

République Algérienne Démocratique Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
جامعة ابن خلدون - تيارت  
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière

كلية علوم المادة

Département de Chimie

قسم الكيمياء

## Mémoire

*Présenté par :*

M<sup>r</sup>. MOSTEFA Rabah

M<sup>elle</sup>. THALABI Soumia

*Pour obtenir le diplôme de*

***Master***

**Filière : Chimie**

**Spécialité : Chimie Organique**

**Sujet :**

**Etude des propriétés physico-chimiques d'un  
nanocomposite Polyaniline/Oxyde de Graphène**

Soutenu le : 04/10/2020

Devant le jury :

M<sup>r</sup>. KADARI Ahmed

M<sup>me</sup>. ABDELMALEK Ilham

M<sup>r</sup>. BADAOUI Mohamed

Président

Examinatrice

Promoteur

Pr à UNIV -Tiaret

MCB à UNIV -Tiaret

MCB à UNIV -Tiaret

Année Universitaire : 2019/2020

## *Remerciement*

*Ce travail a été réalisé à de l'université d'IBN  
KHALDOUN -TIARET- au niveau de laboratoire des sciences  
de la matière.*

*Par-dessus tout, nous remercions le Grand Dieu de nous  
avoir donné la force, le courage et les moyens de faire ce  
travail humble.*

*Nos grandes salutations au premier éducateur, notre  
prophète Mahomet peut être son salut sur lui, avec respect et  
appréciation.*

*Nous remercions sincèrement M<sup>r</sup>. BADAOUI Mohamed,  
qui a supervisé avec bienveillance notre travail, pour ses  
précieux conseils et son grand enrichissement, qu'il nous a  
toujours fournis pour mener à bien ce travail.*

*Nous remercions également sincèrement tous les membres  
du jury M<sup>r</sup>. KADARI Ahmed et M<sup>me</sup>. ABDELMALEK Ilham  
qui ont accepté de juger notre travail.*

*Tous nos professeurs ici trouvent notre plus profond  
respect.*

*Merci beaucoup à tous les techniciens de la Faculté de  
science de la matière et spécialement du département de  
chimie qui nous ont soutenus avec eur disponibilité et leur bon  
sens de l'humour qu'ils nous ont fourni en rendant les  
moments de travail agréables.*

*Nous tenons également à remercier chaleureusement tout  
la famille de la bibliothèque et l'informateur du collège.  
Au final, nous remercions tous ceux qui ont contribué à ce  
travail de près et de loin, beaucoup ou plus, nous vous  
remercions du fond de nos cœurs.*

# *Dédicaces*

*Grace Allah*

*Je dédie ce modeste travail à mon très chère au monde mes parents qui m'a toujours soutenu, et a été toujours présentent pour moi et toujours m'encouragé durant mes études.*

*A mes chers frères et mes sœurs,*

*A toutes la famille Mostefa, Betta*

*A mes chers amis : Abd al Hamid, Brahim, Mustafa, Houari, Younes, Ali, Mohammed, Ahmed, Amine, Saddam, Khaled et Yacine.*

*A tout la promotion de chimie organique,  
A tous ceux qui m'ont aidé lors de la réalisation de ce travail,  
merci à tous.*

*Mr Rabah*

# *Dédicaces*

*Grace Allah*

*Je dédie ce travail à toute ma famille en particulier ma mère (Fatma), source d'affectation de courage et d'inspiration qui a autant sacrifié pour me voir atteindre ce jour.*

*A mon père (Bakheira), source de respect, l'encouragement et la confiance qu'il m'a toujours accordée,*

*A mes très chers frères : Mohamed, Benyagoub et Abdelkader, Je vous dédie ce travail avec tous mes voeux de bonheur, de santé et de réussite*

*A ma très chère sœur : Nacira les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour toi.*

*Pour finir j'adresse mes remerciements à mes très chères amies, Zohra, Ahlem et Nacera. Qui sont devenus des sœurs pour moi*

❖ *Soumia*

## Sommaire :

### *Sommaire*

Sommaire :.....	I
Liste des figures :.....	IV
Liste des tableaux : .....	V
Liste des abréviations : .....	VI
Introduction générale :.....	1
I. Généralité sur les Matériaux nanocomposites .....	2
I.1. Introduction : .....	2
I.2. Classification des nano composites :.....	2
I.2.1. Les composites à matrice métallique :.....	2
I.2.2. Les composites à matrice organique (polymères) : .....	2
I.2.3. Les composites à matrice céramique :.....	3
I.3. Méthodes d'élaboration de composites à base de polymère/graphène : .....	4
I.3.1. Mélange par solution : .....	4
I.3.2. Mélange par polymérisation in situ : .....	4
I.3.3. Mélange par extrusion : .....	4
I.4. Propriétés des nano composites :.....	5
I.4.1. Propriétés mécanique : .....	5
I.4.2. Propriétés thermique :.....	5
I.5. Application des nano composites : .....	5
II. Généralités sur les polymères conducteurs .....	7
II.1. Introduction : .....	7
II.2. Classification des polymères :.....	8
II.2.1. Classification selon l'origine [17] :.....	8
II.2.2. Selon la nature chimique [18,19] : .....	9
II.2.3. L'utilisation :.....	9



II.2.4. Structure des polymères :	9
II .3. Synthèse des polymères conducteurs :	10
II.4. Propriétés des polymères :	10
II.5. Applications et utilisation des polymères :	11
II.5.1. Stockage d'énergie (piles rechargeables) :	11
II.5.2. Protection métaux contre la corrosion :	11
II .5.3. Matériaux absorbant les micro-ondes :	12
II .5.4. Electro catalyse :	12
II.6. Polyaniline :	12
II .6.1. Formes de polyaniline :	13
II.7. Formule chimique du monomère (aniline) :	15
II.8. Propriétés physico-chimiques de l'aniline :	15
II.9. Synthèses de polyaniline :	15
II.9.1. Synthèse chimique :	16
II.9.2. Synthèse électrochimique :	16
II .10. Propriétés de poly aniline :	16
II .11. Applications et utilisation de poly aniline :	17
III. Oxyde de graphène :	18
III.1. Introduction :	18
III.2. Structure de l'oxyde de graphène :	18
III.3. Synthèse de l'oxyde de graphène :	19
III.4. Les propriétés de l'oxyde du graphène :	20
III.5. Applications :	20
III5.1. Médecine : véhiculé de médicaments :	20
III.5.2 Lentille ultraviolette :	20
III .5.3. Environnement : Élimination des contaminants :	21
III .5.4. Oxydoréduction (Redox) :	21



III 5.5. Etude sur la dispersion :.....	21
IV. synthèse et caractérisation :.....	22
IV.1. Introduction : .....	22
IV.2. Produit et Matériels utilisés :.....	22
IV.2.1. Produits (réactifs) utilisés :.....	22
IV.2.2. Matériels utilisés :.....	24
IV.3. Protocole expérimental :.....	25
1 <sup>ère</sup> expérience : Synthèse GO par méthode de Thore : [57].....	25
2 <sup>ème</sup> expérience : synthèse de PANI : .....	25
3 <sup>ème</sup> expérience : synthèse de nano composites GO/PANI :.....	30
IV.4. Méthodes de caractérisation des différents échantillons : .....	30
IV.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) : .....	30
IV.4.2. Analyse spectroscopie FT-IR : .....	32
IV.5. Diffraction des rayons X (DRX) : .....	34
IV.5.1. Analyse diffraction des Rayon X(DRX) : .....	36
Conclusion générale :.....	40
Références bibliographiques :.....	41
:ملخص.....	44
Résumé : .....	44
Abstract:.....	44

## Liste des figures :

<b>Figure I.1:</b> Classification des nanocomposite polymères .....	3
<b>Figure I.2:</b> Structure de polymères conducteurs dans leur forme non dopée .....	8
<b>Figure II.3:</b> Formation d'un polymère.....	11
<b>Figure II.4:</b> Oxydation chimique de l'aniline en milieu acide aqueux .....	13
<b>Figure II.5:</b> Formule générale de la poly aniline.....	14
<b>Figure II.6:</b> Etats d'oxydation de la polyaniline caractérisés par la fraction des unités répétitives oxydées et réduites: (a) Leucoéméraldine base; (b) Eméraldine base; (c) Pernigraniline base [34]. .....	14
<b>Figure III.7:</b> Structure de l'oxyde de graphène selon le modèle de Lerf-Klinowski incluant les modifications apportées par Gao et Szabo.....	19
<b>Figure IV.8:</b> La solubilisation du l'aniline dans un milieu acide. ....	26
<b>Figure IV.9:</b> Montage de synthèse de le PANI.....	26
<b>Figure IV.10 :</b> Filtration du PANI .....	27
<b>Figure 11:</b> Représentation d'aspect de la PANI .....	27
<b>Figure IV.12 :</b> Réaction de la polymérisation de l'aniline. ....	29
<b>Figure IV.13 :</b> Schéma général d'un spectromètre d'absorption IR : Une source de rayonnement (ici, une lampe), un échantillon (ici, une pastille KBr), un monochromateur (ici, un réseau), un détecteur (ici, un détecteur hydroélectrique) et un système de traitement du signal (ici, un ordinateur).....	31
<b>Figure IV.14:</b> le spectre FTIR de GO synthétisé par la méthode de THORE.....	32
<b>Figure IV.15:</b> le spectre FTIR de PANI .....	33
<b>Figure IV.16:</b> le spectre FTIR de PANI/GO .....	34
<b>Figure IV.17 :</b> Processus de diffraction des rayons X lors d'interaction avec la matière .....	35
<b>Figure IV.18:</b> Spectre de diffraction obtenu sur la poudre de graphite .....	36
<b>Figure IV.19:</b> Spectre de diffraction obtenu sur la poudre de GO .....	37
<b>Figure IV.20:</b> Spectre de diffraction obtenu sur la poudre de PANI.....	38
<b>Figure IV.21:</b> Spectre de diffraction obtenu sur la poudre de PANI/GO.....	39

## Liste des tableaux :

**Tableau II.1** : Propriétés physico-chimiques de l'aniline .....15

**Tableau IV.2** : Le tableau représente les produits utilisés au cours de ce travail.....22



## Liste des abréviations :

<b>PCI</b>	Polymère conducteur intrinsèque
<b>PCE</b>	Polymère conducteur extrinsèque
<b>PANI</b>	Polyaniline
<b>GO</b>	Oxyde de graphène
<b>GOMT</b>	Oxyde de graphène synthétisé par la méthode de THORE
<b>APS</b>	Peroxodisulfate d'ammonium
<b>PANI-LEB</b>	Leucoéméraldine base
<b>PANI-PNGB</b>	Pernigraniline base
<b>PANI-EB</b>	Eméraldine base
<b>ES Sel</b>	D'éméraldine
<b>PMMA</b>	Polyméthyl méthacrylate
<b>THz</b>	Terra hertz
<b>e<sup>-</sup></b>	Électron
<b>FTIR</b>	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X

# ***Introduction générale***

### Introduction générale :

Les matériaux nano-composites ont souvent des propriétés physico-chimiques uniques et se trouvent dans un large éventail d'applications comme le stockage d'énergie et l'environnement. La voie synthétique utilisée joue un rôle important dans la détermination des propriétés des matériaux composites. Des matériaux nano-composites avec des propriétés fines et détaillées peuvent être obtenus en concevant des nouvelles voies et avancées comprenant.

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés particulières. Le polymère conducteur englobe à la fois des conducteurs ioniques et électroniques selon que le matériau polymère est caractérisé par une forte mobilité d'ions ou d'électrons, parmi ces polymères la polyaniline qui est un matériau prometteur grâce à ses propriétés spécifiques et parmi ces propriétés la bonne conductivité.

Un agent renfort est une substance ajoutée dans les matériaux comme dans notre exemple, l'oxyde de graphène est un matériau unique qui peut être considéré comme une seule couche mono moléculaire de graphène contenant des groupes fonctionnels d'oxygène.

Le but de ce travail étudie les propriétés physicochimiques de PANI /GO, Le manuscrit contient quatre chapitres, en plus de l'introduction et de la conclusion générale. :

- Le premier chapitre correspond à une compilation bibliographique de généralités sur les matériaux nano-composites consacrée à leurs définitions, leurs classifications, leurs méthodes de désagrégation et de composition, leurs propriétés physiques et chimiques importantes et leurs domaines applications.

- Le deuxième chapitre contient une revue bibliographique de la polyaniline, et nous commençons ce chapitre par une description générale des polymères conducteurs, qui sont des matériaux de nature organique appartient à la famille des polymères pour leur conductivité électrique. Nous parlons partiellement sur des polymères conducteurs actuels et une attention particulière sera accordée à la polyaniline. Nous présentons également un état de l'art concernant ses applications, ses propriétés, ses différents états d'oxydation, ses méthodes de synthèse, son mécanisme de polymérisation, ses différentes classes et domaines d'application.

- Alors que le troisième chapitre contient une revue bibliographique de la composition, des propriétés et des domaines d'application de l'oxyde de graphène.

- Et le quatrième chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation de la polyaniline par méthode chimique, et cette synthèse à lieu en l'absence et en présence d'oxyde de graphène, avec la mention des détails expérimentaux et de tous les modes opératoires utilisés.

Ainsi que les résultats expérimentaux obtenus et la discussion des résultats

# *Partie bibliographique*

## I. Généralité sur les Matériaux nanocomposites

### I.1. Introduction :

Ce chapitre est consacré à une revue bibliographique sur les matériaux composites et les matériaux nano composites en mettant en avant les intérêts de cette nouvelle classe de matériaux.

Le terme nano composite à définir comme un matériau à deux phases, dont l'une est de dimension nanométrique ( $10^{-9}$  nm), la seconde phase étant généralement est la matrice polymère [1]. Les polymères nano composites sont obtenus en dispersant en général une quantité faible (1 à 5% en poids) de nanoparticules organiques ou inorganique à l'intérieur d'une matrice polymère.

Le nano composite (PANI / GO) qui nous intéressant a été synthétisé par une méthode de polymérisation oxydative chimique.

### I.2. Classification des nano composites :

On peut appliquer la classification classique des nano composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 200 à 300°C, alors que les autres types de composites sont utilisés au-delà : jusqu'à 600degrés pour une matrice métallique et jusqu'à 1000 degrés pour une matrice céramique.

#### I.2.1. Les composites à matrice métallique :

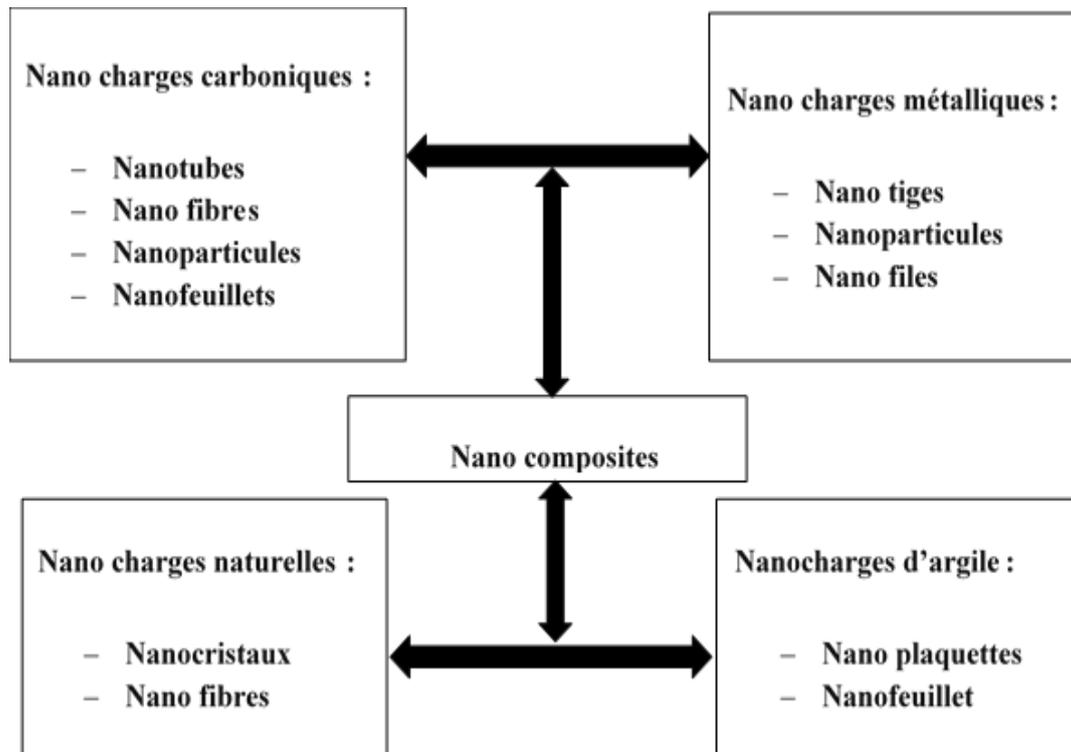
Ont été développés à partir des années 1960-1965 en deux vagues successives. Des efforts importants de recherche ont été faites dans les années 60 autour d'une fibre mono filamentaire de bore.

