

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

Domaine : Sciences et Technologie

THESE

Présentée au Département de Génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Filière : Génie des procédés

Option: Electrochimie des matériaux

Par

M^r : Sayah Abdelfetteh

THEME

Elaboration et caractérisation de matériaux composites : polymère organique conducteur modifié par incorporation de Graphène

Soutenue le.../.../2018 devant le Jury:

Larbi ZEROUAL	Professeur	Univ. F. A. Sétif 1	Président
Farid HABELHAMES	MCA	Univ. F. A. Sétif 1	Directeur
Ahmed BAHLOUL	MCA	Univ. B. I. B.B.A	Co-directeur
Farid NAAMOUNE	Professeur	Univ. F. A. Sétif 1	Examineur
Cheikh MOKRANI	MCA	Univ. M. B. Msila	Examineur
Belkacem NESSARK	Professeur	Univ. F. A. Sétif 1	Membre invité

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM) de l'Université de Ferhat Abbas de Sétif sous la direction de Monsieur le Professeur Belkacem Nessark. Je tiens tout d'abord à remercier le Docteur Farid Habelhames mon directeur de thèse d'avoir encadré les travaux. J'ai beaucoup apprécié ses grandes qualités humaines, sa disponibilité et ses compétences scientifiques.

Je le remercie également pour m'avoir intégré dans son laboratoire de recherche ; Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux. Je remercie aussi mon co-encadreur Monsieur Ahmed Bahloul, d'avoir accepté à m'aider dans mes recherches actuelles et futures.

Je suis honoré que Monsieur Larbi Zeroual, Professeur de l'Université de Sétif I préside le jury de cette thèse, je le remercie vivement.

Je remercie les professeurs Cheikh. Mokrani, Farid. Naamoune et Belkacem. Nessark, qui m'ont fait l'honneur d'être les Examineurs de ce manuscrit.

Bien entendu, je n'ai pas réalisé ce travail seul, la recherche est en effet le fruit d'un travail d'équipe. Je voudrais donc remercier le plus sincèrement toutes les personnes qui m'ont permis de réaliser ce travail. Je remercie tous les collègues du laboratoire avec lesquels j'ai beaucoup discuté, je tiens à souligner leurs grandes qualités humaines qui ont fait de ces années de thèse des années inoubliables.

Je ne peux oublier ma famille. Tout d'abord mes parents qui m'ont toujours soutenu durant mes années d'études autant financièrement que moralement, mon frère et mes sœurs. N'oublions pas non plus leur aide durant mes études. Je leur dois en partie que je suis aujourd'hui.

Merci à vous tous.

Tables des matières

Introduction générale.....	1
Références.....	4

CHAPITRE I : Recherche Bibliographiques

I.1 Généralité sur les polymères organiques conducteurs.....	5
I.2.Principaux polymères organiques conducteurs.....	6
I.3. Formation des polymères organiques conducteurs.....	6
I.4. Conduction électrique des polymères.....	7
I.5. Dopage d'un polymère organique conducteur.....	8
I.6. Différents méthodes de dopage.....	10
I.6.1. Dopage chimique.....	10
I.6.2. Dopage électrochimique.....	10
I.6.3. Dopage par injection de charges à l'interface Métal/Semiconducteur.....	10
I.7. Synthèse des polythiophènes.....	10
I.7.1. Polymérisation par voie chimique.....	11
I.7.2. Polymérisation par voie électrochimique.....	12
I.8. Synthèse de la polyaniline.....	14
I.8.1. Synthèse et dépôt par oxydation chimique.....	16
I.8.1.1. Dépôt in-situ.....	16
I.8.1.2. Dépôt par enduction centrifuge (spin-coating).....	16
I.8.1.3. Dépôt par drop-casting.....	17
I.8.2 Synthèse par voie électrochimique.....	17
I.9. Applications des polymères organiques conducteurs.....	18
I.10. Les supercondensateurs.....	19

I.10.1. Découverte du condensateur	19
I.10.2. Les premiers supercondensateurs	20
I.10.3. Intérêt des supercondensateurs	21
I.10.4. Principe de fonctionnement des supercondensateurs.....	23
I.10.5. Application des supercondensateurs.....	23
I.10.6. Les différents types des supercondensateurs.....	25
I.10.6.1. Les supercondensateurs pseudocapacitifs	25
I.10.6.2. Les supercondensateurs à base de polymères organiques conducteurs	25
I.10.6.3. Les supercondensateurs à base d'oxydes métalliques	26
I.10.6.4. Les supercondensateurs hybrides	26
I.11. Graphène	27
I.11.1. structure du graphène	27
I.11.2. Propriétés du graphène	28
I.11.3. Techniques de préparation du graphène	29
I.11.3.1. Techniques «Bottom-Up » de bas en haut	29
I.11.3.2. Techniques «Top-Down» de haut en bas	30
I.11.3.3. Synthèse d'oxyde de graphite et l'oxyde de graphène.....	31
I.11.3.4. Synthèse du graphène par la réduction chimique d'oxyde de graphène	32
I.11.4. Synthèse électrochimique du graphène (Exfoliation)	34
I.11.5. Nanocomposites polymères organiques conducteurs-graphène.....	37
Références	39

CHAPITRE II : Techniques expérimentales

II.1. Produits Chimiques	46
II.1.1. solvants et électrolyte supports	46
II.1.2. Réactifs.....	46
II.2. Techniques Expérimentales	47

II.2.1. Techniques d'électrochimiques	47
II.2.1.1. Voltampérométrie cyclique (VC).....	48
II.2.1.2. Chronoampérométrie	49
II.2.1.3. Chronopotentiométrie.....	51
II.2.1.4. Spectroscopie d'Impédance électrochimique.	52
II.2.2. Spectroscopie UV-visible.	53
II.2.3. Spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier (IRTF).....	56
II.2.4. Spectroscopie Raman.	56
II.2.5. Diffraction des rayons X	57
II.2.6. Analyse thermogravimétrique (ATG).	58
II.2.7. Mesure de la conductivité électrique.....	59
II.2.8. Microscope électronique à balayage (MEB)	60
II.2.9. Microscope électronique en transmission (MET)	61
Références	63

Chapitre III : Synthèse et caractérisation

III.1. Synthèse et caractérisation du graphène par l'exfoliation électrochimique.	65
III.1.1. Synthèse et purification du graphène.....	65
III.1.2. Mécanisme l'exfoliation électrochimique du graphite	66
III.1.3. Caractérisation structurale par DRX de graphite et graphène.	68
III.1.4. Caractérisation morphologique du graphène par MET	69
III.1.5. Caractérisation optique du graphite et graphène par Infra-Rouge (IR).....	70
III.1.6. Caractérisation du graphène par spectroscopie de Raman.	71
III.2. Electrosynthèse des films composites	73
III.2.1. Elaboration et caractérisation des films (FTO/PANI-GR).....	69
III.2.1.1. Electrosynthèse des films de (FTO/PANI-GR).	69

III.2.1.2. Caractérisation morphologique par MEB.....	74
III.2.1.3. Caractérisations optiques par spectroscopie (UV-Vis).....	75
III.2.1.4. Caractérisations optiques par Infra Rouge (IR).....	76
III.2.1.5. Caractérisation par spectroscopie Raman.....	77
III.2.2. Elaboration et caractérisation des films (ITO/PbTh-GR).....	79
III.2.2.1. Electrosynthèse des films de (ITO/PbTh-GR).....	79
III.2.2.2. Caractérisation morphologique par MEB.....	80
III.2.2.3. Caractérisations optiques par spectroscopie (UV-Vis).....	81
III.2.2.4. Caractérisations optiques par Infra Rouge (IR).....	81
III.2.2.5. Caractérisations thermique par thermogravimétrie (ATG).....	83
Références.....	84

Chapitre IV : Caractérisation électrochimique

IV.1. Caractérisation électrochimique des films (FTO/PANI-GR).....	86
IV.1.1. Caractérisation des films composites par voltammétrie cyclique.....	86
IV.1.2. Détermination de la capacité spécifique à partir de voltamétrie cyclique.....	90
IV.1.3. Caractérisation des films composites par charge-décharge galvanostatiques.....	92
IV.1.4. Caractérisation des films par Spectrométrie d'impédance électrochimique.....	95
IV.1.5. Mesure de la résistivité/conductivité électrique.....	100
IV.2. caractérisation électrochimique des films (ITO/PbTh-GR).....	101
IV.2.1. Caractérisation des films par Voltamétrie cyclique.....	101
IV.1.2. Détermination de la capacité spécifique à partir de voltamétrie cyclique.....	103
IV.2.3. Caractérisation des films par Spectrométrie d'impédance électrochimique.....	104
IV.2.4. Caractérisation chronopotentiométrique des films par charge-décharge.....	106
Références.....	112
Conclusion générale.....	114

Liste des figures

Chapitre I : Recherche bibliographique

Figure I.1 : Représentation des principaux polymères organiques conducteurs conjugués.

Figure I.2 : Schéma de bande de matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants.

Figure I.3 : Comparaison des conductivités de divers polymères organiques conducteurs à celles de matériaux classiques.

Figure I.4 : Mécanisme de dopage avec création de solitons pour le trans-poly (acétylène).

Figure I.5 : Voltampérogrammes cycliques de bithiophène (10^{-2}) en milieu $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ enregistrés sur une gamme de potentiel de 0 à 1,4 V / ECS à une vitesse de balayage de 100 mV s^{-1} .

Figure I.6 : Structure générale de la polyaniline. La valeur de x définit le degré d'oxydation du polymère.

Figure I.7 : Différentes formes de la polyaniline base.

Figure I.8 : Forme conductrice émeraude sel de la polyaniline.

Figure I.9 : Voltampérogramme cyclique de l'électropolymérisation de l'aniline dans une solution $\text{H}_2\text{O}/(\text{LiClO}_4\ 0,1\ \text{M} + \text{H}_2\text{SO}_4\ 0,5\ \text{M})$, enregistré à $v=10\ \text{mV/s}$ dans un domaine de balayage compris entre $-0,2$ et $0,9\ \text{V/ ECS}$

Figure I.10 : Diagramme de Ragone permettant de comparer les principaux systèmes de stockage de l'énergie.

Figure I.11 : Principe de développement des supercondensateurs.

Figure I.12 : Principe des dopages /dédopages positif et négatif des polymères conducteurs.

Figure I.13 : Nombre de publications par an sur le graphène.

Figure I.14 : Le graphène (A) c'est le bloc de construction de toutes les formes graphitiques, il peut être empilé pour former le graphite (B), il peut être enveloppé pour former des fullerènes (footballène) de (C) et enroulé pour former des nanotubes de (D).

Figure I.15: Schémas du processus de croissance du graphène par DVC (haut) et une photo d'un four pour la production du graphène par DVC (bas).

Figure I.16 : Les processus Top-Down pour la préparation du graphène ou le graphène modifié en commençant par le graphite naturel.

Figure I.17: Mécanisme Production du graphène par voie chimique.

Figure I.18: Le mécanisme proposé pour la réduction chimique d'oxyde de graphène en utilisant l'hydrazine hydraté.

Figure I.19 : illustrations schématiques du mécanisme proposé d'exfoliation électrochimique.

Figure I.20 : Schéma d'expérimental (à gauche) et l'exfoliation de l'anode (à droite).

Figure I.21 : (A) Illustration schématique de la configuration de l'exfoliation électrochimique. Images optiques de (B) feuille de graphite avant exfoliation (C) feuille de graphite après exfoliation (D) feuilles de graphène flottant à la surface de l'électrolyte et (E) feuilles de graphène dispersées dans une solution de DMF.

Chapitre II : Techniques Expérimentales

Figure II.1 : structure moléculaire de : (A) aniline et (B) bithiophène.

Figure II.2 : Montage expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques

Figure II.3 : Variation du potentiel appliqué à la cellule en fonction du temps.

Figure II.4 : Profil courant-potentiel typique pour un voltammogramme cyclique.

Figure II.5 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.

Figure II.6 : Courbe Potentiel-temps de chronopotentiométrie.

Figure II.7 : Circuit électrique équivalent de Randles.

Figure II.8 : Diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles.

Figure II.9 : Domaine spectral de la lumière Visible.

Figure II.10: spectrophotomètre double faisceau Shimadzu UV-1800.

Figure II.11: Spectromètre IRAFFINITY-1S Shimadzu.

Figure II.12: Spectromètre RAMAN-HORIBA Scientific.

Figure II.13: Image de (TGA Q600) type SDT.

Figure II.14 : Principe de la détermination de la résistivité par la méthode des quatre points.

Figure II.15 : Montage expérimental utilisé pour la mesure de la résistivité par la méthode des quatre points.

Figure II.16: Image de Micrographies au microscope électronique à balayage à émission de champ (FESEM, JEOL, JSM-6701F).

Figure II.17: Image de microscopie électronique à transmission (Hitachi H-7000).

Chapitre III: Synthèse et Caractérisation

Figure III.1 : Photos des différentes étapes de synthèse et de purification du graphène.

Figure III.2 : illustrations schématiques du mécanisme proposé d'exfoliation électrochimique du graphite

Figure III.3 : Diffractogrammes de rayons X du graphite naturel (A) et du graphène (B).

Figure III.4 : Images Microscopie Electronique en transmission (MET) de graphène.

Figure III.5 : Spectre FTIR du Graphite (A) et graphène (B).

Figure III.6 : spectre Raman du graphène (A), les modes G et D (B).

Figure III.7 : Courbes potentiostatiques des dépôts FTO/PANI (A), FTO/PANI-GR 1mg (B), 2mg (C) et 3mg (D) à 800 mV durant 180 s.

Figure III.8 : images MEB de FTO/PANI (A, B), FTO/PANI-GR (C, D).

Figure III.9: Spectres UV-visible des films minces FTO/PANI (A), FTO/PANI-GR 1mg (B), 2mg (C) et 3mg (D).

Figure III.10 : Spectres FTIR de FTO/PANI (A), FTO/PANI-GR (B), et GR (C).

Figure III.11 : Spectres Raman de GR (A), FTO/PANI (B), et FTO/PANI -GR (C).

Figure III.12 : Courbes potentiostatiques des dépôts ITO/PbTh (A), ITO/ PbTh -GR 1mg (B), 2mg (C) et 3mg (D) à 1200 mV durant 120 s.

Figure III.13: Images MEB des films ITO/PbTh (A, B), ITO/PbTh -GR (C, D).

Figure III.14 : Specters UV-visible des films ITO/ PbTh (A), ITO/ PbTh-GR 1mg (B), 2mg (C) et 3mg (D).

Figure III.15 : Spectres FTIR de GR (A), ITO/PbTh (B), et ITO/PbTh-GR (C).

Figure III.16 : Courbes ATG d'ITO/PbTh (A) et ITO/PbTh-GR (B).

Chapitre IV :Caractérisation Electrochimique

Figure IV.1.a : Voltammogramme cyclique de film FTO/PANI dans une solution 1 M H₂SO₄ a différentes vitesses de balayage

Figure IV.1.b : Voltammogramme cyclique de film FTO/PANI-GR 1mg dans une solution 1 M H₂SO₄ a différentes vitesses de balayage

Figure IV.1.c : Voltammogramme cyclique de film FTO/PANI-GR 2mg dans une solution 1 M H₂SO₄ a différentes vitesses de balayage

Figure IV.1.d : Voltammogramme cyclique de film FTO/PANI-GR 3mg dans une solution 1 M H₂SO₄ a différentes vitesses de balayage

Figure IV.2 : Capacité spécifique de FTO/PANI (A), FTO/PANI-GR 1mg (B), 2mg (C) et 3mg (D), à différentes vitesses de balayage

Figure IV.3 : Courbes de charge-décharge galvanostatiques de FTO/PANI (A), FTO/PANI-GR 1mg (B), 2mg (C) et 3mg (D) à une densité de courant de 0.1Ag⁻¹ dans 1M H₂SO₄ de 0 à 0.7V

Figure IV.4 : Diagrammes de Nyquist de FTO/PANI (A), FTO/PANI-GR 1mg (B), 2mg (C) and 3mg (D), dans 1M de H₂SO₄

Figure IV.5 : Les capacités réelles (C') et imaginaires (C'') par rapport aux courbes de fréquence logarithmiques.

Figure IV.6 : Conductivité et résistivité électrique des films composites FTO/PANI-GR en fonction de la masse du graphène additionné

Figure IV.7 : Voltammogramme cyclique de film ITO/PbTh (A), ITO/PbTh-GR 1 (B), 2 (C) et 3mg (D) dans une solution (LiClO₄ 0,1M+CH₃CN) a vitesse de balayage 50 mV/s.

Figure IV.8 : Diagrammes de Nyquist de ITO/PbTh (A), ITO/PbTh-GR 1 (B), 2 (C) et 3mg (D) dans une solution (LiClO₄ 0.1M+CH₃CN).

Figure. IV.9 : Courbe charge et décharge de ITO/PbTh (A) et ITO/PbTh-GR 2mg (B) a différent densité de courant dans (LiClO₄ 0.1M+CH₃CN).

Figure. IV.10 : Variation de capacité spécifique avec la densité de courant (A) ITO/PbTh (B) ITO/PbTh-GR 2mg.

Liste des tableaux

Chapitre I : Recherche bibliographique

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

Tableau I. 2 : Comparaison des principales caractéristiques des batteries, des condensateurs et des supercondensateurs

Tableau I.3: Les propriétés principales d'un nano-feuillet de graphène.

Chapitre IV : Caractérisation électrochimique

Tableau IV.1 : La capacité spécifique des films composites FTO/PANI et FTO/PANI-GR (1, 2 et 3 mg) en fonction de différentes vitesses de balayage.

Tableau IV.2 : Les valeurs de capacité spécifique, l'énergie et la puissance des films composites FTO/PANI et FTO/PANI-GR (1, 2 et 3 mg) à une densité de courant de $0,1 \text{ Ag}^{-1}$.

Tableau IV.3: Valeurs des paramètres électriques d'impédance correspondant à FTO/PANI, FTO / PANI-GR 1, 2 et 3 mg.

Tableau IV.4 : Conductivité et résistivité électrique des films composites FTO/PANI et FTO/PANI-GR (1, 2 et 3 mg).

Tableau IV.5 : Les valeurs de capacité spécifique des films composites ITO/PbTh et ITO/PbTh-GR (1, 2 et 3 mg) à 50 mV s^{-1} .

Tableau IV.6 : Valeurs des paramètres électriques d'impédance correspondant à ITO/PbTh, ITO/PbTh-GR 1 mg, 2 mg (C) et 3 mg (D).

Tableau IV.7 : Les valeurs de capacité spécifique des films composites ITO/PbTh et ITO/PbTh-GR-2 à différent densité de courant.

Tableau IV.8 : Les valeurs de capacité spécifique, l'énergie et la puissance des films composites ITO/PbTh et ITO/PbTh-GR 2 mg à une densité de courant de $0,1 \text{ Ag}^{-1}$.

Introduction générale

Introduction générale

Les polymères organiques conducteurs font partis d'une nouvelle classe de matériaux introduits dans les dispositifs électrochimique et électroniques. Révélés par les travaux de Mac Diarmid, Shirakawa et Heeger (récompensés en 2000 par le prix Nobel) [1-3], Parmi les polymères conducteurs, la polyaniline (PANI), le polythiophène (PTh) et le polypyrrole (PPy) sont les plus étudiés. Les polymères en question viennent d'élargir les champs d'applications électrochimiques et électroniques, ce qui permet leur utilisation dans la conception des capteurs, condensateurs redox, catalyse et les batteries [4-7].

Parmi les nombreux matériaux organiques conducteurs, la polyaniline (PANI) et le polybithiophène (PbTh) se sont avérés des modèles miniatures intéressants destinées aux études. Ils constituent, à ce titre, de bonnes alternatives pour les applications relevant du domaine de l'électrochimie et de l'électronique. Toutefois, l'élucidation de leurs mécanismes d'électropolymérisation et la compréhension de leurs propriétés électroniques font encore l'objet d'une nouvelle étape de développement technologique.

Dans ce contexte propre et vu l'importance que revêt les polymères organiques conducteurs, un éventail d'essais est encore en cours. Pour ce qui de notre présente étude, les essais qui nous concernent portent sur l'incorporation des matériaux dérivés du carbone et plus précisément le graphène dans les polymères organiques conducteurs en vue de leur application dans la réalisation des supercondensateurs électrochimiques.

Parmi les matériaux dérivés du carbone, la préférence exprimée pour le graphène (GR) est largement justifiée par sa conductivité électrique élevée, sa résistance mécanique et sa surface active élevée [8]. Une telle combinaison issue de l'incorporation du graphène au sein des polymères organiques conducteurs permet d'obtenir des nanocomposites qui suscitent encore l'intérêt des chercheurs en raison desdites propriétés intéressantes.

Outre les caractéristiques ci-dessus mentionnées, le matériau composite ainsi formé, en l'occurrence, le polymère organique conducteur/graphène est caractérisé par de remarquables performances comparées à celles du polymère organique conducteur pur.

Le gain de performance acquit par le polymère organique conducteur/graphène s'explique par les effets synergiques de chacun des deux composants. Ainsi donc, adjonction du graphène améliore la conductivité matériau composite et augmentent sa stabilité électrochimique au cours du processus de décharge [9]. Les performances en termes de

conductivité et stabilité électrochimique ont fait objet d'études notamment sur des combinaisons de polymères organiques conducteurs avec du graphène pur. L'on peut citer à titre d'instance, la combinaison polyaniline/graphène [10-12], polythiophène/graphène [13, 14] et polypyrrole/graphène [15, 16].

Au présent travail, afin d'investiguer d'autres propriétés physico-chimiques et électrochimiques des polymères organiques conducteurs modifiés par incorporation du graphène, nous-nous sommes proposés de mener notre expérimentation sur deux polymères organiques conducteurs, à savoir la polyaniline et le polybithiophène. Les deux polymères sont simultanément déposés par voie électrochimique et modifiés suite l'incorporation du graphène. Quant à ce dernier, il a été préparé par exfoliation électrochimique.

En vue d'aboutir aux objectifs escomptés, le travail à mener consiste en la synthèse et caractérisation électrochimique et spectroscopique des matériaux composites à base de POC + GR, et ce, afin de les utiliser en tant qu'électrode dans les supercondensateurs électrochimiques.

Le présent manuscrit est organisé en quatre chapitres

- Le premier chapitre porte sur une recherche bibliographique dont la première partie est consacrée aux polymères organiques conducteurs, décrivant leurs différents modes de synthèse, leurs propriétés chimiques, électrochimiques et électroniques ainsi que leurs principales applications. La deuxième partie concerne les méthodes de synthèse et les propriétés du graphène et de ses composites.
- Le deuxième chapitre s'étale sur les modes et techniques expérimentales ayant servi à l'étude, à savoir (voltamétrie cyclique, spectroscopie d'impédance, Chronoampérométrie, chronopotentiométrie, spectroscopie UV-Vis, spectroscopie IR, spectroscopie Raman, DRX, MEB, MET ...).
- Le troisième chapitre, quant à lui, est consacré aux résultats ayant trait à la préparation et à la caractérisation du graphène par voie électrochimique.
- Le quatrième chapitre est consacré à la description, interprétation et discussion des résultats obtenus à l'issue du travail. Le chapitre comprend deux parties, en la première partie sont décrits les résultats relatifs aux nouveaux matériaux d'électrode (PANI+GR) des supercondensateurs électrochimiques. En la deuxième partie, sont décrites la préparation et la

caractérisation du nouveau matériau d'électrode (PbTh+GR) des supercondensateurs électrochimiques.

Enfin, les principaux résultats des travaux seront suivis d'une conclusion générale et des perspectives dans le cadre même.

Références

- [1] A. Sakhri, F.X. Perrin, E. Aragon, S. Lamouric, A. Benaboura, *Corros. Sci.* 52 (2010) 901.
- [2] S. Palaniappan, A. John, *Prog. Polym. Sci.* 3 (2008) 732.
- [3] M. Thangarathinavelu, A.K. Tripathi, T.C. Goel, I.K. Varma, *J. Appl. Polym. Sci.* 51(1994) 1347.
- [4] H.T. Hie, H.T. Giang, T. Trung, C.V. Tuan, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 1694–1703.
- [5] A. Bahloul, B. Nessark, E. Briot, H. Groult, A. Mauger, K. Zaghbi, C.M. Julien, *J. Power. Sources.* 240 (2013) 267.
- [6] L. Gu, J. Wang, R. Qi, X. Wang, P. Xu, X.A. Han, *J. Mol. Catal. A. Chem.* 357 (2012) 19.
- [7] H. Mi, F. Li, Ch. He, X. Chai, Q. Zhang, Y. Li, J. Liu, *Electrochim. Acta.* 190 (2016) 1032.
- [8] M. Jing, C. Wang, H. Hou, Z. Wu, Y. Zhu, Y. Yang, X. Jia, Y. Zhang, X. Ji, *J. Power. Sources.* 298 (2015) 241.
- [9] Y. Liu, Y. Ma, S. Guang, H. Xu, X. Su, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 813.
- [10] W. Xinming, W. Qiguan, Z. Wenzhi, W. Yan, C. Weixing, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 7731.
- [11] P. Kumari, K.K. Khawas, S. Nandy, B.K. Kuila, *Electrochim. Acta.* 190 (2016) 596.
- [12] Z.F. Li, H.Y. Zhang, Q. Liu, L.L. Sun, L. Stanciu, J. Xie, *ACS. Appl. Mater. Inter.* 5 (2013) 2685.
- [13] H. Zhang, Z. Hu, M. Li, L. Hu, Sh. Jiao, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 17024.
- [14] A. Takahashi, C.J. Lin, K. Ohshimizu, T. Higashihara, W.C. Chen, M. Ueda, *Polymer. Chem.* 3 (2012) 479.
- [15] W. Zhao, X. Zhou, Z. Xue, B. Wu, X. Liu, X. Lu, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 2566.
- [16] X. Zuoa, Y. Zhanga, L. Sia, B. Zhoua, B. Zhaoa, L. Zhub, X. Jianga, *J. Alloys. Compd.* 688B (2016) 140.

Chapitre I : Recherche bibliographique

Au présent chapitre, nous considérons brièvement une étude bibliographique dédiée à la polyaniline, le polythiophène ainsi qu'au graphène. La première partie du chapitre concerne une synthèse théorique axées notamment sur les phénomènes liés à la conduction des polymères organiques "conducteurs". A la seconde partie, on s'y étale plus longuement sur les différentes méthodes de la synthèse des matériaux cités. Quant à la troisième partie, il est question de citer les applications potentielles des polymères organiques conducteurs faisant objet de la présente étude, en particulier les supercondensateurs. La partie suivante, en l'occurrence, la quatrième, elle est consacrée à la description des méthodes de synthèse du graphène, ses propriétés et celles des matériaux composites à base de graphène.

I.1 Généralité sur les polymères organiques conducteurs

L'évolution toujours croissante de la technologie moderne accorde de plus en plus d'importance à l'aspect qualitatif du produit et en premier lieu ses performances. Les matières de base de la production d'articles industriels destinés à la consommation humaine de plus en plus diversifiée sont, par conséquent, soumis à des études poussées dans le but étant d'améliorer leurs performances. Du fait qu'ils constituent le support essentiel de la fabrication, les matériaux déterminent de manière principale la qualité du futur produit à concevoir. D'après leurs propriétés, les matériaux en question sont classés en trois catégories. Selon cette classification on distingue les métaux, les céramiques et les polymères.

Les polymères sont indiscutablement des matériaux qui ont révolutionné la technologie moderne grâce à leur légèreté, résistance, faible coût de production et facilité de transformation. À l'origine, les polymères sont des isolants électriques, qui, à la différence des métaux, ne contiennent pas de porteurs de charges électriques. D'ailleurs, les lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000 A. J. Heeger, A. G. McDiarmid et H. Shirakawa ont été récompensés pour leur découverte innovante d'un matériau plastique conducteur d'électricité, après certaines modifications [1].

C'est à partir des années soixante que les études sur les polymères conducteurs se sont intensifiées. En 1977 H. Shirakawa, A. J. Heeger et A. G. McDiarmid ont découvert que l'oxydation partielle d'un film de polyacétylène par l'iode était possible mettant ainsi en évidence la propriété de conduction du premier polymère organique conducteur, le polyacétylène. Ceci marqua l'apparition des polymères conducteurs [2-7]. Pour qu'un polymère puisse conduire l'électricité, il devra comporter alternativement entre ses atomes des liaisons simples et doubles de carbone. Il doit également être dopé, c'est-à-dire, lui ôter des électrons (par oxydation) ou lui rajouter des électrons (par réduction). Ces trous ou électrons supplémentaires

peuvent se déplacer tout au long de la chaîne du polymère qui devient à son tour conducteur d'électricité. Après la synthèse du polyacétylène, d'autres macromolécules possédant le même enchaînement de simples et doubles liaisons carbone-carbone peuvent également être synthétisées chimiquement. Ceci étant, le polymère organique conducteur on est ainsi obtenu par voie électrochimique. Sur le plan technologique, les POC sont utilisés dans divers application électrochimiques, chimiques et optiques.

I.2. Principaux polymères organiques conducteurs

La découverte du polyacétylène oxydé, dont la conductivité plus ou moins équivalente à celle des métaux, a suscité un fort intérêt entraînant ainsi un nombre important d'études dans le domaine des systèmes π conjugués. Le polyacétylène (PA) étant relativement peu stable, la recherche est plutôt orientée vers les polycycles aromatiques tels les polyparaphénylène (PPP), polyaniline (PANI), polypyrrole (PPy) et polythiophène (PTh) (Fig I.1).

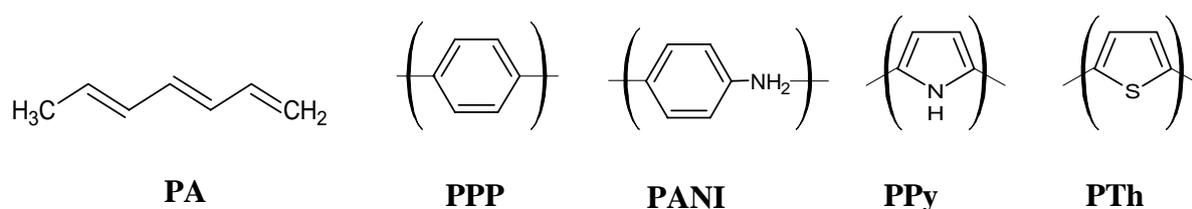


Figure I.1 : Représentation des principaux polymères organiques conducteurs conjugués.

I.3. Formation des polymères organiques conducteurs

La formation des polymères conducteurs peut être réalisée par synthèse chimique ou par synthèse électrochimique par [8-10]:

Dans les deux cas, la première étape de polymérisation consiste en l'oxydation du monomère en radical cation. Sachant que les radicaux cationiques sont actifs, ils interagissent soit entre eux ou avec un monomère neutre pour former un dimère radical, qui, à son tour se transforme en trimère puis ensuite des chaînes plus longues seront formées pour aboutir au polymère final à synthétiser.

La synthèse chimique d'un polymère en solution nécessite la présence d'un agent oxydant fort [11]. Le taux de polymérisation dépend des conditions de la réaction telles la concentration de l'oxydant et celle du monomère, la température de la réaction et le traitement de la surface à revêtir par le polymère [12].

La polymérisation électrochimique se produit quand un potentiel ou un courant anodique approprié est appliqué à un substrat conducteur immergé dans une solution de monomère. Ceci permet de déposer un film de polymère à la surface d'une électrode stable. L'épaisseur du film

déposé à la surface de l'électrode est contrôlée via les paramètres électrochimiques imposés par l'expérimentateur. Afin de produire l'électropolymérisation des monomères, il existe plusieurs techniques électrochimiques dont les plus utilisées sont la technique galvanostatique (courant constant), la technique potentiostatique (potentiel constant) et la technique potentiodynamique (voltamètres cyclique) [13-15].

I.4. Conduction électronique des polymères

Dans les polymères, la structure de bande peut être décrite à partir de leur structure électronique π -conjuguée (Figure I.2) [16]. A l'état solide, les matériaux possèdent une bande de valence (BV) où se situent tous les électrons et une bande de conduction (BC). Dans les semi-conducteurs, comme dans les isolants, la bande de valence est séparée de la bande de conduction par une bande interdite appelée couramment 'gap' dont l'amplitude varie selon le type de molécule (conducteurs, semi-conducteurs ou métal) [17]. Pour que la conduction électrique ait lieu, il faut qu'un électron se déplace vers un lieu vacant (trou) et l'occupe.

Une fois les bandes soient complètement remplies ou complètement vides, la conduction cesse. Un tel état correspond au gap entre la bande de valence et la bande de conduction supérieure à 9 eV. [16].

Les polythiophènes possèdent des gaps situés entre 1.7 et 2.3 eV. La polyaniline base émeraude, quant à elle, possède un gap situé aux environs de 1.4 eV et fait donc partie des matériaux semi-conducteurs. De tels matériaux, ne peuvent acquérir un caractère conducteur que lorsque électrons se meuvent en passant de la bande de valence à la bande de conduction. A cet effet, il est nécessaire de leur fournir une énergie d'excitation supérieure au gap énergétique par activation thermique, électromagnétique, irradiation ou autres.

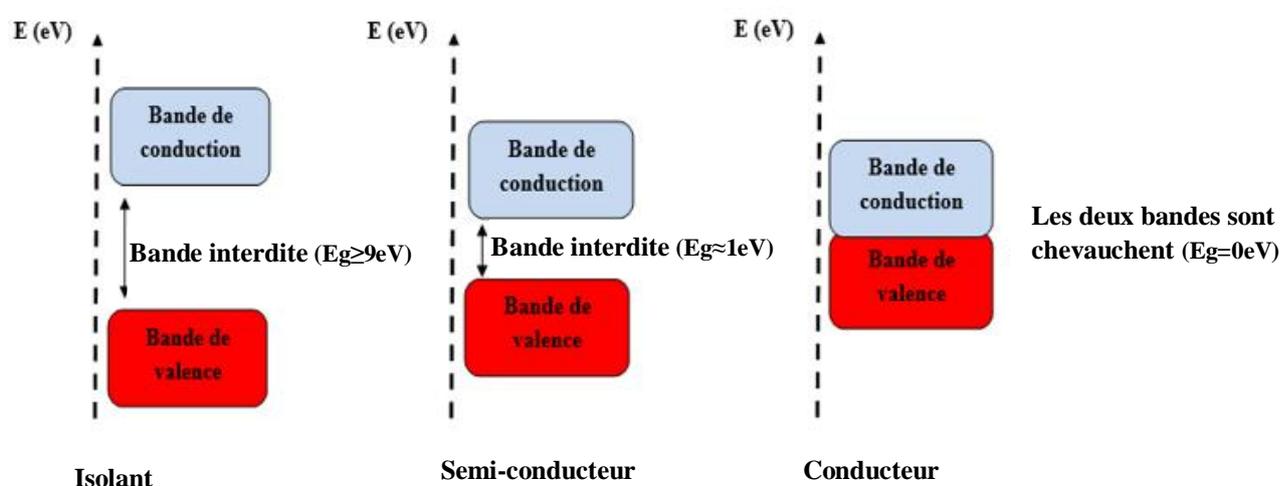


Figure I.2 : Schéma de bande de matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants [16].

