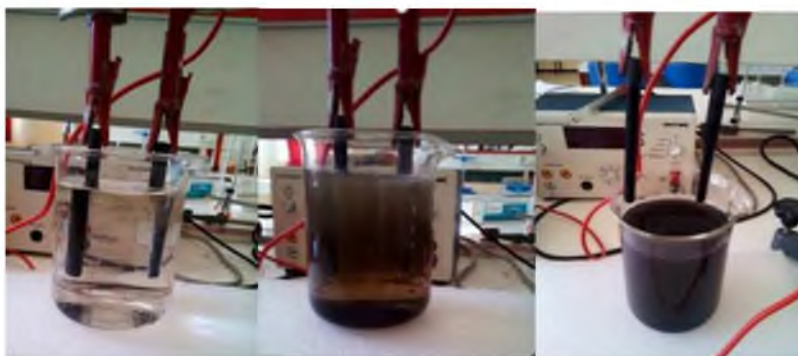


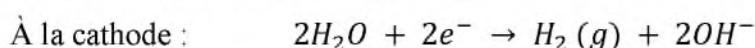
Figure III.4: Etapes de production du graphène par exfoliation électrochimique de graphite dans KOH.

Remarque :

Durant l'expérience, on remarque ce qui suit :

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

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



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

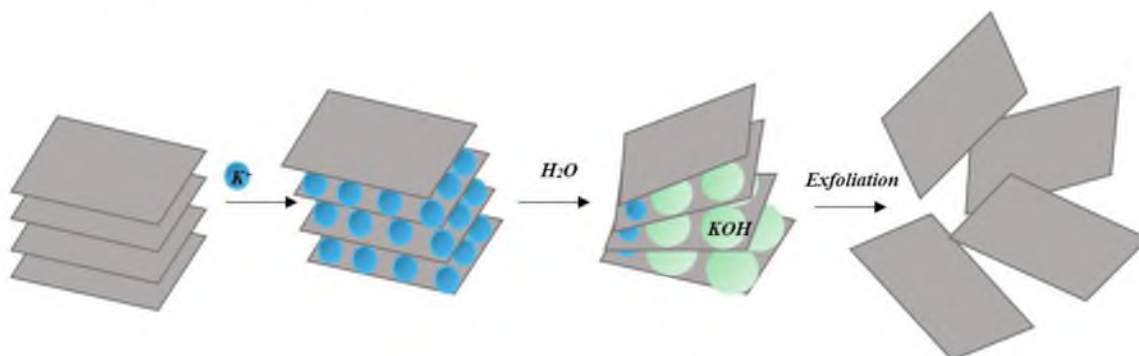


Figure III.5: Mécanisme d'exfoliation électrochimique avec KOH.

3- Caractérisation :

3-1- Tests de conductivité des deux produits :

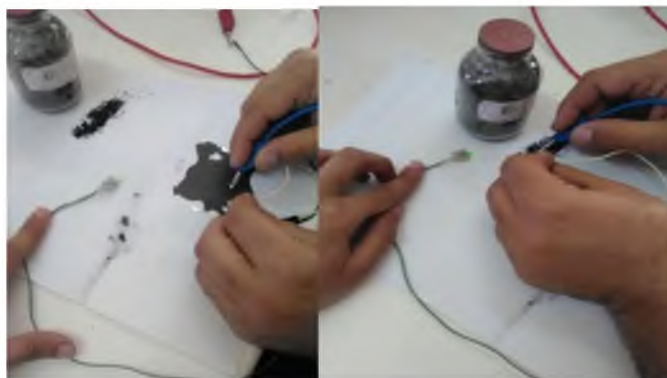


Figure III.6: Tests de conductivité de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit élaborés.

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

3-2- Caractérisation par spectroscopie Infrarouge :

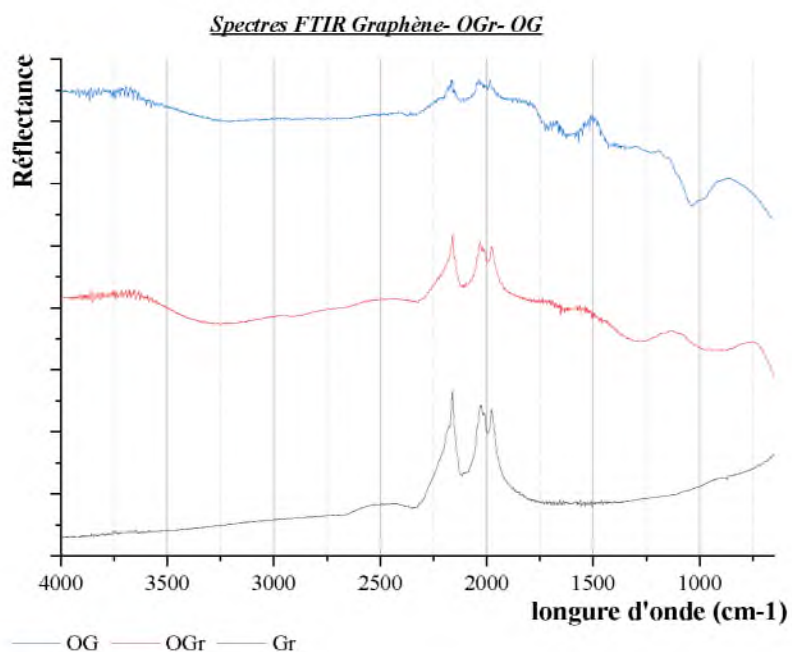


Figure III.7: Spectres FTIR de l'OG et de l'OGr élaborés en comparaison avec le graphène.

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 oxygénés ($O-H$, $C-O$, $C=O$, $C-O-C$, ...) puisqu'il est constitué seulement de carbone Sp^2 avec des liaisons ($C-C$ et $C=C$), deux pics à 1616 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 à la vibration de molécules d'eau adsorbées (étirement $O-H$). L'intervalle $2100-2260$ 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.

3-3- Caractérisation par spectroscopie UV-Visible :

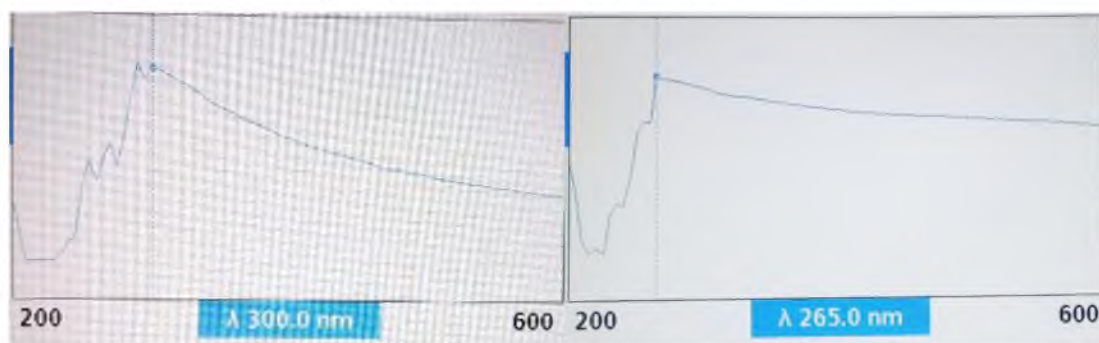


Figure III.8: Spectres UV-Visible de l'OG et de l'OGr élaborés.