Ce composite métal-métal était pénalisé par le coût très élevé de la fibre. À cette date, les applications envisagées étaient exclusivement orientées vers l'aéronautique et l'espace. Dans les années 80, la disponibilité de nombreuses nouvelles fibres céramiques devait relancer les recherches dans ce domaine avec des perspectives de développement industriel plus encourageantes. Des exemples d'applications industrielles ont été développés dans l'automobile, à l'initiative de l'industrie japonaise [2].

#### I.2.2. Les composites à matrice organique (polymères) :

La deuxième grande famille de nano composites regroupe les matériaux à matrices polymères. On peut classer les nano composites à matrice polymères en quatre sous familles (ce sont les classes les plus importantes) selon le type de la nano charge incorporée dans la matrice et leur intérêt scientifique. Il est très connu que les nano composites à base des nano charges

carboniques et ceux à base d'argiles sont les plus étudiés et les plus répondus dans le domaine industriel.



**Figure I.1:** Classification des nanocomposite polymères

Les nano composites polymères contenant des nano charges carboniques forment la plus grande famille de nano composites à matrice polymère dû à leurs propriétés spécifiques qui peuvent être atteintes à des faibles pourcentages de nano charges. Les fibres et le noir de carbone sont bien connus pour leur pouvoir renforçant. L'engouement naissant des nanotechnologies a permis la synthèse de nouvelles nano charges carboniques avec un pouvoir renforçant similaire, voir meilleur, que celui possible avec les fibres et le noir de carbone, avec en plus tous les avantages que leur confèrent leur aspect nanométrique. Ils sont les nanotubes de carbone et les nano feuillets de graphène.

### **I.2.3. Les composites à matrice céramique :**

Ils ont été développés pour des utilisations en conditions extrêmes : haute température, milieu oxydant, sous contrainte mécanique, voire sous irradiation. Bien que composés de céramiques, ces matériaux sont "défragilisés" afin d'éviter leur rupture catastrophique, ce qui a permis de les utiliser dans l'aéronautique et le spatial. Ils sont actuellement étudiés pour de futures utilisations dans l'industrie nucléaire [3].

### **I.3. Méthodes d'élaboration de composites à base de polymère/graphène :**

Afin de mieux cerner les limitations des méthodes d'élaboration de composites polymère/GOs, nous rappelons ci-après leurs méthodes d'élaboration. Nous pouvons identifier plusieurs techniques d'élaboration de composites à savoir : mélange par solution, mélange par extrusion et polymérisation in situ.

#### **I.3.1. Mélange par solution :**

Ce procédé consiste à mélanger directement l'oxyde de graphène (solides) avec le polymère en solution. Le composite se forme après évaporation du solvant [4,5]. Cette technique nécessite 3 étapes principales :

- L'oxyde de graphène est dispersé dans un solvant (acétone par exemple) par sonication.
- Le polymère et les agents de durcissement sont ensuite dissouts dans un solvant et mélangés avec la solution de l'oxyde de graphène en suspension.
- Enfin le solvant est enlevé par évaporation (contrôlée), résultant en la formation d'un film de composite.

L'avantage de cette méthode est la désagrégation de l'oxyde de graphène et leur dispersion dans le polymère. Par contre certains polymères ne sont pas solubles dans les solvants habituellement utilisés.

#### **I.3.2. Mélange par polymérisation in situ :**

Le principe consiste [6] à disperser l'oxyde de graphène dans un monomère et polymériser ce dernier. Elle permet d'obtenir un composite à base de polymère et de l'oxyde de graphène « accrochés » avec une dispersion a priori homogène. Cette méthode est très avantageuse du fait qu'elle améliore nettement l'interfaçage entre l'oxyde de graphène et le polymère et par conséquent les propriétés physiques du composite.

#### **I.3.3. Mélange par extrusion :**

Cette méthode est une bonne alternative pour les polymères insolubles et vise particulièrement les polymères thermoplastiques. Le principe consiste à mélanger l'oxyde de graphène et le polymère avant de faire fondre le mélange dans un mélangeur. La température et la vitesse de cisaillement sont bien définies [7]. Les polymères amorphes peuvent fondre plus facilement après chauffage. Par ailleurs les polymères semi-cristallins nécessitent d'être chauffés jusqu'à leur température de fusion ; c'est le cas par exemple du Polyméthyl méthacrylate

(PMMA). L'avantage de cette méthode est qu'elle est rapide et aisée [8]. Elle offre aussi la possibilité de fabriquer des matériaux composites à base de polymère et d'oxyde de graphène par compression ou par injection. Par ailleurs les conditions d'utilisation doivent être optimisées puisque des températures très élevées peuvent détériorer les chaînes de polymère et les trop faibles températures peuvent rendre le mélange inhomogène. La vitesse de cisaillement trop élevée peut aussi casser l'oxyde de graphène ou les agréger.

## **I.4. Propriétés des nano composites :**

### **I.4.1. Propriétés mécanique :**

L'ajout d'argile à une matrice polymère va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, en particulier le module d'Young et la contrainte à la rupture [9]. En ce qui concerne le module d'Young, l'exfoliation des feuillets est le facteur permettant cette amélioration.

Les feuillets intercalés ont une surface de contact feuillet/polymère beaucoup plus faibles que les feuillets exfoliés, ce qui les rend moins aptes à améliorer le module d'Young [9].

### **I.4.2. Propriétés thermique :**

#### **I.4.2.1. Stabilité thermique :**

Elle est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte ou oxydante. De manière générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliés ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures. Cette amélioration de la stabilité thermique est fortement dépendante de l'état de dispersion de la charge au sein du polymère [10].

#### **I.4.2.2. Propriétés au feu :**

L'addition de charges minérales dans les polymères peut changer de façon significative leur combustion. La présence de ces charges va jouer sur certaines propriétés comme la capacité calorifique et la conductivité thermique du matériau. De plus, l'interaction entre la charge et la matrice peut modifier les cinétiques et même dans certains cas les mécanismes de décomposition. Les propriétés d'écoulement du polymère à l'état fondu peuvent être également modifiées. Le cône calorimètre est l'un des appareils de mesure les plus pertinents pour mesurer les propriétés au feu d'un matériau : temps d'ignition, quantité de chaleur dégagés, la production de fumée, quantité de CO et de CO<sub>2</sub> dégagée. Une forte diminution du pic de chaleur dégagée est généralement observée lorsqu'un matériau est renforcé par une nanocharge de type argile [11].

## **I.5. Application des nano composites :**

Les caractéristiques intéressantes des nano composites laissent déjà entrevoir plusieurs

applications industrielles tels que :

- Automobile : (réservoir d'essence, pare-chocs et panneaux intérieurs)
- Construction :(sections d'édifices et panneaux structuraux).
- Aérospatial (panneaux ignifuges haut performance).
- Electricité et électronique : (composantes électriques et cartes de circuits imprimés).
- Emballage alimentaire:(contenant les pellicules), etc... [12].

## II. Généralités sur les polymères conducteurs

### II.1. Introduction :

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés particulières.

Ces qualités sont étroitement liées à leur structure et il est possible, à partir d'une structure moléculaire donnée, d'imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui s'y rattachent.

Ce chapitre a pour objet une présentation des principales générales sur les polymères, et en particulier la poly aniline.

Le terme de polymère conducteur englobe à la fois des conducteurs ioniques et électroniques selon que le matériau polymère est caractérisé par une forte mobilité d'ions ou d'électrons [13].

Les polymères conducteurs ioniques sont généralement des complexes polymère/sel.

Cela signifie que la bonne solvataion du sel avoir un bon conducteur ionique, assurée par la présence d'hétéroatomes (O, S, P ou N) et une bonne mobilité des chaînes [14].

Les polymères conducteurs électroniques sont classés en 2 catégories :

- **Les polymères conducteurs extrinsèques (PCE)** sont constitués d'une matrice polymère isolante mélangée avec des charges conductrices telles que poudres métalliques ou carbone.

La conduction du polymère chargé est assurée par la percolation des particules introduites des valeurs de conductivité, de l'ordre de 10 S/cm sont atteintes toute en préservant les propriétés mécaniques du polymère [13], [14], [15].

- **Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI)** sont des polymères conjugués pouvant comporter des hétéroatomes O, S, N... qui participent à la délocalisation des électrons. Le (Figure II.2) décrit la structurée PCI courants dans leur forme non dopée [16]. Les PCI deviennent conducteurs à l'issue d'un processus de dopage.

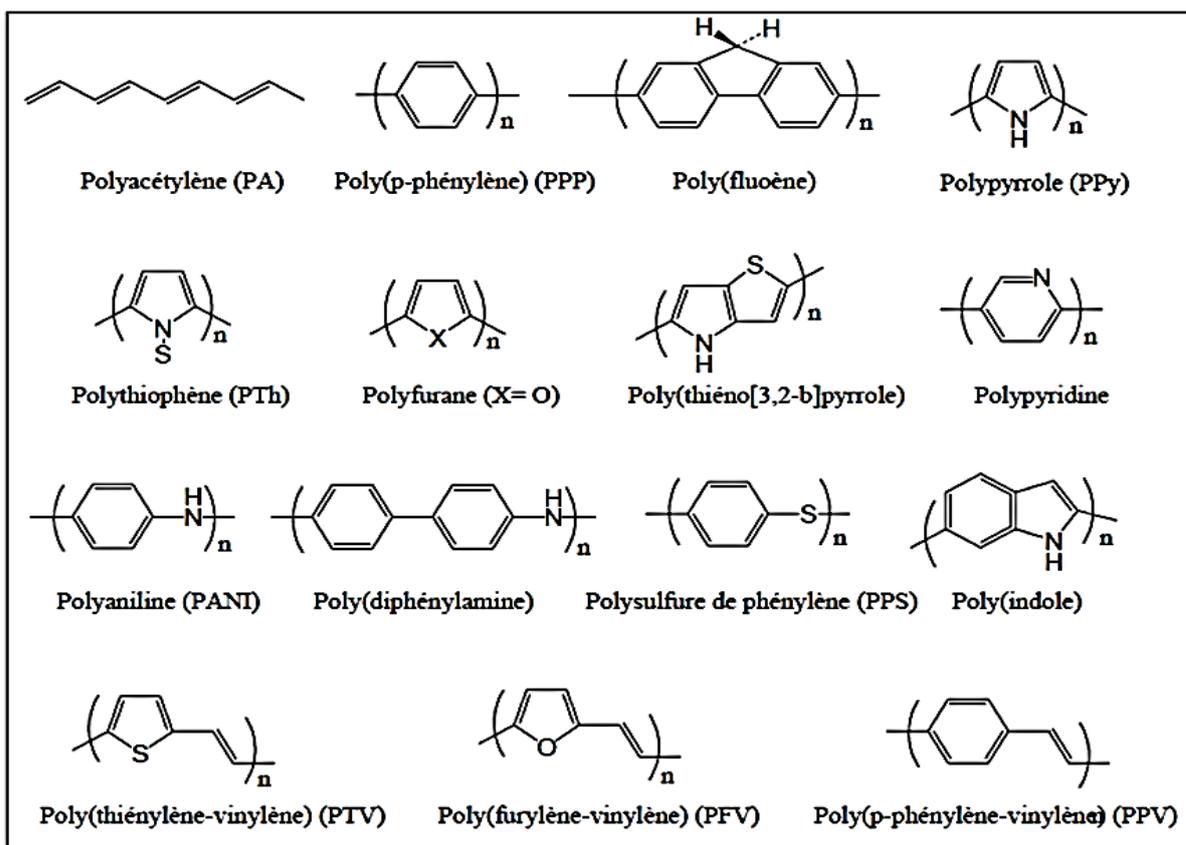


Figure I.2: Structure de polymères conducteurs dans leur forme non dopée

## II.2. Classification des polymères :

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le types de polymérisation, comme base de la classification.

### II.2.1. Classification selon l'origine [17] :

Cette classification comporte trois catégories :

- 1) **Polymères naturels** : existent en l'état dans la nature comme ils sont très nombreux, il est courant de les subdiviser suivant leur provenance végétale, animale ou minérale.
- 2) **Polymères artificiels (ou régénérés)** : bien que le constituant de base soit d'origine naturelle, ils résultent d'une transformation chimique des fonctions portées par les unités monomères, par exemple : les dérivés cellulosiques dont la molécule de base est la cellulose.
- 3) **Polymères synthétiques** : les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature, cependant on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proche de celles des polymères naturels.

### II.2.2. Selon la nature chimique [18,19] :

- **Polymères minéraux** : sont constitués par des chaînes renfermant un seul corps simple comme le diamant, le graphite, le phosphore et le soufre ou par des chaînes renfermant plusieurs hétéronomes comme les silicates, les acides poly phosphoriques et les chlorures de poly phosphonitriles.
- **Polymères organiques** : c'est la classe la plus riche, ils constituent presque la totalité des polymères d'utilisation courante. Les principaux polymères organiques de synthèses sont : polyoléfines, les polyvinylyles, les polydiènes, les polyamides, les polyesters et les polyacryliques.
- **Polymères mixtes** : sont doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (300-350 C°). L'hétéroatome peut être soit dans la chaîne principale soit dans les motifs latéraux.

### II.2.3. L'utilisation :

Colles et adhésifs, peintures, vernis, mastics, matière plastique, caoutchoucs fibre textiles et mousses etc.

### II.2.4. Structure des polymères :

Les polymères qui sont constitués de macromolécules de masse moléculaire très élevée présentent un agencement plus au moins régulier de ces molécules plus difficile à décrire que celui des atomes d'un métal donc nous nous attacherons surtout à décrire l'influence de l'architecture atomique des polymères sur les propriétés des matériaux.

- **Polymères linéaires** : Les polymères linéaires sont constitués de longues chaînes dont la cohésion est assurée par des liaisons faible à chaud, ces chaînes peuvent glisser assez facilement les unes par rapport aux autres, les polymères prennent alors la forme d'un liquide plus au moins visqueux.

Au cours du refroidissement l'agitation thermique décroît, les chaînes ne peuvent pas glisser facilement, les unes par rapport aux autres, le polymère passe alors par une transition (liquide - solide - amorphe).

- **Polymères ramifiés** : Les copolymères peuvent être greffés autrement dit que des greffons peuvent être reliés à la chaîne principale. Une telle ramification de la chaîne principale ne se produit pas uniquement pour les copolymères mais également pour plusieurs homopolymères.
- **Polymères réticulés** : à partir de monomères trifonctionnels ou

multifonctionnels, on peut obtenir des polymères dont les chaînes forment un réseau tridimensionnel, de tels polymères sont dits réticulés. On peut également obtenir cette réticulation dans les polymères à chaînes linéaires, si on y arrive à créer des liens transversaux entre les chaînes linéaires principales, par liens transversaux, on sous-entend des liaisons de forte intensité et non des liaisons de faible intensité (liaisons de Van-Der-Waals ou ponts d'hydrogène), le caoutchouc vulcanisé est un polymère réticulé typique, ce caoutchouc fut découvert en 1839 par Charles Goodyear.

### II.3. Synthèse des polymères conducteurs :

La synthèse consiste à assembler les monomères par réactions d'addition ou décondensation pour former les chaînes polymères. Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés de deux manières différentes : par synthèse organique classique ou bien par électrochimie (électro polymérisation).

La première met souvent enjeu des réactions de condensation par réaction des monomères fonctionnalisés : elle permet alors de contrôler les structures des polymères synthétisés.