La conductivité des polymères organiques conducteurs dopés dépend à la fois de la longueur de conjugaison, du type de dopage et du taux dudit dopage.

La conductivité de certains polymères organiques conducteurs (POC) est donc comparable à celle des métaux (Figure I.3). La conductivité maximale des polymères organiques conducteurs qui a été réalisée à ce jour est de l'ordre de (10^7 S/m), comparée à celle du cuivre (5.7×10^7 S/m). Cette conductivité a été atteinte en 1987 suite à la synthèse du polyacétylène (PAC) par N. Theophilou et al. [18]. La même synthèse a été réalisée en 1990 par Jun Tsukamoto et al [19]. Malgré sa conductivité satisfaisante, il n'en demeure pas moins que son instabilité à l'air le désavantage à concurrencer les métaux.

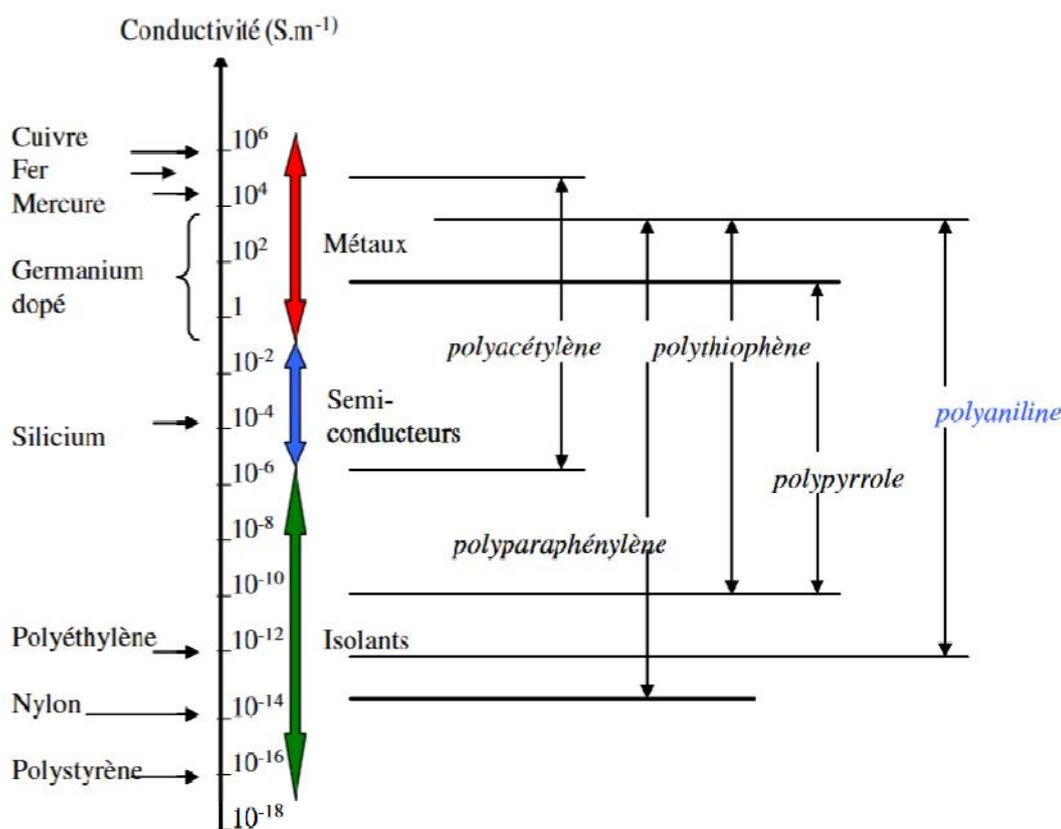


Figure I.3 : Comparaison des conductivités de divers polymères organiques conducteurs à celles de matériaux classiques [20].

I.5. Dopage d'un polymère organique conducteur :

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

Le dopage dans les polymères organiques conducteurs peut être effectué par voie chimique (réaction d'oxydo-réduction ou réactions acidobasique) ou par voie électrochimique.

L'opération consiste à introduire des espèces accepteurs ou donneuses d'électrons au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées [21].

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.3). Ainsi, l'augmentation du taux de dopage conduit à une transition métal-isolant.

L'introduction d'espèces dopantes ou contre-ions qui demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères lors du dopage influe sur les propriétés du transport électrique du matériau. Il a été démontré que le rôle de l'espèce dopante pouvait être déterminant à l'organisation structurale dans la mise en solution et dans la stabilisation d'un état de type métallique [22].

La figure I.4 décrit le mécanisme de dopage dans la molécule trans-polyacétylène où le défaut créé par injection des solitons chargés négativement ou positivement ne possédant pas d'extension spatiale finie et sont donc délocalisés sur toute au long de la chaîne conjuguée. La présence d'un soliton induit l'apparition d'un état électronique localisé au milieu de la bande interdite. Si deux solitons se trouvent sur la même chaîne conjuguée, ils n'entreront pas en interaction et resteront donc indépendants. Le soliton peut être créé par absorption de la lumière, ou par dopage, lors des procédés d'échange entre le polymère et le dopant (atome ou molécule).

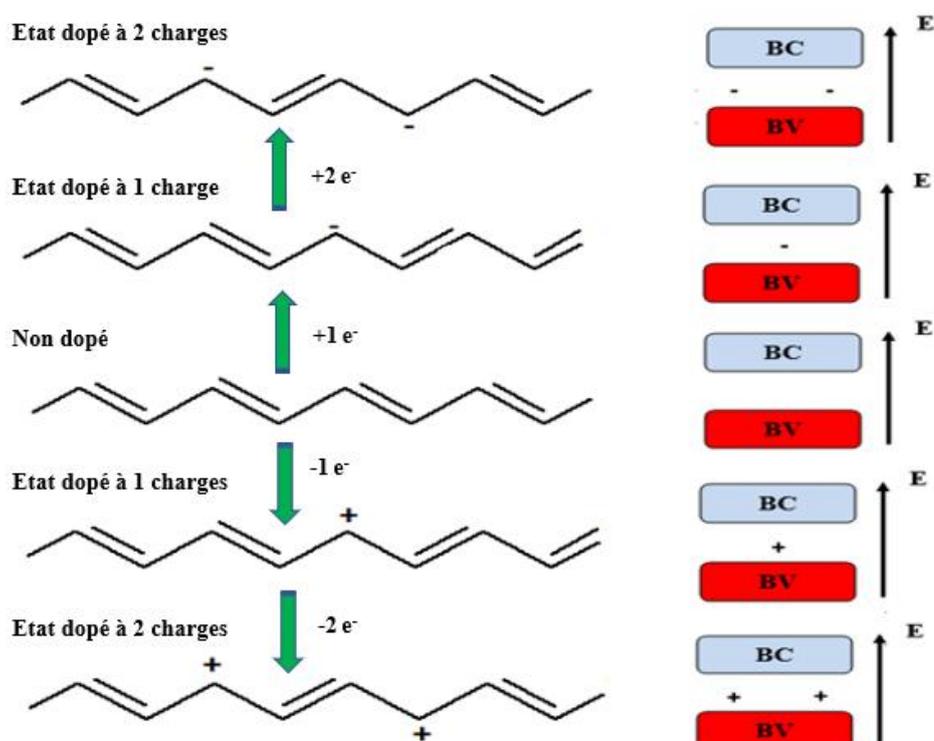


Figure I.4 : Mécanisme de dopage avec création de soliton pour le trans-poly(acétylène).

1.6. Différents méthodes de dopage

Il existe plusieurs types de dopages d'un polymère :

I.6.1. Dopage chimique

Il s'agit d'un dopage redox par transfert de charges entre le dopant et les chaînes du polymère conjugué. Au cours du dopage, il y a transfert d'électrons, ce qui modifie le nombre total d'électrons π des polymères conjugués. Comme toute réaction d'oxydoréduction, le dopage est réversible [23].

I.6.2. Dopage électrochimique

L'objectif du dopage électrochimique vise à doper partiellement et de manière homogène un polymère conducteur (difficilement contrôlable par le procédé de dopage chimique). Dans un tel type de dopage, l'électrode injecte la charge redox dans le polymère conducteur, alors que les ions diffusent à travers la structure du polymère de l'électrolyte pour compenser la charge électronique. A l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est défini par la valeur du potentiel entre le polymère et la contre-électrode [24].

I.6.3. Dopage par injection de charges à l'interface Métal/Semiconducteur

Les électrons et les trous peuvent être injectés à partir du contact métal/polymère conjugué. Le polymère est alors oxydé (les électrons sont ajoutés à la bande π^*) ou réduit (les électrons sont éliminés de la bande π). Contrairement au cas du dopage chimique ou électrochimique, suivant cette méthode, l'introduction de contre-ions en utilisant cette méthode [24].

I.7. Synthèse des polythiophènes

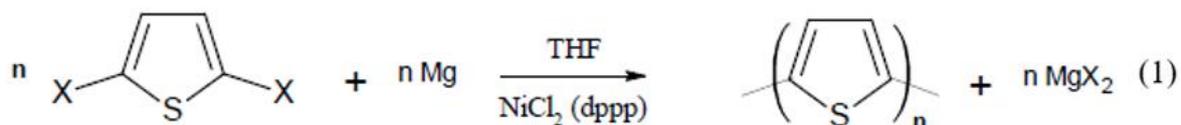
Le polythiophène (PTh) a été particulièrement le plus étudié en raison de sa stabilité à l'air et notamment à cause de l'existence de la possibilité de moduler ses propriétés chimiques, électrochimiques et spectrales en le substituant par des groupements divers. Le polymère en question possède en outre deux états conducteurs à savoir oxydé (dopé positivement) ou réduit (dopé négativement).

Les différentes voies de polymérisation chimique ou électrochimique des polythiophènes, ont été étudiées et synthétisées depuis plusieurs années.

I.7.1. Polymérisation par voie chimique

Les premières publications de synthèses chimiques des polythiophènes datent du début des années quatre-vingt [25-27]. Le principe de la synthèse repose sur la polycondensation par

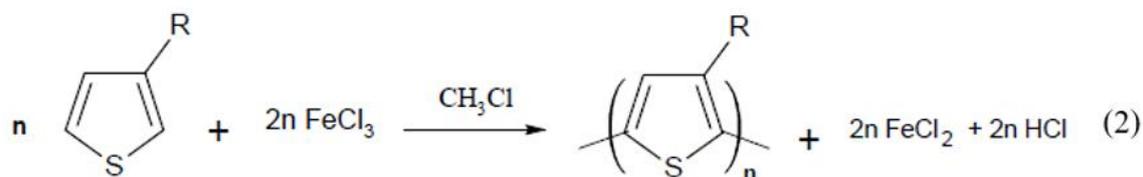
couplage organométallique du 2,5-dihalogénothiophène (principalement di-iodé ou di-bromé) en présence du magnésium et catalysé par un métal de transition.



La réaction (1) a lieu dans un solvant anhydre sous atmosphère inerte. Les rendements peuvent atteindre 90% lorsque les conditions sont favorables. Les polymères ainsi obtenus atteignent des conductivités de l'ordre de 1 à 10 S/cm à l'état dopé. De plus, cette méthode permet également d'obtenir des polymères uniquement couplés en α, α' .

Cependant, l'étape d'insertion du magnésium au sein de la liaison carbone-halogène échappe au contrôle. Elle conduit ainsi aux réactifs de Grignards possédant aléatoirement un ou deux groupements organomagnésiens (X-Th-Mg-X ou X-Mg-Th-Mg-X) (X c'est l'halogène) [26].

Une autre méthode très utilisée dans la synthèse des polythiophènes pour sa simplicité et son efficacité est l'oxydation directe du monomère par le chlorure ferrique (FeCl_3) [28-30]. Les rendements massiques de polymérisation dépassent souvent 80% [31-32].



La réaction (2) doit être effectuée sous atmosphère inerte (argon ou azote) et dans un solvant rigoureusement anhydre. En effet, le chlorure ferrique est un oxydant très puissant et donc très sensible [33-34]. Les principaux solvants utilisés sont le tétrachlorométhane, le chloroforme, ou le dichlorométhane [31,35-37]. La réaction nécessite l'emploi de FeCl_3 solide dont les solvants dans lesquels il est totalement dissout ne permettent pas la polymérisation. L'étude de Niemi et al. [38] montre que la partie soluble du FeCl_3 (0,1M dans le CHCl_3) se trouve sous forme de dimères. Cette conformation inhibe le caractère acide de Lewis du FeCl_3 et le rend chimiquement inerte. Le mécanisme de la réaction de cette synthèse est assez controversé [37-38]. Cependant, le mécanisme le plus généralement admis est l'oxydation des monomères par le FeCl_3 conduisant à la formation de radicaux cationiques qui se couplent et donnent des dimères après déprotonation. Etant donné que le potentiel d'oxydation des dimères est inférieur à celui des monomères, Ces dernier sont favorablement réoxydés en radicaux cationiques et peuvent se coupler de nouveau avec d'autres radicaux. Plus la chaîne formée est longue, plus son potentiel d'oxydation est faible, ce qui favorise la réoxydation de celle-ci [31].

Les polymères synthétisés suivant cette voie sont obtenus à l'état dopé, le potentiel d'oxydation du monomère étant supérieur au potentiel de dopage du polymère [34,39]. Les anions dopants sont principalement sous forme FeCl_4^- ou Cl^- [40-41]. Il faut donc procéder à un lavage avec différents solvants tels le méthanol ou l'acétonitrile pour extraire les ions dopants et obtenir le polymère à l'état neutre. Généralement, après lavage, les quantités de fer et chlore restantes sont inférieures à 1 % en masse [34-35].

D'autres méthodes chimiques de polymérisation ont été rapportées, telles que l'oxydation par le CuClO_4 , en milieu organique [42] ou encore par le AsF_5 en phase gazeuse [43].

I.7.2. Polymérisation par voie électrochimique

Les méthodes électrochimiques de synthèse des polythiophènes sont préférablement utilisées [44-49], car elles permettent une bonne maîtrise du contrôle de la réaction et donc des propriétés des polymères à obtenir. Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques utilisant des montages à trois électrodes ; une électrode de travail qui sert à oxyder le polymère, une électrode de référence pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode qui permet le passage du courant. La Fig. I.5 montre des voltampérogrammes cycliques d'électropolymérisation du bithiophène. Le film ITO/PbTh a été préparé par voltamétrie cyclique (30 cycles) en utilisant un électrolyte contenant une solution d'acétonitrile 10^{-1} M de LiClO_4 comme électrolyte support et 10^{-2} M de bithiophène comme monomère. Quant à l'électro-synthèse, elle a été réalisée dans une cellule à trois électrodes dont l'ITO comme électrode de travail (1 cm^2), un fil de platine comme contre-électrode, et une électrode au calomel en tant que électrode de référence. L'électrodéposition du polybithiophène par voltamétrie cyclique indique que les réactions aux électrodes sont à l'équilibre si la cinétique de transfert de charge est rapide par rapport aux vitesses de transport de masse de sorte que le procédé sonde la surface [50]

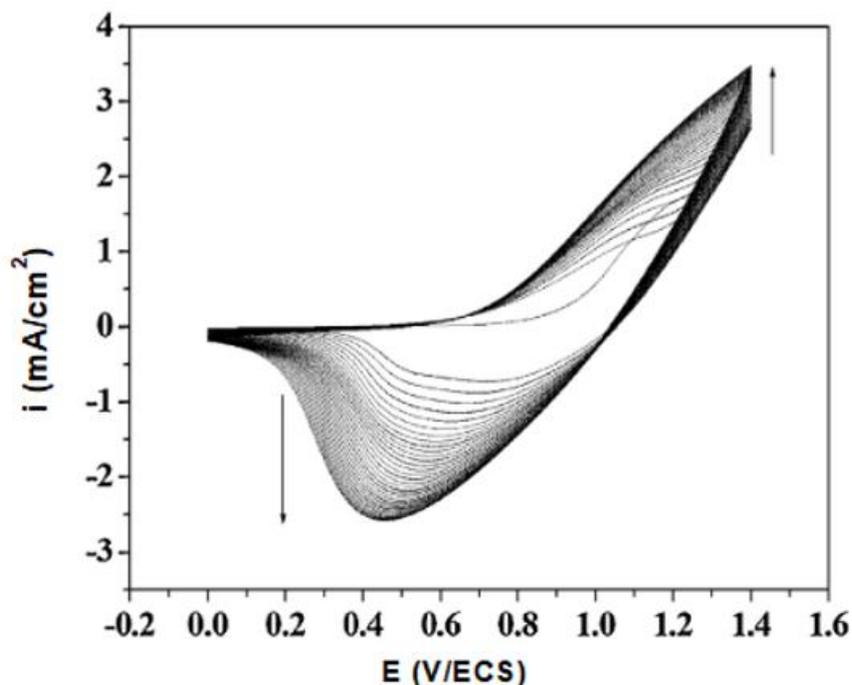


Figure I.5 : Voltampéromogrammes cycliques de bithiophène (10^{-2}) en milieu $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ enregistrés sur une gamme de potentiel de 0 à 1,4 V / ECS à une vitesse de balayage de 100 mV s^{-1} , [50].

Les méthodes électrochimiques les plus couramment employées pour la formation des films de polymères à partir d'une solution de monomère sont la voltampérométrie cyclique (cyclage), la chronopotentiométrie ou la chronoampérométrie. Ces méthodes permettent de contrôler la morphologie des polymères ainsi que la masse et l'épaisseur déposée. La voltampérométrie cyclique est importante car elle permet d'observer l'état d'avancement de la réaction [51]. En chronopotentiométrie, le choix du courant appliqué permet d'obtenir soit des films minces et homogènes (faibles densités de courant), soit des structures nodulaires (fortes densités de courant) [52- 53]. La synthèse par chronoampérométrie peut être effectuée en une seule étape à un potentiel imposé ou en des étapes successives à différents potentiels et permet d'obtenir des films minces et homogènes [54]. Le mécanisme des synthèses électrochimiques n'est pas sélectif au niveau des couplages structuraux et les polythiophènes synthétisés par électro-oxydation sont de 20 à 30% de couplages défectueux avec une proportion importante de couplages ($\alpha \alpha'$) [34, 55]. Ces polymères possèdent des degrés de cristallinité inférieurs à ceux des polythiophènes synthétisés chimiquement [55].

I.8. Synthèse de la 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 de choix de la famille des polymères organiques conducteurs. Dès 1910, Green et Woodhead [56] effectuent la synthèse de la polyaniline par oxydation chimique avec le persulfate d'ammonium. Il se formait alors, une poudre vert-foncée. Ces produits d'oxydation ne 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 [57]. Ce n'est que vers les années quatre-vingt, que Mac Diarmid décrit la polyaniline comme nouveau polymère organique conducteur.

La structure de la polyaniline peut être décrite par la formule représentée dans la Figure I.6. Cette formule est le résultat direct de l'oxydation, dans certaines conditions, du monomère d'aniline.

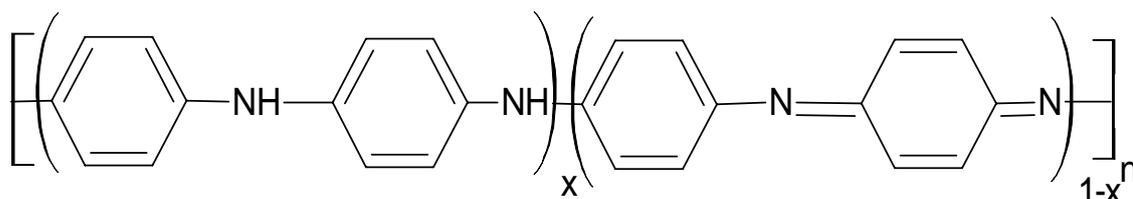
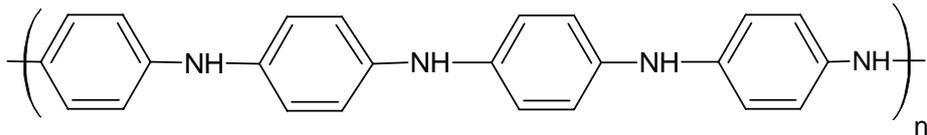
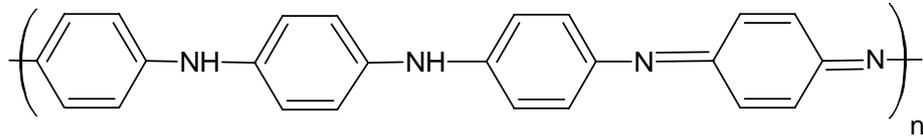


Figure I.6 : Structure générale de la polyaniline, x définit le degré d'oxydation du polymère [58].

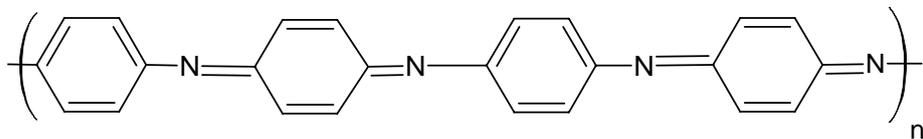
A chaque degré d'oxydation x correspond une forme bien particulière de polyaniline, possédant des propriétés physiques et chimiques propres. Les formes dites base de polyaniline de la Figure I.7 ont une conductivité inférieure à 10^{-5} S/cm. Les formes totalement réduites leucoéméraldine base (a) et totalement oxydée pernigraniline base (c) sont instables à 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) [59,60]. La pernigraniline base, qui se présente sous forme de poudre rouge partiellement cristalline subit une dégradation hydrolytique qui mène à la rupture des chaînes [61–63]. Or, l'éméraldine base, de couleur bleu-foncé, correspond à la forme semi-oxydée de la polyaniline stable à l'air et pouvant être stockée plusieurs mois sans modification de structure chimique. En raison de sa stabilité, l'éméraldine base est la forme la plus étudiée de polyaniline base, elle est soluble dans certains solvants polaires tels que la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP).



(a) Leucoméraldine base



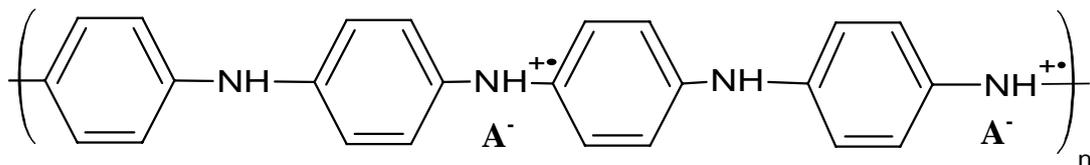
(b) Eméraldine base



(c) Permigranilinebase

Figure I.7 : Différentes formes de polyaniline base[64].

La seule forme conductrice de polyaniline est la forme éméraldine sel (Figure I.8), de couleur verte pouvant atteindre des conductivités de quelques dizaines de S/cm [65]. Elle possède des charges apportées par dopage (protonation). Contrairement à la forme éméraldine base, la forme éméraldine sel est insoluble dans la plupart des solvants usuels, comme beaucoup d'autres polymères organiques conducteurs, et reste donc difficile à mettre en œuvre dans les procédés standards de microfabrication.

**Figure I.8 :** Forme conductrice éméraldine 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.

Tableau I.1 : Différentes formes de polyaniline [65].

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

I.8.1. Synthèse et dépôt par oxydation chimique

La méthode la plus connue est la polymérisation par oxydation chimique. Elle peut avoir lieu 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) [65, 68]. La température a une grande influence sur les propriétés du produit obtenu et particulièrement sur sa masse moléculaire [69]. Un autre paramètre important influençant les propriétés du polymère est le rapport molaire du monomère à l'oxydant [70]. La synthèse la plus utilisée est réalisée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de pH situé entre 0 et 2 en présence du persulfate d'ammonium d'un rapport molaire oxydant/aniline inférieur ou égal à 1,15 [62]. La concentration adéquate en monomère doit être située entre 10⁻² à 1 mol/L. Afin de limiter les réactions secondaires, la température de synthèse doit être comprise entre 0 et 2 °C [71]. Quant à la durée de la réaction, elle varie généralement de 1 et 2 heures.

La méthode de synthèse chimique 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 substrat, plusieurs méthodes de dépôt sont possibles : dépôts in-situ, par enduction centrifuge (spin-coating) et par drop-casting.

I.8.1.1. Dépôt in-situ

Cette méthode consiste à déposer simultanément la polyaniline sur un substrat pendant sa polymérisation par oxydation [72–75]. L'épaisseur et la structure chimique de la couche dépendent fortement du temps d'immersion du support dans la solution de polymérisation [76].

I.8.1.2. Dépôt par enduction centrifuge (spin-coating)

La méthode consiste à dissoudre la poudre d'éméraldine base dans un solvant adéquat, en général la NMP puis à déposer la solution sur le substrat mis en rotation par une tournette. L'épaisseur de la couche mince du polymère obtenu 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 devra être dopé par immersion dans une solution aqueuse d'acide.

I.8.1.3. Dépôt par drop-casting

Quelques gouttes de la solution du monomère et de l'agent d'oxydant sont déposées sur la surface du substrat. L'inconvénient de cette méthode est qu'il est la difficulté d'obtention d'une surface uniforme sur la totalité du substrat.

I.8.2. Synthèse et dépôt par voie électrochimique

La synthèse de la polyaniline par voie électrochimique a été développée au début des années soixante [57]. 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 constant [56]. Les dépôts de polyaniline ont été préparés sur différents types de substrats conducteurs, à savoir, verre conducteur revêtu d'une fine couche d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), Fe, Cu, Au, graphite [67,77]. La polymérisation électrochimique est fréquemment effectuée en milieux aqueux à faible pH utilisant des acides inorganiques tels que HCl ou le H₂SO₄ comme électrolyte support [63,78–80]. La polymérisation électrochimique de l'aniline est en général réalisée à température ambiante, toutefois, quelques expériences comparatives ont été effectuées à 0°C [81]. L'état d'oxydation du polymère est contrôlé par le potentiel de l'électrode. Comparée à la synthèse chimique, cette technique présente plusieurs avantages [71,82]: (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 via les paramètres d'électropolymérisation (courant imposé, potentiel de l'électrode et nombre de cycles respectivement pour les modes galvanostatique, potentiostatique et potentiodynamique ou encore temps de dépôt en modes potentiostatique et galvanostatique), (iii) la synthèse et le dépôt du polymère sur le substrat sont réalisés simultanément. Néanmoins, cette méthode a aussi ses propres inconvénients ; la 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. La dissolution du métal pourrait soit entraver totalement la formation du dépôt polymère ou conduire à l'obtention de films de qualité insatisfaisante.

La Figure I.9 montre les voltampérogrammes cycliques d'électropolymérisation de l'aniline par voltampérométrie cyclique.

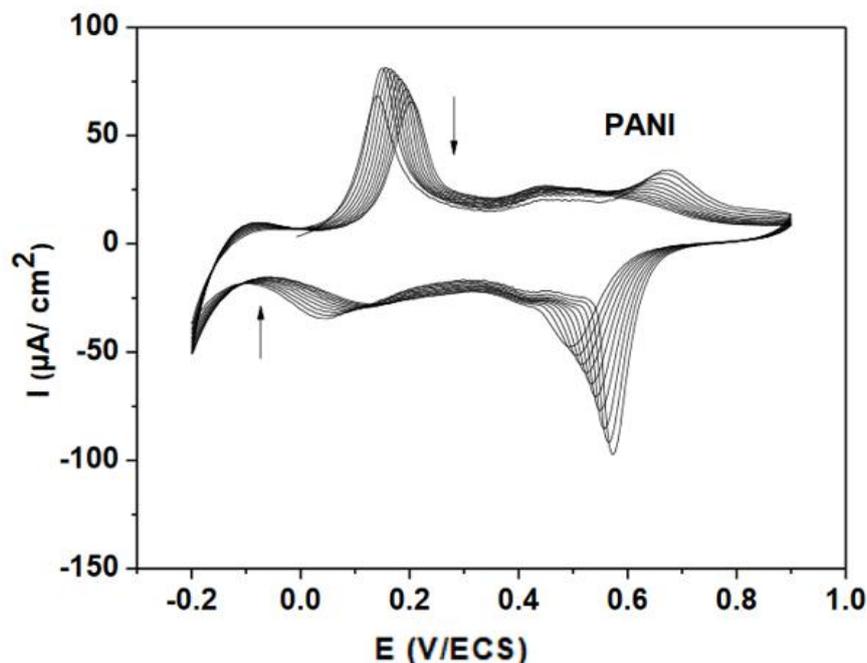


Figure 1.9 : Voltampérogramme cyclique de l'électropolymérisation de l'aniline dans une solution $\text{H}_2\text{O}/(\text{LiClO}_4\ 0,1\ \text{M} + \text{H}_2\text{SO}_4\ 0,5\ \text{M})$, enregistré à $v=10\ \text{mV/s}$ dans un domaine de balayage compris entre $-0,2$ et $0,9\ \text{V/ECS}$ [83].

I.9. Applications des polymères organiques conducteurs

Les polymères organiques conducteurs sont de plus en plus utilisés dans des applications technologiques réservés auparavant aux semi-conducteurs inorganiques [84]. Les polymères organiques conducteurs s'avèrent ainsi être un bon substitut pour la fabrication de dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes organiques (OLED) et les transistors [85-87]. Ils sont aussi des matériaux de choix pour le blindage électromagnétique (absorptions de radiations électromagnétiques) [88, 89]. Cette propriété est particulièrement intéressante pour le secteur militaire, notamment dans le domaine de la furtivité. Les polymères organiques conducteurs sont aussi utilisés pour fabriquer des cellules photovoltaïques organiques [90], ou encore pour la réalisation de l'anode des batteries. Au cours de l'utilisation de la batterie, l'anode en polymère se dédope en libérant des anions dans l'électrolyte [91]. Des composites à base de polymères organiques conducteurs sont aussi utilisés dans la protection des métaux contre la corrosion. Le dépôt d'un film de composite à base de polyaniline sur une surface métallique permet ainsi de réduire le taux de corrosion de cent fois [92].

La flexibilité, la résistance, l'élasticité et la facilité de production des polymères organiques conducteurs en ont fait l'un des domaines de recherche privilégiés pour la nanotechnologie et leur utilisation comme matériaux dans les énergies renouvelables.

I.10. Les supercondensateurs

I.10.1. Découverte du condensateur

L'électricité est connue depuis l'antiquité. Ainsi, le mathématicien grec Thalès de Milet découvrit qu'un morceau d'ambre jaune frotté sur sa toge permet de soulever d'infimes objets, il en décrit les premiers effets apparents de l'électricité statique. Au XVII^{ème} siècle, William Gilbert, scientifique anglais, entama une étude systématique de l'électrisation de différents objets et montra que d'autres substances ont les mêmes propriétés que l'ambre. C'est d'ailleurs lui qui propose de nommer ce phénomène "électricité" en rappel du nom grec de l'ambre jaune « elektron ». Un siècle plus tard, Stephen Gray, scientifique anglais, poursuivit les expériences de l'électrisation et classa les corps en deux catégories, ceux qui laissent passer les « effluves » électriques, les conducteurs, et ceux qui les conservent à leur surface, les isolants. Au XVIII^{ème} siècle, Du Fay, chimiste français constata que deux objets frottés contre de l'ambre se repoussent [93]. De même, lorsque que deux objets sont frottés avec du verre ils se repoussent. Au contraire, les objets frottés avec de l'ambre attirent ceux frottés avec du verre. Il évoqua alors l'existence de deux fluides électriques ; l'électricité vitreuse et l'électricité résineuse. Durant cette période, l'électricité statique fut sujette à de nombreuses expérimentations. La contrainte reste le stockage de cette électricité ; les corps électrisés perdent, en effet, rapidement leur état électrique lorsqu'ils sont exposés à l'air libre. Pour résoudre ce problème, Van Musschenbroek, physicien hollandais, eut l'idée d'entourer un objet électrisé par un corps non conducteur afin "piéger l'électricité". En 1745, à Leyde aux Pays-Bas, il tenta, avec l'assistance d'Allaman et Cuneus, d'électriser de l'eau contenue dans une bouteille. L'expérience fut tentée avec une bouteille en verre (isolant) remplie d'eau (conductrice) que Musschenbroek tenait à la main. Ils électrisèrent l'eau en y plongeant un fil de laiton relié à une machine électrostatique. Une fois la bouteille chargée, Musschenbroek voulut retirer le fil de laiton. C'est alors qu'il reçut une décharge électrique et faillit mourir. La bouteille de Leyde accumula donc, " un condensat" de l'électricité qui fut l'ancêtre des condensateurs [93].

La bouteille de Leyde est successivement améliorée, d'abord par Bevis, scientifique anglais, qui eut l'idée de tapisser l'extérieur et l'intérieur de la bouteille de deux feuilles de papier d'étain ; le métal intérieur est relié à une tige métallique qui forme la seconde armature de la bouteille. Il découvrit également qu'un plateau de verre recouvert d'une mince feuille d'étain

produit les mêmes effets qu'une bouteille de Leyde. Cette expérience lui permit de montrer que « la force électrique dépend de la grandeur de la surface recouverte et armée, et non de la masse de la matière recouvrant le carreau ». Il fut constaté dès 1746 que l'on pouvait augmenter la puissance des décharges en augmentant la surface des feuilles métalliques en contact du verre (on construisit des bouteilles plus grosses) en diminuant l'épaisseur du verre ou en groupant les bouteilles en "batterie". On découvrit alors que la forme en bouteille importe peu ; un assemblage de deux "armatures" métalliques planes séparées par une simple plaque de verre fonctionne également. Enfin, en 1756, Aepinus montra que le verre n'est pas nécessaire, les plaques peuvent être séparées simplement par de l'air, C'en fut le "condensateur d'Aepinus". Tout diélectrique (isolant) peut séparer les deux armatures d'un condensateur, d'où le nom de condensateur diélectrique. Durant la même période, Benjamin Franklin tenta d'expliquer le phénomène. Il constata que l'électrisation de la feuille intérieure de l'étain entraîne l'électrisation automatique de la feuille extérieure dans un sens opposé, c'est ce qu'il appela les charges positive et négative de l'électricité. Il supposa que la charge à l'intérieur de la bouteille est positive et que les charges positives à l'extérieur sont repoussées alors que les charges négatives extérieures sont retenues contre la paroi extérieure. Cependant, le verre, isolant, empêche les charges de signes opposés de se rejoindre, il se produit donc une accumulation de charges électriques de signes contraires de part et d'autre de la paroi ; ce déséquilibre n'est rompu que si on rétablit un contact entre les deux armatures de la bouteille. Franklin eut ainsi l'intuition que la décharge de la bouteille de Leyde est liée à une remise en équilibre des deux excès de charges existantes à la surface de la bouteille. De nos jours, un condensateur est constitué de deux électrodes séparées par un diélectrique à la surface duquel les charges sont stockées [93].