L'GO présente deux pics caractéristiques à 220 et 300nm, correspondant aux transitions $\pi-\pi^*$ des liaisons $C-C$ aromatiques et aux transitions $n-\pi^*$ des liaisons $C=O$, respectivement.

Le spectre UV-Vis de OGr présente une bande caractéristique à 265 nm, indiquant la restauration du vaste réseau de carbone sp^2 conjugué.

III.4. Fonctionnalisation du Graphène et de l'oxyde de graphène :

A partir de l'oxyde de graphène (OG) et du graphène, on a fait la synthèse des plusieurs composites avec l'aniline, le pyrrole le polyaniline (PANI) et le polypyrrole (PPy), et l'éthanol amine ces réactions sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau III.2: Les différents composites synthétisés.

Composite	Réactifs utilisés
PANI –OG	OG, eau distillée, aniline, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, HCl
PANI –OG	OG, eau distillée, aniline, FeCl_3 , HCl
PANI- G	G, eau distillée, aniline, FeCl_3 , HCl
PPy-G	G, eau distillée, pyrrole, FeCl_3 , HCl

III.4.1 Fonctionnalisation de l'OG :

III.4.1.1 Synthèse du composite OG-PANI avec $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$:

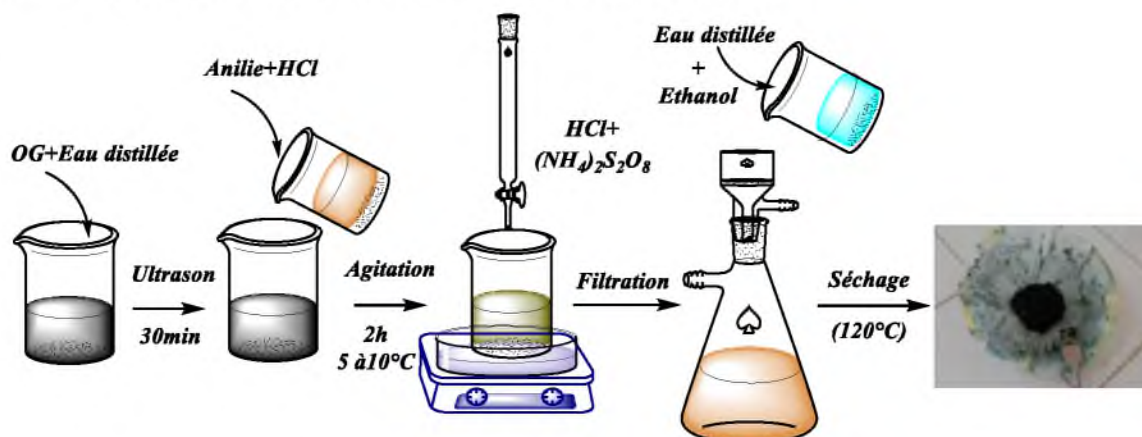


Figure III.9: Etapes de synthèse du composite PANI-OG.

Mode opératoire :

On a préparé 3 solutions :

- La 1^{ère} solution est préparée par dissolution de 500 mg d'OG dans 100 ml d'eau distillée.
- La 2^{ème} solution est préparée par dissolution de 4g d'aniline dans 50 ml d'HCl (1M).
- LA 3^{ème} solution contient 4g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ qui est dissout dans 50 ml d'HCl (1M).
- Sous agitation, dans un bain de glace ($5-8^\circ\text{C}$) où la température ne doit pas dépasser 10°C , on ajoute, goutte -à- goutte durant 2h la 3^{ème} solution au mélange de la 1^{ère} et la 2^{ème} solution.
- La couleur du mélange initialement marron passe vers la couleur noire avec le temps.

- En utilisant un système de filtration sous vide, on effectue des lavages successifs du composite synthétisé avec de l'eau distillée.
- Le séchage est effectué pendant 1h dans une étuve à 120°C,
- On obtient un précipité noir.

III.4.1.2 Synthèse du composite OG-PANI avec FeCl_3 :

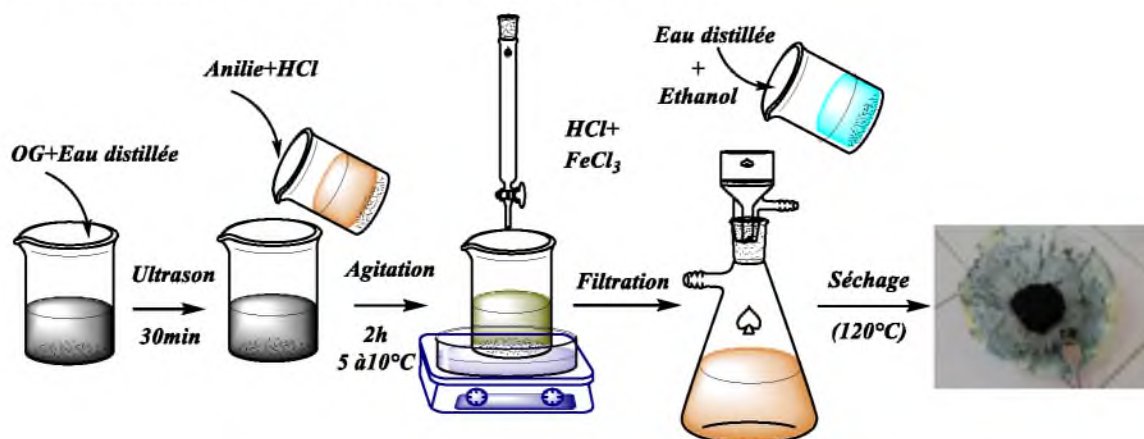


Figure III.10: Etapes de synthèse du composite PANI-OG.

Mode opératoire :

On a préparé 3 solutions :

- La 1^{ère} solution est préparée par dissolution de 200mg d'OG dans 50ml d'HCl (1M) ;
- La 2^{ème} solution est préparée par dissolution de 2,5g d'aniline dans 50ml d'HCl (1M) ;
- LA 3^{ème} solution contient 2,7g de FeCl_3 qui est dissout dans 50 ml d'HCl (1M) ;
- Sous agitation, dans un bain de glace (5-8°C) où la température ne doit pas dépasser 10°C, on ajoute, goutte -à- goutte durant 2h la 3^{ème} solution au mélange de la 1^{ère} et la 2^{ème} solution ;
- La couleur du mélange initialement marron passe vers la couleur noire avec le temps ;
- En utilisant un système de filtration sous vide, on effectue des lavages successifs du composite synthétisé avec de l'eau distillée ;
- Le séchage est effectué pendant 1h dans une étuve à 120°C ;
- On obtient un précipité noir.