La méthode électrochimique est plus facile à mettre en œuvre pour réaliser des films homogènes et de faible épaisseur sur substrats conducteurs. Mais, l'électro polymérisation permet difficilement de contrôler le mode de polymérisation des monomères et donc de contrôler la structure et la morphologie des matériaux synthétisés. Ces réactions d'addition, qu'elles soient réalisées de manière électrochimique ou de manière chimique oxydante, se produisent toujours sur le même modèle, à savoir une étape d'initialisation (production d'un radical), puis une étape de croissance (polymérisation), et enfin une étape de terminaison.

### II.4. Propriétés des polymères :

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques. Leur module d'élasticité est en général inférieur de deux ordres de grandeur à celui des métaux.

Les caractéristiques de résistance peuvent différer seulement d'un ordre de grandeur. Hormis les paramètres spécifiques ou matériaux (masse molaire, taux de ramification, mobilité des chaînes, taux de réticulation...), et les conditions extérieures (humidité, agents chimiques, température, vitesse de sollicitation, type et intensité des contraintes appliquées) [20]. (Figure II.3)

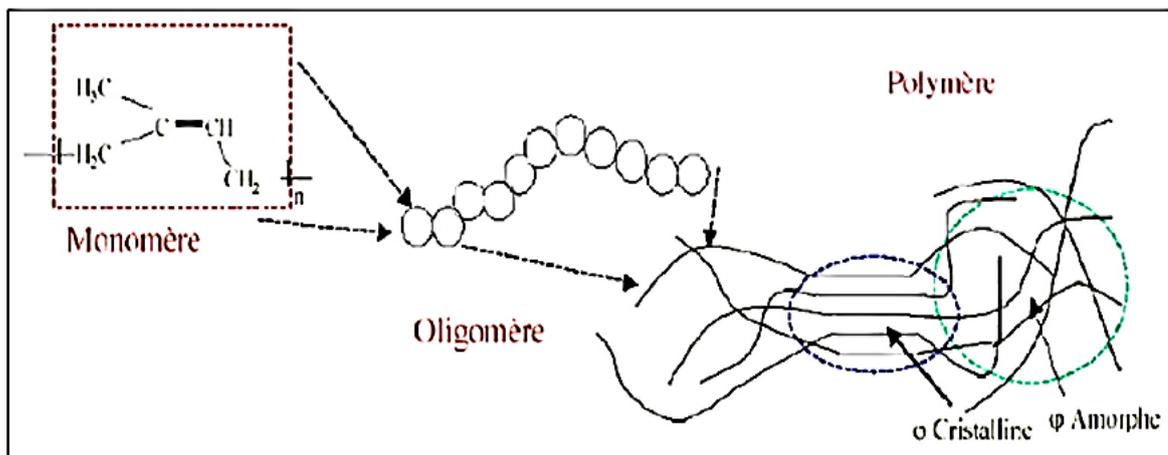


Figure II.3: Formation d'un polymère.

## II.5. Applications et utilisation des polymères :

Le champs d'application possible des polymères conducteurs est extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété de caractéristiques que l'on peut obtenir avec ces systèmes : couche mince, matériaux poreux, élastiques, solubles, systèmes semi-conducteur ou métalliques, les applications sur lesquelles se concentrent actuellement les recherches au niveau mondial sont : les batteries à électrodes en polymères conducteurs, les matériaux absorbant les micro-ondes, le transport de signal électrique, comme les transistors à effet de champs et les diodes électroluminescentes, l'électrochromisme [21].

### II.5.1. Stockage d'énergie (piles rechargeables) :

La réversibilité du processus de dopage/dédopage montre que les polyhétérocyclessont adaptés pour les électrodes de batteries secondaires. Plusieurs configurations ont été étudiées [22] :

PTH (-) // propylène carbonate-LiCO<sub>4</sub>//Li (+).

PTH (-) //CH<sub>3</sub>CN/ (Bu) <sub>4</sub>BF<sub>4</sub>//Pt (+).

Toutefois, deux problèmes majeurs limitent le développement de ces batteries organiques. La stabilité du solvant organique vis-à-vis de la haute tension lorsqu'on est en absence de polarisation, l'autodécharge du polymère électrolyte.

### II.5.2. Protection métaux contre la corrosion :

Il a été montré que les films de poly méthyle thiophène très adhérent et homogène ont été formés, après un traitement spécial de la surface avec des composés organiques acides. Les films de poly méthyle thiophènes réduisent la vitesse de corrosion de l'acier mais ils ne passivent pas la surface du métal.

Les techniques de fabrication des composites ont permis d'utiliser les polymères dans la

protection des métaux contre la corrosion. Wessling et al [22] ont montré que le dépôt d'un film composite contenant une fraction de PANI sur une surface métallique permet de diminuer le taux de corrosion.

Ainsi, Bayer AG commercialise des films transparents à base de polythiophènes substitués pour la protection antistatique des pellicules photographiques et fabrique des boîtiers contenant de la PANI pour la protection des composants électriques [23], combinés de téléphones mobile, modems, boîtiers de connecteurs appareils de mesures, éléments d'ordinateurs ou appareils vidéo [24].

### II .5.3. Matériaux absorbant les micro-ondes :

Certains polymères conducteurs, en particulier le poly acétylène dopé, se montrant très efficaces pour absorber avec une réflexion très faible les ondes électromagnétiques dans le domaine des hyperfréquences. Cette propriété, qui demande un conditionnement adéquat du système, peut être mise à profit pour concevoir des blindages électromagnétiques ainsi que des masques capables d'atténuer le phénomène d'écho radar [23].

### II .5.4. Electro catalyse :

Un grand travail a été consacré aux propriétés électro catalytiques des électrodes modifiées à base de polymère. La haute et la possibilité de dopages dans l'eau font de ces polymères de bons candidats pour les utiliser en catalyse. Les conditions électrochimiques permettant l'inclusion d'Ag, Cu, et Pt dans le poly méthyle thiophène (PmeTh) ont fait déjà l'objet de certains travaux. Les agrégats d'Ag peuvent contribuer à la conductivité du polymère dans la gamme de potentiel cathodique où il est partiellement dédopé, et exercent rôle catalytique.

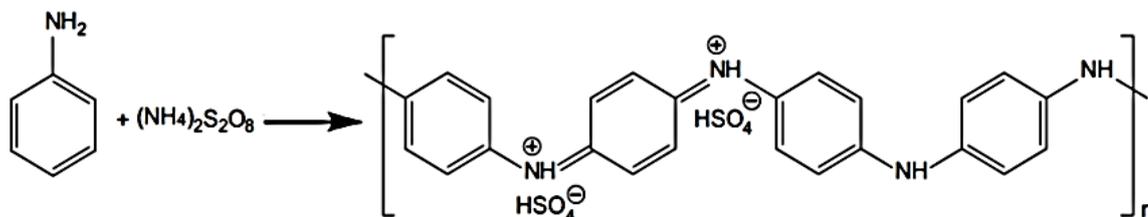
Ces hypothèses ont été confirmées par voie électrochimique lors du processus de réduction de proton en milieu acide.

Les propriétés catalytiques de ces nouveaux systèmes organiques dépendent de plusieurs paramètres : la localisation, et la taille des agrégats métalliques, la morphologie du polymère, et la nature des interactions entre les clusters et le polymère. Avec un système catalytique (PmeTh-Ag-Pt), des variations importantes du courant de réduction du proton ont été observées.

## II.6. Polyaniline :

Parmi la famille des polymères conducteurs, la poly aniline est considérée comme un élément particulièrement attrayant en raison de sa stabilité environnementale, sa disponibilité, son excellente conductivité et ses propriétés redox hautement réversibles [25]. Ce polymère peut être préparé selon deux méthodes, l'une chimique et l'autre électrochimique [26].

Plusieurs protocoles ont été rapportés pour la synthèse de la poly aniline, le plus couramment utilisé étant l'oxydation chimique de l'aniline en milieu acide aqueux. Cette méthode permet d'obtenir directement la forme conductrice de la poly aniline. Pour se faire, on fait réagir un agent oxydant, tel que le persulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), et de l'aniline dans une solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1N) (**Figure II.4**) [27].



**Figure II.4:** Oxydation chimique de l'aniline en milieu acide aqueux

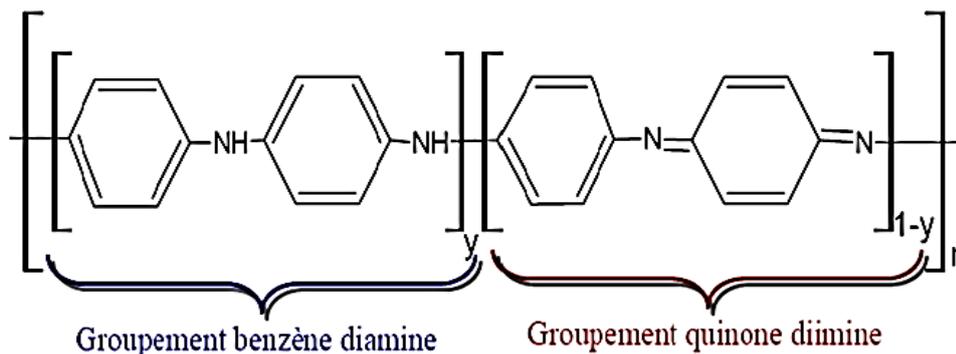
La Poly aniline possède une propriété unique entre les polymères conducteurs est le dopage-dédopage réversible et relativement simple par l'ajout d'acide-base, ce qui permet de contrôler ces propriétés électriques et optiques [28].

La PANI nanostructure unidimensionnel (1D) Tels que les nanotubes, nanofibres, nanofils ont attirés L'attention de beaucoup de chercheurs en raison de ses propriétés uniques et de nouvelles applications potentielles [29].

La gamme de la conductivité électrique du PANI varie entre celle des polymères plastiques ou isolants ( $10^{-9}$  S/cm) et des métaux ( $10^{+4}$  S/cm). Cette conductivité est contrôlable en raison du type de la polymérisation utilisée pour former la PANI, de la quantité et de la nature du dopant [30].

### II .6.1. Formes de polyaniline :

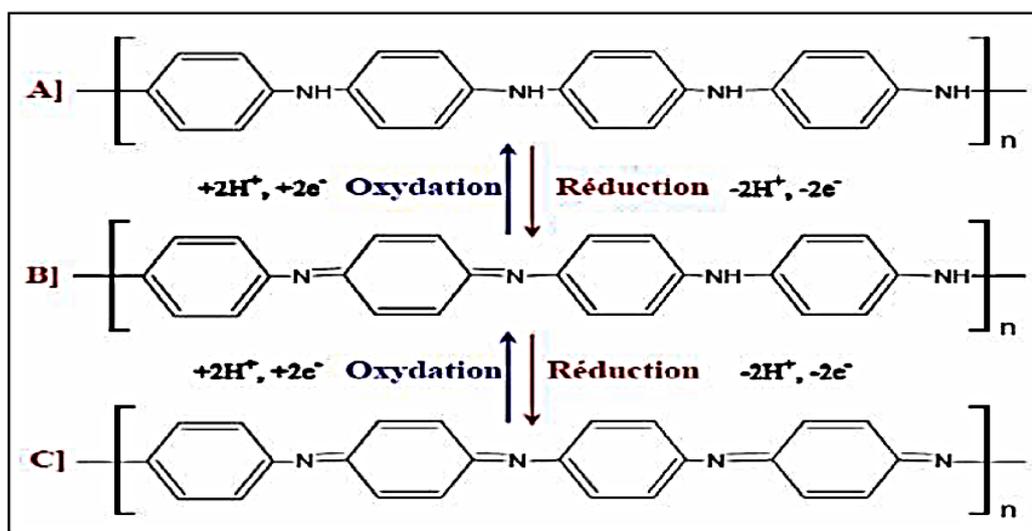
La poly aniline a été particulièrement étudiée pour sa stabilité à l'air et surtout la possibilité de moduler ses propriétés chimiques, électrochimiques et spectrales en la substituant par des groupements divers. Ce produit est constitué d'unités amines ( $-\text{NH}-$ ) et imines ( $=\text{N}-$ ), elle est le polymère unique contenant un hétéroatome d'azote incorpore entre les anneaux phényliques sur la longueur de la chaîne [31], elle peut être représentée sous la forme générale suivante [32], La structure de la poly aniline peut être décrite par la formule suivante (**Figure II.5**).



**Figure II.5:** Formule générale de la poly aniline.

La PANI existe sous différents états d'oxydation selon le degré d'oxydation des atomes d'azote (**figure II.6**), les trois états principaux sont :

- **La Leucoéméraldine PANI-LEB  $y = 1$**  : solide blanc composé d'enchaînement de 100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine. Ce solide s'oxyde à l'air.
- **L'éméraldine base PANI-EB  $y = 0.5$** : un solide bleu constitué de 50% de motifs réduits benzène diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone diimine. C'est la forme stable de la PANI.
- **La Pernigraniline PANI-PNGB  $y = 0$**  : solide rouge composé d'enchaînements de 100% de motifs oxydés de type quinone diimine. Ce solide est facilement hydrolysé en milieu acide [33].



**Figure II.6:** Etats d'oxydation de la polyaniline caractérisés par la fraction des unités répétitives oxydées et réduites: (a) Leucoéméraldine base; (b) Eméraldine base; (c) Pernigraniline base [34].

## II.7. Formule chimique du monomère (aniline) :

La monomère aniline occupe une place particulière dans la famille des polymères organiques conducteurs, d'autre part, la présence de la fonction amine donne également à ce matériau sa particularité.

L'aniline, connue également comme phénylamine ou aminobenzène, est un composé organique. Aromatique. C'est une amine primaire aromatique dérivée du benzène, toxique pour l'homme et l'environnement.

## II.8. Propriétés physico-chimiques de l'aniline :

L'aniline est une matière première utilisée en synthèse organique pour la fabrication industrielle de nombreux produits :

Nom	Aniline
Formule chimique	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N
Structure chimique	
Masse molaire	93,13g/mol
Point de fusion	6,2°C
Densité	1,022
T° fusion	-6,0 °C
T° ébullition	184,1 °C
Solubilité	Soluble dans l'eau miscible dans la plupart des solvants organiques.
Stabilité	Stable dans les conditions normales
Oxydation	Possible par un grand nombre de composés : ex : acides persulfurique

**Tableau II.1** : Propriétés physico-chimiques de l'aniline

## II.9. Synthèses de polyaniline :

La poly aniline est généralement synthétisée par deux voies : chimique ou électrochimique.

Il existe aussi d'autres méthodes de synthèse en solution de la poly aniline comme :

- La polymérisation photochimique
- La polymérisation par catalyse enzymatique
- La Polymérisation utilisant des électrons accepteurs

### II.9.1. Synthèse chimique :

La synthèse chimique classique implique l'oxydation directe des monomères de l'aniline par des oxydants chimiques [35] tels que le persulfate d'ammonium  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ , l'iodate de potassium  $(\text{KIO}_3)$ , le permanganate de potassium  $(\text{KMnO}_4)$ , le trichlorure de fer  $(\text{FeCl}_3)$ , le chromate de potassium  $(\text{K}_2\text{CrO}_4)$ , le bromate de potassium  $(\text{KBrO}_3)$ , trioxochlorate de potassium  $(\text{KClO}_3)$  [36-37-38]. Il a été montré que la température a une influence considérable sur les propriétés du produit obtenu et particulièrement, sur son poids moléculaire [39]. Un autre paramètre important influençant les propriétés du polymère est le rapport molaire du monomère sur l'oxydant [40]. Cependant, la synthèse la plus usuelle est réalisée avec une solution aqueuse d'acide sulfurique 1 mol/L (pH entre 0 et 2) et d'oxydant persulfate d'ammonium avec un rapport molaire oxydant/aniline inférieur ou égal à 1,15 [41]. La concentration en monomère varie entre 10-2 à 1 mol/L. Afin de limiter les réactions secondaires, la température de synthèse est comprise entre 0 et 2 C° [42]. La durée de réaction varie généralement entre 1 et 2 heures La procédure de synthèse se déroule en plusieurs étapes :

- après la préparation des solutions, la solution aqueuse de persulfate d'ammonium est ajoutée lentement (goutte à goutte) à la solution d'aniline/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ , le mélange est agité pendant 1 heure.
- la solution est filtrée afin de récupérer la poudre formée.
- la poudre est lavée à plusieurs reprises par l'eau distillée et ensuite séchée sous vide pendant 48 heures [41].