I.10.2. Les premiers supercondensateurs

Un supercondensateur fonctionne de façon analogue à un condensateur classique à l'exception du stockage de l'énergie se fait par accumulation des ions à l'interface matière active/électrolyte. L'explication du fonctionnement des supercondensateurs est basée sur le concept de la double couche électrochimique, théorie qui fut développée en premier au cours du XIX^{ème} siècle par Helmholtz, puis par Gouy, Chapman, Stern et Grahame. Un chapitre sera consacré ultérieurement à cette théorie ainsi qu'au fonctionnement des supercondensateurs.

C'est en 1957 que Becker, de la société General Electric, déposa le premier brevet d'un supercondensateur composé d'électrodes à base de carbone poreux et d'un électrolyte aqueux. En 1969 la société Sohio Corporation proposa un nouveau dispositif avec un électrolyte organique permettant une tension de fonctionnement plus élevée. Ledit brevet est cédé à NEC en 1971 qui commercialiserait avec succès les premiers supercondensateurs sous le nom de "Supercapacitor"

Les "Supercapacitors" étaient des dispositifs de dimensions réduites (capacités de quelques farads, énergie spécifique modeste, de l'ordre de $0,5 \text{ Wh.kg}^{-1}$), destinés à des applications de faibles puissances, telles que la sauvegarde mémoire. A la fin des années 70, puis au cours des années 80, plusieurs entreprises se lançaient dans la production de supercondensateurs : Panasonic (Matsushita Electric Industrial Company) développèrent en 1978 la série "Gold Capacitor", également dédiée à la sauvegarde mémoire ; Elna, en 1987, fabriqua une série baptisée "Dynacap", pour des applications de faible puissance. Les supercondensateurs de puissance apparaissent dans les années 90. Actuellement, les supercondensateurs ont des densités d'énergie comprises entre 1 et 10 Wh.kg^{-1} et des densités de puissance pouvant aller jusqu'à 20 kW.kg^{-1} [93].

I.10.3. Intérêt des supercondensateurs

La figure I.10 présente le diagramme de Ragone pour les principaux systèmes de stockage et de conversion de l'énergie. Il permet de comparer la densité de puissance en fonction de la densité d'énergie de différents systèmes.

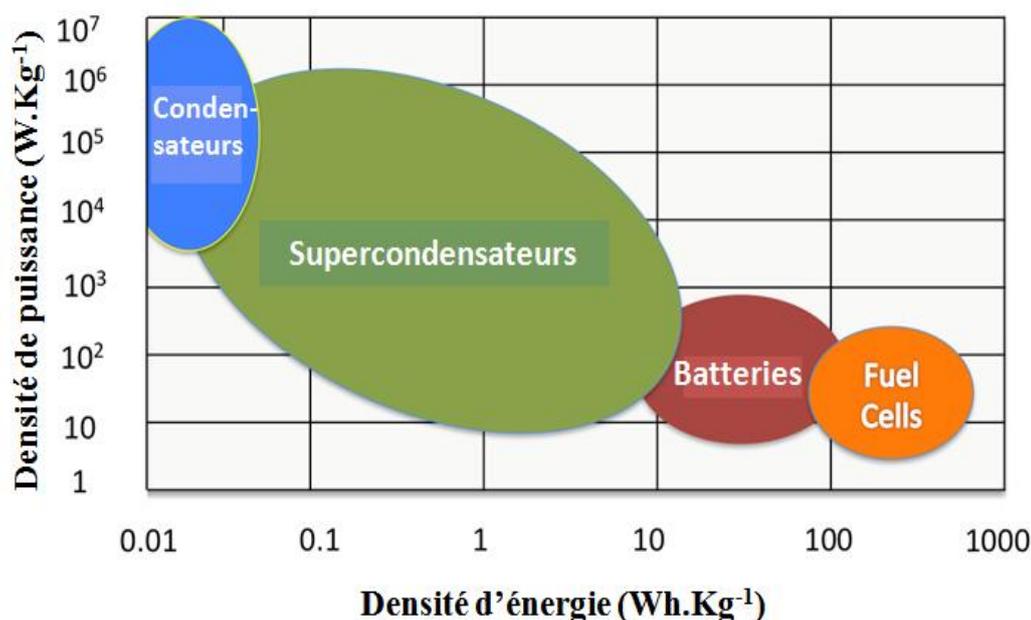


Figure I.10: Diagramme de Ragone permettant de comparer les principaux systèmes de stockage de l'énergie.

Les piles et les batteries possèdent une grande densité d'énergie mais une faible densité de puissance. Les processus faradiques, à l'origine de l'énergie stockée/délivrée dans ces systèmes, sont, en effet, des processus de volume mais leur cinétique est limitée par le transport de charge. A l'autre extrémité du diagramme de Ragone, on trouve les condensateurs diélectriques. Ceux-ci possèdent de grandes densités de puissance mais de faibles densités d'énergie ; les processus non

faradiques, accumulation des charges à la surface des électrodes, sont des phénomènes de surface rapides.

Les supercondensateurs se placent, aussi bien en termes d'énergie que de puissance, entre ces deux types de systèmes de stockage de l'énergie. Ce sont, par conséquent, des systèmes destinés à des applications de puissance qui nécessitent une densité d'énergie élevée. Le tableau I.2 fourni une comparaison des principales caractéristiques des supercondensateurs, des condensateurs et des batteries.

Tableau I. 2 : Comparaison des principales caractéristiques des batteries, des condensateurs et des supercondensateurs [93].

	Condensateur	Supercondensateur	Batterie
Puissance maximum (W.kg ⁻¹)	>> 50000	1000 - 20 000	≤ 2000
Energie maximum (Wh.kg ⁻¹)	< 0.1	1-10	30-180
Durée de vie (cycles)	infinie	1 000 000	~ 1 000
Temps de Charge/décharge	De quelques microsecondes à millisecondes	Quelques secondes	Quelques minutes à quelques heures (10- 15 min au minimum)
Rendement énergétique	~ 100 %	~ 85 - 98 %	70 – 85 %

Les phénomènes mis en jeu lors du cyclage d'un supercondensateur n'impliquent théoriquement aucune modification de structure ou de composition des matériaux et sont entièrement réversibles. Les supercondensateurs possèdent donc une durée de vie théoriquement illimitée ; elle est cependant limitée par la dégradation de l'électrolyte, des fonctions de surface présentes sur le carbone ou encore par la corrosion des collecteurs de courant lors du cyclage en tension. Cependant, ils peuvent effectuer aisément les 1 000000 cycles [93]. Pour les mêmes raisons, un supercondensateur se charge en quelques secondes alors qu'une batterie nécessite un minimum de quelques minutes. De plus, le phénomène étant réversible, le rendement énergétique des supercondensateurs est de l'ordre de 95 % alors qu'il en est inférieur à 80 % pour les

batteries. Tout ceci présente des avantages par rapport aux batteries où ont lieu des réactions faradiques qui limitent la durée de vie, ainsi que le rendement. En outre un supercondensateur stocke donc plus d'énergie qu'un condensateur diélectrique.

I.10.4. Principe de fonctionnement des supercondensateurs

Le principe de base des supercondensateurs repose sur les propriétés capacitives de l'interface entre conducteur électronique solide et conducteur ionique liquide, propriétés découvertes par le physicien Hermann Von Helmholtz en 1853. Le stockage d'énergie s'effectue par distribution des ions de l'électrolyte, au voisinage de la surface de chaque électrode, sous l'influence électrostatique de la tension appliquée. Il se crée ainsi aux interfaces une zone de charge d'espace appelée double-couche électrique, d'épaisseur limitée à quelques nanomètres. Quant à la fonction diélectrique, elle est assurée par les molécules du solvant de l'électrolyte. Un supercondensateur peut donc être schématisé par deux capacités représentatives des charges stockées, connectées en séries par le biais d'une résistance associée à l'électrolyte (figure I.11. contrairement au condensateur électrolytique où l'effet capacitif n'est développé qu'à l'anode) [94].

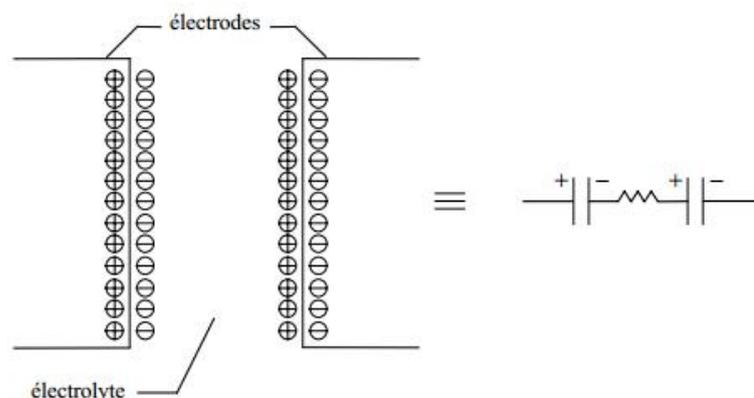


Figure I.11 : Principe de développement des supercondensateurs.

I.10.5. Applications des supercondensateurs

Les supercondensateurs étant des systèmes de puissance, ils sont donc utilisés pour fournir un pic de puissance sur une période courte, typiquement de quelques secondes.

Une batterie peut stocker jusqu'à 30 fois plus d'énergie qu'un supercondensateur. Cependant, le stockage des charges dans un supercondensateur est un phénomène électrostatique réversible ne mettant pas en jeu, contrairement aux batteries, de réactions redox. Les supercondensateurs peuvent donc stocker et délivrer l'énergie avec une grande puissance et peuvent supporter d'effectuer un grand nombre de cycles charge/décharge par rapport aux

batteries. Ils peuvent ainsi être utilisés pour stocker l'énergie récupérée lors du freinage dans les véhicules et les équipements industriels et fournir de l'énergie de façon efficace en fonction des besoins. Ils sont également utilisés en tant que tampon de puissance ; ils délivrent de la puissance lorsque le générateur fournit une puissance inférieure à la moyenne et la stockent lorsque ce dernier fournit une puissance supérieure à la moyenne (téléphonie mobile). Les batteries sont généralement utilisées pour le stockage de l'énergie, mais, en raison de leur mode de fonctionnement, leur efficacité et leur durée de vie sont relativement faibles. Afin d'améliorer ces deux caractéristiques, les batteries sont souvent surdimensionnées. L'utilisation couplée de supercondensateurs avec les batteries permet d'éviter ce surdimensionnement ; le supercondensateur évite les décharges profondes des batteries qui diminuent leur durée de vie lors des appels de puissance. Le supercondensateur est également utilisé seul comme source primaire dans des applications courantes qui nécessitent un pic de puissance (mémoire de sauvegarde, antenne de transmission, jouets). Les supercondensateurs peuvent également être utilisés dans des appareils nécessitant une recharge rapide (jouets, outils...) et en alimentation de secours lors de pannes de courant. Dans les domaines militaire et spatial, les supercondensateurs sont utilisés pour le contrôle des niveaux d'eau dans les ballasts des sous-marins, pour le démarrage de véhicules (tank, camion...) dans des régions aux climats très froids ou très chauds, dans des détonateurs, des lasers pulsés... Les supercondensateurs sont également utilisés dans les systèmes d'ouverture d'urgence des portes de l'A380. Dans le domaine du transport, les supercondensateurs permettent de fournir la puissance nécessaire lors du démarrage et de récupérer l'énergie fournie lors du freinage. L'objectif étant, pour un véhicule à arrêts fréquents (bus, tramway, métro, camion-benne...), d'être autonome et de fonctionner par "sauts de puce" c'est à dire l'énergie récupérée lors d'un arrêt permet au véhicule d'aller jusqu'au prochain arrêt. Ceci présente plusieurs avantages, tout d'abord la réduction de la consommation d'énergie et la diminution des coûts de fonctionnement ainsi que de la pollution. De plus, les problèmes d'ordre esthétique sont résolus. Ainsi, un tramway ne nécessiterait plus de caténaire et donc les centres villes ne seraient plus encombrés de fils électriques aériens. Les supercondensateurs peuvent être placés dans les stations d'arrêt de ces véhicules ou dans le véhicule même. Dès 2001, Siemens a testé le système SITRAS SES dans le métro à Cologne et à Madrid. Depuis, ce système est utilisé dans les métros de Madrid, Cologne, Dresde, Bochum et Pékin. A Mannheim, le système MITRAC est utilisé pour le tramway et permet une réduction de 50 % de la puissance maximum exigée par le réseau. A Nuremberg et au New-Jersey, des bus possédant 228 supercondensateurs hybrides y circulent, ce qui permet de diminuer de 20 % leur consommation en carburant [94].

I.10.6. Les différents types de supercondensateurs

Il existe plusieurs types de supercondensateurs différenciés par leur mode de fonctionnement.

I.10.6.1. Les supercondensateurs pseudocapacitifs

Ce type de supercondensateurs met en jeu des réactions faradiques de surface. Il existe ainsi deux types principaux de supercondensateurs pseudocapacitifs : les supercondensateurs à base d'oxydes métalliques et ceux à base de polymères conducteurs. La capacité est générée suite aux réactions redox réversibles ayant lieu à la surface du matériau lorsqu'une tension en est appliquée. Les matériaux utilisés doivent être insolubles dans l'électrolyte utilisé, posséder une grande conductivité électronique et une surface spécifique élevée. Ils doivent également avoir la possibilité de produire des réactions redox rapides mettant en jeu un nombre maximal de degrés d'oxydation dans une fenêtre de potentiels compatibles avec la stabilité électrochimique de l'électrolyte utilisé [93].

I.10.6.2. Les supercondensateurs à base de polymères organiques conducteurs

Un polymère conducteur électronique peut recevoir un excès d'électrons par réduction (dopage négatif : dopage-n) ou fournir des électrons par oxydation (dopage positif : dopage-p). Les polymères sont conducteurs du fait que l'excès de charges peut être délocalisé sur la chaîne du polymère en raison de l'alternance des liaisons simples et multiples. Ce phénomène est réversible, les polymères conducteurs électroniques peuvent stocker des charges et les restituer, ce qui explique leur intérêt dans l'application au supercondensateur. Les réactions suivantes montrent le dopage positif ou négatif des polymères [95-100]

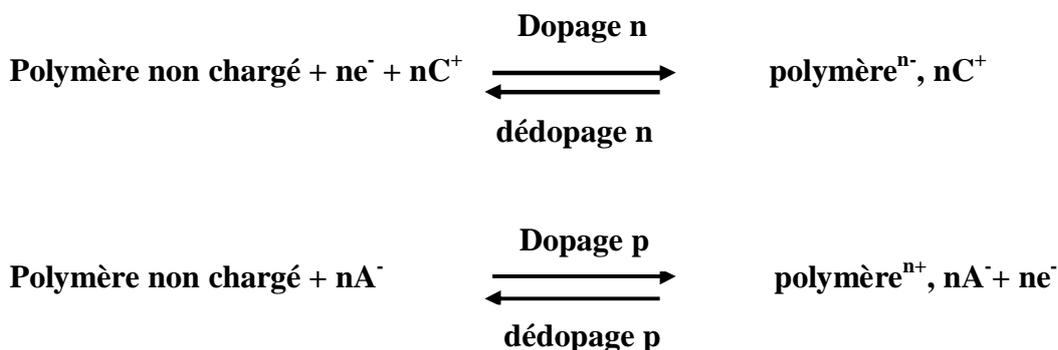


Figure I.12 : Principe des dopages /dédopages positif et négatif des polymères conducteurs.

Le stockage des charges dans un supercondensateur à base des polymères conducteurs est le résultat des cycles de dopage/dédopage au sein du polymère. L'équilibre des charges est obtenu par les contre-ions présents dans l'électrolyte [101]. Les polymères conducteurs

possèdent de grandes capacités car le processus de dopage/dédopage implique toute la masse du polymère. A L'état chargé, ils possèdent de grandes conductivités qui accélèrent le processus de dopage/dédopage est affaiblissent les résistances.

I.10.6.3. Les supercondensateurs à base d'oxydes métalliques

Les oxydes des métaux de transition dont certains sont conducteurs possèdent un grand nombre d'états d'oxydation. C'est la raison pour laquelle ils peuvent être préparés d'une grande surface spécifique. Les oxydes métalliques sont donc de bons matériaux pour développer les supercondensateurs. Le nombre d'états d'oxydation détermine la charge possible ; plus le nombre d'états d'oxydation est élevé, plus le nombre de réactions redox possibles est élevé et donc plus la possibilité de stockage de charges électriques est élevée. Le mode de synthèse de ces oxydes influe sur leurs propriétés (surface spécifique, cristallinité, conductivité...) et donc sur leurs propriétés électrochimiques. Ainsi, plusieurs auteurs montrent qu'il est préférable d'avoir des oxydes amorphes ; les réactions faradiques entraînent des déformations du réseau cristallin qui soient facilitées dans un matériau amorphe. En raison des réactions faradiques à l'origine du stockage de l'énergie, les supercondensateurs à base d'oxydes métalliques ont de faibles durées de vie. De plus, leur utilisation nécessite un électrolyte aqueux et les tensions d'utilisation sont donc limitées [93].

I.10.6.4. Les supercondensateurs hybrides

Les supercondensateurs hybrides sont composés de deux électrodes dissymétriques : une électrode est de type capacitif et l'autre de type pseudocapacitif ou batterie. Les chercheurs essaient de tirer profit de chaque type de fonctionnement. L'électrode pseudocapacitive permet d'obtenir une grande densité d'énergie, l'électrode capacitive permet, quant à elle, d'obtenir une grande densité de puissance [93].

I.11. Graphène

Le graphène est le matériau le plus fin et le plus résistant connu à ce jour, Son épaisseur est de l'ordre d'un atome de couche de carbone. La Figure I.13 illustre bien l'engouement croissant que suscite le graphène au cours de ces dernières années [102].

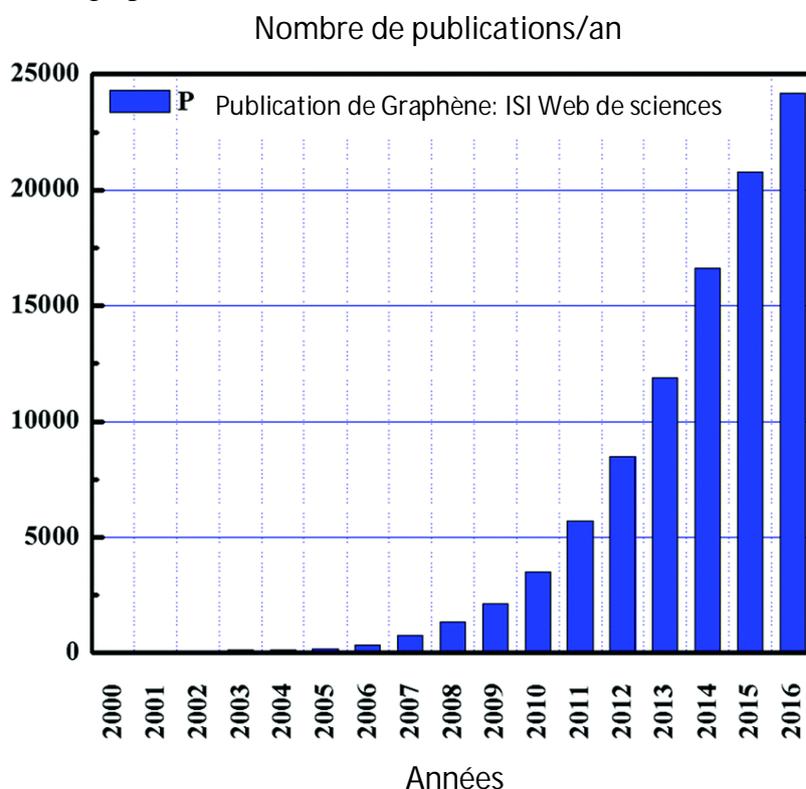


Figure I.13 : Nombre de publications par an sur le graphène [100].

I.11.1. Structure du graphène

Le graphène est une couche de l'ordre de l'échelle atomique ; un feuillet bidimensionnel (2D) composé d'atomes de carbone sp^2 disposés en structure en nid d'abeilles (Figure I.14.A). Il représente un bloc de construction de toutes les autres allotropies de carbone graphitique à différentes dimensionnalités [103]. Le graphite (allotropie de carbone de 3D), quant à lui, est constitué de feuilles de graphène empilées les unes sur les autres et séparées d'une distance de $3,4 \text{ \AA}$ (Figure I.14.B). Le fullerène (allotropie de carbone de 0D) peut être envisagé pour être conçu en enveloppant une section de feuillet de graphène (Figure I.14.C). Les nanotubes de carbone (NTC) et les nanorubans (allotropies de carbone de 1D) peuvent être réalisés respectivement par l'enroulement et le découpage des feuilles de graphène (Figure I.14.D). En réalité ces allotropies de carbone, à l'exception des nanorubans, ne sont pas synthétisées à partir de graphène. Le graphite est un matériau naturel découvert dans un gisement près de Borrowdale [104], en Angleterre, en 1555, sa première utilisation a commencé 4000 ans auparavant [105]. Les nanotubes de carbone ont été synthétisés dès 1991 [106] suite à la découverte du fullerène en 1985 [107]. En 1940, il a été établi théoriquement que le graphène est le bloc de construction

(par empilement) de graphite [108]. En 2004, Geim et ses collègues ont réussi à réaliser expérimentalement une seule couche de graphène à l'issue d'une expérience de table simple, lorsque le graphène a été séparé à partir du graphite par clivage micromécanique [109]. En 2010, le prix Nobel de physique a d'ailleurs été attribué à André Geim et Konstantin Novoselov pour cette découverte.

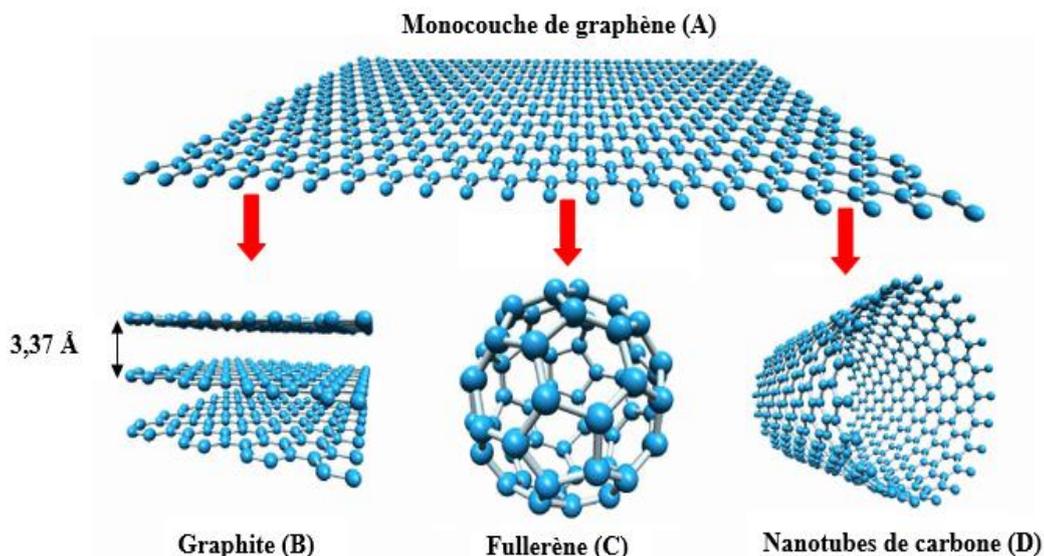


Figure I.14 : Le graphène (A) c'est le bloc de construction de toutes les formes graphitiques, il peut être empilé pour former le graphite (B), il peut être enveloppé pour former des fullerènes (footballène) de (C) et enroulé pour former des nanotubes de (D) [103].

I.11.2. Propriétés du graphène

Avec un module de Young de 1 TPa et une résistance mécanique de 130 GPa, le graphène est le matériau mécaniquement le plus résistant [110]. Il a une conductivité thermique de 5000 W/(m.K), qui correspond à la limite supérieure des valeurs les plus élevées reportés pour les nanotubes de carbones à simple-parois (NTSP) [111]. En outre, le graphène présente une très haute conductivité électrique, jusqu'à 6000 S/cm [112]. Contrairement aux CNT, la chiralité est sans rôle dans sa conductivité électrique. De plus, le graphène a une forte surface spécifique (la valeur mesurée théoriquement étant de 2600 m²/g) et une grande imperméabilité aux gaz [113]. Les propriétés les plus importantes d'un nanofeuillet de graphène sont résumées au Tableau I.3

Tableau I.3 : propriétés principales d'un nanofeuillet de graphène.

Propriétés	Valeurs
Module de Young	~1 (TPa) [110]
Résistance mécanique	~130 (MPa) [110]
Conductivité thermique	5. 10 ³ W/ (m.K) [111]
Conductivité électrique	6.10 ³ (S/cm) [112]
Modilité des charges	~2.10 ⁵ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹) [114]
Surface spécifique	2600 (m ² /g) [115]

La surface spécifique est mesurée théoriquement, tandis que la surface spécifique expérimentale est liée à la technique de préparation du graphène.

Dans le domaine des nanocomposites, Les excellentes propriétés du graphène expliquent son fort potentiel à améliorer les propriétés physico-chimiques des polymères. Grace aux dits propriétés exceptionnelles de nombreux chercheurs travaillent encore sur des applications à base de graphène.

I.11.3. Techniques de préparation du graphène

A l'heure actuelle, plusieurs méthodes ont été développées pour la production du graphène soit sous forme de feuillet individuel supporté par un substrat où sous forme de nanofeuillets en quantités (poudre de graphène). C'est d'ailleurs cette dernière voie qui est préférée aux applications dans le domaine de nanocomposites polymères.

I.10.3.1. Techniques « Bottom-Up » de bas en haut

Dans les processus « Bottom-Up », le graphène peut être préparé selon plusieurs techniques expérimentales telles que la technique de dépôt de vapeur chimique (DVC) [116, 117], décharge d'arc [118], croissance épitaxiale sur un substrat de SiC [119, 120], conversion chimique [121], ouverture de nanotube de carbone [122]. Les techniques DVC et croissance épitaxiale permettent la préparation des faibles quantités de feuillets de graphène et de larges tailles latérales. Elles sont plus attractives que le clivage micromécanique pour la production de graphène destiné aux études fondamentales et les applications électroniques. Toutefois, elles ne sont pas des sources privilégiées pour la production des nanofeuilles de graphène pour les nanocomposites polymères qui nécessitent une grande quantité de poudre de graphène.

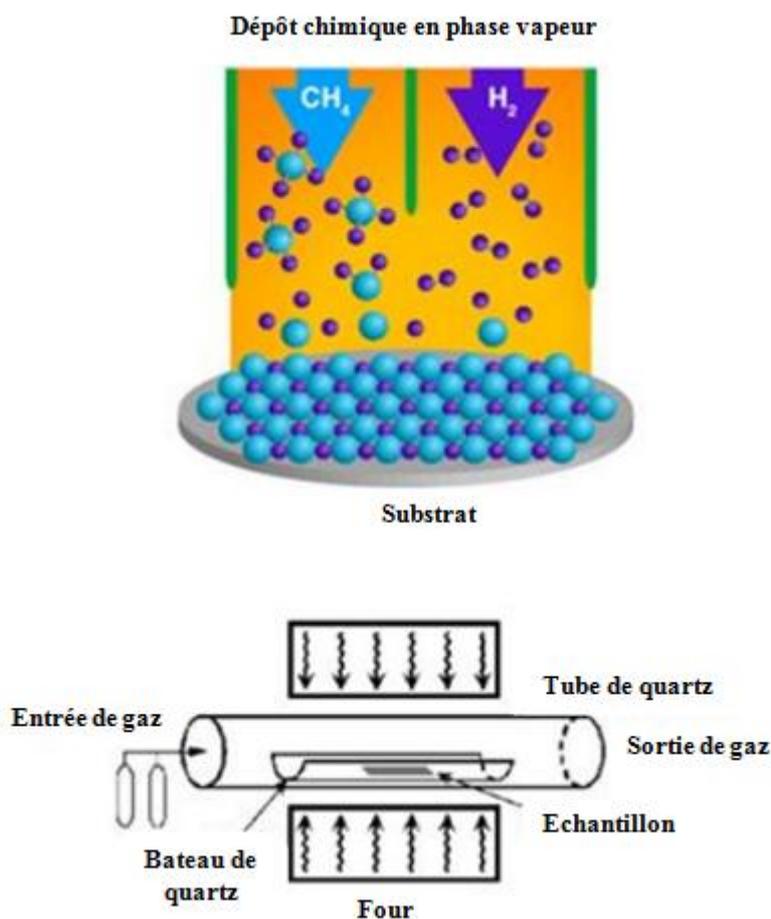


Figure I.15: Schémas du processus de croissance du graphène par DVC (haut) et d'un four pour la production du graphène par DVC (bas) [116].

I.11.3.2. Techniques « Top-Down » de haut en bas

Dans les processus « Top-Down », les nanofeuillets de graphène ou graphène modifié peuvent être produits par l'exfoliation directe de graphite ou d'oxydes de graphite. En général, ces processus, à l'exception du clivage micromécanique, sont souhaitables en produire de larges quantité des nanofeuillets nécessaires à la fabrication des nanocomposites polymères. Les techniques « Top-Down » offrent plusieurs avantages économiques par rapport à celles « Bottom-Up ». La figure I.16 schématise les processus « Top-Down » dans où est utilisé le graphite ou l'oxyde de graphite comme matériaux de départ pour la production des nanofeuillets de graphène grand quantité. Les approches Top-Down seront discutées en détail dans les sections ultérieures.

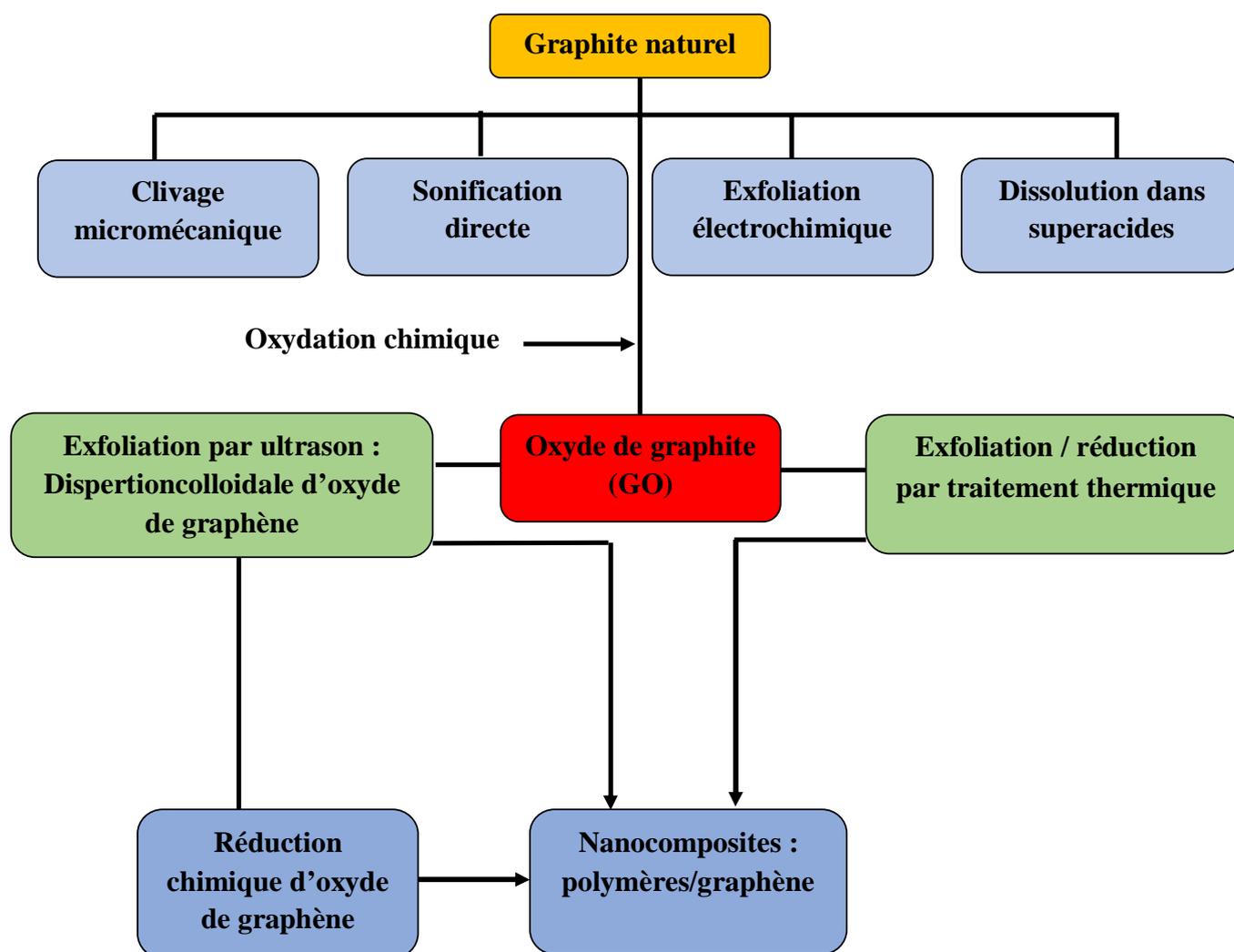


Figure I.16 : Les processus Top-Down pour la préparation du graphène ou le graphène modifié en commençant par le graphite naturel.

I.11.3.3. Synthèse l'oxyde de graphite et l'oxyde de graphène

Actuellement, les méthodes les plus prometteuses de production de nanofeuillets de graphène en grande quantité sont basées sur l'exfoliation et la réduction de l'oxyde de graphite. Celui-ci a été préparé par Brodie et al. en 1859 [123]. Ensuite, il a été également produit par des méthodes alternatives développées par Staudenmaier [124] ou Hummers et al. [125], respectivement durant les années 1890 et 1950, dans lesquelles le graphite est oxydé à l'aide d'acides minéraux forts et des agents oxydants tels que KMnO_4 , KClO_3 , et NaNO_3 en présence de l'acide sulfurique (H_2SO_4) ou de son mélange avec de l'acide nitrique (HNO_3). Ces réactions destinées à atteindre des niveaux similaires d'oxydation (ratio C: O d'environ 2:1) [126] susceptible de perturber la structure électronique délocalisée du graphite et lui conférer une variété de fonctions chimiques à base d'oxygène à la surface de chaque plan du graphite. En effet, analogue au graphite, composé d'un empilement de feuilles de graphène, l'oxyde de

graphite est composé de feuilles d'oxyde de graphène empilées (Figure I.17) d'un espacement intercouche de 6 et 10 Å en fonction de la quantité de molécules de H₂O présentes entre les plans du graphite durant les processus d'oxydation [127]. Il faut encore préciser que l'oxyde de graphite reste encore un sujet à débat [126].