III.4.1.3 Caractérisation :

1- Tests de conductivité des deux produits :

Les composites d'oxyde de graphène avec le PANI ne sont pas conducteurs.



Figure III.11: Tests de conductivité du composite OG-PANI avec $FeCl_3$ et avec $(NH_4)_2S_2O_8$.

2- Caractérisation par spectroscopie FTIR :

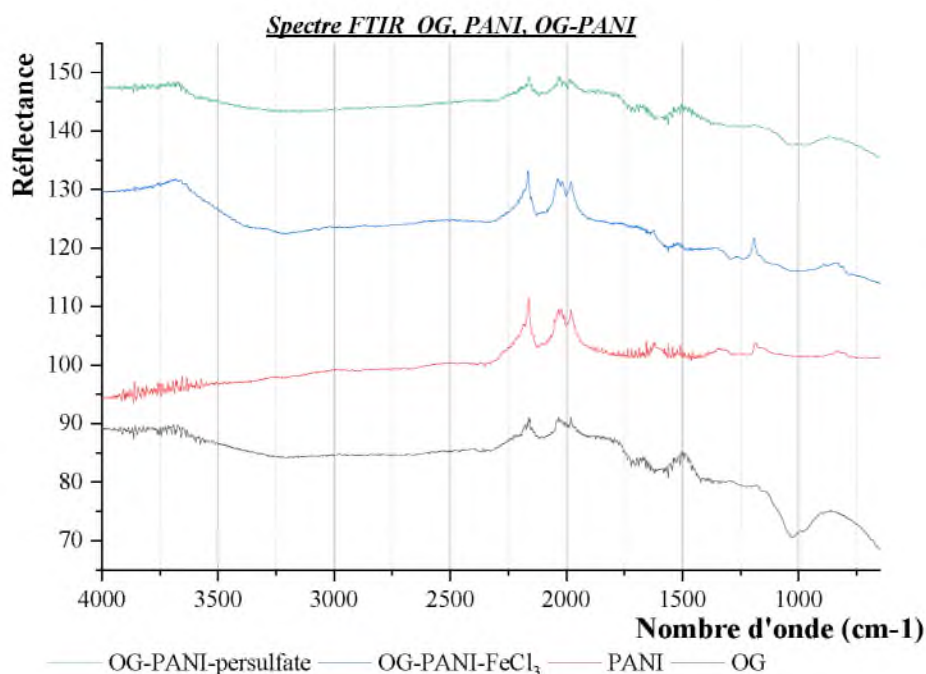


Figure III.12: Spectres FTIR de l'OG, PANI et des composites OG-PANI.

La figure III.12 présente les spectres FTIR de l'OG, PANI et des composites OG-PANI élaborés en utilisant le persulfate d'ammonium et $FeCl_3$, les composites présentent les pics correspondants aux fonctions oxygénées de l'oxyde de graphène et les mêmes bandes d'absorption que le PANI dans l'intervalle 650-2500 cm^{-1} , ce qui nous indique le déroulement de la réaction de l'aniline avec l'oxyde de graphène.

Le spectre de l'oxyde de graphène élaboré par exfoliation chimique présente les fonctions oxygénées ($C=O$ 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. Pour la PANI, les pics caractéristiques à 1280 et 1600 cm^{-1} correspondent aux vibrations des anneaux benzénoïde et quinoïde, respectivement. Les pics à 1200, 1000 et 700 cm^{-1} peuvent être associés à l'étirement C – N de l'amine aromatique secondaire, à la flexion dans le plan C – H et aux vibrations de flexion C – H hors plan, respectivement. Presque tous les pics caractéristiques de PANI et OG sont observés dans le spectre du composite PANI – OG.

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

Les bandes vers 3600 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'étirement O-H de la déformation C-OH et O-H, respectivement. Les pics à 1750, 1380 et 1120 cm^{-1} sont affectés aux vibrations d'étirement de C = O et C-O et C-O-C, respectivement.

On remarque des pics pointus pour le composite élaboré avec FeCl_3 par rapport à celui élaboré avec le persulfate d'ammonium ceci peut être dû à une oxydation plus poussée.

3- Caractérisation par spectroscopie UV-Visible :

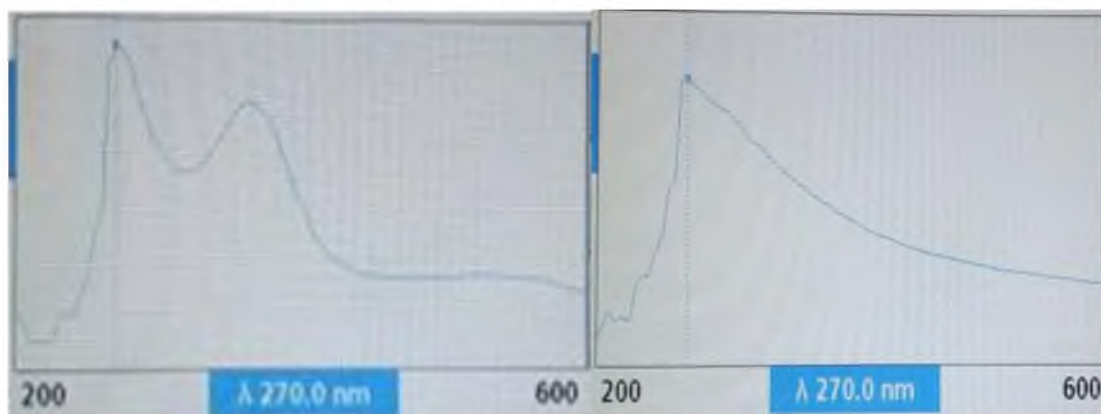


Figure III.13: Spectres UV-Vis des composites OG-PANI élaborés avec FeCl_3 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Les deux composites présentent un même pic caractéristiques à 270 nm, correspondant aux transitions $\pi-\pi^*$ du PANI, le pic d'absorption à 220 nm correspond à la transition électronique $\pi-\pi^*$ des liaisons C-C aromatiques.