Le polymère produit précipite sous forme de particules micrométriques dispersées de façon instable dans la solution. Il est difficile de mettre en œuvre des films de PANI à partir de la poudre obtenue par cette méthode en raison de son caractère infusible et insoluble.

### II.9.2. Synthèse électrochimique :

Est facile à mettre en œuvre pour réaliser des films homogènes, de faible épaisseur sur les substrats conducteurs. Mais, elle permet difficilement de contrôler le mode de polymérisation des monomères (aniline) et donc de contrôler la structure et la morphologie de poly aniline synthétisée. Les premiers articles décrivant la polymérisation électrochimique de l'aniline ont été édités dans le début des années soixante [43,44].

## II .10. Propriétés de poly aniline :

La polyaniline est un polymère conducteur, du fait de la conjugaison électronique existant entre chaque noyau aromatique et l'azote. On peut imaginer que les électrons  $\pi$  sont délocalisés sur toute la chaîne polymère, ce qui constitue une "mer" d'électrons, comme pour un métal. On

peut décrire la bande de conduction comme étant comprise entre l'orbitale occupée de plus haute énergie et l'orbitale inoccupée de plus basse énergie. Il s'agit cependant d'une approximation assez grossière. Il se conçoit que l'on puisse injecter ou extraire des électrons sur cette chaîne, et les faire circuler, suivant le potentiel appliqué. Ceci est à l'origine des propriétés de la PANI [45].

## **II .11. Applications et utilisation de poly aniline :**

En raison des propriétés distinctes de la polyaniline, ce dernier présente une large gamme d'applications. Parmi lesquelles on peut citer :

- Le stockage d'énergie : batteries et piles au lithium (piles commercialisées)
- Les afficheurs électrochromes (écrans plats, diodes)
- Les capteurs à gaz, biocapteurs (analyse d'ADN, de protéines, antipollution)
- Les textiles conducteurs (chauffants par effet Joule)
- L'optique non linéaire ; les transistors organiques, les super condensateurs et les Cellules photovoltaïques.
- La protection contre la corrosion [46] (remplaçant des phosphates ou chromates) et les Peinture conductrice.

### III. Oxyde de graphène :

#### III.1. Introduction :

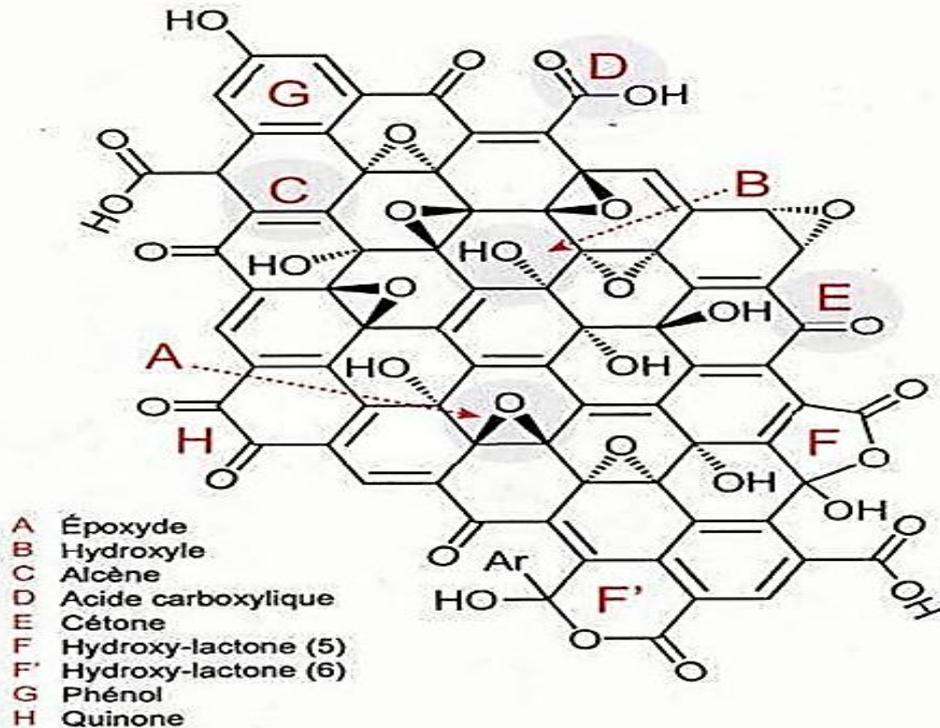
L'oxyde de graphène (GO) est un matériau unique qui peut être considéré comme une seule couche mono moléculaire de graphène contenant des groupes fonctionnels d'oxygène tels que les époxydes (C-O-C), carbonyle(C-O), les alcools (-OH) et les acides carboxyliques (HO-C=O), et l'analyse chimique montre que le rapport du carbone à l'oxygène est d'environ trois pour un Rapport de double liaison.

#### III.2. Structure de l'oxyde de graphène :

La structure de carbone d'hybridation  $sp^3$  sur laquelle est distribué, de façon non uniforme, des régions composées de systèmes aromatiques planaires en alternance avec des systèmes de type cyclohexane fonctionnalisé par des groupements hydroxyle (-OH) et époxyde (C-O-C), sur la surface et les bordures de l'GO. Par la suite, le modèle a été perfectionné et la présence d'une petite quantité d'acide carboxylique (O-C=O) et de cétone (C=O) a été considérée pour expliquer la structure au niveau des bordures de l'GO [48].

La plupart des auteurs reconnaissent la présence mineure de fonctions cétone (C=O), acide carboxylique (HO-C=O), hydroxy-lactone à cinq (5) et six (6) membres, phénol et quinone sur la périphérie de la structure, tandis que la présence de groupements hydroxyle et époxyde sur la bordure d'GO ne fait pas encore l'unanimité. Malgré les énormes efforts des chercheurs pour établir la structure de l'GO avec précision, aucun modèle ne parvient à expliquer en détail tous les aspects de la structure dont principalement la nature des doubles liaisons (C=C) et la présence de défauts de type hydrogène et carbone vacant (C-H).

La (**Figure III.7**) montre la structure de l'GO selon le modèle de Lerf-Klinowski [49] mettant en relief les groupements époxyde (A), hydroxyle (B), alcène (C), acide carboxylique (D) et cétone (E). Le modèle inclue aussi les fonctions hydroxy-lactone à 5 et 6 membres (F et F') [50], phénol (G) et quinone (H) [48,50].



**Figure III.7:** Structure de l'oxyde de graphène selon le modèle de Lerf-Klinowski incluant les modifications apportées par Gao et Szabo

### III.3. Synthèse de l'oxyde de graphène :

Il est artificiellement créé en traitant le graphite avec des oxydants forts tels que l'acide sulfurique. Ces oxydants fonctionnent en réagissant avec le graphite et en éliminant un électron dans la réaction chimique. Cette réaction est connue sous le nom de réaction redox (réduction et oxydation), car l'oxydant est réduit et le réactif est oxydé.

La méthode la plus courante pour la création d'oxyde de graphite dans le passé a été la méthode **Hummers** et **Offeman** [47], dans laquelle le graphite est traité avec un mélange d'acide sulfurique, de nitrate de sodium et de permanganate de potassium (un oxydant très puissant). Cependant, d'autres méthodes ont été récemment développées qui sont plus efficaces, atteignant des niveaux d'oxydation de 70%, en utilisant des quantités accrues de permanganate de potassium et en ajoutant de l'acide phosphorique combiné à l'acide sulfurique au lieu d'ajouter du nitrate de sodium.

### III.4. Les propriétés de l'oxyde de graphène :

L'un des avantages de l'oxyde de graphène est sa facilité de dispersion dans l'eau et d'autres solvants organiques, ainsi que dans différentes matrices, en raison de la présence des fonctionnalités de l'oxygène. Cela reste une propriété très importante lors du mélange du matériau avec des matrices céramiques ou polymères en essayant d'améliorer leurs propriétés électriques et mécaniques.

D'autre part, en termes de conductivité électrique, l'oxyde de graphène est souvent décrit comme un isolant électrique.

La fonctionnalisation de l'oxyde de graphène peut fondamentalement changer les propriétés de l'oxyde de graphène. Les graphènes chimiquement modifiés résultants pourraient alors devenir beaucoup plus adaptables pour beaucoup d'applications. L'oxyde de graphène peut être fonctionnalisé de nombreuses façons, en fonction de l'application souhaitée. Pour l'optoélectronique, les biodépôts ou comme matériau d'administration de médicament.

L'oxyde de graphène soit utilisable comme intermédiaire dans la création de feuilles de graphène monocouche ou à quelques couches, il est important de développer un processus d'oxydation et de réduction capable de séparer les couches de carbone individuelles et de les isoler sans modifier leur structure.

### III.5. Applications :

#### III.5.1. Médecine : véhiculé de médicaments :

Des chercheurs de l'Université Monash ont découvert que la feuille d'oxyde de graphène peut être transformée spontanément en gouttelettes de cristaux liquides - comme un polymère - simplement en plaçant le matériau dans une solution et en manipulant le pH. Les gouttelettes de graphène changent de structure en présence d'un champ magnétique externe ; Une autre application possible est la détection de la maladie si le graphène se modifie en présence de certains marqueurs de la maladie tels que les toxines [51].

#### III.5.2 Lentille ultraviolette :

Une Super lentille est une lentille de super-résolution en temps réel qui peut transformer des ondes évanescentes en ondes propagatrices et ainsi casser la limite de diffraction. En 2016, un Super lentille à base de graphène à couches diélectriques et de nitrure de bore h (h-BN) peut surpasser les conceptions métalliques. Sur la base de ses propriétés anisotropes, les Super lentilles planes et cylindriques ont été vérifiées numériquement avec du graphène stratifié à 1200 THz et des couches H-BN à 1400 THz, respectivement [52]. En 2016, une microlentille de

graphène de 1 nm d'épaisseur capable d'imager des objets de la taille d'une seule bactérie. La lentille a été créée en pulvérisant une feuille de solution d'oxyde de graphène, puis en moulant la lentille à l'aide d'un faisceau laser. Il peut résoudre des objets aussi petits que 200 nanomètres, et voir dans le proche infrarouge. Il casse la limite de diffraction et atteint une distance focale inférieure à la moitié de la longueur d'onde de la lumière. Les applications possibles comprennent l'imagerie thermique pour les téléphones mobiles, les endoscopes, les nanosatellites et les puces photoniques dans les supercalculateurs et la distribution à large bande ultra-rapide [53].

### **III. 5.3. Environnement : Élimination des contaminants :**

L'oxyde de graphène est non-toxique et biodégradable. Sa surface est couverte de groupes époxy, hydroxyle et carboxyle qui interagissent avec les cations et les anions. Il est soluble dans l'eau et forme des suspensions colloïdales stables dans d'autres liquides parce qu'il est amphiphile, dispersé dans des liquides, il présente d'excellentes capacités de sorption. Il peut éliminer le cuivre, le cobalt, le cadmium, l'arséniate et les solvants organiques.

En 2013, il a été démontré qu'il était capable d'éliminer les nucléides radioactifs de l'eau, y compris les isotopes radioactifs des actinides (éléments de numéros atomiques 89 à 103, dont thorium, uranium, neptunium, plutonium et américium) et les lanthanides (les terres rares) [54].

### **III .5.4. Oxydoréduction (Redox) :**

L'oxyde de graphène peut être réduit de manière réversible et oxydé par un stimulus électrique. La réduction et l'oxydation contrôlées dans des dispositifs à deux bornes contenant des films d'oxyde de graphène multicouche se traduisent par une commutation entre l'oxyde de graphène partiellement réduit et le graphène, un procédé qui modifie les propriétés électroniques et optiques. L'oxydation et la réduction sont liées à la commutation résistive [55].

### **III 5.5. Etude sur la dispersion :**

L'oxyde de graphène est facile à disperser dans l'eau et d'autres solvants organiques, ainsi que dans différentes matrices, en raison de la présence des fonctionnalités de l'oxygène. Ces fonctionnalités oxygénées sont introduites dans la structure de graphite pendant la synthèse de GO qui non seulement augmente la séparation des couches, mais rend également le matériau hydrophile (ce qui signifie qu'elles peuvent être dispersées dans l'eau) [56].

# *Partie expérimentale*

## IV. synthèse et caractérisation :

### IV.1. Introduction :

Le nanocomposite de (PANI / GO) a été synthétisés avec succès par une méthode de polymérisation oxydative chimique caractérise des différents échantillons par différentes techniques utilisées comme la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), Nous allons étudier la composition des échantillons ainsi les différentes propriétés structurales et optiques.

### IV.2. Produit et Matériels utilisés :

#### IV.2.1. Produits (réactifs) utilisés :

**Tableau IV.2 :** Le tableau représente les produits utilisés au cours de ce travail

Produits	Formule brute	Propriétés
L'aniline	$C_6H_5NH_2$	Masse molaire : 93,13 g/mol Pureté : 99% Densité : 1.022 Solubilité dans l'eau : 35.00 g/l à 20 °C
Acide sulfurique	$H_2SO_4$	Masse molaire : 98.07 g/mol Densité : 1.84 Miscible avec l'eau et l'alcool
Persulfate d'ammonium	$(NH_4)_2S_2O_8$	Masse molaire : 228,18 g/mol Densité : 1.98 Solubilité dans l'eau à 20 °C
Méthanol	$CH_3OH$	Masse volumique 0,791g/ cm <sup>3</sup> La température de fusion -98°C Température d'ébullition 65°C L'aspect solide blanc ou liquide visqueux incolore Viscosité dynamique 0,5513mpa.S à 25°C (liquide) Formule brute $CH_3OH$
Graphite	C 100 %	Masse volumique 2,09–2,23 g/cm <sup>3</sup>

		<p>Point de sublimation : 3 652 °C</p> <p>Solubilité dans l'eau : insoluble</p> <p>Masse molaire 12,0107 ± 0,0008 UMA</p> <p>Couleur gris métallique ; gris foncé ; noir</p> <p>Système cristallin hexagonal</p>
nitrate de sodium	NaNO <sub>3</sub>	<p>Masse volumique 2,3 g/cm<sup>3</sup></p> <p>Masse molaire 84,995 g/mol Température de fusion 306,5 °C Densité 2,26</p> <p>Solubilité :</p> <p>1- L'eau 912 g/mol</p> <p>2- Ethanol, méthanol</p> <p>Légèrement soluble</p> <p>Aspect poudre ou cristaux incolores</p>
acide phosphorique	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	<p>Masse volumique 1,834 g/cm<sup>3</sup> à 18 °C</p> <p>La température de fusion 42,35 °C</p> <p>La densité 1,83 qui fond à 42,35 °C</p> <p>La solubilité très soluble dans l'eau chaude 548 g soluble dans 100 cm<sup>3</sup> dans l'eau froide</p> <p>L'aspect solide blanc ou liquide visqueux incolore</p> <p>Viscosité dynamique 3,86 mPa.S (solution) à 40%. 20 °C</p> <p>Formule brute H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></p>
permanganate de potassium	KMnO <sub>4</sub>	<p>Masse volumique environ 2,7 g/cm<sup>3</sup></p> <p>Température de fusion décompose à 240 °C sans atteindre le point de fusion</p>

		<p>Masse molaire 158,0339 plus ou moins 0,0013 g/mol</p> <p>K24, 74%, Mn34, 76%, O 40,5%.</p> <p>Formule brute <math>\text{KMnO}_4</math></p>
Peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2$	<p>Masse volumique environ 1,44 g/cm<sup>3</sup> à 25°C</p> <p>Température de fusion -0,4°C</p> <p>Température de'ébullition 150 à 152°C</p> <p>Masse molaire 34,0147 plus ou moins 0,0007 g/mol</p> <p>H 5,93%, O 94,7%</p> <p>Soluble dans l'oxyde de d'éthyle, insoluble dans l'éther de pétrole décompose par de nombreux solvants organiques</p> <p>Formule brute <math>\text{H}_2\text{O}_2</math></p>
l'acide chlorhydrique	HCl	<p>Masse volumique environ 1,19 g/cm<sup>3</sup> à 20°C</p> <p>Température de fusion -30°C</p> <p>Température de'ébullition 48°C, 38% HCL</p> <p>Masse molaire 36,461 plus ou moins 0,002 g/mol H 2,76%, CL 97,23%</p> <p>Couleur transparent, très légèrement jaunâtre</p> <p>La solubilité 700 g/l<sup>-1</sup> (l'eau)</p> <p>Viscosité dynamique 1,53 mPa.s à 25°C</p> <p>Formule brute HCl</p>

