

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE SETIF 1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

THESE en CO-TUTELLE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

Doctorat 3^{ème} Cycle (LMD)

Option : Electrochimie des matériaux

Par

M^{elle} : HARFOUCHE Nesrine

Thème

**Electrodéposition de revêtements composites à base de
polyaniline pour des applications de batterie lithium-ion et de
protection contre la corrosion**

Soutenue le : Mercredi 14/12/2016 à 10h devant la commission d'examen :

D. BENACHOUR
B. NESSARK
FX. PERRIN
F. LALLEMAND
T. DJENIZIAN
N. CHELALI

Professeur, UFAS-Sétif 1
Professeur, UFAS-Sétif 1
Professeur, U. Toulon
Professeur, U. Besançon
Professeur, U. Marseille
Professeur, U. B.B.A

Président
Rapporteur
Co-rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

ÉCOLE DOCTORALE

**Laboratoire Matériaux Polymères Interfaces Environnement Marin
(E.A.4323)**

THÈSE

présentée par :

Nesrine HARFOUCHE

soutenue le : **14 Décembre 2016**

pour obtenir le grade de Docteur en Chimie

Spécialité : Science des Matériaux

TITRE de la thèse

**Electrodéposition de revêtements composites à base de polyaniline
pour des applications de batterie Lithium-ion et de protection
contre la corrosion**

THÈSE dirigée par :

M. PERRIN François-Xavier

M. NESSARK Belkacem

Professeur, Université de Toulon

Professeur, Université de Sétif

JURY :

D. BENACHOUR

Professeur, Université de Sétif 1

N. CHELALI

Professeur, Centre Universitaire de Bordj Bou Arréridj

T. DJENIZIAN

Professeur, Université de Marseille

F. LALLEMAND

Professeur, Université de Franche-Comté

Mr B. NESSARK

Professeur, Université de Sétif 1

Mr. FX PERRIN

Professeur, Université de Toulon

Président

Rapporteur

Examineur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Dédicace

A maman et papa, vous le premier amour que j'ai connu

A mes sœurs, à mon frère, à mes neveux, à l'ensemble de ma famille

A mes amis que j'aime tant.

Remerciements

C'est avec une certaine émotion et beaucoup de sincérité que je voudrais remercier toutes les personnes ayant soutenu mon travail.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une cotutelle (dans le cadre d'une bourse PROFAS B+ pendant la période du 15 octobre 2015 au 15 septembre 2016) entre le laboratoire de MAPIEM de l'université de Toulon et le laboratoire LEM de l'université de Sétif.

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse, monsieur le professeur Belkacem NESSARK, de l'université Ferhat Abbas Sétif, pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail doctoral. Je lui suis reconnaissante de m'avoir fait bénéficier tout au long de ce travail de sa grande compétence.

Je remercie très chaleureusement mon directeur de thèse, monsieur le professeur François-Xavier PERRIN de l'université de Toulon, qui malgré ses nombreuses occupations, a accepté de prendre la direction de cette thèse en cours de route, transformant ainsi les difficultés rencontrées en une expérience enrichissante. Je lui suis également reconnaissante de m'avoir assuré un encadrement rigoureux. Enfin, j'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'analyse, d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail doctoral. Merci beaucoup pour votre patience, votre disponibilité et pour toute l'expérience et les compétences que vous m'avez transmises, grâce à vous j'ai appris à apprécier le monde fascinant de la recherche.

Je ne sais comment exprimer ma gratitude à ces deux personnes autrement qu'en leur promettant d'agir comme eux avec des étudiants dans ma situation, si un jour l'occasion m'en est donnée.

J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury: Monsieur D. BENACHOUR, Professeur à l'Université Sétif 1 de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma thèse.

Monsieur T. DJENIZIAN, Monsieur F. LALLEMAND et Monsieur N. CHELALI pour l'honneur qu'ils m'ont fait pour leur participation à mon jury de thèse en qualité de rapporteur de mon travail et pour le temps consacré à la lecture de cette thèse.

Je tiens aussi à mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler au sein du laboratoire MAPIEM (Matériaux polymère interface marin), et j'en remercie ici le directeur du laboratoire monsieur JF. CHAILAN de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire ainsi que tous les membres. Un merci tout particulier à Robertito, Vita, Lina, Kinga, Willy, Aurélie, Sousou, Richard, Cocleto, Mimou et Manar pour nos sorties, nos délires. Nous avons partagé de bons moments, je vous adresse un spécial mot de reconnaissance.

Mes remerciements vont aussi à tous mes collègues du laboratoire LEM (Laboratoire d'électrochimie des matériaux) de l'université Ferhat Abbas Sétif 1.

Ma reconnaissance va à ceux qui ont plus particulièrement assuré le soutien affectif de ce travail doctoral : ma famille, que j'ai quelque peu délaissée ces derniers mois pour achever cette thèse. Leurs attentions et encouragements m'ont accompagnée tout au long de ces années. Je suis redevable à mes parents. J'ai une pensée pour mon père Boubakeur et ma mère Karima qui m'ont, à chaque fois, soutenue avec une confiance indéfectible dans mes choix, aujourd'hui ils doivent être fiers de moi. A mes sœurs Djida et Marwa qui ont toujours été là pour moi mais aussi mes neveux Cherifou et Zimo qui, grâce à eux, j'ai pu avoir le sourire dans des moments stressants, et je ne peux achever mes remerciements sans une pensée à mon frère Redha à qui je dois ma réussite. Merci de croire en moi et de me soutenir dans les moments difficiles de ma vie. Je ne te remercierai jamais assez pour tout ce que tu as fait pour moi.

Je ne saurais terminer sans souligner le soutien amical et chaleureux de mes copines et copains de tous les jours qui m'ont soutenue durant ce parcours doctoral. Je m'abstiens de les nommer tellement la liste est longue. Je nommerai tout de même Koki, Mina, Biba, Ishma, Lyes, Amigo et Noussa pour leur sincère amitié et confiance, et à qui je dois ma reconnaissance et mon attachement.

Enfin, mes remerciements ne vont pas à Mark Zuckerberg, qui m'a fait perdre beaucoup de temps.

Avant-propos

Ce manuscrit est scindé en cinq chapitre possédant chacun un sommaire, une numérotation de figures et de références qui lui sont propre.

Bonne lecture!

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I. Les polymères conducteurs.....	7
I.1. Mécanisme de conduction dans les polymères conducteurs.....	7
I.2. Méthodes de dopage.....	9
I.3. Polyaniline.....	10
I.3.1 Différentes formes de la polyaniline.....	11
I.3.2. Dopage de la polyaniline.....	13
I.3.3. Méthodes de synthèse et de dépôt de la polyaniline.....	15
I.3.3.1. Synthèse et dépôt par oxydation chimique.....	15
I.3.3.2. Synthèse et dépôt par voie électrochimique.....	16
I.3.3.3. Synthèse et dépôt par voie plasma.....	17
I.3.4. Mécanisme de polymérisation de l'aniline.....	17
I.3.5. Applications de polymères conducteurs.....	19
I.3.5.1. Batteries rechargeables organiques.....	19
I.3.5.2. Protection des métaux contre la corrosion.....	20
II. Les batteries lithium ion.....	21
II.1. Principe de fonctionnement.....	22
II.2. Le spinelle du lithium de manganèse.....	23
II.2.1. Les solutions pour minimiser la perte de capacité.....	24
II.2.1.1. Structure du LiMn_2O_4	24
III. Graphène.....	25
III.1. Structure du graphène.....	26
III.2. Propriétés du graphène.....	28
III.3. Préparation du graphène.....	28

Table des matières

III.3.1. Approches bottom-up vs top-down	28
III.3. 2. Synthèse par exfoliation en solution	29
III.3. 2.1. Synthèse de l'oxyde de graphène (OG).....	29
III.3. 2.2. Synthèse de l'oxyde de graphène réduit (r-OG).....	31
III.3. 2.2.1. Par réduction chimique.....	31
III.3. 2.2.2. Par réduction thermique	32
III.3. 2.2.3. Par réduction électrochimique.....	33
Références	34

Chapitre II: Partie expérimentale

I. Produits Chimiques	46
II. Protocoles de synthèse	46
II.1. Synthèse et purification du OG et du r-OG par voie chimique	46
III. Cellule, électrodes et instrumentation utilisées pour les mesures électrochimiques	50
III.1. Dépôt électrophorétique d'OG	51
III.2. Synthèse d'oxyde de graphène réduit (r-OG) par électrochimie.....	51
III.3. Electrosynthèse des films polymères et composites	52
IV. Techniques de caractérisation	53
IV.1. Voltammétrie cyclique	53
IV.2. La Spectrométrie d'impédance électrochimique (SIE)	54
IV.3. Spectrométrie d'absorption UV-visible	57
IV.4. Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)	58
IV.5. Diffraction des rayons X	59
IV.6. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	60
IV.7. Analyse par microscopie à force atomique (AFM).....	62
IV.8. Analyse thermogravimétrique (ATG)	63
IV.9. Mesure de la conductivité par la méthode des quatre points	63
IV.10. Mesure de rugosité et d'épaisseur de film par profilométrie	65

Table des matières

Références	66
Chapitre III: Matériau composite (PANI / LiMn₂O₄)	
I. Electropolymérisation de l'aniline	70
I.1. Influence de la concentration de l'aniline	70
I.2. Influence de la vitesse de balayage	72
I.3. Influence de la nature de l'acide	74
II. Films composites PANI / LiMn ₂ O ₄	77
II.1. Electrodeposition et caractérisation électrochimique	77
II.2. Analyses spectrales UV-visible et IRTF	84
II.3. Morphologie et structure des films	86
Conclusion.....	91
Références	92
Chapitre IV: Synthèse de l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit	
I. Structure chimique et degré d'oxydation d'OG	100
II. Structure et morphologie des films d'OG.....	103
III. Structure chimique de l'oxyde de graphène réduit.....	108
IV. Morphologie et structure cristalline du r-OG.....	109
Conclusion.....	112
Référence.....	113
Chapitre V : Films composite polyaniline / Graphène	
I. Stabilité des solutions de précurseurs	119
II. Electrodeposition en milieu neutre sur électrode inerte	121
III. Comportement électrochimique des films dans une solution exempte de monomère	124
IV. Electrodeposition en solution neutre sur fer	127
V. Caractérisation spectrale et morphologie des films déposés	133
Conclusion.....	137

Table des matières

Références	138
Conclusion générale	142

Introduction générale

En 2000, Heeger, MacDiarmid et Shirakawa ont été récompensés du prix Nobel de chimie pour leurs travaux sur les polymères conducteurs [1-3]. Parmi les polymères conducteurs, la polyaniline (PANI) et le polypyrrole (PPy) sont les plus étudiés. Les propriétés de la PANI ont été utilisées dans différents secteurs tels que le domaine du stockage et de transformation d'énergie, la catalyse, les capteurs, les membranes ...etc. En particulier, la PANI a fait l'objet d'un nombre important de travaux ces dernières années dans le domaine de la protection contre la corrosion des métaux. Le mode d'action de la PANI n'est pas encore bien compris. Plusieurs mécanismes de protection sont évoqués dans la littérature : barrière physique, adsorption, protection anodique, déplacement de l'interface électroactive... [1].

Le *Web of Science* recense plus de 10 000 papiers au cours de ces 30 dernières années traitant des aspects chimique, physique ou d'ingénierie de la polyaniline. Cet engouement pour la polyaniline est lié (i) au faible coût des matières premières et en particulier de l'aniline monomère, (ii) à la facilité de synthèse du polymère, (iii) à sa bonne stabilité environnementale, (iv) à sa conductivité électrique élevée et (v) à une spécificité de dopage/dédopage par simple échange de protons [2]. La PANI a pour formule générale $[(-B-NH-B-NH-)_n(-B-N=Q=N-)_{1-n}]_m$, B et Q correspondant respectivement aux unités benzénoïdes et quinonoïdes. La PANI peut se présenter sous 3 états d'oxydation différents : la forme totalement réduite, leucoéméraldine ($n=1$) la forme totalement oxydée, pernigraniline ($n=0$) ont une conductivité limitée. Par contre, la forme éméraldine, correspondant à l'état semi-oxydé du polymère ($n= 0.5$) est la plus intéressante car elle comprend la forme conductrice éméraldine sel (ES) qui évolue en la forme isolante éméraldine base en milieu basique (EB). La forme conductrice ES n'est pas soluble alors que la forme EB présente une solubilité satisfaisante dans des solvants organiques communs tel que la N-méthylpyrrolidone (NMP). La PANI est obtenue par polymérisation oxydative chimique ou électrochimique. Parmi les voies de synthèse par oxydation chimique de l'aniline, on distingue en particulier les méthodes de mélange en solution [3,4], en émulsion [5], en dispersion [6,7] ou par polymérisation enzymatique [8,9]. La PANI formée par oxydation chimique peut se présenter sous une grande variété de nanostructures (granules, nanofibres, nanotubes, nanosphères...) [10,11]. La formation de micelles comme élément structurant [12,13], la formation *in-situ* de

clusters de sels d' anilinium-ion peroxydisulfate [14] et le modèle basé sur des nucléants phénazine [10] ont été évoqués pour expliquer la formation de ces nanostructures.

La PANI peut être également préparée par la technique d'électropolymérisation. Cette méthode consiste à effectuer l'oxydation électrochimique d'une solution du monomère dissous dans un solvant et en présence d'un électrolyte support. On obtient ainsi directement par couplage oxydant de l'aniline un film polymère déposé à la surface de l'anode. La PANI est obtenue en général à l'état dopé car le polymère possède un potentiel d'oxydation inférieur à celui du monomère. Le dopant est l'anion de l'électrolyte support. Le taux de dopage est classiquement compris entre 0.2 et 0.5 ce qui signifie qu'une charge positive est présente pour 2 à 5 unités monomère.

L'ensemble des paramètres expérimentaux (conditions d'électrolyse, nature du sel de fond et du solvant, nature et concentration en monomère...) ont un rôle prépondérant sur la qualité des films obtenus (adhérence, conductivité). Cette voie électrochimique est particulièrement adaptée lorsqu'il s'agit de déposer la PANI sur un substrat conducteur. Elle permet en effet en une seule étape de former un revêtement par polymérisation in situ du monomère. La précipitation du polymère à l'anode est favorisée par le caractère insoluble de la PANI. Contrairement à la polymérisation chimique où le choix de l'anion est limité par la nature de l'oxydant chimique, l'électropolymérisation permet l'insertion d'une grande variété d'anions (carboxylate, perchlorate, hexafluorophosphate, tétrafluoroborate, sulfate, sulfonate, hétéropolyanions...). Les limites et les difficultés associées à cette voie électrochimique sont liés à :

- des temps de dépôt sont le plus souvent encore trop longs : la formation d'un revêtement de 20 μm d'épaisseur nécessite en général plus de 20 minutes d'électrolyse contre seulement 1 à 2 minutes dans le cas d'un dépôt électrophorétique. On peut cependant noter que des vitesses de dépôt jusqu'à 1 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (en mode galvanostatique à une densité de courant de l'ordre de 300 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) sont possibles dans des conditions spécifiques d'électrolyse sans problème apparent de suroxydation des chaînes polymère [15].

- l'oxydation du métal aux potentiels requis lors de la polymérisation.

Ces dernières années, une grande variété d'hybrides et de composites à base de PANI ont été préparés dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques, thermiques ou électriques. Ces excellentes propriétés pouvant être liées à des effets de synergie entre les différents constituants du composite [16,17].

Introduction générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce cadre, en visant à développer de nouveaux composites à base de polyaniline par voie électrochimique afin d'apporter de nouvelles propriétés et fonctionnalités aux matériaux synthétisés. Ces propriétés étant notamment adaptées aux applications visées : les batteries au lithium pour le matériau composite (PANI/LiMn₂O₄) et la protection contre la corrosion pour le composite (PANI/ graphène). L'apport attendu des charges LiMn₂O₄ d'une part et graphène d'autre part seront décrits dans les parties introductives des chapitres 3 et 5, respectivement.

Le manuscrit est divisé en cinq chapitres déclinés comme suit :

Le premier chapitre porte sur une étude bibliographique des polymères conducteurs, leurs différents modes de synthèse, leurs propriétés chimiques, électrochimiques ainsi que leurs principales applications. La deuxième partie s'intéresse à la présentation des batteries ion lithium et plus particulièrement, du matériau de cathode LiMn₂O₄. La dernière partie concerne les méthodes de synthèse et les propriétés du graphène et des composites de graphène.

Le deuxième chapitre définit les méthodes et les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.

Le troisième chapitre décrit la synthèse de la polyaniline par la méthode d'électropolymérisation puis l'élaboration du matériau composite PANI/ LiMn₂O₄ par voie électrochimique et sa caractérisation pour son application en tant que cathode dans les batteries lithium ion.

Le quatrième chapitre présente les résultats associés à la préparation et à la caractérisation d'oxyde de graphène et du graphène réduit par voie chimique.

Le cinquième chapitre est consacré à la préparation des composites PANI/ oxyde de graphène et PANI/ graphène par électrodéposition. Les résultats préliminaires de résistance à la corrosion de ces revêtements déposés sur fer seront également présentés à la fin de ce chapitre.

Enfin, les principaux résultats de ce travail seront résumés dans une conclusion générale et nous proposerons quelques perspectives à ce travail.

Références

- [1] Sakhri, A.; Perrin, F.X.; Aragon, E.; Lamouric, S.; Benaboura, A. Chlorinated Rubber Paints for Corrosion Prevention of Mild Steel: A Comparison between Zinc Phosphate and Polyaniline Pigments. *Corros. Sci.*, **2010**, *52*, 901–909.
- [2] Palaniappan, S.; John, A. Polyaniline Materials by Emulsion Polymerization Pathway. *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, *33*, 732–758.
- [3] Thangarathinavelu, M.; Tripathi, A.K.; Goel, T.C.; Varma, I.K. Preparation and Characterization of polyaniline–PVC Polymer Composite Film. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1994**, *51*, 1347–1349.
- [4] Angelopoulos, M.; Patel, N.; Saraf, R. Amic Acid Doping of Polyaniline: Characterization and Resulting Blends. *Synth. Met.*, **1993**, *55*, 1552–1557.
- [5] Yang, S.; Ruckenstein, E. Processable Conductive Composites of Polyaniline/poly(alkyl Methacrylate) Prepared via an Emulsion Method. *Synth. Met.*, **1993**, *59*, 1–12.
- [6] Gill, M.; Mykytiuk, J.; Armes, S.P.; Edwards, J.L.; Yeates, T.; Moreland, P.J.; Mollett, C. Novel Colloidal Polyaniline–silica Composites. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 108–109.
- [7] Gill, M.; Armes, S.P.; Fairhurst, D.; Emmett, S.N.; Idzorek, G.; Pigott, T. Particle Size Distributions of Polyaniline-Silica Colloidal Composites. *Langmuir*, **1992**, *8*, 2178–2182.
- [8] *Polymer Synthesis/Polymer Engineering*; Advances in Polymer Science; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, **1995**; Vol. 121.
- [9] Liu, W.; Kumar, J.; Tripathy, S.; Senecal, K.J.; Samuelson, L. Enzymatically Synthesized Conducting Polyaniline. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 71–78.
- [10] Stejskal, J.; Sapurina, I.; Trchová, M. Polyaniline Nanostructures and the Role of Aniline Oligomers in Their Formation. *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, *35*, 1420–1481.
- [11] Liu, P.; Zhang, L. Hollow Nanostructured Polyaniline: Preparation, Properties and Applications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **2009**, *34*, 75–87.
- [12] Qiu, H.; Wan, M.; Matthews, B.; Dai, L. Conducting Polyaniline Nanotubes by Template-Free Polymerization. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 675–677.
- [13] Zhang, X.; Manohar, S.K. Polyaniline Nanofibers: Chemical Synthesis Using Surfactants. *Chem. Commun.*, **2004**, 2360–2361.

- [14] Zhang, X.; Kolla, H.S.; Wang, X.; Raja, K.; Manohar, S.K. Fibrillar Growth in Polyaniline. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*, 1145–1152.
- [15] Aeiyaeh (S.); Lacaze (P.C.); Hedayatullah (M.); Petitjean (J.). Itodys-Sollac, **1995**.
- [16] Zhang, Q.; Li, Y.; Feng, Y.; Feng, W. Electropolymerization of Graphene Oxide/polyaniline Composite for High-Performance Supercapacitor. *Electrochimica Acta*, **2013**, *90*, 95–100.
- [17] Wang, Z.; Yuan, J.; Li, M.; Han, D.; Zhang, Y.; Shen, Y.; Niu, L.; Ivaska, A. Electropolymerization and Catalysis of Well-Dispersed Polyaniline/carbon Nanotube/gold Composite. *J. Electroanal. Chem.*, **2007**.

Chapitre I : Etude bibliographique

L'objectif de ce chapitre est de présenter dans un premier temps, les principales propriétés des matériaux polymères conducteurs en nous focalisant plus particulièrement sur la polyaniline qui est le polymère conducteur objet de notre étude. Dans une deuxième partie, un rappel bibliographique sur les batteries ion lithium et sur la structure et l'utilisation de LiMn_2O_4 sera effectué. Enfin, le graphène et son utilisation comme renfort pour les matrices de polymères seront décrits dans une dernière partie.

I. Les polymères conducteurs

La plupart des polymères sont de bons isolants électriques et toute conductivité électrique dans un polymère fut considérée dans un premier temps comme un phénomène indésirable.

Vers les années 1970, d'excellentes propriétés de conductivité dans certains polymères sont découvertes, ce qui permet le développement d'une nouvelle classe de matériaux appelés polymères conducteurs électroniques intrinsèques (PCEI) [1]. Cette classe de polymères conducteurs prend une importance croissante, grâce à l'attribution du prix Nobel de chimie en l'an 2000 à A.Heeger, A. MacDiarmid et H. Shirakawa, suite à la découverte du premier polymère conducteur, le polyacétylène (PA) en 1977 [2]. Dès lors, de nombreux polymères conjugués alliant une conductivité électrique élevée et une bonne stabilité ont été décrits.

I.1. Mécanisme de conduction dans les polymères conducteurs

Une structure de bande peut être décrite à partir de la structure électronique des polymères π -conjugués (Figure I.1) [3]. A l'état solide, les matériaux possèdent une bande de valence (BV) où se trouvent tous les électrons et une bande de conduction (BC). La bande de valence est séparée de la bande de conduction par une bande interdite appelée couramment gap, dans les semi-conducteurs, comme dans les isolants. L'amplitude du gap varie selon le type de molécule (conducteurs, semi-conducteurs ou métal) [4]. Pour que la conduction électrique ait lieu, il faut qu'un électron se déplace vers une place vacante (trou) et l'occupe.

Quand les bandes sont complètement remplies ou vides, il ne peut pas y avoir de conduction. Le gap entre la bande de valence et la bande de conduction est dans ce cas supérieur à 5 eV. Les polythiophènes possèdent des gaps entre 1.7 et 2.3 eV et font donc partie des matériaux semi-conducteurs. Pour obtenir une conduction dans un tel matériau, il faut que les électrons circulent dans le matériau en passant de la bande de valence à la bande de conduction ; il faut donc fournir une énergie d'excitation supérieure au gap (par activation thermique, électromagnétique, irradiation, etc...).

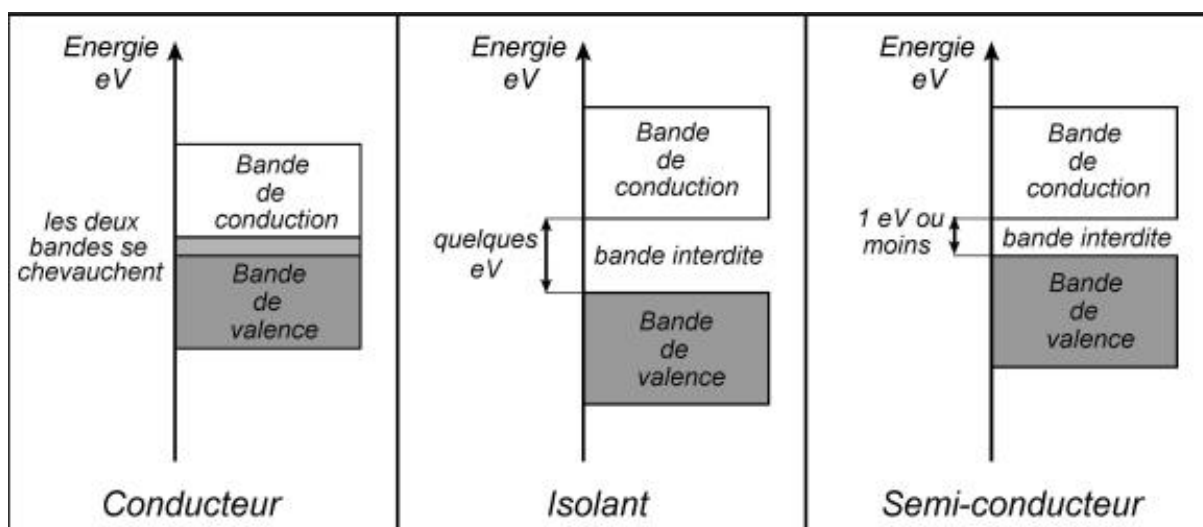


Figure I.1 : Schéma de bande de matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants [3].

Le principe du dopage d'un polymère conducteur consiste à créer des défauts appelés solitons. Ces solitons ne sont pas stables, ils se couplent pour donner des ions radicaux appelés polarons. Ces derniers génèrent des états d'énergie au niveau de la bande interdite. La conduction est créée par le déplacement des polarons sur la chaîne macromoléculaire.

Le dopage dans les polymères conducteurs électroniques intrinsèques (PCEI) peut être effectué par voie chimique (réaction d'oxydo-réduction ou réactions acide-base) ou par voie électrochimique, il consiste à introduire des espèces accepteur ou donneur d'électrons au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées [5].

L'apparition des charges électriques sur les chaînes participant à l'augmentation de la conductivité qui peut atteindre des valeurs proches de celle des métaux (Figure I.2) L'augmentation du taux de dopage conduit à une transition métal-isolant.

L'introduction des espèces dopants ou contre ions qui demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères lors du dopage, influe sur les propriétés de transport électrique du matériau : il a été montré que leur rôle pouvait être déterminant dans l'organisation structurale dans la mise en solution et dans la stabilisation d'un état de type métallique [5]. La conductivité de polymère conducteur intrinsèque dopé dépend de la longueur de conjugaison, du type de dopage et du taux de dopage. La conductivité de certains polymères conducteurs intrinsèques (PCI) peut donc être comparable à celle des métaux (Figure I.2). La conductivité maximale rapportée à ce jour de tous les polymères conducteurs intrinsèques est de l'ordre de 10^7 S.m^{-1} , qui est comparable à celle du cuivre ($5.7 \times 10^7 \text{ S/m}$).

Ce résultat a été atteint avec du Polyacétylène (PAC) par N. Theophilou et al. En 1987 [6], puis par Jun Tsukamoto et al en 1990 [7]. Le PAC est très instable à l'air qui fait de lui un mauvais candidat pour concurrencer les métaux, malgré sa forte conductivité.

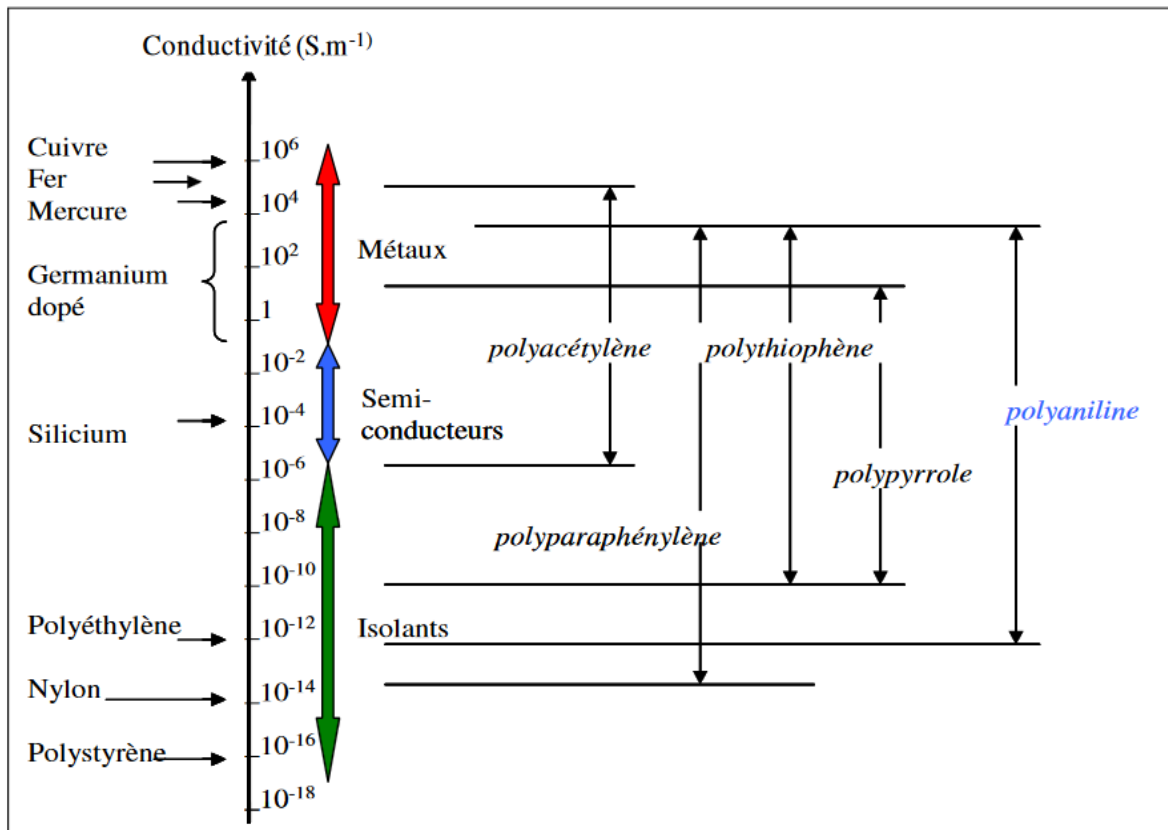


Figure I.2 : Comparaison des conductivités de divers PCI avec celles de matériaux classiques [8].

I.2. Méthodes de dopage

Le dopage des polymères peut être réalisé par les méthodes suivantes :

- **Dans le processus de dopage gazeux**, exposition des polymères aux vapeurs de l'agent dopant sous vide. Le contrôle du degré de concentration en agent dopant dans les polymères se fait à partir de la température, le vide et le temps d'exposition.
- **Le dopage en solution**, utilisation d'un solvant dans lequel les produits du dopage sont solubles. Les solvants généralement utilisés sont des solvants polaires comme le toluène, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le nitrométhane. Le polymère est traité avec la solution dopante.

- **Dans la technique de dopage électrochimique**, le dopage et la polymérisation se font souvent simultanément. Les charges positives du polymère sont compensées par des anions provenant de l'électrolyte qui joue le rôle de dopant.
- **L'auto-dopage** dans la chaîne polymère, l'agent dopant pour le polymère est le groupe ionisable présent dans la structure du polymère. L'auto-dopage ne nécessite pas d'agent de dopage externe.
- **Dopage par échange d'ions**, dans ce cas des radiations de haute énergie tels que les rayons Gamma, le faisceau électronique et les radiations de neutrons sont utilisés pour le dopage des polymères par des agents dopants neutres. L'irradiation par les rayons gamma en présence du gaz SF₆ ou des radiations de neutrons en présence de I₂, a été utilisée pour doper le polythiophène. On suppose que les molécules neutres, tel que SF₆ et le I₂, se décomposent d'abord en espèces d'agents dopants actifs sous une radiation de grande énergie.

Parmi ces méthodes de dopage, les trois premières sont les plus utilisées en raison de la facilité de leur mise en œuvre et leur faible coût de réalisation.

La conductivité électrique des polymères est influencée par plusieurs facteurs parmi lesquels on peut citer : la structure chimique du polymère, son degré de cristallinité et le taux de dopage.

La réactivité chimique de l'agent dopant avec le polymère est un facteur important conditionnant en partie la conductivité électrique d'un polymère. L'efficacité d'un même agent dopant n'est pas identique selon le polymère considéré. L'iode améliore la conductivité du polyacétylène de 10 à 12 fois sa valeur, par contre il n'arrive pas à doper le sulfure de polyphénylène ou le polyparaphénylène à cause de sa faible capacité d'oxydation. Le pentafluoro arsenique (AsF₅) est un très fort agent dopant oxydant : il peut doper avec succès le polyacétylène, le sulfure de polyphénylène ou le polyparaphénylène.

I.3. Polyaniline

La polyaniline (PANI) est produite par polymérisation oxydative de l'aniline. La polyaniline peut être préparée à différents degrés d'oxydation. La stabilité, la facilité de préparation et ses propriétés électriques, optiques et électrochimiques font de ce polymère un composé unique dans la famille des polymères conducteurs. Dès 1910, Green et Woodhead effectuent la synthèse de la polyaniline par oxydation chimique avec le persulfate d'ammonium. Il se formait alors, une poudre vert foncée [9]. Ces produits d'oxydation sont

pas alors considérés comme étant des chaînes macromoléculaires et serviront de colorants de synthèse dans l'industrie textile. Les premiers articles traitant de l'électropolymérisation de l'aniline réalisée avec succès ont été publiés au début des années soixante [10]. Ce n'est que vers les années 1980, que Mac Diarmid décrivit la polyaniline comme un nouveau polymère conducteur.

I.3.1. Différentes formes de la polyaniline

La structure de la polyaniline peut être décrite par la formule représentée dans la Figure I.3. Cette formule est le résultat direct de l'oxydation, dans certaines conditions, du monomère d'aniline.

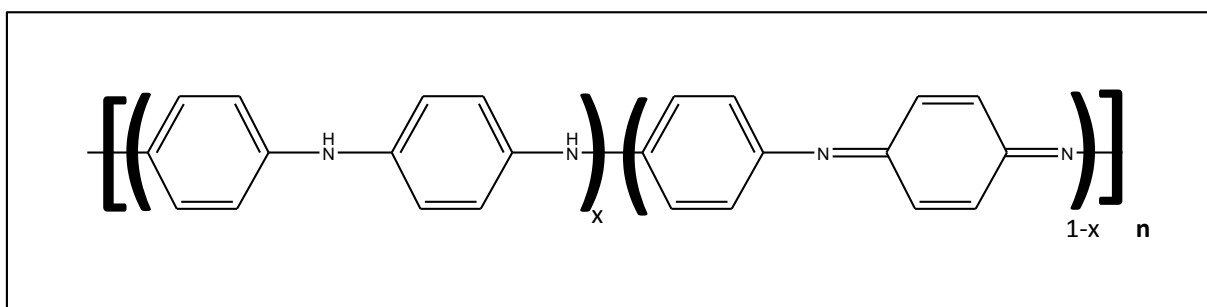


Figure I.3 : Structure générale de la polyaniline. La valeur de x définit le degré d'oxydation du polymère [11].

A chaque degré d'oxydation x correspond une forme bien particulière de polyaniline, possédant des propriétés physiques et chimiques propres.

Les formes dites base de polyaniline décrites dans la Figure I.4 ont une conductivité inférieure à 10^{-5} S/cm. Les formes totalement réduite leucoéméraldine base (a) et totalement oxydée pernigraniline base (c) sont instables dans l'air. La leucoéméraldine base sous forme de poudre blanche est un agent réducteur fort qui réagit facilement avec l'oxygène de l'air donnant l'éméraldine base (b) [12,13]. La pernigraniline base, qui se présente sous forme de poudre rouge, partiellement cristalline subit une dégradation hydrolytique qui mène à une coupure de chaînes [14–16]. Par contre, l'éméraldine base, de couleur bleu foncé, correspond à la forme semi-oxydée de la polyaniline stable dans l'air et pouvant être stockée pendant plusieurs mois sans modification de sa structure chimique. En raison de sa stabilité, l'éméraldine base est la forme la plus étudiée de polyaniline base. L'éméraldine base est soluble dans certains solvants polaires tels que la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP).

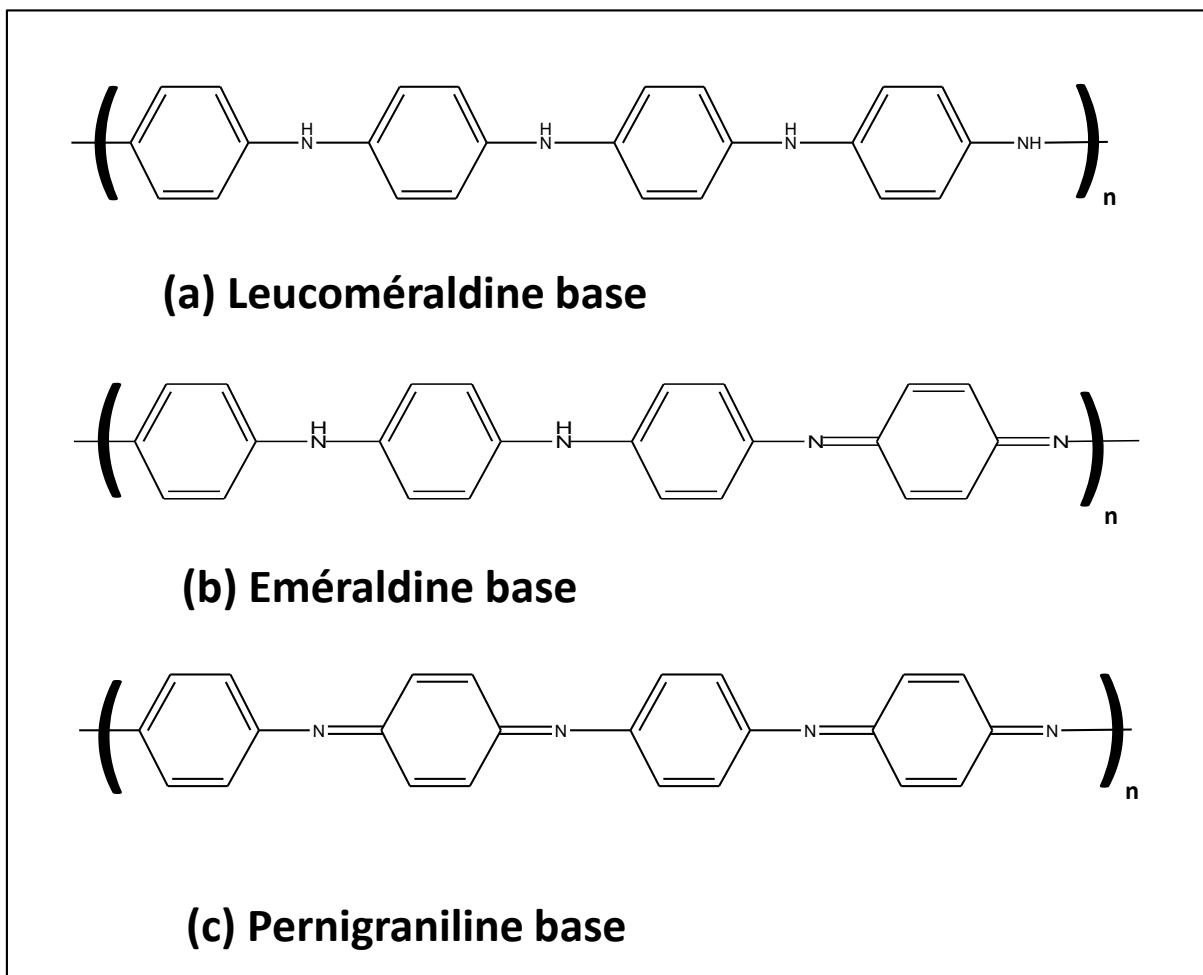


Figure I.4 : Différentes formes de la polyaniline base.

La seule forme conductrice de la polyaniline est la forme émeraude sel (Figure I.5), de couleur verte et pouvant atteindre des conductivités de quelques dizaines de S/cm [17]. Elle possède des charges apportées par dopage (protonation). Contrairement à la forme émeraude base, la forme émeraude sel est insoluble dans la plupart des solvants usuels, comme beaucoup d'autres polymères conducteurs, et reste donc difficile à mettre en œuvre dans les procédés standard de microfabrication.

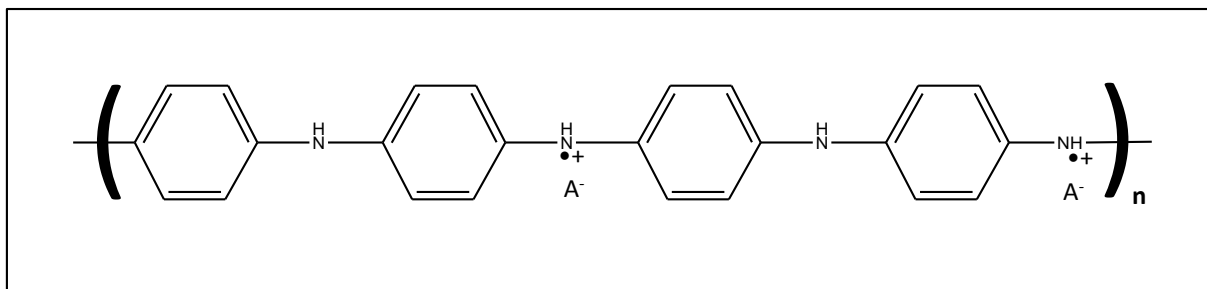


Figure I.5 : Forme conductrice émeraude sel de la polyaniline.

Le tableau I.1 résume les différentes formes de polyaniline rencontrées, en fonction de leur degré d'oxydation, de leur conductivité et de leur couleur.

Valeur de x	Nom de la forme de PANI	Couleur	Conductivité (S/cm)
1	leucoéméraline base	Blanc	$<10^{-5}$
0.5	éméraldine base	Bleu	$<10^{-5}$
0	pernigraniline base	Violette	$<10^{-5}$
	éméraldine sel	Verte	~ 15

Tableau I.1 : Différentes formes de polyaniline rencontrées dans la littérature [17].

I.3.2. Dopage de la polyaniline

Les deux types de dopage qui peuvent être appliqués dans le cas de la polyaniline, sont des dopages par réactions d'oxydo- réduction ou acido-basique. Sur le schéma de la (Figure I.6) la procédure de protonation de la polyaniline est présentée. L'oxydation partielle de la leucoéméraldine base (Figure I.6 (a)), conduit à la formation d'éméraldine sel (Figure I.6 (b)). On peut obtenir le même produit par protonation de la forme émeraude base (Figure I.6 (d)) [18]. La protonation des groupes imine de la polyaniline s'accompagne de l'insertion d'anions dans le polymère pour neutraliser la charge positive de la chaîne polymère. Les acides les plus utilisés pour doper la polyaniline émeraude base sont l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide camphorsulfonique (CSA). Ce dernier acide est intéressant car, en s'insérant entre les chaînes polymère lors du dopage, il confère une certaine solubilité en milieu organique à la PANI dopée.

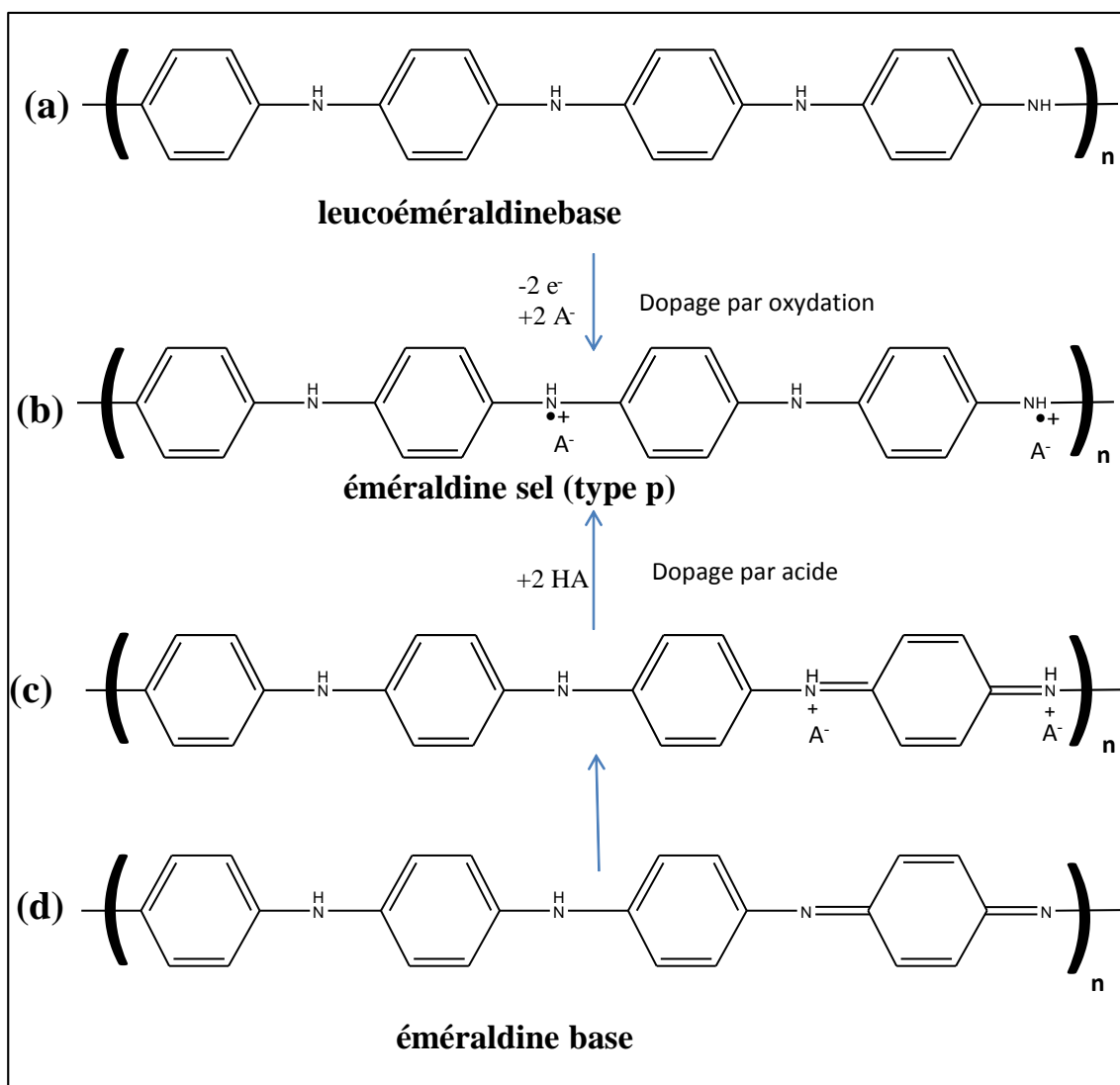


Figure I.6 : Dopage de la polyaniline.

Les interactions entre les charges positives et les électrons π du polymère mènent à une distribution uniforme des charges le long de la chaîne polymère, en formant des polarons avec une forte stabilisation énergétique (Figure I.6 (b)) [19,20]. Les deux types de dopage conduisent à une polyaniline semi-conductrice de type p, dans laquelle les porteurs de charges sont positifs. Il est aussi possible de synthétiser de la polyaniline de type n par dopage avec un réducteur fort (NaH, KH) [21]. La forme conductrice de la polyaniline a été largement utilisée comme matériau actif d'électrode[22].

I.3.3. Méthodes de synthèse et de dépôt de la polyaniline

II.3.3.1. Synthèse et dépôt par oxydation chimique

La méthode la plus connue est la polymérisation par oxydation chimique. Elle peut se faire en milieu aqueux ou organique avec des oxydants inorganiques tels que le persulfate d'ammonium ((NH₄)₂ S₂O₈), l'iodate de potassium (KIO₃), le permanganate de potassium (KMnO₄), le trichlorure de fer (FeCl₃), le chromate de potassium (K₂CrO₄), le bromate de potassium (KBrO₃) ou le trioxochlorate de potassium (KClO₃) [17], [23], [24], [25]. La température a une grande influence sur les propriétés du produit obtenu et particulièrement, sur sa masse moléculaire [26]. Un autre paramètre important influençant les propriétés du polymère est le rapport molaire du monomère sur l'oxydant [27]. La synthèse la plus utilisée est réalisée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 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 [15]. 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° [28]. La durée de réaction varie généralement entre 1 et 2 heures

Cette méthode de synthèse permet d'obtenir de la polyaniline sous sa forme conductrice (éméraldine sel). L'éméraldine base est le plus souvent obtenue par traitement de l'éméraldine sel avec une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH). Pour déposer la polyaniline synthétisée par oxydation chimique, sous forme de couches minces sur un substrat, plusieurs méthodes de dépôt sont possibles : dépôts in-situ, par enduction centrifuge (spin-coating) et par drop-casting.

- Dépôt in-situ

Cette méthode consiste à déposer simultanément la polyaniline sur un substrat pendant sa polymérisation par oxydation [29–32]. L'épaisseur et la structure chimique de la couche dépendent fortement du temps d'immersion du support dans la solution de polymérisation [33].

- Dépôt par enduction centrifuge

Cette méthode consiste à dissoudre la poudre d'éméraldine base dans un solvant adéquat, en général la NMP et à déposer la solution sur le substrat mis en rotation par une tournette. L'épaisseur de la couche mince polymère obtenue dépend de la viscosité de la solution, de la vitesse de rotation et de la durée d'étalement. Afin d'obtenir une couche mince

éméraldine sel, le film d'éméraldine base est dopé en le plongeant dans une solution aqueuse acide.

-Dépôt par drop-casting

Quelques gouttes de la solution de monomère et d'oxydant sont déposées sur la surface du substrat. L'inconvénient de cette méthode est qu'il est difficile d'obtenir un état de surface uniforme sur tout le support.

I.3.3.2. Synthèse et dépôt par voie électrochimique

La synthèse de la polyaniline par voie électrochimique a été développée au début des années soixante [10]. Les films polymère sont obtenus en mode galvanostatique (à courant constant), en mode potentiostatique (à potentiel constant) ou en mode potentiodynamique à vitesse de balayage en potentiel constante [9].

Les dépôts de polyaniline ont été préparés sur différents types de substrats conducteurs : verre conducteur revêtu d'une fine couche d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), Fe, Cu, Au, graphite, ... [24,34] La polymérisation électrochimique est le plus souvent effectuée dans des milieux aqueux à faible pH en utilisant des acides inorganiques tels que HCl ou H₂SO₄ comme électrolyte support [16,35–37]. La polymérisation électrochimique de l'aniline est en général réalisée à température ambiante, mais quelques expériences comparatives ont été effectuées à 0 C° [38]. L'état d'oxydation du polymère est contrôlé par le potentiel de l'électrode. Comparée à la synthèse chimique, cette technique présente plusieurs avantages [28,39]: (i) aucune extraction à partir du mélange de monomères-solvant-oxydant n'est nécessaire, (ii) le degré d'oxydation du polymère et l'épaisseur de la couche déposées peuvent être contrôlés par les paramètres d'électropolymérisation (courant imposé, potentiel de l'électrode et nombre de cycle respectivement pour les modes galvanostatique, potentiostatique et potentiodynamique ou encore temps de dépôt en modes potentiostatique et galvanostatique), (iii) la synthèse du polymère et le dépôt du polymère sur le substrat sont réalisés simultanément. Néanmoins, cette méthode possède aussi des inconvénients : cette technique n'est pas adaptée aux substrats non conducteurs et le dépôt sur substrats oxydables est difficile car la dissolution du métal dans le milieu de polymérisation se produit souvent à des potentiels moins anodiques que le potentiel d'oxydation de l'aniline. Cette dissolution du métal peut soit entraver totalement la formation du dépôt polymère ou conduire à des films de mauvaise qualité. Nous reviendrons plus en détail sur cet aspect dans le chapitre 5.

II.3.3.3. Synthèse et dépôt par voie plasma

Le dépôt par plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) est une méthode plus récente que les méthodes évoquées précédemment [40,41]. L'activation de la polymérisation est réalisée à l'aide d'un plasma d'aniline. L'aniline, en phase gazeuse, est introduite dans le réacteur plasma sous vide. La vapeur d'aniline est diluée dans un gaz vecteur, généralement l'azote. La phase plasma constitue des fragments d'aniline qui vont se recombiner et se déposer sur le support, afin de former une couche mince de polyaniline plasma plus ou moins réticulée. La littérature décrit l'obtention de dépôts de polyaniline plasma qui après dopage acide ou par l'iode (I_2), donnent lieu aux formes conductrices de la polyaniline [42]. La structure et l'épaisseur de la couche dépendent fortement des paramètres de la décharge, comme par exemple, le temps de dépôt, la pression, la puissance appliquée, le type de gaz vecteur, la fréquence et le type de la décharge, continu ou pulsé. Cette technique a plusieurs avantages par rapport aux méthodes précédentes : la simplicité de mise en œuvre, la polymérisation se déroulant dans un milieu sec et propre sans solvant et oxydant et la possibilité de déposer de la polyaniline sur des substrats de faible taille pour des applications micro-systèmes (micro-capteurs).