Les bandes d'absorption à 255 nm, 365 nm et à 565 nm correspondent à la transition $\pi-\pi^*$ dans les segments et les anneaux benzénoïdes et à l'état dopé à l'acide et à la formation de polarons dans la polyaniline respectivement. [24]

III.4.2. Fonctionnalisation de Graphène :

III.4.2.1. Synthèse du composite G-PANI :

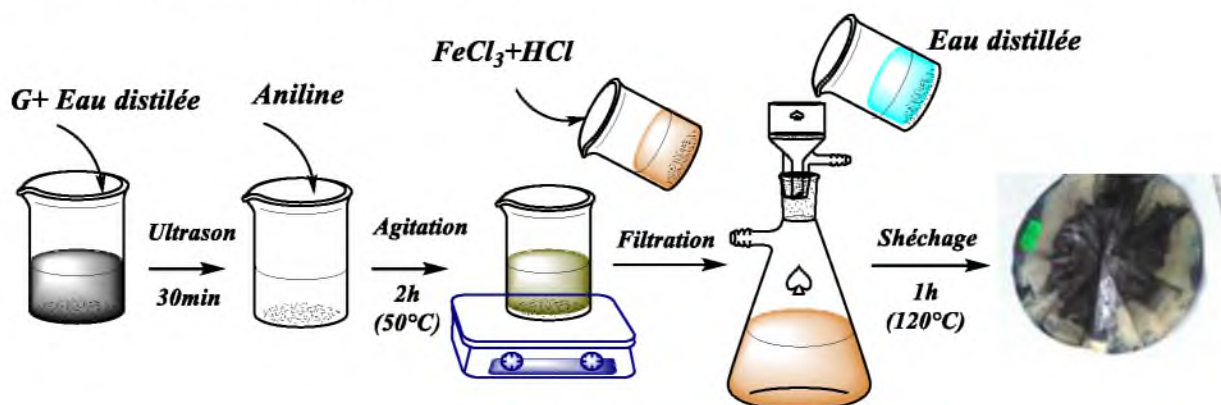


Figure III.14: Etapes de la synthèse du composite Graphène -PANI.

Mode Opérateur :

- On mélange 1 g de G dans un 100ml d'eau distillée.
- On disperse l'G par les ultrasons jusqu'à la solubilisation complète.
- On ajoute 10ml d'aniline, puis on agite pendant 2h à température ambiante.
- On mélange 5g de $FeCl_3$ dans un 50ml HCl (1M) sont ajouté goutte à goutte à $T=50^{\circ}C$.
- Puis, on laisse la solution sous agitation pendant à 36h à température ambiante.
- En utilisant un système de filtration sous vide, on effectue des lavages successifs du composite synthétisé avec de l'eau distillée.
- Le séchage est effectué pendant 1h dans une étuve à $120^{\circ}C$.
- Le composite obtenu est sous la forme d'un précipité noir.

III.4.2.2. Synthèse du composite G-PPy :

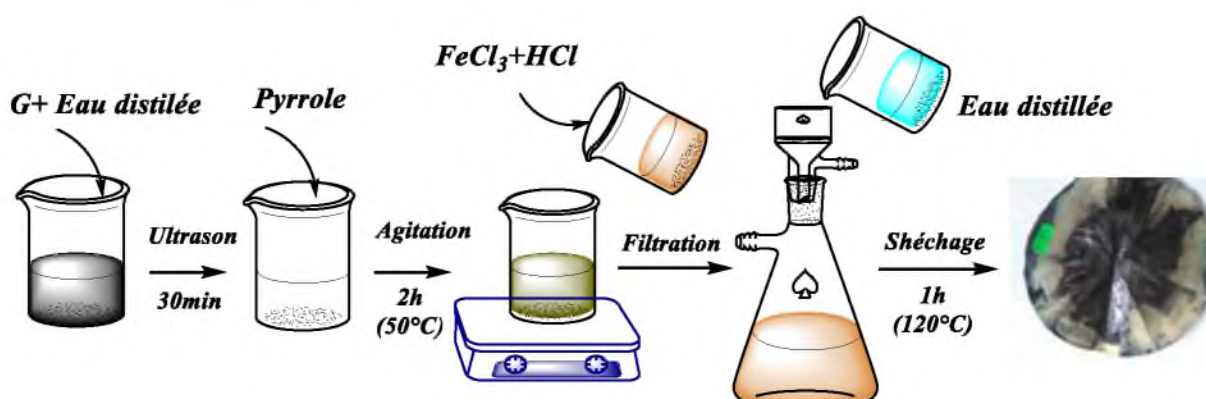


Figure III.15: Etapes de la synthèse du composite G-PPy.

Mode opératoire :

- On mélange 1 g de G dans un 100ml d'eau distillée.
- On disperse l'G par les ultrasons jusqu'à la solubilisation complète.
- On ajoute 10ml de pyrrole, puis on agite pendant 2h à température ambiante.
- On mélange 5g de FeCl_3 dans un 50ml HCl (1M) sont ajoutés goutte à goutte à $T=50^\circ\text{C}$.
- Puis, on laisse la solution sous agitation pendant 36h à température ambiante.
- En utilisant un système de filtration sous vide, on effectue des lavages successifs du composite synthétisé avec de l'eau distillée.
- Le séchage est effectué pendant 1h dans une étuve à 120°C .
- Le composite obtenu est sous la forme d'un précipité noir.

III.4.2.3. Caractérisation :

1- Tests de conductivité des deux produits :

Le composite G-PANI est conducteur tandis que le composite G-PPy n'est pas conducteur.

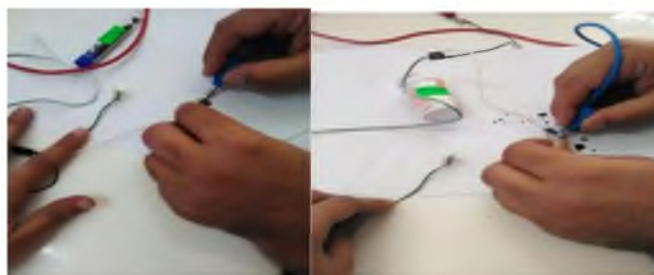


Figure III.16: Tests de conductivité du composite G-PANI et du composite G-PPy.

2- Caractérisation par spectroscopie FTIR :

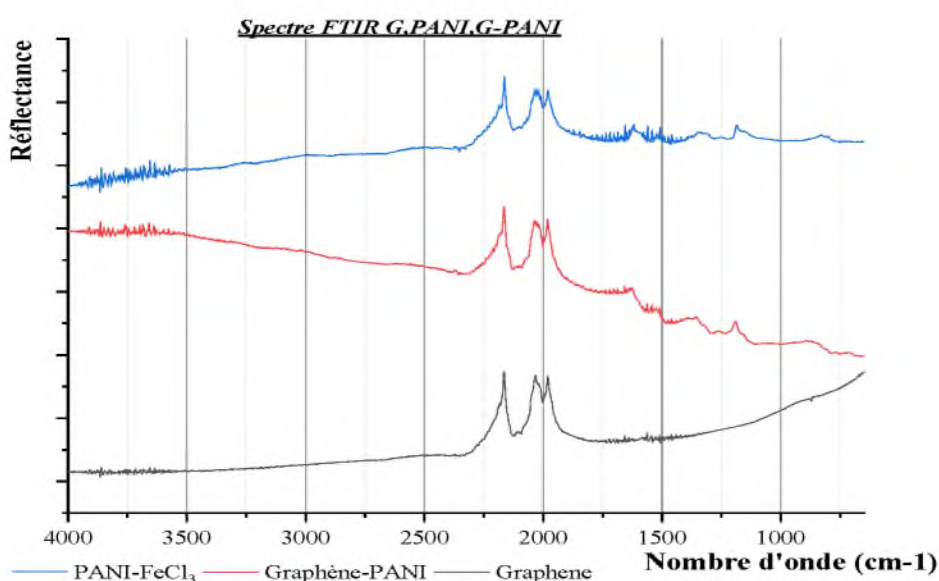


Figure III.17-a : Spectres FTIR du graphène, PANI et des composites G-PANI.