#### IV.2.2. Matériels utilisés :

Fiole jaugée de 1000 ml- ampoule de 100ml- Ballon de 250 ml- bécher- erlenmeyer de 250 ml  
-Balance

Etuve pour le séchage -Centrifugeuse- Plaque chauffante avec agitation magnétique-barreau magnétique

Filtration sous vide -papier filtré- entonnoir Buchner-verre de monde -spatule

Cristalliseur-éprouvette

### IV.3. Protocole expérimental :

#### 1<sup>ère</sup> expérience : Synthèse GO par méthode de Thore : [57]

La tentative a été faite pour synthétiser de l'oxyde de graphène GO ayant peu de couches en utilisant une méthode de Thore. Cette synthèse implique à la fois l'oxydation et l'exfoliation des feuilles de graphite en raison du traitement thermique de la solution. La méthode de synthèse par étapes est donnée comme suit :

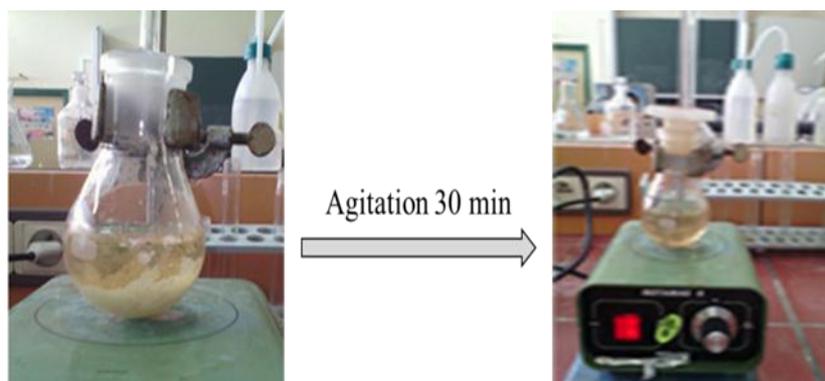
- On met 3.5 ml de l'acide phosphorique ( $H_2PO_4$ ) et 30 ml de l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  dans une erlenmeyer de 250 ml et maintenu sous agitation pendant 30 min.
- On ajoute 1g de graphite maintenue dans un bain de glace ( $0-5\text{ }^\circ\text{C}$ ) pendant 2 heures sous agitation continue.
- On ajoute 6 g du permanganate de potassium en suspension très lentement. Le taux d'addition a été soigneusement contrôlé pour maintenir la température de réaction inférieure à  $15\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Le mélange a été agité à  $35\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2 heures.
- Le mélange est dilué avec une addition très lente de 100 ml d'eau et maintenu sous agitation a bain de glace réaction exothermique ce qui donne une solution colorée brune.
- La solution est finalement traitée avec 40 ml de  $H_2O_2$  par lesquels la couleur devient jaune vif.
- Il est alors maintenu sans agitation pendant 3-4 heures, où les particules se déposent au fond et l'eau restante est versée pour filtrer.
- Le mélange résultant et lavé plusieurs fois par centrifugation avec d'acide chlorhydrique HCl à 10%.

Après centrifugation, la substance analogue à une poudre est séchée sous vide à  $60\text{ }^\circ\text{C}$  pendant plus de 6 heures à la poudre GO.

#### 2<sup>ème</sup> expérience : synthèse de PANI :

La PANI est synthétisée selon le procédé standard. C'est à dire par oxydation de l'aniline ( $C_6H_5NH_2$ ) pur en utilisant le persulfate d'ammonium ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) comme oxydant, dans une solution d'acide sulfurique.

La PANI est synthétisée avec un rapport molaire oxydant/monomère de 0,25. Dans un ballon de 250 ml, on introduit 0.05 mole (1.86ml) d'aniline pur et 50 ml d'acide sulfurique à 1N sous agitation à une température comprise entre (0-5°C) pendant 30 min (**Figure IV.8**). Et la deuxième solution introduite dans une ampoule de 100ml contenant 1.14g de persulfate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) dissoute dans 50ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avec de concentration 1 N. Le montage de la synthèse est illustré dans la (**Figure IV.9**) Après avoir dissoudre l'aniline, on ajoute la solution de l'ampoule goutte à goutte pendant 30 min en gardant le mélange réactionnel sous agitation et température constante durant 30 minutes.



**Figure IV.8:** La solubilisation de l'aniline dans un milieu acide.



**Figure IV.9:** Montage de synthèse de la PANI

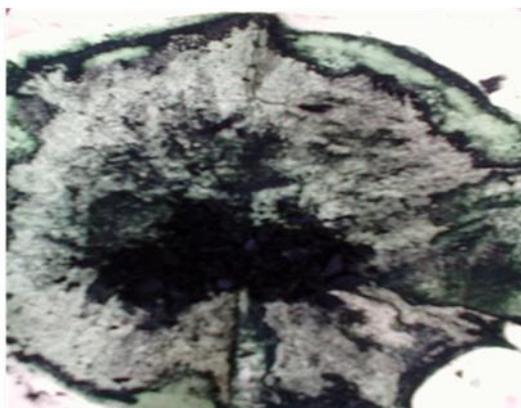
Au début, la solution est incolore, après quelques minutes de l'ajout de la deuxième solution une coloration bleu verte claire va apparaître et une solution colloïdale donne un précipité vert foncé (**Figure IV.10**).

**Purification :**

Le produit formé PANI est filtré sous vide puis lavé avec l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage devient incolore (**Figure IV.10**), ensuite, le précipité est transféré dans un bécher pour le laver avec le méthanol pour éliminer les oligomères probablement formés puis à nouveau filtré sous vide, séché à l'étuve, ce dernier à une couleur verte foncée (**Figure IV.11**).



**Figure IV.10 :** Filtration du PANI

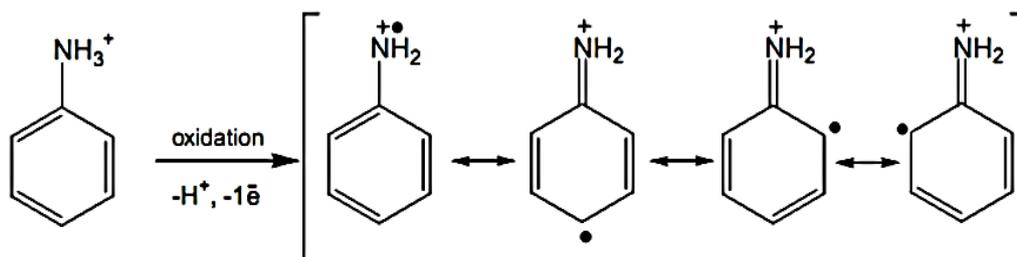


**Figure 11:** Représentation d'aspect de la PANI

**Mécanisme de la polymérisation de l'aniline :**

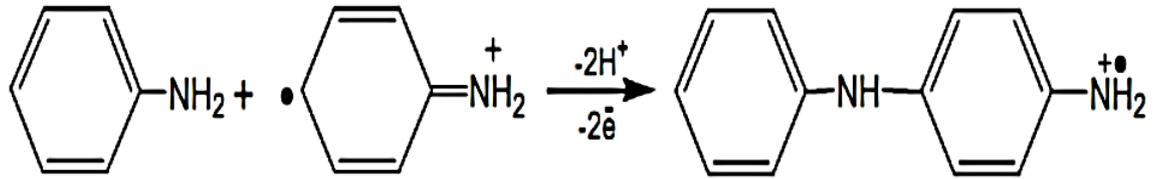
Ce mécanisme cité dans la littérature (1), propose la formation des trois formes de la PANI (éméraldine base, Pernigraniline et l'éméraldine sel) au cours de la synthèse de la polymérisation de l'aniline.

La polymérisation est initiée par l'oxydation du monomère en un cation radical (stabilisé par résonance).

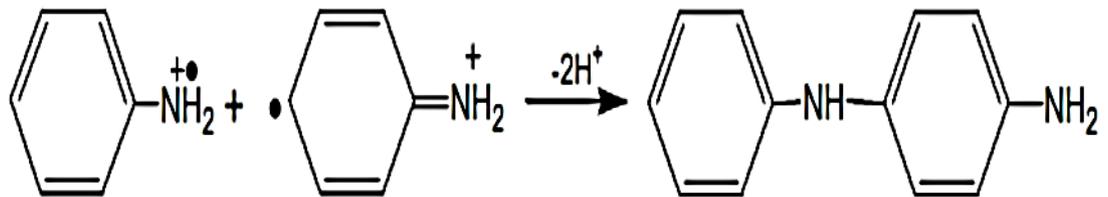


Dans la prochaine étape, deux mécanismes de couplage sont proposés :

- La substitution électrophile du cation radical formé à une molécule neutre de l'aniline
- Dimérisation de deux cations radicaux

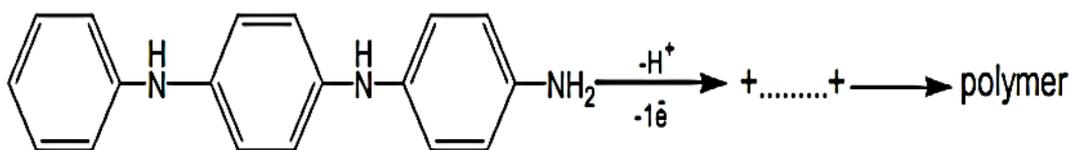
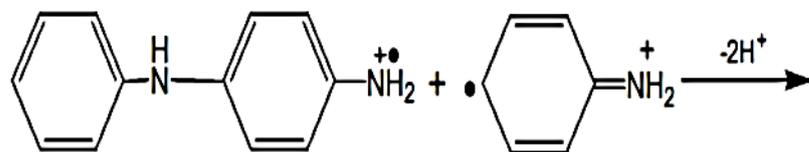
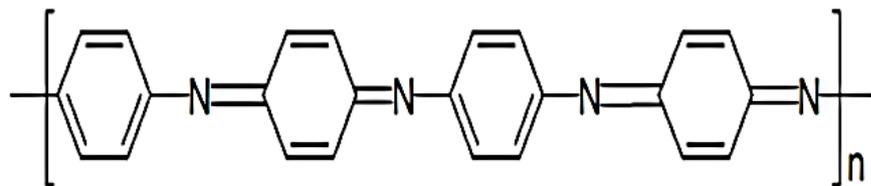
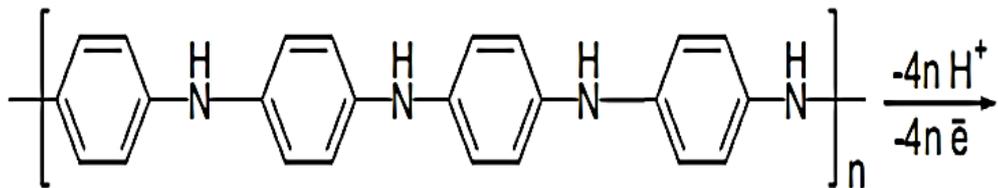


- Couplage de deux cations radicaux



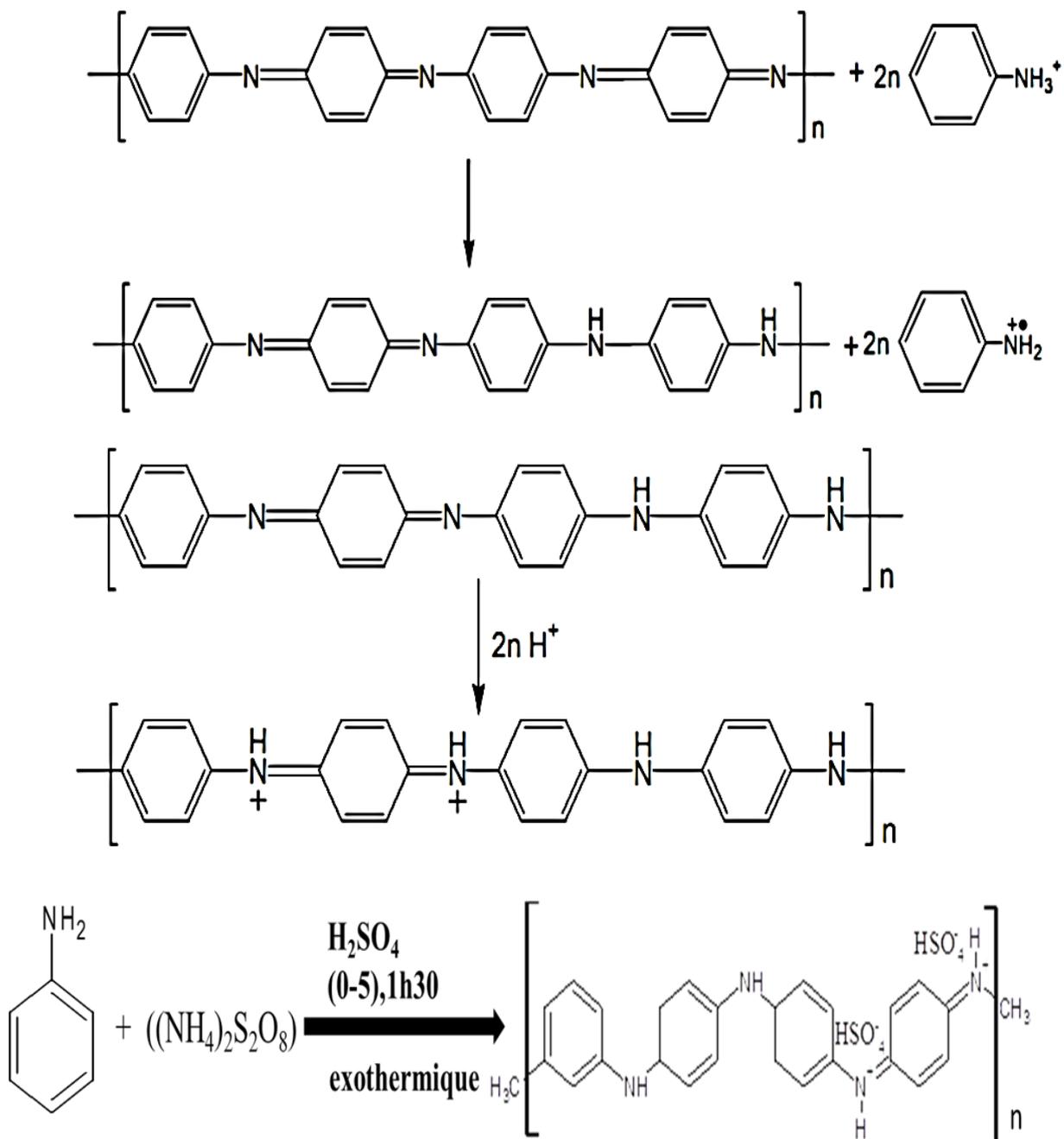
Dans l'étape de propagation, le dimère est oxydé en un cation radical et il peut alors s'ajouter au cation radical constitué par l'oxydation du monomère ou à un autre dimère-type cation radical.

- Propagation de la chaîne de polyaniline :



La chaîne de polymère obtenue par l'intermédiaire du couplage décrit ci-dessus est formellement dans l'état le plus réduit (forme de Leucoéméraldine). En réalité, pendant l'étape de propagation, la Pernigraniline subit l'avantage d'oxydation.

Dans la prochaine étape, le polymère totalement oxydé ; est réduit à l'état semi-oxydé d'éméraldine dans la réaction redox avec le monomère.



**Figure IV.12 :** Réaction de la polymérisation de l'aniline.

**Le rendement de la réaction :**

$R = (\text{Masse expérimentale} / \text{Masse théorique}) * 100\%$  :

$$R = (0.64 / 1.86) = 0.33 * 100\% = 33\%$$

**Aspect :** Solide vert foncé.

### **3ème expérience : synthèse de nano composites GO/PANI :**

On prend 1.4 g d'oxyde de graphène + 1.86ml d'aniline dans un ballon 250 ml

On ajoute 50 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N sous agitation à une température comprise entre (0-5°C) pendant 2heures.