I.11.3.4. Synthèse du graphène par la réduction chimique d'oxyde de graphène

Dans les méthodes de la réduction chimique, une dispersion stable de l'oxyde de graphène est produite suivie par une réduction des nanofeuillets d'oxyde de graphène exfolié (Figure I.17). Cependant, comme indiqué ci-dessus, des dispersions stables de l'oxyde de graphène peuvent être obtenues en utilisant de l'eau ou des solvants organiques à l'aide d'un traitement de sonification ou agitation mécanique. La réduction chimique consiste à enlever les groupes contenant l'oxygène présents à la surface et les bords de l'oxyde de graphène.

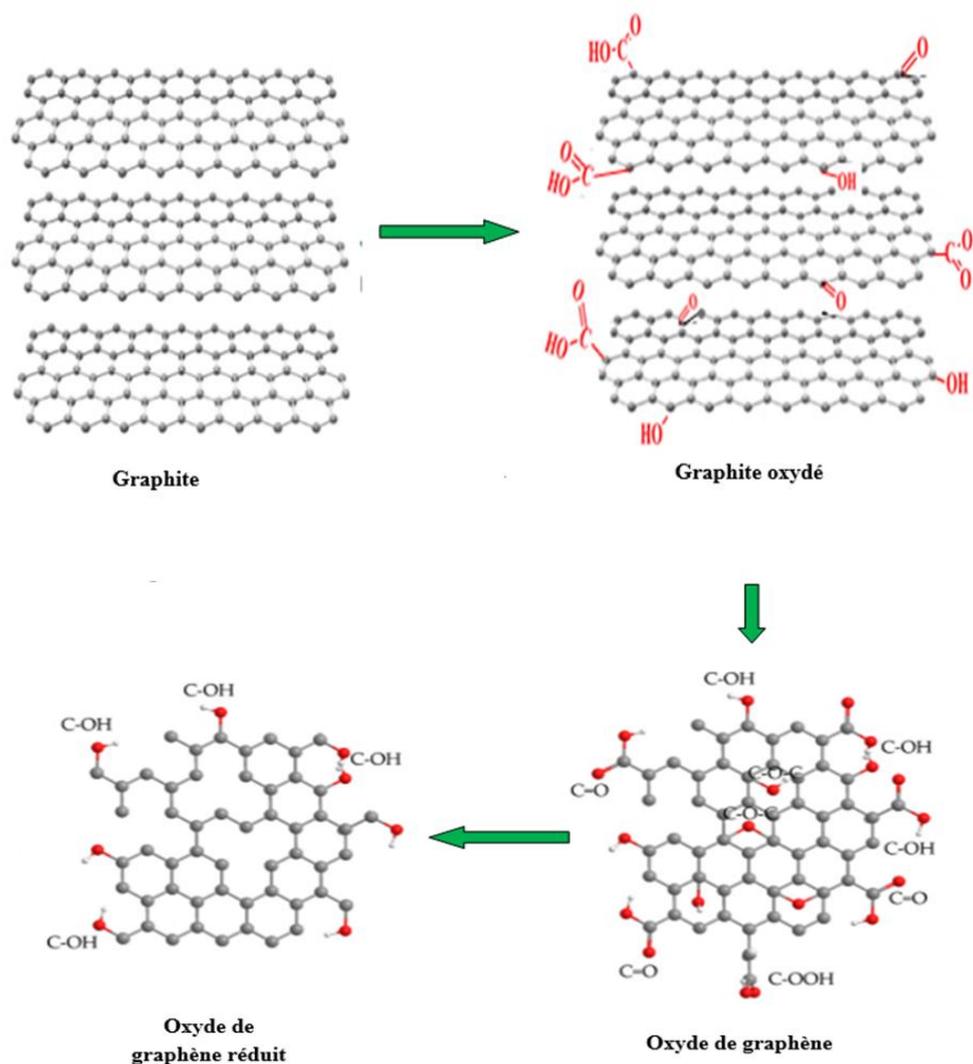


Figure I.17 : Mécanisme Production du graphène par voie chimique.

Les suspensions colloïdales d'oxyde de graphène et sa version traitée organiquement peuvent être chimiquement réduits en nanofeuillets de graphène utilisant des différents réducteurs chimiques tels que l'hydrate d'hydrazine [128-130], la diméthylhydrazine [131], le borohydrure de sodium suivi par l'hydrazine [132], l'hydroquinone [133], le TiO₂ irradiée par UV [134], les composés contenant du soufre [135], la Vitamine C [136], les atomes de Fer [137] et l'hydroxyde de sodium [138]. Ltankovitch et al, ont proposé le mécanisme de réduction chimique de l'oxyde de graphène utilisant l'hydrate d'hydrazine (Figure I.18) [128].

Parmi les méthodes de réduction chimique, l'hydrazine ou ses dérivés [128-131] sont bien admis en tant qu'agents réducteurs pour leur efficacité de réduction de l'oxyde de graphène. Cependant, l'hydrazine étant très toxique et explosive, elle devrait être évitée pour des productions à l'échelle industrielle [135]. Bien que le borohydrure de sodium ait montré une excellente capacité de réduction de l'oxyde de graphène, sa propriété d'hydrolyse peut rendre difficile à l'obtention d'une solution aqueuse stable de borohydrure de sodium, conduisant à une faible efficacité de réduction [135]. D'autres agents de réduction peuvent réduire l'oxyde de graphène, mais la capacité de désoxydation est beaucoup plus faible que celle possible avec l'hydrazine.

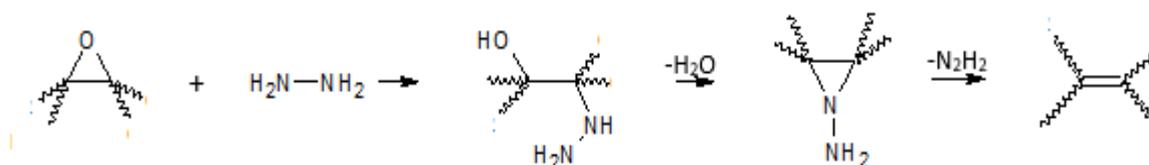


Figure I.18: Mécanisme proposé pour la réduction chimique d'oxyde de graphène en utilisant l'hydrazine hydraté [128].

La méthode de synthèse par voie chimique possède des inconvénients tels que :

1- Lenteur :

En général, la durée de la réaction s'étend sur une semaine ou plus. En outre, le lavage et le séchage du graphène synthétisé prennent également assez de temps.

2- Cout et qualité :

Pour produire du graphène, l'oxyde du graphène produit doit être réduit en utilisant des agents réducteurs appropriés. Ceci entraîne une grande consommation de produits. De plus, le produit ainsi obtenu n'est pas sans défauts ; les liaisons CO présentes limitent les propriétés électriques et mécaniques du graphène formé.

3- Soucis environnementaux :

L'usage de l'acide sulfurique, toxique et corrosif, induit également des préoccupations environnementales sévères qui limitent la production du graphène suivant la méthode de Hummer à grande échelle.

I.11.4. Synthèse électrochimique (Exfoliation)

La synthèse électrochimique est une méthode moins coûteuse et plus écologique. Elle est potentiellement capable de produire en masse du graphène à quelques couches. Utilisant la méthode d'exfoliation électrochimique, Liu et al [139] ont décollé le graphène du graphite à l'anode grâce à une solution qui rend le graphène susceptible d'être transformé sous forme de film sur la plupart des substrats.

Récemment, un nouveau processus de synthèse du graphène de haute qualité en une étape a été développé. Cette méthode a d'abord été rapportée par Ching-Yuan Su et al. en 2011 [140]. Dans cette méthode (figure I.20), une exfoliation électrochimique du graphite a été réalisée dans une solution de H_2SO_4 0,5 M en utilisant le graphite comme anode et le platine comme cathode. Un graphène de haute qualité a été obtenu mais d'un rendement inférieur à 8%. Les feuilles de graphène ainsi obtenues ont été traitées par le diméthylformamide (DMF) et converties dans une configuration proche d'un film mettant en œuvre de nombreuses feuilles de graphène à proximité étroite. Récemment, Parvez et al. [141] ont également utilisé la méthode d'exfoliation électrochimique pour la synthèse du graphène. Ils ont obtenu des feuilles de graphène relativement de grandes tailles latérales ($\sim 10 \mu\text{m}$) dans une solution H_2SO_4 (0,1 M). Il est donc évident que l'électrolyte joue un rôle crucial dans le rendement et la qualité du graphène synthétisé électrochimiquement. La présence d'ions SO_4^{2-} de taille d'environ $4,60 \text{ \AA}$ [142], soit près de 1,37 fois plus élevé que l'espacement intercouche ($3,35 \text{ \AA}$) du graphite. L'application d'une sous tension de l'ordre de 1 à 10 V provoque l'insertion des ions SO_4^{2-} au sein de l'intercouches graphitiques tel que ces dernières augmentent à environ de $\sim 4,60 \text{ \AA}$. Ladite augmentation de l'espace entre les couches est due à l'affaiblissement de la liaison de Van der Waals qui conduit probablement à une exfoliation comme le montre la figure I.19.

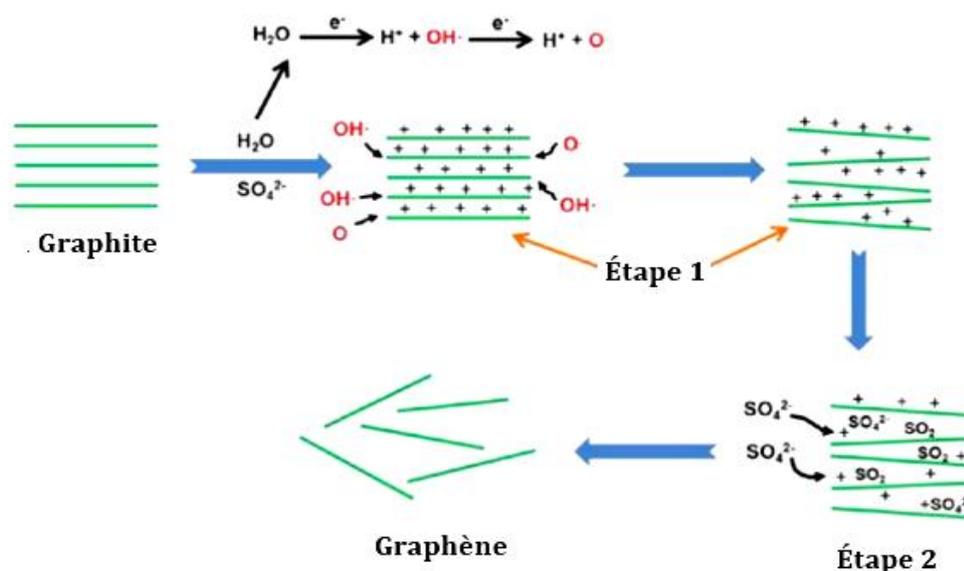


Figure I.19 : Illustrations schématiques du mécanisme proposé d'exfoliation électrochimique [141].

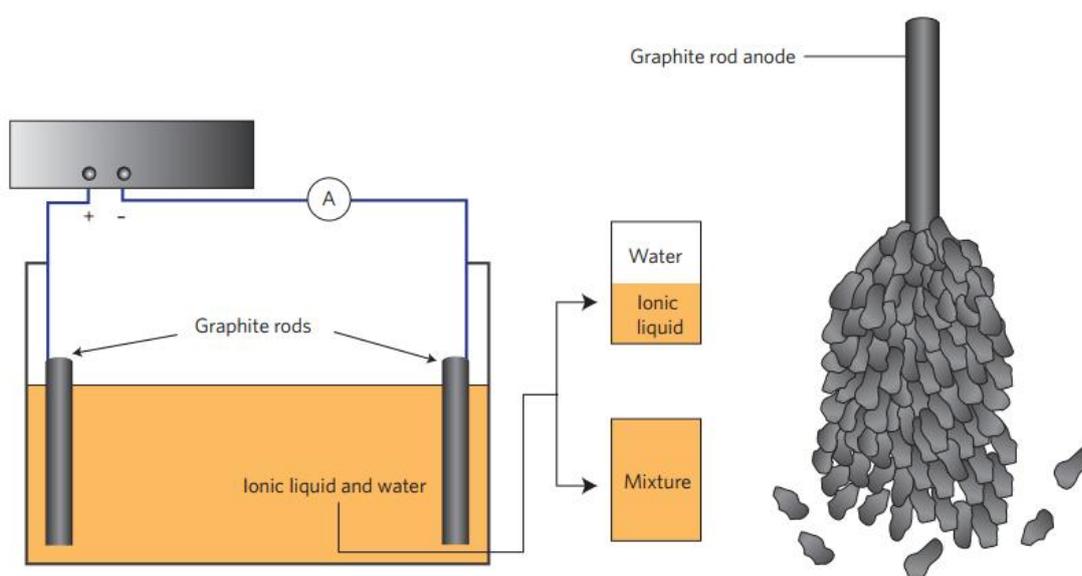


Figure I.20 : Schéma d'expérimental (à gauche) et l'exfoliation de l'anode (à droite) [143].

Il existe un autre procédé d'obtention de nanofeuilles de graphène par utilisation d'un électrolyte alcalin KOH [144]. Ceci étant, l'exfoliation électrochimique ayant été réalisée en cellule d'électrolyse dans une solution de potasse à pH ~ 13 , d'une feuille de graphite comme anode et d'un fil de Platine comme cathode. L'avantage de l'électrolyte alcalin étant l'absence d'oxydation de l'anode graphitique, en particulier sur ses bords. L'exfoliation électrochimique a été effectuée en appliquant d'abord une tension continue de + 3V pendant 100 secondes. Ensuite, des tensions élevées (+ 10V et -10V) ont été appliquées sur l'anode à intervalles réguliers de 5 secondes. L'application de hautes tensions sur l'anode a entraîné l'exfoliation progressive du

graphite à travers les bords. Pour exfolier de manière appréciable les flocons de graphite, le processus dure près de 30 minutes. Au cours de l'exfoliation, il se forme deux types de flocons de graphite déposés au fond de la cellule. Les flocons déposés ont l'aspect des morceaux graphitiques épais incolore et translucides tandis que le second type d'échantillon graphitique flotte à la surface de l'électrolyte. En outre, les flocons déposés se sont avérés être constitués de quelques couches de graphène. Les ions OH^- sont de taille de $\sim 0,958 \text{ \AA}$ [145], ce qui est insignifiant par rapport à l'espacement graphitique entre les couches à savoir $3,35 \text{ \AA}$. Il est de même pour les ions OH^- hydratés de taille de $\sim 2,503 \text{ \AA}$ [145], ce qui est également insignifiant par rapport à l'espace entre les couches de graphite. Compte-tenu des affirmations que nous venons d'exposer, nous sommes en droit de supposer que l'exfoliation électrochimique s'explique par le mécanisme selon lequel l'électrolyte utilisé contient des ions OH^- hydratés (taille $\sim 2,503 \text{ \AA}$). Sous l'effet du champ électrique appliqué, les ions OH^- hydratés s'insèrent au sein des couches graphitiques superposées, provoquant ainsi leur polarisation. Dans les conditions citées, les ions OH^- hydratés seront couplés aux couches graphitiques suite au phénomène d'interaction électrostatique. Sous l'effet des forces électriques optimales, les ions hydratés exercent une traction sur les couches graphitiques de l'empilement vers le haut et vers le bas, ce qui donne lieu à la formation d'une succession de bicouches de graphène hydraté-graphène qui flotte dans la solution électrolytique alcaline. Dans le cas de l'empilement-collage des couches sous l'action de l'étirement de la couche de graphite sous l'effet des ions OH^- hydratés, l'on assiste à la formation d'une seule couche unique de graphène.

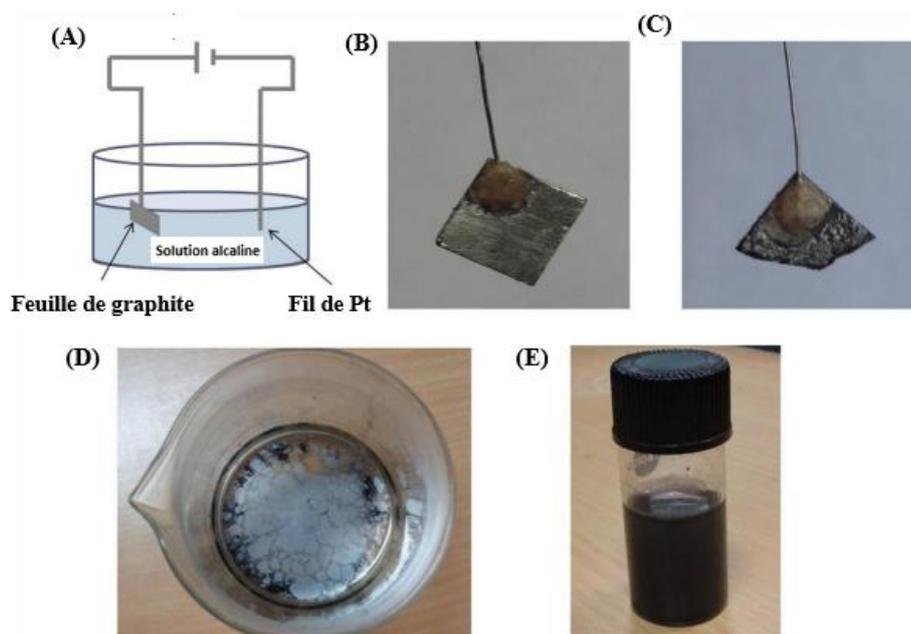


Figure I.21 : (A) Illustration schématique de la configuration de l'exfoliation électrochimique. Images optiques de (B) feuille de graphite avant exfoliation (C) feuille de graphite après exfoliation (D) feuilles de graphène flottant à la surface de l'électrolyte et (E) feuilles de graphène dispersées dans une solution de DMF [144].

I.11.5. Nanocomposites polymères organiques conducteurs /graphène

Au présent paragraphe, nous présentons un aperçu sommaire sur les techniques les plus efficaces couramment utilisées pour la fabrication des nanocomposites polymères organiques conducteurs à partir des dérivés du graphène. Comme nous venons de l'affirmer, le graphène peut être facilement exfolié/dispersé dans l'eau ou dans des solvants organiques selon plusieurs procédés. Ainsi, un nombre de techniques (chimiques, électrochimiques et physiques), ont été conçues en utilisant la technique du mélange en solution en vue de synthétiser des nanocomposites POC à base des dérivés du graphène. L'on peut citer, à titre d'exemple, le cas de la polyaniline/graphène [83, 146-150] et le polythiophène/graphène [151-153], tous deux fabriqués avec les dérivés du graphène et les polymères organiques conducteurs.

Suite à la découverte du graphène, le mérite revient à Stankovith et al. auteurs de la technique de développement des nanocomposites polymère/graphène par mélange en solution de l'oxyde de graphène avec le polystyrène (PS), suivi d'une réduction chimique, in-situ, de l'oxyde de graphène en graphène, utilisant l'hydrate d'hydrazine [128]. Faisant suite à ladite découverte, de nombreux nanocomposites ont été développés à partir des matrices de polymères grâce à la méthode de réduction chimique in-situ [154-156]. Le développement qui en était suivi à porté sur

le graphène thermiquement réduit largement incorporé dans une variété de matrices polymères en mélange avec des solvants organiques [157-160].

Toujours concernant les techniques propres à la fabrication des polymères organiques conducteurs, les nanocomposites à base du graphène ou de l'un de ses dérivés peuvent également être fabriqués suivant la méthode d'électropolymérisation de monomères. En effet, le graphène ou l'un de ses dérivés est d'abord additionné d'une solution du monomère puis dispersé dans un électrolyte par sonication dans un bain à ultrasons ensuite agité par agitateur magnétique [150].

Il a été démontré que pour fabriquer de nouveaux systèmes nanocomposites de hautes performances, les techniques de mélange en solution représentent les méthodes les plus efficaces pour la dispersion des nanofeuilles du graphène dans des matrices des polymères. Cependant, vu les tolérances économiques et environnementales relatives à la technique en question, de tels procédés en sont tout à fait limités.

Références

- [1] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 578 (1977).
- [2] A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, *Chemical Communications*. 14 (1979) 635.
- [3] K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, R.H. Geiss, W.D. Gill, J.F. Kwak, J.A. Logan, J.F. Rabolt, G.B. Street, *Chemical Communications*, (1979) 854.
- [4] M. Salmon, K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, M. Krounbi, *Journal of polymer science Part C, Polymer Letters*. 20 (1982) 187.
- [5] A. Pron, Z. Kucharski, C. Budrowski, M. Zagorska, S. Krichene, J. Suwalski, G. Dehe, S. Lefrant, *Journal of Chemical Physics*. 83 (1985) 5923.
- [6] H.S. Nalwa, L.R. Dalton, W.F. Schmidt, J.G. Rabe, *Polymer Communications*. 26 (1985) 240.
- [7] T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers Second Edition*, 1998, by Marcel Dekker, INC
- [8] N.K. Guimard, N. Gomez, C.E. Schmidt, *Prog. Polym.Sci.* 32 (2007) 876.
- [9] A.L. Briseno, A. Baca, Q. Z. Zhou, R. Lai and F.M. Zhou, *Analytica. Chimica.Acta.* 441 (2001) 123.
- [10] J.M. Pringlea, O. Ngamnac, J. Chenc, G.G. Wallace, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, *Synth. Met.* 156 (2006) 979.
- [11] H.S. Nalwa, *Advanced Functional Molecules and Polymers: Electronic and Photonic Properties*, Ed. Taylor and Francis. 3 (2001) 386.
- [12] A. Malinauskas, *Polymer*. 42 (2001) 3957.
- [13] I. Fernández, M. Trueba, C.A. Núñez, J. Rieumont, *Revista CENIC CienciasQuímicas*. 33 (2002) 121.
- [14] A.C. Cascalheira, S. Aeiya, P C. Lacaze, L.M. Abrantes, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 2523.
- [15] A. J.C. Da Silva, F.A. R. Nogueira, O.A.S. Araùjo, J.G. Da Silva Junior, M. Navarro, J. Tonholo, A.S. Ribeiro, *Synth. Met.* 159 (2009) 2269.
- [16] N. Servagent. *Semiconducteur physic: fondamentale* [http:// www.optique ingenieur.org /eng/courses/OPI_ang_M05_C02/co/Contenu_02](http://www.optiqueingenieur.org/eng/courses/OPI_ang_M05_C02/co/Contenu_02). (Avril, 2008).
- [17] J.Y. Bergeron, L.H. Dao, *Electrical and Physical Properties of New Electrically Conducting Quasi-Composites. Poly (aniline-Co-N-Butylaniline) Copolymers. Macromolecules*. 25 (1992) 3332.

- [18] Arnaud François. MESURES DE BRUIT EN 1/f SUR DES COMPOSITES : POLYANILINE / POLYMETHACRYLATE DE METHYLE, Joseph- Fourier Grenoble I, (2004).
- [19] J. Tsukamoto, A. Takahashi, K. Kawasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 125.
- [20] Taouil, A.E. Effets Des Ultrasons Haute Fréquence Sur L'électrosynthèse Des Polymères Conducteurs, Université de Franche-Comté, (2011).
- [21] H. Naarmann, N. Theophilou, Synth. Met. 22 (1987) 1.
- [22] H. Bejbouji, PhD thesis, the University of Hassan Premier, (2009).
- [23] A. J. Heeger, Synth. Met. 125 (2001) 4.
- [24] N. Bohli. Thèse, Université de Bordeaux, France (2009).
- [25] T. Yamamoto, K. Saneshika, A. Yamamoto, J. Polym. Sci., Letters Ed. 18 (1980) 9.
- [26] J. W. Lin, Polym. Sci., Polym.Chem. Ed. 18 (1980) 2869.
- [27] T. Yamamoto, K. Saneshika, A. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. 56 (1983) 1497.
- [28] R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, Chemistry Express. 1 (1986) 635.
- [29] P. Buvat, P. Hourquebie, Synth. Met. 101 (1999) 17.
- [30] N. Sato, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, Synth. Met. 101 (1999) 132.
- [31] S. H. Jin, H. J. Lee, Y. K. Sun, H. D. Kim, K.N.Koh, Y.S. Gal, D.K. Park, Eur. Polym. Journal, 35 (1999) 89.
- [32] A. Laforgue, P. Simon, C. Sarrazin, J. F. Fauvarque, Journal of Power Sources 80 (1999) 142.
- [33] L. Kreja, W. Czervinski, J. Kurzawa, M. Kurzawa, Synth. Met. 72 (1995) 153.
- [34] X. Hu, L. Xu, Polymer 41 (2000) 9147.
- [35] F. Andreani, E. Salatelli, M. Lanzi, F. Bertinelli, A. M. Fichera, M. Gazzano, Polymer 41 (2000) 3147.
- [36] C. Lee, K. J. Kim, S. B. Rhee, Synth. Met. 69 (1995) 295.
- [37] T. Olinga, B. François, Synth. Met. 69 (1995) 297.
- [38] V.M. Niemi, P. Knuuttila, J.E. Österholm, J. Korvola, Polymer. 33 (1992) 1559.
- [39] M. R. Andersson, W. Mammo, T. Olinga, M. Svensson, M. Theander, O. Inganäs, Synth. Met. 101 (1999) 11.
- [40] S. Masubuchi, R. Imai, K. Yamazaki, S. Kazama, J. Takada, T. Matsuyama, Synth. Met. 101 (1999) 594.
- [41] S. Kitao, T. Matsuyama, M. Seto, Y. Maeda, S. Masubushi, S. Kazama, Synth. Met. 69 (1995) 371.
- [42] M.B. Inoue, E.F. Velasquez, M. Inoue, Synth. Met. 24 (1988) 223-229.
- [43] G. Kobmehl, G. Chatzitheodorou, Makromol. Chem., Rapid Commun. 2 (1981) 551.

- [44] J. Roncali, *Chemical Reviews* 92 (1992) 711.
- [45] K. Gurunathan, A. VadivelMurugan, R. Marimuthu, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar, *Materials Chemistry and Physics*. 61 (1999) 173.
- [46] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* 161 (1984) 51.
- [47] D.J. Guerrero, X. Ren, J.P. Ferraris, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1437.
- [48] J.P. Ferraris, M.M. Eissa, I.D. Brotherston, D .C. Loveday, *Chem. Mater.* 10 (1998) 3528.
- [49] C. Arbizzani, M. Catellani, M. Mastragostino, M. G. Cerroni, *J. Electroanal. Chem.* 423 (1997) 23.
- [50] H. Zouaoui, D. Abdi, A. Bahloul, B. Nessark, E. Briot, H. Groult, A. Mauger, C.M. Julien, *Mater. Sci. Eng., B*, 208 (2016) 29.
- [51] S. Aeiyaich, A. Kone, M. Dieng, J.J. Aaron, P.C. Lacaze, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 822.
- [52] Y. Gofer, J.G. Killian, H. Sarker, T.O. Poehler, P.C. Searson, *J. Electroanal. Chem.* 443 (1998) 103.
- [53] O.A. Semenikhin, L. Jiang, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Synth. Met.* 110 (2000) 195.
- [54] M. Leclerc, F. M. Diaz, G. Wegner, *Makromol. Chem.* 190 (1989) 3105.
- [55] F. Garnier, G. Tourillon, J. Y. Barraud, H. Dexpert, *J. Mat. Science.* 20 (1985) 2687.
- [56] H. Letheby, *J. Chem. Soc.* 15 (1862) 161.
- [57] D.M. Mohilner, R.N. Adams, W.J. Argersinger, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3618.
- [58] A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*125 (2001) 11.
- [59] A. Ray, G.E. Asturias, D.L. Kershner, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.* 29 (1989) 141.
- [60] A. Wu, E.C. Venancio, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*157 (2007) 303.
- [61] A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Chem. Soc.* 88 (1989) 317.
- [62] J. Yano, S. Yamasaki, *Synth. Met.* 102 (1999) 1157.
- [63] T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 177 (1984) 293.
- [64] P.F. Cao, J. D.Mangadlaoa, R.C. Advincula, *Polymer Reviews.* 55 (2015) 706.
- [65] D. Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard, *Anal. Chim.Acta.* 475 (2003) 1.
- [66] A. Boyle, J.F. Penneau, E. Geniès, C. Riekkel, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 30 (1992) 265.
- [67] A.A. Syed, M.K. Dinesan, *Talanta.* 38 (1991) 815.
- [68] A. Malinauskas, *Polymer.* 42 (2001) 3957.
- [69] P.N. Adams, P.J. Laughlin, A.P. Monkman, A.M. Kenwright, 37 (1996) 3411.

- [70] A. Pron, F. Genoud, C. Menardo, M. Nechtschein, *Synth. Met.* 24 (1988) 193.
- [71] L. Vincent, F. Miomandre, S. Picart, *Bull. Union Phys.* 95 (2001) 581.
- [72] J.K. Avlyanov, J.Y. Josefowicz, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 73 (1995) 205.
- [73] N.E. Agbor, M.C. Petty, A.P. Monkman, *Sens. Actuators B Chem.* 28 (1995) 173.
- [74] J. Stejskal, I. Sapurina, J. Prokeš, J. Zemek, *Synth. Met.* 105 (1999) 195.
- [75] I. Sapurina, A.Y. Osadchev, B.Z. Volchek, M. Trchová, A. Riede, J. Stejskal, *Synth. Met.* 129 (2002) 29.
- [76] I. Sapurina, A. Riede, J. Stejskal, *Synth. Met.* 123 (2001) 503.
- [77] F. Lallemand, D. Auguste, C. Amato, L. Hevesi, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Electrochem. Acta.* 52 (2007) 4334.
- [78] A.F. Diaz, J.A. Logan, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 111(1980) 111.
- [79] B. Wang, J. Tang, F. Wang, *Synth. Met.* 13 (1986) 329.
- [80] A. Watanabe, K. Mori, M. Mikuni, Y. Nakamura, M. Matsuda, *Macromolecules.* 22 (1989) 3323.
- [81] M. Gholamian, A.Q. Contractor, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 252 (1988) 291.
- [82] L.M. Abrantes, J.P. Correia, M. Savic, G. Jin, *Electrochem. Acta.* 46 (2001) 3181.
- [83] N. Harfouche, B. Nessark, F.X. Perrin, *J. Electroanal. Chem.* 75 (2015) 179.
- [84] S. Bhadra, D. Khastgir, N.K. Singha, J.H. Lee, *Progress in Polymer Science.* 34 (2009) 783.
- [85] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *Advanced materials,* 15 (2003) 917.
- [86] A. Babel, S.A. Jenekhe, *Journal of Physical Chemistry B,* 107 (2003) 1749.
- [87] C.D. Dimitrakopoulos, D.J. Mascaró, *IBM Journal of Research and Development,* 45 (2001) 11.
- [88] J. Joo, A J. Epstein, *Applied Physics Letters.* 65 (1994) 2278.
- [89] M.A. Soto-Oviedo, O.A. Araujo, R. Faez, M.C. Rezende, M-A. De Paoli, *Synth. Met.* 156 (2006) 1249.
- [90] Z. Liu, J. Zhou, H. Xue, L. Shen, H. Zang, W. Chen, *Synth. Met.* 156 (2006) 721.
- [91] T. Nakajima, T. Kawagoe, *Synth. Met.* 28 (1989) 629.
- [92] B. Wessling, *Synth. Met.* 93 (1998) 143.
- [93] C. Largeot, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France (2009).
- [94] F. Belhachemi, Thèse de Doctorat, Institut Polytechnique de lorraine, France (2001).
- [95] C. Largeot, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France (2009).
- [96] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mat.* 7 (2008) 845.
- [97] V.V.N. Obreja, *Phisica E,* 40 (2008) 2596.

- [98] J.K. Chang, S.H. Hus, W.T. Tasi, I.W. Sun, *J. Power Sources*, 177 (2008) 676.
- [99] A. Bahloul, B. Nessark, E. Briot, H. Groult, A. Mauger, K. Zaghbi, C.M. Julien, *J. Power Sources*, 240 (2013) 267.
- [100] Y.U. Jeong, A. Manthiram, *J. Electrochem. Sci.* 149 (2002) 1419.
- [101] J.C. Lasségues, *Supercondensateurs*, Technique de L'ingénieur (2001).
- [102] V.P. Pham, H.S. Jang, D. Whang, J.Y. Choi, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 6276.
- [103] A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nature Mater.* 6 (2007) 183-191.
- [104] A. Lax, R. Maxwell, *Natl. Trust Ann. Archaeol. Rev.* (1998) 18.
- [105] S.S. Weinberg, *The Stone Age in the Aegean*, 10th ed.; Cambridge University Press: Cambridge. 1 (2007).
- [106] S. Iijima, *Nature*. 354 (1991) 56.
- [107] H. W. Kroto, J.R. Heath, S.C.O'Brien et al. *Nature*. 318 (1985) 162.
- [108] P.R. Wallace, *Phys Revvol.* 71 (1947) 622.
- [109] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, *Science*. 306 (2004) 666.
- [110] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysarandal, *Science*. 321 (2008) 385.
- [111] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao et al., *Nano Lett.* 8 (2008) 902.
- [112] X. Du, I. Skachko, A. Barker et al., *Nature Nanotechnol.* 3 (2008) 491.
- [113] J.S. Bunch, S.S. Verbridge, J.S. Alden et al., *Nano Lett.* 8 (2008) 2458.
- [114] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang et al. *Solid State Commun.* 146 (2008) 351.
- [115] M. D. Stoller, S. J. Park, Y. W. Zhu, *Nano Lett.* 8 (2008) 3498.
- [116] A. Reina, X. Jia, J. Ho et al. *Nano Letters*. 9 (2009) 30.
- [117] W. Xianbao, Y. Haijun, L. Fangming, *Chem. VaporDep.* 15 (2009) 53.
- [118] N. Li, Z. Wang, K. Zhao, *Carbon*. 48 (2009) 255.
- [119] E. Rollings, G.H. Gweon, S.Y. Zhou, *J. Phys. Chem. Solids*. 67 (2006) 2172.
- [120] M. Sprinkle, P. Soukiassian, W. A. de Heer et al. *Phys. Status Solidi RRL*.3A (2009) 91.
- [121] C. Yannick, K. Wim, *Chem. Phys. Chem.* 7 (2006) 1770.
- [122] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, *Nature*.458 (2009) 872.
- [123] B. Brodie, *C. Philos. Trans. R. Soc. London.* 149 (1859) 249.
- [124] L. Staudenmaier, *Ber.Dtsch. Chem. Ges.* 31(1898) 1481.
- [125] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958)1339.
- [126] D. R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, *Chem Soc Rev.* 39 (2010) 228.
- [127] M. Acik, C. Mattevi, C. Gong, *ACS Nano*. 4 (2010) 5861.
- [128] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, *Carbon*. 45 (2007) 1558.