I.3.4. Mécanisme de polymérisation de l'aniline

Même si de nombreuses équipes se sont intéressées au mécanisme de polymérisation de l'aniline [17,43–46] ces mécanismes restent encore à ce jour mal connus. La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère, afin d'obtenir un cation radical (Figure I.7).

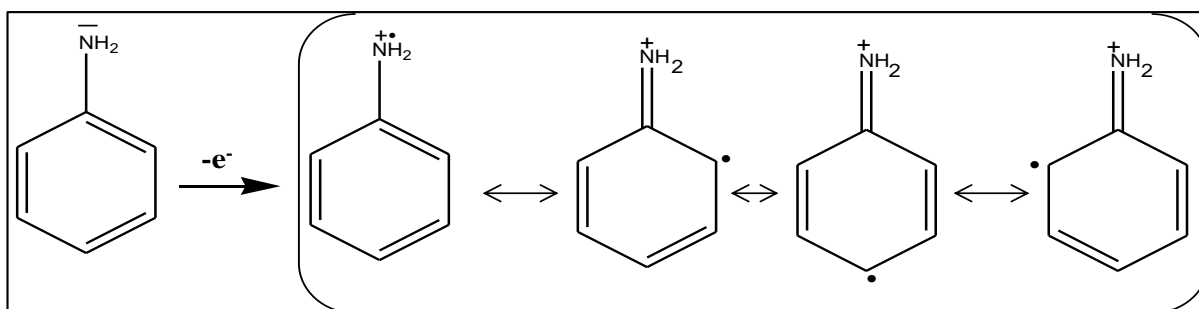


Figure I.7 : Formation du cation radical de l'aniline.

Dans la suite, deux mécanismes sont proposés :

- le couplage du cation radical formé avec une molécule neutre de l'aniline (Figure I.8).
- ou le couplage de deux cations radicaux (Figure I.9).

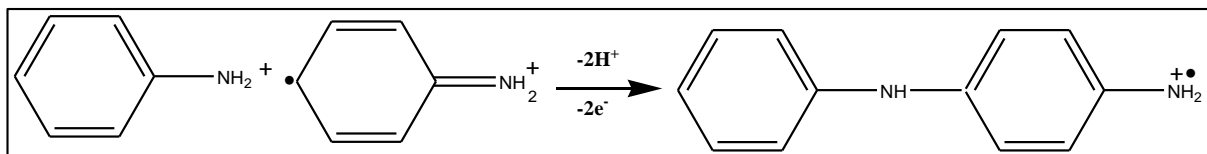


Figure I.8 : Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.

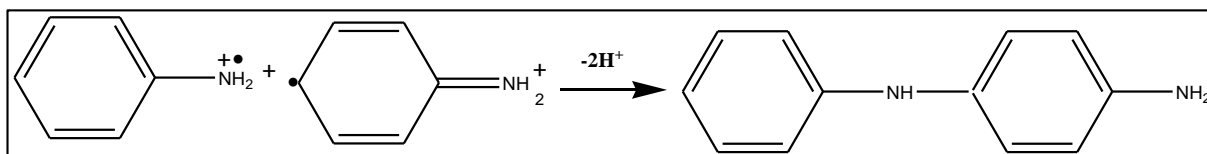


Figure I.9 : Couplage de deux cations radical.

Dans la littérature le deuxième mécanisme est plus largement accepté. Dans l'étape de propagation de la chaîne polymère, le dimère est oxydé en un cation radical, puis est de nouveau couplé avec un cation radical produit par l'oxydation de l'aniline ou peut être couplé avec un autre dimère de type cation radical (Figure I.10).

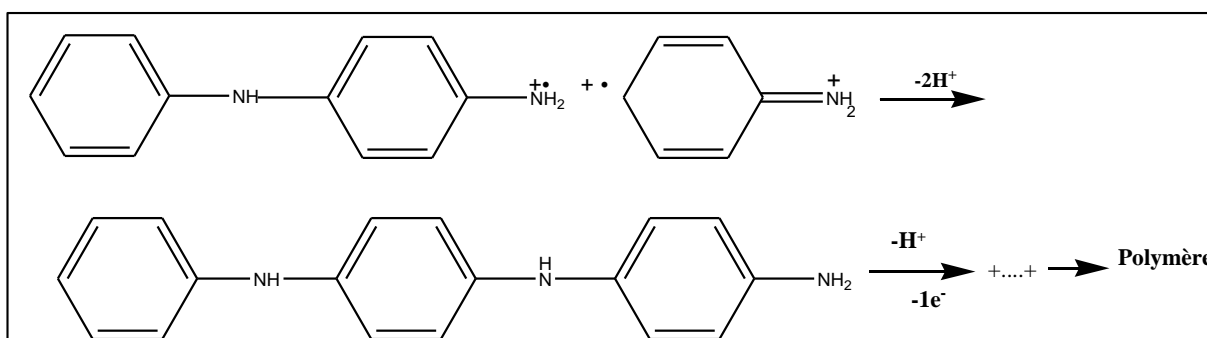


Figure I.10 : Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.

La chaîne polymère obtenue par le mécanisme décrit ci-dessus est sous la forme réduite (leucoéméraldine). Lors de l'étape de propagation, cette forme est alors oxydée et se transforme en pernigraniline, comme schématiquement présenté Figure I.11.

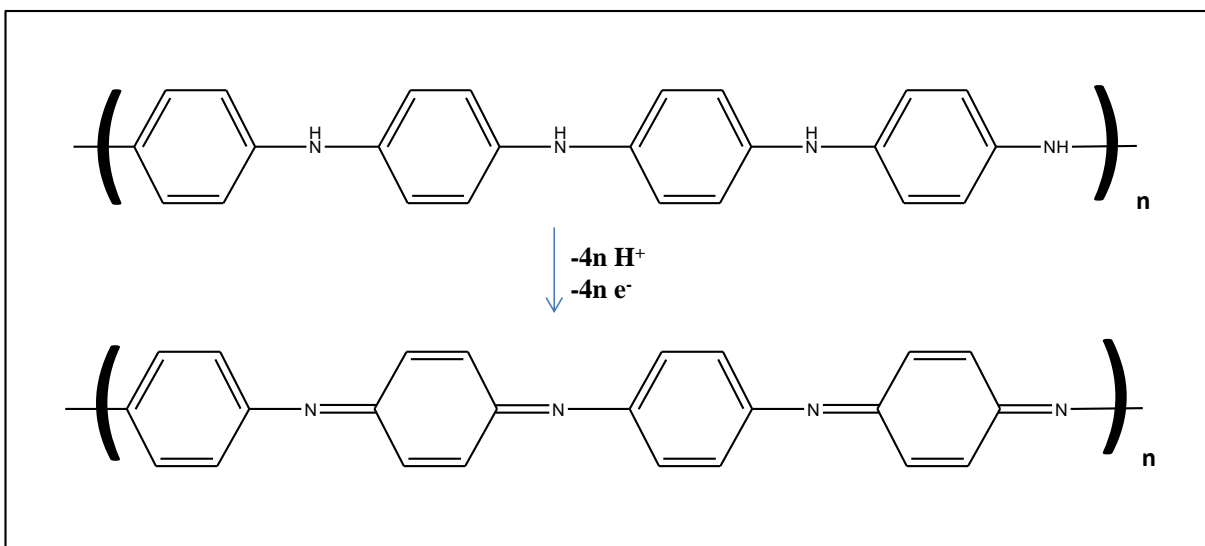


Figure I.11 : Oxydation de la forme leucoéméraldine.

Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit à l'état semi-oxydé (éméraldine) par l'intermédiaire de réactions d'oxydo-réduction du monomère (Figure II.12)

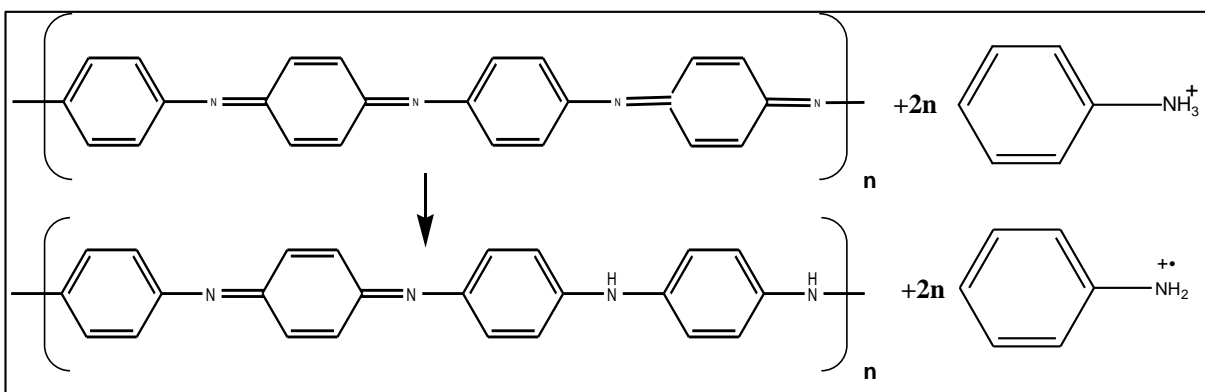


Figure I.12 : Transformation de l'état totalement oxydé ($x = 0$) à l'état semi-oxydé ($x = 0.5$).

La polymérisation se fait dans un milieu acide, ce qui permet simultanément la protonation de la forme base de la polyaniline. À ce stade de réaction, la polyaniline est sous sa forme éméraldine sel.

I.3.5. Applications de polymères conducteurs

Les propriétés remarquables des polymères conducteurs permettent d'envisager un large champ d'applications parmi lesquels on peut citer :

I.3.5.1. Batteries rechargeables organiques

La fabrication de batteries rechargeables organiques a été parmi les premières applications industrielles des polymères conducteurs. Les propriétés électrochimiques de

plusieurs polymères conducteurs ont été étudiées. La polyaniline est une candidate très prometteuse pour les électrodes de batteries grâce à sa stabilité dans l'air et ses excellentes propriétés électrochimiques [47]. C'est dans les années 80 que, T. Nakajima et T. Kawagoe de la société Bridgestone au Japon ont utilisé la polyaniline (PANI) dopée comme constituant de batteries [48].

I.3.5.2. Protection des métaux contre la corrosion

Les mécanismes par lesquels les revêtements de polyaniline protègent les métaux contre la corrosion sont multiples et sont loin d'être élucidés.

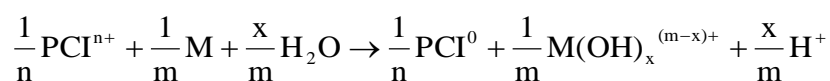
Parmi les différents modes d'action, on distingue :

- un effet barrière : cet effet d'écran vis-à-vis des agents extérieurs (eau, oxygène, ions...) peut contribuer significativement à la protection anticorrosion. La forme émeraldine base (EB) de la polyaniline constitue une barrière physique plus efficace que la forme sel d'émeraldine (ES) conductrice [49].

- l'affinité métal/aniline et métal/polyaniline : les dérivés de l'aniline s'adsorbent facilement sur les substrats métalliques tels que le fer. Ces composés et leur polymère sont d'ailleurs d'excellents inhibiteurs de la corrosion du fer en milieu acide [50]. Cette affinité facilite l'électropolymérisation en favorisant l'adsorption du monomère électroactif sur le métal et en limitant l'électrodissolution du métal. Elle contribue sans doute aussi à la bonne adhérence des films de polyaniline.

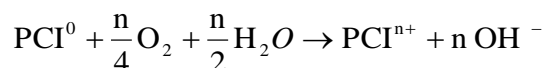
- une protection anodique : les valeurs des potentiels redox de la polyaniline sont supérieures aux potentiels redox du fer, de l'aluminium ou du zinc. La polyaniline émeraldine sel peut donc exercer une protection anodique analogue à l'action des ions chromate (Equation 1). Ce mode d'action se caractérise notamment par un déplacement anodique du potentiel de corrosion dans la région de potentiels du métal passivé.

Equation 1



Le PCI dopé intervient dans ce mécanisme comme électrocatalyseur car il est régénéré par oxydation par l'oxygène atmosphérique ou dissous (Equation 2).

Equation 2



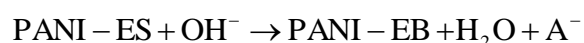
Des analyses XPS révèlent la réduction de PANI-EB en PANI-LB lorsque le substrat est conducteur (acier) [51]. Cette réaction est mise en évidence après seulement quelques jours d'exposition dans des conditions ambiantes. La PANI-EB est régénérée après 8 minutes d'exposition du film à l'air et à 165°C. La forme non dopée EB de la polyaniline, bien que non conductrice, semble donc présenter une certaine aptitude au stockage et transfert de charges.

Les PCI instables à l'état non dopé (isolant) tels que la polyaniline ou le polypyrrole sont susceptibles d'agir plus efficacement selon ce mécanisme que les PCI à état non dopé stables (polythiophène).

L'ion dopant A^- expulsé lors de la réduction du PCI (Equation 1) peut s'associer avec les ions métalliques générés à la base des défauts du film pour former des complexes insolubles passivants [52].

- le déplacement de l'interface électroactive : à l'état dopé, le polymère déplace l'interface électroactive de l'interface métal/solution à l'interface polymère/solution. La conductivité électronique du polymère dopé et le gradient de concentration d'oxygène au travers du film de polyaniline favoriseraient le déplacement de la réaction de réduction de O_2 vers l'interface polyaniline/solution. Cela devrait en principe minimiser les risques de délamination cathodique associés à une alcalinisation à l'interface métal/polymère.

Notant : dans le cas de la PANI-ES, la réaction suivante peut également limiter les risques associés à la production de OH^- lors de la réduction de O_2 :



II. Les batteries lithium ion

C'est la firme Sony qui commercialisa en 1991 la première batterie Li-ion. Elle était destinée à alimenter des caméscopes. Pour cette batterie, le matériau actif était du LiCoO_2 pour l'électrode positive et du coke pour l'électrode négative, mais le principe de fonctionnement est générique pour les différents matériaux d'intercalation utilisés pour les électrodes [53].

II.1. Principe de fonctionnement

Les batteries sont des accumulateurs électrochimiques. Elles sont capables de convertir de l'énergie électrique en un processus chimique réversible. Les types d'accumulateur les plus courants sont de type Plomb-acide, Ni-Cd (nickel-cadmium), Ni-MH (nickel hydrure métallique) (nickel- et lithium-ion). Parmi tous les systèmes de batteries, les batteries Li-ion peuvent fournir une densité d'énergie plus élevée grâce au lithium qui est le composé le plus électropositif (-3.04 V/ électrode hydrogène standard) et le métal le plus léger ($\rho = 0.534 \text{ g.cm}^{-3}$) [54]. La cellule électrochimique des batteries est composée de trois parties : une anode (négative), une cathode (positive) et un électrolyte. Pendant la décharge, le lithium de l'électrode négative se désinsère de la structure cristalline du matériau, migre et diffuse sous forme ionique à travers l'électrolyte, et vient s'insérer dans le réseau cristallin du matériau de l'électrode positive. Le transfert d'un ion Li^+ dans le circuit interne de l'accumulateur est égalé par le passage d'un électron dans le circuit électrique externe, produisant ainsi un courant électrique. Lors de la charge, le processus inverse est enclenché par l'apport d'un courant extérieur et les ions Li^+ vont venir se réinsérer dans la structure du matériau de l'électrode négative. Ces réactions sont résumées sur la Figure ci-dessous

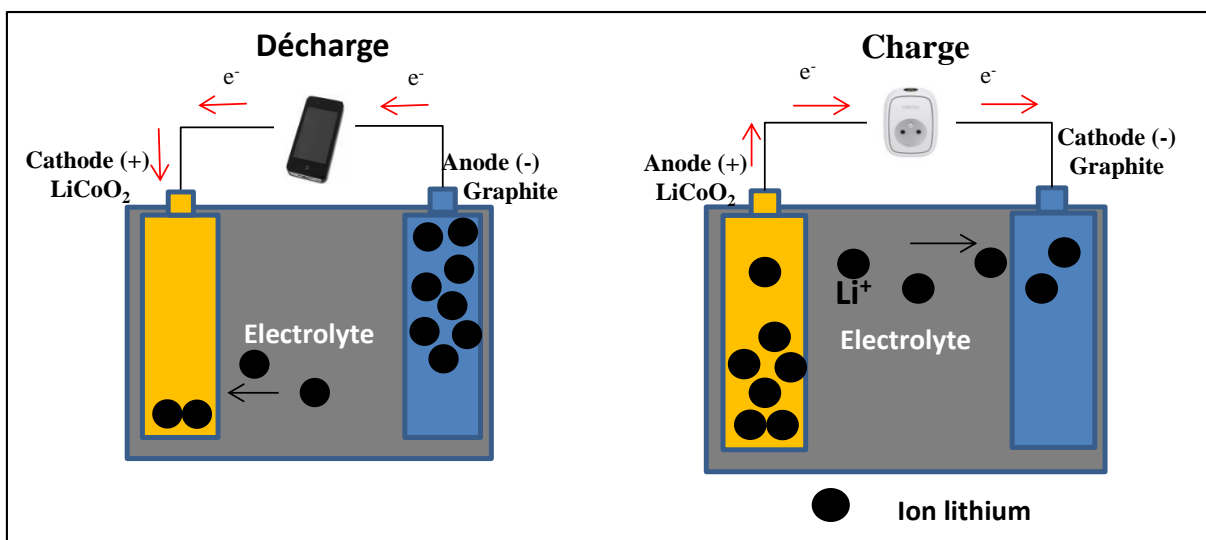
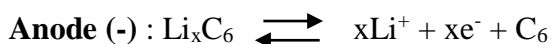
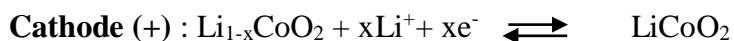


Figure II.1 : Schéma de fonctionnement de l'insertion / désinsertion des ions lithium au cours de la charge / décharge d'une batterie lithium-ion.

Pour les technologies les plus utilisées aujourd'hui, l'électrode positive comporte généralement un oxyde et l'électrode négative est constituée de graphite. Lors de la décharge de l'accumulateur, les réactions suivantes se produisent :





La batterie lithium ion est une batterie qui fournit une tension de 3.7 V pour une densité d'énergie de 150 mAh/ g.

II.2. Le spinelle du lithium de manganèse

Un composé d'intercalation de Li idéal doit être apte à accueillir le lithium sur de grandes plages de concentration. Il doit également avoir une faible barrière à la diffusion du lithium, une haute conductivité électronique, un faible potentiel chimique de lithium, une grande capacité et une bonne stabilité de la structure vis à vis du processus charge / décharge. Les oxydes de métaux de transition du lithium présentent de telles caractéristiques et sont donc largement utilisés comme matériau de cathode dans les batteries lithium-ion [55].

Le spinelle du lithium de manganèse LiMn_2O_4 a été suggéré comme cathode pour les batteries au lithium-ion dès 1983 [56] et a depuis suscité l'intérêt de nombreux chercheurs [55,57]. Comparé au LiCoO_2 couramment utilisé, le LiMn_2O_4 présente plusieurs atouts : son coût est faible, il n'est pas toxique et ne nuit pas à l'environnement. LiMn_2O_4 est un semi-conducteur avec une bande interdite égale à 1.3 eV et conductivité électrique de l'ordre de 10^{-6} S/ cm [58]. La capacité spécifique théorique de LiMn_2O_4 est de 148 mA h / g [59]. Cette capacité théorique est compétitive avec les matériaux existants et l'hôte réseau 3-D devrait bien fonctionner dans la région 4V. Cependant, LiMn_2O_4 présente certains inconvénients tels qu'une capacité spécifique utile assez faible, de l'ordre de 110-120 mAh / g et une mauvaise tenue au cyclage. Cette mauvaise tenue au cyclage s'explique essentiellement par la dissolution du manganèse, problème largement accentué avec la température. [60].

La réaction électrochimique qui se déroule au niveau de la cathode pour extraire le Li du LiMn_2O_4 se produit dans une plage de potentiel comprise entre 3 V et 4.5 V (intercalation/désintercalation des ions Li) et peut être exprimée par la réaction d'oxydation suivante :



La réduction du LiMn_2O_4 peut être effectuée en une seule étape à 3 V. La réaction de désinsertion des ions lithium (1) dans la région haut potentiel 4 V correspondant à la charge s'accompagne de l'oxydation théorique de Mn^{3+} en Mn^{4+} . La réaction de décharge qui est la réaction inverse correspond à la réduction du Mn^{4+} en Mn^{3+} . La réaction d'oxydation se produit en deux étapes dans un domaine de composition $0 \leq x \leq 0.5$ vers 4V qui est caractéristique d'une augmentation continue du potentiel correspondant à l'extraction

d'environ la moitié des ions Li^+ des sites 8a, et la deuxième étape dans le domaine de composition $0.5 \leq x \leq 1$ aux alentours de 4.15 V.

La perte de capacité à des températures très élevée est due à plusieurs facteurs tels que la dissolution du manganèse, et la distorsion de Jahn-Teller, etc. qui limitent sérieusement la durée de vie pratique des matériaux [61–64]. Les raisons de ces pertes de capacité sont les suivantes :

a) Une augmentation du volume lors de la transformation de LiMn_2O_4 de la structure cubique à la structure tétragonale. Cette variation est de l'ordre de 5% [1], [18], [19].

b) Une limitation cinétique traduite par une importante polarisation entre la charge et la décharge [20].

c) L'effet Jahn-Teller due à la configuration électronique de LiMn_2O_4 $t_{2g}^3-e_g^1$, le Mn^{3+} peut induire à une distorsion Jahn-Teller. Il est connu que les ions de manganèse dans le LiMn_2O_4 sont oxydés en deux étapes, consistant en un taux de 50% de Mn^{3+} et un taux de 50% de Mn^{4+} . Lorsque la quantité du Mn^{3+} est supérieure à 50%, le spinelle LiMn_2O_4 est exposé à la distorsion de Jahn-Teller [68].

II.2.1. Les solutions pour minimiser la perte de capacité

Les pertes de capacité peuvent être minimisées en jouant sur la nature de l'électrolyte. L'ajout d'éthanol amine a ainsi permis de réduire la perte de capacité de 50%, et l'ajout d'heptamethyldisilazane, HMDS conduit à une perte de capacité de seulement 3.8 mAh / g, après 200 cycles [69]. L'emploi de LiMn_2O_4 nanostructuré permet d'augmenter la capacité de la cathode en favorisant la cinétique de la réaction électrochimique [70].

Une autre solution pour l'amélioration de la perte de capacité consiste à modifier la composition du matériau d'électrode via des substitutions partielles du manganèse Mn^{3+} par d'autres cations métalliques M (M = Co, Ni, Cr, Cu, Fe dans $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ [71]. Des matériaux plus riches en lithium de type $\text{Li}_{1+\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$ [72] ou lacunaires de type $\text{Li}_{1-\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$ [73] ont été aussi proposés.

II.2.1.1. Structure du LiMn_2O_4

L'oxyde de manganèse de lithium présente une structure cristalline cubique spinelle (Figure II.2), dans laquelle les atomes d'oxygène occupent les sites 32° tétraédriques formant un empilement compact du type réseau cubique à faces centrées, les atomes de manganèse étant en position 16d sites octaédriques, alors que les sites tétraédriques 8a sont occupés par

des atomes de lithium. Le site occupé par un atome de lithium est séparé de ses quatre voisins par des vides à 16c, donc des canaux à trois dimensions (3-D) (8a-16c-8a-16c) fournissent un passage du potentiel de migration des ions lithium dans le corps de cristal [6],[7].

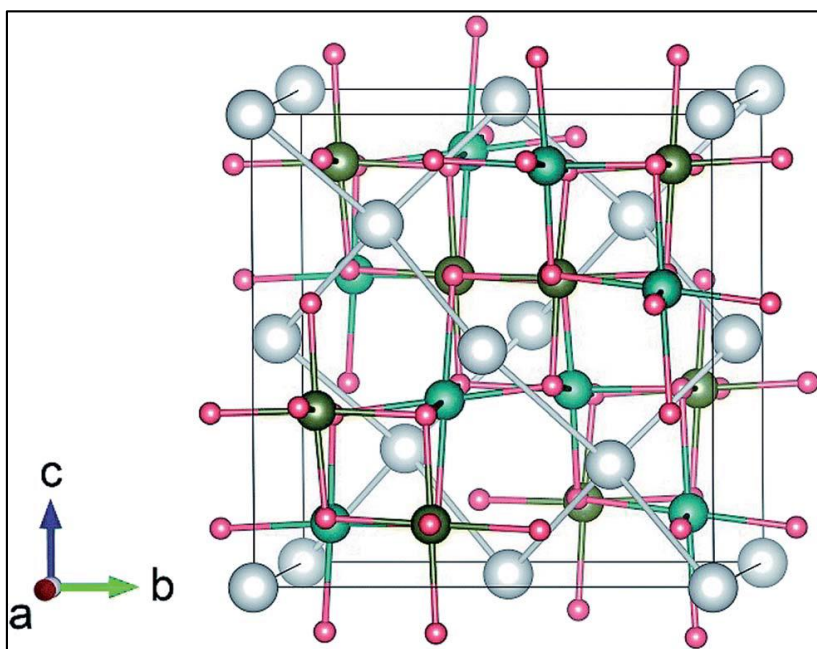


Figure II.2 : Le modèle super cellule pour le type spinelle de LiMn_2O_4 . Les ions Li, Mn et O sont représentés par des sphères de grande, moyenne et petite taille, respectivement [75].

III. Graphène

Le graphène est le matériau le plus fin et le plus résistant connu à ce jour avec une épaisseur d'un atome de couche de carbone. La Figure III.1 illustre bien l'engouement croissant que suscite le graphène au cours de ces dernières années la Figure III.1 [76].

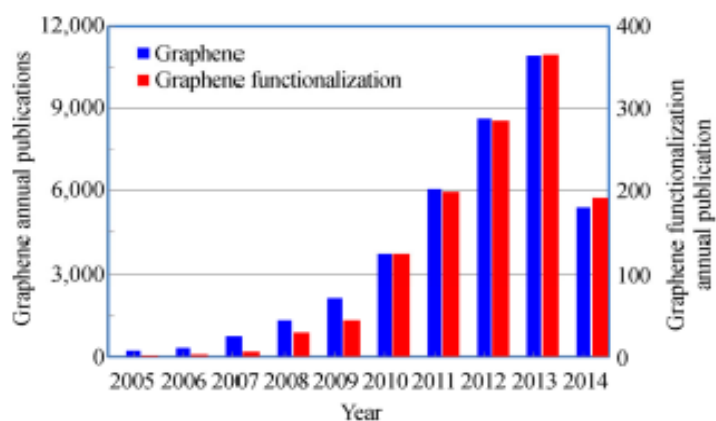


Figure III.1 : Nombre de publications par an sur le graphène et la fonctionnalisation du graphène. Données extraites de la base de données Scopus [76].

III.1. Structure du graphène

Le graphène est la structure de base de toutes les formes graphitiques telles que par exemple le graphite, le charbon, les nanotubes de carbone, et les fullerènes (Figure III.2) [77]. Le graphite est constitué d'une multitude de feuillets de carbone superposés les uns aux autres. Le graphène est le nom d'un de ces feuillets. En 2004, A.Geim et K. Novoselov ont isolé pour la première fois des feuillets uniques de graphène par [78], exfoliation mécanique un échantillon de graphite à l'aide d'un ruban adhésif. Ces travaux furent récompensés par le prix Nobel de physique en 2010.

La structure cristallographique du graphène est constituée d'une cellule unitaire hexagonale avec 2 atomes de carbone (Figure III.3).

graphène [79]. La structure de bande électronique du graphène a été calculée en utilisant la méthode des liaisons fortes développée par Wallace en 1947 (Figure III.4) [80].

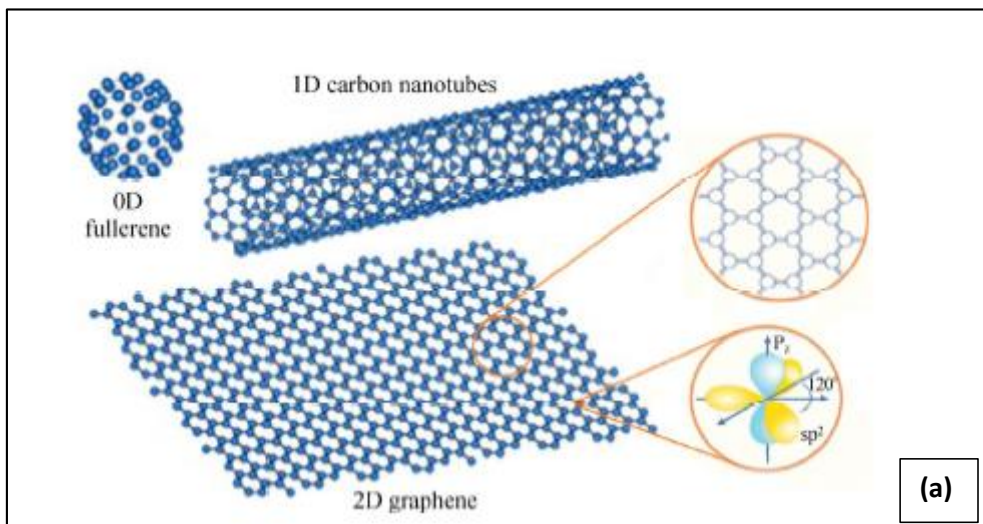


Figure III.2 : Le graphène est le bloc élémentaire de toutes les formes graphitiques. Il peut être enveloppé pour former des fullerènes 0D, enroulé pour former des nanotubes de carbone 1D et empilé pour former le graphite 3D [77].

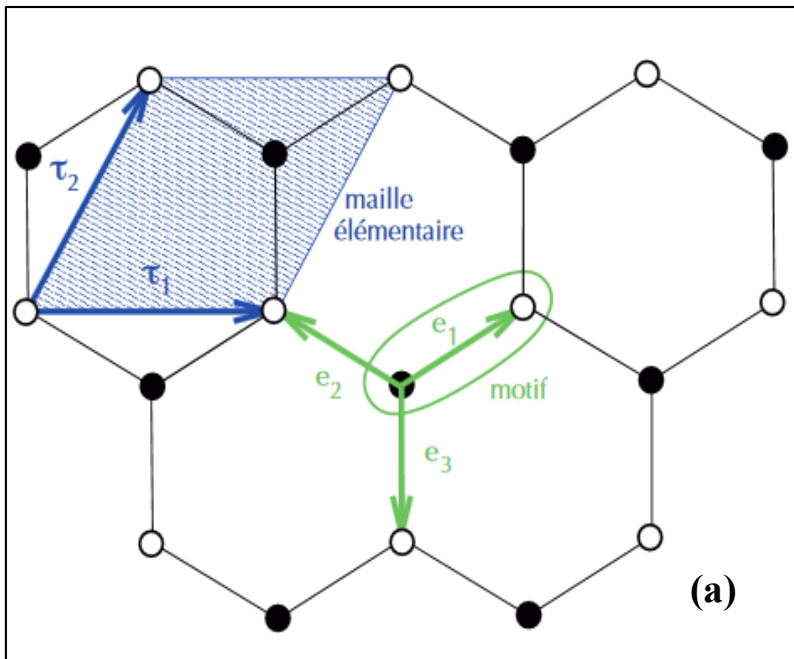


Figure III.3 : (a) Structure cristalline du graphène, dite en nid d'abeille, et qui réalise un pavage hexagonal du plan. Chaque atome de carbone est symbolisé par un disque soit blanc (atome dit de type A), soit noir (atome dit de type B) ; les traits sont des liaisons covalentes entre carbones. Les atomes A et B sont à des positions géométriquement non équivalentes. Le motif est constitué d'un atome de chaque type et, dans une maille élémentaire, le motif apparaît une seule fois [81].

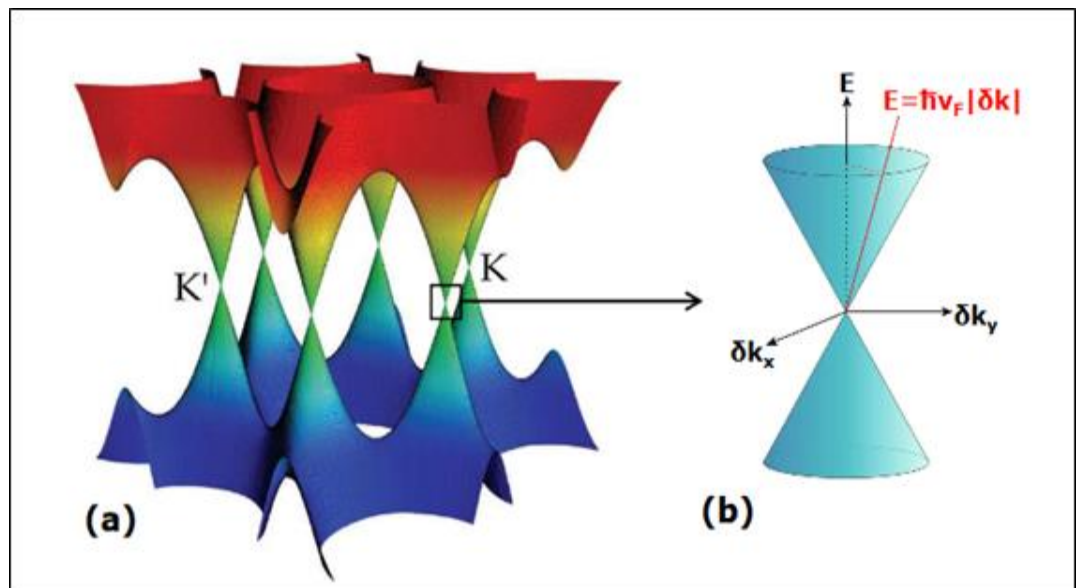


Figure III.4 : (a) Structure de bandes du graphène isolé obtenu par la méthode des liaisons fortes. (b) Agrandissement de la structure de bande au voisinage des points K ou K', montrant le cône de Dirac [82].

III.2. Propriétés du graphène

Les principales propriétés d'un feuillet de graphène sont résumées dans le Tableau III.1 [83]. Le graphène est un conducteur transparent [84] qui possède une conductivité thermique dix fois plus élevée que celle du cuivre [85], une excellente tenue mécanique et une bonne flexibilité [86]. Il présente aussi une haute mobilité électrique [87], une bande interdite modulable [88].

De par ses propriétés, le graphène est un matériau très prometteur pour de nombreuses applications technologiques [79] et en particulier pour l'élaboration de nanocomposites conducteurs polymère-graphène. Ces travaux sont notamment motivés par le faible coût du graphène comparé aux nanotubes de carbone.

Propriétés	Valeurs
Dimensionnalité	2D
Résistance mécanique	~ 130 (MPa)
Module de Young	~ 1 (TPa)
Conductivité électrique	$6 \cdot 10^3$ (S/ cm)
Conductivité thermique	$5 \cdot 10^3$ W/ (m.K)
Surface spécifique	2600 (m ² / g)
Perméabilité aux gaz	Impermeable
Mobilité des charges	~ $2 \cdot 10^5$ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)

Tableau III.1 : Les propriétés principales d'un feuillet de graphène [83].

III.3. Préparation du graphène

III.3.1. Approches bottom-up vs top-down

Le graphène peut être synthétisé à partir de briques élémentaires (approche dite bottom-up) ou par exfoliation de graphite (approche dite top-down).

Les techniques de synthèse dites bottom-up comprennent notamment la croissance de graphène épitaxié sous vide [89–91] ou sous argon à pression atmosphérique [92,93] ou la croissance chimique en phase vapeur (CVD) sur une surface métallique (Figure III.5) [94,95]. Ces techniques ne sont pas adaptées à la production de quantités importantes de graphène et sont plutôt réservées à des applications à haute valeur ajoutée comme la réalisation de dispositifs fonctionnant à très haute fréquence.

L'approche top-down basée sur l'exfoliation en solution est adaptée à une production massive de feuillets de graphène. Nous allons décrire cette méthode de préparation du graphène dans le paragraphe suivant.



Figure III. 5 : Représentation schématisée des étapes de transfert sur substrat transparent d'un film de graphène synthétisé sur substrat de cuivre par CVD. Un film de polymère est dans un 1^{er} temps déposé sur le substrat métallique suite au dépôt CVD puis le métal est décomposé par voie chimique. Le film de graphène est ensuite transféré sur un substrat cible transparent [95].

III.3. 2. Synthèse par exfoliation en solution

III.3. 2.1. Synthèse de l'oxyde de graphène (OG)

Les différentes méthodes de préparation de l'oxyde de graphite par oxydation chimique du graphite sont résumées dans le Tableau III.2. [118]. Parmi ces méthodes, la méthode de Hummers basée sur une solution oxydante de permanganate de potassium en milieu acide sulfurique/acide nitrique est sans conteste la plus utilisée [96] Comparé au graphite vierge, l'oxyde de graphite est fortement oxygéné et porte des groupements hydroxyle et époxy sur le plan de base et des groupements carbonyle et carboxyle sur les bords du feuillet. Par conséquent, l'oxyde de graphite est très hydrophile et peut être facilement exfolié dans l'eau pour donner l'oxyde de graphène OG. L'exfoliation de l'oxyde de graphite a également été effectuée dans le N, N -diméthylformamide (DMF), le

Chapitre I : Etude Bibliographique

tétrahydrofurane (THF), la N -méthyl-2- pyrrolidone (NMP) et l'éthylène glycol [97]. Les dispersions d'OG dans l'eau sont stables en raison principalement d'une stabilisation électrostatique entre les groupements acides carboxylique partiellement ionisés présents sur les bords des feuillets.

	Brodie	Staudenmaier	Hummers	Hummers modifié
Année	1859	1898	1958	2004
Réactifs	KClO ₃ et HNO ₃	KClO ₃ (ou NaClO ₃), HNO ₃ et H ₂ S ₄	NaNO ₃ , KMnO ₄ et H ₂ S 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

Tableau III.2 : Différentes méthodes d'oxydation du graphite [98].

L'étude par RMN ¹³C de l'OG [99,100] montre que le plan de base des feuillets est décoré avec des groupements fonctionnels hydroxyle et époxy (1,2-éther) alors que le bord des feuillets est décoré par une faible proportion de groupements lactol, ester, cétone, acide et carbonyle. Ces résultats sont en accord avec le modèle proposé par Lerf-Klinowski [101,102] et Dékány [103]. La fonctionnalisation des feuillets induit une perturbation de la structure électronique conjuguée. Il en résulte que l'oxyde de graphène est électriquement isolant et contient des défauts irréversibles [104,105]. La réduction chimique de l'oxyde de graphène permet de restaurer partiellement sa conductivité [104–106] mais les valeurs de conductivité restent inférieures à celles du graphène vierge.

III.3. 2.2. Synthèse de l'oxyde de graphène réduit (r-OG)

III.3. 2.2.1. Par réduction chimique

La réduction chimique des feuillets de l'oxyde de graphène a été réalisée avec plusieurs agents réducteurs, dont l'hydrazine [107–110] et le borohydrure de sodium [106,111] (Figure III.6). L'hydrate d'hydrazine, contrairement à d'autres réducteurs forts, ne réagit pas avec l'eau et a été considéré comme le meilleur agent pour la production de feuillets de graphène par réduction des feuillets d'oxyde de graphène. Pendant le processus de réduction, la dispersion de couleur brune d'oxyde de graphène dans l'eau devient noire et les feuillets réduits s'agrègent et précipitent [104,112]. La restauration partielle du réseau de graphène conjugué s'explique par le mécanisme proposé par Stankovich et al. [105]. L'hydrazine participe à la réaction d'ouverture de cycles avec des époxydes et forme des hydrazino alcools [113]. Ce dérivé initial réagit par la formation d'un fragment aminoaziridine qui subit une élimination thermique de diimide pour former une double liaison (Figure III.7). Li et ses collaborateurs ont montré qu'il était possible d'obtenir une suspension aqueuse stable de feuillets d'oxyde de graphène réduit en ajustant le pH de la solution aqueuse (avec une solution d'ammoniac) pendant la réduction avec l'hydrazine [114]. Les groupements acides carboxyliques sont peu susceptibles d'être réduits par l'hydrazine et restent intacts après la réduction du groupement hydroxyle. L'ajustement du pH avec une solution d'ammoniaque déprotone les groupements acides carboxylique. Ainsi la répulsion électrostatique entre les groupements chargés dans l'oxyde de graphène réduit permet la formation de colloïdes de graphène bien dispersés dans l'eau sans stabilisateurs. Une autre voie possible pour réduire le OG est l'utilisation du borohydrure de sodium (NaBH_4) [115] dans une solution aqueuse. Le borohydrure de sodium est plus efficace que l'hydrazine comme réducteur de l'oxyde de graphène bien qu'il puisse être lentement hydrolysé par l'eau. Cette réduction produit l'oxyde de graphène réduit avec des résistances de feuillet faibles de $59 \text{ k}\Omega/\square$ par rapport à $780 \text{ k}\Omega/\square$ pour un échantillon réduit par l'hydrazine ainsi qu'un ratio C : O plus élevé (13.4 : 1 contre 6.2 : 1 pour l'hydrazine). [106,111]. D'autres voies de réduction chimique, y compris en utilisant l'hydroquinone [116], l'hydrogène gazeux (après dilatation thermique) [117], et des solutions fortement alcalines [118] ont également été étudiées. Parmi ces agents réducteurs, seule la réduction par hydrogène s'est avérée efficace (ratio C : O compris entre 10.8 et 14.9 : 1).

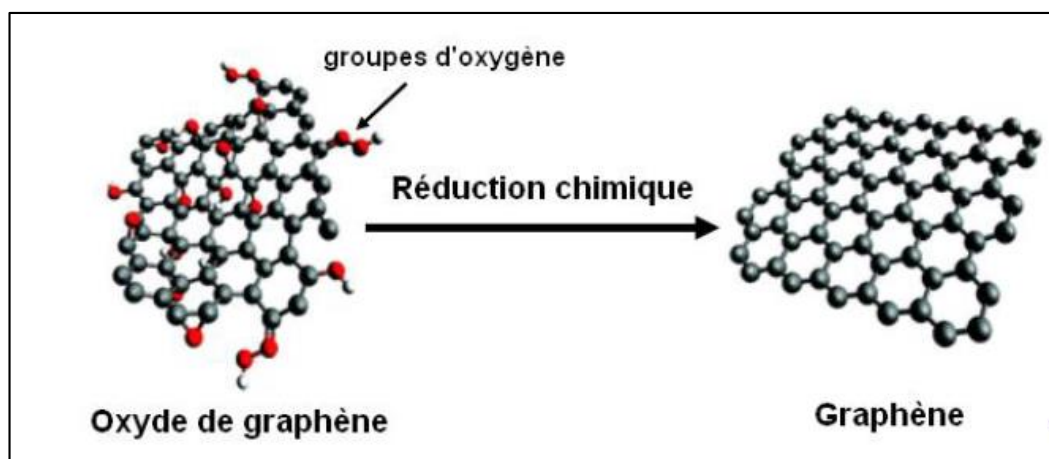


Figure III.6 : Réduction chimique de l'oxyde de graphène en graphène [119].

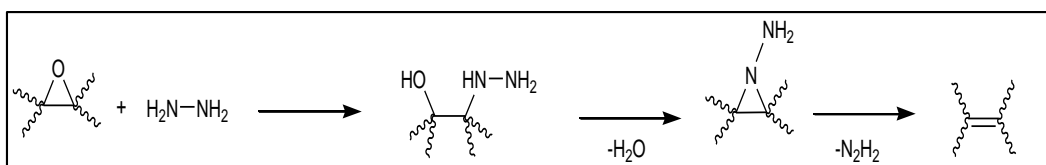


Figure III.7 : schéma réactionnel proposé pour la réduction de l'époxy de l'OG par l'hydrazine.

III.3. 2.2.2. Par réduction thermique

L'oxyde de graphite peut être réduit par réduction thermique des groupements oxygénés. L'équipe de Aksay a effectué la réduction à une température de 1050 °C. Cette réaction s'accompagne de la formation de dioxyde de carbone (Figure III.8) [120,121]. Selon ces auteurs, l'exfoliation des feuillets d'OG a lieu lorsque la vitesse de décomposition des sites époxy et hydroxyle de l'oxyde de graphite excède la vitesse de diffusion des gaz dégagés. Dans ces conditions, les pressions générées dépassent les forces de Van der Waals qui maintiennent les feuillets de graphène ensemble. Des calculs basés sur une estimation de la constante de Hamaker établissent qu'une pression de 2.5 MPa est nécessaire pour séparer les feuillets d'OG. La pression générée étant de 1 à 2 ordres de grandeur plus élevée, la réduction thermique conduit bien à l'exfoliation des feuillets d'OG. D'après une étude en AFM, 80% du graphène obtenu par réduction thermique est sous forme de mono feuillet. Par contre, la réduction thermique s'accompagne d'une perte de masse de 30 % et engendre des vides et des défauts dans la structure du r-OG qui peuvent affecter ses propriétés mécaniques et électriques. Des conductivités élevées, de l'ordre de 1000-2300 S/m ont été obtenues et

indiquent une restauration satisfaisante de la structure électronique du graphène [120]. Récemment, Dubin et al. ont développé une méthode de réduction solvothermique consistant à effectuer la réduction thermique dans un solvant organique, tel que la NMP. [122]. Une suspension d'oxyde de graphite dans la NMP portée à reflux conduit à la désoxygénation thermique à 200 °C combinée à la réaction entre l'OG et les molécules de solvant. A l'issue de la réaction, une dispersion stable d'OG dans la NMP est obtenue.

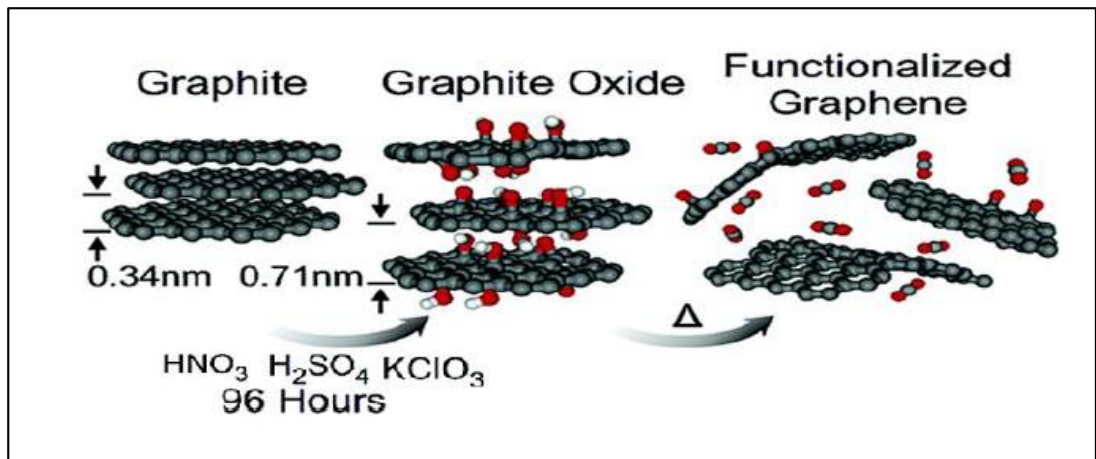


Figure III.8 : Les étapes principales de la réduction thermique de l'oxyde de graphite en oxyde de graphène réduit [120].

III.3. 2.2.3. Par réduction électrochimique

La réduction électrochimique peut également réduire l'oxyde de graphène en graphène [123,124]. Le processus de réduction d'un film d'oxyde de graphène déposé sur un substrat conducteur inerte et immergé dans un électrolyte est initié à un potentiel égal à -0.8 V, et se termine à un potentiel de -1.5 V. Cette réduction électrochimique s'accompagne d'un changement de couleur de l'électrode qui devient noire après réduction.

Références

- [1] Heeger, A.J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2591–2611.
- [2] MacDiarmid, A.G. “Synthetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2581–2590.
- [3] Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques - 42271210-e1862.pdf <http://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42271210-e1862.pdf> (accessed Jun 28, 2016).
- [4] Bergeron, J.Y.; Dao, L.H. Electrical and Physical Properties of New Electrically Conducting Quasi-Composites. Poly(aniline-Co-N-Butylaniline) Copolymers. *Macromolecules*, **1992**, *25*, 3332–3337.
- [5] Arnaud François. MESURES DE BRUIT EN 1/f SUR DES COMPOSITES : POLYANILINE / POLYMETHACRYLATE DE METHYLE, Joseph- Fourier - Grenoble I, **2004**.
- [6] Naarmann, H.; Theophilou, N. New Process for the Production of Metal-Like, Stable Polyacetylene. *Synth. Met.*, **1987**, *22*, 1–8.
- [7] Tsukamoto, J.; Takahashi, A.; Kawasaki, K. Structure and Electrical Properties of Polyacetylene Yielding a Conductivity of 105 S/cm. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1990**, *29*, 125–130.
- [8] Taouil, A.E. Effets Des Ultrasons Haute Fréquence Sur L'électrosynthèse Des Polymeres Conducteurs, Université de Franche-Comté, **2011**.
- [9] Letheby, H. XXIX.—On the Production of a Blue Substance by the Electrolysis of Sulphate of Aniline. *J. Chem. Soc.*, **1862**, *15*, 161–163.
- [10] Mohilner, D.M.; Adams, R.N.; Argersinger, W.J. Investigation of the Kinetics and Mechanism of the Anodic Oxidation of Aniline in Aqueous Sulfuric Acid Solution at a Platinum Electrode. *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 3618–3622.
- [11] MacDiarmid, A.G. Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers. *Synth. Met.*, **2001**, *125*, 11–22.
- [12] Ray, A.; Asturias, G.E.; Kershner, D.L.; Richter, A.F.; MacDiarmid, A.G.; Epstein, A.J. Polyaniline: Doping, Structure and Derivatives. *Synth. Met.*, **1989**, *29*, 141–150.
- [13] Wu, A.; Venancio, E.C.; MacDiarmid, A.G. Polyaniline and Polypyrrole Oxygen Reversible Electrodes. *Synth. Met.*, **2007**, *157*, 303–310.

- [14] MacDiarmid, A.G.; Epstein, A.J. Polyanilines: A Novel Class of Conducting Polymers. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1989**, *88*, 317–332.
- [15] Yano, J.; Yamasaki, S. Three-Color Electrochromism of an Aramid Film Containing Polyaniline and Poly(o -Phenylenediamine). *Synth. Met.*, **1999**, *102*, 1157.
- [16] Kobayashi, T.; Yoneyama, H.; Tamura, H. Oxidative Degradation Pathway of Polyaniline Film Electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1984**, *177*, 293–297.
- [17] Nicolas-Debarnot, D.; Poncin-Epaillard, F. Polyaniline as a New Sensitive Layer for Gas Sensors. *Anal. Chim. Acta*, **2003**, *475*, 1–15.
- [18] Huang, W.-S.; Humphrey, B.D.; MacDiarmid, A.G. Polyaniline, a Novel Conducting Polymer. Morphology and Chemistry of Its Oxidation and Reduction in Aqueous Electrolytes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, **1986**, *82*, 2385–2400.
- [19] Ping, Z. In Situ FTIR–attenuated Total Reflection Spectroscopic Investigations on the Base–acid Transitions of Polyaniline. Base–acid Transition in the Emeraldine Form of Polyaniline. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1996**, *92*, 3063–3067.
- [20] Zuo, F.; Angelopoulos, M.; MacDiarmid, A.G.; Epstein, A.J. Transport Studies of Protonated Emeraldine Polymer: A Granular Polymeric Metal System. *Phys. Rev. B*, **1987**, *36*, 3475–3478.
- [21] Hua, M.-Y.; Hwang, G.-W.; Chuang, Y.-H.; Chen, S.-A.; Tsai, R.-Y. Soluble N-Doped Polyaniline: Synthesis and Characterization. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 6235–6238.
- [22] Lira-Cantú, M.; Gómez-Romero, P. Electrochemical and Chemical Syntheses of the Hybrid Organic–Inorganic Electroactive Material Formed by Phosphomolybdate and Polyaniline. Application as Cation-Insertion Electrodes. *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 698–704.
- [23] Boyle, A.; Penneau, J.F.; Geniès, E.; Riekel, C. The Effect of Heating on Polyaniline Powders Studied by Real-Time Synchrotron Radiation Diffraction, Mass Spectrometry and Thermal Analysis. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **1992**, *30*, 265–274.
- [24] Syed, A.A.; Dinesan, M.K. Review: Polyaniline-A Novel Polymeric Material. *Talanta*, **1991**, *38*, 815–837.
- [25] Malinauskas, A. Chemical Deposition of Conducting Polymers. *Polymer*, **2001**, *42*, 3957–3972.