Et la deuxième solution introduite dans une ampoule de 100ml contenant 1.14g de persulfate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) dissoute dans 50ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avec de concentration 1 N.

On ajoute la solution de l'ampoule goutte à goutte pendant 30 min en gardant le mélange réactionnel sous agitation et température constante durant 2heures.

Le produit formé (GO /PANI) est filtré sous vide puis lavé avec l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage devient incolore, ensuite, le précipité est transféré dans un bécher pour le laver avec le méthanol pour éliminer les oligomères probablement formés puis à nouveau filtré sous vide ; séché à l'étuve, ce dernier à une couleur verte foncée.

## **IV.4. Méthodes de caractérisation des différents échantillons :**

### **IV.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :**

Tout d'abord, note qu'en spectroscopie IR on fera plus souvent référence au nombre d'onde d'un rayonnement qu'à sa fréquence ou sa longueur d'onde. Il faut dès lors savoir que le nombre d'onde ( $\nu$ ) représente le nombre d'oscillations de l'onde par unité de longueur et est ainsi défini comme :  $\nu = 1 / \lambda$  avec la longueur d'onde dans le vide exprimé en cm. L'unité du nombre d'onde est donc le cm<sup>-1</sup>.

Rappelons à présent que la région IR du spectre comprend la région de longueur d'onde comprise entre environ 0,78 et 1000  $\mu\text{m}$  (ou de nombre d'onde de 12 800 à 10 cm<sup>-1</sup>). Il est utile, tant sur le plan des applications que sur le plan de l'instrumentation, de diviser cette zone du spectre en trois régions :

-L'infrarouge proche : 12 800 à 4000 cm<sup>-1</sup>

-L'infrarouge moyen : 4000 à 200 cm<sup>-1</sup>

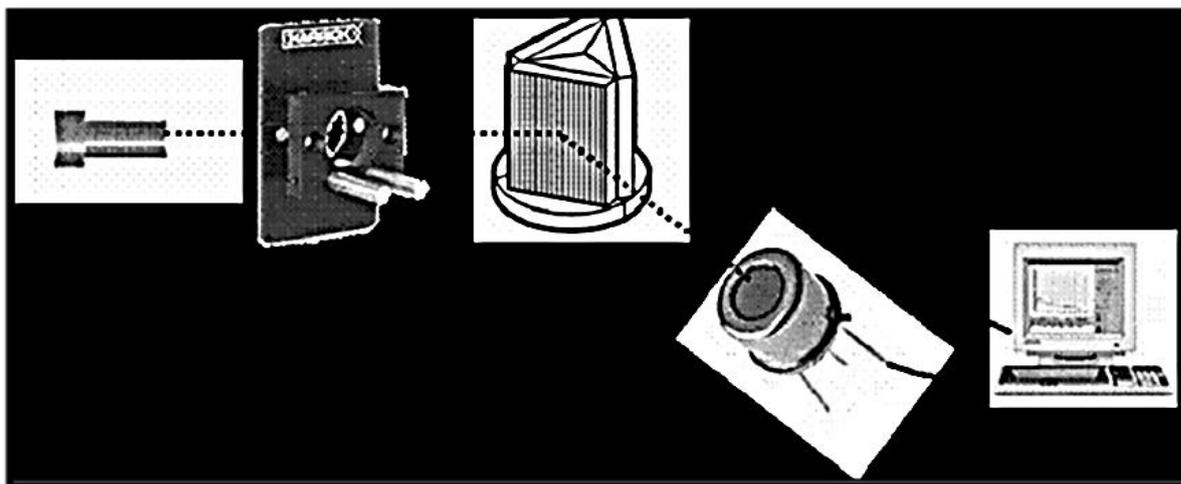
-L'infrarouge lointain : 200 à 10 cm<sup>-1</sup>

Notons également dès à présent que la zone la plus intéressante sur le plan analytique se situe entre 4000 et 670 cm<sup>-1</sup>.

Où  $n$  est le nombre d'onde de la liaison chimique (cm<sup>-1</sup>),  $c$ 'est la vitesse de la lumière ( $3 \times 10^{10}$  cm.s<sup>-1</sup>),  $f$  est la constante de force de la liaison (dyne cm<sup>-1</sup>), et  $m_A$  et  $m_B$  sont les masses des atomes A et B formant la liaison(g).

**IV.4.1. 1.Aspect théorique :**

Nous avons vu que pour obtenir des transitions électroniques, il est nécessaire de recourir à des énergies dans le visible et l'UV. L'absorption IR est pour sa part confinée principalement à des transitions moléculaires de type vibrationnel et rotationnel. Pour qu'une molécule puisse absorber une radiation IR, elle doit subir une modification de son moment dipolaire, lors de son mouvement vibrationnel ou rotationnel. Ce n'est que sous cette condition que le champ alternatif du rayonnement interagira avec la molécule et provoquera un changement d'amplitude du mouvement considéré.

**IV.4.1.2. Aspect pratique :**

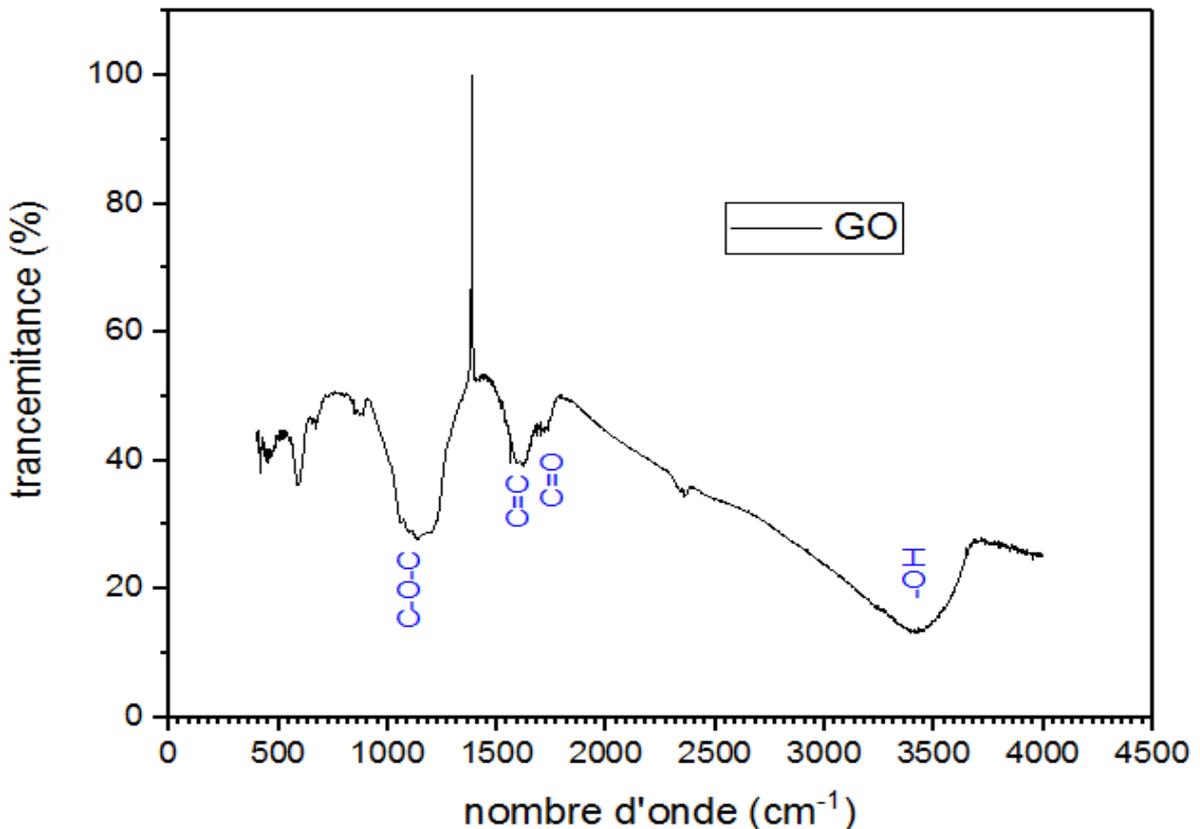
**Figure IV.13 :** Schéma général d'un spectromètre d'absorption IR : Une source de rayonnement (ici, une lampe), un échantillon (ici, une pastille KBr), un monochromateur (ici, un réseau), un détecteur (ici, un détecteur hydroélectrique) et un système de traitement du signal (ici, un ordinateur).

## IV.4.2. Analyse spectroscopie FT-IR :

### IV.4.2.1. L'oxyde de graphène (GO) :

A partir de la poudre de graphite, nous avons suivi un protocole pour la synthèse de l'oxyde de graphène par la méthode de THORE

La (Figure IV.14) regroupe le spectre FTIR de protocole mentionne



**Figure IV.14:** le spectre FTIR de GO synthétisé par la méthode de THORE

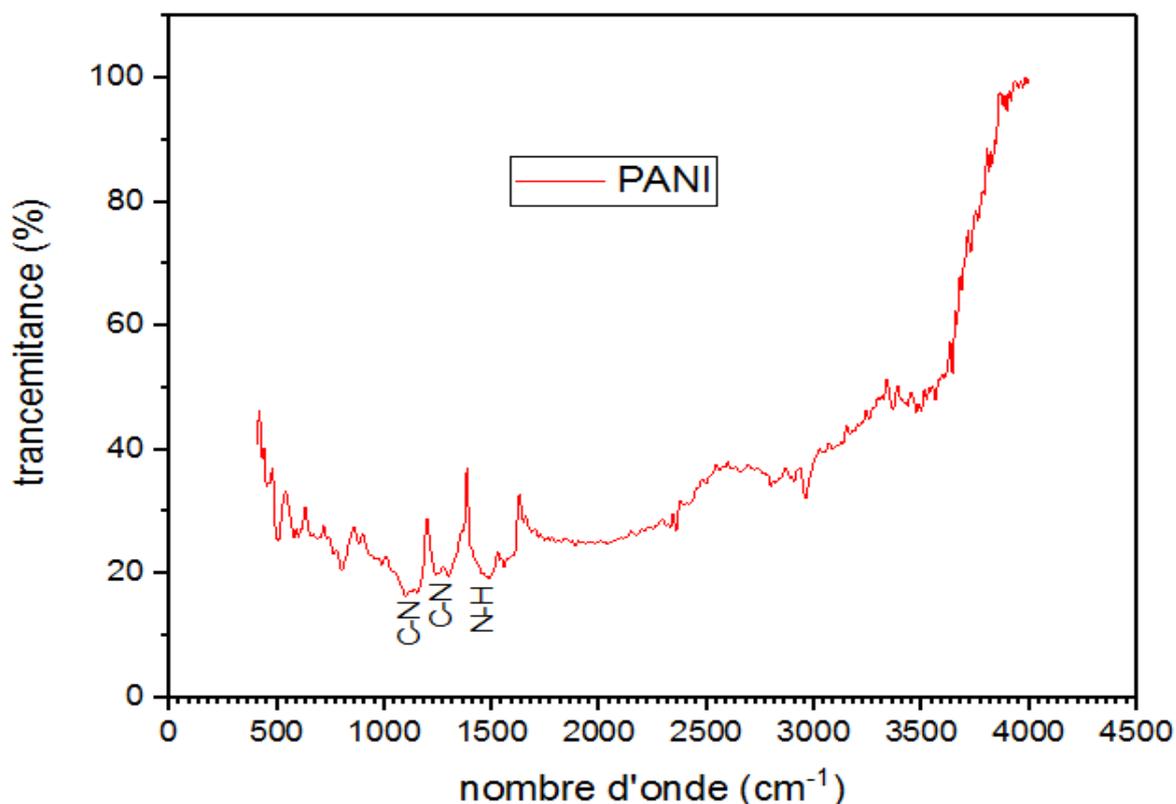
Le protocole suivis a engendré des modifications notables sur le spectre infrarouge.

Ce spectre montre que l'oxyde de graphène possède des bandes d'élongation intenses associées aux vibrations d'allongement des fonctions d'époxydes (C-O-C) à  $1150 \text{ cm}^{-1}$  et cétone (C=O) à  $1600$  et  $1850 \text{ cm}^{-1}$  et un large pic entre  $3000$  et  $3700 \text{ cm}^{-1}$  dans la zone des hautes fréquences correspondant à la fonction de groupe hydroxyle (-OH) des molécules d'eau absorbées sur la paroi du graphène qu'on appelle oxyde de graphène

Nous avons constaté même résultat des bandes des fonctions époxyde (C-O-C), cétone (C=O) et de groupe hydroxyle (-OH) à comparaison avec d'autre travail sauf qu'ils suivent le protocole de méthode de Hammer.

La présence des groupes fonctionnels oxygénés, tels que C=O et CO confirme que le graphite a été oxydé pour devenir l'oxyde de graphène GO, qui est en bon accord avec la littérature. La présence des groupes de (C=C) est une preuve que malgré la formation d'oxyde GO, la structure principale du graphite en couche reste encore maintenue.

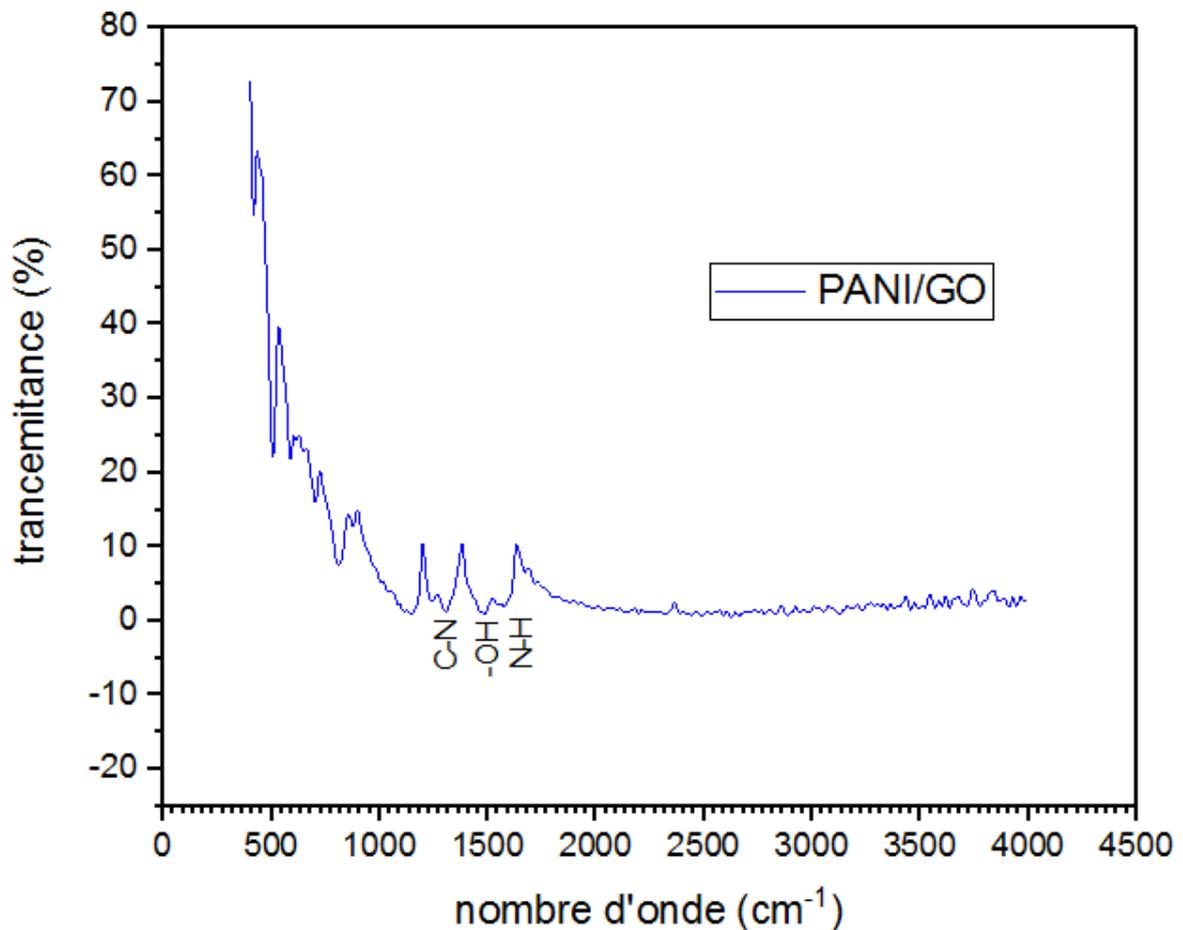
#### IV.4.2. 2.Polyaniline (PANI) :



**Figure IV.15:** le spectre FTIR de PANI

Nous avons constaté la présence de spectre d'infrarouge de PANI qui possède des bandes intenses de fonctions Amine(C-N) à  $1100\text{ cm}^{-1}$  et  $1250\text{ cm}^{-1}$  et une fonction Amide (N-H) à  $1500\text{ cm}^{-1}$  par comparaison d'un autre résultat d'un spectre infra-rouge qui possède la même bande (C-N) à  $1296\text{ cm}^{-1}$  et qui n'est pas similaire aux autres bandes comme (C=C), (C-H). Ce spectre de PANI a été en bon accord avec la littérature.