Chapitre III : Résultats et discussions.

La figure III.17-a présente les spectres FTIR de graphène, PANI et du composite G-PANI élaborés en utilisant le persulfate d'ammonium et FeCl_3 , le composite ne présente pas de pics vers 3500 cm^{-1} correspondants au vibration d'étirement O-H fonctions oxygénés puisqu'on a ici le graphène et les mêmes bandes d'absorption que le PANI dans l'intervalle $650\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$, ce qui nous indique le déroulement de la réaction de l'aniline avec le graphène. Le spectre du graphène ne présente pas les pics correspondant au fonctions oxygénés (O-H, C-O, C=O, C-O-C, ...) puisqu'il est constitué seulement de carbone Sp^2 avec des liaisons (C-C et C=C), le pic attribué aux vibrations squelettiques des domaines graphite (le Sp^2 aromatique C = C) apparait à 1630 cm^{-1} .

Pour la PANI, les pics caractéristiques à 1280 et 1600 cm^{-1} correspondent aux vibrations des anneaux benzénoïde et quinoïde, respectivement. Les pics à 1200 , 1000 et 700 cm^{-1} peuvent être associés à l'étirement C – N de l'amine aromatique secondaire, à la flexion dans le plan C – H et aux vibrations de flexion C – H hors plan, respectivement.

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

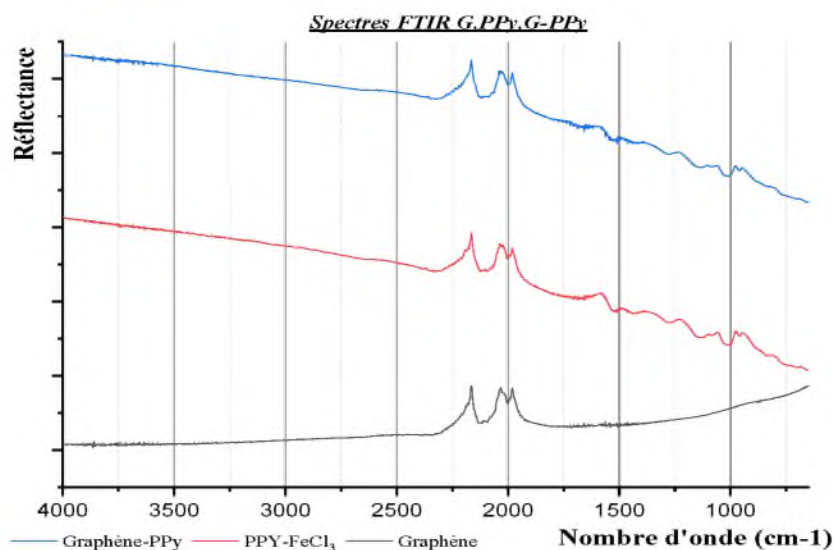


Figure III.17-b : Spectres FTIR du graphène, PPy et du composites G-PPy.

La figure III.17-b présente les spectres FTIR de graphène, PPy et du composite G-PPy élaborés en utilisant le persulfate d'ammonium et FeCl_3 , on a ici les mêmes bandes d'absorption du graphène et du PPy dans l'intervalle $650\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$, ce qui nous indique le déroulement de la réaction du pyrrole avec le graphène.

Le spectre du graphène présente le pic attribué aux vibrations squelettiques des domaines graphite (le Sp^2 aromatique C = C) à 1630 cm^{-1} .

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

Les résultats FTIR montrent clairement que la nature des pics caractéristiques de la synthèse réussie du composite G-PPy.

3- Caractérisation par spectroscopie UV-Visible :

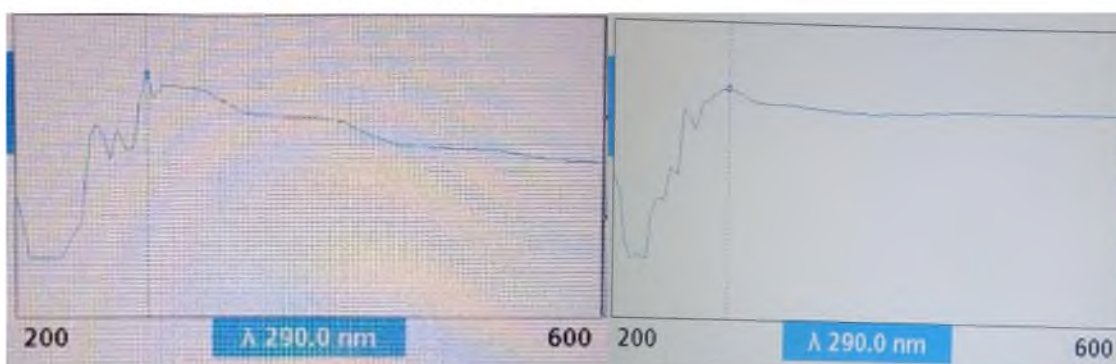


Figure III.18: Spectres UV-Vis des composites G-PANI et G-PPy.

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

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

III.5 Electro polymérisation par voltamétrie cyclique :

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



Figure III.19: Montage de synthèse et analyse électrochimique.

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

III.5.1 Le choix de l'intervalle de balayage pour l'analyse voltamétrie cyclique :

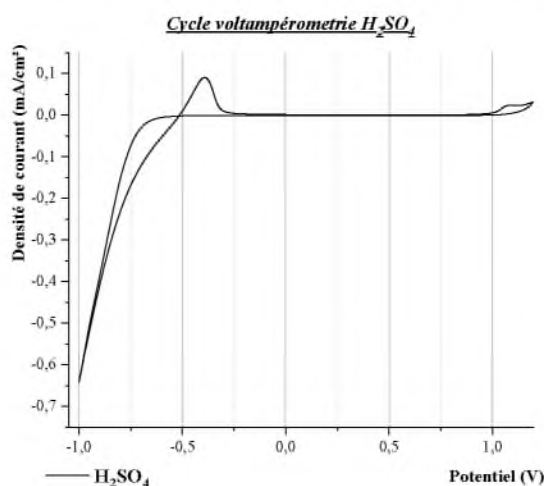


Figure III.20: Voltampérogramme de la solution d' H_2SO_4 .

Un test préliminaire de balayage sur l'intervalle [-1 à +1.2 V] avec H_2SO_4 comme solvant, nous montre un pic à -400mV, ce qui nous oblige à choisir un intervalle de travail [-300,1200 mV] pour éliminer les interférences avec le solvant.