- [26] Adams, P.N.; Laughlin, P.J.; Monkman, A.P.; Kenwright, A.M. Low Temperature Synthesis of High Molecular Weight Polyaniline. *Polymer*, **1996**, *37*, 3411–3417.
- [27] Pron, A.; Genoud, F.; Menardo, C.; Nechtschein, M. The Effect of the Oxidation Conditions on the Chemical Polymerization of Polyaniline. *Synth. Met.*, **1988**, *24*, 193–201.
- [28] Vincent, L.; Miomandre Fabien; Picart Sébastien. A La Découverte de L'univers Fabuleux de La Polyaniline... *Bull. Union Phys.*, **2001**, *95*, 581–592.
- [29] Avlyanov, J.K.; Josefowicz, J.Y.; MacDiarmid, A.G. Atomic Force Microscopy Surface Morphology Studies of “in Situ” Deposited Polyaniline Thin Films. *Synth. Met.*, **1995**, *73*, 205–208.
- [30] Agbor, N.E.; Petty, M.C.; Monkman, A.P. Polyaniline Thin Films for Gas Sensing. *Sens. Actuators B Chem.*, **1995**, *28*, 173–179.
- [31] Stejskal, J.; Sapurina, I.; Prokeš, J.; Zemek, J. In-Situ Polymerized Polyaniline Films. *Synth. Met.*, **1999**, *105*, 195–202.
- [32] Sapurina, I.; Osadchev, A.Y.; Volchek, B.Z.; Trchová, M.; Riede, A.; Stejskal, J. In-Situ Polymerized Polyaniline Films: 5. Brush-like Chain Ordering. *Synth. Met.*, **2002**, *129*, 29–37.
- [33] Sapurina, I.; Riede, A.; Stejskal, J. In-Situ Polymerized Polyaniline Films: 3. Film Formation. *Synth. Met.*, **2001**, *123*, 503–507.
- [34] Lallemand, F.; Auguste, D.; Amato, C.; Hevesi, L.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z. Electrochemical Synthesis and Characterization of N-Substituted Polypyrrole Derivatives on Nickel. *Electrochimica Acta*, **2007**, *52*, 4334–4341.
- [35] Diaz, A.F.; Logan, J.A. Electroactive Polyaniline Films. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1980**, *111*, 111–114.
- [36] Wang, B.; Tang, J.; Wang, F. The Effect of Anions of Supporting Electrolyte on the Electrochemical Polymerization of Aniline and the Properties of Polyaniline. *Synth. Met.*, **1986**, *13*, 329–334.
- [37] Watanabe, A.; Mori, K.; Mikuni, M.; Nakamura, Y.; Matsuda, M. Comparative Study of Redox Reactions of Polyaniline Films in Aqueous and Nonaqueous Solutions. *Macromolecules*, **1989**, *22*, 3323–3327.
- [38] Gholamian, M.; Contractor, A.Q. Effect of the Temperature of Synthesis on the Conductivity and Electrochemical Behaviour of Polyaniline. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1988**, *252*, 291–301.

- [39] Abrantes, L.M.; Correia, J.P.; Savic, M.; Jin, G. Structural Modifications during Conducting Polymer Formation — an Ellipsometric Study. *Electrochimica Acta*, **2001**, *46*, 3181–3187.
- [40] Saravanan, S.; Joseph Mathai, C.; Anantharaman, M.R.; Venkatachalam, S.; Avasthi, D.K.; Singh, F. Photoluminescence Studies on RF Plasma-Polymerized Thin Films. *Synth. Met.*, **2005**, *155*, 311–315.
- [41] Olayo, M.G.; Cruz, G.J.; Ordoñez, E.; Morales, J.; Olayo, R. Molecular Simulation of Plasma Polymerized Polyaniline–iodine Compounds. *Polymer*, **2004**, *45*, 3565–3575.
- [42] Mathai, C.J.; Saravanan, S.; Jayalekshmi, S.; Venkitachalam, S.; Anantharaman, M.R. Conduction Mechanism in Plasma Polymerized Aniline Thin Films. *Mater. Lett.*, **2003**, *57*, 2253–2257.
- [43] Wallace, G.G.; Teasdale, P.R.; Spinks, G.M.; Kane-Maguire, L.A.P. *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems, Third Edition*; CRC Press, **2008**.
- [44] Takakubo, M. Molecular Orbital Study of the Initial Reaction Paths in the Electrochemical Polymerization of Aniline. *Synth. Met.*, **1989**, *33*, 19–26.
- [45] Ćirić-Marjanović, G.; Konyushenko, E.N.; Trchová, M.; Stejskal, J. Chemical Oxidative Polymerization of Anilinium Sulfate versus Aniline: Theory and Experiment. *Synth. Met.*, **2008**, *158*, 200–211.
- [46] Ćirić-Marjanović, G.; Trchová, M.; Stejskal, J. Theoretical Study of the Oxidative Polymerization of Aniline with Peroxydisulfate: Tetramer Formation. *Int. J. Quantum Chem.*, **2008**, *108*, 318–333.
- [47] Chiang, J.-C.; MacDiarmid, A.G. Proceedings of the Workshop “Synthetic Metals III” “Polyaniline”: Protonic Acid Doping of the Emeraldine Form to the Metallic Regime. *Synth. Met.*, **1986**, *13*, 193–205.
- [48] Nakajima, T.; Kawagoe, T. Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals Polyaniline: Structural Analysis and Application for Battery. *Synth. Met.*, **1989**, *28*, 629–638.
- [49] McAndrew, T.P.; Miller, S.A.; Gilicinski, A.G.; Robeson, L.M. Poly(aniline) in Corrosion Resistant Coatings. **1996**.
- [50] Sathiyarayanan, S.; Dhawan, S.K.; Trivedi, D.C.; Balakrishnan, K. Soluble Conducting Poly Ethoxy Aniline as an Inhibitor for Iron in HCl. *Corros. Sci.*, **1992**, *33*, 1831–1841.
- [51] Beard, B.C.; Spellane, P. XPS Evidence of Redox Chemistry between Cold Rolled Steel and Polyaniline. *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 1949–1953.

- [52] Perrin, F.X.; Phan, T.A.; Nguyen, D.L. Synthesis and Characterization of Polyaniline Nanoparticles in Phosphonic Acid Amphiphile Aqueous Micellar Solutions for Waterborne Corrosion Protection Coatings. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, **2015**, *53*, 1606–1616.
- [53] Thèse L Crepel-Marchal - document <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00728179/document> (accessed Sep 2, 2016).
- [54] Tarascon, J.-M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature*, **2001**, *414*, 359–367.
- [55] Whittingham, M.S. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4271–4302.
- [56] Thackeray, M.M.; David, W.I.F.; Bruce, P.G.; Goodenough, J.B. Lithium Insertion into Manganese Spinel. *Mater. Res. Bull.*, **1983**, *18*, 461–472.
- [57] Park, O.K.; Cho, Y.; Lee, S.; Yoo, H.-C.; Song, H.-K.; Cho, J. Who Will Drive Electric Vehicles, Olivine or Spinel? *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 1621–1633.
- [58] He, J.; Chen, Y.; Li, P.; Fu, F.; Liu, J.; Wang, Z. Facile Fabrication of RGO Wrapped LiMn₂O₄ Nanorods as a Cathode with Enhanced Specific Capacity. *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 80063–80068.
- [59] Potapenko, A.V.; Kirillov, S.A. Lithium Manganese Spinel Materials for High-Rate Electrochemical Applications. *J. Energy Chem.*, **2014**, *23*, 543–558.
- [60] Wang, L.-F.; Ou, C.-C.; Striebel, K.A.; Chen, J.-S. Study of Mn Dissolution from LiMn₂O₄ Spinel Electrodes Using Rotating Ring-Disk Collection Experiments. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, *150*, A905.
- [61] Kim, Y.; Lim, J.; Kang, S. Investigation on the Dissolution of Mn Ions from LiMn₂O₄ Cathode in the Application of Lithium Ion Batteries: First Principle Molecular Orbital Method. *Int. J. Quantum Chem.*, **2013**, *113*, 148–154.
- [62] Cai, L.; Dai, Y.; Nicholson, M.; White, R.E.; Jagannathan, K.; Bhatia, G. Life Modeling of a Lithium Ion Cell with a Spinel-Based Cathode. *J. Power Sources*, **2013**, *221*, 191–200.
- [63] Lu, C.-H.; Lin, S.-W. Dissolution Kinetics of Spinel Lithium Manganate and Its Relation to Capacity Fading in Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Res.*, **2002**, *17*, 1476–1481.
- [64] Darul, J.; Lathe, C.; Piszora, P. Hooked on Switch: Strain-Managed Cooperative Jahn–Teller Effect in Li_{0.95}Mn_{2.05}O₄ Spinel. *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 65205–65212.

- [65] Tarascon, J.M.; McKinnon, W.R.; Coowar, F.; Bowmer, T.N.; Amatucci, G.; Guyomard, D. Synthesis Conditions and Oxygen Stoichiometry Effects on Li Insertion into the Spinel LiMn_2O_4 . *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, *141*, 1421–1431.
- [66] Ohzuku, T.; Kitagawa, M.; Hirai, T. Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell III . X-Ray Diffractonal Study on the Reduction of Spinel-Related Manganese Dioxide. *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, *137*, 769–775.
- [67] Tarascon, J.M.; McKinnon, W.R.; Coowar, F.; Bowmer, T.N.; Amatucci, G.; Guyomard, D. Synthesis Conditions and Oxygen Stoichiometry Effects on Li Insertion into the Spinel LiMn_2O_4 . *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, *141*, 1421–1431.
- [68] Li, X.; Xu, Y.; Wang, C. Suppression of Jahn–Teller Distortion of Spinel LiMn_2O_4 Cathode. *J. Alloys Compd.*, **2009**, *479*, 310–313.
- [69] Zrelli, Y.D. Electrochimie et Spectroscopie Raman de Matériaux D'électrode Positive Pour Batteries Li-Ion, Université Paris-Est, **2012**.
- [70] Choy, J.-H.; Kim, D.-H.; Kwon, C.-W.; Hwang, S.-J.; Kim, Y.-I. Physical and Electrochemical Characterization of Nanocrystalline LiMn_2O_4 Prepared by a Modified Citrate Route. *J. Power Sources*, **1999**, *77*, 1–11.
- [71] Molenda, J.; Marzec, J.; Świerczek, K.; Pałubiak, D.; Ojczyk, W.; Ziemnicki, M. The Effect of 3d Substitutions in the Manganese Sublattice on the Electrical and Electrochemical Properties of Manganese Spinel. *Solid State Ion.*, **2004**, *175*, 297–304.
- [72] Amatucci, G.G.; Pereira, N.; Zheng, T.; Plitz, I.; Tarascon, J.M. Enhancement of the Electrochemical Properties of LiMn_2O_4 through Chemical Substitution. *J. Power Sources*, **1999**, *81–82*, 39–43.
- [73] Gummow, R.J.; de Kock, A.; Thackeray, M.M. Improved Capacity Retention in Rechargeable 4 V Lithium/lithium-Manganese Oxide (Spinel) Cells. *Solid State Ion.*, **1994**, *69*, 59–67.
- [74] Hoang, K. Understanding the Electronic and Ionic Conduction and Lithium over-Stoichiometry in LiMn_2O_4 Spinel. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 18271–18280.
- [75] Ghadbeigi, L.; Harada, J.K.; Lettiere, B.R.; Sparks, T.D. Performance and Resource Considerations of Li-Ion Battery Electrode Materials. *Energy Environ. Sci.*, **2015**, *8*, 1640–1650.
- [76] Lonkar, S.P.; Deshmukh, Y.S.; Abdala, A.A. Recent Advances in Chemical Modifications of Graphene. *Nano Res.*, **2015**, *8*, 1039–1074.

- [77] Soldano, C.; Mahmood, A.; Dujardin, E. Production, Properties and Potential of Graphene. *Carbon*, **2010**, *48*, 2127–2150.
- [78] Novoselov, K.S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, **2004**, *306*, 666–669.
- [79] Geim, A.K.; Novoselov, K.S. The Rise of Graphene. *Nat. Mater.*, **2007**, *6*, 183–191.
- [80] Wallace, P.R. The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.*, **1947**, *71*, 622–634.
- [81] Fuchs, J.-N.; Goerbig, M.O.; Plaçais, B. Le Graphène: Quand La Mécanique Quantique Rencontre La Relativité Dans Un Trait de Crayon. *Reflets Phys.*, **2011**, 4–9.
- [82] Katsnelson, M.I. Graphene: Carbon in Two Dimensions. *Mater. Today*, **2007**, *10*, 20–27.
- [83] Mittal, V. Functional Polymer Nanocomposites with Graphene: A Review: Functional Polymer Nanocomposites with Graphene *Macromol. Mater. Eng.*, **2014**, *299*, 906–931.
- [84] Nair, R.R.; Blake, P.; Grigorenko, A.N.; Novoselov, K.S.; Booth, T.J.; Stauber, T.; Peres, N.M.R.; Geim, A.K. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*, **2008**, *320*, 1308–1308.
- [85] Balandin, A.A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C.N. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 902–907.
- [86] Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J.W.; Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, **2008**, *321*, 385–388.
- [87] Du, X.; Skachko, I.; Barker, A.; Andrei, E.Y. Approaching Ballistic Transport in Suspended Graphene. *Nat. Nanotechnol.*, **2008**, *3*, 491–495.
- [88] Castro, E.V.; Novoselov, K.S.; Morozov, S.V.; Peres, N.M.R.; dos Santos, J.M.B.L.; Nilsson, J.; Guinea, F.; Geim, A.K.; Neto, A.H.C. Biased Bilayer Graphene: Semiconductor with a Gap Tunable by the Electric Field Effect. *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, *99*, 216802.
- [89] Berger, C.; Song, Z.; Li, T.; Li, X.; Ogbazghi, A.Y.; Feng, R.; Dai, Z.; Marchenkov, A.N.; Conrad, E.H.; First, P.N.; de Heer, W.A. Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-Based Nanoelectronics. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 19912–19916.

- [90] Mallet, P.; Varchon, F.; Naud, C.; Magaud, L.; Berger, C.; Veullen, J.-Y. Electron States of Mono- and Bilayer Graphene on SiC Probed by Scanning-Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. B*, **2007**, *76*, 41403.
- [91] Chen, W.; Qi, D.; Gao, X.; Wee, A.T.S. Surface Transfer Doping of Semiconductors. *Prog. Surf. Sci.*, **2009**, *84*, 279–321.
- [92] Virojanadara, C.; Syväjärvi, M.; Yakimova, R.; Johansson, L.I.; Zakharov, A.A.; Balasubramanian, T. Homogeneous Large-Area Graphene Layer Growth on 6H-SiC(0001). *Phys. Rev. B*, **2008**, *78*, 245403.
- [93] Emtsev, K.V.; Bostwick, A.; Horn, K.; Jobst, J.; Kellogg, G.L.; Ley, L.; McChesney, J.L.; Ohta, T.; Reshanov, S.A.; Röhrl, J.; Rotenberg, E.; Schmid, A.K.; Waldmann, D.; Weber, H.B.; Seyller, T. Towards Wafer-Size Graphene Layers by Atmospheric Pressure Graphitization of Silicon Carbide. *Nat. Mater.*, **2009**, *8*, 203–207.
- [94] Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S.K.; Colombo, L.; Ruoff, R.S. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*, **2009**, *324*, 1312–1314.
- [95] Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J.-S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Kim, H.R.; Song, Y.I.; Kim, Y.-J.; Kim, K.S.; Ozyilmaz, B.; Ahn, J.-H.; Hong, B.H.; Iijima, S. Roll-to-Roll Production of 30-Inch Graphene Films for Transparent Electrodes. *Nat. Nanotechnol.*, **2010**, *5*, 574–578.
- [96] Hummers, W.S.; Offeman, R.E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 1339–1339.
- [97] Paredes, J.I.; Villar-Rodil, S.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J.M.D. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir*, **2008**, *24*, 10560–10564.
- [98] Compton, O.C.; Nguyen, S.T. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small Weinh. Bergstr. Ger.*, **2010**, *6*, 711–723.
- [99] Cai, W.; Piner, R.D.; Stadermann, F.J.; Park, S.; Shaibat, M.A.; Ishii, Y.; Yang, D.; Velamakanni, A.; An, S.J.; Stoller, M.; An, J.; Chen, D.; Ruoff, R.S. Synthesis and Solid-State NMR Structural Characterization of ¹³C-Labeled Graphite Oxide. *Science*, **2008**, *321*, 1815–1817.
- [100] Gao, W.; Alemany, L.B.; Ci, L.; Ajayan, P.M. New Insights into the Structure and Reduction of Graphite Oxide. *Nat. Chem.*, **2009**, *1*, 403–408.

- [101] He, H.; Klinowski, J.; Forster, M.; Lerf, A. A New Structural Model for Graphite Oxide. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *287*, 53–56.
- [102] Lerf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J. Structure of Graphite Oxide Revisited ¹. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 4477–4482.
- [103] Szabó, T.; Berkesi, O.; Forgó, P.; Josepovits, K.; Sanakis, Y.; Petridis, D.; Dékány, I. Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 2740–2749.
- [104] Stankovich, S.; Piner, R.D.; Chen, X.; Wu, N.; Nguyen, S.T.; Ruoff, R.S. Stable Aqueous Dispersions of Graphitic Nanoplatelets via the Reduction of Exfoliated Graphite Oxide in the Presence of Poly(sodium 4-Styrenesulfonate). *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 155–158.
- [105] Stankovich, S.; Dikin, D.A.; Piner, R.D.; Kohlhaas, K.A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S.T.; Ruoff, R.S. Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *Carbon*, **2007**, *45*, 1558–1565.
- [106] Bourlinos, A.B.; Gournis, D.; Petridis, D.; Szabó, T.; Szeri, A.; Dékány, I. Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids. *Langmuir*, **2003**, *19*, 6050–6055.
- [107] Eda, G.; Fanchini, G.; Chhowalla, M. Large-Area Ultrathin Films of Reduced Graphene Oxide as a Transparent and Flexible Electronic Material. *Nat. Nanotechnol.*, **2008**, *3*, 270–274.
- [108] Becerril, H.A.; Mao, J.; Liu, Z.; Stoltenberg, R.M.; Bao, Z.; Chen, Y. Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. *ACS Nano*, **2008**, *2*, 463–470.
- [109] Gómez-Navarro, C.; Weitz, R.T.; Bittner, A.M.; Scolari, M.; Mews, A.; Burghard, M.; Kern, K. Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets. *Nano Lett.*, **2007**, *7*, 3499–3503.
- [110] Lee, C.-G.; Park, S.; Ruoff, R.S.; Dodabalapur, A. Integration of Reduced Graphene Oxide into Organic Field-Effect Transistors as Conducting Electrodes and as a Metal Modification Layer. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *95*, 23304.
- [111] Shin, H.-J.; Kim, K.K.; Benayad, A.; Yoon, S.-M.; Park, H.K.; Jung, I.-S.; Jin, M.H.; Jeong, H.-K.; Kim, J.M.; Choi, J.-Y.; Lee, Y.H. Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 1987–1992.

- [112] Stankovich, S.; Dikin, D.A.; Piner, R.D.; Kohlhaas, K.A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S.T.; Ruoff, R.S. Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *Carbon*, **2007**, *45*, 1558–1565.
- [113] Zalan, Z.; Lazar, L.; Fulop, F. Chemistry of Hydrazinoalcohols and Their Heterocyclic Derivatives. Part 1. Synthesis of Hydrazinoalcohols. *Curr. Org. Chem.*, **2005**, *9*, 357–376.
- [114] Li, D.; Müller, M.B.; Gilje, S.; Kaner, R.B.; Wallace, G.G. Processable Aqueous Dispersions of Graphene Nanosheets. *Nat. Nanotechnol.*, **2008**, *3*, 101–105.
- [115] Bourlinos, A.B.; Gournis, D.; Petridis, D.; Szabó, T.; Szeri, A.; Dékány, I. Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids. *Langmuir*, **2003**, *19*, 6050–6055.
- [116] Wang, S.; Chia, P.-J.; Chua, L.-L.; Zhao, L.-H.; Png, R.-Q.; Sivaramakrishnan, S.; Zhou, M.; Goh, R.G.-S.; Friend, R.H.; Wee, A.T.-S.; Ho, P.K.-H. Band-like Transport in Surface-Functionalized Highly Solution-Processable Graphene Nanosheets. *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 3440–3446.
- [117] Wu, Z.-S.; Ren, W.; Gao, L.; Liu, B.; Jiang, C.; Cheng, H.-M. Synthesis of High-Quality Graphene with a Pre-Determined Number of Layers. *Carbon*, **2009**, *47*, 493–499.
- [118] Fan, X.; Peng, W.; Li, Y.; Li, X.; Wang, S.; Zhang, G.; Zhang, F. Deoxygenation of Exfoliated Graphite Oxide under Alkaline Conditions: A Green Route to Graphene Preparation. *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 4490–4493.
- [119] Chen, W.; Yan, L.; Bangal, P.R. Chemical Reduction of Graphene Oxide to Graphene by Sulfur-Containing Compounds. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 19885–19890.
- [120] Schniepp, H.C.; Li, J.-L.; McAllister, M.J.; Sai, H.; Herrera-Alonso, M.; Adamson, D.H.; Prud'homme, R.K.; Car, R.; Saville, D.A.; Aksay, I.A. Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 8535–8539.
- [121] McAllister, M.J.; Li, J.-L.; Adamson, D.H.; Schniepp, H.C.; Abdala, A.A.; Liu, J.; Herrera-Alonso, M.; Milius, D.L.; Car, R.; Prud'homme, R.K.; Aksay, I.A. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 4396–4404.
- [122] Dubin, S.; Gilje, S.; Wang, K.; Tung, V.C.; Cha, K.; Hall, A.S.; Farrar, J.; Varshneya, R.; Yang, Y.; Kaner, R.B. A One-Step, Solvothermal Reduction Method for

- Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *ACS Nano*, **2010**, *4*, 3845–3852.
- [123] Compton, O.C.; Jain, B.; Dikin, D.A.; Abouimrane, A.; Amine, K.; Nguyen, S.T. Chemically Active Reduced Graphene Oxide with Tunable C/O Ratios. *ACS Nano*, **2011**, *5*, 4380–4391.
- [124] Sundaram, R.S.; Gómez-Navarro, C.; Balasubramanian, K.; Burghard, M.; Kern, K. Electrochemical Modification of Graphene. *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 3050–3053.

Chapitre II : Techniques expérimentales

Matériaux de base et techniques de préparation et de caractérisation

Dans ce chapitre, nous décrirons successivement les produits chimiques utilisés, les électrodes, cellule et instrumentation utilisées pour les mesures électrochimiques. Les protocoles de synthèse et enfin les méthodes et les techniques de caractérisation utilisées pour caractériser les poudres (oxyde de graphène et oxyde de graphène réduit) et les films composites synthétisés dans ce travail (PANI/ LiMn_2O_4 , PANI/ OG et PANI/ r-OG). Dans cette dernière partie, les protocoles utilisés pour les techniques suivantes seront détaillés : les techniques électrochimiques (voltampérométrie cyclique, VC et spectroscopie d'impédance électrochimique, SIE), les techniques spectroscopiques (spectroscopie UV-Vis et spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectrométrie EDS) ainsi que l'analyse thermogravimétrique (ATG).

I. Produits Chimiques

L'ensemble des réactions effectuées ont été réalisées dans l'eau distillée. L'acide sulfurique concentré (98%), l'acide chlorhydrique (37%), le sulfate de sodium (Na_2SO_4) et le nitrate de potassium (KNO_3) (produits Aldrich) ont été utilisés sans purification supplémentaire. Le perchlorate de lithium (LiClO_4), (Aldrich, 95%) a également été utilisé comme électrolyte. Ce sel présente une bonne solubilité dans l'eau et présente une bonne stabilité électrochimique sur un large domaine de potentiel allant jusqu'à 5.1 V / Li^+/Li . Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le permanganate de potassium (KMnO_4) (Aldrich, 30% et 97%) ont été utilisés pour l'oxydation du graphite. L'hydrazine (Aldrich, 50-60%) a été utilisée pour la réduction de l'oxyde de graphène en graphène réduit, r-OG.

L'aniline (ANI) (Aldrich, $\geq 99.5\%$) comme monomère a été purifié par distillation sous vide et stocké à 4°C à l'abri de la lumière avant utilisation. La poudre de LiMn_2O_4 (Aldrich, taille de particules $< 5 \mu\text{m}$) a été utilisée comme semi-conducteur dopant de la polyaniline. La poudre de graphite (Aldrich) utilisée pour la synthèse d'oxyde de graphène présente une taille de particules $< 150 \mu\text{m}$.

II. Protocoles de synthèse

II.1. Synthèse et purification du OG et du r-OG par voie chimique

La méthode de Hummers modifiée est utilisée pour la production de la suspension d'OG1 [1]. Typiquement 1 g de graphite est ajouté à 80 ml de H_2SO_4 concentré et le mélange

est agité pendant 2 h (Figure 1, image 1) puis, 4 g de KMnO_4 sont ajoutés graduellement à la réaction. Un mélange visqueux de couleur noir-vert est obtenu par oxydation du graphite. La réaction est maintenue à température ambiante en la refroidissant à l'aide d'un bain de glace, et laissée reposée toute la nuit (Figure 1, image 2). La couleur devient noire-brune. Pour terminer la réaction, 300 ml d'eau sont ajoutés à la réaction, puis, après 30 min d'agitation, 5 ml de H_2O_2 (30%) sont ajoutés à la solution pour convertir l'excès de KMnO_4 en espèces inactives avec changement de couleur du noir-brun au jaune clair (Figure 1, image 3 et 4).

L'OG2 a été préparé selon un autre protocole de la littérature qualifié de méthode améliorée de Hummers [2]. 1 g de graphite est ajouté à 24 ml de H_2SO_4 sous agitation dans un bain de glace. Sous une forte agitation, le KMnO_4 est ajouté doucement pour garder une température de suspension inférieure à 20 °C. Le mélange réactionnel est alors chauffé à 40 °C sous une forte agitation pendant 30 min puis, 50 ml d'eau sont ajoutés, et la solution est agitée pendant 15 min à 95 °C. 170 ml d' H_2O est alors ajouté suivi d'un ajout progressif de 10 ml de H_2O_2 , qui s'accompagne d'un changement de couleur du noir-brun au jaune.

Pour les deux méthodes, l'élimination des ions et autres impuretés de la suspension est effectuée par un lavage sur fritté avec de l'eau distillée et une solution aqueuse de 250 ml d' HCl (1 : 10 v : v). Le solide obtenu est séché à l'air libre puis dispersé dans 200 ml d'eau. Le solide est purifié par dialyse pendant une semaine en utilisant des membranes à dialyse (cut-off 6000-8000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) afin d'éliminer l'acide et les espèces métalliques restantes (Figure 1, image 5). La suspension du graphite oxydé obtenue est diluée en ajoutant 400 ml d'eau, et laissée sous agitation toute la nuit puis dispersée sous ultrasons pendant 30 min en utilisant le Scientz-II D ultrasonic homogenizer à 475 W. Les suspensions d'OG1 et OG2 sont centrifugées à 7000 rpm pendant 40 min dans le but d'éliminer les particules non exfoliées (Figure 1, image 6). Le surnageant obtenu est l'OG synthétisé (Figure 1, image 7). L'OG en poudre a été obtenu par lyophilisation du surnageant (Figure 1, image 8).

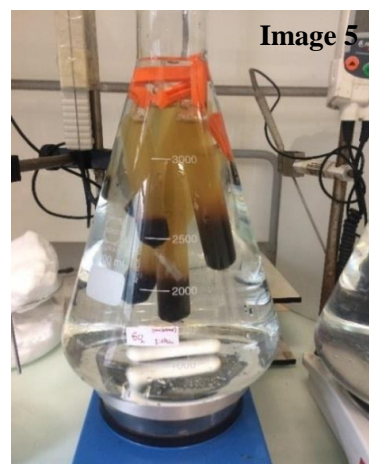
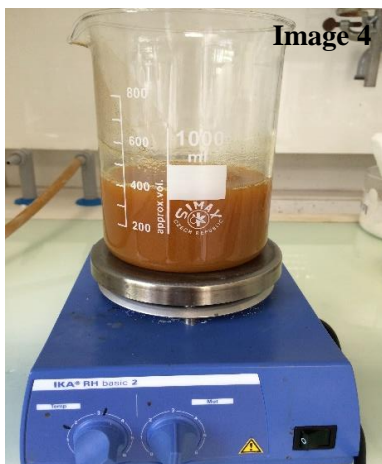
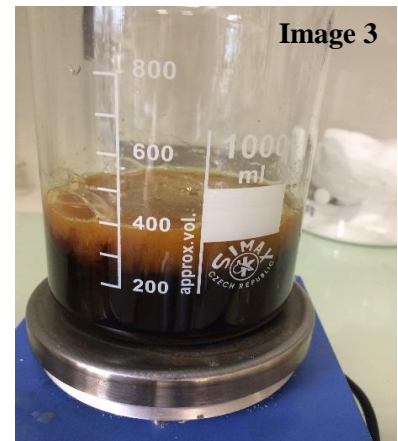
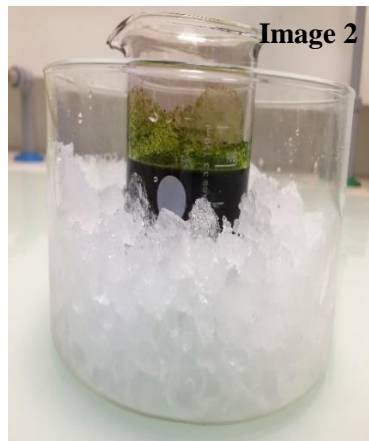
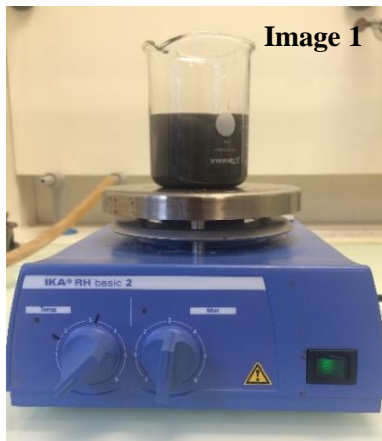


Figure 1 : Images illustrant les différentes étapes de synthèse du OG.

Chapitre II : Techniques expérimentales

L'OG réduit (r-OG) a été obtenu par réduction chimique avec l'hydrazine. La procédure de réduction d'OG consiste à mettre en suspension 100 mg d'OG dans un ballon de 250 ml équipé d'un réfrigérant en y ajoutant 100 ml d'eau. Cette suspension est dispersée par sonication en utilisant un bain ultrason à 150 W jusqu'à ce qu'elle devienne transparente et sans particules visibles dans la solution. 1 ml d'hydrate d'hydrazine est alors ajouté à la solution chauffée à l'aide d'un bain d'huile à 100 °C pendant 24 h. Un précipité solide noir d'OG réduit se forme progressivement. Ce produit est isolé par filtration puis lavé copieusement avec (5 x 100 ml) d'eau et (5 x 100 ml) de méthanol, et séché dans une étuve sous vide.

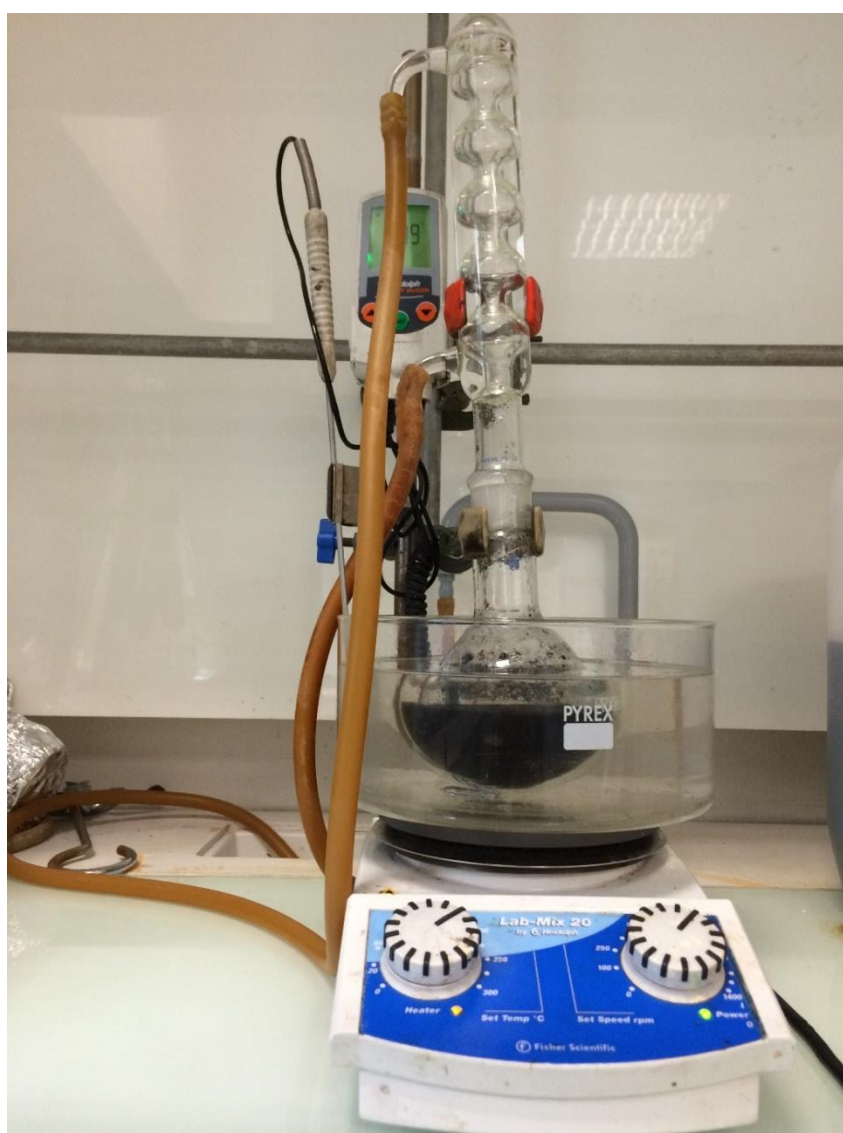


Figure 2 : Montage utilisé pour la synthèse de l'oxyde de graphène réduit.

III. Cellule, électrodes et instrumentation utilisées pour les mesures électrochimiques

L'ensemble des mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule en verre contenant la solution d'électrolyse, dans laquelle sont plongées trois électrodes. L'électrode de travail est un disque de platine ($\varnothing = 1$ mm), une plaque d'ITO ($R = 28 \Omega / \text{Sq}$, l'épaisseur = $1 \mu\text{m}$) ou une électrode en fer ($\varnothing = 2.5$ cm) avec une pureté de (99.8% et <800 ppm de Mn, <200 ppm de C et <200 ppm de P et <150 ppm de S). L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée en KCl (ECS). L'électrode auxiliaire est une plaque de platine. L'électrode de travail de platine et de fer sont nettoyées par polissage avec un papier abrasif SiC de granulométrie P1200, imbibé avec de la pâte diamantée et l'ITO est nettoyée par lavage avec de l'éthanol. Elles sont ensuite rincées sous ultrasons avec de l'eau distillée puis avec de l'acétone et enfin séchées sous courant d'azote. Le nettoyage de l'électrode est effectué avant chaque manipulation. L'oxygène est chassé de la solution par barbotage d'argon pendant 20 min avant chaque manipulation. Le dispositif utilisé pour effectuer les mesures électrochimiques comprend un potentiostat de type Voltalab PG 301 pour l'étude du composite PANI/ LiMn_2O_4 ou de type VSP300 pour les composites PANI/ OG, PANI/ r-OG, associé à un micro-ordinateur équipé d'un logiciel permettant de sélectionner la technique électrochimique et les paramètres désirés (voltamétrie cyclique, spectroscopie d'impédance,...etc) et le traitement des données. Le montage utilisé est représenté dans la Figure 3.

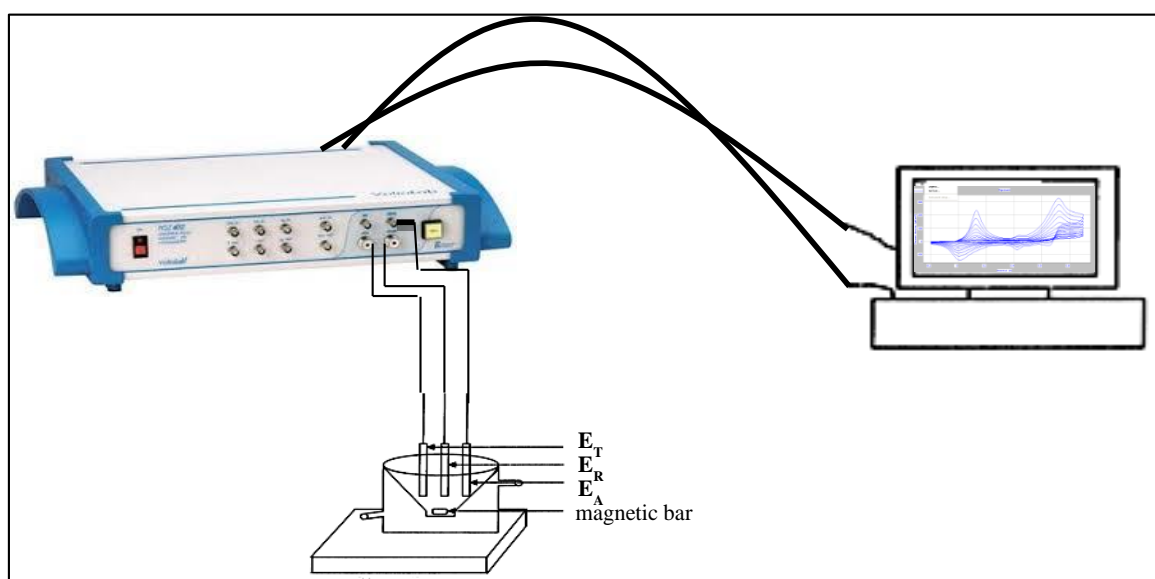


Figure 3 : Montage expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques (synthèse et analyse).

III.1. Dépôt électrophorétique d'OG

L'électrode d'ITO est utilisée comme électrode de travail, et l'acier inox comme une contre électrode pour le dépôt électrophorétique (EPD). L'électrode de travail joue le rôle d'anode et la contre électrode celui de la cathode. La technique EPD est associée à la fabrication des films d'OG sur l'anode. Sous un potentiel de 6 V pendant 10 min à température ambiante, les films déposés sont obtenus à partir d'une solution aqueuse de 0.5 mg / ml d'OG. Les échantillons obtenus sont séchés horizontalement toute la nuit à température ambiante.



Figure 4 : Montage de la technique EPD.

III.2. Synthèse d'oxyde de graphène réduit (r-OG) par électrochimie

La réduction électrochimique de l'oxyde de graphène sur électrode de platine, fer et ITO est réalisée à l'aide d'un système à trois électrodes reliées à un potentiostat. Le platine et le fer sont nettoyés par polissage et l'ITO par lavage dans l'éthanol. Sur l'ITO la déposition d'OG est réalisée par la technique EPD, par contre pour le platine et le fer le dépôt est effectué par dépôt de quelques gouttes d'OG exfolié sur la surface des électrodes. La réduction électrochimique des films est réalisée sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et -1.5 V/

ECS avec une vitesse de balayage égale à 50 mV/ s à partir d'une solution de 0.1 M de Na_2SO_4 , sous atmosphère d'argon.

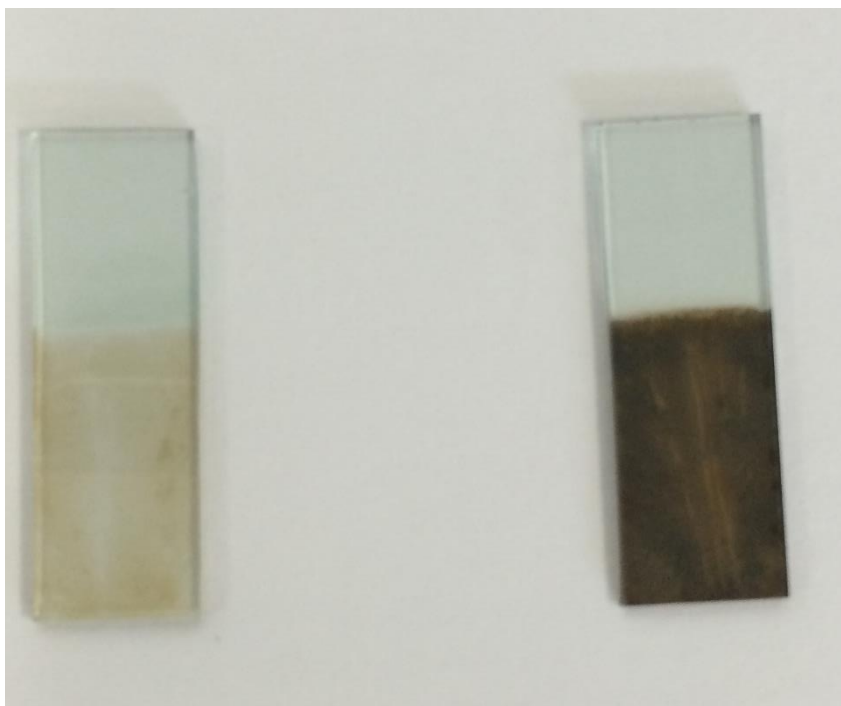


Figure 5 : dépôt d'oxyde de graphène et de graphène réduit sur substrat ITO.

III.3. Electrosynthèse des films polymères et composites

La synthèse électrochimique du composite polyaniline/ LiMn_2O_4 par voltammétrie cyclique est effectuée à température ambiante. L'aniline (10^{-1} M) est dissous dans la solution électrolytique $\text{H}_2\text{O}/ \text{LiClO}_4$ 10^{-1} M + H_2SO_4 0.5 M. La poudre de semi-conducteur (LiMn_2O_4) est ensuite ajoutée à différentes concentrations. L'électrolyse est effectuée à une vitesse de balayage égale à 10 mV/ s dans un domaine de potentiel compris entre -0.2 et 0.9 V/ ECS. L'électrolyse est réalisée sous agitation afin de garder les particules de LiMn_2O_4 en suspension et pour que les particules soient en contact constant avec l'électrode sur laquelle est déposé le film composite [3]. Les films d'électrodes obtenus sont transférés dans une solution électrolytique de même composition mais exempte d'aniline et de LiMn_2O_4 .

La synthèse électrochimique du nanocomposite polyaniline/OG est effectuée dans un système à trois électrodes : le fer, le platine ou l'ITO sont utilisés comme électrode de travail, la contre électrode est un disque de platine et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS). Les électrodes de fer et de platine sont nettoyées par polissage et rinçage

avec de l'eau distillée. L'électrode d'ITO est lavée successivement avec de l'acétone, de l'éthanol puis de l'eau distillée. La première étape consiste à disperser l'OG dans l'eau par sonification pendant 60 min à 475 W à une concentration de 1.25 mg/mL. Cette suspension d'OG est mélangée à une solution aqueuse de KNO_3 à 1.5 M dans un ratio 4 :1 en volume. Une solution aqueuse d'aniline dans le KNO_3 est préparée séparément en mélangeant une solution aqueuse d'aniline 0.25 M avec une solution aqueuse de KNO_3 1.5 M avec un ratio 4 :1 en volume. La solution hybride OG-aniline utilisée lors de l'électrodéposition est alors obtenue en mélangeant la suspension d'OG dans KNO_3 à la solution d'aniline dans KNO_3 avec un ratio 1 :1 en volume. Cette solution finale est agitée aux ultrasons pendant 5 minutes juste avant l'électrodéposition puis on a ajouté successivement l'aniline et le KNO_3 dans la solution. La solution aqueuse d'OG (0.5 mg mL^{-1}), d'aniline (0.1 M) et de KNO_3 (0.3 M) est agitée pendant 30 min. Le nanocomposite PANI/OG est électrodéposé par cyclage sur l'électrode de travail sur une gamme de potentiel comprise entre -0.56 et 1.6 V/ ECS à 50 mV/s. L'électropolymérisation est effectuée sans agitation de la solution. A la fin de l'expérience, les films déposés sur l'électrode sont rincés à l'eau distillée afin d'éliminer les molécules de monomère qui n'ont pas réagi puis séchés à température ambiante. L'OG des films PANI/ OG est réduit en effectuant un balayage cathodique en potentiel entre 0 et -1.5 V/ ECS à une vitesse de 50 mV/s dans une solution aqueuse contenant 0.1 M de Na_2SO_4 et en faisant barboter de l'argon. Le film obtenu à l'issue de ce traitement est un film composite polyaniline-oxyde de graphène réduit nommé PANI/ r-OG.

IV. Techniques de caractérisation

Les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail sont : la voltammétrie cyclique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la microscopie à balayage électronique (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), la spectrométrie UV- visible, la spectrométrie infrarouge (IRTF), les mesures de potentiel zeta, l'analyse thermogravimétrique (ATG), la diffraction des rayons X, la méthode des quatre points et la profilométrie à contact.

IV.1. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une méthode potentiodynamique très utilisée en électrochimie pour son efficacité et sa rapidité dans la caractérisation des réactions de transfert de charges à la surface de l'électrode. Le montage utilisé est généralement un montage à trois électrodes. Cette méthode, consiste à appliquer à l'électrode un potentiel variant linéairement

en fonction du temps par rapport à une électrode de référence à partir d'un potentiel initial E_i jusqu'à la valeur de potentiel final E_f selon l'équation suivante :

$$E_f = E_i + vt.$$

Où E_i représente le potentiel initial, le plus souvent le potentiel d'abandon du système métal-électrolyte, et $v = dE/dt$ correspond à la vitesse de balayage en potentiel.

Cette technique permet de détecter rapidement les différentes étapes réactionnelles en faisant varier la vitesse de balayage et/ou la plage de potentiel balayée [4]. Les caractéristiques des pics obtenus fournissent des informations sur la nature des réactions et sur les mécanismes réactionnels. Parmi les avantages de la voltammétrie cyclique, nous pouvons citer l'analyse des solutions et la détermination des conditions d'oxydation ou de réduction électrochimique, l'étude de la ré-oxydation des produits formés à l'électrode, la rapidité de la mesure, la possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur le domaine de balayage du potentiel, la possibilité d'étudier des réactions inverses, et la détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et de la surface spécifique du matériau conducteur.

Les voltammogrammes caractéristiques du composite polyaniline/ LiMn_2O_4 sont enregistrés en milieu acide H_2SO_4 0.5 M, avec une vitesse de balayage de 10 mV/s, à une température de 25 °C. Les données expérimentales sont acquises en effectuant plusieurs cycles dans un domaine de potentiel compris entre -0.2 et +0.9 V/ ECS. Les voltammogrammes caractéristiques du nanocomposite (palyaniline/ oxyde de graphène) sont enregistrés en milieu KNO_3 0.3 M, à une vitesse de 50 mV/s, et à une température de 25 °C. Les données expérimentales sont en effectuant plusieurs cycles dans un domaine de potentiel compris entre -0.56 et +1.6 V/ ECS.

IV.2. La Spectrométrie d'impédance électrochimique (SIE)

Le principe de la SIE consiste à appliquer une perturbation électrique sinusoïdale de faible amplitude du potentiel ou du courant en fonction de la fréquence à l'électrode de travail et de mesurer la réponse en courant ou en potentiel du système. La modélisation et l'interprétation des spectres de SIE est nécessaire pour l'obtention des informations sur les caractéristiques électrochimiques du système étudié (les propriétés de transport de charges au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques se produisant aux interfaces électrode-solution). Une électrode modifiée par un film polymère conducteur tel que la polyaniline est un

système électrochimique complexe qui est le siège de processus d'insertion et de transport illustrés dans la Figure 6 : 1- l'interface électrode/film est le siège de réactions de transfert de charge associées à une différence de potentiel DE_1 ; 2- le transport d'espèces (électrons, ions et eau) à travers le film est associé à une différence de potentiel DE_2 ; 3- l'insertion ou l'expulsion et d'eau à l'interface film/solution est associée à une différence de potentiel DE_3 ; 4- le transport d'ion et d'eau au sein de la solution.

La réponse en impédance d'un système métal-film polymère conducteur/solution a été développée [5,6] et peut être modélisée par le circuit électrique général décrit dans la Figure 6. La réponse haute fréquence est propre aux porteurs de charges dans le film polymère et peut être modélisée par une association en parallèle d'une résistance (R_{Bulk}) et d'une capacité (élément de phase constante CPE_{Bulk} dans la Figure 7, pour prendre en compte le caractère non idéal de la capacité). Dans la gamme des fréquences moyennes, une double association parallèle RC (CPE) correspond aux transferts d'électrons à l'interface métal-polymère et aux échanges ioniques à l'interface polymère-solution. A basse fréquence, la réponse de l'électrode modifiée est modélisée par un élément de Warburg associé aux phénomènes de diffusion-migration d'ions et d'électrons en série avec une pseudo-capacité de charge du film (CPE_L). L'origine physique de certains éléments du circuit équivalent représenté dans la Figure 7 reste cependant controversée. Ainsi, par exemple, les capacités de double couche ($CPEDL$) ont été associées à l'interface métal-polymère [7–9] ou à l'interface polymère-solution [10] et l'élément de Warburg a été associé à un contrôle diffusionnel ou de transport de charges [5,6].

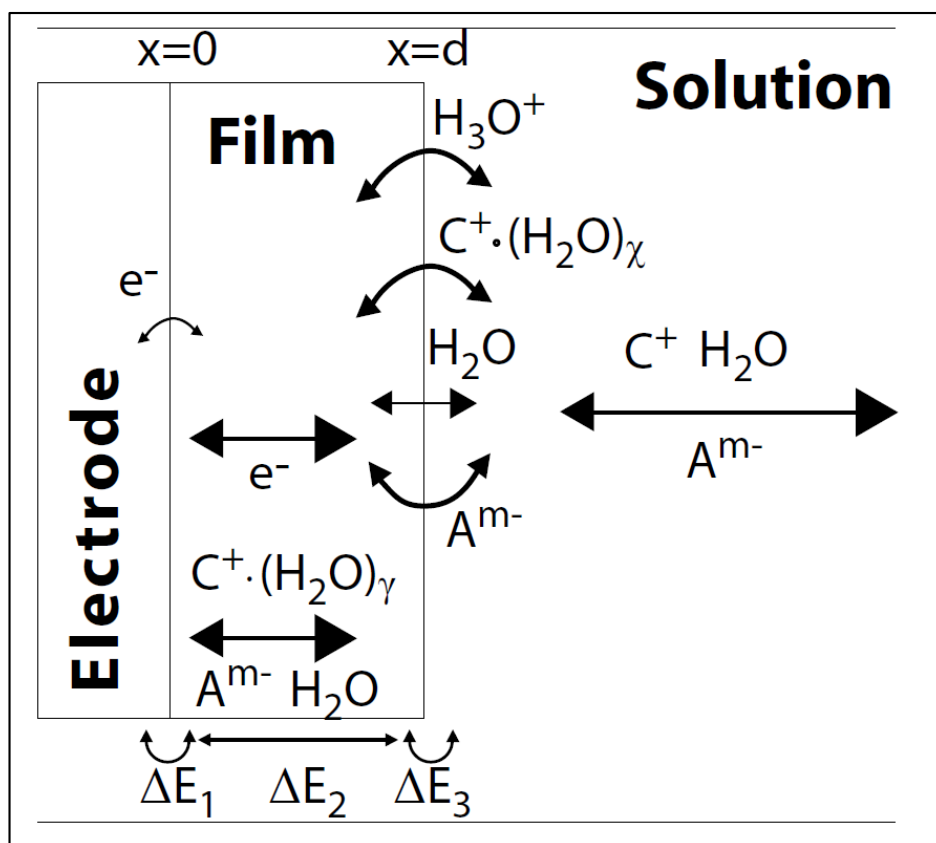


Figure 6 : Système électrode/polymère conducteur/électrolyte (d'après [10])

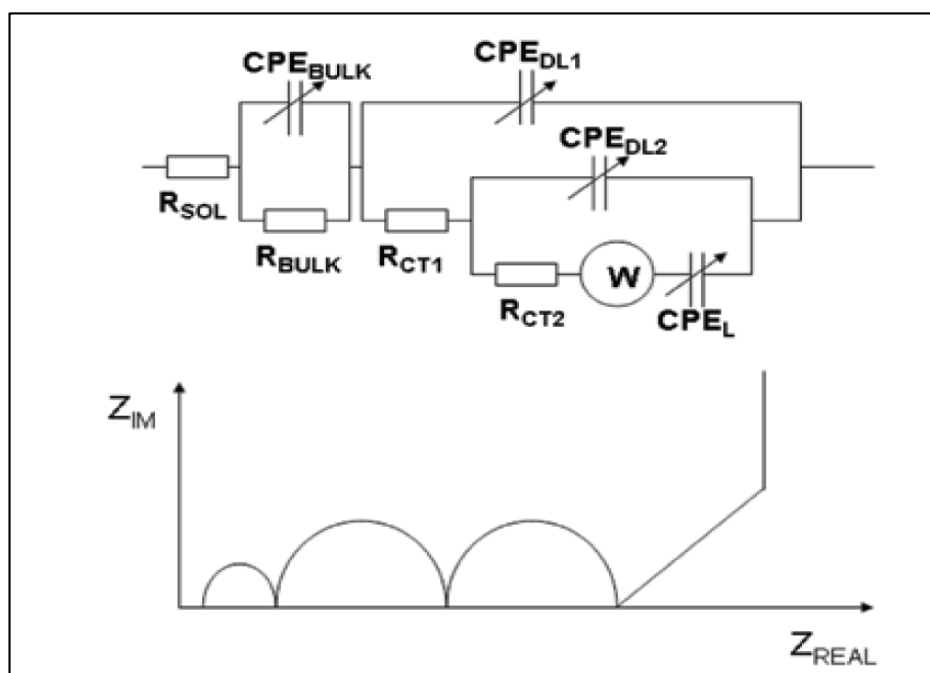


Figure 7 : Circuit électrique équivalent et diagramme d'impédance associé (représentation de Nyquist) typique d'un système électrode/film polymère conducteur (d'après [10])

Les mesures de spectroscopie d'impédances électrochimique (EIS) ont été effectuées au potentiel d'abandon ($E_{i=0}$) avec une amplitude de 10 mV et dans un domaine de fréquence compris entre 100kHz et 50mHz pour le composite (PANI/ LiMn₂O₄) et entre 100 kHz et 10 mHz pour les films PANI/ OG et PANI/ r-OG.