## IV.4.2. 3.PANI/GO :



**Figure IV.16:** le spectre FTIR de PANI/GO

Ce spectre d'infrarouge de (PANI/GO) possède des bandes d'élongations des fonctions Amines(C-N) a  $1250\text{ cm}^{-1}$  et Amides (N-H) a  $1600\text{ cm}^{-1}$  qui sont à l'origine de PANI et la présence de groupement hydroxyle (OH-) a  $1500\text{ cm}^{-1}$  qui est un constituant de GO. Ce qui signifie la formation de nano composite (PANI/GO).

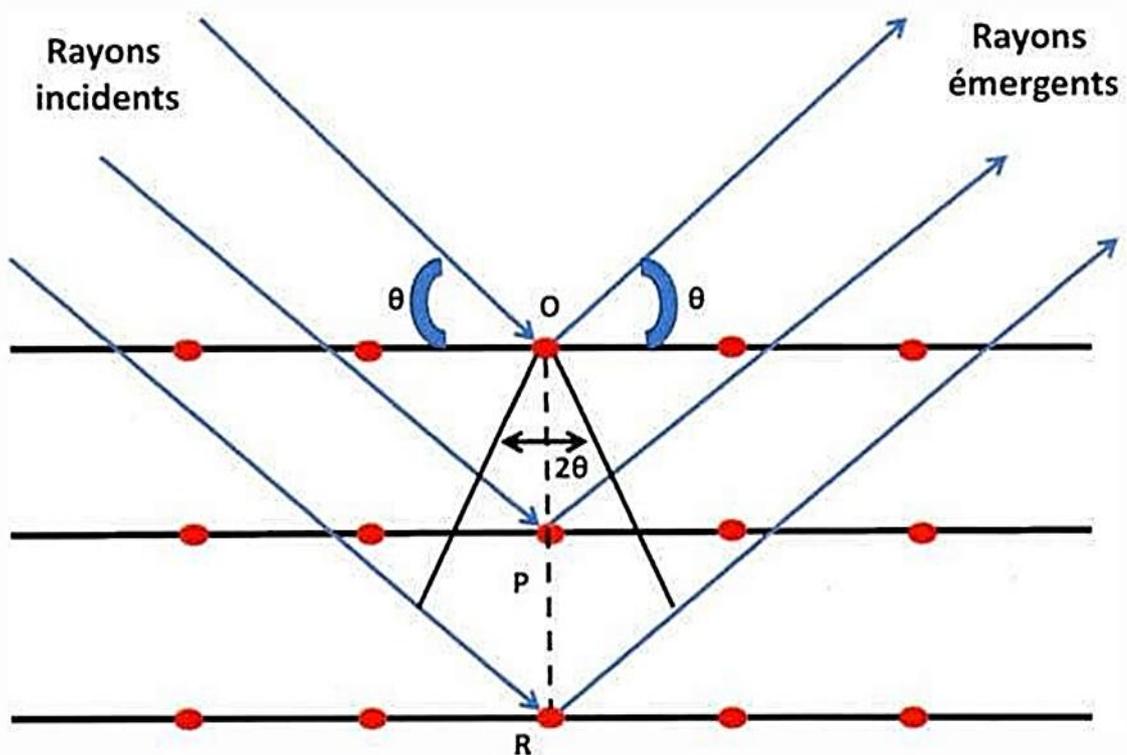
Ce matériau nano composite formé est obtenu en dispersant en général une quantité faible de nanoparticule GO à l'intérieur d'une matrice polymère.

#### IV.5. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est la technique la plus utilisée pour étudier les matériaux cristallins. Cette technique non destructive est basée sur les interactions des atomes composants l'échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde (rayons X). Elle permet à la fois l'identification du réseau cristallin des matériaux étudiés ainsi que les arrangements atomiques :

position des atomes, paramètre de maille, distance inter-réticulaire, taille et forme des domaines cohérents, etc.

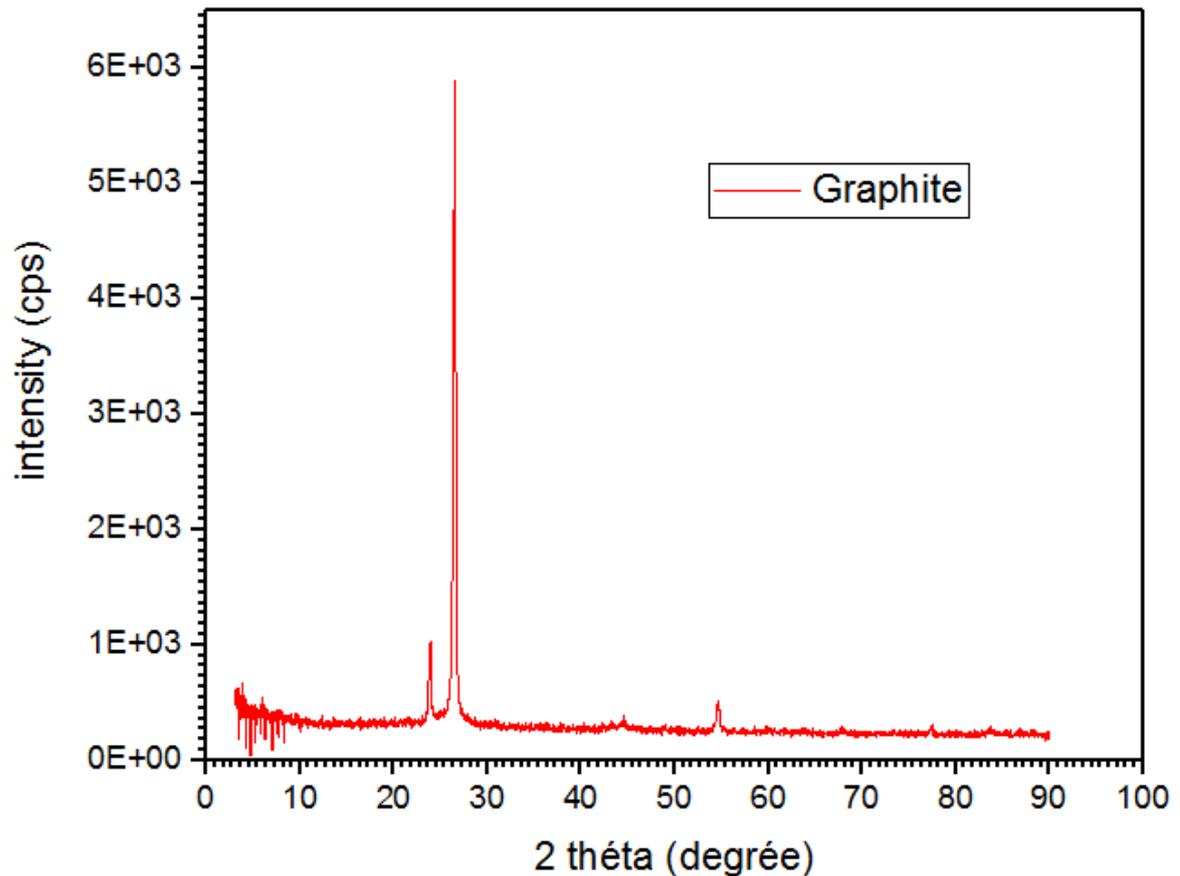
Les rayons X sont générés dans un tube sous vide en chauffant une cathode en tungstène par une tension électrique. Par la suite, la surface de l'échantillon représentée par un empilement de plans est bombardée par ces rayons X. Les rayons diffusés auront la même fréquence que les rayons de la source ; ceci est connu sous le nom de diffusion cohérente ou diffusion Rayleigh. Dans ce cas précis et comme illustré en (**Figure IV.17**), l'angle de réflexion est égal à l'angle incident et l'énergie du photon diffracté est plus faible que celle du photon incident ; ceci est une caractéristique du phénomène de diffraction qui suit la loi de Bragg.  $2d \sin \theta = nh$



**Figure IV.17** : Processus de diffraction des rayons X lors d'interaction avec la matière

### IV.5.1. Analyse diffraction des Rayon X(DRX) :

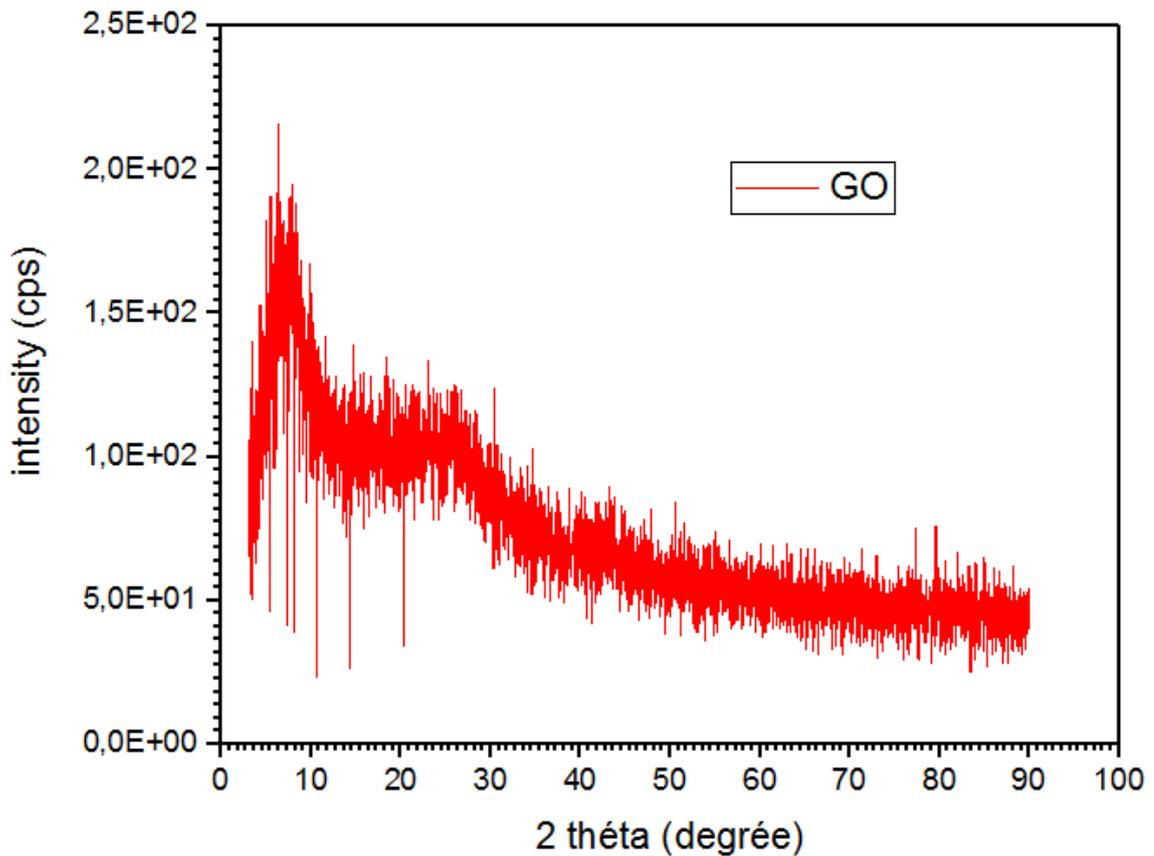
#### IV.5.1.1. Graphite :



**Figure IV.18:** Spectre de diffraction obtenu sur la poudre de graphite

La (**Figure IV.18**) montre un spectre de diffraction obtenu sur la poudre de graphite utilisée. Le spectre de DRX de graphite est caractérisé par un pic très intense à un angle de diffraction  $2\theta = 28^\circ$  correspondant à la diffraction des rayons x de plan réticulaire avec une distance inter-réticulaire de  $3.36 \text{ \AA}$ . Un pic moins intense à la position  $2\theta = 24^\circ$  correspondant à une autre distance inter-plan de  $3.72 \text{ \AA}$  et quelques pics de faible intensité à  $2\theta = 55^\circ$ ,  $78^\circ$  et  $83^\circ$  qui correspondent à la diffraction des plans atomiques avec des distances inter-réticulaire respectivement  $1.67 \text{ \AA}$ ,  $1.23 \text{ \AA}$ ,  $1.15 \text{ \AA}$ . Ces résultats de DRX de graphite sont en bon accord avec les littératures.

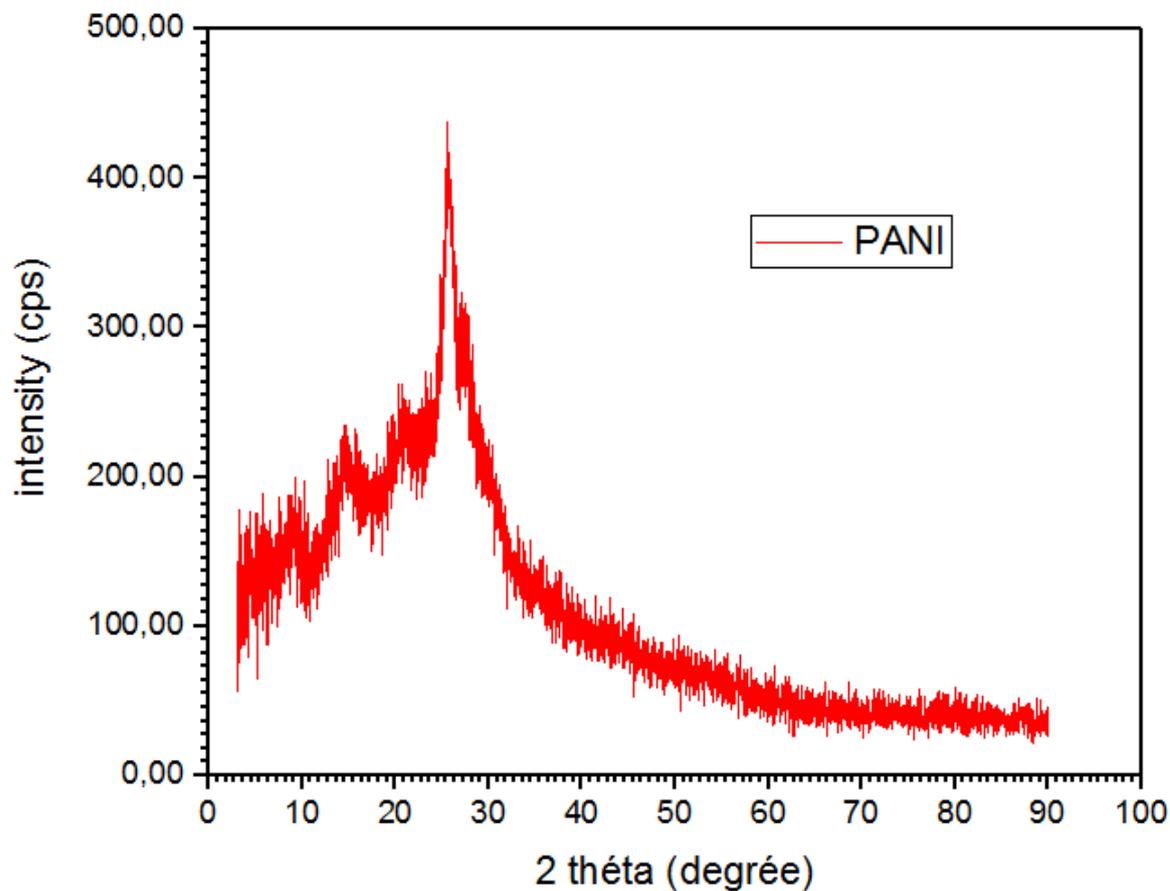
## IV.5.1.2. Oxyde de graphène GO :



**Figure IV.19:** Spectre de diffraction obtenu sur la poudre de GO

A (**Figure IV.19**) montre un spectre de diffraction obtenu sur la poudre de GO utilisée. Le spectre de DRX de GO est caractérisé par un pic très intense à un angle de diffraction  $2\theta = 8,6^\circ$  correspondant à la diffraction des rayons x de plan réticulaire avec une distance inter-réticulaire de  $3,31\text{\AA}$ . Un pic moins intense à la position  $2\theta = 29,12^\circ$  correspondant à une autre distance inter-plan de  $3,06\text{\AA}$ .