- [129] J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 16201.
- [130] H. Wang, J. T. Robinson, X., *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 9910.
- [131] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, *Nature*. 442 (2006) 282.
- [132] Y. Si, E. T. Samulski. *Nano Lett.* 8 (2008) 1679.
- [133] G. Wang, J. Yang, J. Park, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 8192.
- [134] G. Williams, B. Seger, P. V. Kamat. *ACS Nano.* 2 (2008) 1487.
- [135] W. Chen, L. Yan, P. R. Bangal, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 19885.
- [136] M. J. F. Merino, L. Guardia, J. I. Paredes, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 6426.
- [137] Z.J. Fan, W. Kai, J. Yan, *ACS Nano.* 5 (2011) 191.
- [138] X. B. Fan, W. C. Peng, Y. Li, *Adv. Mater.* 20 (2008) 4490.
- [139] N. Liu, F. Luo, H. Wu, Y. Liu, C. Zhang, J. Chen, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 1518.
- [140] C.Y. Su, A.Y. Lu, Y. Xu, F.R. Chen, A.N. Khlobystov, L.J. Li, *ACS Nano.* 5 (2011) 2332.
- [141] K. Parvez, R. Li, S.R. Puniredd, Y. Hernandez, F. Hinkel, S. Wang, X. Feng, K. Mullen, *ACS Nano.* 7 (2013) 3598.
- [142] James E. House, *Inorganic Chemistry* (2008) 221.
- [143] N. Liu, F. Luo, H. Wu, *J. Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 1518.
- [144] P. Tripathi, C. Patel, R. Prakash, M. A. Shaz, O. N. Srivastava, *Ar Xiv preprint arXiv.* 1310 (2013) 7371.
- [145] Martin Chaplin, *Water Structure and Science*, <http://www.lsbu.ac.uk/water/ionisoh.html>
- [146] G. Li, Y. Li, H. Peng, Y. Qin, *Synth. Met.* 184 (2013) 10.
- [147] J. Xu, K. Wang, S.Z. Zu, B.H. Han, Z. Wei, *ACS.Nano.* 4 (2010) 5019.
- [148] P. Kumari, K.K. Khawas, S. Nandy, B.K. Kuila, *Electrochem .Acta.* 190 (2016) 596.
- [149] Z.F. Li, H.Y. Zhang, Q. Liu, L.L. Sun, L. Stanciu, J. Xie, *ACS. Appl. Mater. Inter.* 5 (2013) 2685.
- [150] A. Petrovski, P. Paunoviu0107, R. Avolio, M. Errico, M. Cocca, G. Gentile, A. Grozdanov, M. Avella, J. Barton, A. Dimitrov, *J Mat. Chem. phys.* 185 (2016) 83.
- [151] M.R. Karim, C.J. Lee, M.S. Lee, *J PolymSci Part A: PolymChem.* 18 (2006) 5283.
- [152] J. Zhao, Y. Xie, Z. Le, J. Yu, Y. Gao, R. Zhong, Y. Qin, Y. Huang, *Synth. Met.* 181 (2013) 110.
- [153] F. Alvi, M.K. Ram, P. Basnayaka, E. Stefanakos, Y.Goswami, A. Hoff, A. Kumar, *ECS. Trans.* 34 (2011) 167.
- [154] X. Zhao, Q. Zhang, D. Chen. *Macromolecules.* 43 (2010) 2357.
- [155] Z. Yang, X. Shi, J. Yuan et al. *Appl. Surf. Sc.* 257 (2010) 138.
- [156] K. Zhang, L. L. Zhang, X. S. Zhao et al. *Chem. Mater.* 22 (2010)1392.
- [157] H. Kim, Y. Miura, C. W. Macosko. *Chem. Mater.* 22 (2010) 3441.

- [158] T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich et al. *Nature Nanotechnol.* 3 (2008) 327.
- [159] S. Ansari, E.P. Giannelis. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 47 (2009) 888.
- [160] D. A. Nguyen, Y. R. Lee, A. V. Raghu et al. *Polym.Int.* 58 (2009) 412.

Chapitre II : Techniques expérimentales

Le deuxième chapitre porte sur la description de l'ensemble des dispositifs de caractérisation électrochimique, spectroscopique, structurale, thermique et morphologique.

Les techniques de caractérisation électrochimique utilisées en la présente étude comprennent la chronoampérométrie, la chronopotentiométrie, la voltammétrie cyclique (VC) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les techniques spectroscopiques comprennent, à leur tour, la spectroscopie UV-Vis, la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie Raman. La technique structurale, quant à elle, est un mode de caractérisation basé sur le principe de la diffraction des rayons X (DRX) par le matériau à étudier. En tant que techniques incontournables à ce type d'étude, les techniques morphologiques dont la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique en transmission (MET) ont également servi à la caractérisation des matériaux synthétisés. Pour clore la partie caractérisation, la technique thermique, en l'occurrence, l'analyse thermogravimétrique (ATG) a également contribué à porter sa part à la présente étude.

II.1. Produits Chimiques

II.1.1. Solvants et électrolytes supports

Dans la synthèse du graphène, l'acide sulfurique (H_2SO_4) est utilisé comme électrolyte et deux tiges de graphite de haute pureté comme électrodes.

Le solvant N, N-diméthylformamide (DMF) est utilisé pour la dispersion du graphène exfolié.

Les tests électrochimiques des films composites (PANI/GR) ont été effectués dans l'acide sulfurique 1M tandis que ceux du (PbTh/GR) dans l'acétonitrile et le perchlorate de lithium ($LiClO_4$), ce dernier ayant servi en tant qu'électrolyte support. Lesdits produits, proviennent de la firme Sigma-Aldrich.

II.1.2. Réactifs

- Réactifs utilisés dans la préparation des films de polymère
 - Aniline ($C_6H_5NH_2$) (Fig II.1 A).
 - Bithiophène ($C_8H_6S_2$) (Fig II.1 B).

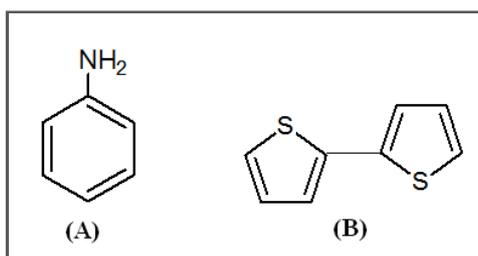


Figure II.1 : structure moléculaire de : (A) aniline et (B) bithiophène.

II.2. Techniques Experimentales

Les techniques électrochimiques, analytiques et spectroscopiques employées en cette étude comprennent la voltamétrie cyclique, la chronoampérométrie, la chronopotentiométrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique en transmission (MET), la spectrométrie UV- visible, la spectrométrie infrarouge (IRTF), spectroscopie Raman, l'analyse thermogravimétrique (ATG), la diffraction des rayons X et la méthode des quatre points.

II.2.1. Techniques d'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. Une plaque d'ITO ($R = 28 \Omega / \text{Sq}$) ou une plaque d'FTO (de SOLEMS) selon le type de dépôt. L'électrode de référence est du modèle calomel saturé en KCl (ECS) et l'électrode auxiliaire est une plaque de platine. L'électrode de travail constituée d'une plaque d'FTO et d'une plaque d'ITO sont tout d'abord rincées par l'éthanol, ensuite sous ultrasons avec de l'eau distillée puis avec l'acétone et enfin séchées à l'air libre . Le nettoyage de l'électrode est effectué avant chaque manipulation afin de garantir la fiabilité des résultats. Pour ce qui est du dispositif utilisé pour les mesures électrochimiques, celui-ci comprend un potentiostat du type Voltalab PG 301, pour l'étude des composites (FTO/PANI, FTO/PANI-GR) et (ITO/PbTh, ITO/PbTh-GR), assisté par micro-ordinateur et doté d'un logiciel permettant à la fois de sélectionner la technique électrochimique ciblée et de fixer les paramètres opératoires, à savoir, la chronoampérométrie, la chronopotentiométrie, la voltampérométrie cyclique (VC), la charge-décharge galvanostatique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les données fournies à l'issue de l'ensemble des tests sont traitées puis acquises sur support externe. Le montage utilisé est représenté par la Figure II.2.



Figure II.2 : Montage expérimental utilisé pour les tests électrochimiques.

Les techniques électrochimiques utilisées dans cette étude sont :

II.2.1.1. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (VC) est une technique électroanalytique pouvant être utilisée pour l'étude des réactions d'électrodes simples et complexes [1-5]. Dans une étude analytique, elle est la première expérience à effectuer. De manière générale, toute solution contenant des espèces électroactives est employée dans un électrolyte support totalement dissocié permettant la saturation de la solution et le déplacement des espèces électroactives en régime de diffusion pure [1].

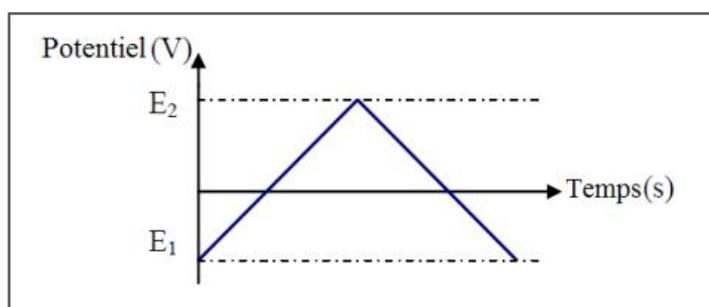


Figure II.3 : Variation du potentiel appliqué à la cellule en fonction du temps [4].

Pour réaliser une voltammétrie cyclique, il est nécessaire d'appliquer à l'électrode un potentiel de balayage variant linéairement avec le temps entre deux limites de potentiel E_1 et E_2 prédéterminées (figures II.3). L'opération est menée à une vitesse constante appelée vitesse de balayage pendant lequel la variation du courant est enregistrée. Un balayage

complet aller-retour du potentiel appliqué à la même vitesse est appelé cycle [2]. Il en est généralement répété plusieurs fois ou balayages répétitifs. Sur le plan graphique, chaque cycle est représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué. On en obtient une forme de tracé dit voltammogramme (figure II.4).

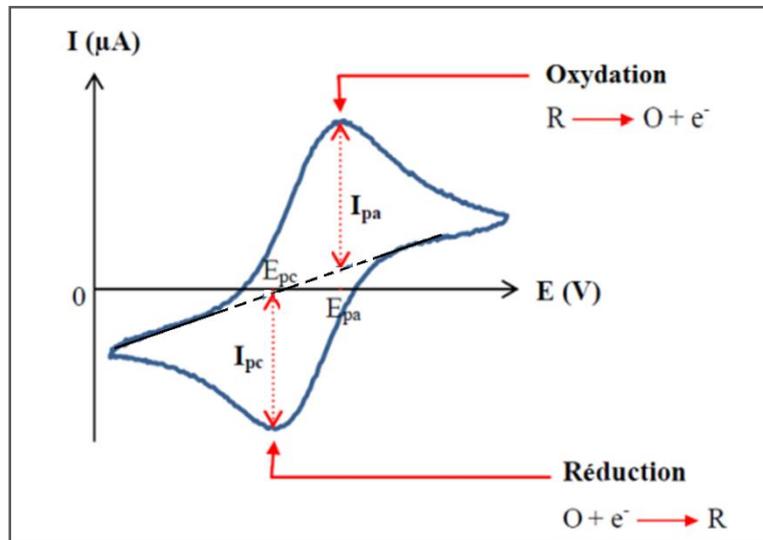


Figure II.4 : Profil courant-potential typique pour un voltammogramme cyclique [4].

Les voltammogrammes résultants comportent un ou plusieurs pics, chacun étant caractéristique d'une réaction à l'électrode de travail. L'analyse de ces voltammogrammes permet de déterminer les mécanismes, le nombre d'électrons échangés au cours des réactions électrochimiques ainsi que le processus de transport contrôlant ces réactions. Les expériences sont réalisées dans des solutions non-agitées au moyen d'électrodes fixes de dimensions millimétriques telles que la diffusion normale soit la forme prédominante de transport de masse vers l'électrode. Au début de l'expérience, en raison du faible courant, il ne se produit aucune réaction redox. Or, avec la croissance du potentiel imposé au voisinage de l'électrode, se des réactions d'oxydation accompagnées de formation d'espèces réduites donnant lieu à un transfert d'électrons à l'électrode de travail. Les espèces réduites diffusent vers l'électrode de travail. Au fur et à mesure de l'augmentation du potentiel imposé, le transfert d'électrons s'accélère entraînant ainsi la croissance de l'intensité du courant détecté qui croît à son tour jusqu'à une valeur maximale due à l'appauvrissement graduel en réactifs de la solution à proximité de l'électrode. A ce stade, le phénomène de diffusion des espèces réduites se rétracte. [3-6].

II.2.1.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode offre un intérêt particulier dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques. Elle permet aussi, à l'aide des modèles théorique, de mettre quantitativement

en évidence les phénomènes de nucléation puis de croissance cristalline [7]. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell (absence de complication cinétique) [8].

$$i = nFC \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.1})$$

avec :

i : Densité du courant appliquée (A/cm^2).

n : Nombre d'électrons d'échange.

F : Constante de Faraday ($96500 \text{ C}/\text{mol}$).

D : Coefficient de diffusion (cm^2/s).

C : Concentration (mol/l).

t : Temps (s).

La courbe courant-temps relative à la germination tridimensionnelle (Figure II.5) comprend trois zones distinctes [9, 10] :

Zone 1 : Correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes de nucléation

Zone 2 : Correspond à la croissance des germes ainsi formés

Zone 3 : fait état de la diffusion des ions dans la solution atteint l'étape limite de la réaction

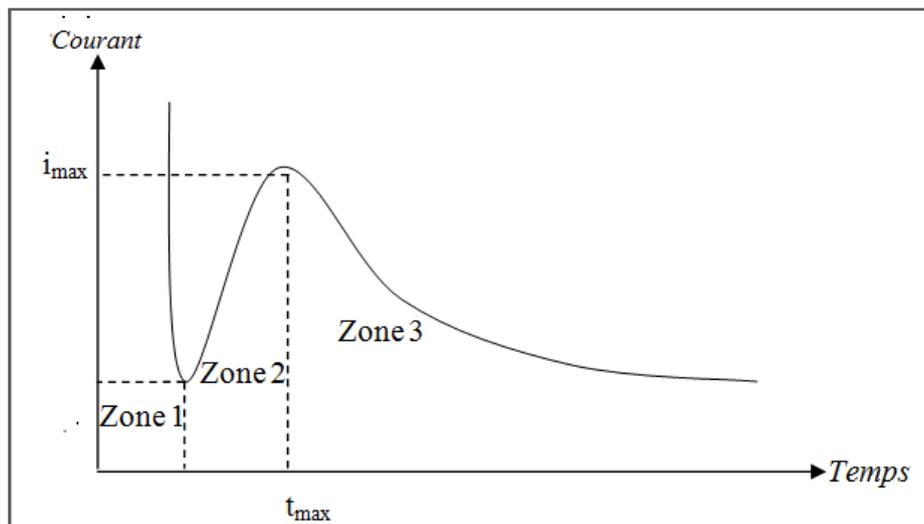


Figure II.5 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.

II.2.1.3. Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie consiste à mesurer en fonction du temps, sous une densité de courant i (A/cm^2) imposée, la variation du potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence. Cette variation dépend du changement de concentration de l'espèce étudiée au sein de l'électrode (figure II.6) [11, 12].

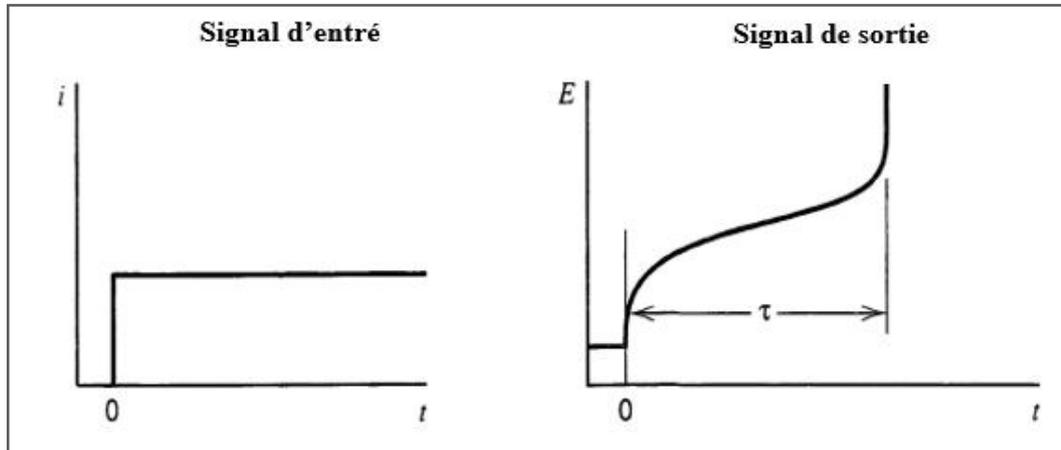


Figure II.6 : Courbe Potentiel-temps de chronopotentiométrie.

La méthode chronopotentiométrique est généralement utilisée pour évaluer le nombre de réactions se déroulant à l'électrode de travail. En fait, chaque palier observé est associé à un processus électrochimique [3]. Cette méthode s'effectue avec un appareillage et installation simples. La première théorie gérant ces réactions fut développée par Sand en 1901 [13]. Les deux secteurs de temps durant lesquels le potentiel augmente rapidement sont caractéristiques de la courbe temps-potentiel. D'un point de vue analytique, un temps de transition τ est important; il est égal au temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce électroactive s'annule au voisinage de l'électrode.

En supposant que la diffusion des ions est linéaire et que le temps, durant lequel l'intensité est imposée, est suffisamment court pour rendre négligeable la diffusion des ions de la solution vers la couche de diffusion, le temps de transition τ dépendra alors de la densité de courant selon la loi de Sand [3, 14-16] :

$$\frac{i\sqrt{\tau}}{c} = 0,5 * \pi^{0,5} nFD^{0,5} \quad (\text{II.2})$$

Avec i : la densité de courant ($A\ cm^{-2}$)

τ : le temps de transition (s)

Une fois cette relation est satisfaite, il sera possible de démontrer la limitation de la réaction et calculer le coefficient de diffusion.

II.2.1.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La Spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'étudier un système électrochimique et d'obtenir des informations ayant trait à la cinétique des phénomènes électrochimiques. Les propriétés physiques et chimiques du système électrochimique peuvent être mises en corrélation avec un ou plusieurs éléments (résistances, capacités et inductances) d'un circuit électrique équivalent afin de vérifier un mécanisme électrochimique. D'un point de vue plus spécifique, l'impédance électrochimique décrit la réponse d'un système électrochimique à une tension ou à un courant alternatif en fonction de sa fréquence. Etant donné que selon la loi d'Ohm, l'impédance (Z) s'exprime en Ohm (Ω), la résistance et l'impédance traduisent une résistance du système au passage du flux d'électrons (courant). En courant alternatif, cette résistance s'appelle impédance et peut être décomposée en plusieurs facteurs. Compte-tenu du cas de la cellule électrochimique, l'on pourrait alors en déduire que la cinétique de transfert de charge aux électrodes, la vitesse des réactions chimiques à ces mêmes électrodes ainsi que la diffusion des espèces de la solution vers l'électrode constituent de minimes phénomènes résistifs dont dépend l'impédance totale du système. Le modèle de Randles [17,18] permet de décrire l'impédance électrochimique d'une interface s'appliquant particulièrement aux phénomènes physico-chimiques tels l'adsorption et la formation de film à la surface d'une électrode.

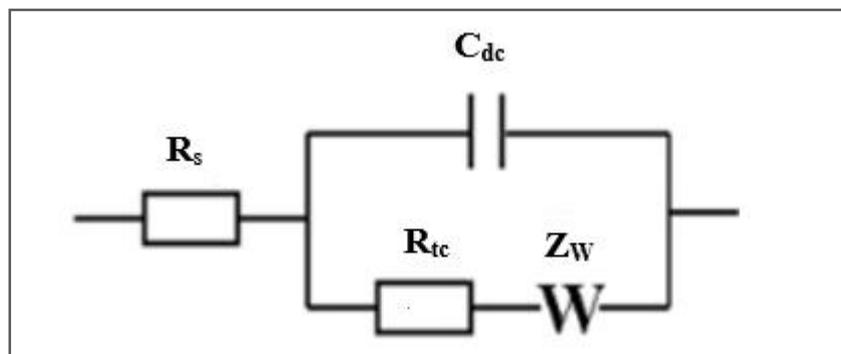


Figure II.7 : Circuit électrique équivalent de Randles.

Le circuit comprend :

R_{Ω} : résistance électrolytique.

R_{tc} : résistance de transfert de charge.

C_{dc} : capacité de la double couche.

Z_w : impédance de diffusion de Warburg

La technique a pour objet la détermination de la résistance de transfert de charge de l'interface solution/électrode. En général, la valeur du potentiel est fixée à celle correspondant au potentiel d'équilibre du système redox et la fréquence en est variée. La courbe de Nyquist

représentée en la figure (II.8) montre la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de cette impédance est le plus utilisée afin d'extraire la résistance de transfert de charge.

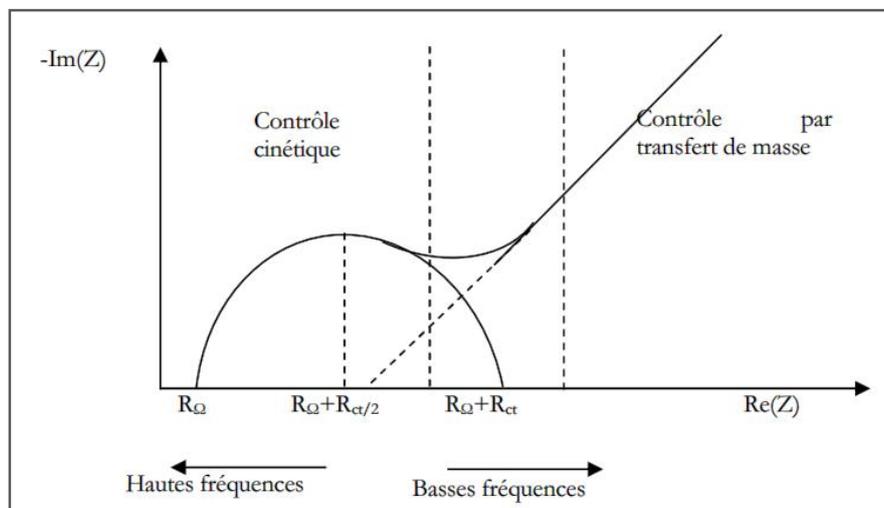


Figure II.8 : Diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles.

Le cas intermédiaire relatif à un modèle purement capacitif ou résistif conduit à l'obtention d'un demi-cercle à partir duquel il est possible de déduire plusieurs paramètres intéressants. Aux hautes fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses permettra d'avoir accès à la résistance ohmique du système (R_{Ω}). Or, aux basses fréquences, l'intersection dudit demi-cercle avec l'axe des abscisses fournit une bonne approximation de la résistance pure du système étudié ($R_{\Omega} + R_t$). Pour un système de type de Randles, cette résistance correspond à la somme de la résistance non compensée du système (résistance de l'électrolyte R_{Ω}) à laquelle s'ajoute la résistance due à la polarisation (résistance de transfert de charge R_{ct}) [19]. De ce à fait, la résistance de transfert de charge augmente lorsqu'il y a absorption de molécules sur la surface conductrice. Plus la surface est bloquée, et de manière générale lorsque la concentration de surface des molécules est grande, plus cette résistance augmente.

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été effectuées au potentiel d'abandon ($E_{i=0}$) à une amplitude de 10 mV et dans un domaine de fréquence compris entre 100kHz et 10mHz pour l'analyse des films composites (FTO/PANI, FTO/PANI-GR) et un domaine de fréquence compris entre 100 kHz et 100 mHz pour l'analyse des films (ITO/PbTh, ITO/PbTh-GR).

II.2.2. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie d'absorption Ultra-violet Visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est reposée sur le phénomène d'absorption de l'énergie électromagnétique par une substance. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la

radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. La longueur d'onde dans la région de l'ultraviolet est généralement exprimée en nanomètre (10^{-9} m) ou en angströms (10^{-10} m). L'absorption est portée en nombres d'ondes λ qui est mesuré en cm^{-1} . La région de l'ultraviolet proche est celle allant de 200 à 380 nm. L'atmosphère est transparente dans cette région et on peut utiliser du matériel optique en quartz pour balayer entre 200 et 380 nm. L'absorption de l'oxygène atmosphérique commence vers 200 nm et s'étend vers la région des longueurs d'ondes plus courtes accessibles à la spectrométrie ultraviolette sous courant d'azote ou sous vide (révélant la région allant de 200 à 185 nm).

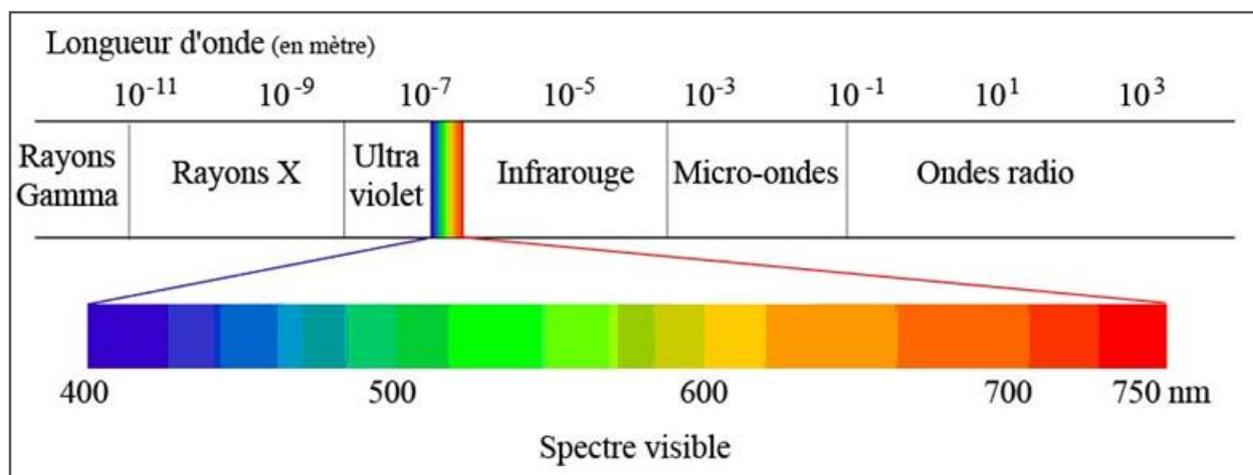


Figure II.9 : Domaine spectral de la lumière Visible.

Lorsque le rayonnement apporte une énergie $E = h\nu$, un électron de valence passe à un niveau excité et le rayonnement incident en est absorbé. Toute spectroscopie d'absorption correspond à une transition d'un état d'énergie faible vers un état d'énergie plus élevé [20]. Les spectres des molécules organiques enregistrés dans le visible et l'ultraviolet sont des spectres d'absorption. On les obtient à l'aide d'un spectrophotomètre qui compare, pour chaque longueur d'onde, l'énergie transmise à l'énergie incidente. La plupart des états excités ont une courte durée de vie. La majorité de l'énergie ultraviolette, absorbée et remise par fluorescence ou, phosphorescence ou peut être transformée en énergie thermique. Au cours du processus d'excitation, une molécule, absorbe un quantum d'énergie dont la valeur est donnée en fonction de la fréquence du rayonnement provoquant la transition, par la relation :

$$\Delta E = h \times \nu = \frac{h \times c}{\lambda} \quad (\text{II.3})$$

Où :

ΔE : Energie absorbée au cours de la transition électronique.

h : Constante de Planck = $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s.

ν : Fréquence (Hertz).

λ : Longueur d'onde (nm).

C: Vitesse de la lumière = $3 \cdot 10^8$ m s⁻¹ dans le vide.

La quantité d'énergie mise en jeu au cours de l'excitation est inversement proportionnelle à la longueur d'onde nécessaire pour provoquer la transition. Ainsi, une lumière de courte longueur d'onde est plus énergétique qu'une lumière de longueur d'onde supérieure. Les longueurs d'ondes caractéristiques de l'ultraviolet et du visible qui s'étendent de 50 à 900 nm environ elles fournissent généralement des énergies d'excitation électronique variant de 1000 à 35 kcal/mol.

La longueur d'onde de la radiation qui correspond au maximum d'absorption est désignée par λ_{\max} et l'intensité d'une bande est exprimée en générale en fonction du coefficient d'extinction molaire ϵ à partir de la loi de Beer-Lambert [21]:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \cdot C \cdot L = A \quad (\text{II.4})$$

Où :

I_0 : Intensité de l'énergie d'irradiation incidente.

I : Intensité de radiation émise par l'échantillon.

ϵ : Coefficient d'extinction molaire.

C : Concentration de la substance à analyser.

L : Epaisseur de la cellule à échantillon.

A : Absorbance.



Figure II.10 :spectrophotomètre double faisceau Shimadzu UV-1800.

L'analyse des films composites préparés a été effectuée en utilisant un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau UV-1800 (Shimadzu) (Figure II.10).

II.2.3. 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 absorbera le rayonnement pour marquer une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\ \mu\text{ m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration fondamentale des molécules.

Les spectres IR du graphène et composés synthétisés à l'état solide sont enregistrés à l'aide d'un Spectrophotomètre (IRAFFINITY-1S Shimadzu) (Figure II.11).



Figure II.11: Spectromètre IRAFFINITY-1S Shimadzu.

II.2.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est un modèle de spectroscopie moléculaire. C'est une technique d'analyse non destructive très sensible à la matière étudiée. Elle permet d'observer les états vibrationnels d'un matériau solide, liquide ou gazeux [22, 23]. La spectrométrie Raman est basée sur le phénomène de diffusion lié à la variation de la polarisabilité de la molécule au cours de la transition vibrationnelle.

L'analyse consiste à faire subir au matériau étudié une excitation énergétique. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique du type laser

(laser à Argon), une fraction des photons de la radiation est réfléchi ou absorbée et une autre fraction beaucoup plus faible en est diffusée. La radiation réémise est ensuite collectée puis analysée par un détecteur adéquat [24, 25].

Les expériences de diffusion Raman (Figure II.12) ont été réalisées au niveau du Laboratoire Couches Minces et Interfaces de l'Université de Constantine 1 à l'aide du spectromètre HORIBA Scientific RAM HR Evolution à source laser d'excitation émettant à 437 nm. Pour conserver le matériau, la sortie de la lumière laser a été réduite par des filtres neutres afin d'empêcher la destruction des films de polyaniline, de la polyaniline/graphène et de la poudre de graphène. Enfin, les mesures de diffusion Raman obtenues ont été enregistrées à température ambiante.



Figure II.12: Spectromètre RAMAN-HORIBA Scientific.

II.2.5. 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 de DRX de la poudre de graphène et de graphite ont été réalisées à l'aide du diffractomètre Rigaku modèle RINT 2100 avec un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

Les déplacements du détecteur et de l'échantillon sont assurés par deux moteurs. Les conditions de focalisation sont atteintes lorsque 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 rayons diffractés sont transformés en signaux mesurables.

Sur un diffractogramme X, l'information est déduite à partir 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 au le présent travail ont été réalisés sous des conditions d'enregistrement telles que le pas est de 0.05° et l'angle 2θ compris entre 10° et 80° . Toutes les analyses ont été menées à température ambiante.

II.2.6. 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 intervalle de températures croissantes et sous atmosphère contrôlée. Ainsi, cette technique permet la caractérisation en termes de décomposition des matériaux polymères et, ainsi définir leur stabilité dans un environnement donné. Sur le plan pratique, des échantillons dans des nacelles en ceramique ont subi les tests au moyen de l'équipement du type SDT instrument apparatus (TGA Q600) (Figure II.13) sous balayage d'azote ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), à une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et sur une plage de température de 25°C à 600°C .



Figure II.13: Image d'analyseur de thermogravimétrie (ATG Q600) type SDT.

II.2.7. Mesure de la conductivité électrique

La résistivité électrique est un paramètre très important dans la qualité des dispositifs conçus à semi-conducteur. La résistivité d'un matériau dépend de la densité de porteurs libres, de leur mobilité et, donc, des paramètres structuraux de la couche, 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 par rapport à celle des contacts. Or, dans le cas des semi-conducteurs, cette condition n'est que rarement satisfaite. Pour lever cette contrainte, on recourt à la méthode des quatre points qui permet d'effectuer la mesure de la conductivité des matériaux semi-conducteurs ou semi-isolants.

En effet, dans cette méthode non destructive, le courant est injecté en deux points 'a' et 'd' (Figure II.14), ensuite la tension entre deux autres points distincts 'b' et 'c' en est mesurée. A cet effet, les pointes distantes d'une longueur 's' doivent être situées au centre de l'échantillon. Etant donné que la mesure de la tension est ainsi découplée de l'injection du courant, l'effet de la résistance de contact en est éliminé (l'appareil de mesure de tension a une impédance d'entrée très élevée).

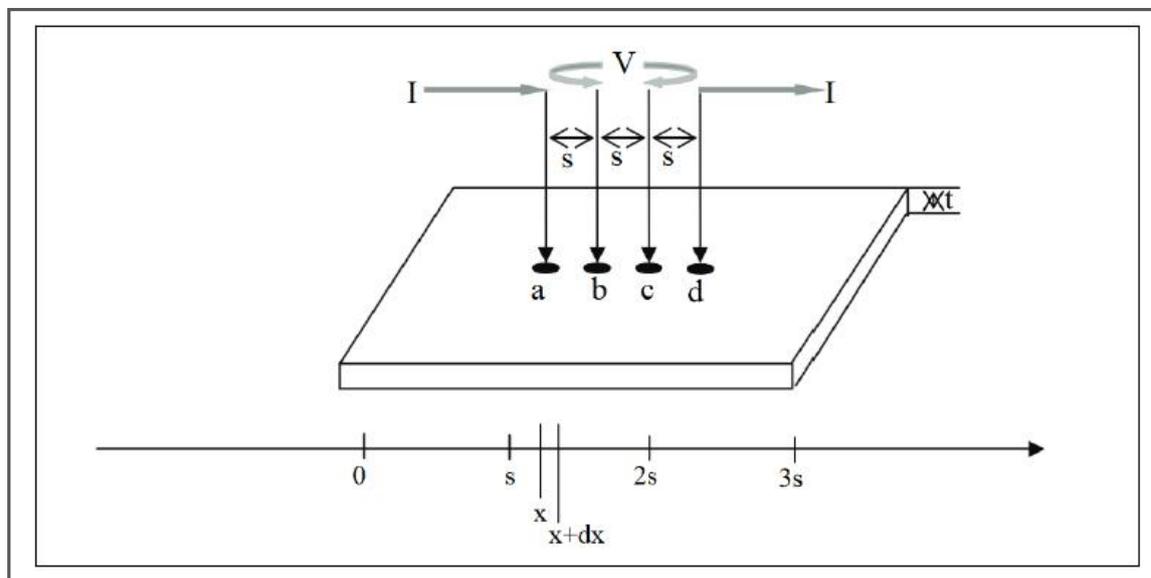


Figure II.14 : Principe de la détermination de la résistivité par la méthode des quatre points

Considérons les quatre points alignés et espacés de s . Entre un point d'abscisse x et un point d'abscisse $x+dx$ (Figure II.15), l'élément de résistance dR est donné par la relation :

$$dR = \rho \frac{dx}{S} \text{(II.5)}$$

$$R = \int_s^{2S} dR = \rho \int_s^{2S} \frac{dx}{S} \text{(II.6)}$$

Où : S est la surface.