Des tests préliminaires de corrosion en milieu HCl 0.1 M ont été également effectués sur les films PANI, PANI/ OG et PANI/ r-OG déposés sur fer. Les mesures d'impédance électrochimique ont alors été effectuées au potentiel de corrosion du métal dans une gamme de fréquence comprise entre 100 kHz et 20 mHz et avec une amplitude de 10 mV.

IV.3. Spectrométrie d'absorption UV-visible

Le dispositif utilisé est un spectrophotomètre double faisceau Shimadzu UV-1800 spectrophotometer. Il comporte une source de lumière, un monochromateur et un détecteur. La source lumineuse est composée de deux lampes : une lampe au deutérium pour l'UV (200-340 nm) et une lampe au tungstène pour la gamme visible (340-900 nm). Le rayonnement polychromatique est dispersé en fonction de la longueur d'onde pour réaliser une analyse spectrale. Cette dispersion est effectuée par un monochromateur fonctionnant avec un réseau. Le photodétecteur reçoit le faisceau et le transforme en courant électrique. Afin de traiter le signal électrique, le spectromètre est relié à un ordinateur. Les spectres d'absorption UV-Visible ont été effectués 1) sur des suspensions d'OG1 et OG2 de concentration 0.5 mg/ mL et 2) sur les dépôts réalisés sur substrat ITO en plaçant une plaque d'ITO non revêtue sur le faisceau référence.

IV.4. Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Lorsque l'énergie associée à la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement pour enregistrer une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹ (2.5 – 25 μ m) correspond au domaine d'énergie de vibration fondamentale des molécules.

Les spectres IR des composés synthétisés sont enregistrés à l'état solide à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet iS50 FTI. Les échantillons sont analysés sous forme de pastilles

KBr, pour le OG et le r-OG et en utilisant la méthode de réflexion totale atténuée (ATR) pour les autres échantillons. Le dispositif ATR utilisé est un ATR monoréflexion avec un angle d'incidence de 45° et un cristal germanium.

IV.5. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons-X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. L'irradiation de la matière permet donc de connaître sa nature cristallographique et ses dimensions caractéristiques.

Les analyses par DRX ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 avec une source de radiation $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) qui fonctionne à un voltage d'accélération de 40 KV et un courant d'intensité 30 mA.

Les déplacements du détecteur et de l'échantillon sont assurés par deux moteurs. Si le détecteur situé au bord du cercle se déplace à la vitesse double (2θ) de celle de l'échantillon situé au centre du cercle goniométrique, les conditions de focalisation seront réalisées. Les rayons diffractés sont transformés par l'électronique en signaux mesurables. Sur un diffractogramme X, l'information est donnée par des raies caractéristiques du composé recherché. Leurs positions en angle 2θ et leur intensité figurent également sur le diagramme en nombre de photons. Les diffractogrammes X présentés dans ce travail ont été réalisés avec les conditions d'enregistrement suivantes : le pas est égal à 0.05° et l'angle 2θ est compris entre 10° et 80° .

Toutes les analyses sont effectuées à la température ambiante. Les échantillons sont utilisés sous forme de poudre pour l'OG et le r-OG et sous forme de film pour les composites PANI/ LiMn_2O_4 .

IV.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. L'avantage de cette technique par rapport à la microscopie optique réside notamment dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée. Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges associés à une

accumulation des électrons. La métallisation s'effectue en général par dépôt d'une fine couche de carbone ou encore d'or à la surface de l'échantillon à analyser. L'association du microscope avec un microanalyseur permet la détection des rayons X, différenciés du fond continu pour établir la cartographie X de l'échantillon analysé : il s'agit du mode EDS (X Energy Dispersive Spectroscopy). Ce mode établit une carte de distribution des éléments présents sur l'étendue choisie. Autant de cartes X sont éditées qu'il y a d'élément à analyser.

Dans ce travail, nous avons utilisé un microscope Supra 40 VP Colonne GEMINI. Il est équipé d'un détecteur d'électrons et d'un dispositif de micro-analyse par dispersion d'énergie des rayons X (Oxford X-max- 20). La surface d'analyse pour l'EDX du composite PANI/ LiMn_2O_4 est de $(220 \times 160\mu\text{m}^2)$ avec une distance de travail égale à 10 mm et une tension d'accélération de 20 kV. Les images MEB sont collectées à une tension d'accélération de 3kV pour le composite (PANI/ LiMn_2O_4) et de 15 kV pour les films d'OG, r-OG, PANI/ OG et PANI/ r-OG. Les images obtenues fournissent des informations sur la morphologie et l'état de dispersion de LiMn_2O_4 et du graphène dans la matrice polymère polyaniline.

IV.7. Analyse par microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique concerne tous les types de matériaux, qu'ils soient isolants, conducteurs ou semiconducteurs. Le principe de fonctionnement du microscope est basé sur la détection des forces inter-atomiques (capillaires, électrostatiques, Van der Waals, frictions...) s'exerçant entre une pointe associée à un levier de constante de raideur fixe, et la surface d'un échantillon. La pointe est placée à une distance d (quelques nanomètres) de la surface de l'échantillon. Elle est solidaire d'un dispositif qui guide son déplacement. Grâce à un système de transducteurs piézoélectriques, elle peut être finement déplacée par rapport à l'échantillon dans les trois dimensions de l'espace : X, Y (plan de la surface) et Z (perpendiculaire à la surface). La position de la sonde est mesurée par l'intermédiaire d'un laser focalisé à l'extrémité du levier. La réflexion de ce signal laser est collectée sur un photodétecteur.

La morphologie de la surface de la suspension d'OG est examinée en utilisant un microscope à force atomique AFM Nanoscope V Bruker AXS.

IV.8. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique permettant de déterminer les pertes de masse d'un matériau soumis à un programme en température, dans une atmosphère contrôlée. Ainsi, cette technique permet la caractérisation de la décomposition des matériaux polymères et de leur stabilité dans un environnement donné.

Les échantillons ont été pesés à 10 ± 2 mg et déposés dans des nacelles en aluminium.

Les tests sont réalisés sur un appareil de type TA instrument apparatus (TGA Q600) sous balayage d'azote ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) et à une vitesse de chauffe de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ sur une plage de température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ à $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

IV.9. Mesure de la conductivité par la méthode des quatre points

La résistivité électrique est un paramètre très important pour la conception des dispositifs à semi-conducteur. La résistivité d'un matériau dépend de la densité de porteurs libres, de leur mobilité et par conséquent des paramètres structuraux de la couche, et des défauts ponctuels et étendus. La méthode classique des deux points permet de mesurer la résistivité d'un matériau, mais à condition que la résistance à mesurer soit très grande devant celle des contacts. Or, pour les semi-conducteurs, cette condition n'est pas satisfaite dans la plupart des

cas. Pour s'affranchir de cette contrainte, on utilise la méthode des quatre points qui permet de caractériser des matériaux semi-conducteurs ou semi-isolants. En effet, dans cette méthode non destructive on injecte le courant en deux points (a et d sur la figure 8) et on mesure la tension entre deux autres points distincts (b et c). Les pointes sont placées au centre de l'échantillon et écartées les unes des autres d'une distance s . Etant donné que la mesure de la tension est ainsi découplée de l'injection du courant, l'effet de la résistance de contact est éliminé (l'appareil de mesure de tension ayant une impédance d'entrée très grande).

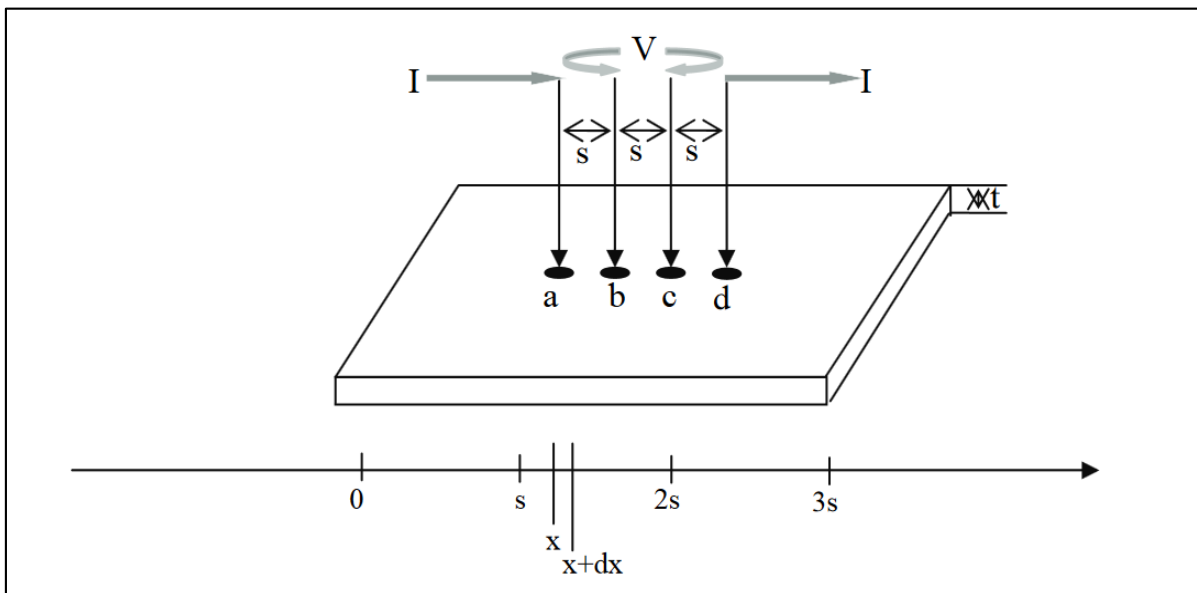


Figure 8 : Principe de la détermination de la résistivité par la méthode des quatre points

Considérons les quatre points alignées et espacées de s . Entre un point d'abscisse x et un point d'abscisse $x+dx$ (Figure 14), l'élément de résistance dR est donné par :

$$dR = \rho \frac{dx}{S}$$

$$R = \int_s^{2s} dR = \rho \int_s^{2s} \frac{dx}{S}$$

Où S est la surface.

ρ : la résistivité

R : la résistance

IV.10. Mesure de rugosité et d'épaisseur de film par profilométrie

La profilométrie à contact est une technique basée sur le contact physique entre une pointe en diamant et la surface à mesurer. Un capteur solidaire de la pointe en mesure la position verticale Z lorsqu'on la déplace horizontalement (axe X) sur la surface, ce qui permet ainsi d'établir le profil $Z = f(X)$ de la surface. Cette technique est utilisée pour la détermination d'épaisseur de couche, et l'analyse de la topographie de surface, de l'ondulation de surface et de la rugosité de surface.

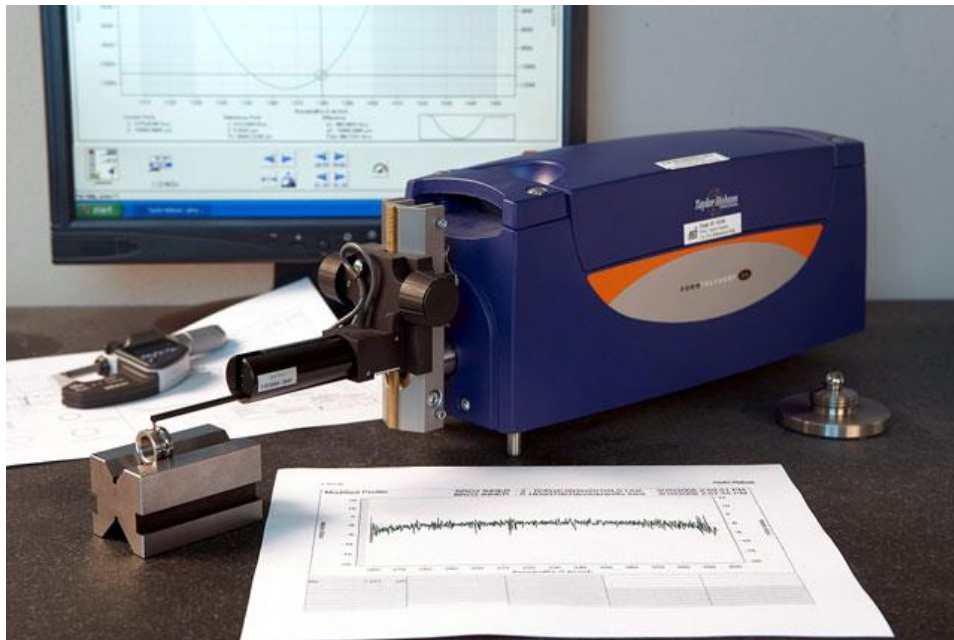


Figure 9 : Taylor hobson talysurf profilomètre.

Les mesures de rugosité et d'épaisseur des films obtenus par électropolymérisation ont été effectuées à l'aide d'un profilomètre Taylor Hobson profilometer (Talysurf 50).

Références

- [1] Gudarzi, M.M.; Moghadam, M.H.M.; Sharif, F. Spontaneous Exfoliation of Graphite Oxide in Polar Aprotic Solvents as the Route to Produce Graphene Oxide – Organic Solvents Liquid Crystals. *Carbon*, **2013**, *64*, 403–415.
- [2] Chen, J.; Yao, B.; Li, C.; Shi, G. An Improved Hummers Method for Eco-Friendly Synthesis of Graphene Oxide. *Carbon*, **2013**, *64*, 225–229.
- [3] Kuwabata, S.; Kishimoto, A.; Tanaka, T.; Yoneyama, H. Electrochemical Synthesis of Composite Films of Manganese Dioxide and Polypyrrole and Their Properties as an Active Material in Lithium Secondary Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, *141*, 10–15.
- [4] Skotheim, T.A. *Handbook of Conducting Polymers, Second Edition*,; CRC Press, **1997**.
- [5] Vorotyntsev, M.A.; Daikhin, L.I.; Levi, M.D. Modelling the Impedance Properties of Electrodes Coated with Electroactive Polymer Films. *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, *364*, 37–49.
- [6] Vorotyntsev, M.A.; Badiali, J.-P.; Inzelt, G. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Thin Films with Two Mobile Charge Carriers: Effects of the Interfacial Charging. *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, *472*, 7–19.
- [7] Deslouis, C.; Musiani, M.M.; Pagura, C.; Tribollet, C. Determination of Kinetic Parameters of Fe³⁺ Reduction Mediated by a Polyaniline Film Using Steady-State and Impedance Methods. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, *138*, 2606–2612.
- [8] Musiani, M.M. Characterization of Electroactive Polymer Layers by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). *Electrochimica Acta*, **1990**, *35*, 1665–1670.
- [9] Glarum, S.H.; Marshall, J.H. The Impedance of Poly(aniline) Electrode Films. *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, *134*, 142–147.
- [10] Tanguy, J.; Mermilliod, N.; Hoclet, M. Capacitive Charge and Noncapacitive Charge in Conducting Polymer Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, *134*, 795–802.

Chapitre III

Matériau composite (PANI/LiMn₂O₄)

Les polymères conducteurs tels que la polyaniline (PANI), le polypyrrole, le polythiophène sont couramment utilisés dans la fabrication d'électrodes pour supercondensateurs en raison de leur grande flexibilité et de leur capacité spécifique élevée. De par sa conductivité électrique relativement élevée, sa stabilité chimique à l'état conducteur, sa richesse en chimie, sa bonne stabilité environnementale, son comportement unique de dopage / dédopage par échange de proton et sa flexibilité mécanique, la polyaniline (PANI) est considérée comme le matériau le plus prometteur [1–4]. Elle est fréquemment utilisée comme matériau d'électrode pour les pseudocondensateurs en raison de sa conductivité électronique élevée (10^3 - 10^4 S.cm⁻¹) et ses quatre états d'oxydation (leucoéméraldine, éméraldine base, éméraldine sel et pernigraniline) contribuant à sa haute capacité spécifique [5,6].

Les batteries lithium-ion ont été intégrées avec succès dans des objets de consommation courante et sont principalement utilisées dans les ordinateurs portables, téléphones portables, gadgets électroniques et les caméscopes. Nous avons vu dans le chapitre bibliographique que l'oxyde de manganèse de lithium (LiMn₂O₄) avait reçu beaucoup d'attention en tant que matériau de cathode pour les batteries lithium-ion en raison de son potentiel élevé nécessaire pour l'insertion de lithium son prix raisonnable, sa disponibilité et sa meilleure conformité avec les réglementations environnementales par rapport au LiCoO₂ et LiNiO₂ [14–19]. Cependant, le LiMn₂O₄ souffre d'une perte de capacité pendant le cyclage en particulier à température élevée [14,19]. La dissolution de Mn³⁺ est l'un des facteurs les plus importants de la perte de capacité [14]. La perte de capacité pendant le cyclage se produit lorsque l'état d'oxydation moyen de Mn devient inférieur à 3.5 conduisant à une distorsion de Jahn-Teller du cube en transition tétragonale [20]. Il existe deux approches principales pour résoudre ce problème : nouvelles méthodes de préparation [16,18,21] et substitution partielle du manganèse dans le LiMn₂O₄ [17]. Une modification de surface de l'électrode s'est révélée efficace pour améliorer les performances électrochimiques des matériaux de cathode. Cependant, les espèces revêtues peuvent se détacher lors de cyclages répétés. La formation de films composites à base de polymères conducteurs et de métal de transition (di) oxyde (MO) en tant que matériau actif de cathode est une autre approche prometteuse. Les différents procédés pour la préparation de tels matériaux composites peuvent être classés selon la méthode de synthèse des composants (s'ils sont synthétisés séparément ou séquentiellement), et selon le polymère conducteur s'il est obtenu par couplage chimique ou électrochimique [22]. Les procédés électrochimiques in situ ont

plusieurs avantages par rapport aux procédés chimiques ex situ et in situ: les films hybrides sont directement formés en une couche mince sur la surface de l'électrode et la structure du composite peut être contrôlée avec précision par la modulation des paramètres électrochimiques [23–25]. En ce qui concerne les procédés électrochimiques où le polymère conducteur est généré in situ, les particules MO sont incorporées par électropolymérisation des monomères respectifs en présence des particules MO ou en utilisant MO comme électrode de travail.

Les poudres de composites polypyrrole/LiMn₂O₄ ont été préparées avec succès en injectant le pyrrole liquide dans un milieu acide contenant en suspension une poudre de dioxyde de manganèse comme agent oxydant [26]. Dans ce chapitre, nous rapportons la formation, la caractérisation et les propriétés électrochimiques des films composites polyaniline/LiMn₂O₄ préparés par électropolymérisation d'aniline en présence de particules de LiMn₂O₄. Le but de ce travail est l'incorporation LiMn₂O₄ dans la polyaniline et l'améliorer de la conductivité du composite en augmentant la quantité de LiMn₂O₄ pour son utilisation comme matériau de cathode dans des batteries lithium ion.

I. Electropolymérisation de l'aniline

I.1. Influence de la concentration de l'aniline

Des essais préliminaires ont été effectués afin de déterminer la concentration optimale en monomère aniline pour obtenir des films de polyaniline stables et électroactifs. Les films ont été formés dans un électrolyte dans une solution H₂O /LiClO₄ (10⁻¹M) /H₂SO₄ (0.5M) par voltammétrie cyclique en effectuant 15 balayages entre - 0.2 et 0.9 V/ECS à une vitesse de balayage de 10 mV/s et pour différentes concentrations d'aniline : 10⁻⁴, 10⁻³10⁻² et 10⁻¹M. Des films ont pu être observés dans tous les cas à l'issue du balayage : des films homogènes et opaques vert foncés ont été obtenus pour les concentrations de 10⁻¹ et 10⁻² M alors que des films minces et vert transparents sont obtenus pour les concentrations les plus faibles en monomère (10⁻³ et 10⁻⁴M).

La Figure 1 montre les voltammogrammes cycliques des premiers cycles relatifs aux films de PANI obtenus à partir des différentes concentrations ($c=10^{-4}$, 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} M) dans les mêmes solutions que celles utilisées lors de l'électrodéposition mais sans monomère dans l'électrolyte. Les voltammogrammes obtenus indiquent que seule la polyaniline formée dans le milieu le plus concentré en aniline (10⁻¹ M) présente 3 paires de vagues redox bien identifiées avec des courants associés aux transition redox entre ces différentes espèces nettement plus élevé comparé aux films élaborés dans des solutions plus diluées en monomère. L'interprétation des différents couples redox impliqués au cours d'un balayage en potentiel sera donnée dans la partie II.1.

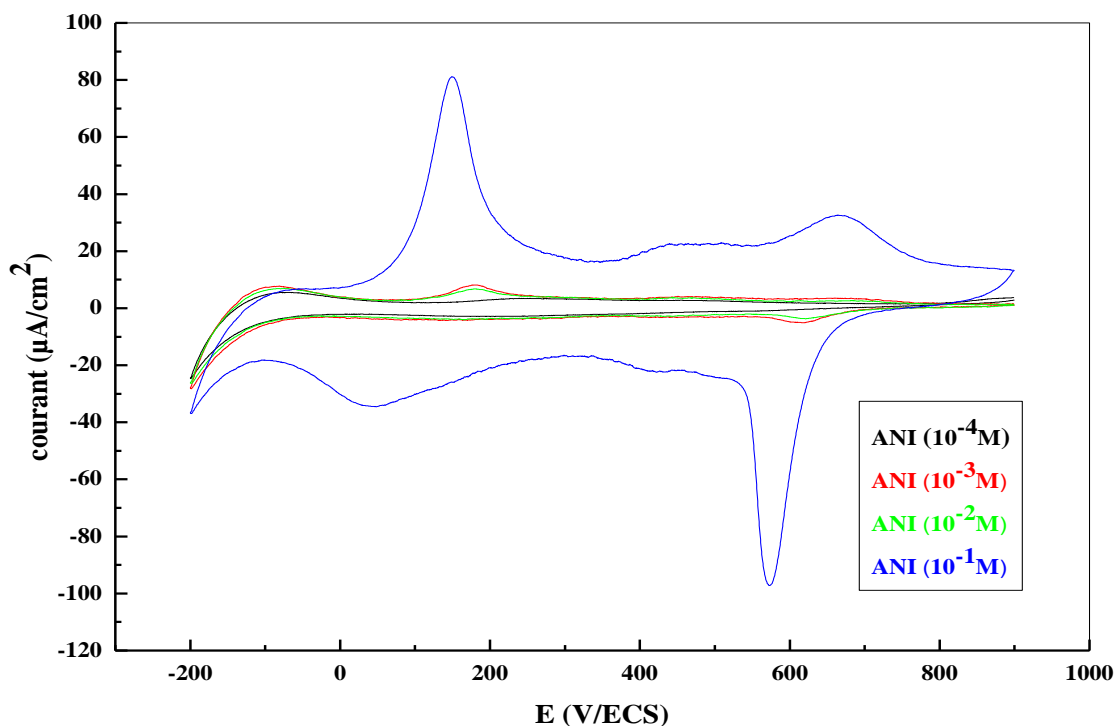


Figure 1 : Voltamogrammes cycliques (premiers cycles) de polyaniline obtenu à différentes concentrations ($c=10^{-4}$, 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} M) dans le $\text{H}_2\text{O} / \text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) + H_2SO_4 (0.5M), enregistrés dans un domaine de potentiel entre -0.2 et 0.9 V/ECS et à $v = 10$ mV/s.

La figure 2 présente les diagrammes de Nyquist relatifs à une électrode de platine sur laquelle est déposé un film de polyaniline immergé dans une solution aqueuse contenant LiClO_4 0.1M + H_2SO_4 0.5 M. Le film de polyaniline est obtenu à partir de solutions contenant une concentration variable d'aniline (10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} M). Les diagrammes d'impédance ont été enregistrés sur une gamme de fréquence comprise entre 100 kHz et 100 mHz, au potentiel d'abandon de l'électrode modifiée et avec une perturbation de 10 mV. Les diagrammes obtenus présentent tous une boucle aux hautes fréquences caractéristiques d'un processus de transfert de charge suivi vers les basses fréquences d'une droite caractéristique d'un processus diffusionnel. Le diamètre de la boucle haute fréquence est sensiblement identique pour les films formés à des concentrations de 10^{-1} , 10^{-2} et 10^{-3} M. Par contre, il est beaucoup plus élevé pour la polyaniline formée à 10^{-4} M, et ce, malgré l'épaisseur plus faible du film formé dans ces solutions très diluées. Ces résultats suggèrent que le film formé dans la solution la plus diluée (10^{-4} M) est moins conducteur que les films formés dans les solutions à 10^{-1} , 10^{-2} et 10^{-3} M.

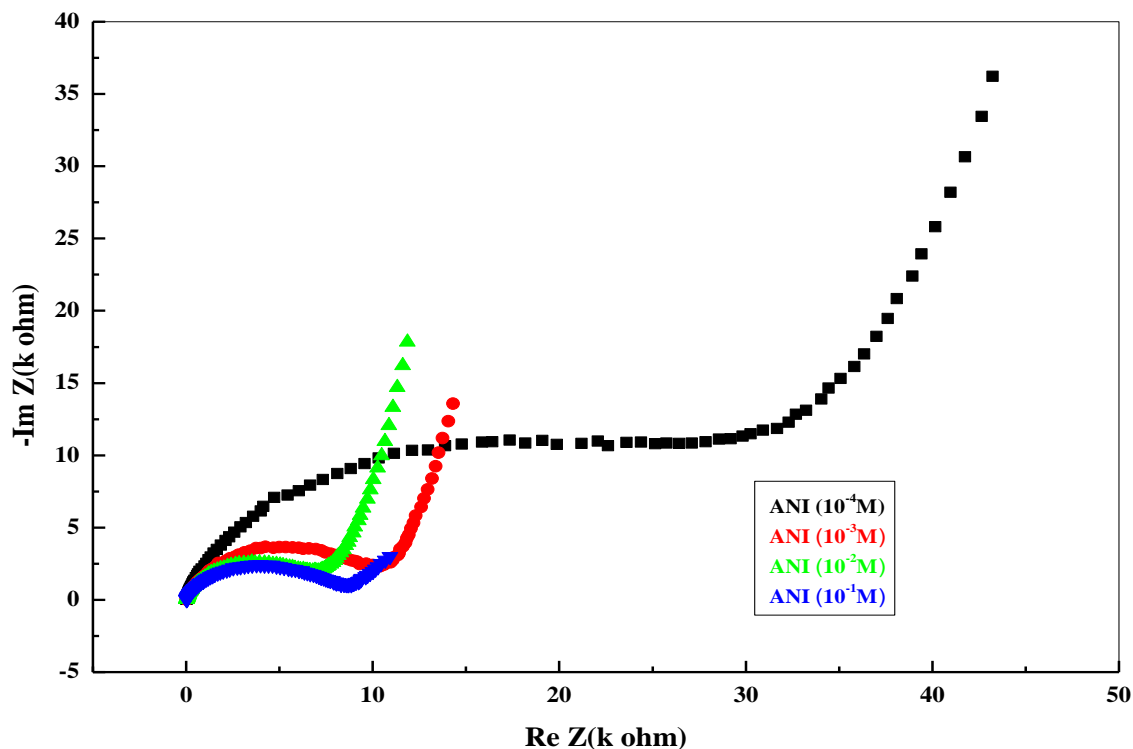


Figure 2 : Diagrammes d'impédances relatifs à la PANI sur une électrode de Pt obtenus à partir de différentes teneurs d'aniline ($c=10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}M$), dans la solution de $H_2O / LiClO_4 (10^{-1}M) + H_2SO_4 (0.5 M)$. Enregistrés sur une gamme de fréquence 100 kHz et 100 mHz, au potentiel d'abandon et avec une perturbation alternative de 10 mV.

En raison de l'électroactivité et de la conductivité élevée des films formés dans les électrolytes les plus concentrés en aniline ($10^{-1} M$), les essais suivants ont tous été effectués avec cette concentration d'aniline dans l'électrolyte.

I.2. Influence de la vitesse de balayage

Dans la Figure 3 sont représentés les voltammogrammes cycliques (derniers cycles), correspondants à une solution de $H_2O / (LiClO_4 0.1 M + H_2SO_4 0.5 M)$ contenant $10^{-1} M$ d'aniline, enregistrés sur une gamme de potentiel comprise entre -0.2 et 0.9 V/ ECS, pour des vitesses de balayage de 1 à 25 mV/s.

On remarque que l'intensité des pics d'oxydation et de réduction augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage. La variation linéaire du pic de courant anodique avec la racine carrée de la vitesse de balayage (Figure 4) montre la réaction de dopage/dédopage et contrôlée par la diffusion des espèces électroactives. D'autre part, on constate une augmentation sensible de l'écart entre le potentiel au pic d'oxydation et le

potentiel au pic de réduction associés à un couple redox donné, lorsque la vitesse de balayage augmente. Cela traduit une faible diminution de la réversibilité des couples redox pour les vitesses de balayage les plus élevées.

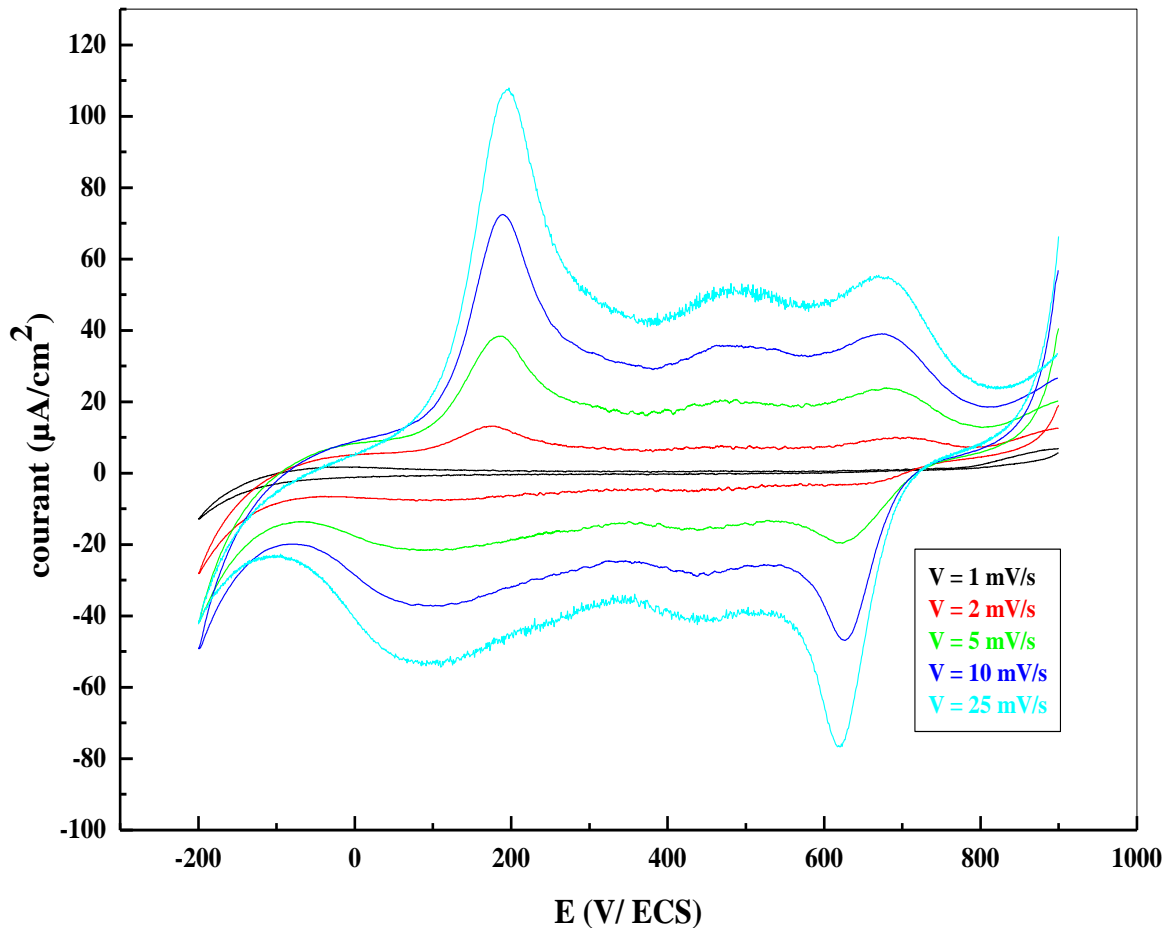


Figure 3 : Voltamogrammes cycliques (premiers cycles) relatifs à une solution de ANI (10^{-1} M) dissous dans une solution $\text{H}_2\text{O} / \text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) contenant H_2SO_4 (0.5 M), sur une électrode de Pt, obtenus pour différentes vitesses de balayage, sur une plage de potentiel allant de -0.2 à 0.9 V/ECS.

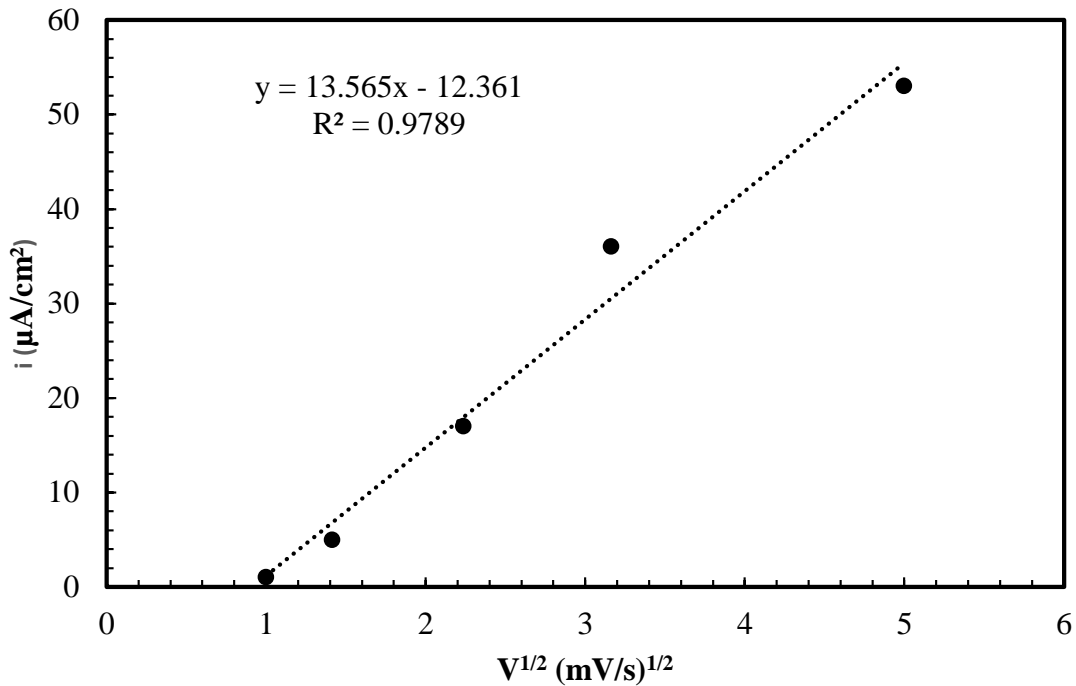
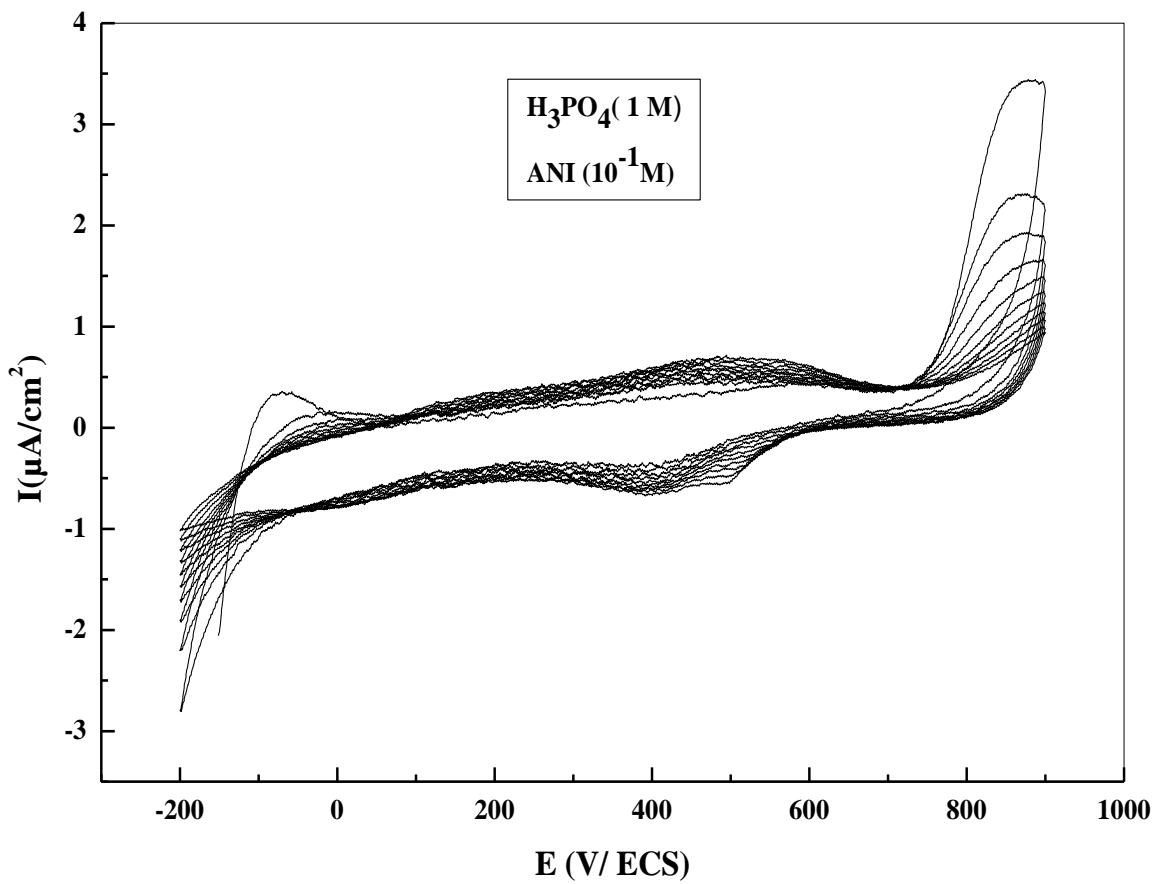
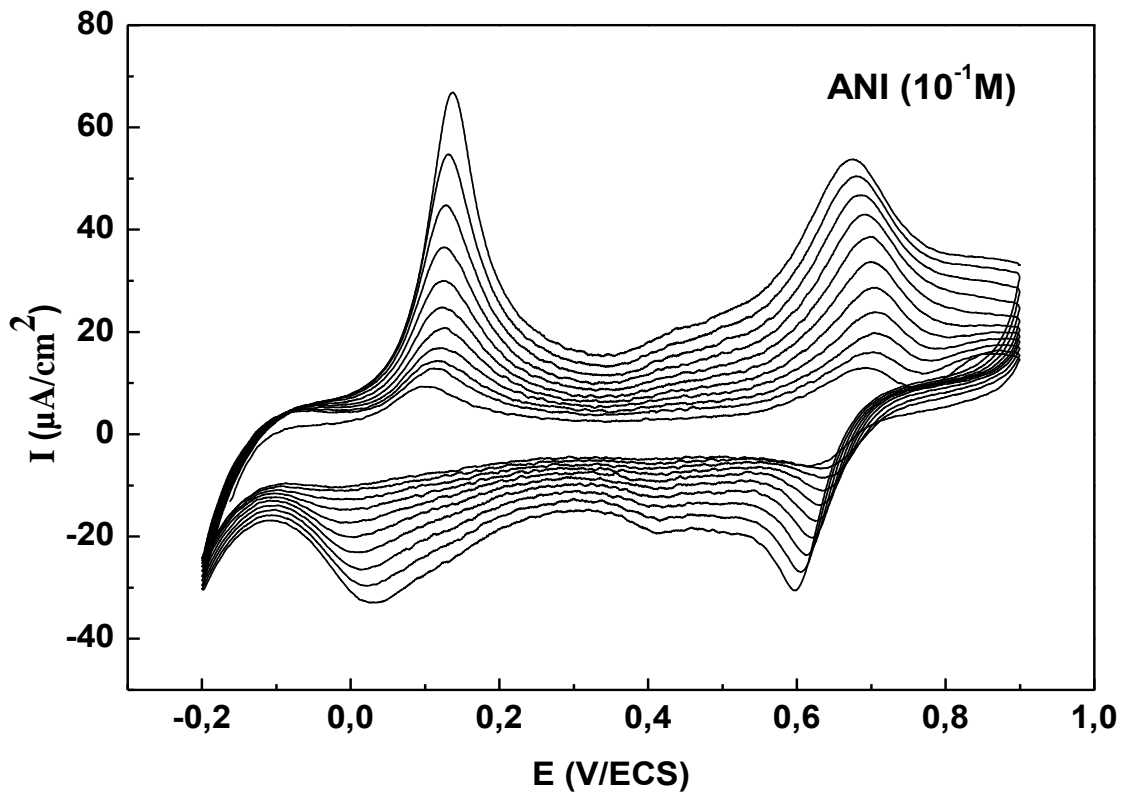


Figure 4 : Densité de courant au pic anodique en fonction de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$)

Par la suite, les films seront systématiquement formés en effectuant un balayage en potentiel à une vitesse de 10 mV/s.

I.3. Influence de la nature de l'acide

Nous avons étudié l'électrodéposition de la polyaniline dans différents milieux acides : H₂SO₄, HCl, HNO₃ et H₃PO₄. Les voltamogrammes sont représentés dans la Figure 5.



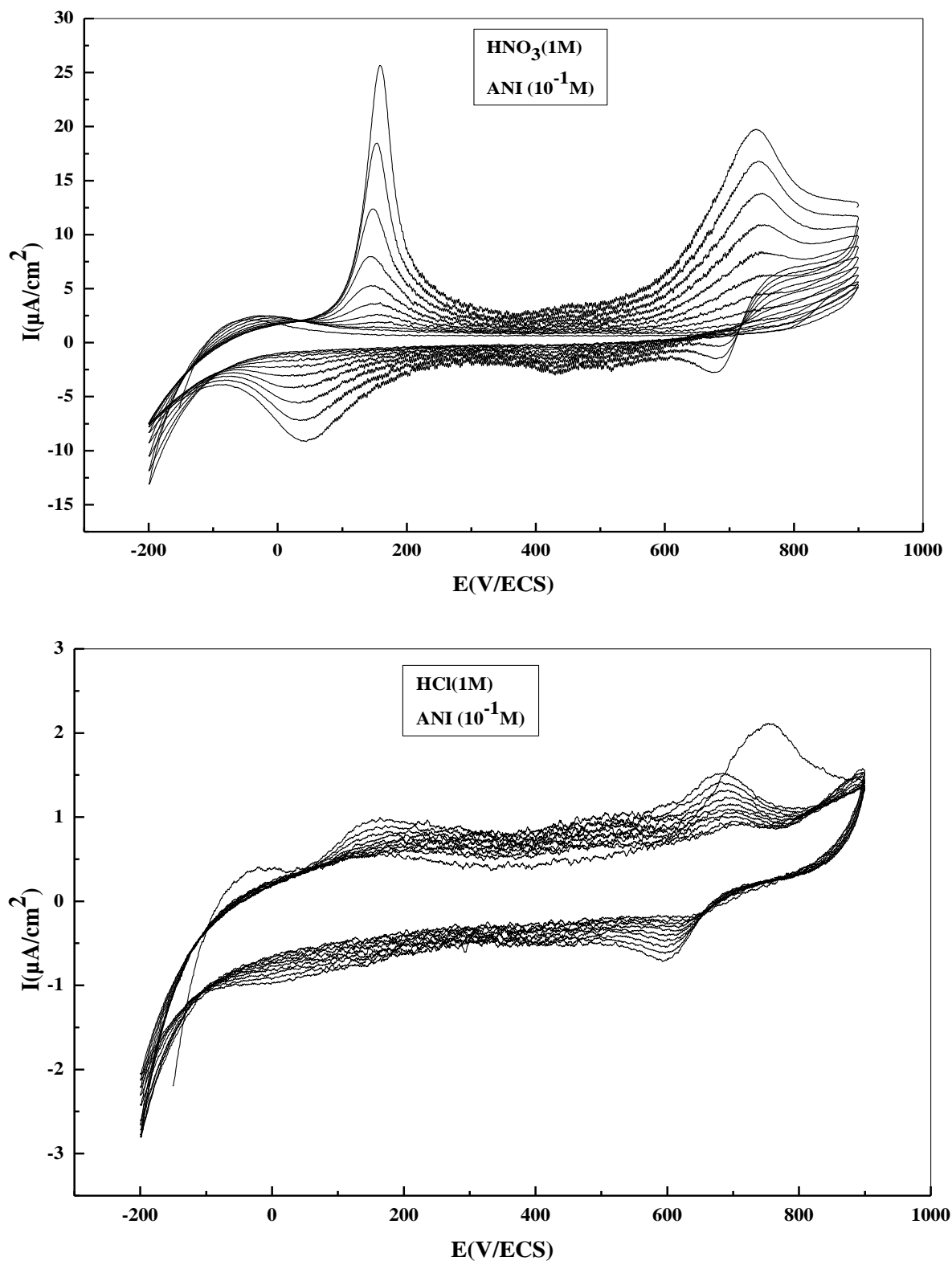


Figure 5 : Voltammogrammes relatifs à une solution d'aniline à 10^{-1} M dissous dans $\text{H}_2\text{O}/$ [LiClO_4 (0.1M) + a) H_2SO_4 , b) H_3PO_4 , c) HNO_3 , d) HCl], obtenus à $v= 10\text{mV/s}$ et entre -0.2 et 0.9 V/ECS.

Les voltamogrammes obtenus indiquent dans tous les cas une augmentation des courants d'oxydation et de réduction au cours du cyclage qui traduit la formation d'un polymère électroactif à la surface de l'électrode. Après 10 cycles successifs, nous observons un dépôt vert de film de PANI à la surface de l'électrode de travail. La position des pics d'oxydation et de réduction diffère d'un milieu à un autre. Ceci pourrait être lié à la nature de l'acide et on peut penser que la nature de l'acide influe sur le comportement électrochimique de notre polymère.

Arsov et al. [27] ont montré dans d'autres travaux que l'augmentation de la cinétique de la PANI dépend de la nature de l'électrolyte support, et l'effet des acides sur la cinétique des films de PANI évolue dans l'ordre : H₂SO₄ > HNO₃ # HCl, > HClO₄. Dans notre étude, les intensités de courant croissent suivant la séquence : H₂SO₄ > HNO₃ > H₃PO₄ > HCl.

Par la suite, les dépôts seront effectués en milieu acide sulfurique.