III.5.2 Tests de dépôt de PANI par Voltamétrie cyclique avec le graphène et l'OG :

Des tests de dépôts sur des plaques en acier inox avec le graphène et l'oxyde en présence de l'aniline dans H_2SO_4 comme solvant, ont été effectués dans une cellule à trois électrodes, la contre électrode est en graphite, l'électrode de référence c'est l'Electrode au Calomel Saturé ECS (242 mV/ENH). Le balayage est effectué sur l'intervalle [-300 à +1200 mV] avec une vitesse constante de 10mV/S, les échantillons élaborés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge (FTIR).



Figure III.21: Aspect des échantillons élaborés par voltamétrie cyclique.

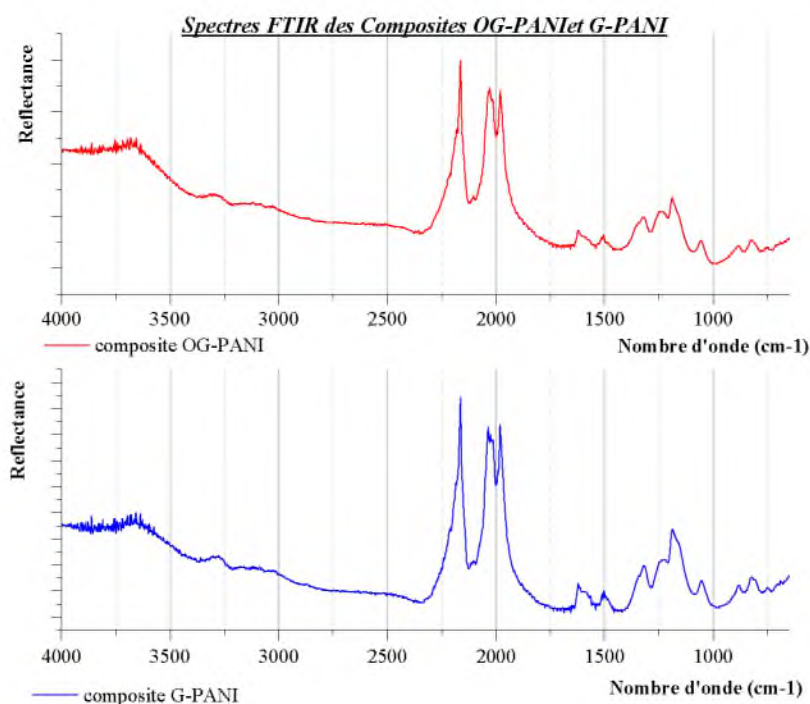


Figure III.22: Spectres FTIR des composites G-PANI et OG-PANI élaborés par Voltamétrie cyclique.

On remarque que les deux spectres FTIR contiennent presque les mêmes pics, la figure III.17-a présente les spectres FTIR des composite G-PANI et OG-PANI élaborés par voltamétrie cyclique, les composites présentent les mêmes bandes d'absorption que le PANI dans l'intervalle $650\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$, le pic attribué aux vibrations squelettiques des domaines graphite (le Sp^2 aromatique $\text{C} = \text{C}$) apparaît à 1623 cm^{-1} . Les bandes à $1319, 1240$ et 1188 cm^{-1} sont attribués à la flexion C-N et C-H des cycles benzénoïdes et quinoïdes.

La bande vers 3328 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison N-H de la fonction amine, tandis que la large bande d'élongation vers 3600 cm^{-1} est associée à l'eau piégée et aux fonctions hydroxyle (O-H) libre dans la structure.

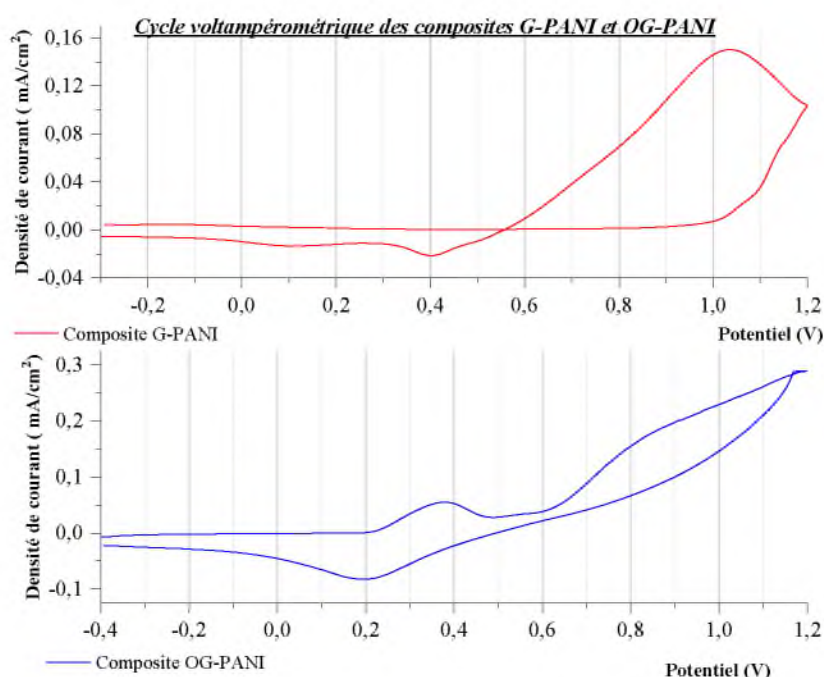


Figure III.23: Spectres Voltamétriques des composites G-PANI et OG-PANI.

Nous observons un dépôt verdâtre de film de PANI à la surface de l'électrode de travail, le pic d'oxydation situé à 0.35 V , est associé au passage à la forme émeraude, le deuxième pic vers 0.8 V (ECS) est attribué à l'oxydation de la forme émeraude à la forme pernigraniline (OG-PANI) ou l'oxydation directe en pernigraniline (G-PANI)

La réduction du polymère, se fait par le passage de la forme pernigraniline à la forme émeraude à 0.40 V (G-PANI) ou vers 0.2 V (OG-PANI).

III.5.3 Tests de dépôt PPy par Voltamétrie cyclique avec le graphène et l'OG :

Des tests de dépôts sur des plaques en acier inox avec le graphène et l'oxyde en présence de pyrrole dans H_2SO_4 comme solvant, ont été effectués dans une cellule à trois électrodes, la contre électrode est en graphite, l'électrode de référence c'est l'Electrode au Calomel Saturé ECS (242 mV/ENH). Le balayage est effectué sur l'intervalle [-300 à +1200 mV] avec une vitesse constante de 10mV/S.