## IV.5.1.3. Polyaniline PANI :

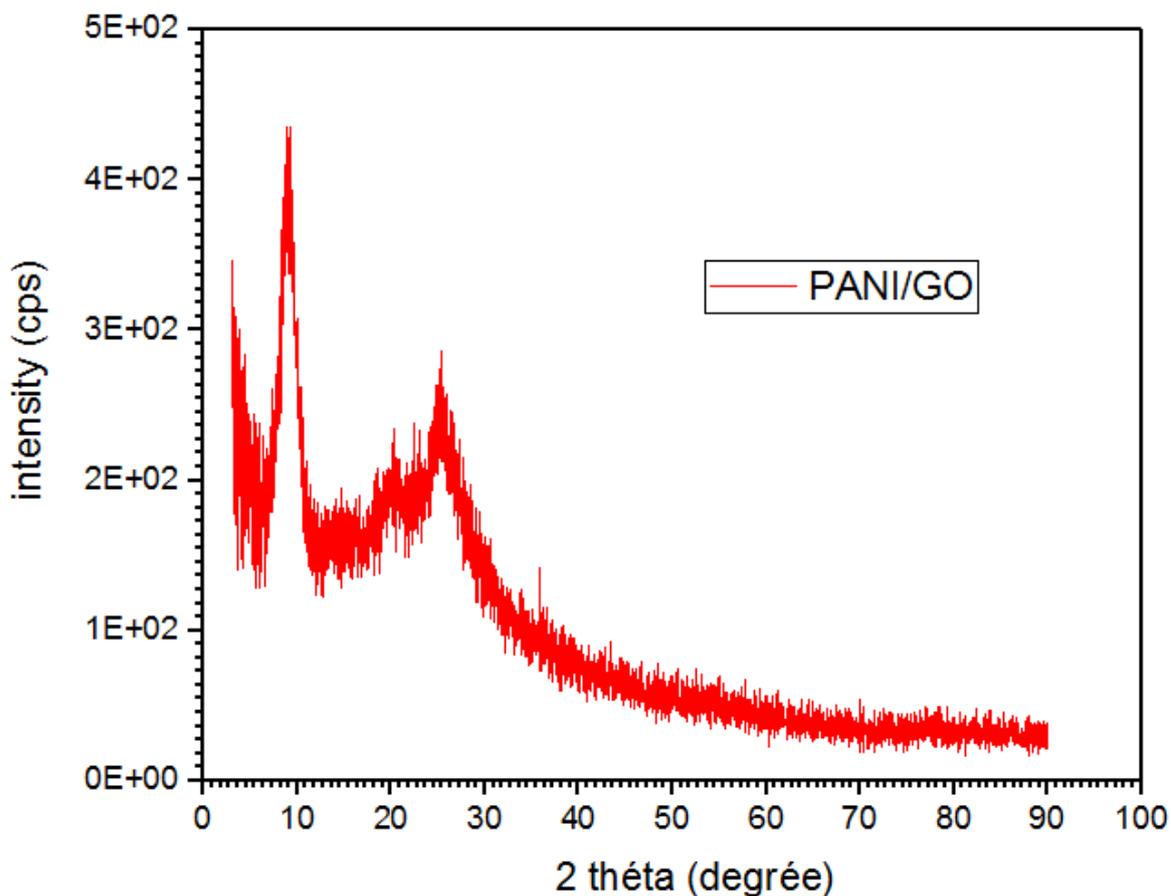


**Figure IV.20:** Spectre de diffraction obtenu sur la poudre de PANI

La (**Figure IV.20**) Montre un spectre de diffraction obtenu sur la poudre de PANI utilisée. Le spectre de DRX de PANI est caractérisé par un pic très intense à un angle de diffraction

$2\theta = 26^\circ$  correspondant à la diffraction des rayons x de plan réticulaire avec une distance inter-réticulaire de 3.46 Å. des pics moins intenses à la position  $2\theta = 9,20^\circ$ ,  $74^\circ$  et  $30,03^\circ$ . Correspondant à des distances inter-plan respectivement de 9.77Å°, 4,28Å°, 2,94 Å°.

## V.5.1.4. PANI/GO:



**Figure IV.21:** Spectre de diffraction obtenu sur la poudre de PANI/GO

La (Figure IV.21) montre un spectre de diffraction obtenu sur la poudre de (PANI/GO) utilisée. Ce spectre de DRX est caractérisé par l'apparition de pic du GO ( $2\theta = 8,99^\circ$ ,  $d = 0,83\text{A}^\circ$ ) dans La matrice polymérique PANI qui signifie la bonne incorporation du GO dans le PANI.

## ***Conclusion générale***

### Conclusion générale :

L'objectif de cette étude est de synthétiser le nanocomposite (PANI/GO) par la méthode de polymérisation oxydative chimique qui a été confirmée par les différentes techniques comme la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

La PANI est synthétisée selon le procédé standard. C'est à dire par oxydation de l'aniline ( $C_6H_5NH_2$ ) pur en utilisant le persulfate d'ammonium ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) comme oxydant, dans une solution d'acide sulfurique.

La synthèse d'oxyde de graphène GO implique à la fois l'oxydation et l'exfoliation des feuilles de graphite en traitant le graphite par l'acide phosphorique ( $H_2PO_4$ ), l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  et le permanganate de potassium en suspension très lentement en raison du traitement thermique de la solution.

Les caractérisations de FTIR ont montré :

- Des bandes d'absorption caractéristiques de PANI correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons Amide (N-H) et Amine. (C-N)
- Des bandes d'absorption caractéristiques L'oxyde de Graphène qui possède des bandes d'élongation intenses des fonctions d'époxydes (C-O-C), cétone (C=O) et une large bande correspondante à la fonction de groupe hydroxyle OH- des molécules d'eau absorbées sur la paroi du graphène qu'on appelle oxyde de graphène.
- Des bandes d'absorption caractéristiques (PANI/GO) possède des bandes d'élongations des fonctions Amines (C-N) et Amides (N-H).
- Le spectre de diffraction de nanocomposite (PANI/GO), est caractérisé par l'apparition de pic du GO ( $2\theta = 8,99^\circ$ ,  $d = 0,83 \text{ \AA}$ ) dans La matrice polymérique PANI qui signifie la bonne incorporation du GO dans le PANI.

### Références bibliographiques :

- [1] Gupta A.P., Kumar.V., (2007). European polymer journal, 43, 4053.
- [2] Azouz L (2011) ; Mémoire de Magister.
- [3] Barran B., (1993), Technique de l'ingénieur, J6550,
- [4] Chatain M (2001). Techniques de l'Ingénieur.M.El. Achaby, thèse de doctorat à l'université Mohammed VAGDAL.
- [5] Camus. G (2014) - N4803 : Techniques de l'Ingénieur.
- [6] Huang Y. Y., Terentjev E. M (2012), vol. 4, no. 4, pp. 275– 295, Jan.
- [7] Haggmuller R., Du, J. E. Fischer., K. I. Winey., (2006), vol. 47, no. 7, pp. 2381–2388, Mar.
- [8] Breurer O, Sundararaj U., (2004). Big returns from small fibers, Vol. 25, no. 6, pp. 630–645, Dec.
- [9] Boudjemaa S (2006), mémoire de magister, université Mohamed Boudiaf- Msila, P 29.
- [10] Unal.M. (2004), these doctorat, Université de Sabanci, P 32.
- [11] Rothon.R., M. Hancock, (1995), In Longman Scientific and Technical, editor, Particulate-Filled Polymer Composites, 1-46.
- [12] Meddour.L, Moussoui.S., (2011), Master en génie chimique, Université de Bejaia, Algérie.
- [13] J.-C. Dubois and P. Michel, Tech. Ing., vol. E1860, Jun. 1993.
- [14] S. Etienne and L. David, 2e éd. Dunod, 2012.
- [15] N. Heymans, C. J. PLUMMER, and P. Decroly, 2001.
- [16] G. G. Wallace, G. M. Spinks, and L. A. P. Kane-Maguire, Conductive Electroactive
- [17] I. Teraoka, University Brooklyn, New York, (2002).
- [18] Patricia nicaud. Projet troisième rob'ok.
- [19] I. Teraoka, University Brooklyn, New York, (2002).
- [20] Traité des matériaux, vol. 1, 3e éd, PPUR (1999) (ISBN 978-2-88074-402-1) p. 1, 344, 345.
- [21] S. J'onsson., [Http: //www.ifm.liu.se/surfphys/Stina/LicentiateThesis for - printing final.pdf](http://www.ifm.liu.se/surfphys/Stina/LicentiateThesis%20for%20printing%20final.pdf), 2002.
- [22] R. PAYERNE, Thèse de l'université Joseph Fourier Grenoble I, (2004).
- [23] A. François, Thèse Doctorat d'état, Université Joseph Fourier-Grenoble, (2003).
- [24] D.C. Dubois, M. Philippe, vol. El, pp :

## Références bibliographiques

---

- [25] G. G. Wallace, G. M. Spinks, and L. A. P. Kane-Maguire: *Intelligent Materials Systems*, CRC Press. 2002.
- [26] A. J. Attias, *Tech. Ing.*, vol. E1862, 2002.
- [27] J. L. Brédas and R. J. Silbey, 1991, p. 555.
- [28] G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, and G. Leising, *Synth. Met.*, vol. 51, no. 1–3, pp. 383–389, Sep. 1992.
- [29] P. Reiss and A. Pron, *Encycl. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 1, pp. 587–604, 2004.
- [30] P. Vignolo, R. Farchioni, and G. Grosso, *Phys. Status Solidi B*, vol. 223, no. 3, pp. 853–866, 2001.
- [31] A. Pron, P. Rannou, *Polymer science* 27 (2002) 135.
- [32] Sandrine MARTINS, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, chapitre I, (2007) p13.
- [33] Jimmy Bouchard, mémoire de maître ès sciences, l'Université Laval, Canada, (2000).
- [34] J.P. Bonnet, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, Chapitre II, (2004) p40.
- [35] A.A. Syed, M.K. Dinesan, *Talanta* 38 (1991) p.815-837
- [36] D. Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard, *Analytica Chimica Acta* 475 (2003)
- [37] A. Boyle, J-P. Penneau, E. Genies, C. Riekiel, *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys* 30 (1992) p.265
- [38] A. Malinauskas, *Polymer* 42 (2001) p.3957
- [39] P. N Adams, P.J. Laughlin, A.P. Monkman, A.M. Kenwright, *Polymer* 37(15) (1996) p.3411
- [40] A. Pron, F. Genoud, C. Menadro, M. Nechtschein, *Synth. Met* 25 (1998) p.193
- [41] A.A. Syed, M.K. Dinesan, *Review, Talanta* 38(8) (1991) p.815
- [42] S. Picart, F. Miomandre, V. Launay, *Bulletin de l'Union des Physiciens* 95 (2001) p.581
- [43] Hubert Pages, thèse de doctorat, université de TOURS (2001)
- [44] J.P. Bonnet, Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I, Chapitre II, (2004) p40.
- [45] B. Wessling, *SyntheticMetals*, 102, 1396 (1999).
- [46] A. I. Kuestan, *Arabian Journal of Chemistry*, Article in press (2013).
- [47] W. S. Hummers et R. E. Offeman, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80 (6), p. 1339, 1958.
- [48] P. Brisebois, *Chimie. Université du Québec à Montréal, Canada*, Avril 2017.
- [49] H. e. a. Heyong, K. Jacek et al, *Chemical Physics Letters*, vol. 287 (1–2), pp. 53-56, 1998.

## Références bibliographiques

---

- [50] T. Szabo, O. Berkesi et I. Dekany, *Carbon*, vol. 43(15), pp. 3186-3189, 2005.
- [51] M. Majumder et al, *Royal Society of Chemistry*, vol. 50 (50), p. 6668–6671, 2014.
- [52] J. Wang et al, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, p. 15863, 2012.
- [53] D. Szondy, (January 31, 2016), [newatlas.com](http://newatlas.com). Retrieved 2017-02-18.
- [54] "Graphene Oxide for Nuclear Decontamination", *Institute of Science in Society*. Retrieved February 26, 2017.
- [55] O. Ekiz, M. Urel et al, *ACS Nano*, vol. 5 (4), p. 2475–2482, 2011.
- [56] M. Eluyemi, M. Eleruja et al, *Graphene*, vol. 5, pp. 143-154, 2016.
- [57] Improved Synthesis of Graphene Oxide Daniela C. Marcano†, Dmitry V. Kosynkin†, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu and James M. Tour\* Departments of Chemistry, Mechanical Engineering and Materials Science, and the Smalley Institute for Nanoscale Science and Technology, Rice University, MS 222, 6100 Main Street, Houston, Texas 77005 *ACS Nano*, 2010, 4 (8), pp 4806–4814 DOI: 10.1021/nn1006368 Publication Date (Web): July 22, 2010 Copyright © 2010 American Chemical Society

### ملخص:

في هذا العمل، درسنا تركيب المركب المتناهي الصغر (PANI / GO) بواسطة طريقة الأكسدة الكيميائية للبلمرة. تمت إضافة أكسيد الجرافين إلى تفاعل بلمرة الأنيلين لتغيير خصائص (PANI).

تم إجراء توصيفات المركب المتناهي الصغر (PANI / GO) بواسطة حيود الأشعة السينية (DRX) التي تبين ظهور ذروة (GO) في (PANI) مما يؤكد دمج (GO) في (PANI)، وفي التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (IR) لاحظنا ظهور شريط وظيفة الهيدروكسيد (OH) في هذا الطيف الذي يشير إلى تكوين مركب متناهي الصغر (PANI / GO).

زودتنا هذه النتائج بمعلومات مهمة للغاية تثبت التكوين الجيد للمركب المتناهي الصغر (PANI / GO). الكلمات المفتاحية: مركب متناهي الصغر، البلمرة، أنيلين، أكسيد الجرافين.

### Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié la synthèse de la nanocomposite (PANI/GO) par la méthode d'oxydation chimique de polymérisation. L'oxyde de graphène a été ajouté à la réaction de polymérisation d'aniline pour changer les propriétés de (PANI).

Les caractérisations de nanocomposites (PANI/GO) ont été effectuée par diffraction des rayons X qui montre l'apparition de pic de (GO) dans le (PANI) qui confirme l'incorporation de (GO) dans le (PANI) et la spectroscopie infrarouge qui représente l'apparition de bande de fonction hydroxyde (OH) dans ce spectre qui signifie la formation de nanocomposite (PANI/GO). Ces résultats nous ont fourni des informations très importantes qui prouve la bonne formation de nanocomposites (PANI/GO).

Mots clés : nanocomposites, polymérisation, polyaniline, Oxyde de graphène.

### Abstract:

In this work, we studied the synthesis of nanocomposite (PANI/GO) by the chemical oxidation method of polymerization. Graphene oxide was added to the aniline polymerization reaction to change the properties of (PANI).

The characterizations of (PANI/GO) nanocomposites was performed by X-ray diffraction (XRD) which shows the appearance of (GO) peak in the (PANI) that confirms the incorporation of (GO) into the (PANI) and infrared spectroscopy (IR) that represents the appearance of (OH) hydroxide band in this spectrum which means the formation of nanocomposite (PANI/GO). These results have provided us with very important information that proves the proper formation of (PANI/GO) nanocomposites.

Keywords : nanocomposites, polymerization, polyaniline, graphene oxide.