II. Films composites PANI / LiMn₂O₄

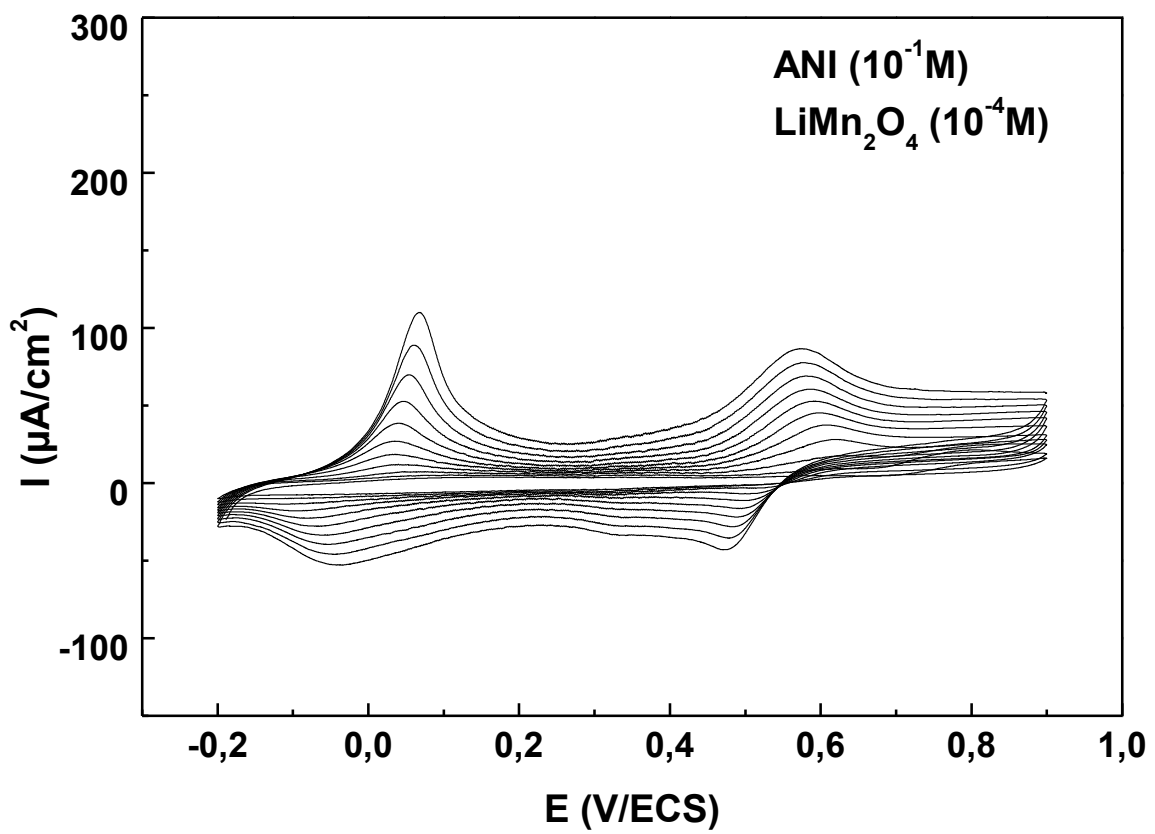
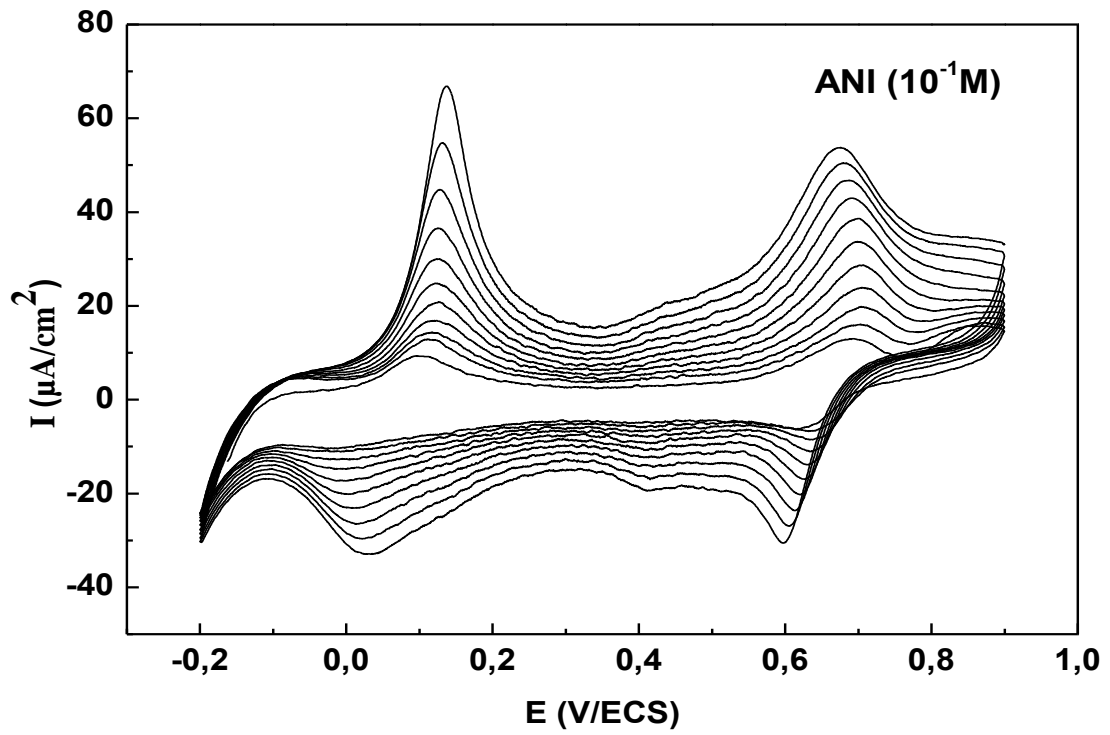
II.1. Electrodeposition et caractérisation électrochimique

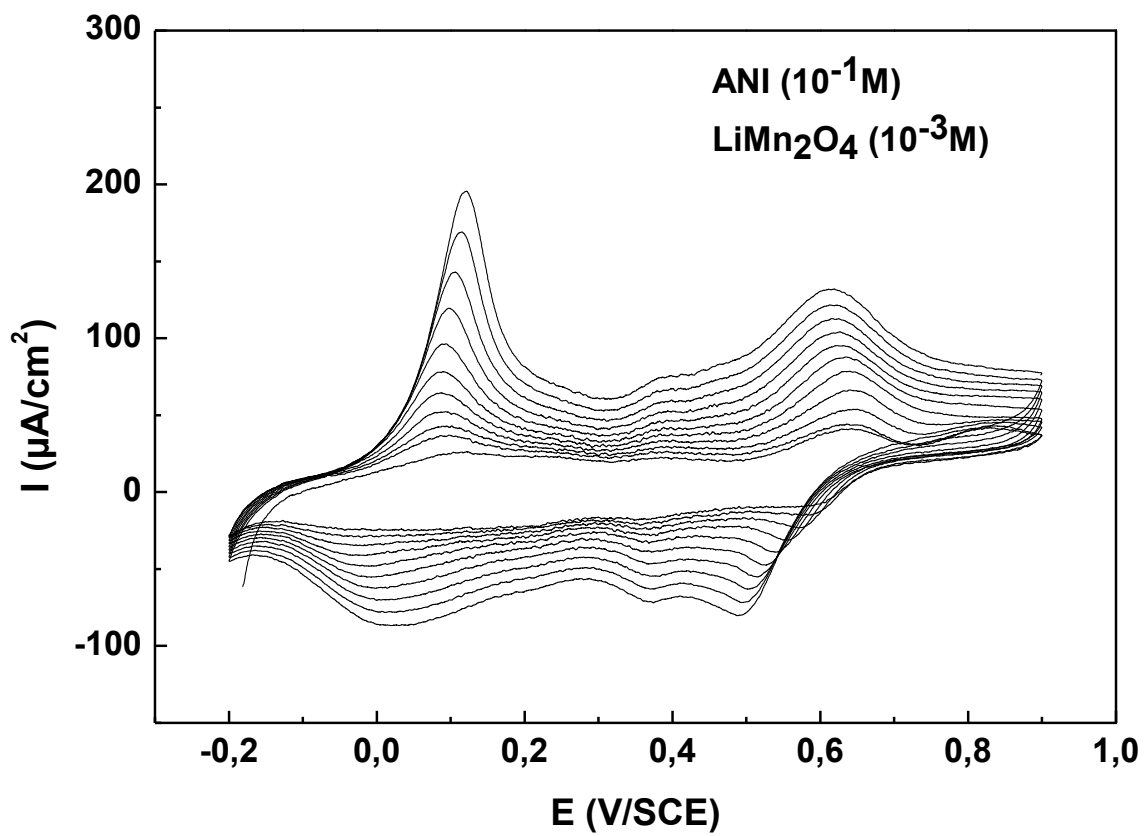
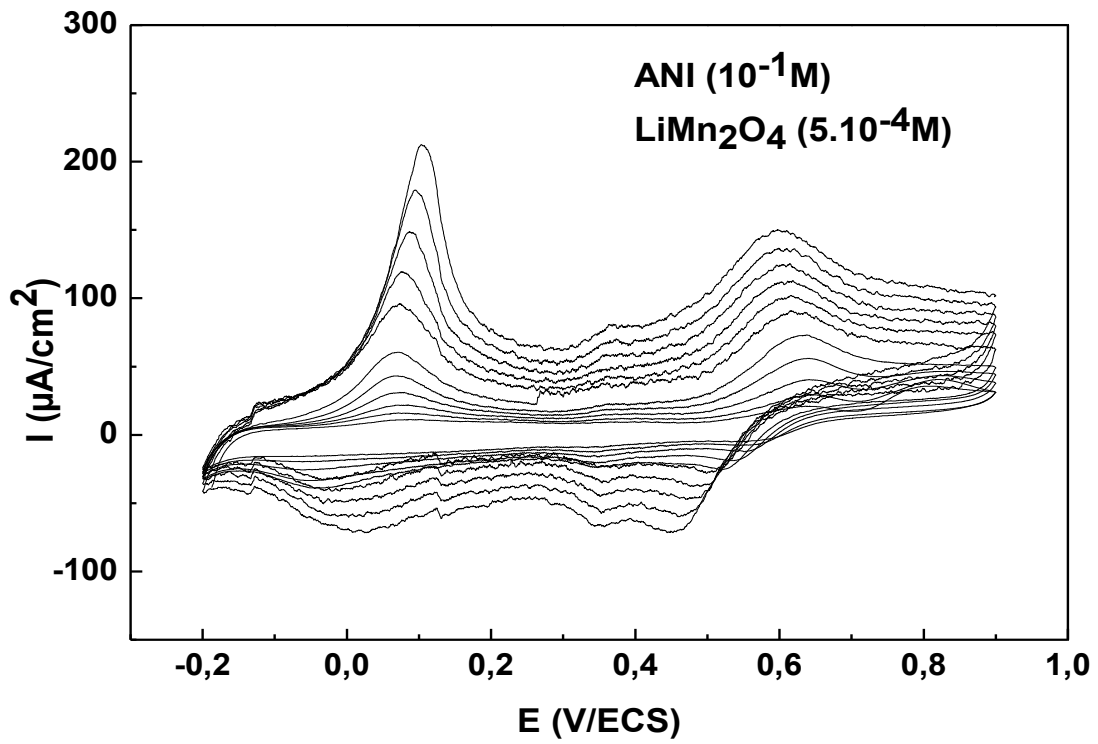
Les films composites polyaniline/LiMn₂O₄ ont été préparés par voltammétrie cyclique, en utilisant les conditions optimales définies lors des tests préliminaires : la vitesse de balayage en potentiel est de 10 mV/s, la concentration de l'aniline est fixée à 0.1 M et l'acide de l'électrolyte est l'acide sulfurique à 0.5 M. Pour réaliser les films composites, différentes teneurs en LiMn₂O₄ ont été incorporées à l'électrolyte. La Figure 6 illustre les voltamogrammes obtenus lors de l'électrodeposition des films composites sur électrode de platine. Les voltamogrammes montrent trois pics redox :

Le couple de pic redox I à des potentiels $E_{\text{red}} = 0.03 \text{ V}$ et $E_{\text{ox}} = 0.13 \text{ V}$ (ECS) correspond au couple leucoéméraldine / éméraldine ; le couple de pics redox II à des potentiels $E_{\text{red}} = 0.60 \text{ V}$ et $E_{\text{ox}} = 0.68 \text{ V}$ (ECS) est attribué à l'oxydation de la forme éméraldine en la forme pernigraniline. L'interprétation du couple de pics intermédiaires de faibles intensités entre 0.40 et 0.50 V reste controversée. Ils sont généralement attribués à la suroxydation des produits [28] ou à la présence de réticulations dans la polyaniline causant la réaction des espèces nitrénium [29]. Patil et al. [5] ont également suggéré que ces pics sont associés à la transformation des porteurs de charge de la PANI, les formes polarons et bipolaron délocalisés sur les chaînes de PANI.

Les voltamogrammes obtenus pendant l'électropolymérisation de l'aniline en présence de LiMn₂O₄ présentent les trois couples redox observés en l'absence de LiMn₂O₄. Nous

avons observé que l'intensité du pic central augmente avec l'augmentation de la teneur en LiMn₂O₄ dans le milieu d'électrolyse. Cela pourrait suggérer que la présence de LiMn₂O₄ dans le milieu d'électrolyse favoriserait une réticulation accrue et / ou une suroxydation du film polymère. Toutefois, le film de polyaniline qui a été préparé en présence de LiMn₂O₄ montre une intensité plus élevée des pics redox par comparaison à l'intensité des pics en l'absence de LiMn₂O₄, ce qui suggère un renforcement de l'électroactivité de l'électrode préparée en présence de LiMn₂O₄. Le comportement électrochimique du Pt revêtu des films composites PANI/LiMn₂O₄ a été étudié par voltammétrie cyclique et par spectrométrie d'impédance électrochimique.





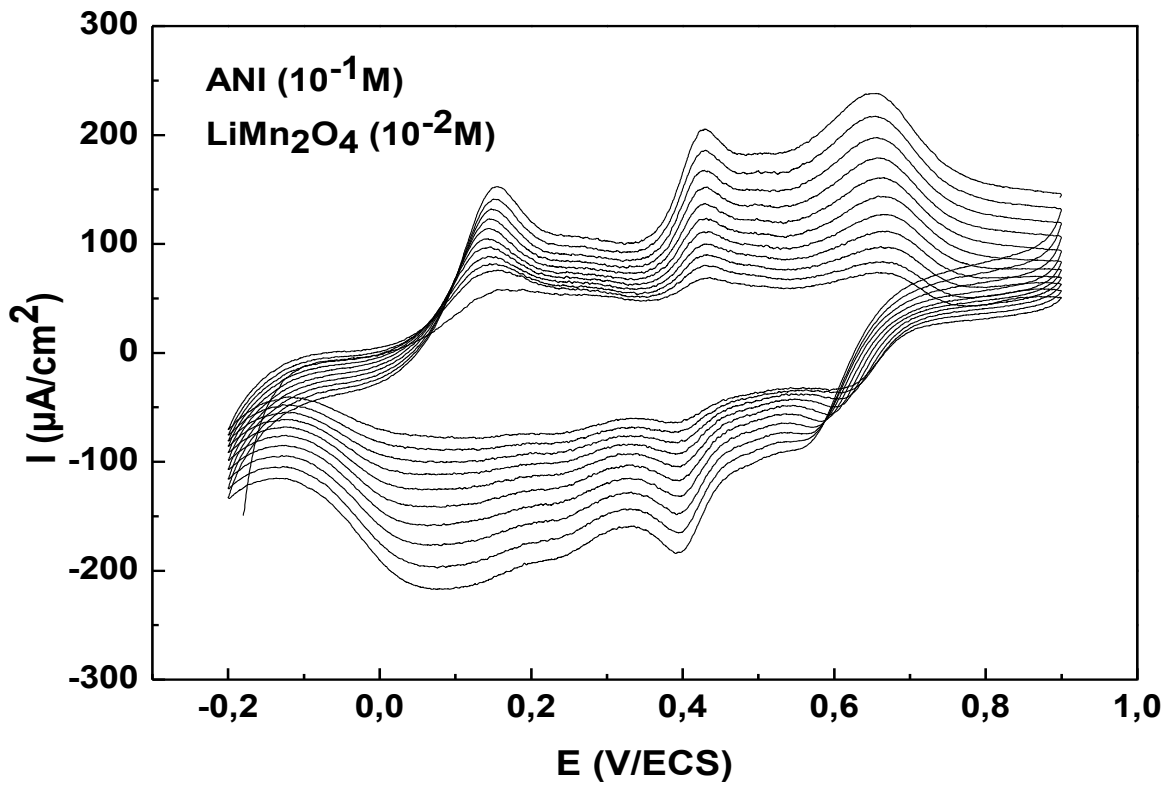
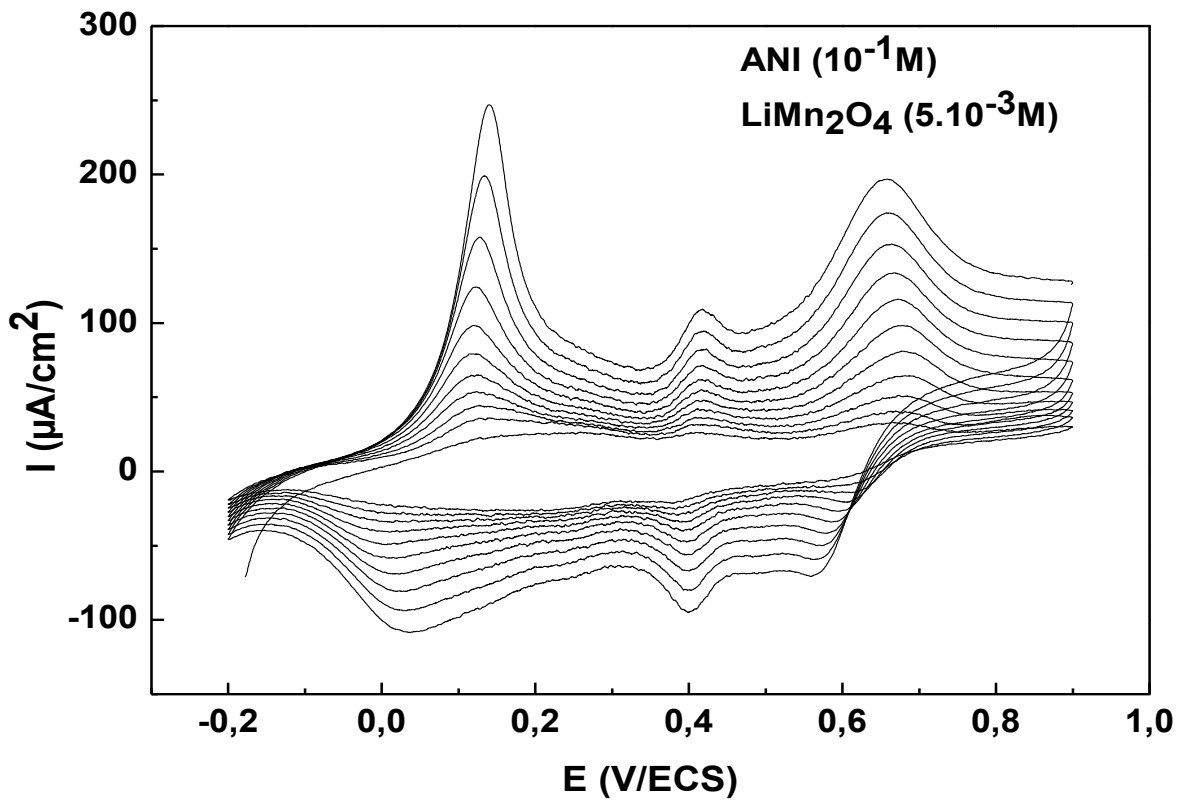
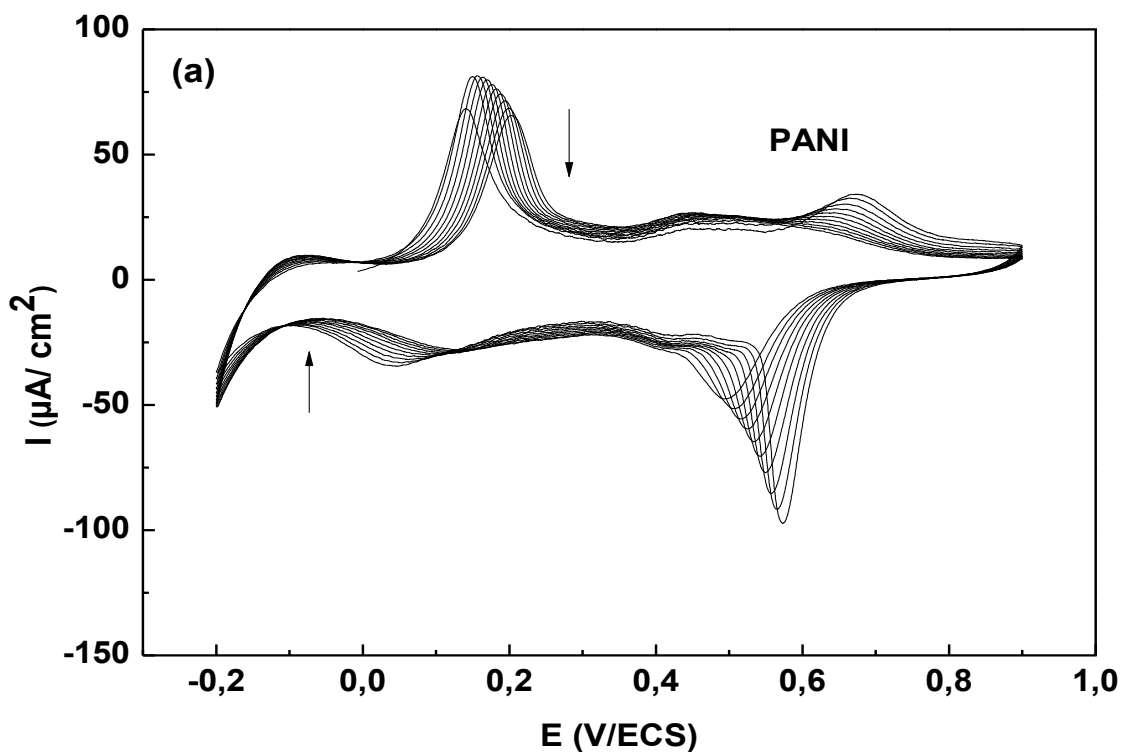


Figure 6 : Voltammogrammes obtenus dans la solution $\text{H}_2\text{O}/$ (LiClO_4 0,1 M + H_2SO_4 0,5 M) contenant 0,1 M ANI et différentes concentrations de LiMn_2O_4 dans un domaine de potentiel compris entre -0,2 et 0,9 V/ ECS et à $v= 10 \text{ mV} / \text{s}$.

L'électroactivité de la polyaniline et des films composite polyaniline/LiMn₂O₄ ont été étudiées par voltammétrie cyclique dans le même électrolyte que celui utilisé pour l'électrodéposition mais en l'absence de monomère et de LiMn₂O₄ (Figure 7). L'électrode modifiée par un film de PANI et transférée dans un électrolyte sans monomère a le même comportement électrochimique que celui observé dans l'électrolyte en présence de monomère en fin d'électrodéposition.

En effet, nous notons trois pics anodiques pendant le balayage de potentiel positif et trois pics cathodiques pendant le balayage vers les potentiels négatifs. Comparés aux pics redox observés lors de l'électrodéposition, les pics cathodiques se déplacent vers des potentiels positifs. Cela se traduit par une différence entre les potentiels de pic anodique et de pic cathodique (ΔE_p) plus faible par rapport à celle observée au cours de l'électropolymérisation du monomère, indiquant une meilleure réversibilité.

L'intensité des pics d'oxydation et de réduction des films polymères et composites diminue seulement légèrement lors du cyclage. Les électrodes de Pt modifiées par les films de PANI et les films composites PANI/LiMn₂O₄ présentent donc une stabilité au cyclage en terme d'électroactivité satisfaisante.



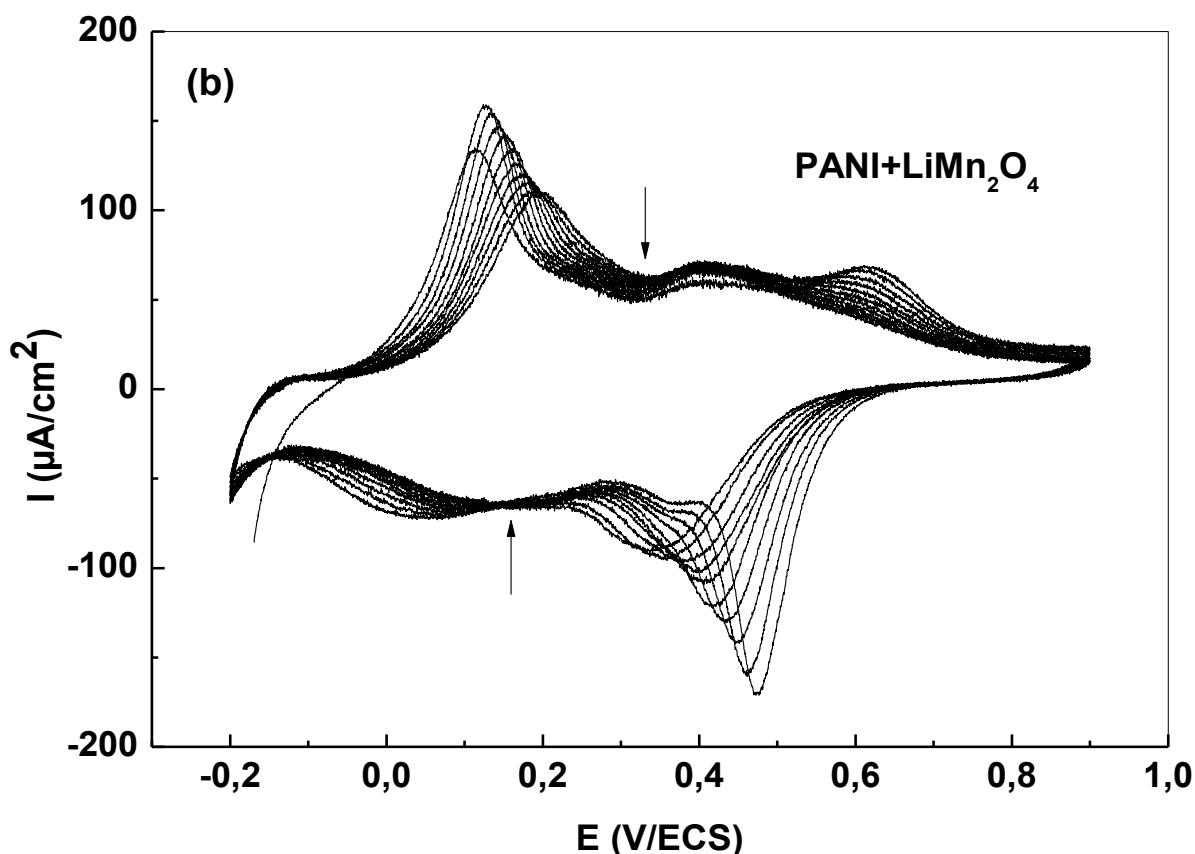


Figure 7 : Voltamogrammes à des électrodes de Pt modifiées avec un film de (a) polyaniline et (b) polyaniline/LiMn₂O₄, dans une solution H₂O/ (LiClO₄ 0.1 M+ H₂SO₄ 0.5 M), obtenus à $v=10$ mV/s et entre -0.2 and 0.9 V/ ECS.

Les diagrammes de Nyquist des films PANI/Pt obtenus au potentiel en circuit ouvert (0.230 V /ECS) est représentée sur la Figure 8. Le film a été analysé dans une solution aqueuse contenant H₂SO₄ 0.5 M et LiClO₄ 0.1 M.

Les diagrammes d'impédance comportent une boucle haute fréquence et une ligne droite dans la région basse fréquence, qui sont respectivement caractéristiques de processus de transfert d'électrons (transfert de charge) et de processus de transfert de masse (limites diffusionnelles). Les demi-cercles commencent tous à partir du même point. Cela signifie que la résistance de l'électrolyte reste inchangée. Cependant, le diamètre du demi-cercle diminue avec l'augmentation de la concentration de LiMn₂O₄. Ceci suggère une augmentation de la conductivité des films lorsque la concentration de LiMn₂O₄ augmente.

Il est probable que cette amélioration de la conductivité soit le résultat de la contribution des ions Li⁺ libérés par le LiMn₂O₄ [30]. L'allure des diagrammes de Nyquist

obtenus sont les mêmes pour tous les films et ceci, quel que soit le contenu de LiMn₂O₄. Cela donne à penser que les phénomènes qui gouvernent la cinétique ne sont pas affectés par la présence de LiMn₂O₄.

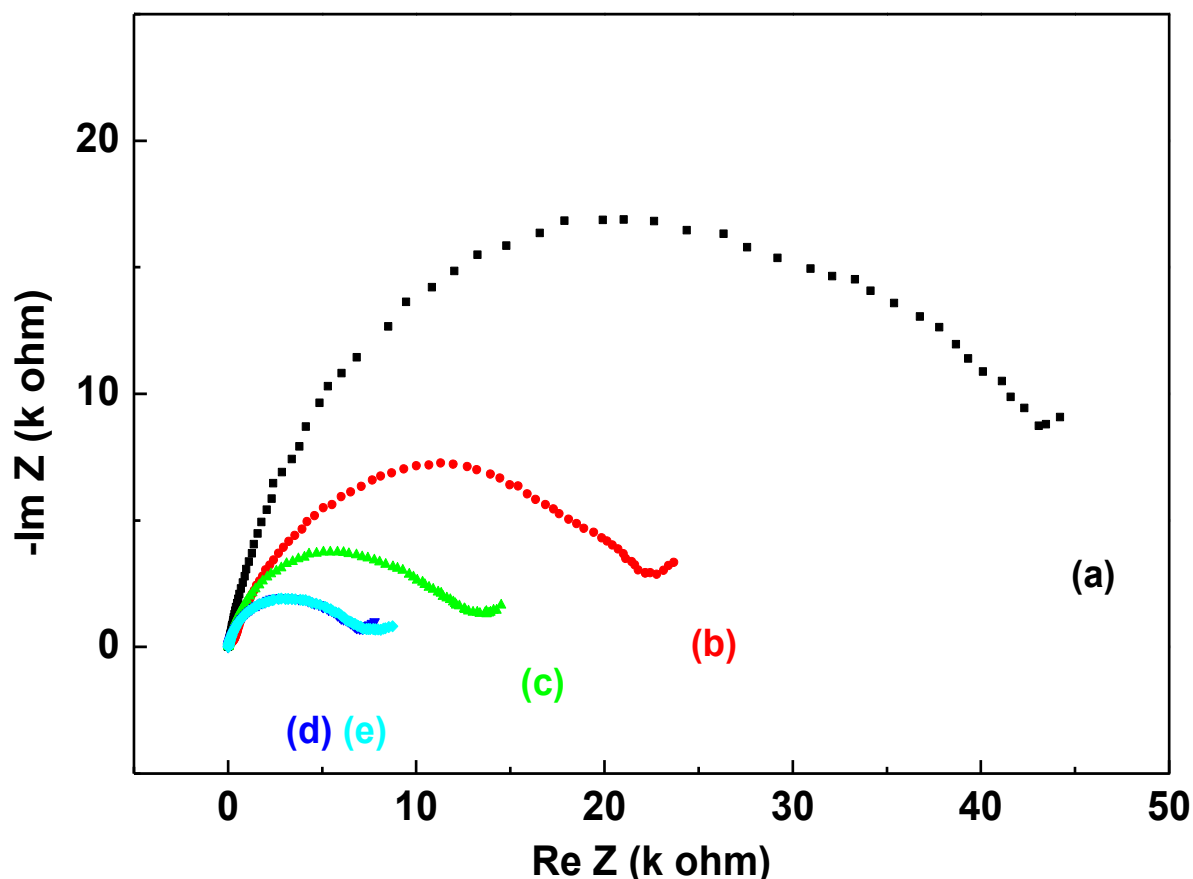


Figure 8 : Les diagrammes de Nyquist relatifs aux films de PANI/LiMn₂O₄ dans une solution aqueuse de H₂O/ (LiClO₄ 0.1 M and H₂SO₄ 0.5 M exempte de monomère et de LiMn₂O₄). Les films ont été obtenus dans un électrolyte contenant différentes concentrations de LiMn₂O₄ : (a) 10⁻⁴, (b) 5.10⁻⁴, (c) 10⁻³, (d) 5.10⁻³ et (e) 10⁻² M.

II.2. Analyses spectrales UV-visible et IRTF

Les spectres IRTF des films de PANI et PANI/LiMn₂O₄ déposés sur plaques d'ITO sont représentés sur la Figure 9.

Les bandes qui apparaissent à 1470 cm⁻¹ et 1570 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'élongation des structures N-B-N et N-Q-N, respectivement, où -B- et =Q= représentent les groupements benzénoïdes et quinoniques dans la polyaniline [31,32]. La bande à 1294 cm⁻¹ est habituellement associée aux vibrations C-N d'élongation aromatique secondaire des

groupements amine et la bande à 1239 cm⁻¹ peut être attribuée aux vibrations C-N d'élongation de dérivés benzéniques [33]. La bande à 1120 cm⁻¹ correspond aux vibrations Q-NH⁺-B ou B-NH⁺-B [31,34]. Les spectres IRTF des films composites PANI/LiMn₂O₄ présentent les mêmes caractéristiques.

Le spectre FTIR de LiMn₂O₄ montre deux pics d'absorption forte autour de 620 et 510 cm⁻¹ caractéristique du spinelle LiMn₂O₄ qui sont attribuées aux vibrations métal-oxygène (Li-O et Mn-O) [35]. Il est difficile d'identifier le LiMn₂O₄ dans les films composites en utilisant la spectrométrie IRTF car les bandes des deux matériaux (PANI) et (LiMn₂O₄) se superposent dans la région des bas nombres d'onde. Cependant, on observe une augmentation de l'amplitude d'absorption au-dessous de 1000 cm⁻¹ pour les films PANI/LiMn₂O₄ préparés avec de fortes concentrations en LiMn₂O₄ (5.10⁻³ M et 10⁻² M).

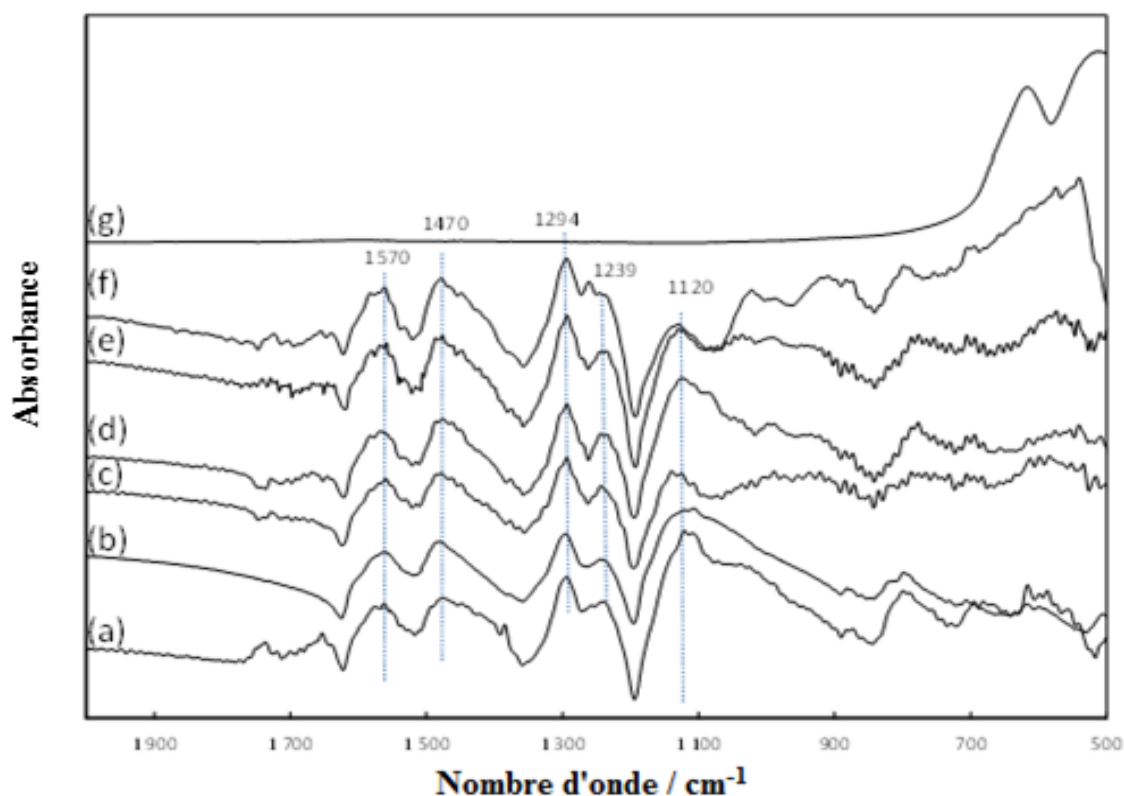


Figure 9 : Spectres IRTF des films composite PANI/LiMn₂O₄, obtenus à partir de différentes concentrations de LiMn₂O₄ (a) 0, (b) 10⁻⁴, (c) 5.10⁻⁴, (d) 10⁻³, (e) 5.10⁻³, (f) 10⁻² M et spectre IRTF du (g) spinelle de LiMn₂O₄.

Les films de PANI et les films composites PANI/LiMn₂O₄ ont été également caractérisés par spectrométrie UV-visible (Figure 10). Deux pics d'absorption à 380-420 nm et 680-950 nm,

caractéristiques de la forme émeraude sel de la PANI peuvent être observés dans les spectres d'absorption UV-visible des films minces de PANI et PANI/LiMn₂O₄ (Figure 10).

La bande entre 380-420 nm est une combinaison des transitions π - π^* du segment benzénique (~ 350 nm) et de la bande polaron (~ 430 nm) tandis que la bande d'absorption entre 680- 950 nm est attribuée aux bandes polarons π de la PANI dopée dans sa forme émeraude sel [36–38]. L'intensité de cette dernière bande est plus élevée dans le composite PANI/LiMn₂O₄ que dans la PANI. L'interaction de LiMn₂O₄ avec la PANI semble donc favoriser la conjugaison au sein du film composite.

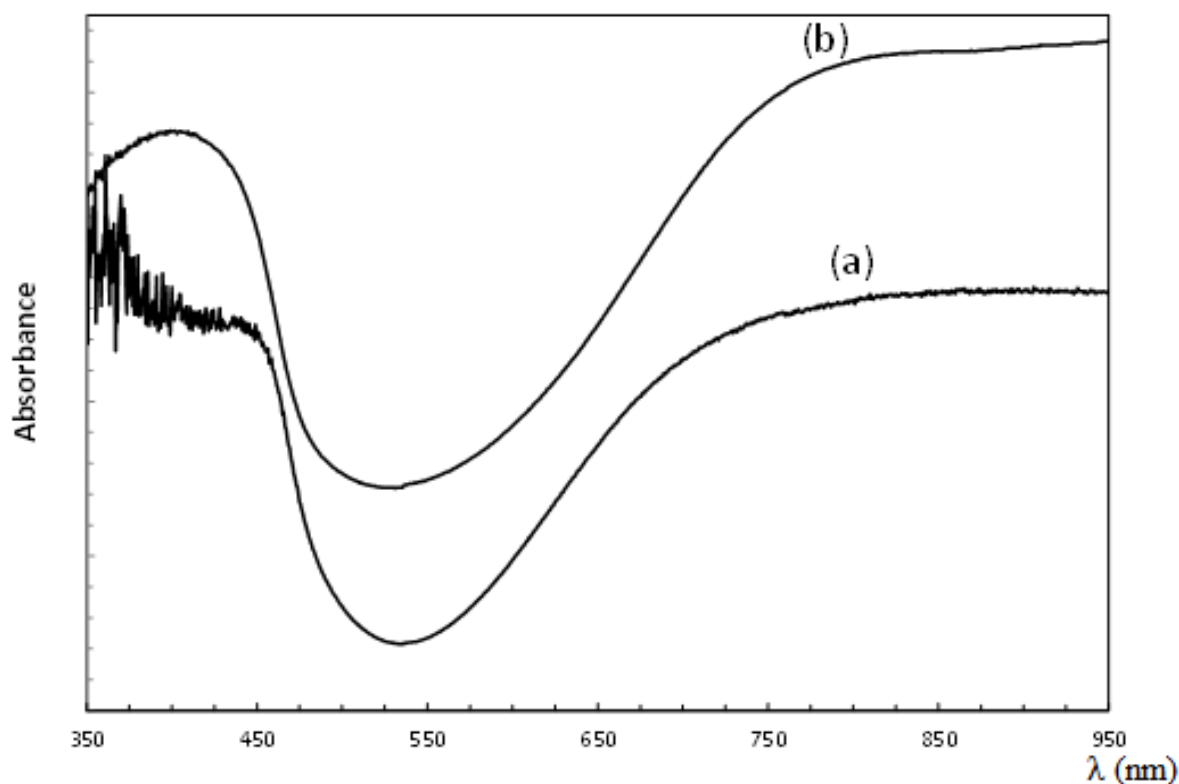


Figure 10 : Spectres UV-visible des films de (a) PANI et (b) PANI/LiMn₂O₄ (10^{-2} M).

II.3. Morphologie et structure des films

Pour étudier l'effet du dopage de LiMn₂O₄ sur la morphologie, les films ont été observés au microscope électronique à balayage. La Figure 11 montre les morphologies de surfaces des échantillons de PANI et PANI/LiMn₂O₄ (10^{-2} M).

Dans les deux cas, la structure des films formés se présente sous forme d'agrégats de nanofibres interconnectées pour former un réseau tridimensionnel. Par rapport à la PANI pure, le composite PANI/LiMn₂O₄ semble présenter une structure plus grossière.

L'analyse élémentaire par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a été effectuée pour confirmer l'incorporation de LiMn₂O₄ au sein du film obtenu par électrodéposition (Figure 11). L'analyse EDX des films PANI et PANI/LiMn₂O₄ indique la présence de chlore et de soufre, ce qui suggère que la polyaniline est dopée par les ions perchlorate et sulfate, hydrogénosulfate ou sulfonate. Bien que l'EDX ne peut pas identifier les éléments légers tels que l'élément de lithium. Les spectres EDX des composites PANI/LiMn₂O₄ montrent la présence de manganèse, dont l'intensité du pic augmente avec la quantité de LiMn₂O₄ incorporée dans le milieu d'électropolymérisation (Figure 12).

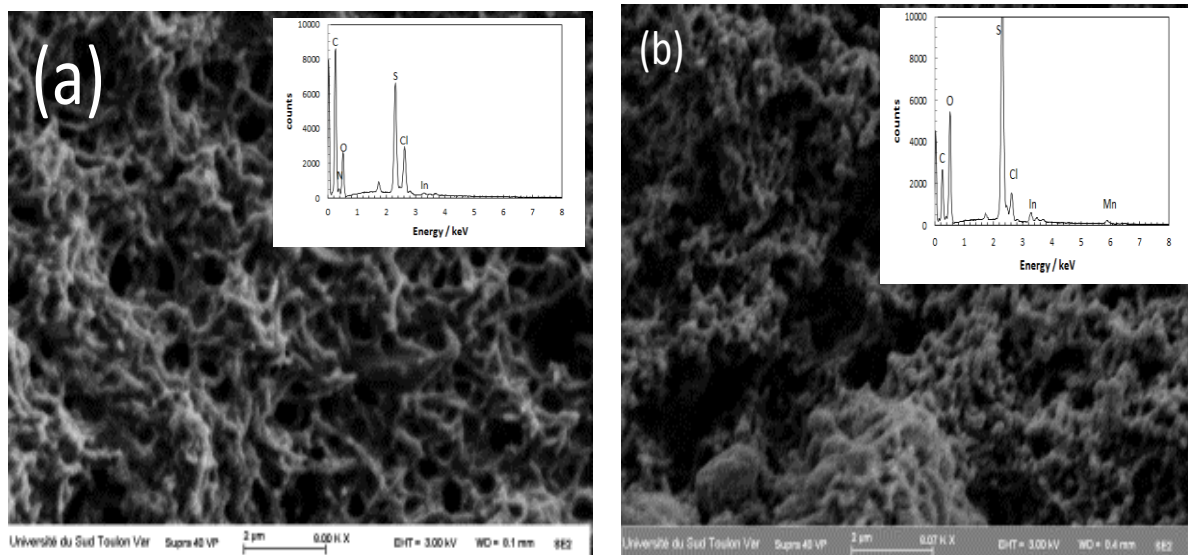


Figure 11 : Images MEB et spectres EDX des films composites (a) PANI and (b) PANI/LiMn₂O₄ (10⁻²M).

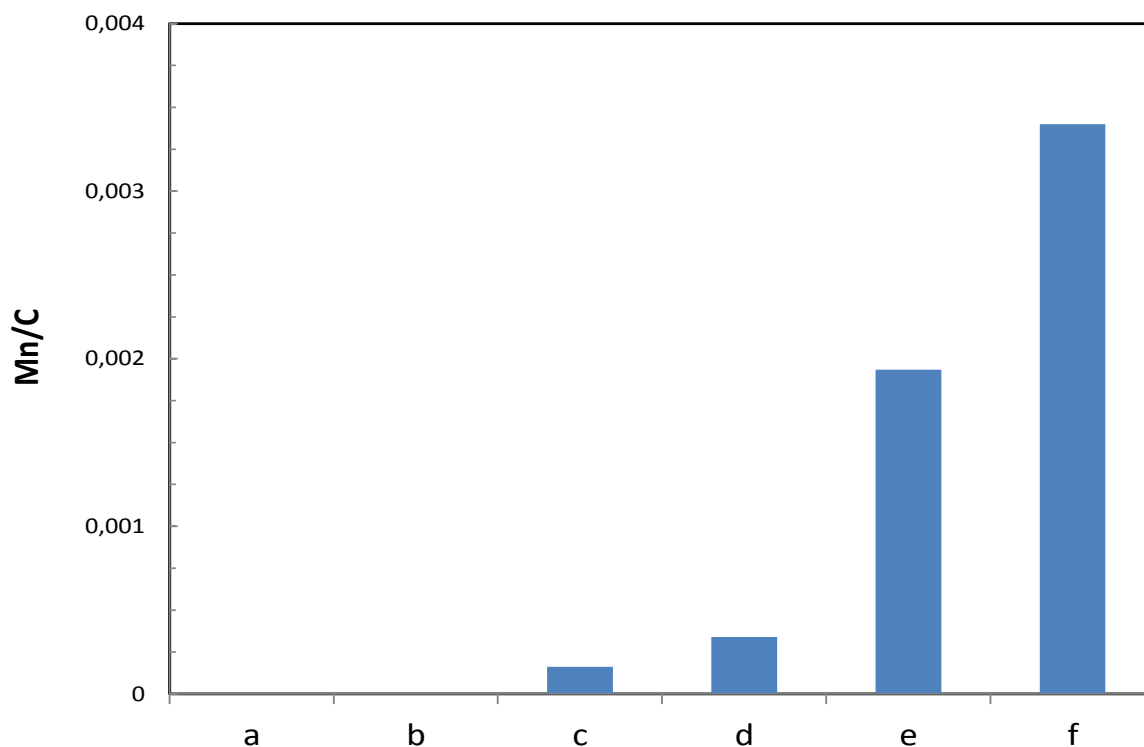


Figure 12 : Données EDX des ratios atomiques Mn/C des films composite PANI/LiMn₂O₄, obtenus à partir de différentes concentrations de LiMn₂O₄ dans le milieu d'électropolymérisation (a) 0, (b) 10^{-4} , (c) $5 \cdot 10^{-4}$, (d) 10^{-3} , (e) $5 \cdot 10^{-3}$, (f) 10^{-2} M.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur les caractéristiques de surface des films de PANI et PANI/LiMn₂O₄, leur rugosité a été étudiée en utilisant un profilomètre par contact (Figure 13). Cette technique permet de l'acquisition du profil de la surface par déplacement d'un stylet au contact de celle-ci sans endommager le film analysé. La rugosité des films PANI/LiMn₂O₄ est systématiquement supérieure à celle de la PANI pure. Cette microstructure rugueuse et poreuse est favorable au transfert de charge en attribuant plus de sites actifs disponibles pour des réactions faradiques.

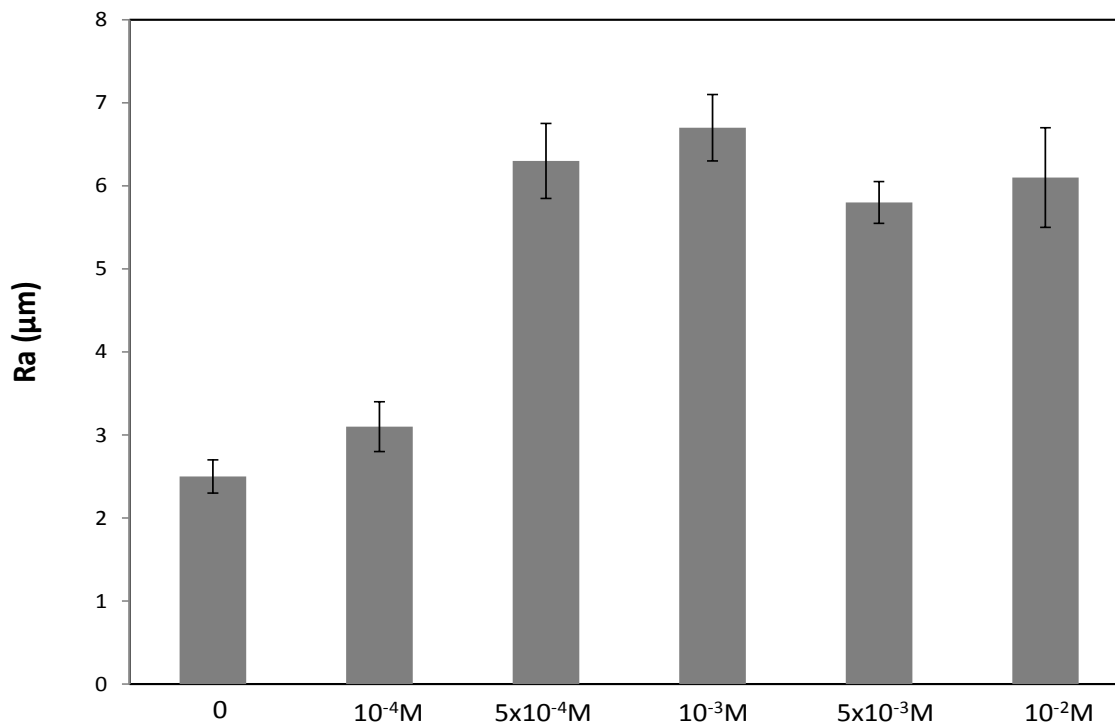


Figure 13 : Valeurs moyennes du paramètre de rugosité Ra (μm) des films PANI et PANI/LiMn₂O₄, obtenus à partir de différentes concentrations de LiMn₂O₄ dans le milieu d'électropolymérisation (a) 0, (b) 10⁻⁴, (c) 5.10⁻⁴, (d) 10⁻³, (e) 5.10⁻³, (f) 10⁻²M.

Les diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre de LiMn₂O₄ sur la Figure 14.a illustrent la bonne cristallinité et la pureté de phase de LiMn₂O₄, tous les pics étant bien indexés à la structure spinelle (groupe d'espace Fd3m). Les pics caractéristiques de la structure spinelle de LiMn₂O₄, par exemple, les pics (111), (311), (222), (400) et (511) sont détectés.

Le diagramme de diffraction des rayons X sur la Figure 14.b montre deux pics caractéristiques à $2\theta = 21.7^\circ$ et $2\theta = 25.8^\circ$, qui correspondent aux réflexions (001) et (110) de la PANI dopée [39].

La finesse du pic cristallin à $2\theta = 25.8^\circ$ indique que la PANI dans les films composites PANI/LiMn₂O₄ est sous la forme émeraldine sel fortement dopée avec un degré de cristallinité élevé. Un pic supplémentaire à $2\theta = 19.0^\circ$ apparaît dans le diagramme de diffraction des rayons X des films composites préparés à partir de fortes teneurs en LiMn₂O₄ (5x10⁻³ M et 10⁻² M). Ce pic correspond au plan (111) de la structure spinelle de LiMn₂O₄. Ce résultat confirme l'incorporation de LiMn₂O₄ dans les films PANI/LiMn₂O₄.

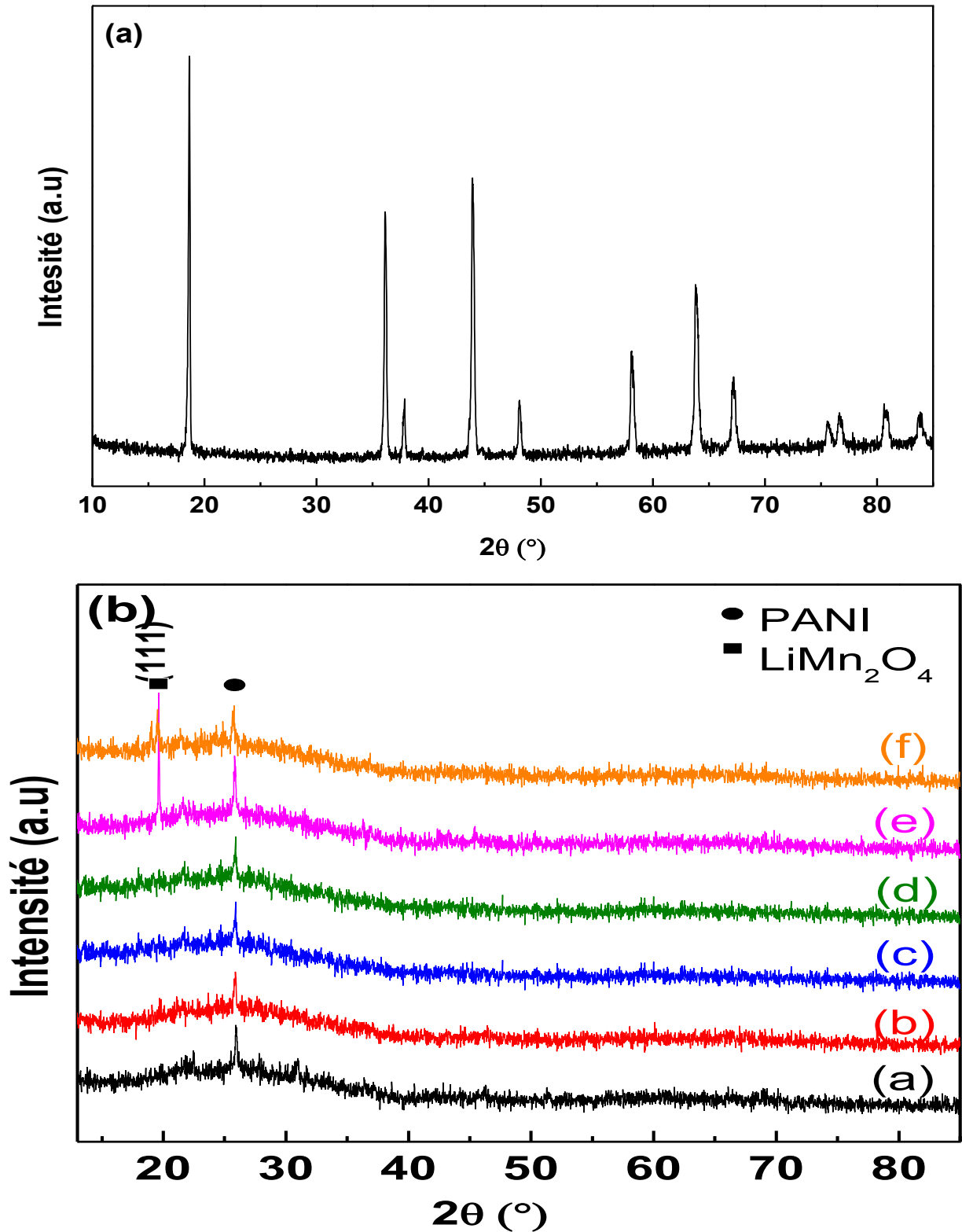


Figure 14 : Diagrammes de diffraction des rayons X des films (a) PANI et (b) PANI/LiMn₂O₄, obtenus à partir de différentes concentrations de LiMn₂O₄ dans le milieu d'électropolymérisation (a) 0, (b) 10^{-4} , (c) $5 \cdot 10^{-4}$, (d) 10^{-3} , (e) $5 \cdot 10^{-3}$, (f) 10^{-2} M.

Conclusion

Les films de PANI et PANI/LiMn₂O₄ ont été synthétisés par la méthode d'électropolymérisation sur les substrats de platine et ITO. Les propriétés électrochimiques du polymère et des films de composites ont été comparés et les composites ont montré une meilleure performance que la polyaniline seule. Le composite ayant la plus forte concentration de LiMn₂O₄ a montré les meilleures performances en raison de la présence de LiMn₂O₄ qui agit comme un conducteur ionique améliorant les propriétés électrochimiques de l'électrode de matériau composite par l'augmentation de la capacité spécifique. Il a été montré que les particules de LiMn₂O₄ ont donné lieu à une morphologie grossière et plus poreuse que celle du film de PANI, ce qui peut être également favorable au transfert de charge en offrant plus de sites actifs disponibles pour les réactions faradiques. La PANI présente un meilleur comportement électrochimique en présence de LiMn₂O₄. Ce nouveau matériau composite est donc prometteur pour des applications électrochimiques, telles qu'une utilisation comme matériau de cathode pour les batteries Li-ion.