ρ : la résistivité

R : la résistance

La résistivité électrique des échantillons a été mesurée au moyen de l'électromètre Kheithley 2400 avec le modèle LUCAS LABS (PR04-8400) (Figure II.15).



Figure II.15 : Montage expérimental utilisé pour la mesure de la résistivité par la méthode des quatre points.

II.2.8. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante qui permet l'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface.

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Les électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément au sein le matériau et affectent un volume appelé poire d'interaction. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce espace d'interaction, les électrons des faisceaux ont cédé leur énergie suite aux collisions multiples avec les atomes du matériau donnant naissance ainsi à de nombreux phénomènes secondaires tels la réflexion d'électrons et de photons, l'absorption d'électrons, les courants induits, les potentiels électriques, l'élévation de température locale ou encore la vibration du réseau.

Les équipements dont nous avons disposés sont de deux modèles l'un du type (FESEM, JEOL, JSM-6701F) appartenant au laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPICM) de Ecole Polytechnique de France. Nous en sommes servis pour caractériser les films PANI et PANI-GR. Quant au second, il est du type (NeoScope, JEOL, JCM-5000) appartenant à l'Unité de Développement des Couches Minces et Applications UDCMA-CRTI de Sétif. Celui-ci nous a servi pour la caractérisation des films PbTh et PbTh-GR.



Figure II.16: Image de Micrographies au microscope électronique à balayage à émission de champ (FESEM, JEOL, JSM-6701F).

II.2.9. Microscopie Electronique en transmission (MET)

En mode transmission, il existe deux types de microscopes électroniques. Le premier étant le Microscope Electronique en Transmission (MET), celui-ci fournit une image globale d'un objet mince traversé par des électrons rapides et le mode en balayage, ou une petite sonde explore l'objet (STEM-Scanning Transmission Electron Microscope). Les microscopes modernes ont de plus en plus tendance à permettre ces deux modes d'utilisation. Pour pouvoir être examiné, l'échantillon doit être stable sous vide et suffisamment mince pour transmettre les électrons. Quelques types d'échantillons (poudres, fibres de carbone....) peuvent être examinés immédiatement, mais la plupart nécessite une série d'étapes de préparation.

La microscopie électronique à transmission (TEM), du modèle Hitachi H-7000, fonctionne à une tension d'accélération de 75 kV (Figure II.17).

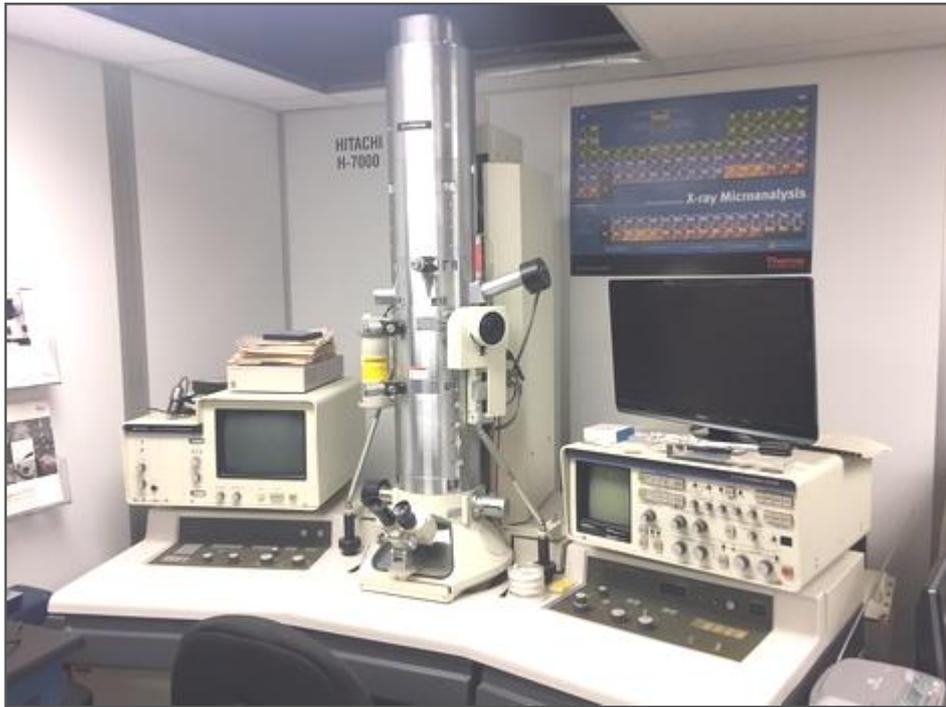


Figure II.17: Image de microscopie électronique à transmission (Hitachi H-7000).

Références

- [1] A. Hamilton, PhD Thesis, National University of Ireland Maynooth, (2012).
- [2] A. Bahloul, thèse de Doctorat en Sciences, Université Ferhat Abbas-Sétif, (2011).
- [3] G. Mathieu, thèse de Doctorat, l'Université Toulouse III-Paul Sabatier, (2008).
- [4] A. Delcourt-Lancon, Durham theses, Durham University, (2011).
- [5] F. Harnisch, S. Freguia, Chemistry. Asian Journal of chemistry.7 (2012) 466.
- [6] C. Lledo-Fernandez, PhD thesis, the University of Hull, (2009).
- [7] B. Trémillon, "Electrochimie Analytique et Réaction en Solution", Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [8] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, "Electrochemistry: Principles Methods and Applications". Oxford University Press Inc, New York (1994).
- [9] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A. M. Martinez, Electrochim. Acta.50 (2005) 2047.
- [10] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez, Electrochem. Acta.51 (2005) 1941.
- [11] S.I. Pyun, H.C. Shin, J.W. Lee, J.Y. Go, Monographs in Electrochemistry. (2012).
- [12] A. J. Bard, Anal. Chem. 33 (1961) 11.
- [13] D. R. Browning, W.H. Lee, G.J. Hills, J. Broadhead, Ed. Masson & Cie. (1972).
- [14] K. Aoki, K. Honda, K. Tokuda, H. Matsuda, J. Electroanal. Chem. 195 (1985) 51.
- [15] T. Ohzuku, K. Sawai, T. Hirai, Memoirs of the School of Engineering, Okayama University, 18 (1984).
- [16] A. Leseur, Rapport CEA-R-3793, Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay aux-roses, (1969).
- [17] Princeton Applied Research. Basic of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Note AC-1, 1-13.
- [18] M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluytersdans: A.J. Bard (Ed.). Electroanalytical Chemistry. Marcel Dekker, New York, 15 (1989).
- [19] E. Sabatini, I. Rubinstein, Journal of Physical Chemistry. 91(1987) 6663.
- [20] R. M. Silverstein, G. C. Basler, T. C. Morill, "Identification spectrométrique décomposés organique", Ed. DeBoeck, Bruxelles, 5^{ème} édition (1998).

- [21] M. Zitouni, Thèse de Doctorat, Université de Batna, Algérie (2011).
- [22] N. Sharma, B. K. Tripathi, A. K. Shrivastava, R. S. Chauhan, I. J. E. M. S. 5 (2014) 128.
- [23] F. Salpin, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie. (2008).
- [24] L. MERAD, thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine et Université Abou Beker Belkaïd de Tlemcen. (2010).
- [25] N. Célini, thèse de Doctorat, Université du Maine. (2004).

Chapitre III : Synthèse & caractérisation

Au présent chapitre nous présenterons les protocoles de synthèse du graphène et des films composites à base de polyaniline et polybithiophène, tous deux, contenant des nanofeuilles de graphène. Ensuite, nous procéderons à la description des caractérisations structurales, morphologiques et spectroscopiques des produits synthétisés.

III.1. Synthèse et caractérisation du graphène par exfoliation électrochimique

III.1.1. Synthèse et purification du graphène

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]. L'approche la plus commune en est l'exfoliation électrochimique du graphite en solution d'acide sulfurique [5].

Pour les raisons citées, nous avons opté pour la synthèse du graphène par la méthode d'exfoliation électrochimique. Conformément à ladite méthode, deux tiges de graphite de haute pureté sont placées parallèlement à une distance de 6 cm l'une de l'autre dans une cellule contenant une solution d'électrolytique de 2,6 ml d'acide sulfurique (Sigma-Aldrich, 98%) dissout dans un volume de 100 ml d'eau distillée (Figure III.1, image 1). Le processus d'exfoliation électrochimique a été réalisé en appliquant une différence de potentiel de 5 Volts entre les deux électrodes de graphite pendant 5 min (Figure III.1, image 2). Après l'écoulement du temps d'électrolyse prévu, il s'est formé une matière en suspension de couleur noire. La matière observée est évidemment des feuilles de graphène exfoliées (Figure III.1, image 3) qui ont été récupérées par filtration sous vide à l'aide du papier filtre de porosité de 100 nm. La matière filtrée était lavée plusieurs fois à l'eau distillée (Figure III.1, image 4) puis séchée pendant 24 heures à une température 50 C°. Les feuilles de graphène récupérées ont été dispersées dans une solution de N, N-diméthylformamide DMF (Sigma-Aldrich) (Figure III.1, image 5). Le dispersât a été soumis à une centrifugation de 2500 tr/min afin de le débarrasser des gros feuillets de graphène (Figure III.1, image 6-7). Les petits feuillets récupérés à l'issue de la centrifugation ont été séchés de nouveau à température 80 C° pendant 24 heures.

Enfin, la matière finale sous forme de poudre de graphène (Figure III.1, image 8) est prête à être soumise à l'étude, à savoir, la caractérisation avant l'étape de préparation des films. Il est à noter que la totalité des expériences et tests ont été menés à température ambiante. La figure III.1 illustre les différentes étapes de synthèse du graphène par la méthode d'exfoliation électrochimique.

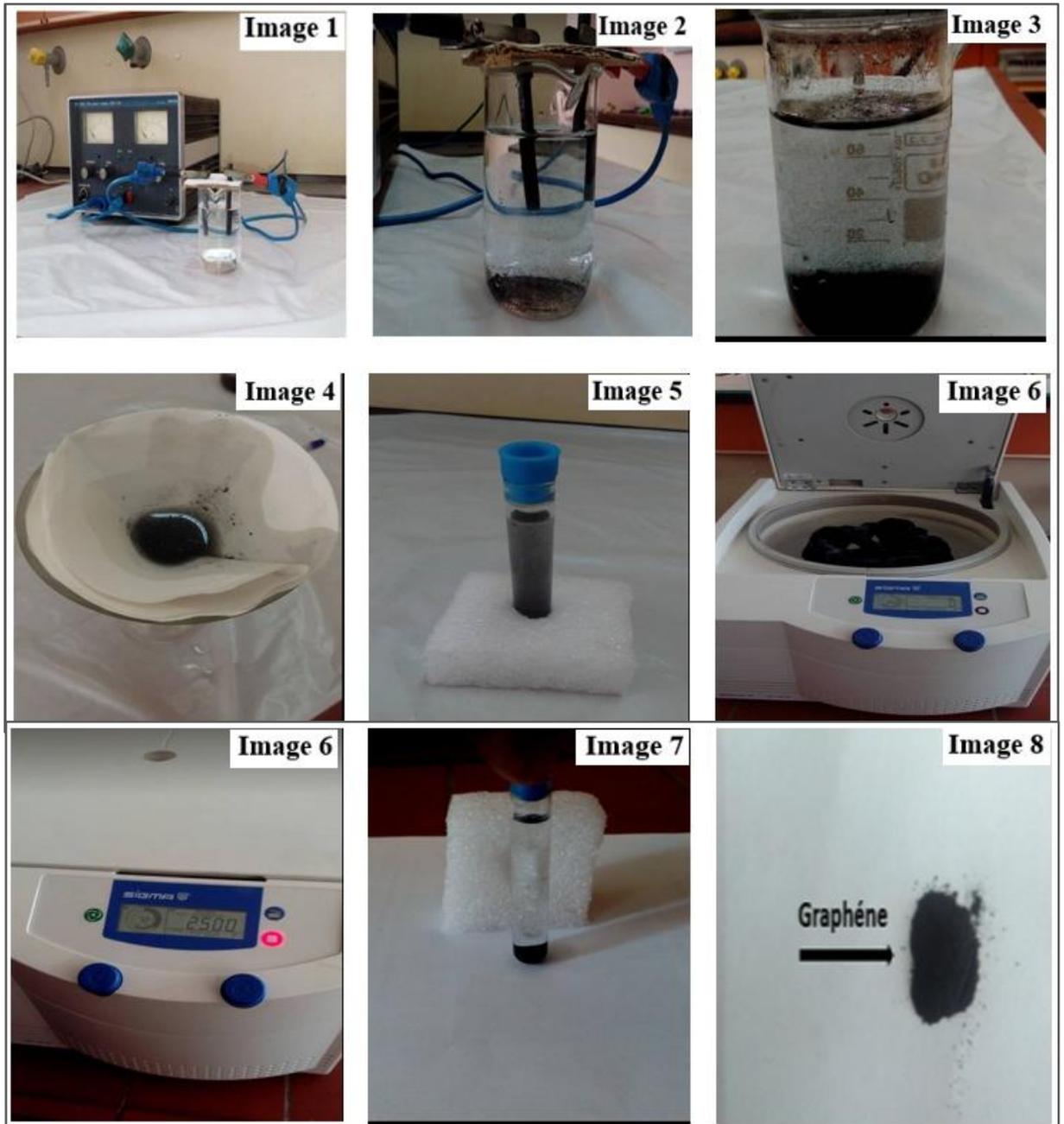


Figure III.1:Photos des différentes étapes de synthèse et de purification du graphène.

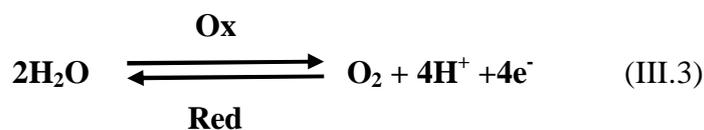
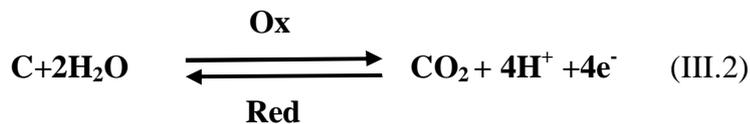
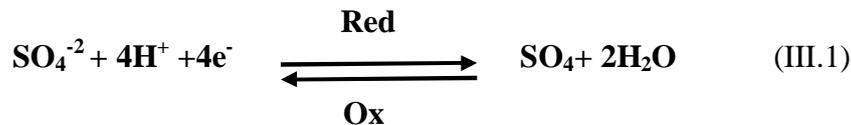
III.1.2. Mécanisme d'exfoliation électrochimique du graphite

Le mécanisme de l'exfoliation électrochimique du graphite dans une solution 0,5 M H_2SO_4 est représenté à Figure III.2. Selon la figure citée, l'application d'un potentiel imposé entraîne l'oxydation de l'eau donnant lieu à la formation des ions OH^\cdot et des radicaux O^\cdot . L'oxydation ou l'hydroxylation par ces radicaux se produit initialement aux bords et aux coins des bords de l'électrode de graphite. En outre, les sites défectueux situés aux coins ou aux bords des grains s'ouvrent grâce à l'oxydation citée qui facilite ainsi l'intercalation des ions

SO_4^{2-} au sein de l'intercouche du graphite. Le processus conduit également au dégagement du SO_2 gazeux et/ou à la dépoliarisation des anions SO_4^{2-} , ce qui provoque l'accroissement des distances de l'intercouche du graphite [7]. En fait, cette intercalation est facilitée par la taille des ions SO_4^{2-} (0,46 nm) par rapport aux distances de l'intercouche du graphite en l'occurrence (0,33 nm) qui leur permet de s'y intercaler [8].

Il est à noter que le processus globale d'exfoliation du graphite s'accompagne forcément de réactions secondaires mais sans conséquences sur l'évolution des travaux de synthèse du graphène.

Les réactions secondaires dont il est question sont tout d'abord la formation du dioxyde de soufre (SO_2) (équation III.1) favorisée par le potentiel de réduction des anions sulfates. Ensuite, d'autres gaz à l'instar de l'oxygène (O_2) et du dioxyde de carbone (CO_2) issus de la réduction et de l'oxydation. De tels gaz pourraient être mis en évidence par les gaz dégagés durant le processus comme le précisent les équations III.2 et III.3. Il n'en demeure pas moins que lesdits gaz exercent des forces importantes sur les couches du graphite et en favorisent plutôt la formation de couches faiblement liées.



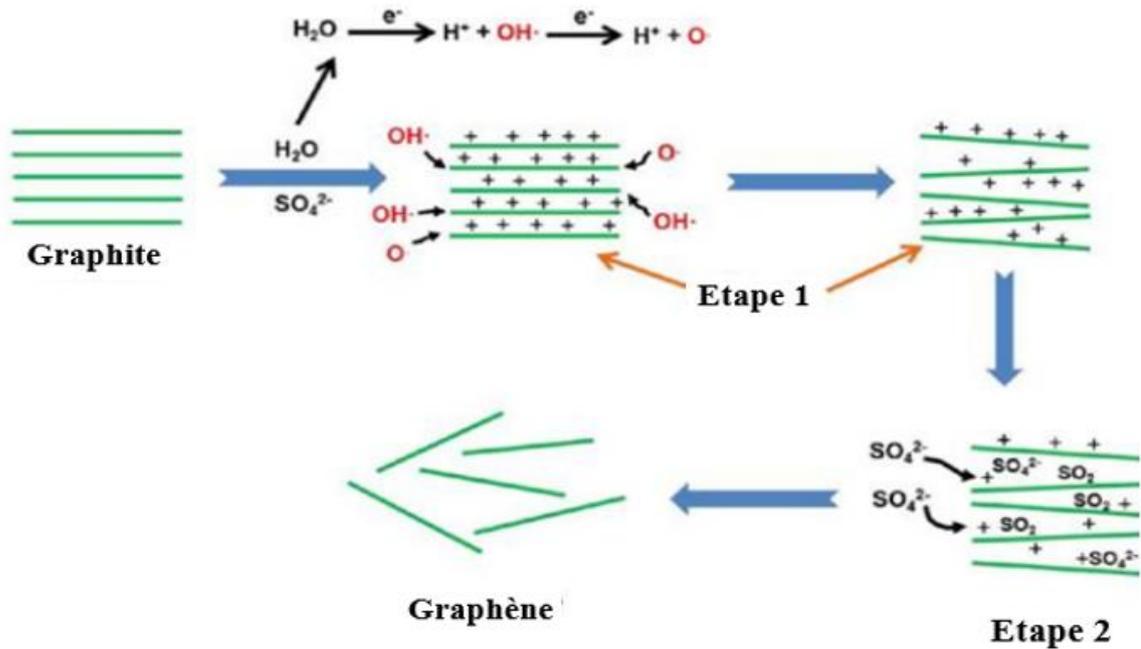


Figure III.2 : illustrations schématiques du mécanisme proposé d'exfoliation électrochimique du graphite.

III.1.3. Caractérisation structurale par DRX de graphite et graphène

La figure III.3 représente les diagrammes DRX du graphite (A) et du graphène (B). Ainsi, le diagramme XRD de la poudre de graphite indique la présence de pics intenses à $26,50^\circ$, $42,31^\circ$ et $54,60^\circ$, tous trois caractéristiques des plans (002), (101) et (004), ceci d'après la fiche JCPDS75-1621[9]. La poudre de graphène (figure III.3.B), quant à elle, fait état d'un pic unique de faible intensité à $26,60^\circ$ typiquement caractéristique du plan (002). En outre, la diminution de l'intensité du pic du plan (002) indique une importante exfoliation des feuilles du graphite en graphène [10]. Sur le plan évaluatif, la taille des nanoparticules de graphène peut être quantifiée par DRX en appliquant la formule de Debye-Scherrer (III.4):

$$D = 0.9\lambda/w \cos \theta \quad (\text{III.4})$$

Où D est la taille de la nanoparticule, λ est la longueur d'onde ($1,54 \text{ \AA}$), w est la demi-largeur du pic (002) et θ est la position du pic (002).

En appliquant la formule Debye-Scherrer, la taille des nanoparticules de graphène est estimée de l'ordre de 13 nm.

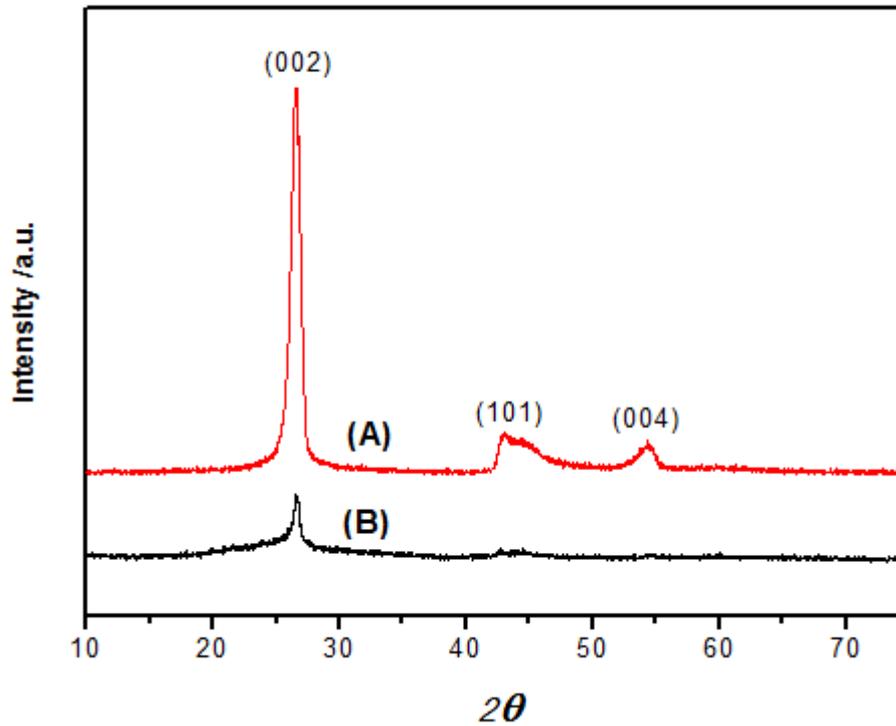


Figure III.3 : Diffractogrammes de rayons X du graphite naturel (A) et du graphène (B).

III.1.4. Caractérisation morphologique du graphène par MET

Les images MET des feuilles de graphène exfoliée dans l'acétone de la figure III.4 ont été effectuées pour mettre en évidence la morphologie du graphène synthétisé. Les images typiques confirment que le graphite a été bien exfolié en feuilles de graphène de quelques couches aux bords partiellement pliés [11].

En outre, l'image MET montre que le graphène obtenu est d'une structure plane relativement lisse. Vu la surface spécifique élevée des couches minces étendues, les feuilles de graphène ont tendance à se chevaucher.

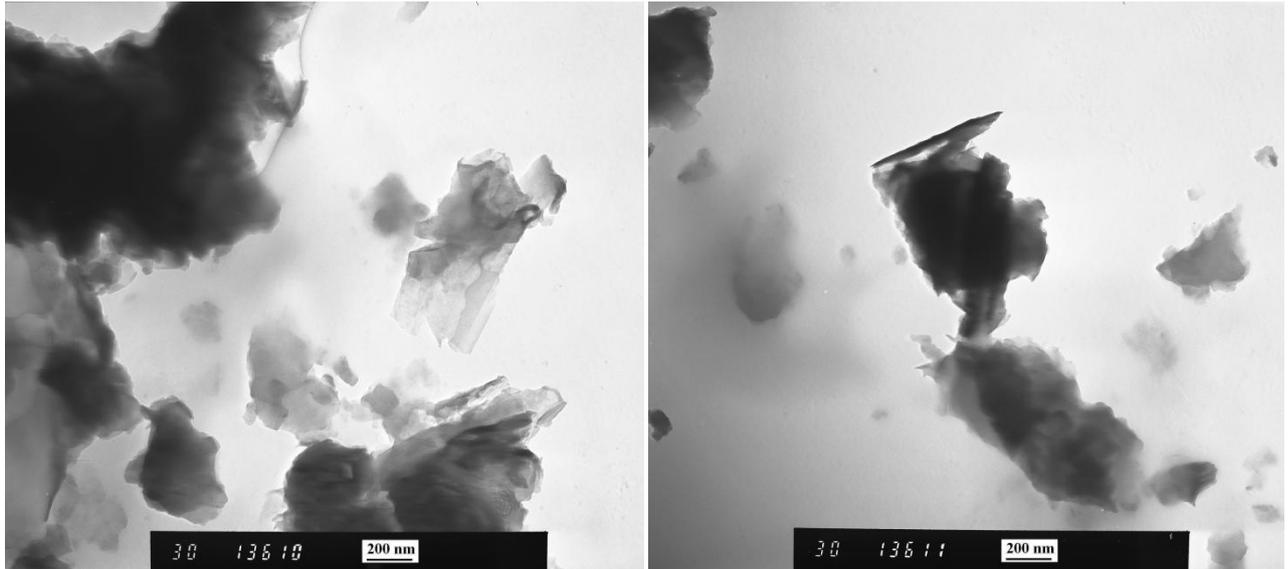


Figure III.4 : Images Microscopie Electronique en transmission (MET) de graphène.

III.1.5. Caractérisation optique du graphite et graphène par Infra-Rouge (IR)

La figure III.5 montre le spectre FTIR du graphite (III.5.A) et le graphène exfolié (III.5.B).

Le spectre FTIR du graphite ne fait état d'aucun pic distinct. Or, le spectre FTIR du graphène exfolié, quant à lui, fait état d'un pic C=C caractéristique des matériaux du graphène dans la gamme $1340 - 1700 \text{ cm}^{-1}$. Au sein du même spectre, le pic d'absorption situé à 1227 cm^{-1} est dû à l'étirement du groupement C-OH. De plus, le pic situé dans l'intervalle $2982 - 2905 \text{ cm}^{-1}$ est attribué aux vibrations d'étirement du groupement C-H. Quant au pic ayant apparue à 1681 cm^{-1} , celui-ci étant dû à la vibration d'étirement du groupe carboxylique COOH. Le pic situé à 1086 cm^{-1} est manifestement dû aux vibrations d'étirement C-O [12].

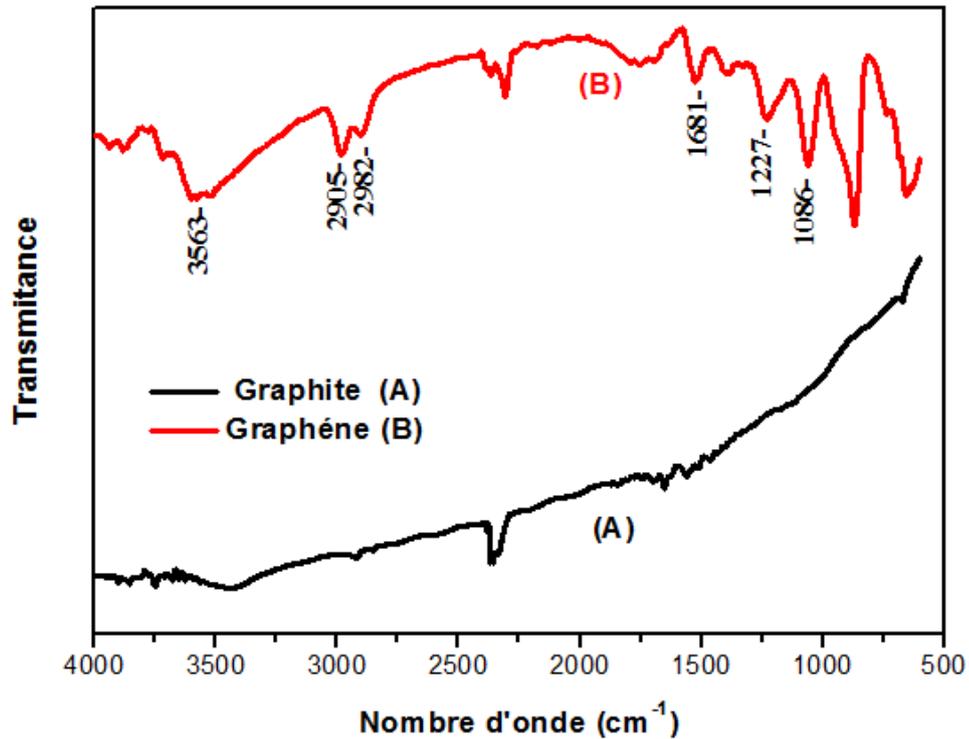


Figure III.5 : Spectre FTIR du Graphite (A) et graphène (B).

III.1.6. Caractérisation du graphène par spectroscopie de Raman

La figure III.6.A, représente le spectre Raman du graphène. On y observe deux larges bandes (D et G). La bande D à 1353 cm^{-1} est attribuée au mouvement d'étirement des liaisons dans le plan des paires d'atomes de carbone hybridés en sp^2 (E_{2g}) figure III.6.B. Puis, la bande G située à 1577 cm^{-1} correspondant au mode de bord de zone dans le plan (A_{1g}) figure III.6.B, est intrinsèquement actif sur les bords graphitiques [13, 14]. Il est évident que la bande D est évidemment moins intense que la bande G; cela signifie que la structure du graphène contient de faibles impuretés et, elle n'en présente que peu de défauts [15].

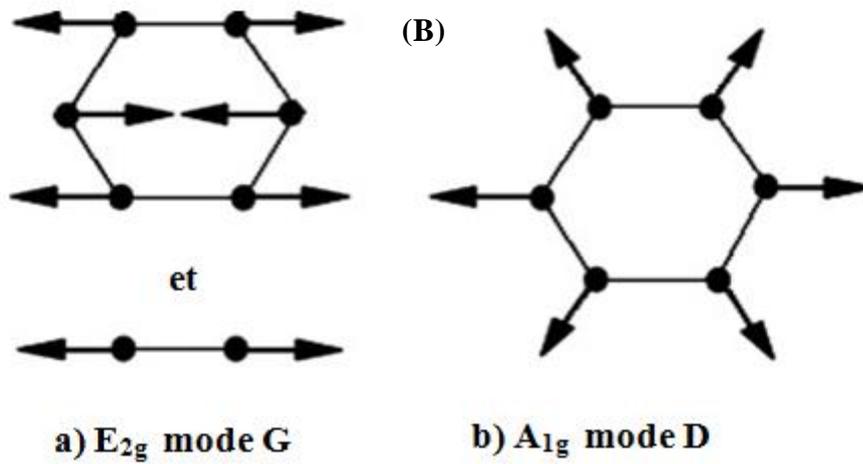
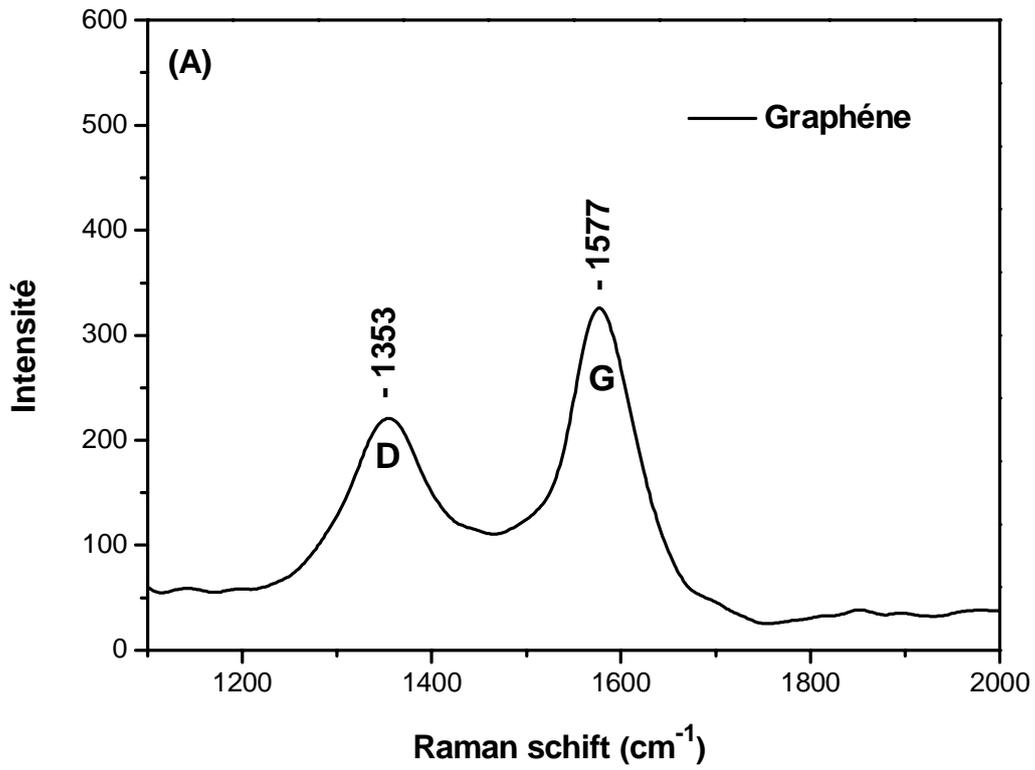


Figure III.6 :spectre Raman du graphène (A), les modes G et D (B).

III.2. Electrosynthèse des films composites

A l'issue de la présente opération, nous avons synthétisé deux films composites. La synthèse du premier, à savoir le FTO/PANI et FTO/PANI-GR a été effectuée en bain électrochimique en milieu aqueux. Le second, en l'occurrence, l'ITO/PbTh et ITO/PbTh-GR, a, quant à lui, été effectué en bain électrochimique en milieu organique.

La synthèse électrochimique des films composites FTO/PANI et FTO/PANI-GR par chronoampérométrie a été effectuée dans une cellule en verre à trois électrodes. L'électrode de travail en est une plaque de verre conducteur d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO). L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé en KCl (ECS) et l'électrode auxiliaire est une plaque de platine. Les trois électrodes sont plongées dans une solution électrolytique contenant de l'aniline (10^{-2} M) dissoute dans une solution d'acide sulfurique (1M).

La procédure pratique obéit à des conditions rigoureuses. En effet, la solution électrolytique des bains, la poudre de graphène (GR) est tout d'abord ajoutée à différentes masses (0mg, 1mg, 2mg et 3mg). Le processus d'électrodéposition des films composites à conduire doit être conforme aux conditions selon lesquelles le potentiel à imposer pendant une durée de 180 secondes en soit de 800 mV/ECS. Puis, l'incorporation des particules de graphène dans la matrice du polymère ne serait assurée de manière satisfaisante que si la solution électrolytique soit menée sous agitation de 100 tr/min.

La préparation des films composites ITO/PbTh et ITO/PbTh-GR, est effectué dans le même dispositif matériel, à savoir, la même cellule électrochimique dotée des mêmes électrodes citées précédemment à l'exception de l'électrode de travail qui en est une plaque d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO). Les trois électrodes sont plongées dans solution électrolytique de bithiophène (10^{-2} M) dissout dans la solution $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1}M .