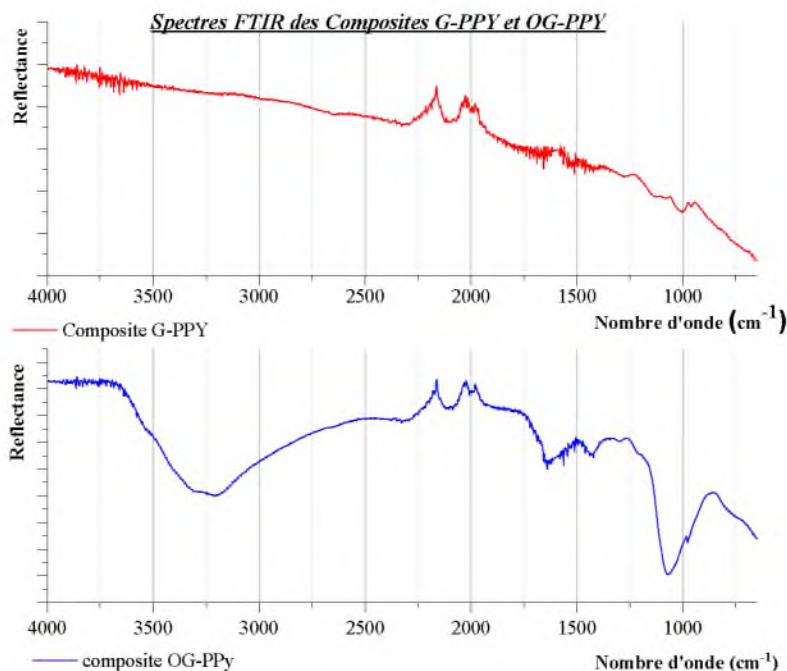


Figure III.24: Spectres FTIR des composites G-PPy et OG-PPy élaborés par Voltamètre cyclique.

La figure III.17-a présente les spectres FTIR des composite G-PPy et OG-PPy élaborés par voltamètre cyclique, les composites présentent des bandes d'absorption semblables à ceux du PPy dans l'intervalle $650-2500\text{ cm}^{-1}$, Les deux spectres présentent le pic à 1630 cm^{-1} (C = C aromatique).

On remarque la présence que le spectre du composite G-PPy présente les pics correspondant à ceux du polypyrrole, les pics existants à 1576 et 1106 cm^{-1} peuvent être dus à la contribution du C = C aromatique et du résidu OH^- , les pics observés à 1507 , 1436 , 1063 et 973 cm^{-1} correspondent à une flexion N-H, à un étirement de l'anneau aromatique, à un étirement C-N et à une flexion hors plan NH de PPy. Le composite OG-PPy présente des fonctions oxygénées qui sont attribués à l'oxyde de graphène : les bandes vers 3600 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'étirement O-H de la déformation C-OH et O-H,

respectivement, les pics à 1750, 1380 et 1120 cm^{-1} sont affectés aux vibrations d'étirement de C = O et C-O et C-O-C, respectivement.

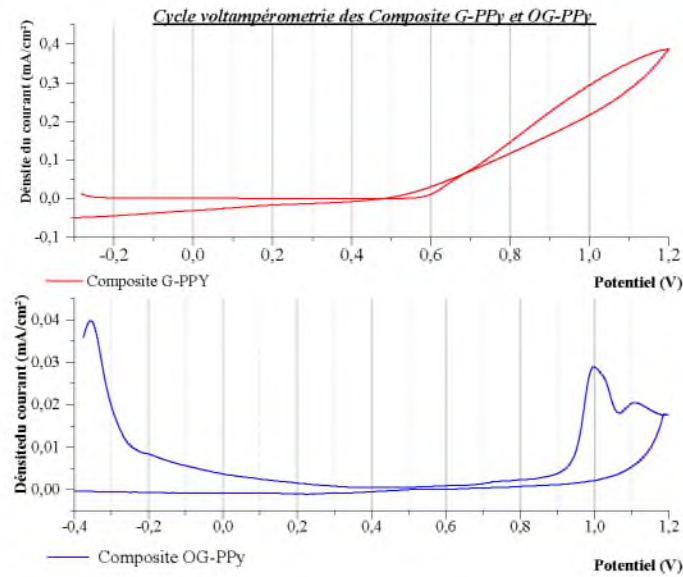


Figure III.25: Spectres Voltamétriques des composites G-PPy et OG-PPy.

Un dépôt noir est obtenu par polymérisation du pyrrole en présence du graphène et de l'oxyde de graphène, le pic d'oxydation du pyrrole à 1.0 V [25] qui est bien clair dans le cas de l'OG, tandis que la réduction devrait se faire à -0.8 V, la croissance de la couleur noire du PPy se produit avec l'augmentation du nombre de cycles appliqués.

Conclusions Générales

Conclusions Générales

Conclusion générale

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

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

- Par exfoliation **chimique, en utilisant** de KMnO_4 comme agent oxydant en milieu acide de H_2SO_4 , on a synthétisé l'**oxyde de graphène (OG)** à partir du graphite ;
- Synthétiser l'**oxyde de graphène réduit(OGr)** à partir du graphite **par exfoliation électrochimique en utilisant** le KOH comme électrolyte ;
- A partir du graphène et de l'oxyde de graphène (OG), plusieurs composites ont été synthétisés avec la polyaniline (PANI) et le polypyrrole (PPY) ;
- On a synthétisé les composites suivant : PANI –OG, PANI –OG, PANI- G et PPY-G
- Des tests d'électrodéposition par voltampérométrie cyclique des composites PANI –OG, PANI –OG, PANI- G et PPY-G ont été réalisés.
- Les échantillons élaborés sont caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, par spectroscopie UV-Visible, par voltampérométrie cyclique et tests de conductivité. Les résultats obtenus montrent que :
- L'oxyde de graphène se présente avec une couleur marron, tandis que l'oxyde de graphène réduit avec une couleur noire ;
- Les échantillons élaborés présentent des conductivités différentes, ceci est dû au degré de réduction apporté à l'oxyde de graphène ;
- Les spectres FTIR des échantillons d'OGr élaborés contiennent les mêmes fonctions oxygénées (O-H, C-O, C=O, C-O-C, ...) issues de l'oxydation que l'OG avec une intensité moindre et plus que le graphène commercial de référence ;
- Les spectres UV-Visible montrent que l'OG présente deux pics caractéristiques à 230 et 300nm, 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 265 nm, indiquant la restauration du vaste réseau de carbone sp^2 conjugué ;
- Les spectres FTIR des composites G-PANI et OG-PANI présentent les mêmes bandes d'absorption que le PANI dans l'intervalle $650\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$, avec les pics correspondants aux fonctions oxygénées de l'oxyde de graphène