Références

- [1] Anderson, M.R.; Mattes, B.R.; Reiss, H.; Kaner, R.B. Conjugated Polymer Films for Gas Separations. *Science*, **1991**, *252*, 1412–1415.
- [2] Cao, Y.; Smith, P.; Heeger, A.J. Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals Counter-Ion Induced Processibility of Conducting Polyaniline. *Synth. Met.*, **1993**, *57*, 3514–3519.
- [3] Chiang, J.-C.; MacDiarmid, A.G. Proceedings of the Workshop “Synthetic Metals III” “Polyaniline”: Protonic Acid Doping of the Emeraldine Form to the Metallic Regime. *Synth. Met.*, **1986**, *13*, 193–205.
- [4] Gupta, V.; Miura, N. High Performance Electrochemical Supercapacitor from Electrochemically Synthesized Nanostructured Polyaniline. *Mater. Lett.*, **2006**, *60*, 1466–1469.
- [5] Patil, D.S.; Shaikh, J.S.; Dalavi, D.S.; Karanjkar, M.M.; Devan, R.S.; Ma, Y.R.; Patil, P.S. An Mn Doped Polyaniline Electrode for Electrochemical Supercapacitor. *J. Electrochem. Soc.*, **2011**, *158*, A653–A657.
- [6] Sawangphruk, M.; Kaewsongpol, T. Direct Electrodeposition and Superior Pseudocapacitive Property of Ultrahigh Porous Silver-Incorporated Polyaniline Films. *Mater. Lett.*, **2012**, *87*, 142–145.
- [7] Hu, C.-C.; Chu, C.-H. Electrochemical and Textural Characterization of Iridium-Doped Polyaniline Films for Electrochemical Capacitors. *Mater. Chem. Phys.*, **2000**, *65*, 329–338.
- [8] Hu, C.-C.; Chu, C.-H. Electrochemical Impedance Characterization of Polyaniline-Coated Graphite Electrodes for Electrochemical Capacitors — Effects of Film Coverage/thickness and Anions. *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, *503*, 105–116.
- [9] K.G. Neoh; E.T. Kang. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*; John Wiley, Chichester, **1997**; Vol. 1–4.
- [10] Fusalba, F.; Gouérec, P.; Villers, D.; Bélanger, D. Electrochemical Characterization of Polyaniline in Nonaqueous Electrolyte and Its Evaluation as Electrode Material for Electrochemical Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, *148*, A1–A6.
- [11] Roßberg, K.; Paasch, G.; Dunsch, L.; Ludwig, S. The Influence of Porosity and the Nature of the Charge Storage Capacitance on the Impedance Behaviour of Electropolymerized Polyaniline Films. *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, *443*, 49–62.

- [12] Cao, Y.; Smith, P.; Heeger, A.J. Counter-Ion Induced Processibility of Conducting Polyaniline and of Conducting Polyblends of Polyaniline in Bulk Polymers. *Synth. Met.*, **1992**, *48*, 91–97.
- [13] MacDiarmid, A.G.; Epstein, A.J. Workshop on the Metallic Phase of Conducting Polymers The Concept of Secondary Doping as Applied to Polyaniline. *Synth. Met.*, **1994**, *65*, 103–116.
- [14] Xia, Y.; Zhou, Y.; Yoshio, M. Capacity Fading on Cycling of 4 V Li / LiMn₂O₄ Cells. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*, 2593–2600.
- [15] Oikawa, K. Structural Phase Transition of the Spinel-Type Oxide LiMn₂O₄. *Solid State Ion.*, **1998**, *109*, 35–41.
- [16] Han, Y.-S.; Kim, H.-G. Synthesis of LiMn₂O₄ by Modified Pechini Method and Characterization as a Cathode for Rechargeable Li/LiMn₂O₄ Cells. *J. Power Sources*, **2000**, *88*, 161–168.
- [17] Tsai, Y.; Santhanam, R.; Hwang, B.; Hu, S.; Sheu, H.. Structure Stabilization of LiMn₂O₄ Cathode Material by Bimetal Dopants. *J. Power Sources*, **2003**, *119–121*, 701–705.
- [18] Jeong, W.T.; Joo, J.H.; Lee, K.S. Improvement of Electrode Performances of Spinel LiMn₂O₄ Prepared by Mechanical Alloying and Subsequent Firing. *J. Power Sources*, **2003**, *119–121*, 690–694.
- [19] Xia, Y.; Kumada, N.; Yoshio, M. Enhancing the Elevated Temperature Performance of Li/LiMn₂O₄ Cells by Reducing LiMn₂O₄ Surface Area. *J. Power Sources*, **2000**, *90*, 135–138.
- [20] Wang, X.; Nakamura, H.; Yoshio, M. Capacity Fading Mechanism for Oxygen Defect Spinel as a 4 V Cathode Material in Li-Ion Batteries. *J. Power Sources*, **2002**, *110*, 19–26.
- [21] Kim, D.K.; Muralidharan, P.; Lee, H.-W.; Ruffo, R.; Yang, Y.; Chan, C.K.; Peng, H.; Huggins, R.A.; Cui, Y. Spinel LiMn₂O₄ Nanorods as Lithium Ion Battery Cathodes. *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 3948–3952.
- [22] Janáky, C.; Rajeshwar, K. The Role of (Photo)electrochemistry in the Rational Design of Hybrid Conducting Polymer/semiconductor Assemblies: From Fundamental Concepts to Practical Applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2015**, *43*, 96–135.
- [23] Malinauskas, A.; Malinauskiene, J.; Ramanavičius, A. Conducting Polymer-Based Nanostructured Materials: Electrochemical Aspects. *Nanotechnology*, **2005**, *16*, R51.

- [24] Cho, S.I.; Lee, S.B. Fast Electrochemistry of Conductive Polymer Nanotubes: Synthesis, Mechanism, and Application. *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 699–707.
- [25] Bai, H.; Shi, G. Gas Sensors Based on Conducting Polymers. *Sensors*, **2007**, *7*, 267–307.
- [26] Gemeay, A.H.; Nishiyama, H.; Kuwabata, S.; Yoneyama, H. Chemical Preparation of Manganese Dioxide/Polypyrrole Composites and Their Use as Cathode Active Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142*, 4190–4195.
- [27] Arsov, L.D.; Plieth, W.; Koßmehl, G. Electrochemical and Raman Spectroscopic Study of Polyaniline; Influence of the Potential on the Degradation of Polyaniline. *J. Solid State Electrochem.*, *2*, 355–361.
- [28] Abd-Elwahed, A.; Holze, R. Ion Size and Size Memory Effects with Electropolymerized Polyaniline. *Synth. Met.*, **2002**, *131*, 61–70.
- [29] Geniès, E.M.; Lapkowski, M.; Penneau, J.F. Cyclic Voltammetry of Polyaniline: Interpretation of the Middle Peak. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1988**, *249*, 97–107.
- [30] Jo, K.-Y.; Han, S.-Y.; Lee, J.M.; Kim, I.Y.; Nahm, S.; Choi, J.-W.; Hwang, S.-J. Remarkable Enhancement of the Electrode Performance of Nanocrystalline LiMn₂O₄ via Solvothermally-Assisted Immobilization on Reduced Graphene Oxide Nanosheets. *Electrochimica Acta*, **2013**, *92*, 188–196.
- [31] Khan, A.A.; Khalid, M. Preparation, FTIR Spectroscopic Characterization and Isothermal Stability of Differently Doped Conductive Fibers Based on Polyaniline and Polyacrylonitrile. *Synth. Met.*, **2010**, *160*, 708–712.
- [32] Hasik, M.; Drelinkiewicz, A.; Wenda, E.; Paluszkiwicz, C.; Quillard, S. FTIR Spectroscopic Investigations of Polyaniline Derivatives–palladium Systems. *J. Mol. Struct.*, **2001**, *596*, 89–99.
- [33] Mosqueda, Y.; Pérez-Cappe, E.; Arana, J.; Longo, E.; Ries, A.; Cilense, M.; Nascente, P.A.P.; Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E. Preparation and Characterization of LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂/PANI Microcomposite Electrode Materials under Assisted Ultrasonic Irradiation. *J. Solid State Chem.*, **2006**, *179*, 308–314.
- [34] Imanishi, N. Structure and Electrochemical Behaviors of Li_xCoO₂ (x>1) Treated under High Oxygen Pressure. *Solid State Ion.*, **2001**, *140*, 45–53.

- [35] Hon, Y.; Lin, S.; Fung, K.; Hon, M.. Synthesis and Characterization of Nano-LiMn₂O₄ Powder by Tartaric Acid Gel Process. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2002**, *22*, 653–660.
- [36] Cao, Y.; Smith, P.; Heeger, A.J. Spectroscopic Studies of Polyaniline in Solution and in Spin-Cast Films. *Synth. Met.*, **1989**, *32*, 263–281.
- [37] Ito, S.; Murata, K.; Teshima, S.; Aizawa, R.; Asako, Y.; Takahashi, K.; Hoffman, B.M. Simple Synthesis of Water-Soluble Conducting Polyaniline. *Synth. Met.*, **1998**, *96*, 161–163.
- [38] Huang, J.; Wan, M. Polyaniline Doped with Different Sulfonic Acids by in Situ Doping Polymerization. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, **1999**, *37*, 1277–1284.
- [39] Pouget, J.P.; Jozefowicz, M.E.; Epstein, A.J.; Tang, X.; MacDiarmid, A.G. X-Ray Structure of Polyaniline. *Macromolecules*, **1991**, *24*, 779–789.

Chapitre IV : Synthèse de l'oxyde de graphène (OG) et de l'oxyde de graphène réduit (r-OG)

Depuis 2004, de nombreuses méthodes de synthèse du graphène ont été proposées parmi lesquelles on peut citer le dépôt chimique en phase vapeur [1], l'exfoliation micromécanique [2], l'exfoliation en solution [3] ou l'ouverture de nanotubes de carbone [4,5]. L'approche la plus commune pour l'exfoliation du graphite est l'utilisation d'agents oxydants puissants pour produire de l'oxyde de graphite qui est un matériau hydrophile non-conducteur. La perturbation du réseau se traduit par une augmentation de l'espacement interfoliaire qui passe de 0.335 nm pour le graphite à plus de 0.625 nm pour l'oxyde de graphite [6].

Le travail pionnier sur la synthèse de l'oxyde de graphite a été rapporté par Brodie dès 1859. Dans cette méthode, l'OG a été préparé en ajoutant une solution de chlorate de potassium à une suspension de graphite dans l'acide nitrique fumant à 60 °c pendant 4 jours [7]. En fait, plusieurs explosions dans les laboratoires ont été signalées lors de l'utilisation de l'expérience de Brodie [13–15]. En 1898, Straudenmaier a amélioré la méthode de Brodie en remplaçant l'acide nitrique par l'acide sulfurique concentré et en ajoutant du chlorate dans plusieurs aliquotes au cours de la réaction [11]. Cette méthode conduit à un oxyde de graphite fortement oxydé mais le temps de réaction est encore long (4 jours) et la réaction s'accompagne toujours de la formation de gaz explosif ClO₂. Par conséquent, ces méthodes « historiques » ne sont pas adaptées à la synthèse à grande échelle d'OG [12]. En 1958, Hummers et Offeman ont développé une méthode qui reste aujourd'hui la plus largement utilisée pour la synthèse de l'OG [13]. Cette méthode combine un acide fort, l'acide sulfurique, H₂SO₄ et deux oxydants, NaNO₃ et KMnO₄ pour oxyder le graphite. Le procédé de Hummers présente au moins trois avantages par rapport aux techniques antérieures. Tout d'abord, l'utilisation de composés fortement oxydants permet de diminuer considérablement les temps de réaction (quelques heures). D'autre part, le KClO₃ a été remplacé par le KMnO₄ pour améliorer la sécurité de la réaction, afin d'éviter le dégagement de ClO₂ explosive. Enfin, l'utilisation de NaNO₃ à la place de HNO₃ permet d'éviter la formation d'un brouillard acide pendant la réaction [14]. Cette méthode est considérée comme une voie prometteuse vers la production à grande échelle d'OG. Elle présente cependant au moins deux inconvénients : (1) l'oxydation s'accompagne de la formation de gaz toxiques tels que le NO₂ et N₂O₄ ; (2), les eaux usées sont chargées en ions Na⁺ et NO₃⁻ difficiles à éliminer. Tour et al. ont proposé une amélioration de la méthode de Hummers en excluant le NaNO₃ tout en augmentant la quantité de KMnO₄ et en effectuant la réaction dans un mélange 9: 1 de H₂SO₄ / H₃PO₄ [15]. Cette modification permet d'augmenter le rendement de la réaction et réduit le

dégagement de gaz toxiques. Récemment, Chen Ji et al. ont constaté que la suppression de NaNO_3 de la méthode de Hummers n'a pas d'incidence sur le rendement et le degré d'oxydation de l'oxyde de graphite obtenu et facilite le traitement des eaux usées [12].

L'oxyde de graphite peut être partiellement réduit en oxyde de graphite réduit (r-OG) avec des propriétés électriques partiellement restaurées [20-22].

L'objectif de ce chapitre est de préparer une suspension stable d'oxyde de graphène OG, qui sera utilisée dans le chapitre suivant dans le procédé d'élaboration d'un composite polyaniline/OG. Nous avons testé deux méthodes d'oxydation chimique proposées récemment dans la littérature : la méthode de Hummers dite « modifiée » [17] et la méthode de Hummers dite « améliorée » [14]. Ces deux méthodes utilisent le KMnO_4 comme agent oxydant en milieu acide sulfurique. Elles n'utilisent pas de nitrate de sodium. Elles sont très proches l'une de l'autre et se différencient uniquement par les proportions relatives de l'oxydant et de l'acide et par les températures et temps de réaction (voir le détail des protocoles dans le Chapitre II). Chacun des OG obtenus sera redispersé dans l'eau afin d'effectuer la réduction chimique avec de l'hydrazine [23-25]. Cette étape de réduction a été réalisée afin d'évaluer la capacité à restaurer la structure graphène à partir des feuillets d'OG. Les mesures de conductivité permettront notamment l'efficacité de l'étape de réduction. Dans la chapitre suivant, l'étape de réduction de l'OG dispersé dans la polyaniline sera effectuée par réduction électrochimique car la réduction chimique avec l'hydrazine est susceptible de réduire la polyaniline en sa forme leucoéméraldine aux propriétés isolantes.

I. Structure chimique et degré d'oxydation d'OG

Les échantillons d'OG préparés par les méthodes de Hummers modifiée et de Hummers améliorée seront notés par la suite OG1 et OG2, respectivement. Les échantillons ont été purifiés par dialyse et par centrifugation. La poudre pour analyses a été obtenue par lyophilisation des suspensions d'OGs.

La masse initiale de graphite utilisée pour la synthèse de l'oxyde de graphène est de 1 g. Après synthèse, on obtient une masse de poudre égale à 1.4 g pour OG1 et 1.2 g pour OG2. Ce résultat suggère que OG1 comporte plus de groupements oxygénés que OG2. Ce résultat est confirmé par la plus grande perte de masse (52%) obtenue lors de la réduction d'OG1, comparée à celle observée lors de la réduction de OG2 (49%).

Les analyses en spectrométrie UV-visible, les mesures de potentiel zêta et les images MEB ont été effectuées à partir de dispersions d'OG préparées à une concentration de 0.5 mg/ml dans l'eau. Les dispersions d'OG ont une couleur jaune clair, caractéristique des suspensions d'oxyde de graphène dans l'eau (Figure 1)[13].



Figure 1 : Suspension d'OG1 et OG2 dans l'eau à 0.5 mg /mL.

Les spectres UV-visible des suspensions d'OG1 et OG2 sont dominés par les bandes $\pi-\pi^*$ à $\lambda_{\max}=232$ nm. Aussi, pour les deux matériaux, on observe un épaulement vers 300 nm qui peut être attribué aux transitions $n-\pi^*$ des groupements carboxyles, comme il est rapporté par ailleurs [1–3]. La valeur de la longueur d'onde au maximum d'absorbance de la transition

$\pi-\pi^*$, λ_{\max} , donne une indication du degré de conjugaison présent dans les feuillets d'OG [15]. OG1 et OG2 ont une valeur λ_{\max} similaire mais l'absorbance plus élevée des bandes

$\pi-\pi^*$ d'OG2 pourrait suggérer une structure plus ordonnée d'OG2 avec une bonne rétention des cycles de carbone dans les plans de base.

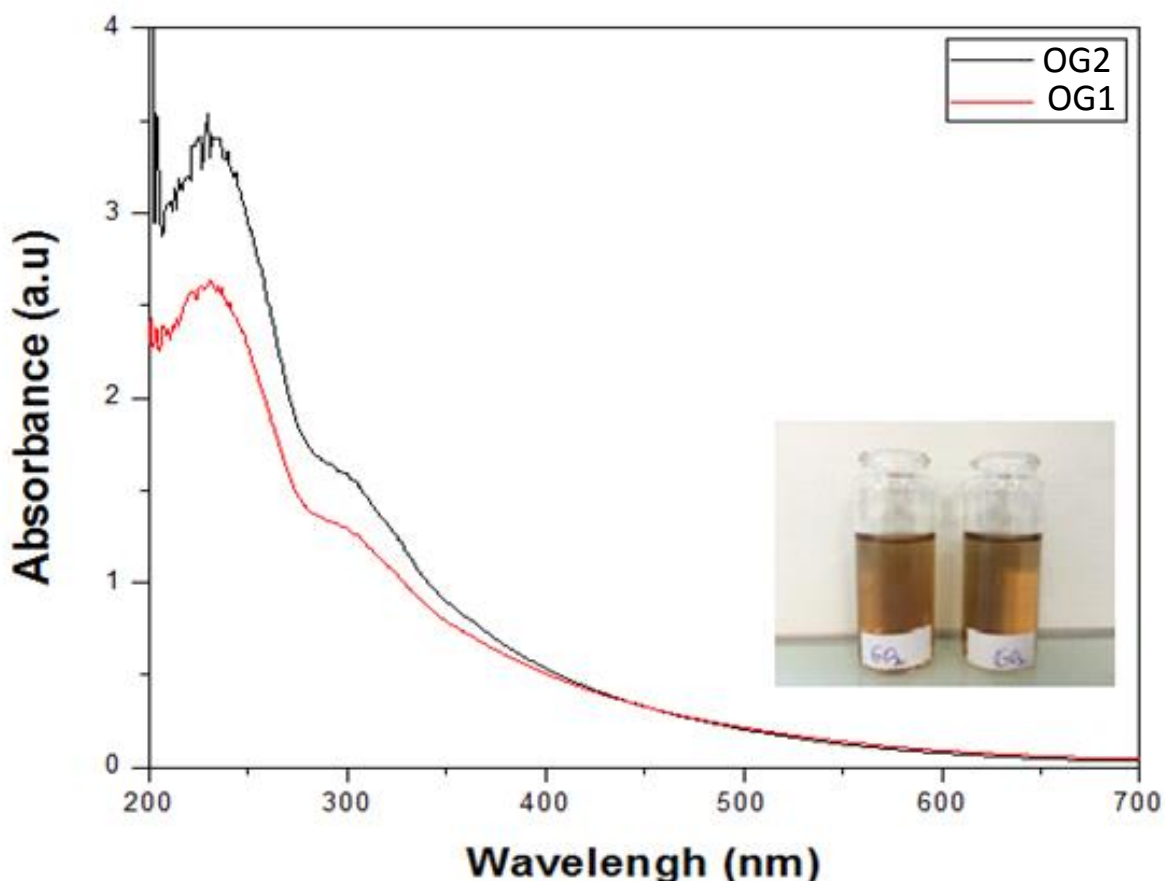


Figure 2 : spectres UV-visible des suspensions d'OG1 et OG2 à une concentration de 0.5 mg/ mL.

Les spectres d'infrarouge d'OG1 et OG2 sont représentés dans la Figure 3.a. La bande à 1070 cm^{-1} observée pour les des deux OG peut être associée aux vibrations d'élongation des liaisons C-O (époxy ou alcoxy). Les bandes à 1370 et 1250 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation des groupements C-O-C et C-OH. Les bande vers 1625 cm^{-1} et 3470 cm^{-1} peuvent être associées aux vibrations de déformation et d'élongation, respectivement, des molécules d'eau présentes dans l'espace interfoliaire. La bande à 1710 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation C = O des groupements acide carboxylique [1, 6–9]. Ces groupements fonctionnels oxygénés et hydrophiles facilitent l'exfoliation des feuillets d'oxyde de graphite dans l'eau [24].

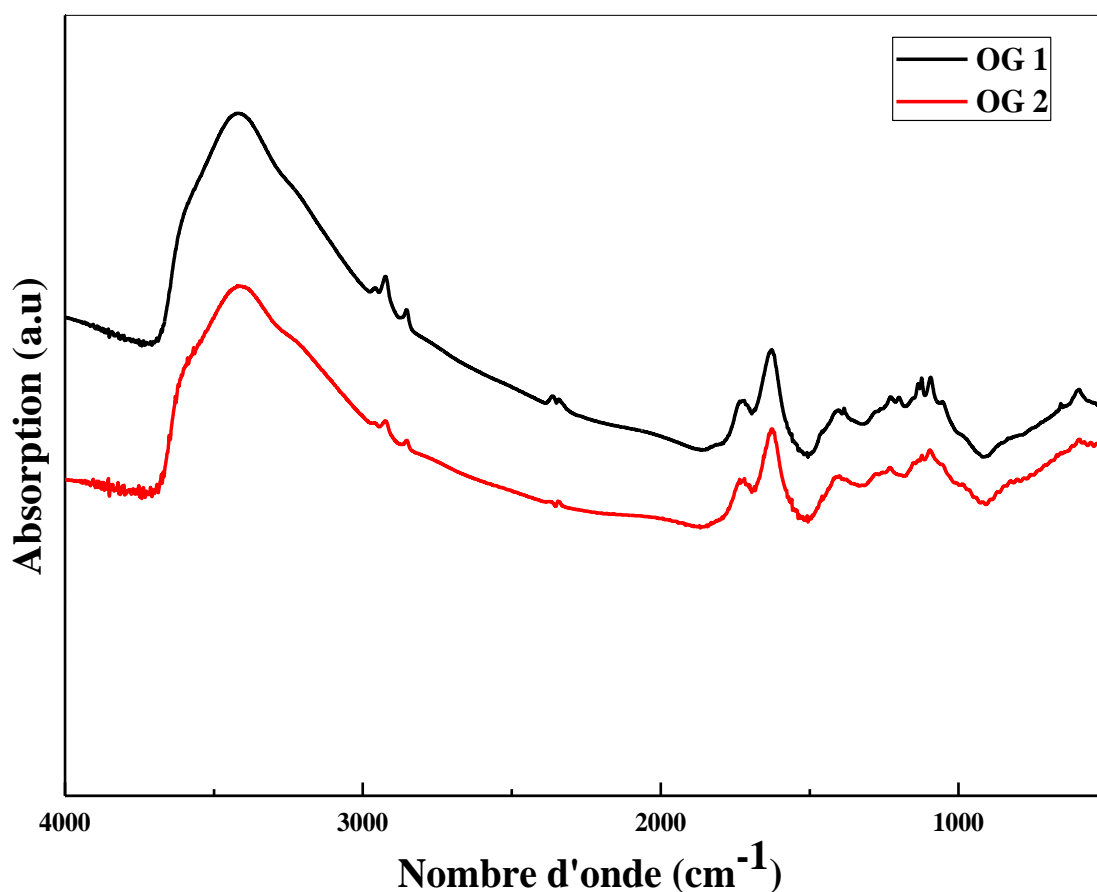


Figure 3.a : les spectres IRTF d'OG1 et OG2.

La Figure 4.a montre les résultats d'analyses thermogravimétriques (ATG) des échantillons d'OG1, OG2. Pour OG1 et le OG2, la perte de masse avant 100 °C résulte de la libération de l'eau piégée entre les feuillets de l'oxyde de graphite tandis que la perte observée entre 200 et 230 °C est attribuée à la décomposition des groupements oxygénés les moins stables présents sur les feuillets d'oxyde de graphite [25]. OG1 présente une perte de masse plus importante et dans une gamme de température plus basse que entre 110-230 °C comparés à OG2 [9]. La perte de masse continue dans l'intervalle 200-800 °C est liée à l'élimination des groupements oxygénés les plus stables de la structure. OG1 et OG2 présentent le même comportement dans cette gamme de température. En résumé, les analyses ATG suggèrent qu'OG1 comporte plus de groupements oxygénés instables et en plus grande proportion qu'OG2.

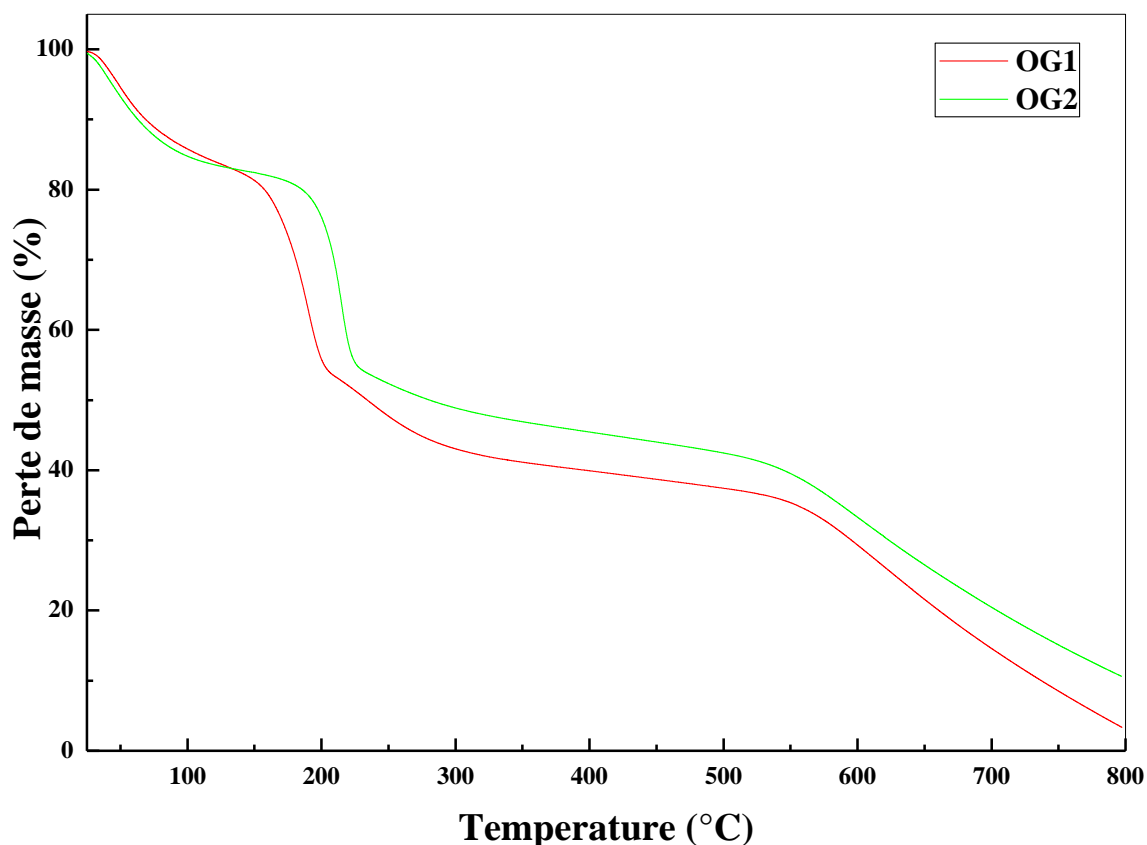


Figure 4.a : Les courbes ATG d'OG1 et OG2 à un chauffage de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sous azote.

II. Structure et morphologie des films d'OG

Les analyses AFM d'une suspension d'OG2 révèle la présence de feuillets à la surface du substrat de mica. L'épaisseur des feuillets mesurée par AFM est de l'ordre de 1.0 nm (Figure 6), qui est l'épaisseur typique d'une monocouche d'oxyde de graphène [37]. Cela montre que l'oxyde de graphite a bien été exfolié lors du traitement aux ultrasons. D'après les images obtenues au MEB et en AFM, les dimensions latérales sont de plusieurs centaines de nanomètres à environ 1 micromètre. Les ultrasons n'ont donc pas provoqué de détérioration majeure des feuillets ce qui permet d'obtenir des facteurs de forme particulièrement élevés pour les feuillets d'OG2 élaborés : de 100 à 1000.

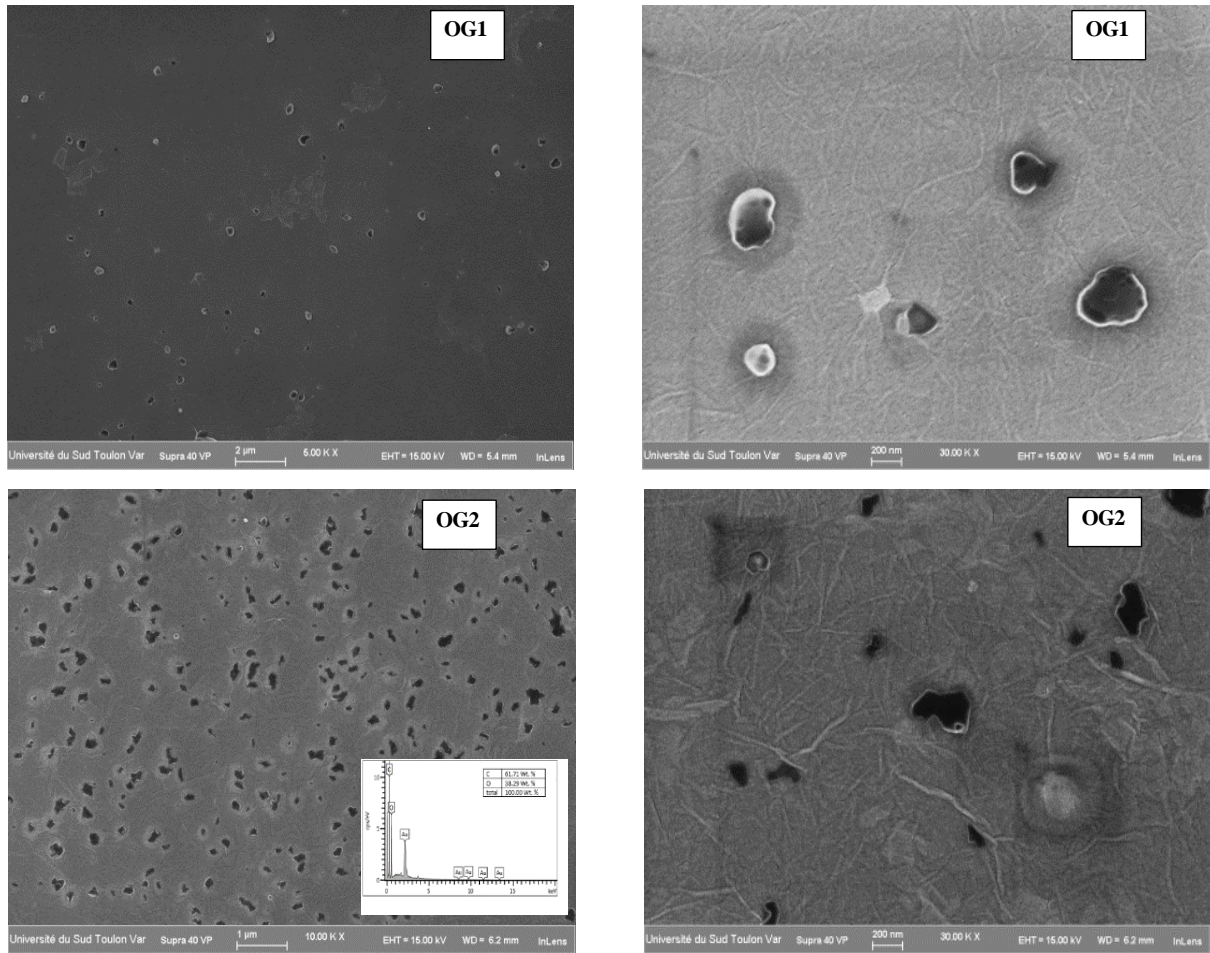


Figure 5.a : les images MEB de OG1 et OG2.

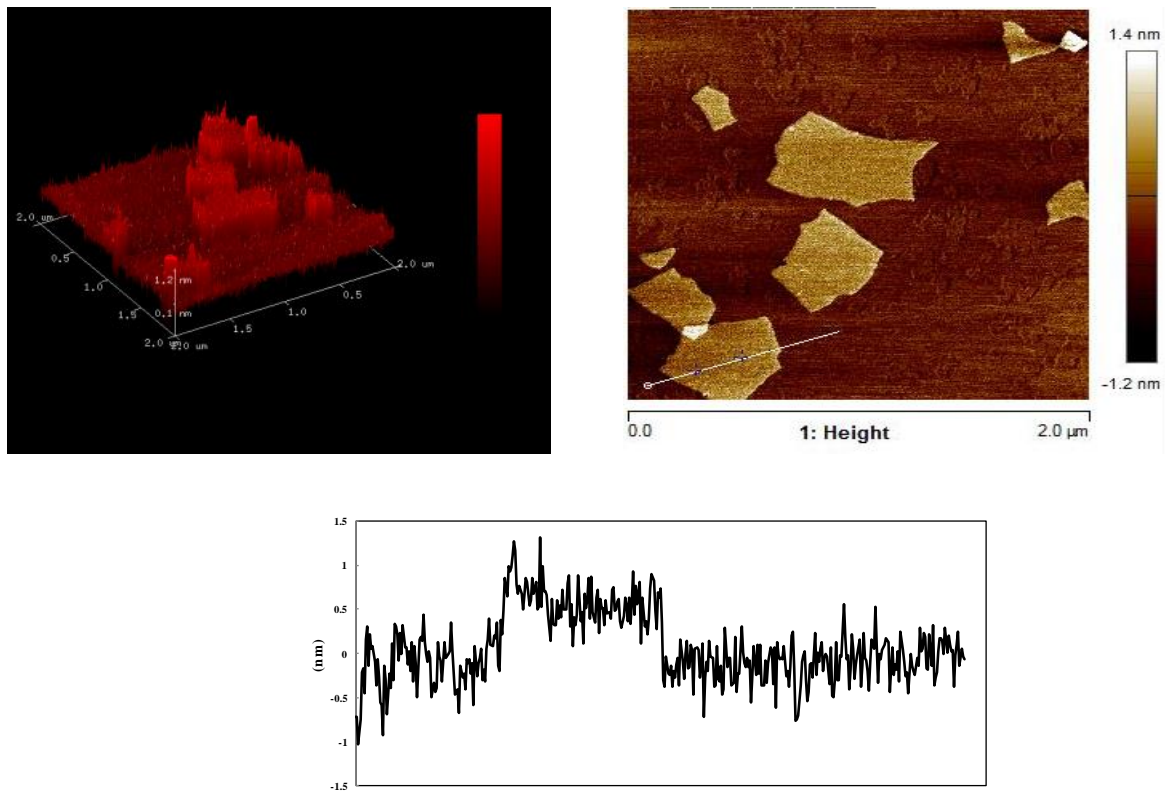


Figure 6 : les images AFM de l'oxyde de graphène en mode tapping.

Le potentiel zêta des suspensions d'OG1 et OG2 est de -32.6 et -44 mV, respectivement. Les valeurs négatives de potentiel zeta montre que les feuillets d'OG sont chargés négativement du fait de la présence de groupements carboxyles. Les suspensions d'OG sont stables car les valeurs de potentiel zeta sont plus négatives que -30 mV.[26]. La valeur plus négative du potentiel zeta d'OG2 suggère que la concentration en groupements acide carboxyliques des feuillets d'OG2 est plus élevée que les feuillets d'OG1.

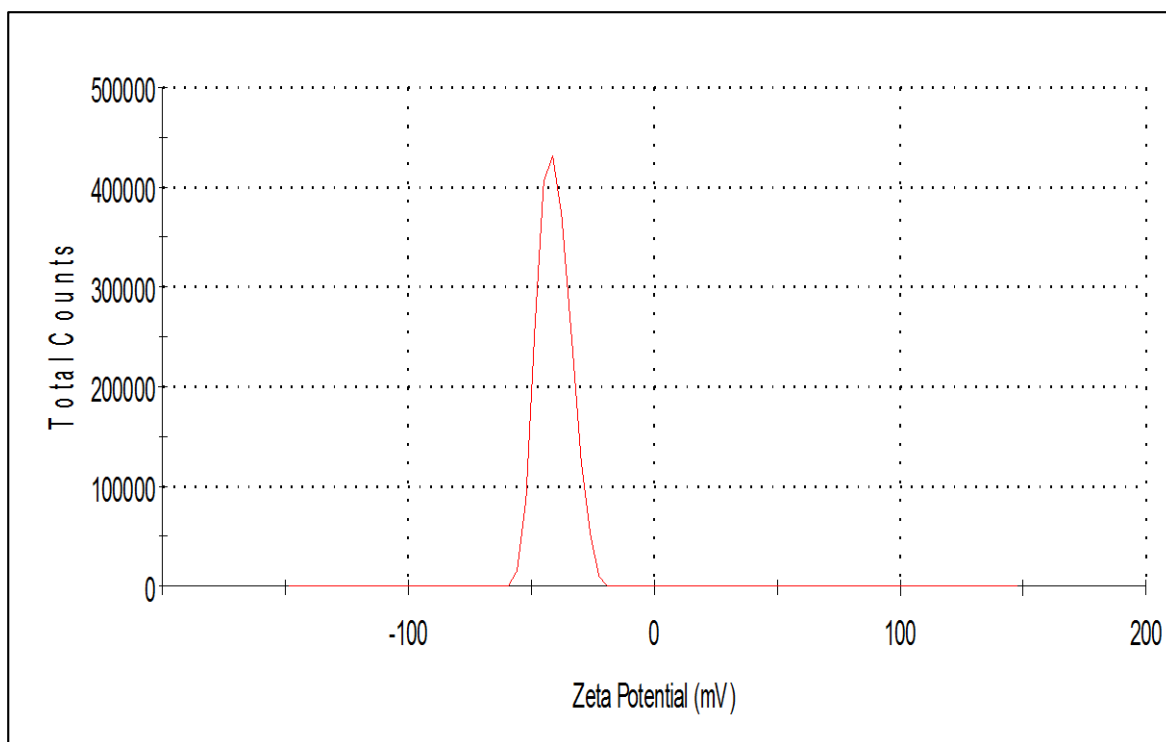


Figure 7 : Courbe de potentiel zeta d'une suspension d'OG à une concentration de 0.5 mg/mL.

La Figure 8.a montre les spectres de diffraction des rayons X du graphite vierge et de l'oxyde de graphite. Le pic de diffraction à $2\theta = 26.6^\circ$, caractéristique de la structure graphitique disparaît complètement après l'oxydation du graphite. On observe après oxydation un nouveau pic de diffraction à un angle plus faible, $2\theta = 10.4^\circ$ et donc associé à une distance interréticulaire plus élevée, indiquant une expansion de l'espace interfoliaire. Ceci est une conséquence de l'oxydation du graphite [27,28] et à l'intercalation de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire devenu hydrophile.

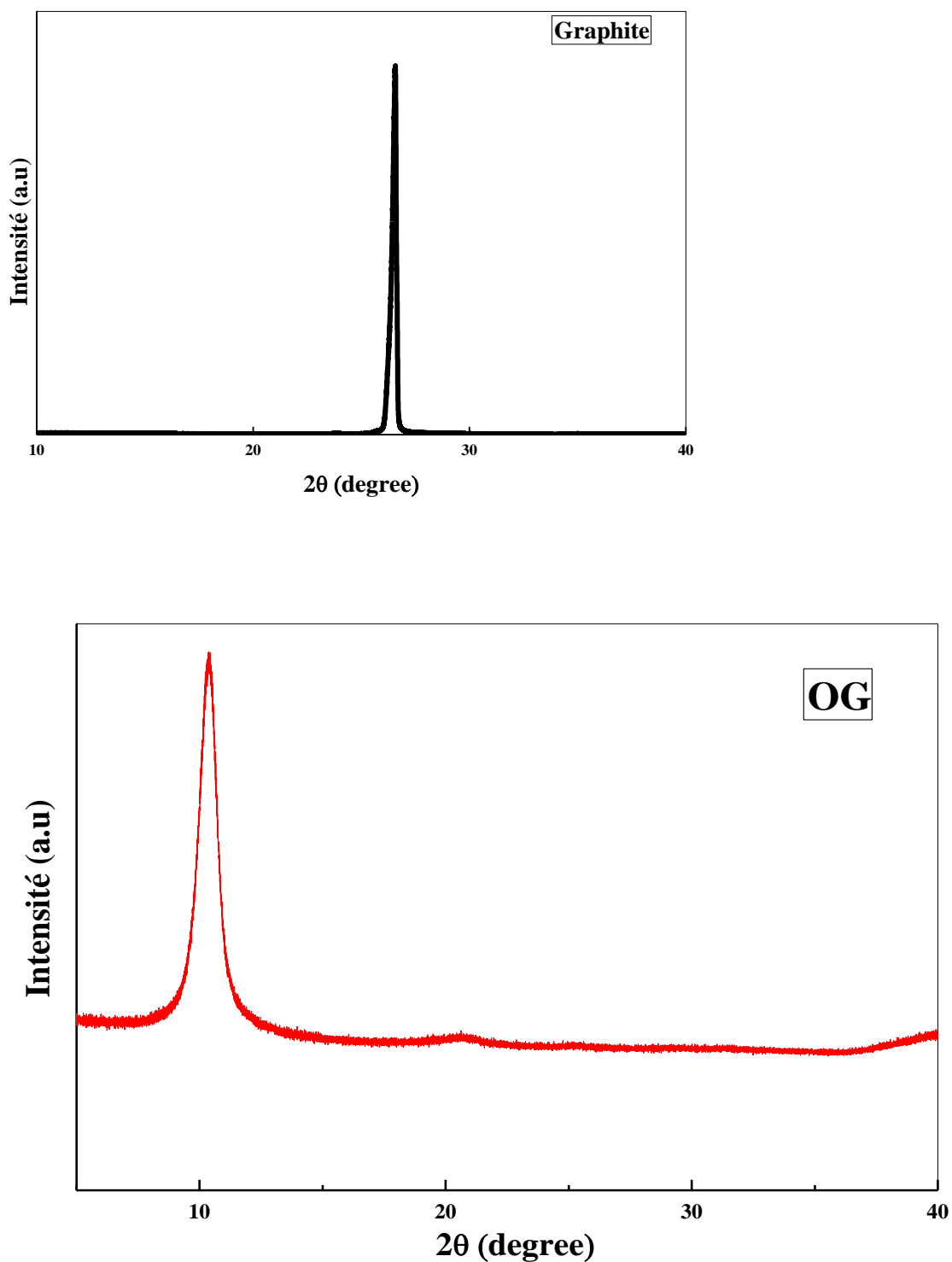


Figure 8.a : Diagrammes de diffraction des rayons X de graphite et l'OG.

III. Structure chimique de l'oxyde de graphène réduit

La réduction de l'oxyde de graphène a été effectuée seulement sur la suspension d'oxyde de graphène la plus stable, à savoir, la suspension d'OG2.

Dans le spectre IRTF du r-OG représenté sur la Figure 3.b, l'élimination des groupements contenant de l'oxygène lors de la réduction est confirmée par la diminution (presque disparition) des bandes caractéristiques de groupements fonctionnels C=O, C-O et C-O-C. La diminution relative de l'intensité de la bande O-H indique que la bande C-OH existe toujours, mais en moindre proportion. L'analyse thermogravimétrique de r-OG indique une meilleure stabilité thermique qu'OG qui confirme que la désoxygénation s'est déroulée au cours du processus de réduction. Le diagramme de diffraction des rayons X de l'oxyde de graphène réduit montre la restauration de la conjugaison au niveau des feuillets de graphène qui conduit à une structure proche de la structure graphitique.

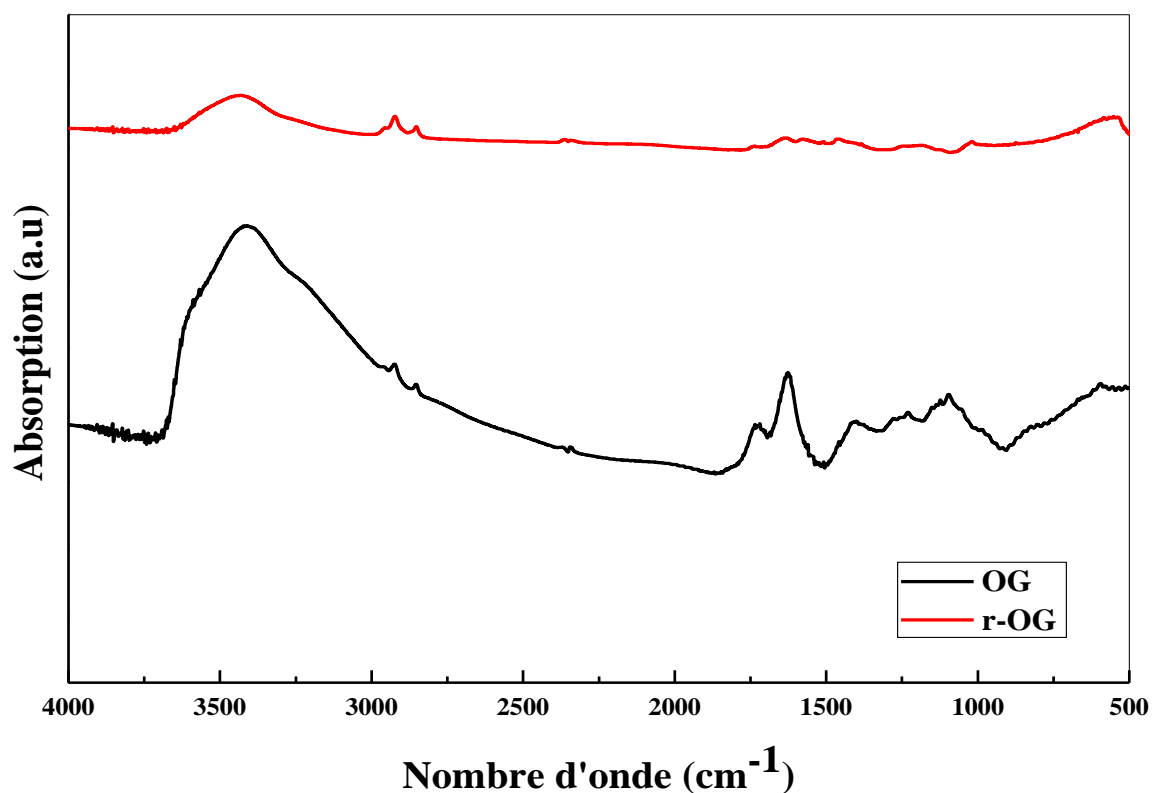


Figure 3.b : les spectres FTIR d'OG et r-OG.

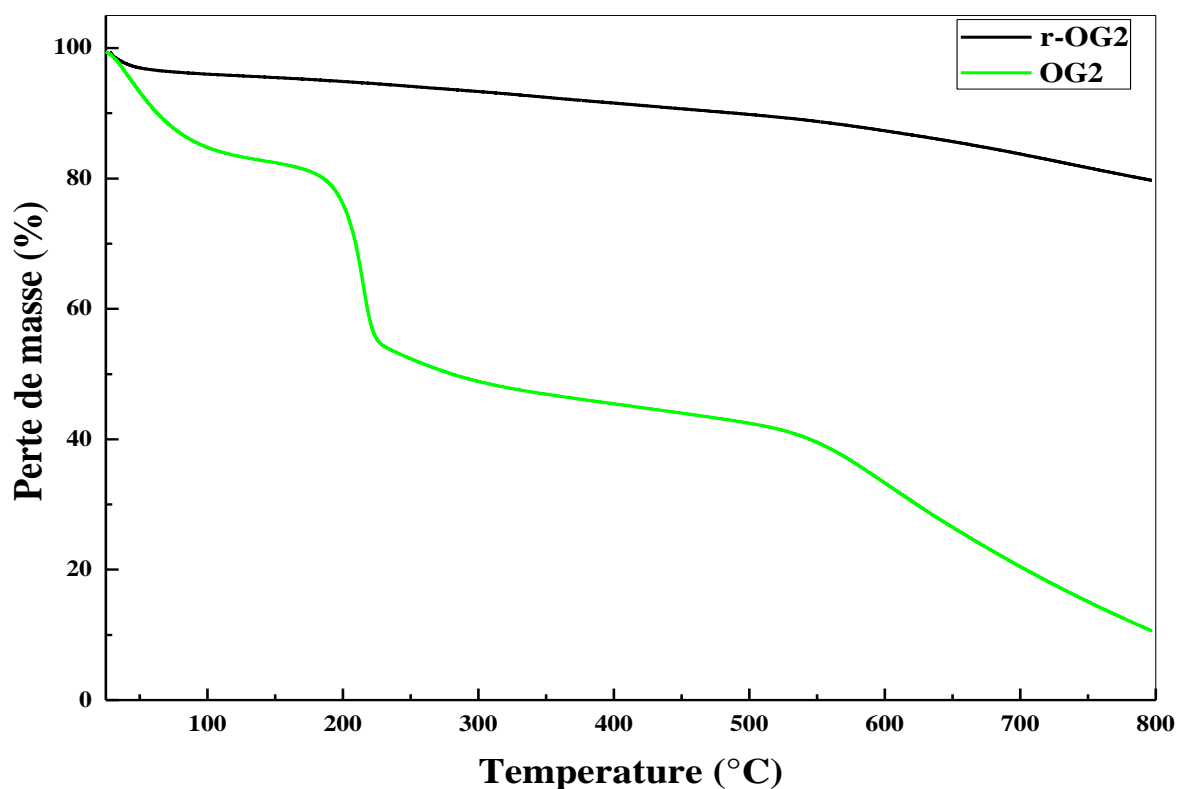


Figure 4.b : Les courbes ATG de r-OG et d'OG à un chauffage de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sous azote.

IV. Morphologie et structure cristalline du r-OG

Dans l'image MEB sur la Figure 5 de la couche de r-OG, on observe une structure ridée et froissée des feuillets minces agglomérés étroitement associés les uns aux autres et formant un solide désordonné. A la limite de la résolution de notre instrument, les données suggèrent la présence de feuillets individuels dans le matériau r-OG. L'absence de phénomène de charge pendant l'acquisition des images MEB sans métallisation préalable de l'échantillon analysé, indique que la réduction de OG a conduit à une restauration de la conjugaison et donc de la conductivité des feuillets. Des mesures de conductivité sont nécessaires afin de confirmer la restauration de la conjugaison des feuillets.

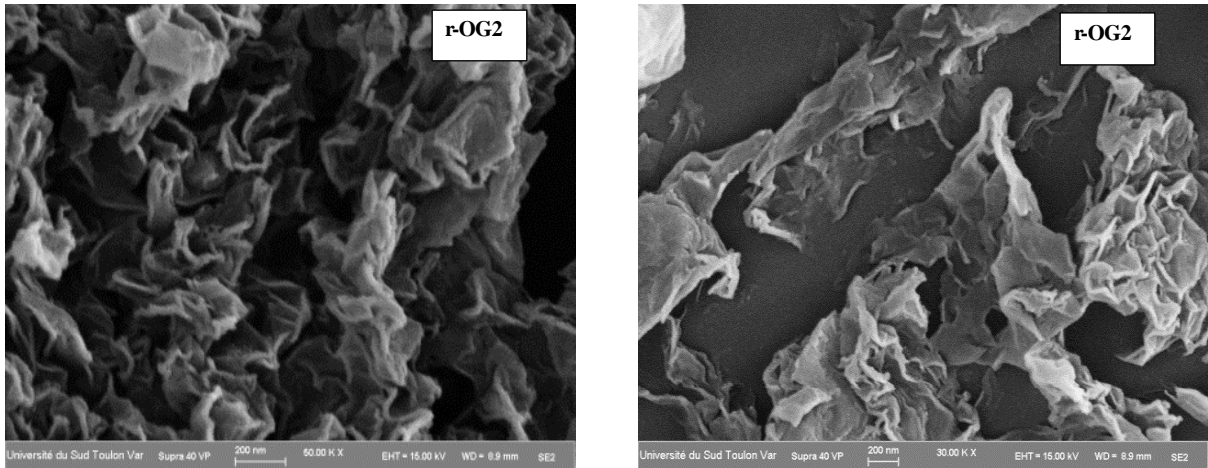


Figure 5.b : les images MEB de r-OG

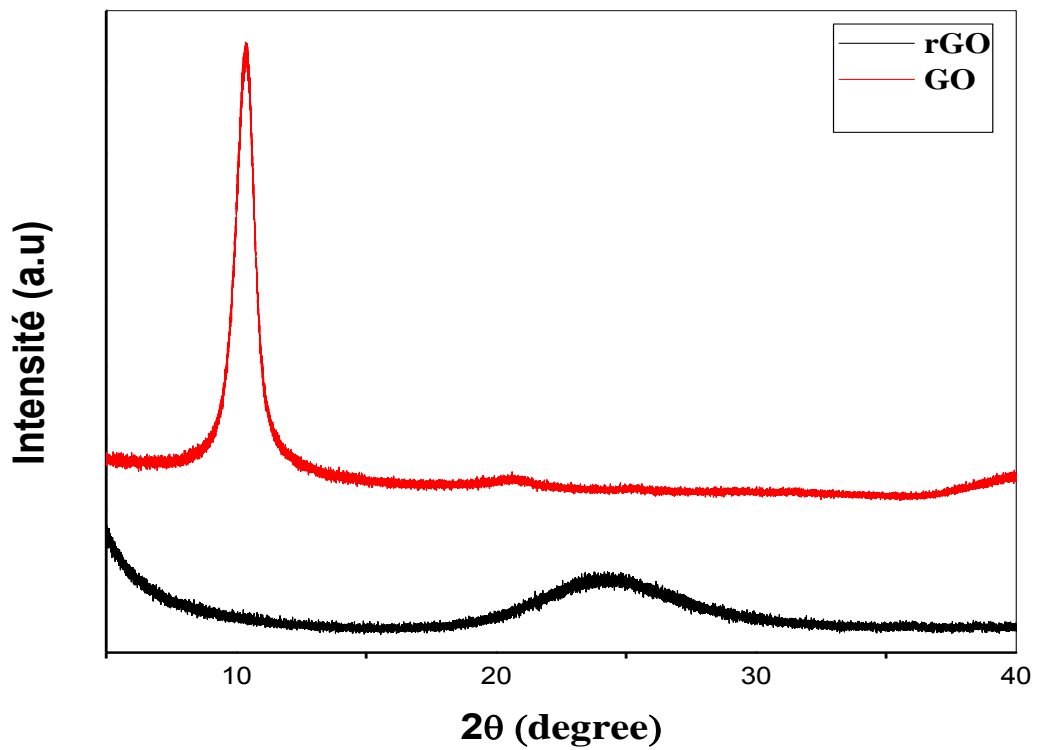


Figure 8.a : Diagrammes de diffraction des rayons X de l'OG et le r-OG.