Comme précédemment, la poudre de graphène (GR) est ensuite additionnée de différentes masses (0mg, 1mg, 2mg et 3mg) dans la solution électrolytique. Afin d'aboutir aux résultats désirés, l'électropolymérisation doit être effectuée à un potentiel imposé de 1200 mV/ECS pendant 120 s. Puis, dans le but d'assurer l'incorporation des particules de graphène dans le film du polymère, une agitation de 60 tr/min est nécessaire.

III.2.1. Elaboration et caractérisation des films (FTO/PANI-GR)

III.2.1.1. Electrosynthèse des films de (FTO/PANI-GR)

la figure III.7 illustre les chronoampérogrammes de synthèse des films composites FTO/PANI (A), FTO/PANI-GR 1mg (B), 2mg (C) et 3mg (D) obtenus pendant

l'électropolymérisation. Les courbes sont similaires à celles obtenues par G. Zotti et al. [16]. Au cours de l'étape initiale, le courant anodique diminue légèrement puis augmente en fonction du carré du temps d'électrolyse. La légère diminution du courant est attribuée à la formation d'un film de polyaniline d'aspect uniforme durant la polymérisation par couplage radicalaire [17].

En polymérisation par couplage radicalaire, le courant est contrôlé par diffusion de l'aniline accompagnée d'une légère diminution du courant observée. De plus, le courant de charge de la double couche électrique a été soustrait du courant nécessaire à la polymérisation. Il est à noter que même après l'étape initiale, le courant anodique continue à augmenter avec le temps d'électrolyse. Les processus de nucléation correspondent à la première étape. La seconde étape quant à elle, correspond à la croissance en deux dimensions, à la nucléation progressive et à la croissance unidimensionnelle de la nucléation progressive. La réponse en courant est tout à fait proportionnelle au temps. En outre, les pentes courant/temps des courbes sont également proportionnelles aux masses de graphène incorporé.

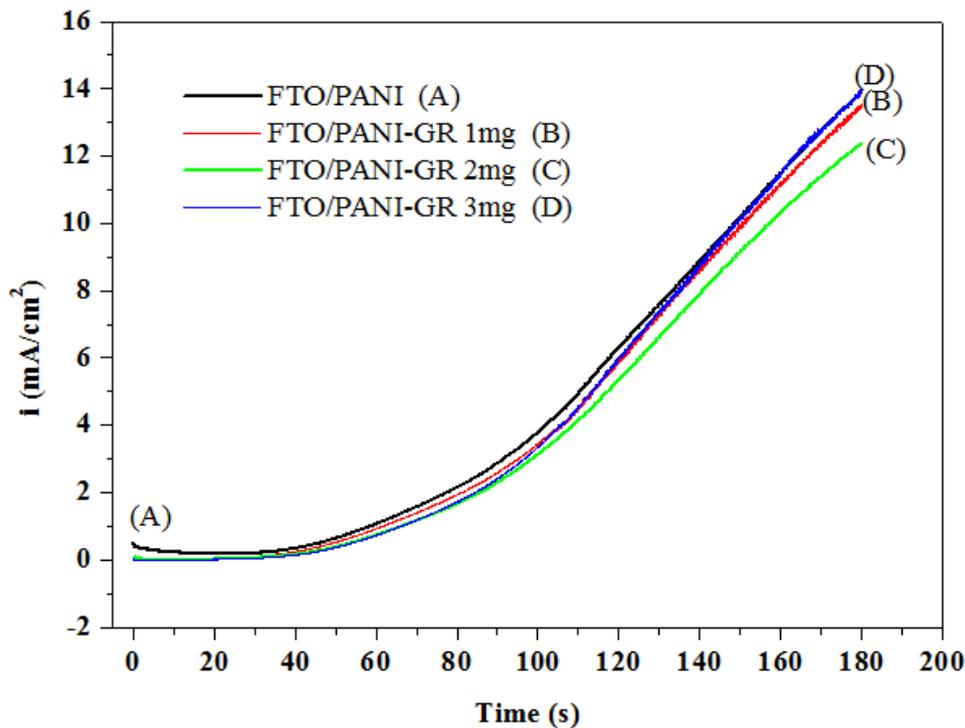


Figure III.7 : Courbes potentiostatiques des dépôts FTO/PANI (A), FTO/PANI-GR 1mg (B), 2mg (C) et 3mg (D) à 800 mV durant 180 s.

III.2.1.2. Caractérisation morphologique par MEB

La figure III.8 montre l'image MEB des films composites FTO/PANI et FTO/PANI-GR. La figure III.8 (A, B), quant à elle, montre le film FTO/PANI. Elle indique une

morphologie bien poreuse avec des structures distinctes de taille uniforme. La figure III.8 (A, B) indique également que la plus grande zone est en contact étroit avec l'électrolyte. Les présents résultats corroborent avec ceux obtenus antérieurement dans les travaux cités en références [18].

A partir de l'observation des images MEB, nous pouvons clairement percevoir un changement notable dans la structure de FTO/PANI-GR représenté en la figure III.8(C, D) par rapport au film de FTO/PANI. A partir du changement observé, on déduit que les nanofeuilles de graphène ont été intégrés dans la PANI via des interconnexions adéquates.

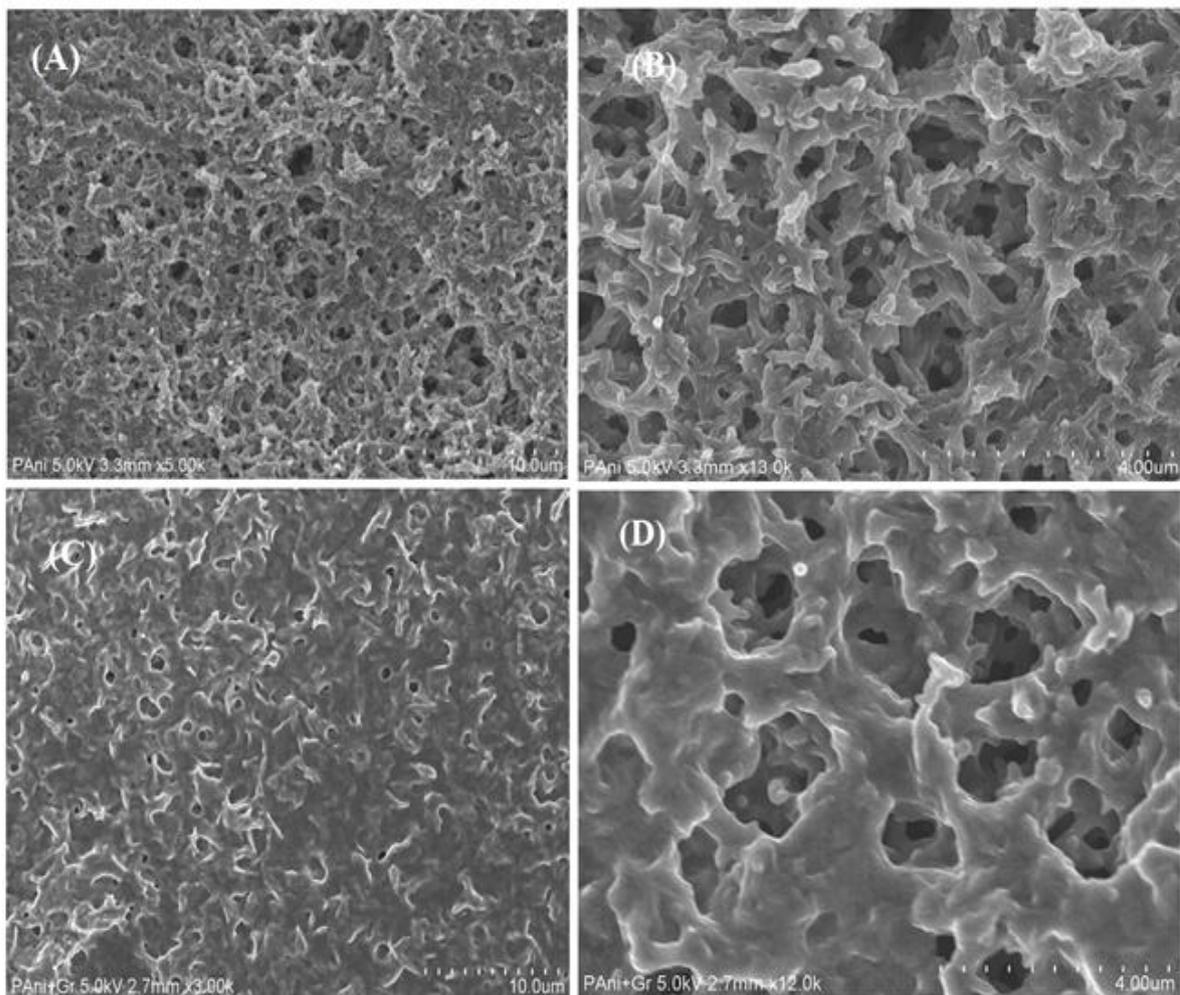


Figure III.8 : images MEB de FTO/PANI (A, B), FTO/PANI-GR (C, D).

III.2.1.3. Caractérisation optique par spectroscopie (UV-Vis)

Les spectres d'absorption UV-visible des films composites FTO/PANI et FTO/PANI-GR (1, 2 et 3 mg) sont présentés en la figure III.9 Tous les films présentent deux bandes d'absorption caractéristiques à 395 nm et 790 nm de longueur d'onde. La première est attribuée à la transition de la bande π - π^* , la seconde est due à la formation d'états polarons ou bipolaires des défauts de

polyaniline chargés [19]. Les bandes d'absorption des films composites FTO/PANI-GR (1, 2 et 3 mg) croissent progressivement avec la quantité de graphène incorporé. Ceci dénote d'un décalage bathochromique par comparaison au film FTO/PANI. La croissance progressive des bandes d'absorption ainsi observée est due à la présence des particules du graphène ayant amélioré la conductivité électrique du PANI. En outre, ladite croissance progressive des bandes d'absorption peut révéler une augmentation de la stabilité des films incorporés du graphène dans la matrice de polyaniline.

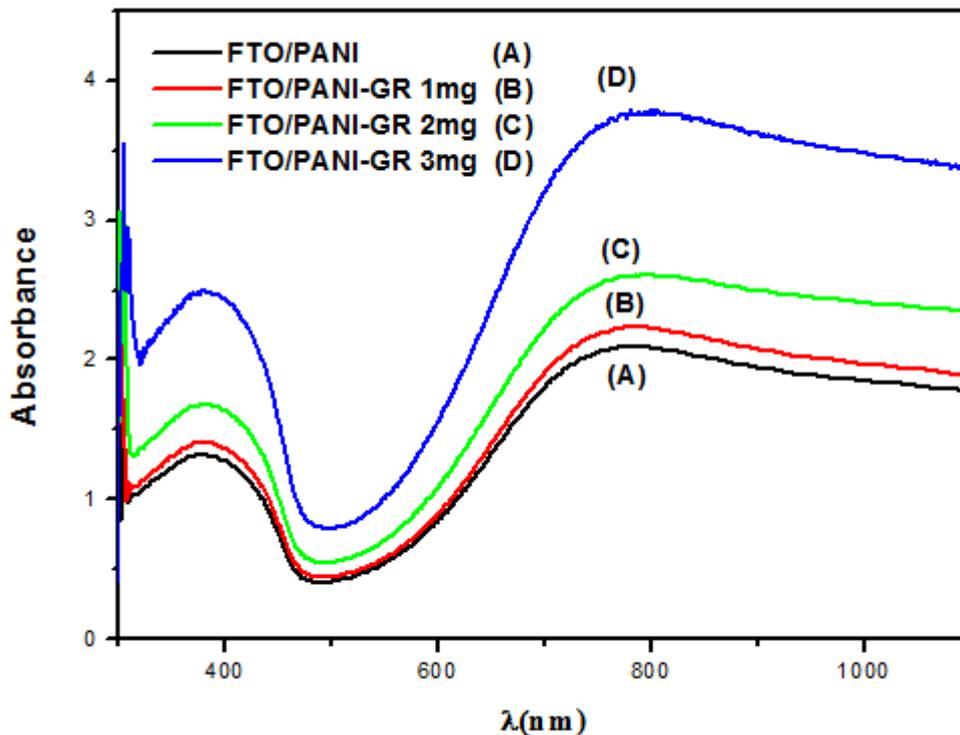


Figure III.9: Spectres UV-visible des films minces FTO/PANI (A), FTO/PANI-GR 1mg (B), 2mg (C) et 3mg (D).

III.2.1.4. Caractérisation optique par Infra Rouge(IR)

En la figure III.10 des spectres FTIR de FTO/PANI (A), FTO/PANI-GR (B) et graphène (C), celui de la polyaniline (figure III.10 (A)) présentent des différents pics caractéristiques situés à 866, 1086, 1318, 1505, 1614 et 3428 cm^{-1} . Les pics correspondent respectivement aux modes de vibration, en l'occurrence, flexion du C-H hors plan sur l'anneau benzénique (B), flexion de C-H dans le plan, mode de N = anneau quinoïde (Q) = N, étirement du N-aromatique, étirement du N-B-N, étirement de N = Q = N et le pic situé à 3428 cm^{-1} est dû à la bande d'étirement O-H de l'eau [20, 21]. Grâce à la comparaison des deux groupes de spectres, FTO/PANI-GR (figure III.10 (B)) à FTO/PANI, nous remarquons l'existence d'une bande à 1040

cm^{-1} . Cette dernière, relative au mode d'absorption des vibrations, représente un transfert de charge et une interaction spécifique de fragments de graphène avec des anneaux quinoïdes du squelette PANI [22].

Le spectre FTIR du graphène exfolié (figure III.10 (C)), quant à lui, fait état de pics C=C caractéristiques aux matériaux de graphène dans la gamme $1340 - 1700 \text{ cm}^{-1}$. Au sein du même spectre, le pic d'absorption situé à 1227 cm^{-1} est dû à l'étirement du groupement C-OH. De plus, le pic situé à dans l'intervalle $2982 - 2905 \text{ cm}^{-1}$ est attribué aux vibrations d'étirement du groupement C-H. Quant au pic s'ayant manifesté à 1681 cm^{-1} , celui-ci étant dû à la vibration d'étirement du groupe carboxylique COOH. Le pic situé à 1086 cm^{-1} est manifestement dû aux vibrations d'étirement C-O [12].

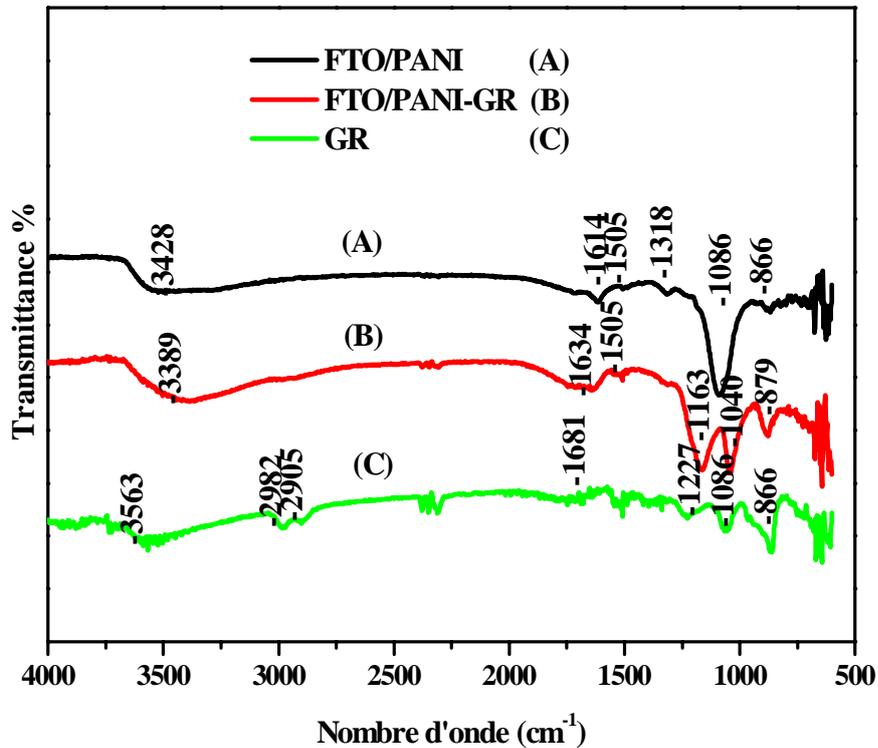


Figure III.10 : Spectres FTIR de FTO/PANI (A), FTO/PANI-GR (B), et GR (C).

III.2.1.5. Caractérisation par spectroscopie Raman

Les spectres Raman du graphène (A), FTO/PANI (B) et FTO/PANI-GR (C) sont représentés sur la figure. Le spectre de graphène (III.11 (A)), représente le spectre Raman du graphène. On y observe deux larges bandes (D et G). La bande D à 1353 cm^{-1} est attribuée au mouvement d'étirement des liaisons dans le plan des paires d'atomes de carbone hybridés en sp^2 (E_{2g}) figure III.6.B. Puis, la bande G située à 1577 cm^{-1} correspondant au mode de bord de zone

dans le plan (A_{1g}) figure III.6.B, est intrinsèquement actif sur les bords graphitiques [13, 14]. Il est évident que la bande D est visiblement moins intense que la bande G; cela signifie que la structure du graphène contient de faibles impuretés et, elle n'en présente que peu de défauts [15].

Le spectre Raman du FTO/PANI (III.11 (B)) montre l'étirement C-C de la bande benzénique à 1592 cm^{-1} , l'étirement C=C de l'anneau quinoïde à 1558 cm^{-1} , l'étirement C=N de l'anneau quinoïde à 1514 cm^{-1} , l'étirement C-C du cycle quinoïde à 1468 cm^{-1} , l'étirement C-N du cycle quinoïde à 1355 cm^{-1} , l'étirement C-N du cycle benzénoïde à 1200 cm^{-1} et le C-H courbure de l'anneau benzénoïde à 1184 cm^{-1} [23, 24].

Le spectre FTO/PANI-GR (III.11(C)) fait état de toutes les bandes représentant le graphène et la polyaniline. Il confirme l'interaction du graphène avec la structure quinoïdale de la matrice polymère via l'empilement π - π . En conséquence, toutes les grandes bandes présentent une intensité remarquablement plus faible avec un léger déplacement des bandes de polyaniline [13, 15].

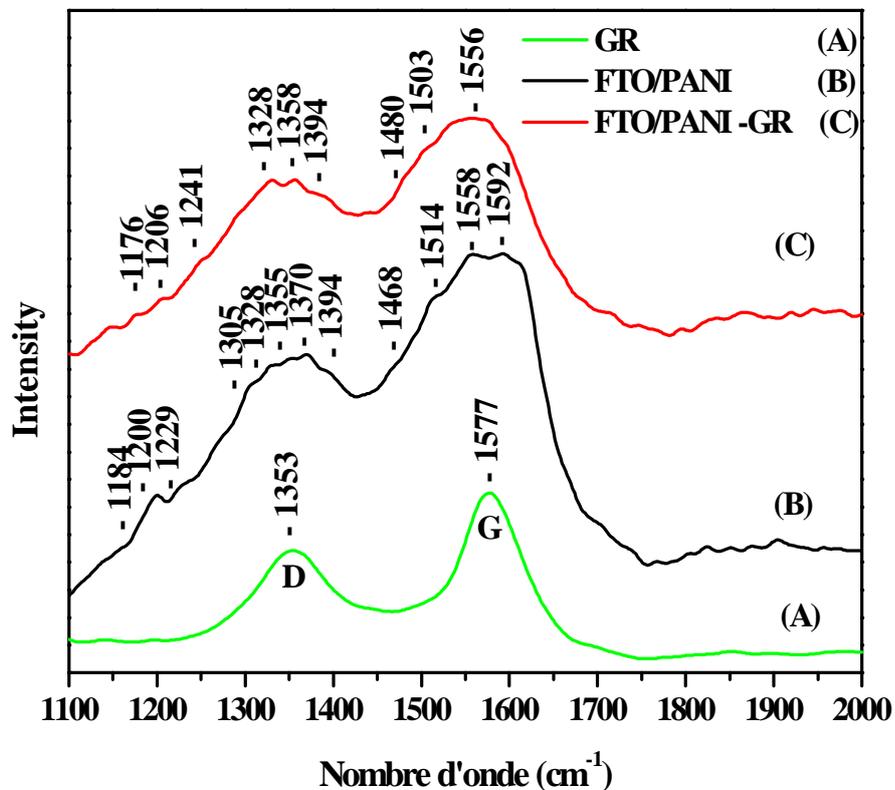


Figure III.11 : Spectres Raman de GR(A), FTO/PANI (B), et FTO/PANI -GR (C)

III.2.2. Elaboration et caractérisation des films (ITO/PbTh-GR)

III.2.2.1. Electrosynthèse des films de (ITO/PbTh-GR)

Les chronoamperogrammes des films préparés, à savoir, l'ITO/PbTh (A), l'ITO/ PbTh-GR 1mg (B), 2mg (C) et 3mg (D) obtenus pendant l'électropolymérisation sont représentés par la figure III.12.

Les chronoamperogrammes ainsi produits sont relativement similaires les uns aux autres. Après un courant transitoire de départ rapide et initialement élevé, celui-ci augmente régulièrement. Ceci indique l'augmentation de la surface électroactive suite au dépôt de PbTh. Le potentiel est maintenu constant lorsque le courant produit est mesuré en fonction du temps dont des courbes typiques ont été obtenues. Le fort courant transitoire correspondant à la charge de la double couche ayant produit un courant non-faradique. Or, l'oxydation du monomère produit, à son tour, un courant faradique qui augmente suite à la formation du polymère conducteur. Ainsi donc, la croissance du polymère peut être limitée par la diffusion en vrac du monomère de la solution au voisinage de l'électrode [16, 17].

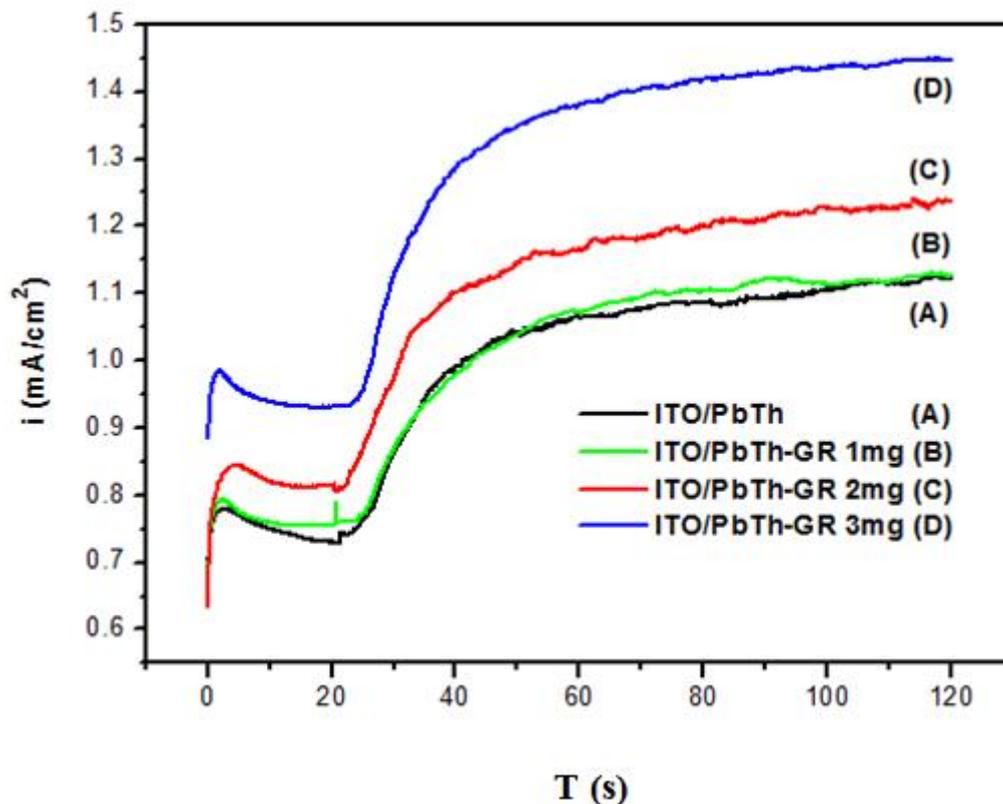


Figure III.12 : Courbes potentiostatiques des dépôts ITO/PbTh (A), ITO/ PbTh -GR 1mg (B), 2mg (C) et 3mg (D) à 1200 mV durant 120 s.

III.2.2.2 Caractérisation morphologique par MEB

Aux images MEB de l'ITO/PbTh (A, B) et l'ITO/PbTh-GR (C, D) de la figure III.13, le film ITO/PbTh fait état d'une structure poreuse. Il est à remarquer le changement notable de structure en l'image ITO/PbTh-GR par rapport à l'image l'ITO/PbTh (A, B). Nous observons clairement que la morphologie des films composites a été modifiée de manière significative, ce qui indique la présence de feuille de graphène non uniformément distribuées à différentes tailles à la surface du polymère [25].

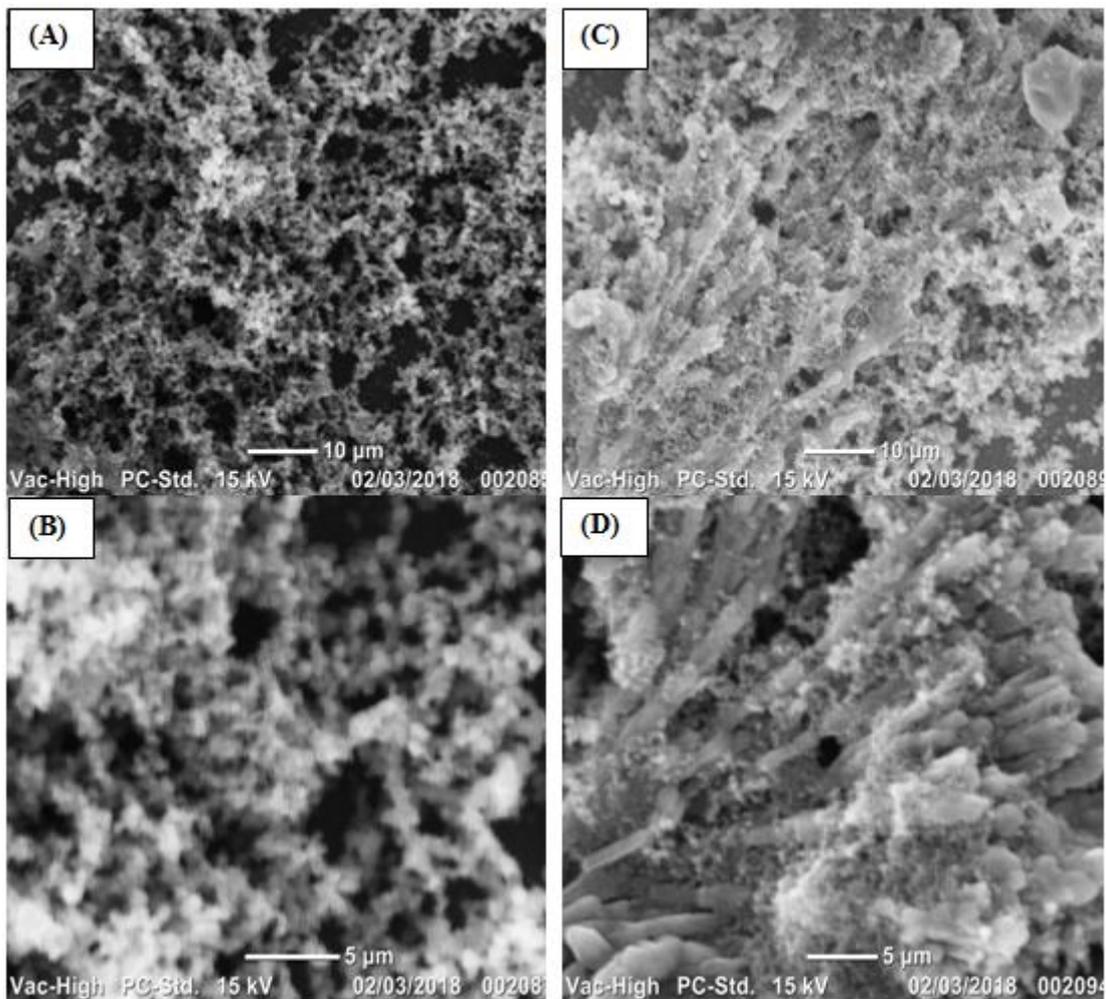


Figure III.13: Images MEB d'ITO/PbTh (A, B), ITO/PbTh -GR (C, D).

III.2.2.3. Caractérisations optiques par spectroscopie (UV-Vis)

En figure III.14 des spectres d'absorption UV-visible des films composites ITO/PbTh et ITO/PbTh-GR (1, 2 et 3 mg), chaque film fait état de deux bandes d'absorption caractéristiques aux longueurs d'onde de 460 nm et 700 nm. Les deux étant dans le domaine du visible, le premier est attribuée à la transition π - π^* de la chaîne principale du polymère conjuguée, le second, en est attribuée à l'absorption du polymère dopé [26-28]. Ceci étant, la première bande d'absorption du composite des films ITO/PbTh-GR (1, 2 et 3 mg) diminue régulièrement en fonction la quantité de graphène incorporé, ce qui se traduit par un décalage hypochromique par rapport à celui du film ITO/PbTh. D'autre part, les secondes bandes d'absorption des films composites ITO/PbTh-GR (1, 2 et 3 mg) augmentent régulièrement en fonction de la quantité de graphène incorporé. Le schéma illustrant les résultats peut également révéler une augmentation possible de la stabilité des films après incorporation de graphène dans le polybithiophène.

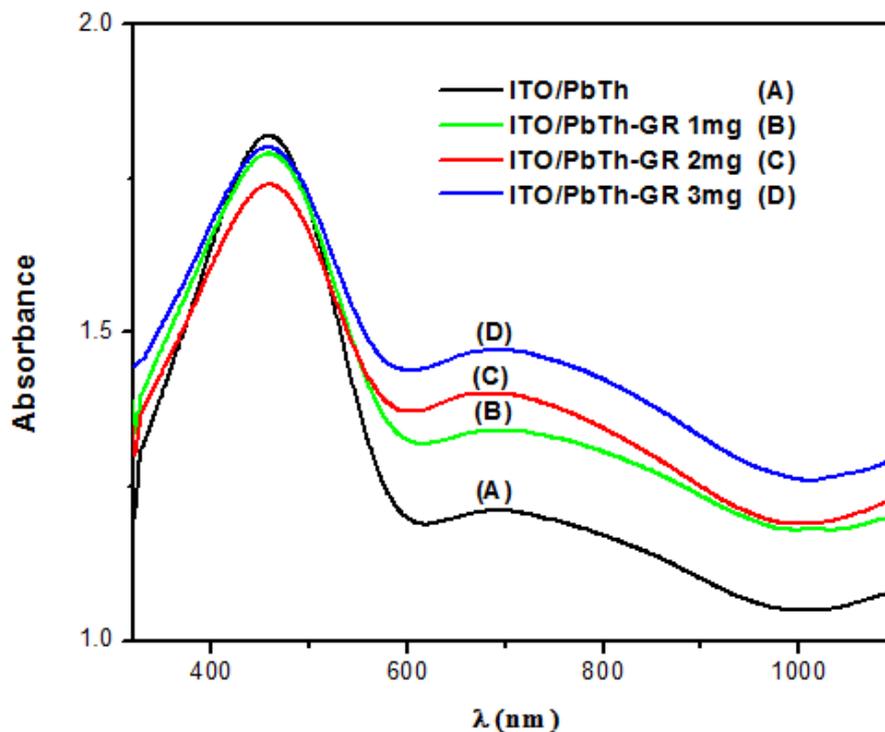


Figure III.14 : Spectres UV-visible des films ITO/PbTh (A), ITO/ PbTh-GR 1mg (B), 2mg (C) et 3mg (D).

III.2.2.4. Caractérisations optiques par Infra Rouge (IR)

La figure III.15 des spectres FTIR du graphène pur (A), ITO/PbTh (B) et ITO/PbTh-GR (C). Le spectre FTIR du graphène exfolié (figure III.15 (A)), quant à lui, fait état de pics C=C caractéristiques aux matériaux du graphène dans la gamme $1340 - 1700 \text{ cm}^{-1}$. Au sein du même

spectre, le pic d'absorption situé à 1227 cm^{-1} est dû à l'étirement du groupement C-OH. De plus, le pic situé à dans l'intervalle $2982 - 2905\text{ cm}^{-1}$ est attribué aux vibrations d'étirement du groupement C-H. Quant au pic s'ayant manifesté à 1681 cm^{-1} , celui-ci est dû à la vibration d'étirement du groupe carboxylique COOH. Le pic situé à 1086 cm^{-1} est dû aux vibrations d'étirement C-O [12]. (La figure III.15 (B)), caractérisent les pics de PbTh situés à 1640, 1400, 1212, 1030, 780 et 690 cm^{-1} . Les pics de 1640 et 1400 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'étirement asymétriques et symétriques C=C de l'anneau de thiophène, [29, 30]. La bande de 1212 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'étirement C-C, se référant à la bande de flexion dans le plan C-H située à 1030 cm^{-1} [31]. La bande à 780 cm^{-1} , quant à elle, est due à la vibration hors-plan C-H du monomère thiophène substitué 2, 5 [32], tandis que le pic de 690 cm^{-1} fait référence à l'étirement C-S dans l'anneau thiophène [33, 34].

Comme pour le composite PbTh/GR (figure III.15 (C)), les spectres comprennent un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques GR et PbTh. Certains pics assignés au PbTh sont légèrement décalés tels que la vibration C-C à 1203 cm^{-1} , la bande de flexion dans le plan C-H à 1028 cm^{-1} et l'étirement C-S relatifs à l'anneau de thiophène à 690 cm^{-1} , ce qui dénote de l'interaction plus ou moins prononcée du GR avec le PbTh.