Conclusions Générales

- Le spectre FTIR de OGr -PANI présentent des pics à : 1560 et 1480 cm^{-1} est attribuée à l'étirement $\text{C} = \text{C}$ des anneaux quinonoïdes et benzénoïdes, les bandes à 1290, 1240 et 1120 cm^{-1} sont attribués à la flexion C-N et C-H des cycles benzénoïdes et quinoïdes ;
- Les composites OGr -PANI présentent une absorption caractéristique dans l'UV à 270 nm, correspondant aux transitions $\pi-\pi^*$ du PANI, le pic d'absorption à 220 nm correspond à la transition électronique $\pi-\pi^*$ des liaisons C-C aromatiques
- Les spectres FTIR du composite G-PPY présente les mêmes bandes d'absorption que le pyrrole dans l'intervalle 650-2500 cm^{-1} avec les pics à 1590 et 1100 cm^{-1} dus à $\text{C} = \text{C}$ aromatique et OH- , les pics observés à 1510, 1436, 1060 et 980 cm^{-1} correspondent à une flexion N-H , à un étirement de l'anneau aromatique, à un étirement C-N et à une flexion hors plan NH de PPy, ce qui nous indique le déroulement de la réaction du pyrrole avec le graphène.
- Le spectre UV-Visibles du composite G-PPY présente un pic caractéristique à 290 nm, correspondant aux transitions $\pi-\pi^*$ du PPy, le pic d'absorption à 220 nm correspond à la transition électronique $\pi-\pi^*$ des liaisons C-C aromatiques avec des bandes d'absorption à 235 nm, 355 nm et à 290 nm correspondent à la transition $\pi-\pi^*$ dans les segments et les anneaux benzénoïdes, à l'état dopé à l'acide et à la formation de polarons dans la polypyrrole respectivement ;
- Les spectres FTIR des composites G-PANI, OG-PANI, G-PPY et OG-PPY élaborés par Voltamétrie cyclique présentent les mêmes bandes d'absorption que le PANI ou PPy dans l'intervalle 650-2500 cm^{-1} , avec un pic à 1630 cm^{-1} ($\text{C} = \text{C}$ aromatique).
- Un dépôt noir est obtenu par polymérisation du pyrrole en présence du graphène et de l'oxyde de graphène, le pic d'oxydation du pyrrole à 1.0 V qui est bien clair dans le cas de l'OG, tandis que la réduction devrait se faire à -0.8 V.
- Un dépôt verdâtre de film de PANI est obtenu, le pics d'oxydation situé à 0.35 V (formation de l'éméraldine), le deuxième pic vers 0.8 V (passage de l'éméraldine vers pernigraniline) (OG-PANI) ou l'oxydation directe en pernigraniline (G-PANI), la réduction du polymère, se fait par le passage de la forme pernigraniline à la forme éméraldine à 0.40 V (G-PANI) ou vers 0.2 V (OG-PANI).

Références bibliographiques

- [1] : https://fr.wikipedia.org/wiki/Allotropie_du_carbone .
- [2] : **Philipp WAGNER**, « Modélisation du graphène avec les techniques *ab initio* », thèse de doctorat, Université de Nantes, 19 avril 2013.
- [3] : **Akram YAHIA AMMAR**, « synthèse, caractérisations et fonctionnalisation de semi-conducteurs luminescents » Thèse doctorat, Université de Strasbourg, 08 décembre 2014.
- [4] : A. H. Castro Neto, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov *et al.*, *The electronic properties of graphene*, *Reviews of Modern Physics* 81 (1) 109-62 (2009).
- [5] : **Hugo BARES**, « fonctionnalisation chimique du graphène », thèse doctorat, université de bordeaux, 1^{er} Décembre 2015.
- [6] : Lucie SPEYER, Élaboration de mousses de graphène par voie solvothermale et modification de leurs propriétés physico-chimiques, thèse doctorat, Université de LORRAINE, 14 octobre 2016.
- [7] : **Hugo BARES**, « fonctionnalisation chimique du graphène », thèse doctorat, université de bordeaux, 1^{er} Décembre 2015.
- [8] : **Andrea C. Ferrari et al.** Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems, journal 12th september 2014.
- [9] : [<http://graphenewholesale.com>] - 2016.
- [10] : H. e. a. Heyong, k. Jacek et al, « A new structural model for graphite oxide, » *Chemical Physics Letters*, vol. 287 (1-2), pp. 53-56, 1998.
- [11] : P. Brisebois, « Synthèse et fonctionnalisation chimique de l'oxyde de graphène : préparation de matériaux hybrides à bas d'oxyde de graphène et de nanoparticule métallique, » chimie. Université du Québec à Montréal, canada, Avril 2017.
- [12] : T. Szabo, O. Berkesi et I. Dekany, « DRIFT study of deuterium-exchanged graphite oxide, » *Carbon*, vol. 43(15), pp.3186-3189, 2005.
- [13] : C. Gomez-Navarro et al. « Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets », *Nano Letters*, 2007, vol. 7(11), p.3499.
[DOI:10.1021/nl072090c](https://doi.org/10.1021/nl072090c)
- [14] : Rajat Ghosh, « Graphene Synthesis: Electro-Chemical Exfoliation », article d'université de Houston, 2014.
- [15] : **JEANNE ANDRE N'DIAYE**, « synthèse et application du graphène en tant que mousse absorbante de contaminants en milieu aqueux et ainsi qu'électrode pour la détection

électrochimique du peroxyde d'hydrogène », Thèse, UNIVERSITE DU QUEBEC A MONTREAL, Aout 2016.

[16]: Toshiyuki Kobayashi & all « Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process » Applied Physics Letters 102(2) January 2013 DOI: 10.1063/1.4776707.

[17]: TADJI ASMA, « étude de la conduction électronique d'une pile à combustible bactérienne », mémoire de magistère d'université d'Oran Mohamed Boudiaf, 2016.

[18] : Gurvan MAGADUR, « assemblage de complexes inorganiques sur nanotubes de carbone monoparoi : applications à la spintronique moléculaire et à la photocatalyse », thèse de doctorat, UNIVERSITE PARIS-SUD11, 13 juillet 2012.

[19]: LC Campos, VR Manfrinato, JD Sanchez-Yamagishi, J. Kong and P. Jarillo-Herrero, *Nano Lett.*, 2009, **9**, 2600.

[20] : **Philipp WAGNER**, « Modélisation du graphène avec les techniques *ab initio* », THESE DE DOCTORAT, Université de Nantes, 19 avril 2013.

[21] : K. GUERIN-ARAJO DA SILVA, « Nanocarbones : synthèse, fonctionnalisation, caractérisation et propriété », mémoire d'université Clermont- Ferrand, 2013.

[22] : Abdelwaheb DHAHRI, Synthèse et caractérisation de nanocomposites conducteurs à base de « graphène » et de polysaccharides, Thèse doctorat, Université Claude Bernard de Lyon 1, 20/04/2017.

[23] : JOËL AZEVEDO, « Assemblage contrôlé de graphène et de nanotubes de carbone par transfert de films de tensioactifs pour le photovoltaïque », thèse de doctorat de l'Université de Paris-Sud, 2013.

[24]: S. M. Imran & call, « Enhancement of electroconductivity of polyaniline/graphene oxide nanocomposites through in situ emulsion polymerization », J Mater Sci (2014) 49:1328–1335

[25] **M. M. Haque & call**, « Improved dye entrapment–liberation performance at electrochemically synthesised polypyrrole–reduced graphene oxide nanocomposite films » J Appl Electrochem (2017) 47:777–788.