Chapitre IV: Synthèse de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit

Les mesures sont faites avec une sonde à quatre points (sur 4 zones différentes de la pastille). La conductivité électrique de l'oxyde de graphite réduit pour une épaisseur de pastille égale à ca. 390 μm a été mesurée. La résistance (R_s) du feuillet est de 1.06 Ohm / \square . La conductivité moyenne calculée est ca. 29 S / cm. La valeur de la conductivité de r-OG est comparable aux valeurs de conductivité d'oxyde de graphène réduit rapportées dans la littérature [29,30].



Figure 9 : sonde à quatre points pour la mesure de conductivité.

Conclusion

L'oxyde de graphite a été préparé par exfoliation chimique selon deux protocoles récemment proposés dans la littérature : la méthode de Hummers dite « modifiée » et la méthode de Hummers dite « améliorée ». Les analyses effectuées sur l'oxyde de graphite en poudre ou en suspension obtenu selon ces deux méthodes montrent que la méthode de Hummers améliorée conduit à des suspensions d'oxyde de graphite plus stables. Cette stabilité est liée à une fraction plus élevée de groupements acide carboxylique formés en suivant le protocole de Hummers amélioré. Les analyses AFM montrent que des feuillets individuels sont largement présents dans les suspensions d'oxyde de graphite. Le facteur de forme des feuillets exfoliés est élevé (> 100). Cela peut permettre d'envisager la formation de composites polymère-graphène à faibles seuils de percolation mécanique ou électrique (après réduction des feuillets d'OG). Nous avons également montré que les feuillets formés selon le protocole Hummers modifié sont plus riches en groupements oxygénés que ceux obtenus selon le protocole Hummers amélioré. Par conséquent, les deux protocoles d'oxydation testés ne conduisent pas à la même proportion relative entre les différents types de groupements oxygénés : les résultats suggèrent que le protocole de Hummers amélioré favorise la formation de groupements acide carboxylique au détriment des autres types de groupements oxygénés (époxy, quinone et/ou hydroxyles).

La réduction avec l'hydrazine des feuillets d'oxyde de graphène exfoliés dans l'eau conduit à un matériau présentant des caractéristiques graphitiques qui sont comparables à celles du graphite vierge. La caractérisation de l'OG réduit indique que le traitement par l'hydrazine conduit à restaurer en grande partie les carbones insaturés et la conjugaison, ce qui lui confère une conductivité électrique élevée. La suspension d'oxyde de graphène obtenue en suivant le protocole de Hummers améliorée, la plus stable, sera utilisée dans le chapitre suivant pour élaborer des films composite polyaniline / OG.

Référence

- [1] Kim, K.S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S.Y.; Kim, J.M.; Kim, K.S.; Ahn, J.-H.; Kim, P.; Choi, J.-Y.; Hong, B.H. Large-Scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes. *Nature*, **2009**, *457*, 706–710.
- [2] Novoselov, K.S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, **2004**, *306*, 666–669.
- [3] Behabtu, N.; Lomeda, J.R.; Green, M.J.; Higginbotham, A.L.; Sinitskii, A.; Kosynkin, D.V.; Tsentelovich, D.; Parra-Vasquez, A.N.G.; Schmidt, J.; Kesselman, E.; Cohen, Y.; Talmon, Y.; Tour, J.M.; Pasquali, M. Spontaneous High-Concentration Dispersions and Liquid Crystals of Graphene. *Nat. Nanotechnol.*, **2010**, *5*, 406–411.
- [4] Kosynkin, D.V.; Higginbotham, A.L.; Sinitskii, A.; Lomeda, J.R.; Dimiev, A.; Price, B.K.; Tour, J.M. Longitudinal Unzipping of Carbon Nanotubes to Form Graphene Nanoribbons. *Nature*, **2009**, *458*, 872–876.
- [5] Kosynkin, D.V.; Lu, W.; Sinitskii, A.; Pera, G.; Sun, Z.; Tour, J.M. Highly Conductive Graphene Nanoribbons by Longitudinal Splitting of Carbon Nanotubes Using Potassium Vapor. *ACS Nano*, **2011**, *5*, 968–974.
- [6] Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization <http://cache.univ-tln.fr:2066/science/article/pii/0008622395001203> (accessed Dec 14, 2015).
- [7] Brodie, B.C. *On the Atomic Weight of Graphite*; Philosophical Transactions of the Royal Society of London, **1859**.
- [8] López, M.I.; Croce, A.E.; Sicre, J.E. Explosive Decomposition of Gaseous Chlorine Dioxide. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1994**, *90*, 3391–3396.
- [9] McAllister, M.J.; Li, J.-L.; Adamson, D.H.; Schniepp, H.C.; Abdala, A.A.; Liu, J.; Herrera-Alonso, M.; Milius, D.L.; Car, R.; Prud'homme, R.K.; Aksay, I.A. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 4396–4404.
- [10] Poh, H.L.; Šaněk, F.; Ambrosi, A.; Zhao, G.; Sofer, Z.; Pumera, M. Graphenes Prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers Methods with Consequent Thermal Exfoliation Exhibit Very Different Electrochemical Properties. *Nanoscale*, **2012**, *4*, 3515–3522.
- [11] Staudenmaier, L. Verfahren Zur Darstellung Der Graphitsäure. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.*, **1898**, *31*, 1481–1487.

- [12] Chen, J.; Li, Y.; Huang, L.; Li, C.; Shi, G. High-Yield Preparation of Graphene Oxide from Small Graphite Flakes via an Improved Hummers Method with a Simple Purification Process. *Carbon*, **2015**, *81*, 826–834.
- [13] Hummers, W.S.; Offeman, R.E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 1339–1339.
- [14] Chen, J.; Yao, B.; Li, C.; Shi, G. An Improved Hummers Method for Eco-Friendly Synthesis of Graphene Oxide. *Carbon*, **2013**, *64*, 225–229.
- [15] Marcano, D.C.; Kosynkin, D.V.; Berlin, J.M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L.B.; Lu, W.; Tour, J.M. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, **2010**, *4*, 4806–4814.
- [16] Eigler, S.; Dotzer, C.; Hirsch, A. Visualization of Defect Densities in Reduced Graphene Oxide. *Carbon*, **2012**, *50*, 3666–3673.
- [17] Gudarzi, M.M.; Moghadam, M.H.M.; Sharif, F. Spontaneous Exfoliation of Graphite Oxide in Polar Aprotic Solvents as the Route to Produce Graphene Oxide – Organic Solvents Liquid Crystals. *Carbon*, **2013**, *64*, 403–415.
- [18] Dreyer, D.R.; Park, S.; Bielawski, C.W.; Ruoff, R.S. The Chemistry of Graphene Oxide. *Chem Soc Rev*, **2010**, *39*, 228–240.
- [19] Xu, Y.; Sheng, K.; Li, C.; Shi, G. Highly Conductive Chemically Converted Graphene Prepared from Mildly Oxidized Graphene Oxide. *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 7376–7380.
- [20] Chen, C.-M.; Huang, J.-Q.; Zhang, Q.; Gong, W.-Z.; Yang, Q.-H.; Wang, M.-Z.; Yang, Y.-G. Annealing a Graphene Oxide Film to Produce a Free Standing High Conductive Graphene Film. *Carbon*, **2012**, *50*, 659–667.
- [21] Hu, X.; Mu, L.; Wen, J.; Zhou, Q. Covalently Synthesized Graphene Oxide-Aptamer Nanosheets for Efficient Visible-Light Photocatalysis of Nucleic Acids and Proteins of Viruses. *Carbon*, **2012**, *50*, 2772–2781.
- [22] Shen, J.; Shi, M.; Ma, H.; Yan, B.; Li, N.; Hu, Y.; Ye, M. Synthesis of Hydrophilic and Organophilic Chemically Modified Graphene Oxide Sheets. *J. Colloid Interface Sci.*, **2010**, *352*, 366–370.
- [23] Si, Y.; Samulski, E.T. Synthesis of Water Soluble Graphene. *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 1679–1682.
- [24] Li, C.; Shi, G. Three-Dimensional Graphene Architectures. *Nanoscale*, **2012**, *4*, 5549–5563.

- [25] Eigler, S.; Dotzer, C.; Hirsch, A.; Enzelberger, M.; Müller, P. Formation and Decomposition of CO₂ Intercalated Graphene Oxide. *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 1276–1282.
- [26] Chen, J.; Yao, B.; Li, C.; Shi, G. An Improved Hummers Method for Eco-Friendly Synthesis of Graphene Oxide. *Carbon*, **2013**, *64*, 225–229.
- [27] Schniepp, H.C.; Li, J.-L.; McAllister, M.J.; Sai, H.; Herrera-Alonso, M.; Adamson, D.H.; Prud'homme, R.K.; Car, R.; Saville, D.A.; Aksay, I.A. Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 8535–8539.
- [28] Wang, G.; Yang, J.; Park, J.; Gou, X.; Wang, B.; Liu, H.; Yao, J. Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 8192–8195.
- [29] Stankovich, S.; Dikin, D.A.; Piner, R.D.; Kohlhaas, K.A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S.T.; Ruoff, R.S. Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *Carbon*, **2007**, *45*, 1558–1565.
- [30] Wang, X.; Zhi, L.; Müllen, K. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 323–327.

**Chapitre V : Films composite
polyaniline/Graphène**

Les nanocomposites à base de polyaniline (PANI) / graphène ont attiré une grande attention au cours des dernières années en raison de leurs propriétés électriques, thermiques, thermoélectriques et électrochromiques améliorées par rapport à la PANI pur ou le graphène [1]. Nous avons dans le Chapitre 1 que l'une des applications de la polyaniline était la protection contre la corrosion des métaux (acier, aluminium, magnésium et leurs alliages, etc...) [2,3].

Jusqu'à maintenant le mécanisme de protection contre la corrosion n'est pas totalement compris, mais de nombreuses observations expérimentales ont révélé un mode de protection anodique de la PANI [4,5]. Des recherches récentes ont montré que la nanostructuration de la polyaniline permettait d'améliorer les performances anticorrosion de la polyaniline [6]. Par ailleurs, en raison du facteur de forme élevé des feuillets de graphène 2D, les composites polymère / graphène pourraient remplacer les composites polymère / argile dans des applications nécessitant de bonnes propriétés barrières aux gaz. Ces propriétés barrières sont également recherchées dans le domaine de la protection contre la corrosion. Ainsi, la possibilité de combiner les propriétés protectrices uniques du graphène et de la PANI en un seul matériau présente un grand intérêt pour des applications anticorrosion [7,8]. La polymérisation in situ par oxydation chimique [9] et l'électropolymérisation in situ sont les méthodes les plus couramment utilisées pour la fabrication de nanocomposites de graphène à base de PANI.

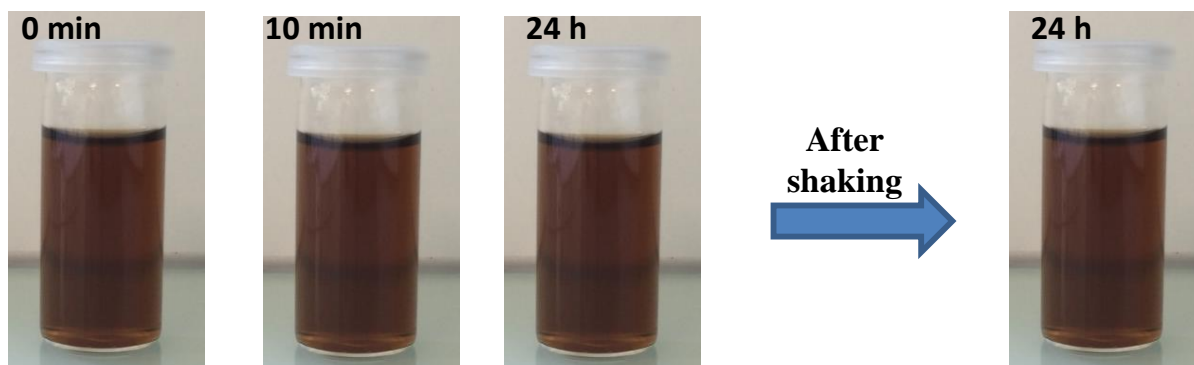
Les méthodes d'électropolymérisation in situ peuvent être divisées en trois groupes : 1. la méthode basée sur la polymérisation électrochimique de l'aniline sur une électrode modifiée par une couche de OG ou de r-OG préparée par drop casting ou dip coating; cette approche permet généralement la synthèse de bicouche [10–12] ou de multicouches de films hybrides OG (ou r-OG) -PANI [13–15] par la technique layer-by-layer (« couche par couche »); 2. Une autre approche proposée par plusieurs auteurs est basée sur une seule étape de synthèse électrochimique de film composite graphène / PANI préparé en soumettant une électrode modifiée par un dépôt OG / aniline à un balayage en potentiels sur une gamme de potentiel large permettant l'oxydation et la polymérisation de l'aniline et la réduction d'OG en r-OG [16–18]; 3. une dernière méthode consiste à une étape de synthèse électrochimique de films composites OG (ou r-OG) / PANI à partir d'un bain électrolytique contenant OG (r-OG) et le monomère d'aniline [19–21]. Il faut noter que, malgré sa simplicité, cette dernière méthode n'a été très rarement rapportée, probablement en raison de l'instabilité des suspensions aqueuses d'OG à faibles pH et / ou à force ionique élevée [22].

Jusqu'à maintenant, la majorité des études concernant la synthèse de films composites OG et PANI/r-OG se sont concentrées sur des substrats métalliques inertes. La présente étude rapporte la préparation de film composite PANI/OG sur substrat inerte (platine) mais aussi oxydable (fer) par un procédé d'électrodéposition en une seule étape. L'électropolymérisation de l'aniline est généralement effectuée dans une solution aqueuse d'acide [23,24]. Dans ce travail, l'électropolymérisation de l'aniline en présence d'OG a été réalisée en milieu aqueux neutre (pH 6.9) pour deux raisons : (1) les feuillets d'OG ne développent pas de charges négatives suffisantes pour former une dispersion stable avec l'aniline à une valeur de pH inférieure de 6 (Figure 1d) et (2) l'électropolymérisation de l'aniline sur des métaux oxydables est difficile dans des conditions acides, en raison d'une dissolution rapide du métal au cours du processus de dépôt.

I. Stabilité des solutions de précurseurs

L'électropolymérisation de l'aniline et le piégeage simultané d'OG en une seule étape exige la préparation d'une dispersion stable et homogène d'aniline et d'OG. Les nanofeuillets d'OG sont facilement dispersés dans l'eau (Figure 1a) en raison des fonctions hydroxyle (hydroxyle, carboxyle, époxy...). L'acide carboxylique possède des charges négatives qui stabilisent électrostatiquement l'OG dans l'eau [25]. Les mesures de potentiel zêta ont confirmé la charge négative des feuillets d'OG avec une valeur de potentiel zêta égale à -44 mV. Les solutions aqueuses d'OG peuvent cependant être facilement déstabilisées par l'introduction d'un électrolyte qui peut neutraliser ces charges de surface [26]. C'est le cas lorsque l'OG est exposé à une solution aqueuse de KNO_3 : l'électrolyte KNO_3 induit une agrégation rapide d'OG (Figure 1b). Comme il est représenté sur la Figure 1C, en introduisant de l'aniline (0.1 M), l'OG devient plus stable dans la solution aqueuse de KNO_3 . La solution d'électrolyte OG-aniline se sépare en 2 phases après plusieurs heures, mais la dispersion décantée peut être redispersée par simple agitation mécanique. On peut supposer que les interactions entre l'aniline et l'OG atténuent l'effet d'écran de l'électrolyte. L'addition d'aniline dans la dispersion d'OG conduit à une valeur de potentiel zêta moins négative (potentiel zêta = -21 mV), mais la surface des feuillets d'OG reste suffisamment chargée négativement pour limiter l'agrégation des feuillets d'OG par stabilisation électrostatique. L'aniline est une base organique faible (pK_a de son acide conjugué = 4,63) qui pourrait interagir avec les groupements acides carboxylique des feuillets d'OG. Le pH de la dispersion OG-aniline est autour de 6.9 ce qui indique que les molécules d'aniline sont non-protonées. La réaction acide-base entre les groupes NH et COOH ne se produit donc pas de façon appréciable. Des interactions plus probables seraient la réaction nucléophile de l'aniline avec le plan de base de l'OG (ouverture du cycle des groupes époxy et réaction avec le carbone C α d'un groupe hydroxyle) qui conduit au greffage chimique partiel de l'aniline sur les feuillets d'OG [27]. L'électropolymérisation de l'aniline est généralement effectuée en solution aqueuse acide. Dans ce travail, l'électropolymérisation de l'aniline en présence d'OG est effectuée en milieu aqueux neutre (pH 6,9) pour deux raisons : (1) les feuillets d'OG ne développent pas de charges négatives suffisantes pour former une dispersion stable avec l'aniline à une valeur de pH inférieure de 6 (Figure 1d) et (2) l'électropolymérisation de l'aniline sur les métaux oxydables est difficile dans des conditions acides, en raison de la dissolution rapide du métal au cours du processus de dépôt.

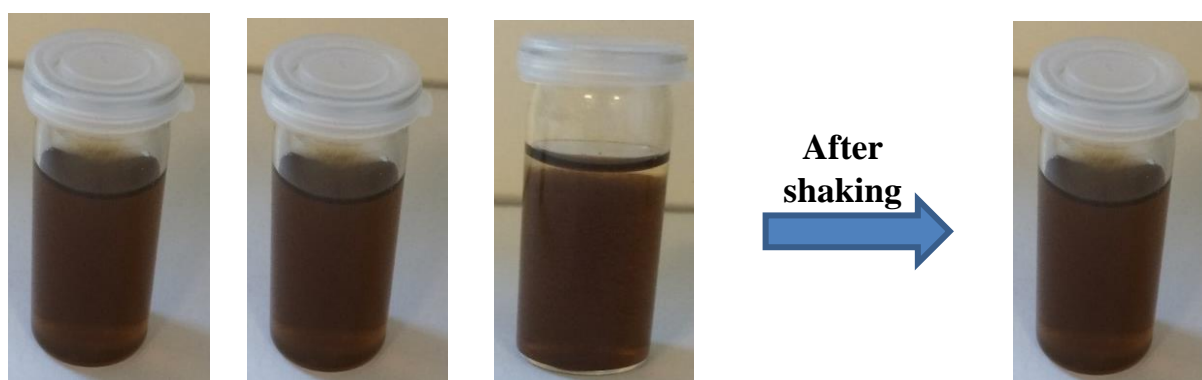
(a)



(b)



(c)



(d)

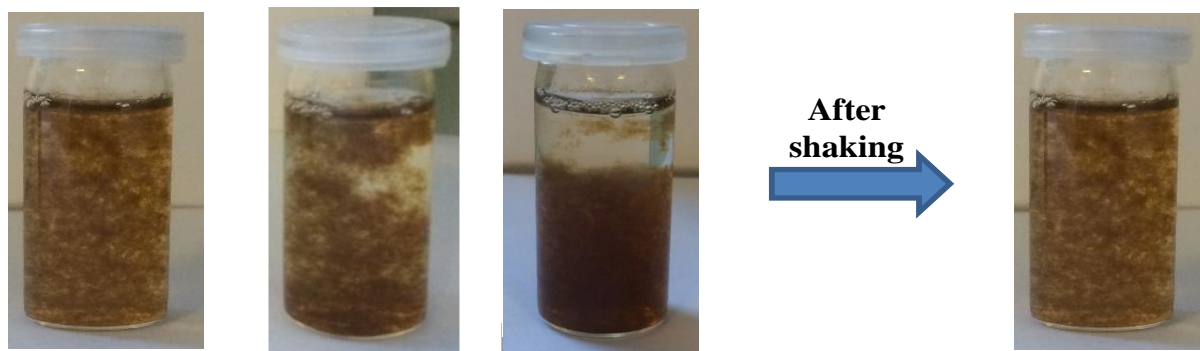


Figure 1 : Images numériques des solutions suivantes : (a) dispersion d'OG (0.5 mg ml^{-1}) dans l'eau, (b) dispersion d'OG (0.5 mg ml^{-1}) dans une solution aqueuse de KNO_3 0.3 M (c), même que (b) en présence d'aniline (0.1 M) et (d) dispersion d'OG (0.5 M) en présence d'aniline (0.1 M) dans une solution d'acide sulfurique ($\text{pH} = 2$). Les images ont été prises immédiatement après agitation par ultrasons, après 10 min de repos, après 24 h de repos et après 24 h de repos suivi par une agitation à la main (de gauche à droite).

II. Electrodeposition en milieu neutre sur électrode inerte

La figure 2 montre les voltammogrammes (50 cycles) enregistrés à une vitesse de balayage égale à 50 mV/s dans une gamme de potentiel comprise entre -0.56 et 1.6 V sur une électrode de platine dans une solution à 0.3 M de KNO_3 contenant $0,1 \text{ M}$ d'aniline. Le 1^{er} cycle présente un pic anodique irréversible à $+0.8 \text{ V/ECS}$ correspondant à l'oxydation de l'aniline. Les voltammogrammes obtenus pendant les balayages suivants montrent que le processus d'oxydation de l'aniline a lieu en deux étapes. Tout d'abord, le courant dû à l'oxydation de l'aniline diminue progressivement entre le 1^{er} et le 10^{ème} cycle. Au cours des balayages suivants, il y a une augmentation progressive de courant et une couche noire recouvre l'électrode. Cependant, les voltammogrammes ne présentent pas de pics redox bien définis tels que ceux obtenus classiquement lorsque l'électropolymérisation de l'aniline est réalisée dans une solution acide [23]. La couche de PANI est donc moins électroactive que la PANI réalisée en milieu acide. Ce résultat est cohérent avec les résultats obtenus par Duic et al dans des solutions de perchlorate de sodium [28].

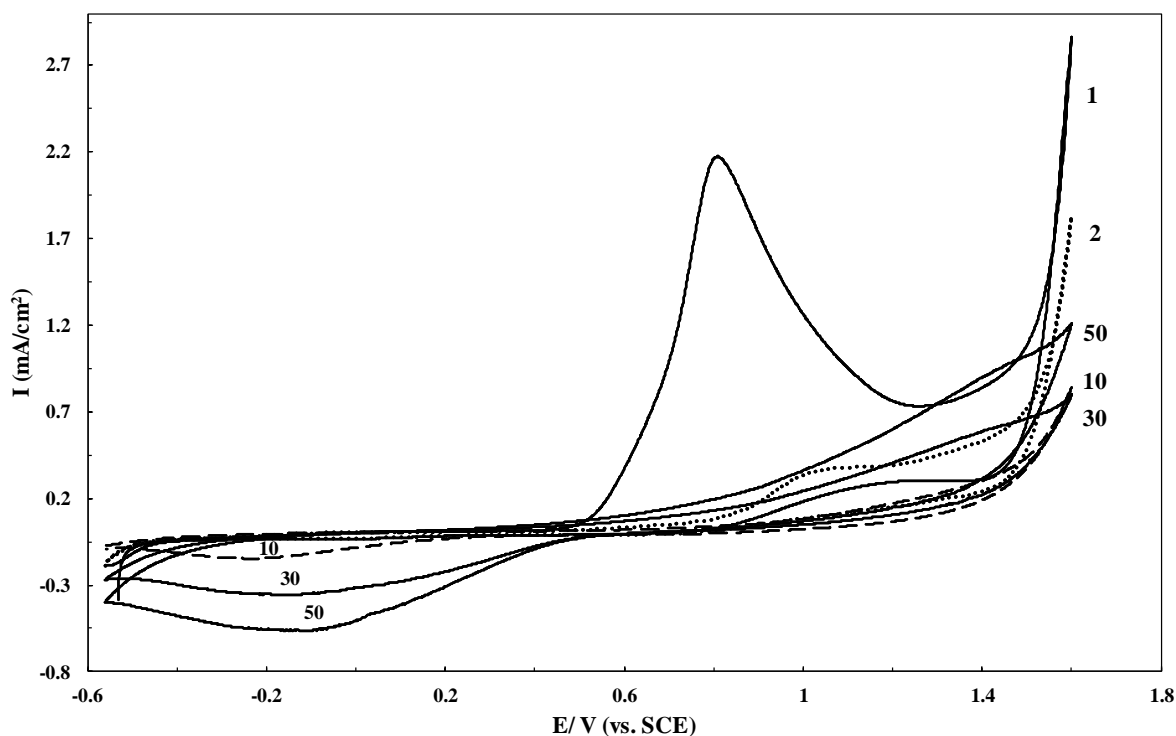


Figure 2 : Voltammogrammes enregistrés sur électrode de platine dans une solution aqueuse de KNO_3 (0.3M) contenant 0.1 M d'aniline. La plage de potentiel balayée est comprise entre -0.56 to 1.6 V/ECS et la vitesse de balayage est de 50 mV s^{-1} .

Les voltammogrammes enregistrés en présence des feuillets d'OG dans la solution d'électropolymérisation présentent les mêmes caractéristiques que les vagues redox obtenues en l'absence de feuillets d'OG dans la solution d'électropolymérisation (Fig.3). Cependant, le premier cycle présente quatre pics d'oxydation à 0.46, 0.6, 0.8 et 0.95 V ce qui prouve que l'OG interfère avec l'oxydation de l'aniline. Dans des conditions de pH neutre, un processus de dimérisation a lieu pendant les premières étapes d'oxydation de l'aniline pour donner la p-aminodiphénylamine (APDA) qui précipite en partie à la surface de l'électrode en raison de sa faible solubilité. L'OG a des propriétés oxydantes fortes et peut servir d'agent oxydant pour la polymérisation oxydative de l'aniline [29]. Le pic d'oxydation supplémentaire observé à 0.46 V avec l'OG pourrait être affecté à l'oxydation de l'APDA [30] produite in situ produit par la réduction d'OG et la dimérisation oxydative concomitante de l'aniline. L'interprétation des autres pics supplémentaires observés dans le premier cycle avec l'OG ne serait que spéculative en raison de la complexité du processus d'oxydation de l'aniline dans des conditions neutres d'électropolymérisation.

Par ailleurs, un autre effet d'OG doit être considéré : l'intensité des pics d'oxydo-réduction associés à la croissance du polymère sur l'électrode diminue de façon significative

en présence d'OG. Cela pourrait être dû au caractère isolant de l'OG qui freine la croissance du polymère sur l'électrode. Ceci est confirmé par l'observation du nombre de cycles nécessaires pour observer la formation de polymère sur l'électrode qui augmente de dix sans l'OG à douze avec l'OG incorporé dans la solution d'électrolyte.

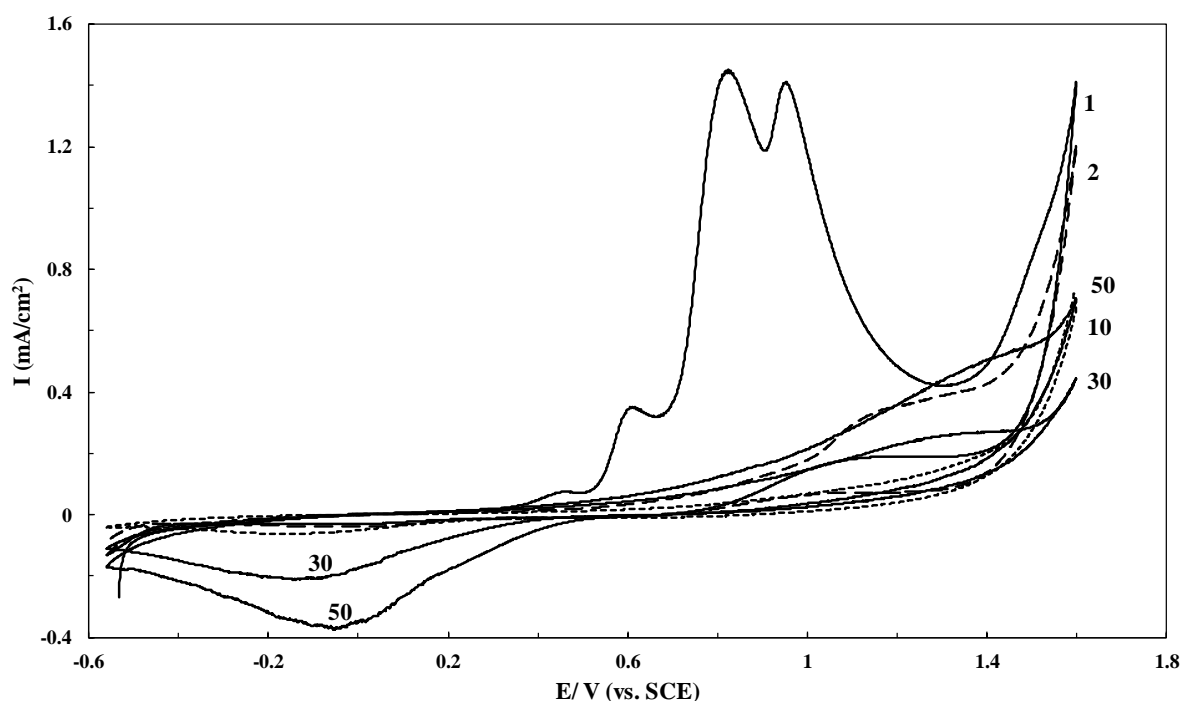


Figure 3 : Voltammogrammes enregistrés sur électrode de platine dans une solution aqueuse de KNO_3 (0.3 M) contenant 0.1 M d'aniline et 0.5 mg.mL^{-1} d'OG. La plage de potentiel balayée est comprise entre -0.56 à 1.6 V/ECS et la vitesse de balayage est de 50 mV s^{-1} .

L'activité électrochimique de l'OG [31] permet d'envisager la réduction électrochimique à potentiels cathodiques de l'OG incorporé dans les films composite PANI/OG [32]. Au premier cycle, le voltammogramme cyclique du film de PANI/OG modifiée sur l'électrode de Pt dans une gamme de potentielle de 0.0 à -1.5 V montre un pic de courant cathodique à -0.95V avec un potentiel de départ de -0.86V (Fig.4). Ce pic est absent dans les voltammogrammes cycliques enregistrés dans les mêmes conditions sur une électrode de Pt modifiée par un film de polyaniline. La réduction électrochimique de l'OG dans les films PANI/OG se produit donc rapidement et de manière irréversible. La conductivité électrique est un bon indicateur de mesure pour démontrer que l'oxyde de graphène a été réduit en graphène [33].

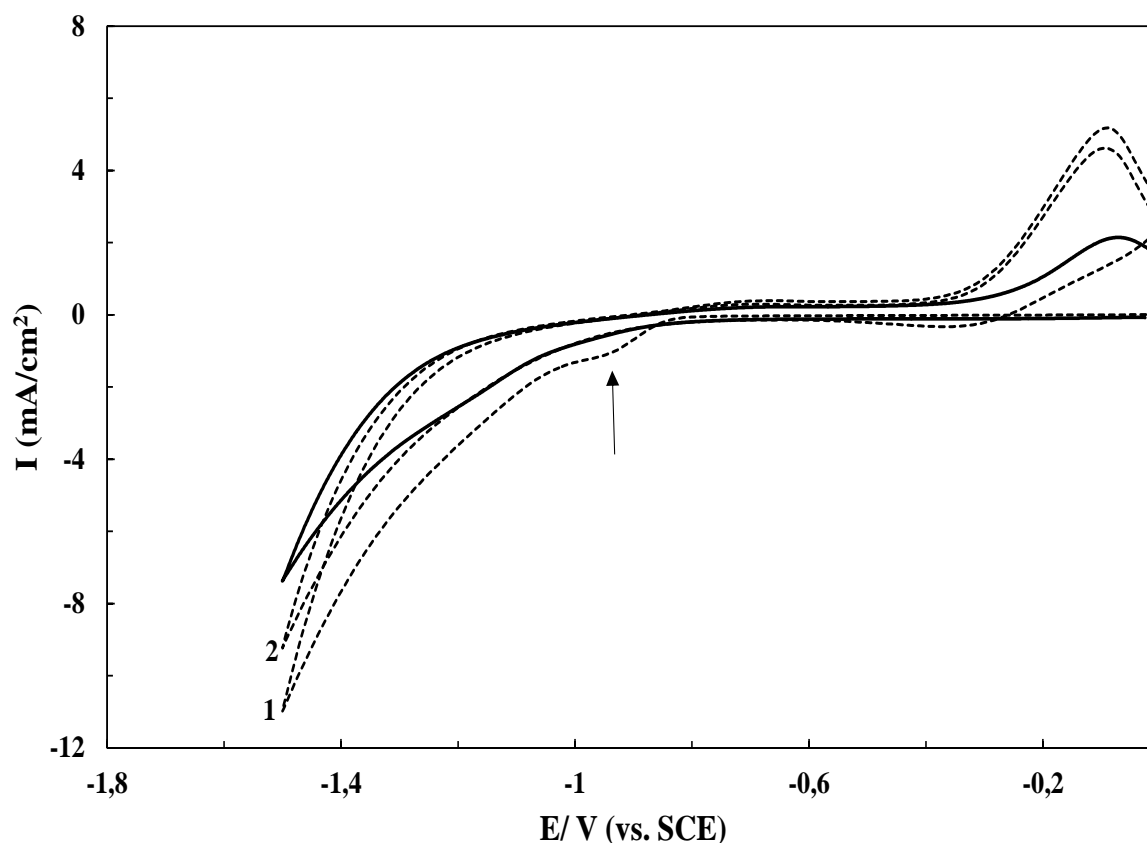


Figure 4 : Voltammogrammes cycliques des films de PANI/OG (en pointillés) et PANI (en trait plein) enregistrés dans une solution de 0,1 M Na_2SO_4 saturée avec un gaz inerte (argon) à une vitesse de balayage $v = 50 \text{ mV/s}$. Les cycles 1 et 2 concernent le film de PANI/OG déposé sur Pt.

III. Comportement électrochimique des films dans une solution exempte de monomère

Lorsque les électrodes revêtues de PANI et PANI/OG sont immergées dans une solution exempte de monomère et contenant 0.3 M KNO_3 , les voltammogrammes obtenues montrent une augmentation de la densité de courant pour le premier cycle puis une diminution pour les cycles suivants (Figure 5). Par conséquent, la PANI perd rapidement son électroactivité en milieu neutre en l'absence de monomère. Cela peut s'expliquer par la déprotonation progressive de la polyaniline. Ce résultat contraste avec le comportement des films de PANI et PANI/OG immergés dans une solution d'acide sulfurique exempte d'aniline et soumis à un essai de voltammétrie cyclique (Figure 6). Dans l'électrolyte acide, les courbes intensité-potential sont caractérisées par un pic distinct redox (A-A') à environ 0.25 V. Ce couple redox est observable lors des 1^{ers} cycles et résulte sans doute de la protonation de la polyaniline dans l'électrolyte acide. Les voltammogrammes présentent également un pic

d'oxydation (B) à environ 0 V, dont l'intensité augmente au cours des 13 premiers cycles. Le pic d'oxydation (B) semble être associé avec un pic de réduction à environ -0.6 V. Au-delà du 13^{ème} cycle, on n'observe pas de variation significative dans l'intensité des pics redox lors des balayages successifs, ce qui révèle une bonne stabilité électrochimique des films déposés. L'électroactivité de la PANI est donc supérieure lorsqu'elle est immergée dans une solution acide.

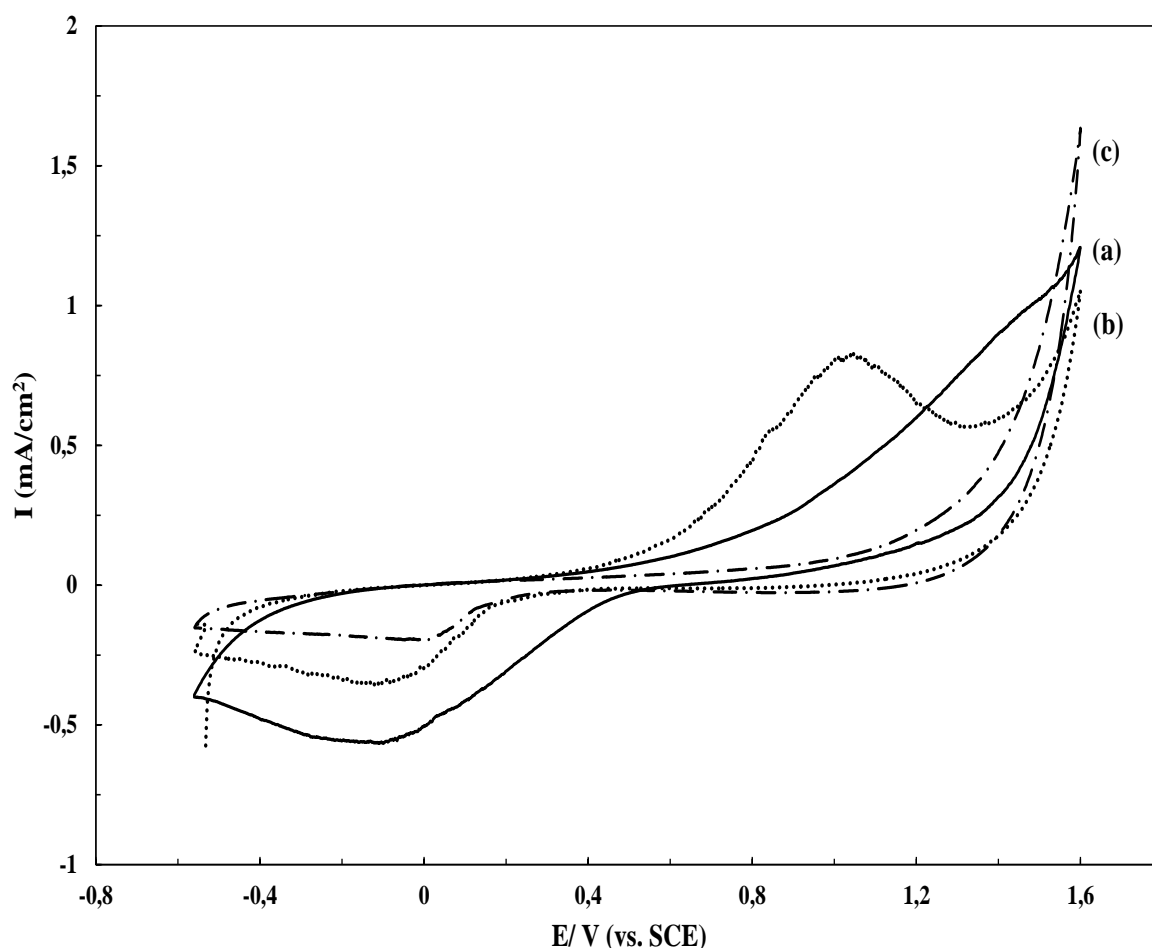


Figure 5 : Voltammogrammes enregistrés à 50 mV/s (a) 50^{ème} cycle enregistré lors de l'électrodéposition dans une solution aqueuse de 0.3 M KNO₃ contenant 0.1 M d'aniline et (b,c) réponse électrochimique du film de PANI produit par VC dans une solution aqueuse de 0.3 M KNO₃ exempte de monomère (b) 1^{er} cycle et (c) 6^{ème} cycle.

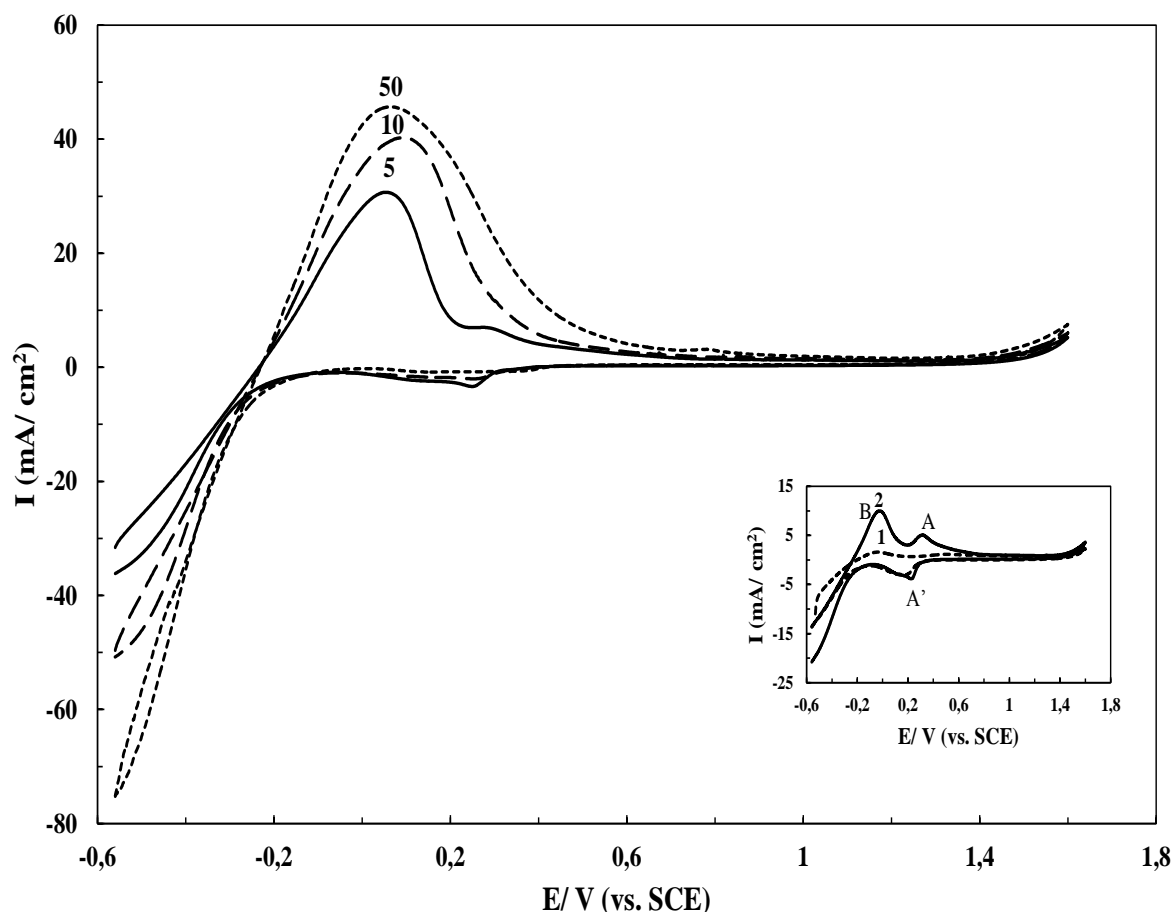


Figure 6 : Réponse électrochimique dans une solution aqueuse de 0.5M d' H_2SO_4 exempte de monomère d'un film de PANI produit par VC dans une solution neutre.

Après le test de VC, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été réalisée au potentiel de circuit ouvert. La Figure 7 montre les diagrammes de Nyquist des films de PANI et des films composites PANI/OG et PANI / r-OG sur électrode de Pt. Les diagrammes d'impédance présentent tous une boucle d'impédance dans la région des hautes fréquences liée à un processus de transfert de charge suivi d'une partie diffusionnelle aux basses fréquences. Le diamètre de la boucle haute fréquence est directement relié à la résistance du film et on peut constater que le film PANI/r-OG est nettement plus conducteur que le film PANI/OG.

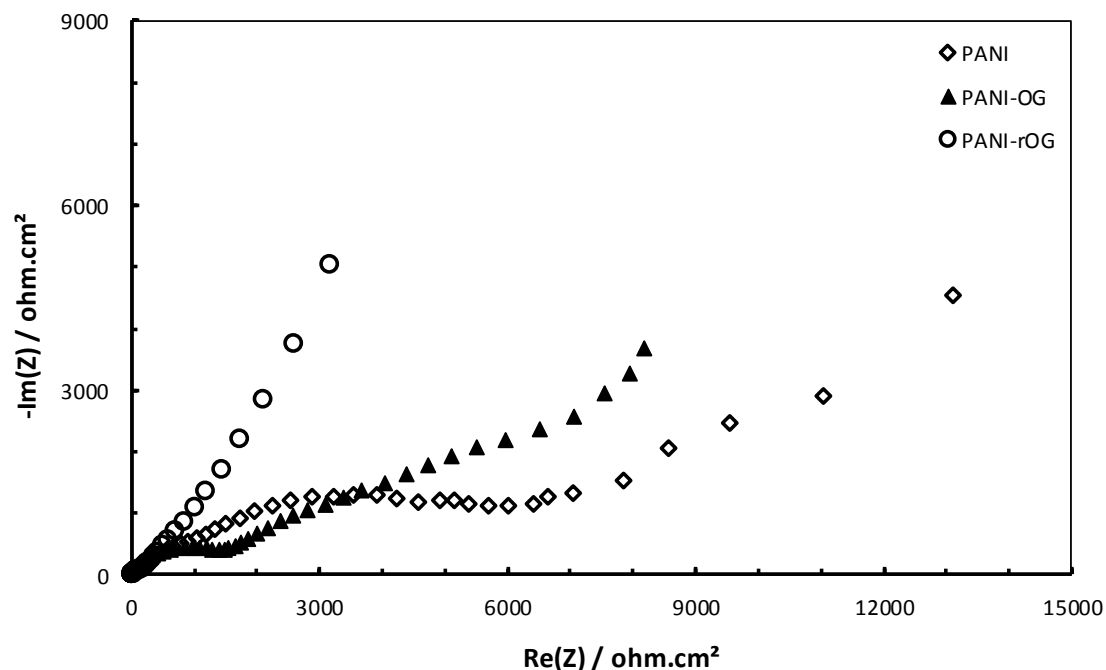


Figure 7 : Spectres d'impédance électrochimique (représentation de Nyquist) obtenus dans une solution 0.1 M Na₂SO₄ en appliquant une perturbation d'amplitude 10 mV par rapport au potentiel en circuit ouvert pour les films suivants déposés sur Pt : PANI, PANI/OG et PANI/r-OG.

IV. Électrodéposition en solution neutre sur fer

Les voltammogrammes cycliques sur l'anode de fer polarisée dans une solution 0.3 M KNO₃ exempte de monomère sont représentés sur la Figure 8. Au cours du premier balayage positif, un pic anodique localisé à environ 0.2 V est lié à un procédé d'activation/passivation traduisant la formation d'une couche passive d'oxyde de fer sur la surface métallique. L'évolution d'oxygène et / ou la transpassivation se produit au-delà de +1.2 V. Pour les cycles suivants, les voltammogrammes indiquent une forte diminution de la densité de courant dans la région active, notamment lorsque le potentiel anodique maximal est fixé dans la région passive (+1 V) plutôt que dans la région transpassive (+1.56 V).

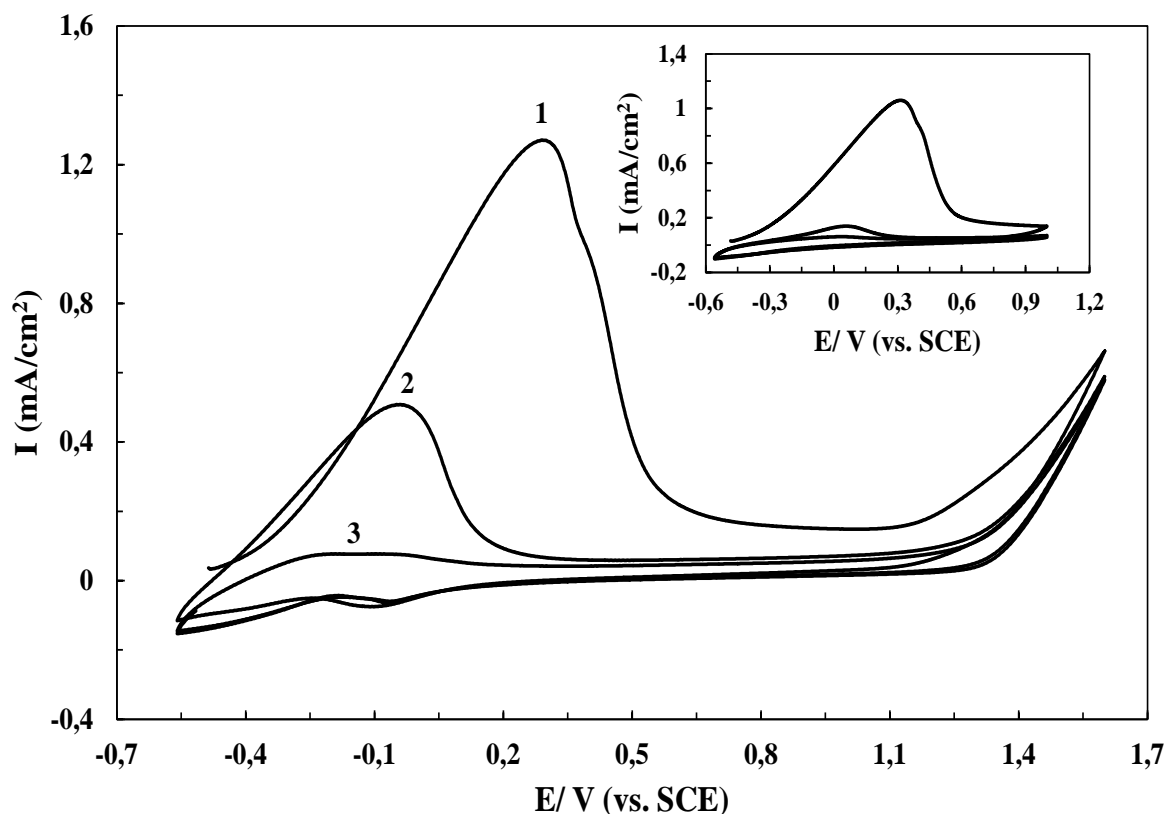


Figure 8 : Voltammogrammes cycliques de l'électrode de fer dans une solution 0.3 M de KNO_3 exempte de monomère ($v=50 \text{ mV s}^{-1}$) ; Les voltamogrammes obtenus avec un potentiel anodique maximal de 1V sont également insérés dans la Figure. Les cycles 1, 2 et 3 sont affichés.

La Figure 9 illustre les voltammogrammes cycliques sur électrode de Fe obtenus dans une solution 0.3 M de KNO_3 contenant 0.1 M d'aniline. L'amplitude du pic de dissolution du fer diminue en présence de l'aniline mais la passivation du fer est encore observée. L'oxydation de l'aniline se produit au-delà de + 1.0 V. Le potentiel d'oxydation de l'aniline est donc nettement déplacé vers les valeurs positives par rapport au potentiel d'oxydation sur électrode de Pt. Ce comportement peut être associé à la formation d'un film mince d'oxyde de fer sur la surface de l'électrode de Fe qui induit une chute de potentiel à travers l'interface électrolyte / oxyde de Fer / Fe. Les voltamogrammes obtenus pendant les balayages suivants sont à peu près semblables à ceux observés sur l'électrode de Pt. Après une diminution graduelle du courant d'oxydation de l'aniline du premier au dixième cycle, une augmentation progressive à la fois du courant d'oxydation au-dessus de + 1.2 V et d'un courant de réduction à environ -0.15 V se produit pour les cycles suivants. Ces pics sont associés à l'oxydation et à

la réduction d'un film mince de PANI déposé sur l'électrode de fer. On constate la formation d'un film noir homogène et adhérent sur l'électrode de Fe à l'issue des balayages en potentiel.

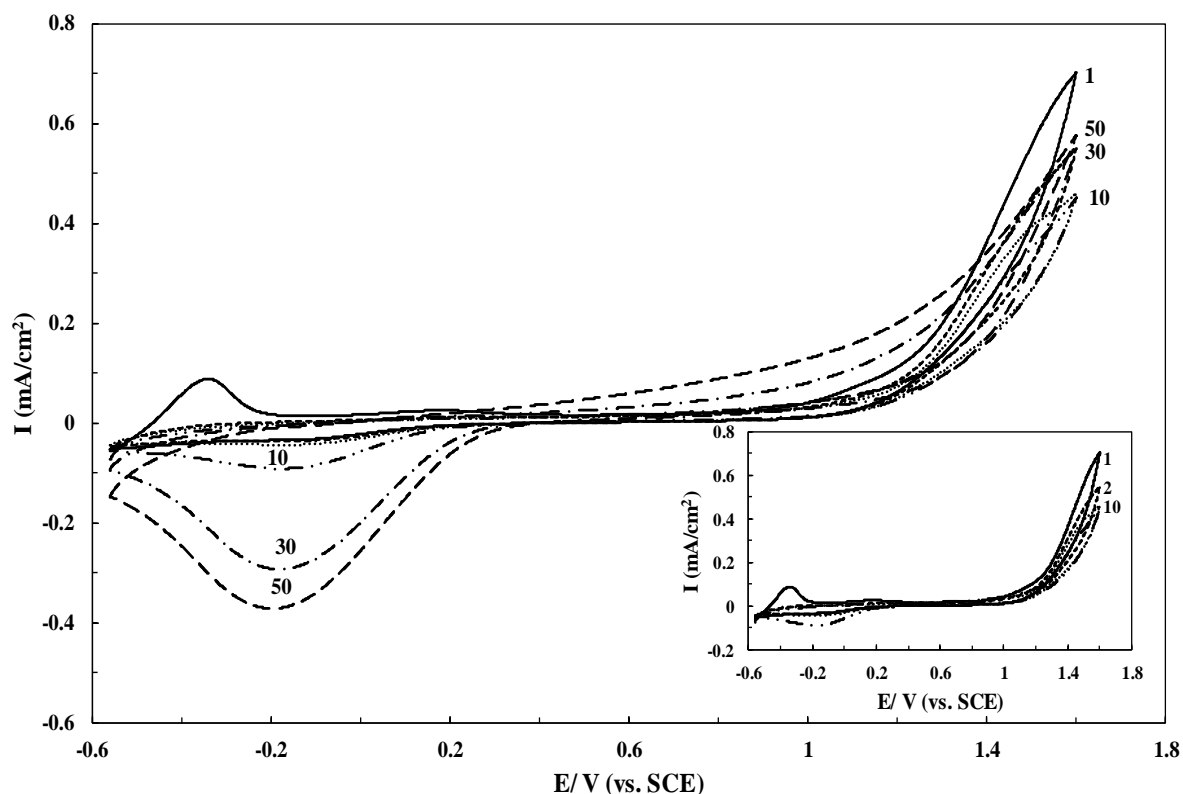


Figure 9 : Voltammogrammes obtenus sur une électrode de fer dans une solution 0.3 M de KNO₃ contenant 0.1 M d'aniline enregistrés dans une gamme de potentiel allant de -0.56 à 1.6 V. La vitesse de balayage est de 50 mV s⁻¹. Les cycles 1, 2, 10, 30 et 50 sont affichés.

Comme nous l'avons observé sur Pt, des pics supplémentaires à + 0.25V, +1.2 V et +1.5 V peuvent être observés sur le voltamogramme du premier cycle lorsque les feuillets d'OG sont ajoutés dans la solution d'électropolymérisation (Figure 10). Pour les cycles suivants, les voltammogrammes enregistrés avec l'OG présent dans la solution d'électropolymérisation montrent les mêmes évolutions qualitatives que celles observées sans OG. Ces évolutions traduisent la formation d'un film composite mince à base de PANI sur l'électrode de Fe. Un dépôt noir est visible sur l'électrode de Fe après les quatre premiers cycles. La réduction électrochimique de l'OG présent dans le film composite PANI/OG déposé sur électrode de Fe a été réalisée dans les mêmes conditions que celles utilisées pour le film composite PANI/OG déposé sur électrode de Pt.

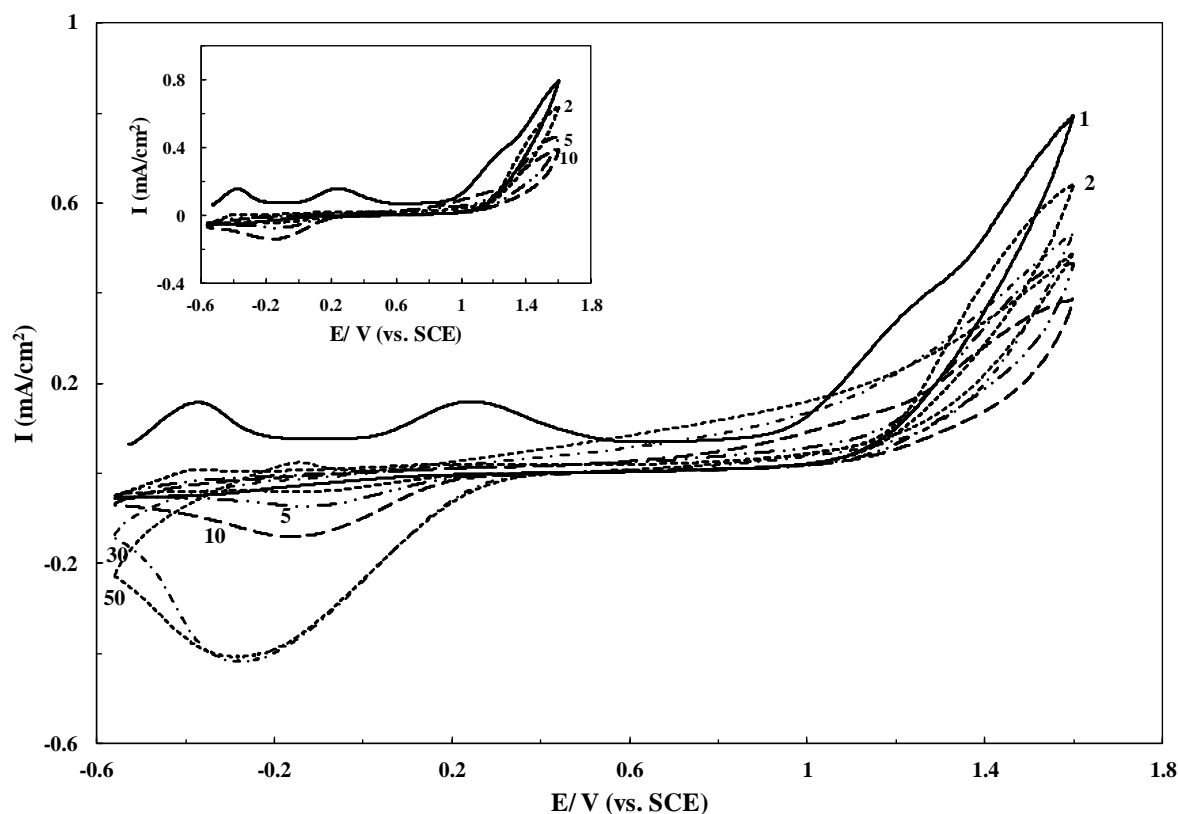


Figure 10 : Voltammogrammes cycliques pour le fer dans la solution 0.3 M de KNO_3 contenant 0.1 M d'aniline et 0.5 mg ml^{-1} d'OG enregistrés dans un domaine de potentiel de -0.56 à 1.6 V et à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} . Les cycles 1, 2, 10, 30 et 50 sont affichés.

Des tests préliminaires de tenue à la corrosion ont été effectués en milieu HCl 1 M. Les films de PANI, PANI/OG et PANI /r-OG déposés sur Fe ont été analysés par spectrométrie d'impédance électrochimique après différentes durées d'immersion dans le milieu corrosif. Les épaisseurs des films ont été mesurées par profilométrie (Figure 11). Les films de PANI et de PANI/OG obtenus par voltammétrie cyclique ont une épaisseur respective de $1.6 \mu\text{m}$ et 550 nm . L'épaisseur supérieure des films de PANI est en accord avec les mesures électrochimiques qui ont révélé des courants associés aux réactions redox du polymère plus élevés avec la PANI qu'avec le composite PANI / OG.

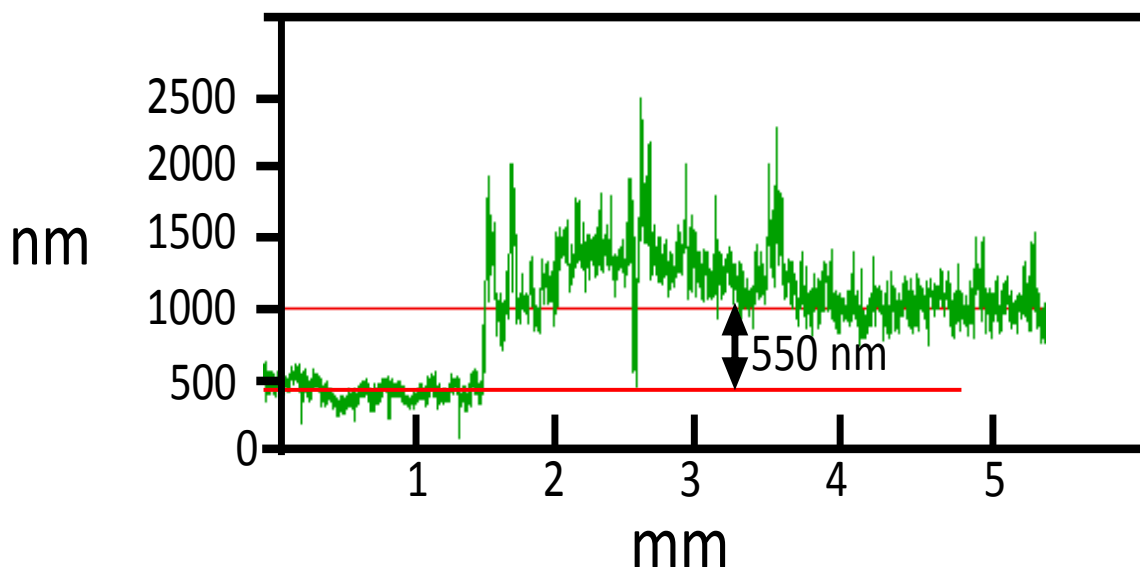


Figure 11 : Détermination des épaisseurs par la méthode de profilométrie pour le film de PANI/OG obtenu par voltammétrie cyclique (50 balayages) sur une électrode de fer.

Les diagrammes de Nyquist obtenus après 15 min et après 10 h d'immersion sont représentés dans la Figure 12. Les diagrammes d'impédance comportent une boucle pouvant être modélisée par un circuit (RC) parallèle. Le module de l'impédance à basse fréquence peut être utilisé comme critère de protection anticorrosion car il englobe les différentes résistances associées à un métal revêtu : résistance propre du film, résistance de transfert de charge aux différentes interfaces ainsi que les résistances à la diffusion des espèces. Les modules d'impédance à basse fréquence obtenues sur les films PANI/r-OG sont supérieurs à ceux obtenus sur PANI et PANI /OG. Ainsi, malgré l'épaisseur plus faible des films de PANI/r-OG par rapport aux films de PANI, ces premiers confèrent un degré de protection supérieur au métal en milieu acide. Le degré de protection supérieur constaté après la réduction électrochimique de l'OG en r-OG peut s'expliquer par un caractère hydrophobe plus marqué du film et/ou par une augmentation de la conductivité électronique permettant d'augmenter l'efficacité du mode de protection anodique de la PANI. Des essais complémentaires sont nécessaires pour avoir une meilleure compréhension du mode de protection anticorrosion des films élaborés.

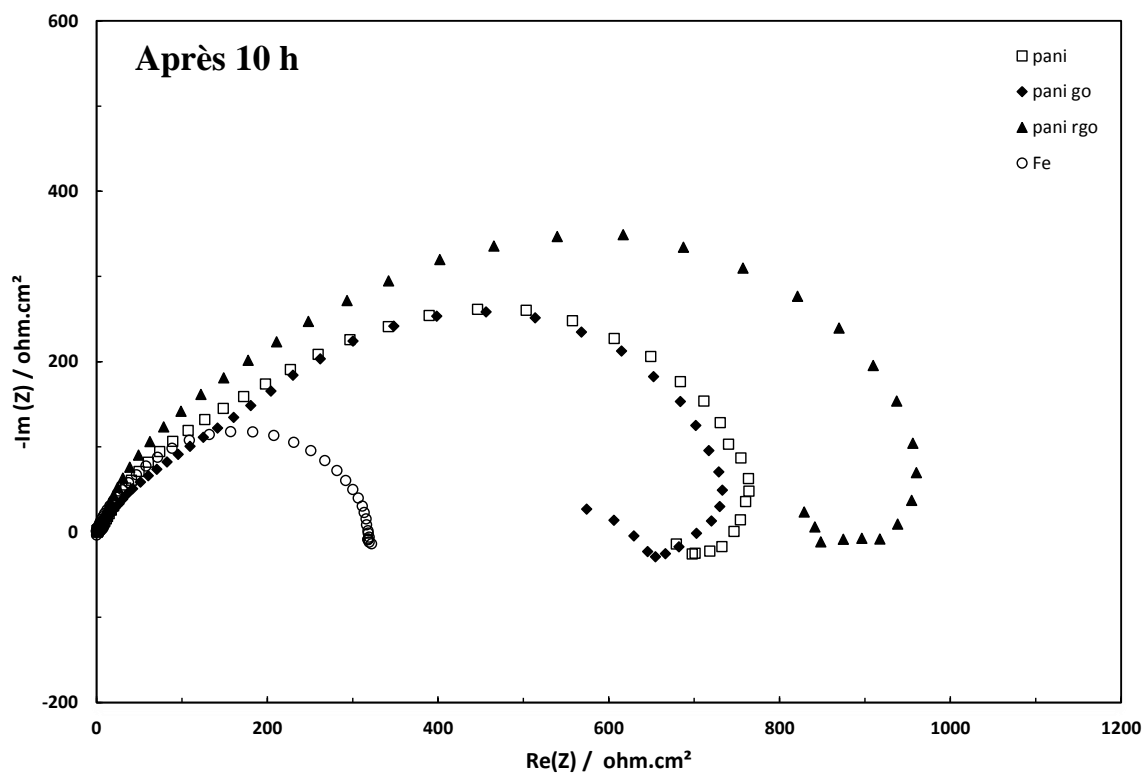
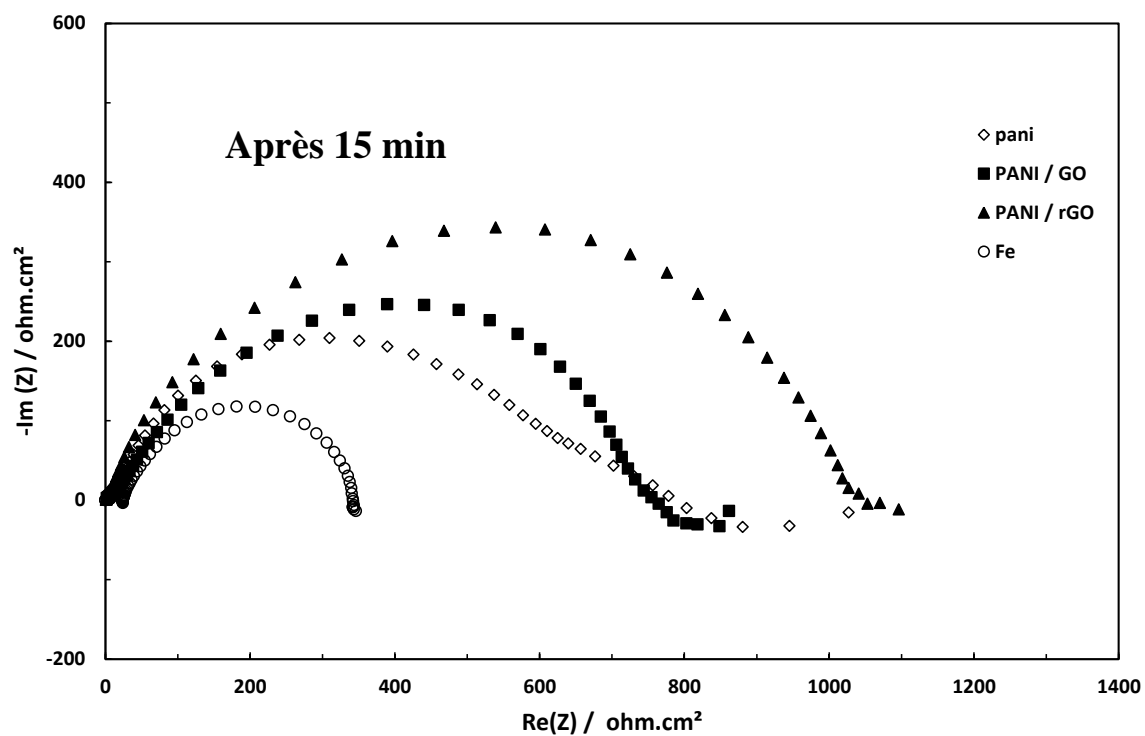


Figure 12 : Diagrammes de Nyquist obtenus après 15 min et après 10 h d'immersion dans 1M de HCl pour les films PANI, PANI/OG et PANI/r-OG.

V. Caractérisation spectrale et morphologie des films déposés

La Figure 13 montre les spectres IRTF d'OG et des films composites PANI et PANI/OG. Le spectre IRTF de l'OG présente des bandes à 1726 cm^{-1} (élongation C = O), 1621 cm^{-1} (déformation des OH et élongation des C = C), 1408 cm^{-1} (déformation des COH), 1227 cm^{-1} (élongation des groupements époxyde COC ou phénolique C-OH, déformation des C (O) -OH) et 1091 cm^{-1} (élongation CO). Ces bandes confirment la présence de groupements fonctionnels acide carboxylique, époxyde et hydroxyle [34]. Les spectres de la PANI pure et du composite PANI/OG présentent les mêmes bandes d'absorption. Le spectre du composite PANI/OG est donc dominé par les bandes d'absorption propres à la polyaniline. Ainsi, les bandes à 1588 et 1494 cm^{-1} sont associées aux formes quinoïde et benzéniques de la PANI, les bandes à 1297 et 1248 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation C-N et C = N [35]. Les bandes à 1120 cm^{-1} et 825 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation dans le plan et hors du plan des CH aromatiques d'unités 1,4-disubstitués [36]. L'interprétation de la bande à 1445 cm^{-1} reste controversée et est en général attribuée à l'élongation C = N ou l'élongation d'azobenzène N = N. Par ailleurs, la bande à 1390 cm^{-1} est caractéristique des ions nitrate [37]. Ceci indique que le polymère déposé est dopé et protoné malgré le fait que la solution d'électrolyte soit neutre. Ceci peut être dû aux protons libérés au cours de la croissance de la chaîne de PANI sur l'électrode. L'intensité de la bande à 1390 cm^{-1} diminue fortement après traitement du film avec une solution de NH_4OH . Quelques différences avec le spectre IR de la PANI obtenue en milieu acide peuvent être soulignées : les bandes peu intenses à 755 et 695 cm^{-1} peuvent être attribuées à des unités benzène mono-substitué et 1,2-disubstitué. Le film est donc probablement constitué d'oligomères de faible masse molaire. Les bandes supplémentaires à 1630 cm^{-1} (épaulement) et 1556 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations d'unités phénazine [38] et benzoquinone [39]. Ces bandes sont fréquemment observées dans les spectres de polyaniline obtenus par polymérisation chimique oxydative dans des conditions neutres ou alcalines.

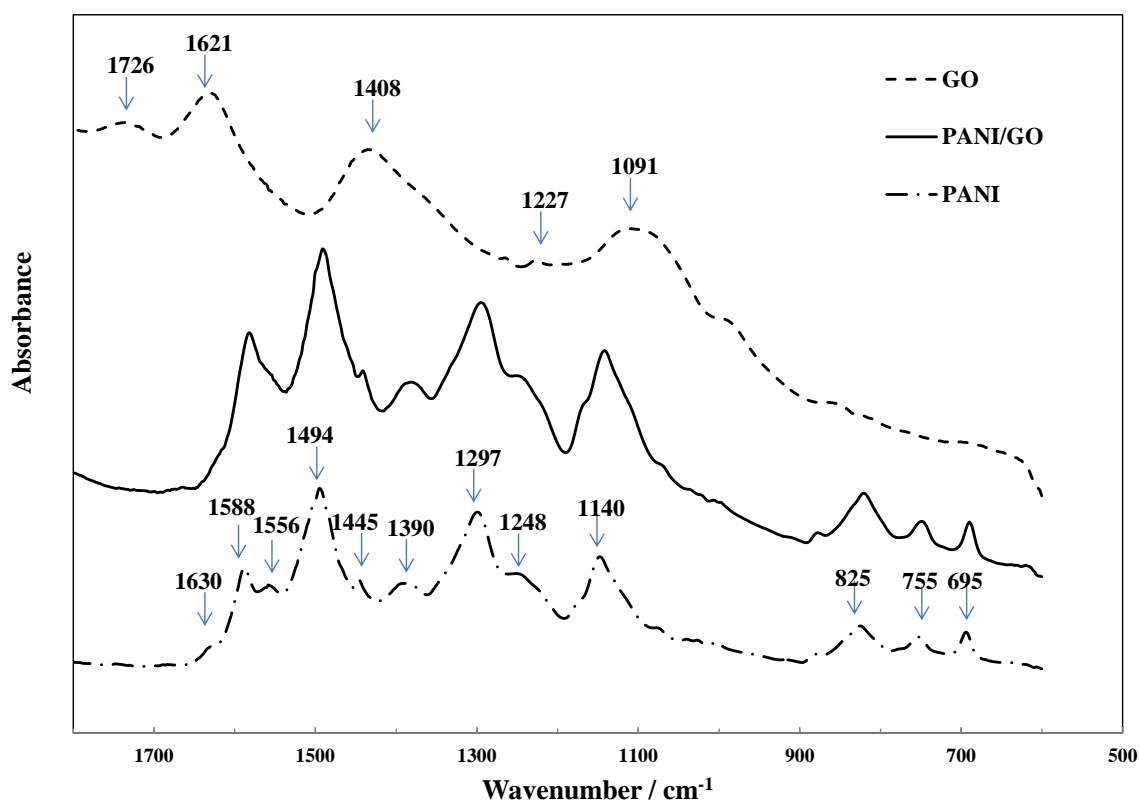


Figure 13 : Spectres IRTF des films suivants : OG, PANI, et PANI / OG.

Le spectre UV-visible des films de PANI obtenus par voltammétrie cyclique présente les mêmes caractéristiques que le spectre UV-visible de la polyaniline sel élaborée dans un acide fort. La bande à 335 nm correspond à la transition $\pi-\pi^*$ des aromatiques et les bandes à 430 nm et 760-780 nm sont associées aux transitions polaron - π^* et π -polaron [40]. La bande de la PANI à 780 nm est décalée vers 760 nm dans le composite PANI/OG : cela peut résulter d'un encombrement stérique et démontre que la PANI et l'OG sont étroitement liés [21,21]. Les spectres d'absorption UV-visible de la PANI et du film composite PANI/OG après traitement avec NH_4OH sont caractéristiques de la forme émeraaldine base avec deux pics à 335 nm et 660 nm (décalage à 580 nm pour PANI/OG) associés à la transition $\pi-\pi^*$ et à la formation d'exciton dans les unités quinoniques de la PANI, respectivement. On peut également noter que le film de PANI s'est détaché de l'électrode d'ITO après traitement avec NH_4OH alors qu'aucune perte d'adhérence n'a été observée avec le film PANI/OG.

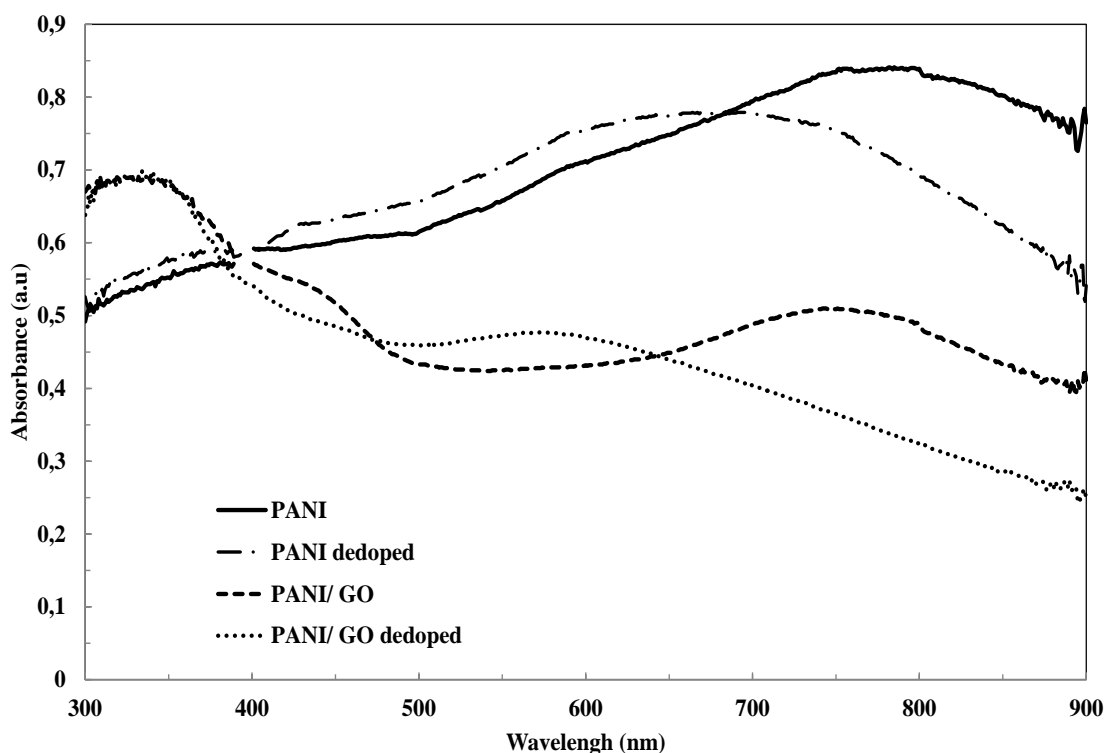


Figure 14 : Spectres UV-visible des films de PANI et PANI/OG sur substrat ITO, avant et après traitement avec une solution aqueuse à 0.05 M d'hydroxyde d'ammonium.

Les images MEB de la surface des films déposés sur électrodes de fer à partir des solutions d'aniline avec et sans feuillets d'OG sont présentés sur la Figure 15. Les films de PANI présentent une structure dense mais avec plusieurs microfissures réparties sur la surface. Les films PANI/OG comportent des structures ondulées caractéristiques des feuillets d'OG incorporés dans la matrice de PANI. Contrairement aux films de PANI, aucune microfissure n'a été observée à la surface des films de PANI/OG. L'adhésion des films de PANI et PANI/OG sur le substrat en fer a été estimée avec le test du scotch normalisé. Lors du retrait du ruban adhésif appliqué sur la surface, une partie du film est transférée sur le ruban mais une couche sous-jacente reste sur le substrat ferreux. Les films de PANI et PANI/OG présentent donc une adhérence satisfaisante.

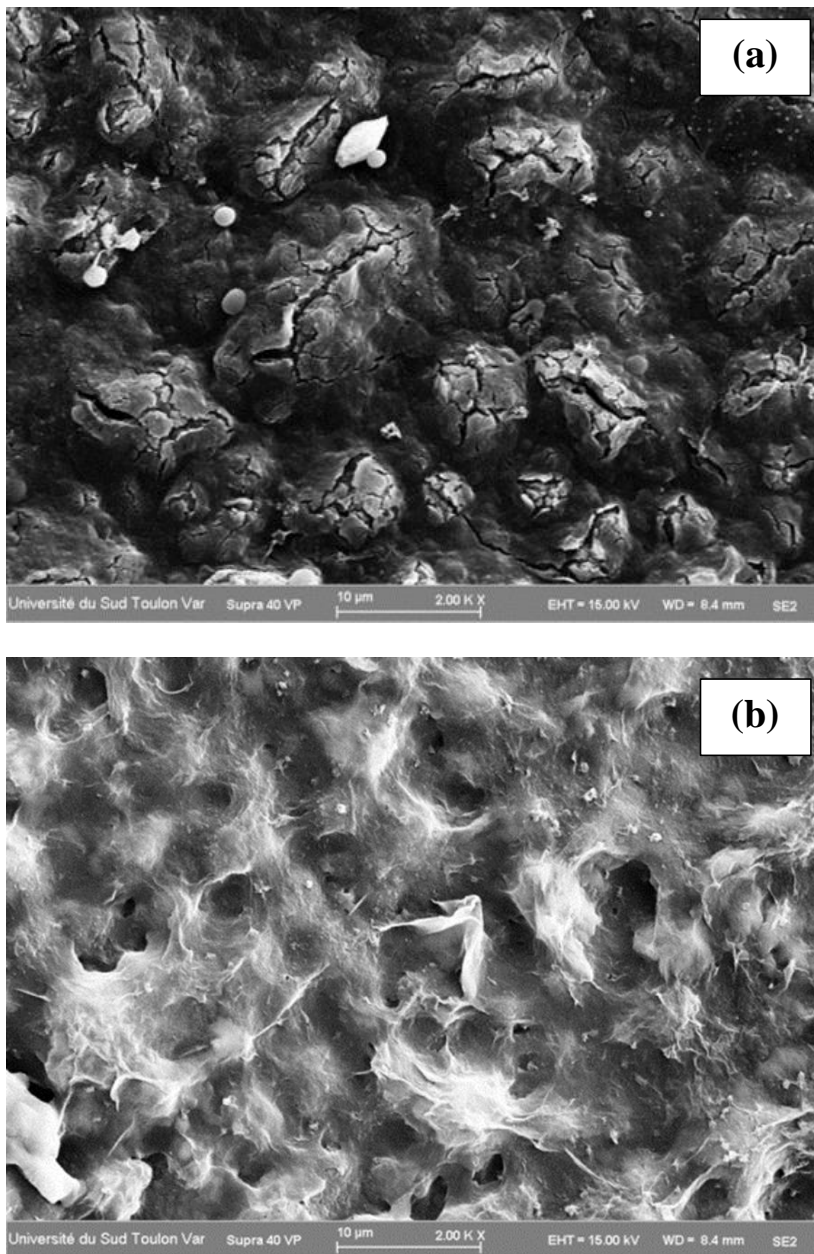


Figure 15 : Images MEB des films de PANI pur (a) et de PANI/OG (b) déposés sur électrode de fer

Conclusion

Nous avons montré qu'il était possible d'électrodéposer des films composites PANI/OG et PANI/r-OG dans un électrolyte aqueux neutre (KNO_3) sur des substrats inertes mais également sur des substrats oxydables tel que le fer. Pour le fer, le procédé de dépôt se produit après passivation du substrat en raison de la forte capacité d'adsorption des ions nitrate. Le procédé d'oxydoréduction de la PANI est moins réversible que celui de la PANI obtenue par électropolymérisation dans des conditions acides. Cependant, par rapport aux conditions acides, le milieu électrolytique neutre facilite l'obtention d'une bonne dispersion de l'OG dans l'électrolyte contenant une concentration élevée de sel inorganique et d'aniline. Il a été démontré que la PANI est protonée lorsqu'elle est électrodéposée dans les solutions neutres mais les chaînes formées sont de faible masse moléculaire et comportent des unités mono-substituées et des unités 1,2-disubstitués conjointement aux unités 1,4-disubstitués, généralement observées lorsque la PANI est élaborée en milieu acide. Les images MEB ont montré qu'il y avait moins de défauts et de fissures observées sur les films composites de PANI/OG et PANI/r-OG par rapport aux films de PANI purs. De plus, des analyses par spectrométrie d'impédance électrochimique en milieu HCl 1N ont montré que les films PANI/r-OG présentent des propriétés de protection anticorrosion prometteuses. Il est cependant encore nécessaire d'améliorer la performance générale de ces revêtements en ajustant correctement la composition du bain et les conditions d'électrodéposition.

Références

- [1] Wang, L.; Lu, X.; Lei, S.; Song, Y. Graphene-Based Polyaniline Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications. *J Mater Chem A*, **2014**, *2*, 4491–4509.
- [2] Tallman, D.E.; Spinks, G.; Dominis, A.; Wallace, G.G. Electroactive Conducting Polymers for Corrosion Control. *J. Solid State Electrochem.*, **2001**, *6*, 73–84.
- [3] Spinks, G.M.; Dominis, A.J.; Wallace, G.G.; Tallman, D.E. Electroactive Conducting Polymers for Corrosion Control. *J. Solid State Electrochem.*, **2001**, *6*, 85–100.
- [4] Wessling, B. Passivation of Metals by Coating with Polyaniline: Corrosion Potential Shift and Morphological Changes. *Adv. Mater.*, **1994**, *6*, 226–228.
- [5] DeBerry, D.W. Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Electroactive Coating. *J. Electrochem. Soc.*, **1985**, *132*, 1022–1026.
- [6] Oueiny, C.; Berlioz, S.; Perrin, F.X. Assembly of Polyaniline Nanotubes by Interfacial Polymerization for Corrosion Protection. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 3504–3509.
- [7] Chang, C.-H.; Huang, T.-C.; Peng, C.-W.; Yeh, T.-C.; Lu, H.-I.; Hung, W.-I.; Weng, C.-J.; Yang, T.-I.; Yeh, J.-M. Novel Anticorrosion Coatings Prepared from Polyaniline/graphene Composites. *Carbon*, **2012**, *50*, 5044–5051.
- [8] Jafari, Y.; Ghoreishi, S.M.; Shabani-Nooshabadi, M. Polyaniline/Graphene Nanocomposite Coatings on Copper: Electropolymerization, Characterization, and Evaluation of Corrosion Protection Performance. *Synth. Met.*, **2016**, *217*, 220–230.
- [9] Yan, J.; Wei, T.; Shao, B.; Fan, Z.; Qian, W.; Zhang, M.; Wei, F. Preparation of a Graphene Nanosheet/polyaniline Composite with High Specific Capacitance. *Carbon*, **2010**, *48*, 487–493.
- [10] Dong, Y.-P.; Zhang, J.; Ding, Y.; Chu, X.-F.; Chen, J. Electrogenated Chemiluminescence of Luminol at a Polyaniline/graphene Modified Electrode in Neutral Solution. *Electrochimica Acta*, **2013**, *91*, 240–245.
- [11] Bo, Y.; Yang, H.; Hu, Y.; Yao, T.; Huang, S. A Novel Electrochemical DNA Biosensor Based on Graphene and Polyaniline Nanowires. *Electrochimica Acta*, **2011**, *56*, 2676–2681.
- [12] Wei, H.; Zhu, J.; Wu, S.; Wei, S.; Guo, Z. Electrochromic Polyaniline/graphite Oxide Nanocomposites with Endured Electrochemical Energy Storage. *Polymer*, **2013**, *54*, 1820–1831.

- [13] Mitchell, E.; Candler, J.; De Souza, F.; Gupta, R.K.; Gupta, B.K.; Dong, L.F. High Performance Supercapacitor Based on Multilayer of Polyaniline and Graphene Oxide. *Synth. Met.*, **2015**, *199*, 214–218.
- [14] Gao, Z.; Yang, W.; Wang, J.; Yan, H.; Yao, Y.; Ma, J.; Wang, B.; Zhang, M.; Liu, L. Electrochemical Synthesis of Layer-by-Layer Reduced Graphene Oxide Sheets/polyaniline Nanofibers Composite and Its Electrochemical Performance. *Electrochimica Acta*, **2013**, *91*, 185–194.
- [15] Gupta, S.; Price, C. Investigating Graphene/conducting Polymer Hybrid Layered Composites as Pseudocapacitors: Interplay of Heterogeneous Electron Transfer, Electric Double Layers and Mechanical Stability. *Compos. Part B Eng.*, **2016**, *105*, 46–59.
- [16] Ameen, S.; Akhtar, M.S.; Shin, H.S. Hydrazine Chemical Sensing by Modified Electrode Based on in Situ Electrochemically Synthesized Polyaniline/graphene Composite Thin Film. *Sens. Actuators B Chem.*, **2012**, *173*, 177–183.
- [17] Feng, X.-M.; Li, R.-M.; Ma, Y.-W.; Chen, R.-F.; Shi, N.-E.; Fan, Q.-L.; Huang, W. One-Step Electrochemical Synthesis of Graphene/Polyaniline Composite Film and Its Applications. *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, *21*, 2989–2996.
- [18] Tang, Y.; Wu, N.; Luo, S.; Liu, C.; Wang, K.; Chen, L. One-Step Electrodeposition to Layer-by-Layer Graphene–Conducting-Polymer Hybrid Films. *Macromol. Rapid Commun.*, **2012**, *33*, 1780–1786.
- [19] Hui, J.; Jiang, X.; Xie, H.; Chen, D.; Shen, J.; Sun, X.; Han, W.; Li, J.; Wang, L. Laccase-Catalyzed Electrochemical Fabrication of Polyaniline/graphene Oxide Composite onto Graphite Felt Electrode and Its Application in Bioelectrochemical System. *Electrochimica Acta*, **2016**, *190*, 16–24.
- [20] Hu, L.; Tu, J.; Jiao, S.; Hou, J.; Zhu, H.; Fray, D.J. In Situ Electrochemical Polymerization of a Nanorod-PANI–Graphene Composite in a Reverse Micelle Electrolyte and Its Application in a Supercapacitor. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 15652–15656.
- [21] Zhang, Q.; Li, Y.; Feng, Y.; Feng, W. Electropolymerization of Graphene Oxide/polyaniline Composite for High-Performance Supercapacitor. *Electrochimica Acta*, **2013**, *90*, 95–100.
- [22] Bao, H.; Pan, Y.; Ping, Y.; Sahoo, N.G.; Wu, T.; Li, L.; Li, J.; Gan, L.H. Chitosan-Functionalized Graphene Oxide as a Nanocarrier for Drug and Gene Delivery. *Small Weinh. Bergstr. Ger.*, **2011**, *7*, 1569–1578.

- [23] Harfouche, N.; Nessark, B.; Perrin, F.X. Electrochemical and Surface Characterization of Composite Material: Polyaniline/LiMn₂O₄. *J. Electroanal. Chem.*, **2015**, *756*, 179–185.
- [24] Camalet, J.-L.; Lacroix, J.-C.; Nguyen, T.D.; Aeiyaich, S.; Pham, M.C.; Petitjean, J.; Lacaze, P.-C. Aniline Electropolymerization on Platinum and Mild Steel from Neutral Aqueous Media. *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, *485*, 13–20.
- [25] Konkana, B.; Vasudevan, S. Understanding Aqueous Dispersibility of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide through pK_a Measurements. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, *3*, 867–872.
- [26] Li, D.; Müller, M.B.; Gilje, S.; Kaner, R.B.; Wallace, G.G. Processable Aqueous Dispersions of Graphene Nanosheets. *Nat. Nanotechnol.*, **2008**, *3*, 101–105.
- [27] Spyrou, K.; Calvaresi, M.; Diamanti, E.K.; Tsoufis, T.; Gournis, D.; Rudolf, P.; Zerbetto, F. Graphite Oxide and Aromatic Amines: Size Matters. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, *25*, 263–269.
- [28] Duić, L.; Mandić, Z. Counter-Ion and pH Effect on the Electrochemical Synthesis of Polyaniline. *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, *335*, 207–221.
- [29] Xu, L.Q.; Liu, Y.L.; Neoh, K.-G.; Kang, E.-T.; Fu, G.D. Reduction of Graphene Oxide by Aniline with Its Concomitant Oxidative Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.*, **2011**, *32*, 684–688.
- [30] Cases, F.; Huerta, F.; Garcés, P.; Morallón, E.; Vázquez, J.L. Voltammetric and in Situ FTIRS Study of the Electrochemical Oxidation of Aniline from Aqueous Solutions Buffered at pH 5. *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, *501*, 186–192.
- [31] Ambrosi, A.; Chua, C.K.; Latiff, N.M.; Loo, A.H.; Wong, C.H.A.; Eng, A.Y.S.; Bonanni, A.; Pumera, M. Graphene and Its Electrochemistry – an Update. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, *45*, 2458–2493.
- [32] Guo, H.-L.; Wang, X.-F.; Qian, Q.-Y.; Wang, F.-B.; Xia, X.-H. A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets. *ACS Nano*, **2009**, *3*, 2653–2659.
- [33] Si, Y.; Samulski, E.T. Synthesis of Water Soluble Graphene. *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 1679–1682.
- [34] Zhang, J.; Yang, H.; Shen, G.; Cheng, P.; Zhang, J.; Guo, S. Reduction of Graphene Oxide via L-Ascorbic Acid. *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 1112–1114.
- [35] Li, Y.; Zhao, X.; Xu, Q.; Zhang, Q.; Chen, D. Facile Preparation and Enhanced Capacitance of the Polyaniline/Sodium Alginate Nanofiber Network for Supercapacitors. *Langmuir*, **2011**, *27*, 6458–6463.

- [36] Tang, J.; Jing, X.; Wang, B.; Wang, F. Infrared Spectra of Soluble Polyaniline. *Synth. Met.*, **1988**, *24*, 231–238.
- [37] Mu, S.; Kan, J. Energy Density and IR Spectra of Polyaniline Synthesized Electrochemically in the Solutions of Strong Acids. *Synth. Met.*, **1998**, *98*, 51–55.
- [38] Trchová, M.; Stejskal, J. Polyaniline: The Infrared Spectroscopy of Conducting Polymer Nanotubes (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, **2011**, *83*.
- [39] Silva, C.H.B.; Ferreira, D.C.; Ando, R.A.; Temperini, M.L.A. Aniline-1,4-Benzoquinone as a Model System for the Characterization of Products from Aniline Oligomerization in Low Acidic Media. *Chem. Phys. Lett.*, **2012**, *551*, 130–133.
- [40] Stejskal, J.; Kratochvíl, P.; Radhakrishnan, N. Polyaniline Dispersions 2. UV—Vis Absorption Spectra. *Synth. Met.*, **1993**, *61*, 225–231.

Conclusion générale

Ce travail de thèse nous a conduit à préparer de nouveaux revêtements composites à base de polyaniline déposés sur différents substrats métalliques par la technique d'électropolymérisation.

Des couches minces polyaniline/LiMn₂O₄ ont été déposées sur substrat inerte (platine et ITO) et les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques. Les analyses EDS ont montré une corrélation étroite entre le taux de LiMn₂O₄ dans les films et la concentration de LiMn₂O₄ dans le bain d'électrolyse. La structure spinel du LiMn₂O₄ a été mise en évidence par diffraction des rayons X. L'incorporation de LiMn₂O₄ dans la matrice polyaniline se traduit par une augmentation de la conductivité qui a été attribuée à la contribution des ions Li⁺ libérés par les particules de LiMn₂O₄. L'augmentation de l'intensité de la bande polaron observée en spectrométrie UV-visible pour les films composites, suggère que l'incorporation de LiMn₂O₄ dans le bain d'électrolyse pourrait favoriser la formation et/ou la stabilité de la forme dopée de la polyaniline émeraldine sel. L'augmentation de l'intensité de la bande polaron observée en spectrométrie UV-visible est une autre conséquence bénéfique des particules de LiMn₂O₄ sur les propriétés électrochimiques des films obtenus est liée à l'augmentation de rugosité et la porosité et plus généralement à la structure plus ouverte du film composite comparée au film de polyaniline pur. Cette morphologie des films composites est supposée favoriser les réactions de transfert de charge en augmentant la surface active.

La deuxième partie de la thèse a été consacrée à l'élaboration de films composites polyaniline / oxyde de graphène (OG) et polyaniline/graphène (r-OG).

Nous avons, dans un premier temps, étudié la synthèse de l'oxyde de graphène à partir du graphite c'est à dire par une approche top-down. Deux méthodes dérivées de la méthode de Hummers et issues de la littérature ont été étudiées afin de comparer les propriétés de l'oxyde de graphène obtenu. La principale conclusion est que des modifications mineures dans le protocole d'oxydation du graphite ont des conséquences importantes sur le degré d'oxydation des feuillets et sur la concentration relative des différentes fonctions chimiques issues de ces réactions d'oxydation. On a pu notamment mettre en évidence qu'il n'y a pas de corrélation systématique entre la stabilité d'une dispersion de l'oxyde de graphite et le degré d'oxydation des feuillets de graphène. En effet, les suspensions les plus stables sont obtenues avec la méthode conduisant au taux d'oxygène des feuillets le plus faible. Nous avons expliqué ce résultat en supposant que la stabilité des suspensions d'OG est principalement contrôlée par le

Conclusion générale

taux de fonctions acide carboxylique des feuillets. L'ionisation partielle de ces fonctions COOH dans l'eau confère une charge négative aux feuillets et une stabilisation par répulsion électrostatique des feuillets. Ainsi, la méthode de synthèse conduisant à la meilleure stabilité de la suspension de OG favorise la formation de groupements oxydés de type COOH au détriment des autres groupements oxydés (alcool, époxy...) et conduit à un taux d'oxygène plus faible que l'autre méthode de synthèse. Ces résultats illustrent une des difficultés associées aux études basées sur l'utilisation de graphène formé par ces méthodes d'oxydation chimique : il est illusoire de reproduire à l'identique la structure et les propriétés des matériaux à base de graphène issus des travaux de la littérature.

Dans un second temps, ces feuillets d'oxyde de graphène ont été incorporés dans des bains d'électrolyse contenant de l'aniline dans le but d'élaborer des films composites polyaniline/graphène oxydé par électropolymérisation. Les films ont été élaborés sur électrode inerte et sur métal ferreux afin, dans ce dernier cas, d'étudier la capacité de ces revêtements à protéger le métal de la corrosion. L'électropolymérisation de l'aniline est en général réalisée en milieu acide car ces conditions d'acidité favorisent les enchaînements 1,4- dans la polyaniline. Nous avons, dans notre cas, opté pour un milieu d'électropolymérisation neutre car les feuillets d'OG précipitent en milieu acide et la dissolution importante du fer en milieu acide pendant la formation du dépôt, est peu favorable à la formation d'un film de qualité à l'électrode. D'autre part, nous avons utilisé le nitrate de potassium comme électrolyte support en raison de la forte capacité des anions nitrate à la surface des substrats métalliques. Ainsi, lors de la polarisation de l'électrode de fer, la passivation du métal est constatée. Cette passivation ne bloque cependant pas l'oxydation de l'aniline et la formation du polymère à l'électrode. L'incorporation des feuillets d'OG a été clairement mise en évidence dans les clichés obtenus au microscope électronique à balayage. La structure des films formés a été étudiée par spectrométrie infrarouge et spectrométrie UV-visible. Nous avons en particulier montré que la polyaniline dans les films était dopée par les ions nitrate du bain d'électrolyse et qu'elle était donc bien protonée malgré le pH neutre du bain d'électrolyse. Le milieu n'étant pas tamponné, on peut supposer que les protons libérés lors des réactions de couplage de l'aniline induisent une diminution du pH à proximité de l'électrode qui favorise la formation de polyaniline émeraude sel. Toutefois, la polyaniline formée présente une proportion significative de noyaux monosubstitués et d'enchaînements 1,2- dans sa structure. D'autre part, les chaînes formées sont courtes (oligomères), contrairement à la polyaniline formée en milieu acide. Ces défauts relativement à la structure 1,4- de la polyaniline

Conclusion générale

expliquent sans doute l'électroactivité limitée et le faible degré de réversibilité des propriétés redox du polymère que nous avons pu constater.

En termes de perspectives à ce travail, nous pouvons dégager plusieurs pistes de réflexion.

Les films polyaniline/OG ont été préparés par voltammétrie cyclique ; il serait intéressant d'élaborer ces films en mode potentiostatique et d'étudier l'influence du potentiel et du temps de dépôt sur la structure et l'épaisseur des films déposés. Les résultats anticorrosion sont encourageants mais la protection reste limitée en raison de l'épaisseur faible des films déposés (de l'ordre du μm). Il serait intéressant d'étudier les propriétés anticorrosion de systèmes duplex combinant une couche primaire polyaniline/graphène avec une couche barrière polymère plus épaisse. Enfin, la morphologie des films composites polyaniline/graphène ne présentent pas de microfissure contrairement aux films de polyaniline. Cela suggère que les feuillets d'OG ont un effet bénéfique sur la tenue mécanique des films formés. Il serait intéressant d'effectuer des analyses complémentaires notamment de nanoindentation ou en utilisant le mode peak force en AFM afin d'avoir une idée plus précise sur l'effet des feuillets d'OG sur les propriétés mécaniques des films.

Résumé

Dans cette étude, nous avons préparé deux matériaux composites conducteurs par le procédé d'électropolymérisation. Le but de la première partie de la thèse était l'élaboration de films composites polyaniline /LiMn₂O₄ pour leur application comme matériau de cathode dans les batteries lithium-ion. Les analyses par diffraction des rayons X, analyse EDX et spectrométrie IRTF ont confirmé l'incorporation de LiMn₂O₄ dans les films composites. Les analyses électrochimiques des films obtenus ont mis en évidence une conductivité plus élevée des films composites comparée à la conductivité des films de PANI. La deuxième partie a été consacrée à la préparation de l'oxyde de graphène (OG) à partir de graphite selon 2 méthodes de synthèse dérivées de la méthode de Hummers. Les résultats obtenus ont montré que le degré d'oxydation des feuillets n'était pas le seul critère à prendre en compte pour évaluer la stabilité du OG dans l'eau. Les feuillets d'OG obtenus ont été incorporés à la polyaniline par électropolymérisation d'une suspension d'OG et d'aniline en milieu neutre. Le milieu électrolytique neutre conduit à des chaînes oligomères de PANI de faible masse molaire avec une proportion significative d'unités aromatiques mono et 1,2-disubstituées dans la structure finale. Différents substrats métalliques ont été testés et les films ont été en particulier déposés sur fer afin d'évaluer leur protection anticorrosion.

Mot clés : polyaniline, graphène, électropolymérisation, batteries Li-ion, films composites.

Abstract

In this study, we prepared two conductive composite materials based on polyaniline (PANI) by electrodeposition. First, we investigated the development of new polyaniline/LiMn₂O₄ composite films for application as cathode material in lithium-ion batteries. Analysis by X-ray diffraction, EDS analysis and FTIR spectroscopy confirmed the incorporation of LiMn₂O₄ in composite films. The electrochemical analysis of the films obtained showed a higher conductivity of the composite films compared to the conductivity of the films of PANI. The second part was devoted to the preparation of oxidized graphene (GO) from graphite by 2 methods of synthesis derived from the method of Hummers. The results showed that the degree of oxidation of the graphene sheets was not the only criterion in assessing the stability of GO in water. Electropolymerization of aniline in a neutral electrolyte containing GO sheets was carried out to prepare PANI-GO composite films. The neutral electrolytic medium leads to PANI oligomer chains of low molecular weight with a significant proportion of aromatic mono units and 1,2-di-substituted units in the final structure. The electrodeposition was performed on inert and oxidizable metals. The corrosion protection efficiency of PANI/GO composite films was studied in HCl corrosion medium.

Keywords: polyaniline, graphene, electropolymerization, Lithium ion batteries, Composite films.

ملخص

في هذه الدراسة، ونحن على استعداد اثنين من مواد مركبة موصلة عن طريق عملية البلمرة الكهربائية وكان الغرض من الجزء الأول من الدراسة على تطوير مركب الأفلام LiMn₂O₄ /PANI لتطبيق كمادة الكاثود في بطاريات ليثيوم أيون. يحل بواسطة حيود الأشعة السينية، وتحليل EDX وأكد FTIR الطيفي إدماج LiMn₂O₄ في الأفلام المركبة. وأظهر التحليل الكهروكيميائية من الأفلام التي تم الحصول عليها الموصلية أعلى من الأفلام المركبة مقارنة مع التوصيل من الأفلام من المؤسسة الوطنية للطفولة. وخصص الجزء الثاني لإعداد الجرافين المؤكسد (GO) من الجرافيت بنسبة 2 طرق تركيب المستمدة من طريقة هامر. وأظهرت النتائج أن درجة أكسدة الأوراق ليست المعيار الوحيد لتقييم استقرار GO في الماء. أدرجت أوراق GO تم الحصول عليها في بولي أنلين التي كتبها electropolymerization من تعليق GO والأنيلين في وسط محايد. المتوسط كهربائيا محايد يؤدي إلى باني سلاسل قليل وحدات من الوزن الجزيئي المنخفض مع نسبة كبيرة من وحدات أحادية العطرية و1،2 دى استبداله في الهيكل النهائي. تم اختبار مختلف ركائز المعادن وأودعت الأفلام خصوصا في الفولاذ الطري لتقييم الحماية من التآكل بهم.

كلمات البحث: بوليأنلين، وأكسيد الجرافين، LiMn₂O₄، والبلمرة الكهربائية.