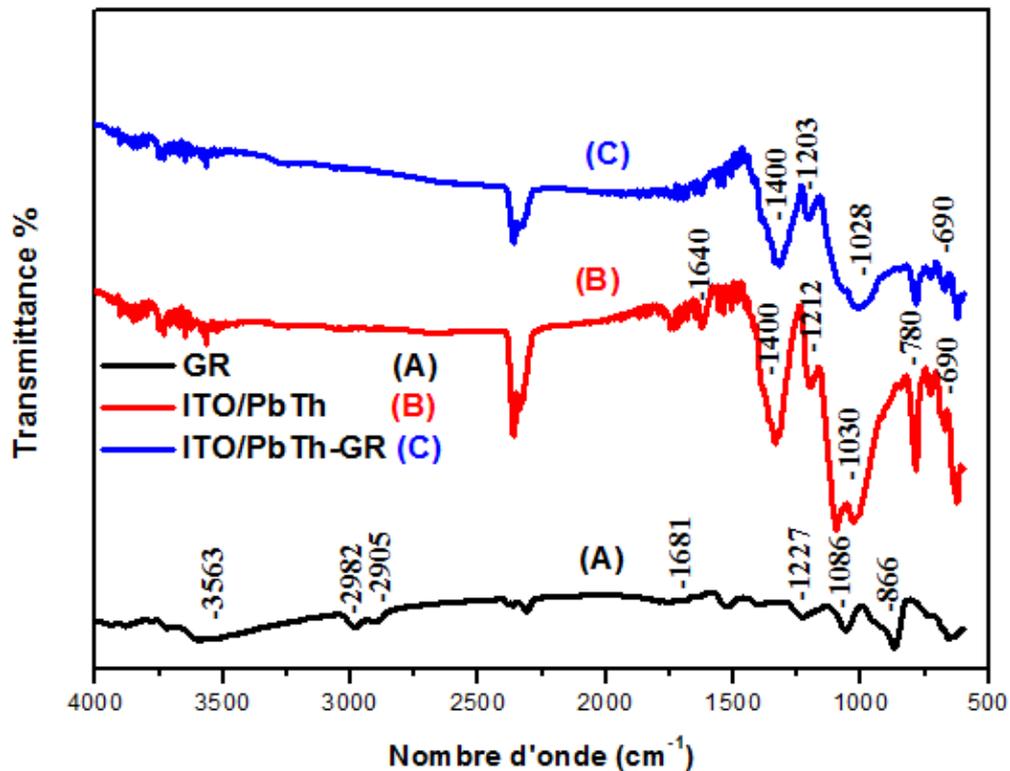


Figure III.15 : Spectres FTIR de GR (A), ITO/PbTh (B), et ITO/PbTh-GR (C).

III.2.2.5. Caractérisations thermique par thermogravimétrie (ATG)

La stabilité thermique des échantillons étudiés a été conduite au moyen de la technique ATG dont la figure III.16 illustre les courbes ATG des composites ITO/PbTh (A) et ITO/PbTh-GR (B). Selon la courbe de l'ITO/PbTh, l'on note trois étapes discrètes marquées par une perte de poids à 65 °C, et entre 150- 300 °C, et à plus de 450 °C environ. Le déclin de masse observé correspond respectivement à l'évaporation de l'acétonitrile, à l'élimination du dopant LiClO_4 et à la dégradation des chaînes du PbTh.

Pour ce qui est de la courbe de thermogravimétrie de l'ITO/PbTh-GR, celle ci est similaire à celle de l'ITO/PbTh pure à l'exception de la stabilité thermique de l'ITO/PbTh-GR qui en est supérieure à celle de l'ITO/PbTh

Ainsi, à la lumière des données des tests de l'ATG, il s'avère que la température de décomposition du film synthétisé ainsi que son poids résiduel augmentent au fur et à mesure de l'incorporation du graphène.

En somme, l'on peut en venir à la déduction que l'incorporation du GR dans la matrice de PbTh entraîne la stabilité thermique du polymère.

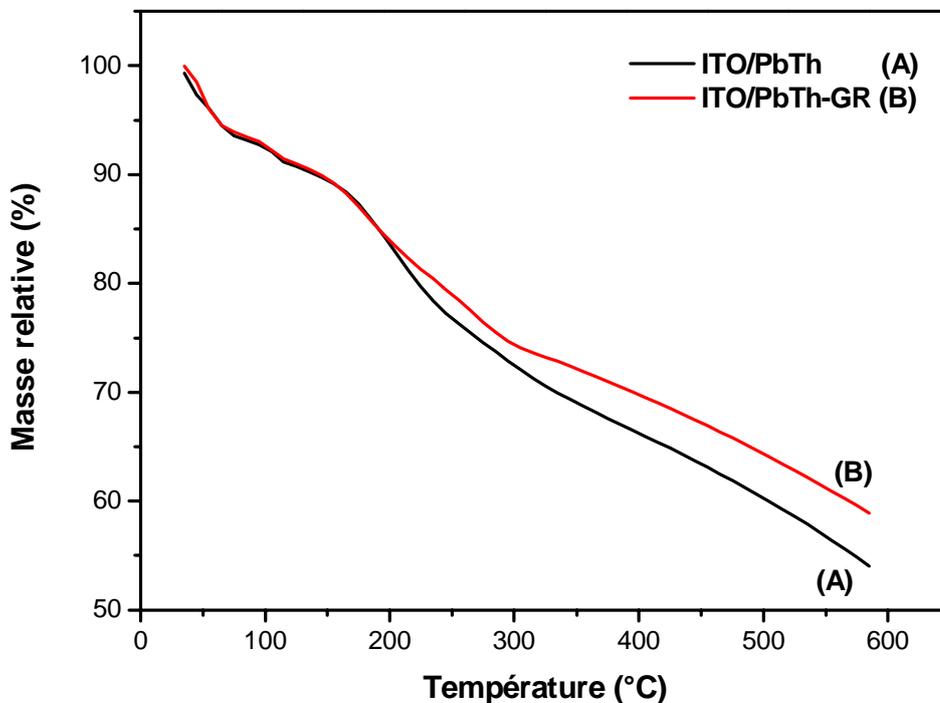


Figure III.16 : Courbes ATG d'ITO/PbTh (A) et ITO/PbTh-GR (B).

Références

- [1] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B.H. Hong, *Nature*. 457 (2009) 706.
- [2] K.S. Novoselov, *Science*. 306 (2004) 666.
- [3] N. Behabtu, J.R. Lomeda, M.J. Green, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, D.V. Kosynkin, D. Tsentelovich, A.N.G. Parra-Vasquez, J. Schmidt, E. Kesselman, Y. Cohen, Y. Talmon, J.M. Tour, M. Pasquali, *Nat. Nanotechnol.* 5 (2010) 406.
- [4] D.V. Kosynkin, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, J.R. Lomeda, A.B.K. Dimiev, J.M. Tour, *Nature*. 458 (2009) 872.
- [5] K. Parvez, R. Li, S. R. Puniredd, Y. Hernandez, F. Hinkel, S. Wang, K. Müllen, *ACS Nano*. 7 (2013) 3598.
- [6] J. Lu, J. X. Yang, J. Wang, A. Lim, S. Wang, K. P. Loh, *ACS Nano*. 3 (2009) 2367.
- [7] K. Parvez, Z.S. Wu, R. Li, X. Liu, R. Graf, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 6083.
- [8] James E. House, *Inorganic Chemistry*. (2008) 221.
- [9] B.N. Liu, F. Luo, H. Wu, Y. Liu, Ch. Zhang, J. Chen, *Adv.Funct. Mater.* 18 (2008) 1518.
- [10] M. Matsumoto, Y. Saito, C. Park, T. Fukushima, T. Aida, *Nature. Chemistry*. 7 (2015) 730.
- [11] A. Naseri, R. Barati, F. Rasoulzadeh, M. Bahram, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 34 (2015) 51.
- [12] Ch.F. Chang, Q.D. Truong, J.R. Chen, *Appl. Surf. Sci.* 264C (2013) 329.
- [13] J. Yan, T. Wei, B. Shao, Z. Fan, W. Qian, M. Zhang, F. Wei, *Carbon*. 48 (2010) 487.
- [14] M. Sawangphruk, M. Suksomboon, K. Kongsupornsak, J. Khuntilo, P. Srimuk, Y.Sanguansak, P. Klunbud, Ph. Suktha, P. Chiochan, *J. Mater. Chem A*. 1 (2013) 9630.
- [15] A. Petrovski, P. Paunoviu0107, R. Avolio, M. Errico, M. Cocca, G. Gentile, A. Grozdanov, M. Avella, J. Barton, A. Dimitrov, *J Mat. Chem. phys.* 185 (2016) 83.
- [16] G. Zotti, S. Cattarin, N. Comisso, *J. Electroanal. Chem.* 235 (1987) 259.
- [17] K. Sasaki, M. Kaya, J. Yano, A. Kitani, A. Kunai, *J. Electroanal. Chem.* 215 (1986) 401.
- [18] S.Q. Jiao, J.G. Tu, C.Y. Fan, J.G. Hou, D.J. Fray, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 9027.

- [19] D. Saini, T. Basu, *J. Appl. Nanosci.* 2 (2012) 467.
- [20] J. Wu, Q. Tang, Q. Li, J. Lin, *Polymer.* 49 (2008) 5262.
- [21] Q. Tang, J. Wu, X. Sun, Q. Li, J. Lin, L. Fan, *Polymer.* 50 (2009) 752.
- [22] M. Baibarac, I. Baltog, C. Godon, S. Lefrant, O. Chauvet, *Carbon.* 42 (2004) 3143.
- [23] H. Yu, T. Wang, B. Wen, M. Lu, Zh. Xu, Ch. Zhu, Y. Chen, X. Xue, Ch. Sun, M. Cao, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 21679-21685.
- [24] D.W. Wang, F. Li, J.P. Zhao, W.C. Ren, Z.G. Chen, J. Tan, Z. Sh. Wu, I. Gentle, G.Q. Lu, H.M. Cheng, *ACS. Nano.* 3 (2009) 1745–1752.
- [25] F. Alvi, M.K. Ram, P. Basnayaka, E. Stefanakos, Y. Goswami, A. Hoff, A. Kumar, *ECS. Trans.*35 (2011) 167.
- [26] E.J. Zhou, C. He, Z.A. Tan, C.H. Yang, Y.F. Li, *J. Polym. Sci. A* 44(2006) 4916.
- [27] J.H.Hou, Z.A.Tan, Y.Yan, Y.J.He, C.H.Yang, Y.F.Li, *J. Am. Chem. Soc.* 128(2006) 4911.
- [28] J.H.Hou, L.J. Huo, C.He, C.H.Yang, Y.F.Li, *Macromolecules.* 39 (2006) 594.
- [29] B. Patil, A. Jagadale, C.Lokhande, *Synth. Met.* 162(2012) 1400.
- [30] E. Tahmasebi, Y. Yamini, M. Moradi, A. Esrafil, *Anal. Chim. Acta.*770 (2013) 68.
- [31] O. Zabihi, A. Khodabandeh, S.M. Mostafavi, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012)3.
- [32] X.Z. Guo, Y.F. Kang, T.L. Yang, S.R. Wang, *T. Nonferr, Metal.Soc.* 22 (2012) 380.
- [33] Y.Zhu, S.Xu, L.Jiang, K.Pan, Y.Dan, *React.Funct.Polym.*68(2008) 1492.
- [34] M.R.Karim, K.T.Lim, C.J.Lee, M.S.Lee, *Synth Met.*157 (2007)1008.

Chapitre IV : Caractérisation électrochimique

En ce quatrième chapitre, nous décortiquons les résultats des tests électrochimiques que nous avons fait subir aux échantillons des films composites des FTO/PANI-GR et ITO/PbTh-GR synthétisés par nos soins. En somme, il s'agit de scruter ces résultats afin de situer le niveau de performance desdits échantillons au moyen de tests conventionnels en l'occurrence la voltamétrie cyclique, la spectroscopie d'impédance et la chronopotentiométrie.

L'importance des polymères organiques conducteurs performants, comme nous l'avons déjà mentionné auparavant, réside dans leurs domaines d'applications technologiques de plus en plus croissantes. En effet, de nos jours les polymères organiques conducteurs sont utilisés dans de nombreuses applications techniques, en particulier pour les équipements électrochimiques tels que les capteurs, les condensateurs redox, la catalyse et les batteries [1-4].

Grâce à leur haute capacité spécifique, les polymères organiques conducteurs représentent les matériaux les plus importants dans la conception d'électrodes des supercondensateurs [5,6].

Malgré leur haute capacité spécifique, la performance des polymères organiques conducteurs peut être améliorée par addition du graphène. En effet, la combinaison des polymères organiques conducteurs au graphène fournit un autre composé de polymère organique conducteur/graphène, du point de vue électrochimique, plus performant que le graphène pur. Ledit gain de performance est acquis grâce aux effets synergiques conjugués de chaque composant qui contribuent à améliorer la conductivité la stabilité électrochimique mises en œuvre au cours du processus de décharge. [7]. Les avantages acquis de la combinaison du polymère organique conducteur/graphène en termes de performances électrochimiques ont été spécifiquement étudiées pour les cas de la polyaniline/graphène [8-10], la polypyrrole/graphène [11, 12] et la polythiophène/graphène [13- 15].

IV.1. Caractérisation électrochimique des films (FTO/PANI-GR)

IV.1.1. Caractérisation des films composites par voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une technique appropriée à la caractérisation de la performance capacitive des matériaux des supercondensateurs. Les figures IV.1.a, 1.b, 1.c et 1.d illustrent les voltammogrammes cycliques de films composites FTO/PANI et FTO/PANI-GR (1, 2 et 3 mg) effectués dans un intervalle de potentiel de -0,2 à 1 V, par rapport à l' ECS, et à différentes vitesses de balayage (5, 10, 20, 30, 50 mVs⁻¹).

Avant d'advenir aux analyses des résultats des tests de performance électrochimiques, notons tout d'abord que l'ensemble des voltammogrammes cycliques font ressortir des réponses redox réversibles.

Pour en venir aux analyses proprement dites des résultats des tests de performance électrochimiques, procédons pas à pas.

Premièrement, si l'on compare les courbes de la voltampérométrie cyclique des films composites FTO/PANI-GR à celles du film FTO/PANI, nous remarquerons une augmentation significative des surfaces des courbes de charge et décharge des premières par rapport aux secondes. De plus, l'augmentation des surfaces des courbes de charge et décharge croît avec l'augmentation de la masse du graphène incorporé au sein du polymère matrice.

Deuxièmement, il est à noter l'existence de trois paires de pics d'oxydoréduction. Parmi elles, deux paires de pics à 0,2 et 0,8V vs. SCE, qui sont respectivement associées au redox des molécules PANI de son état semi-conducteur (leucoéméraldine) à son état conducteur (éméraldine) et à son état d'oxydation complet (pernigraniline) [16]. Or, les faibles pics situés à 0,4-0,5 sont attribués à la formation tête-à-queue du dimère [17].

Troisièmement, il est à indiquer qu'au fur et à mesure que la vitesse de balayage potentielle augmente, les pics anodiques se déplacent dans le sens positif et les pics cathodiques dans le sens négatif. Cet effet est, de toute certitude, dû à l'augmentation de la résistance de l'électrode. Simultanément, le courant de crête augmente régulièrement avec l'augmentation de la vitesse de balayage potentielle, ce qui dénote d'une bonne capacité de vitesse des films composites.

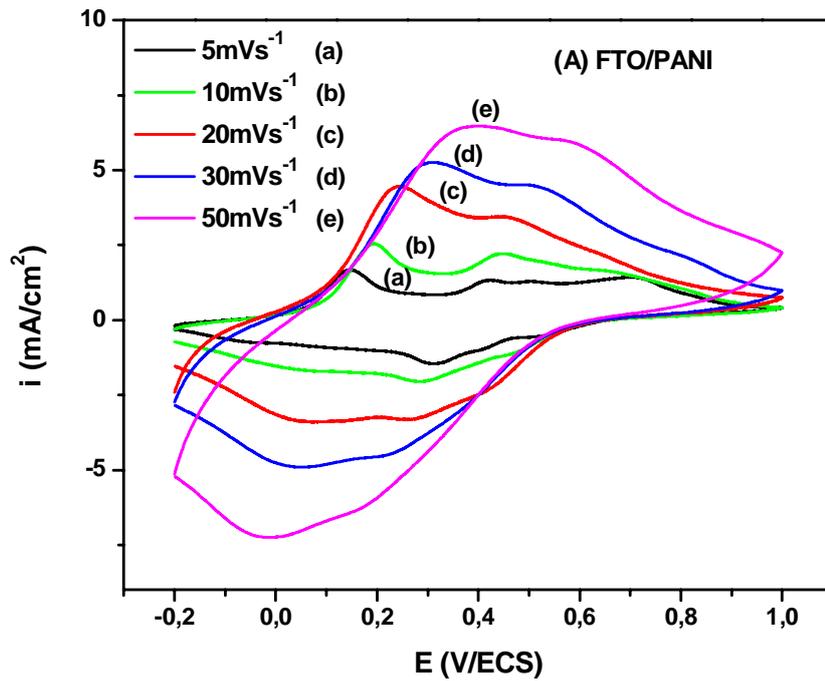


Figure IV.1.a : Voltammogramme cyclique de film FTO/PANI dans une solution 1 M H₂SO₄ a différentes vitesses de balayage.

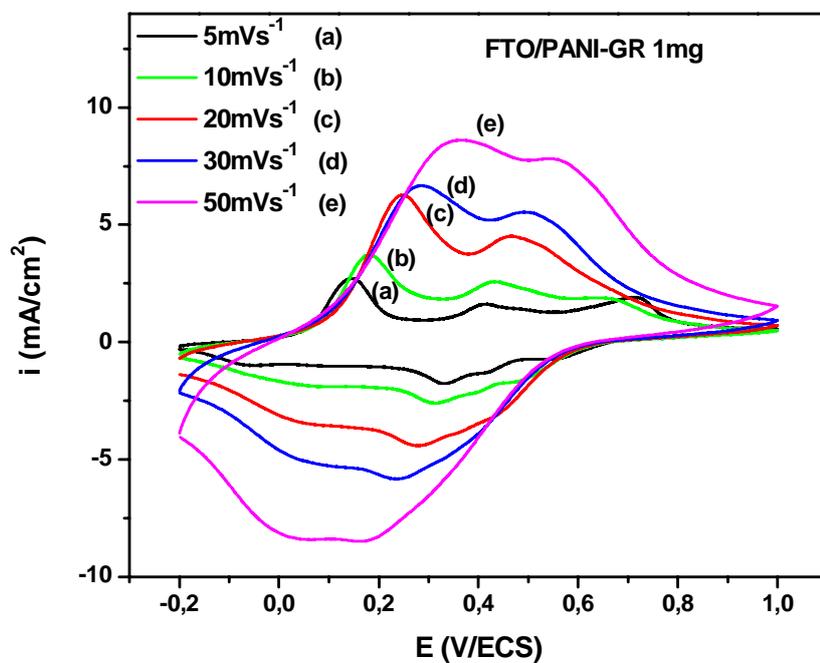


Figure IV.1.b : Voltammogramme cyclique de film FTO/PANI-GR 1mg dans une solution 1 M H₂SO₄ a différentes vitesses de balayage.

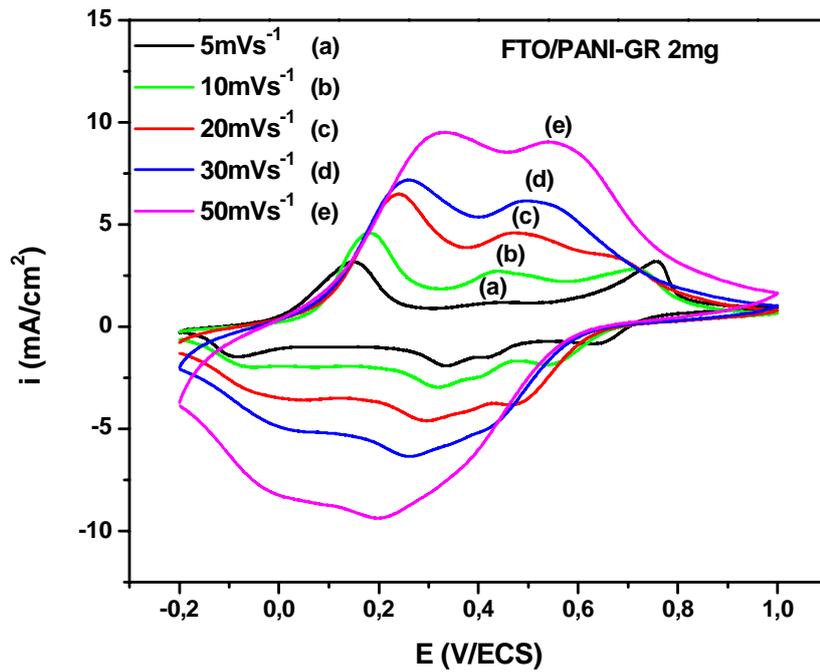


Figure IV.1.c : Voltammogramme cyclique de film FTO/PANI-GR 2mg dans une solution 1 M H_2SO_4 a différentes vitesses de balayage.

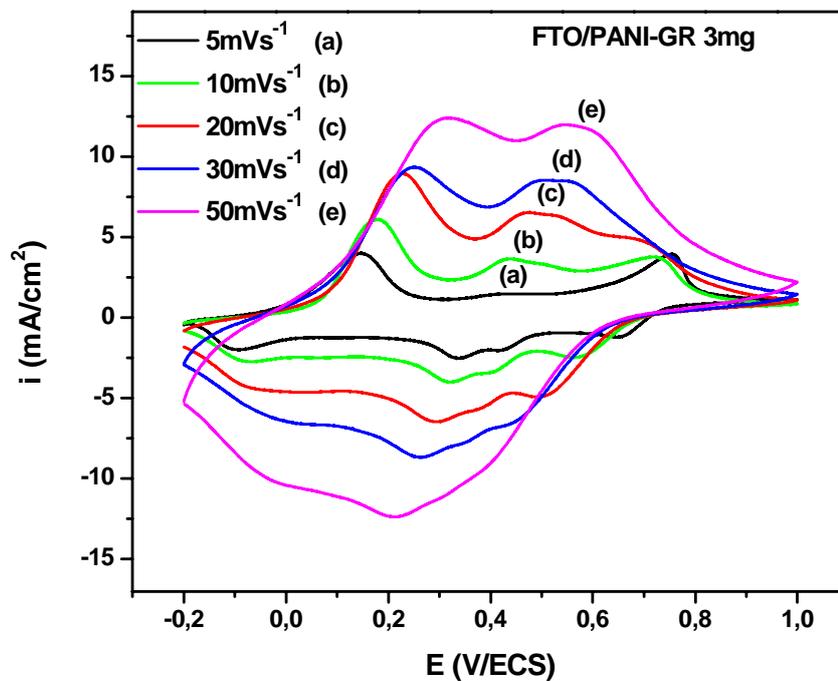


Figure IV.1.d : Voltammogramme cyclique de film FTO/PANI-GR 3mg dans une solution 1 M H_2SO_4 a différentes vitesses de balayage.

IV.1.2. Détermination de la capacité spécifique à partir de la voltamétrie cyclique

Des voltammogrammes cycliques ci-dessus illustrés s'avère que les courants cathodiques et anodiques croissent en fonction de la teneur en graphène. Sur le plan purement expérimental, les courants de réponse élevés de la voltampérométrie cyclique sont observés en test du film composite FTO/PANI-GR 3mg. Ce type de courants élevés indique une capacité spécifique significativement supérieure à celle du film FTO/PANI. Il est évident que de tels courants élevés sont générés par l'effet de porosité des films composites FTO/PANI-GR à FTO/PANI ainsi que par l'effet de la pseudocapacité de la polyaniline.

Effectivement, les électrodes des films composites FTO/PANI-GR intègrent une excellente conductivité électrique avec la pseudocapacité élevée du PANI, permettant ainsi une performance électro-capacitive meilleure. Il est établi que la pseudo-capacité du PANI résulte de la réaction redox faradic de surface du PANI. Il s'ensuit qu'une grande surface électrochimique active serait souhaitable pour augmenter son efficacité d'utilisation [18, 19].

Le graphène est connu pour avoir une grande conductivité. Etant combiné à la polyaniline, il est tout à fait évident qu'il contribue à améliorer celle de la combinaison Polyaniline/graphène. Dans notre cas, les nanofeuilles de graphène à surface élevée et ouvertes fournissent une interface de contact étendue entre le PANI et l'électrolyte [20- 22].

Il est intéressant de mentionner les travaux de certains chercheurs dans le contexte même. Feng et al ont réussi à synthétiser par voie électrochimique film composite graphène/PANI doté d'une capacité de 640 Fg^{-1} , à $0,1 \text{ Ag}^{-1}$ [23]. Yan, en ce qui le concerne, a pu aboutir, par polymérisation in situ, à une combinaison de graphène/ polyaniline d'une capacité spécifique de 1046 Fg^{-1} à raison d'un taux de balayage de 1 mVs^{-1} par rapport à celle du PANI pur qui en est de 115 Fg^{-1} [24]. Ce fameux résultat est acquis grâce à la présence de nanoparticules de graphène ayant modifié la structure de PANI. Kumari et al pour leur part, ont élaboré par polymérisation in-situ, un matériau nanohybrides de PANI/graphène d'une bonne stabilité électrochimique et d'une capacité de 630 Fg^{-1} à une densité de courant de $0,5 \text{ Ag}^{-1}$ [9]. M. Ates et al ont conçu, par polymérisation chimique in-situ du monomère d'aniline, des hydrogels composites graphène/polyaniline (GH/PANI). Les hydrogels de graphène ayant servi à la combinaison graphène /polyaniline (GH /PANI) de M. Ates et al ont été obtenus par la méthode hydrothermale. Pour ce qui est de l'hydrogel composite graphène/polyaniline, celui-ci est plus performant en termes de capacité spécifique, en l'occurrence $323,9 \text{ F g}^{-1}$, obtenue à une vitesse de balayage de 2 mV s^{-1} [25].

La capacité spécifique est calculée sur la base de l'équation suivante (IV.1):

$$CS = \frac{\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE}{2 (E_1 - E_2) mv} \text{(IV.1)}$$

CS: capacité spécifique

$E_2 - E_1$: Fenetre potentielle en voltammétrie cyclique

$\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE$: Charge voltampérométrique obtenue par intégration de la courbe de la VC.

m: poids du matériau déposé sur l'électrode de travail – pesée effectuée sur balance analytique de précision 0.01 mg.

V = vitesse de balayage.

Tableau IV.1 : La capacité spécifique des films composites FTO/PANI et FTO/PANI-GR (1, 2 et 3 mg) en fonction de différentes vitesses de balayage.

Film	FTO/PANI	FTO/PANI-GR 1mg	FTO/PANI-GR 2mg	FTO/PANI-GR 3mg
5 mV s ⁻¹	176,29 Fg ⁻¹	201,34 Fg ⁻¹	274,56 Fg ⁻¹	305,57 Fg ⁻¹
10 mV s ⁻¹	134,20 Fg ⁻¹	150,73 Fg ⁻¹	210,37 Fg ⁻¹	242,47 Fg ⁻¹
20 mV s ⁻¹	111,93 Fg ⁻¹	127,30 Fg ⁻¹	168,24 Fg ⁻¹	203,33 Fg ⁻¹
30 mV s ⁻¹	98,12 Fg ⁻¹	112,43 Fg ⁻¹	140,56 Fg ⁻¹	169,83 Fg ⁻¹
50 mV s ⁻¹	78,24 Fg ⁻¹	91,87 Fg ⁻¹	121,62 Fg ⁻¹	143,85 Fg ⁻¹

La capacité spécifique des films composites FTO/PANI et FTO / PANI-GR (1, 2 et 3 mg) en fonction des différents vitesses de balayage est illustrée par la figure IV.2. Le film FTO/PANI indique une capacité spécifique d'environ 176,29 Fg⁻¹ à 5 mVs⁻¹. Suite à l'incorporation des feuilles du graphène, nous avons relevé une augmentation significative de la capacité spécifique estimées respectivement à 201,34, 274,56 et 305,57 Fg⁻¹ pour les trois films composites FTO/PANI-GR (1, 2 et 3 mg), comme l'indiquent les résultats du tableau IV.1.

Pour ce qui est du film FTO/PANI, celui-ci, comme le précise, le tableau IV.1, est d'une capacité spécifique la plus faible par rapport à celles des films FTO/PANI-GR (1, 2 et 3 mg).

Nous notons, par la même, que l'ensemble des films manifestent une diminution de capacité spécifique en fonction de l'augmentation de la vitesse de balayage. Néanmoins, il est à noter que, parmi les quatre, le film composite FTO/PANI-GR 3mg s'est avéré de meilleure capacité spécifique. Ce gain de capacité pourrait être attribué à la présence du graphène au sein du PANI qui permet un transport rapide et efficace d'électrons et ions au niveau de la surface de l'électrode constituée du FTO/PANI-GR synthétisé par nos soins.

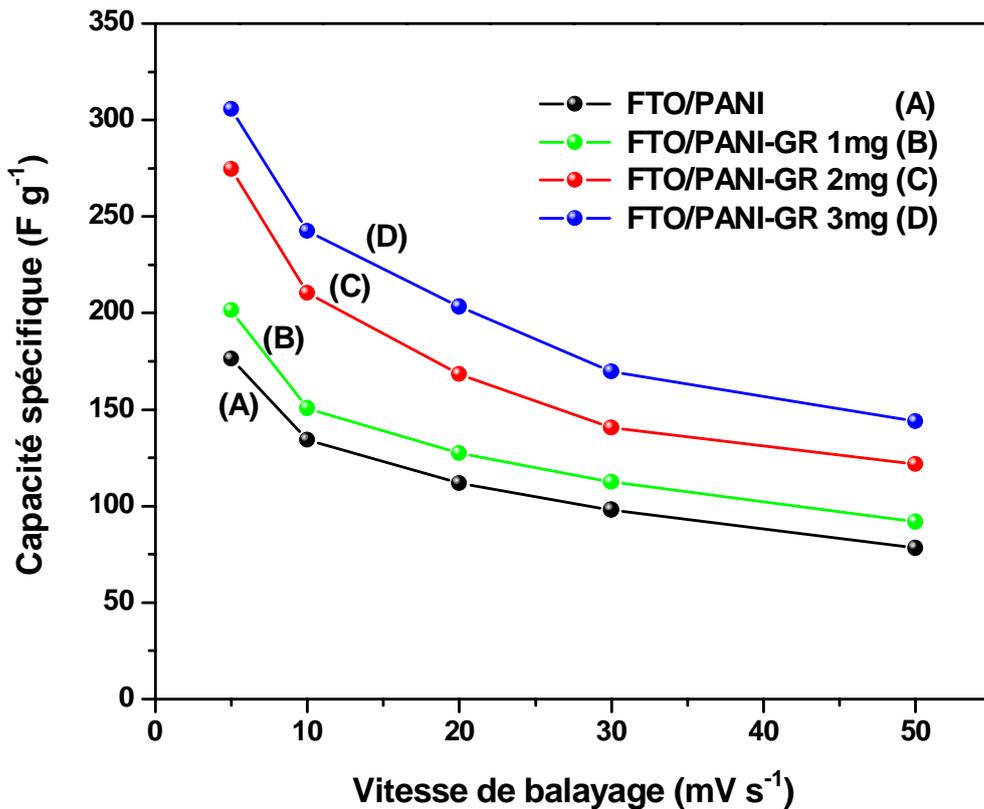


Figure IV.2: Capacité spécifique de FTO/PANI (A), FTO/PANI-GR 1mg (B), 2mg (C) et 3mg (D), à différentes vitesses de balayage.

IV.1.3. Caractérisation des films composites par charge-décharge galvanostatiques

La capacité spécifique, la densité d'énergie et la puissance sont calculées sur la base de l'équation (IV.2), (IV.3) et (IV.4).

$$C_s = \frac{I * t}{\Delta V * m} \quad (IV.2)$$

$$E = \frac{1}{2} C_s * V^{1/2} / 3,6 \quad (IV.3)$$

$$P = E/t_{\text{décharge}} \text{ (IV.4)}$$

Cs : Capacité spécifique (F/g)

I : Courant de décharge (mA/cm²)

t : Temps de décharge (sec)

ΔV : Fenêtre potentielle en chrono-potentiométrie.

m : Masse de matière active sur l'électrode de substrat (mg)

E : Densité d'énergie (Wh/Kg)

V : Fenêtre potentielle en chrono-potentiométrie.

P : Puissance (W/Kg)

t_{décharge} : Temps de décharge (heur)

Tableau IV.2 : Les valeurs de capacité spécifique, l'énergie et la puissance des films composites FTO/PANI et FTO/PANI-GR (1, 2 et 3 mg) à une densité de courant de 0,1 Ag⁻¹.

Film	CS (F.g ⁻¹)	E (Wh.Kg ⁻¹)	P (W.Kg ⁻¹)
FTO/PANI	80,74	5,49	34,96
FTO/PANI-GR 1mg	104,05	7,08	35,049
FTO/PANI-GR 2mg	142,37	9,689	35,10
FTO/PANI-GR 3mg	161,4	11,025	35,00

La performance électrochimique du supercondensateur est un critère capital dans les différentes applications pratiques (Figure IV.3). L'un des paramètres clés qui déterminent les performances électrochimiques d'un supercondensateur est sans conteste la densité d'énergie et de puissance des matériaux desquels le supercondensateur en question en est constitué. Ceci dit, connaissant la densité d'énergie et de puissance des matériaux entrant dans la composition du supercondensateur, on peut se faire une idée sur l'efficacité et la performance de l'application à fabriquer à partir desdits matériaux.

Afin de quantifier la densité d'énergie et de puissance d'un matériau donné constituant un supercondensateur asymétrique à deux électrodes, il est impératif de procéder à un test de charge/décharge galvanostatique.

Pour ce qui nous concerne, le test de charge/décharge galvanostatique de nos quatre matériaux a été conduit sous une densité du courant imposé de l'ordre de $0,1 \text{ Ag}^{-1}$, illustré au tableau IV.2. En effet, pour le premier, à savoir, le FTO/PANI, la densité d'énergie observée étant de $5,49 \text{ Wh.kg}^{-1}$ d'une puissance de $34,95 \text{ W.kg}^{-1}$. Additionnée du graphène, l'électrode en matériau a fait état d'une augmentation en termes de densité d'énergie par rapport à celle constituée en FTO/PANI seul. L'augmentation de la densité d'énergie ayant résulté de l'addition du graphène au FTO/PANI s'est avérée proportionnelle à la quantité du graphène incorporée. Ceci dit, le bilan final après ajout du graphène à des quantités croissantes s'établit dans un ordre croissant. Le FTO/PANI-GR 1mg a fait état d'une densité d'énergie de $7,08 \text{ Wh.kg}^{-1}$ pour une puissance obtenue de $35,04 \text{ W.kg}^{-1}$. Pour sa part, le FTO/PANI-GR 2mg en a enregistrée $9,68 \text{ Wh.kg}^{-1}$ pour une puissance obtenue de $35,1 \text{ W.kg}^{-1}$ et enfin $11,02 \text{ Wh.kg}^{-1}$ du FTO/PANI-GR 3mg pour une puissance obtenue de $35,2 \text{ W.kg}^{-1}$. En conclusion, les résultats précédents confirment l'apport positif de l'ajout du graphène au polymère du point de vue qualitatif, en l'occurrence, le gain en densité de courant et en puissance. D'autre part, si l'on compare nos résultats aux références officielles, celle du Diagramme de Ragone relatif aux systèmes de stockage de l'énergie, l'on constate clairement qu'ils se situent au sein de la zone requise - comme le montre ledit diagramme - qui en représente typiquement la zone des supercondensateurs.

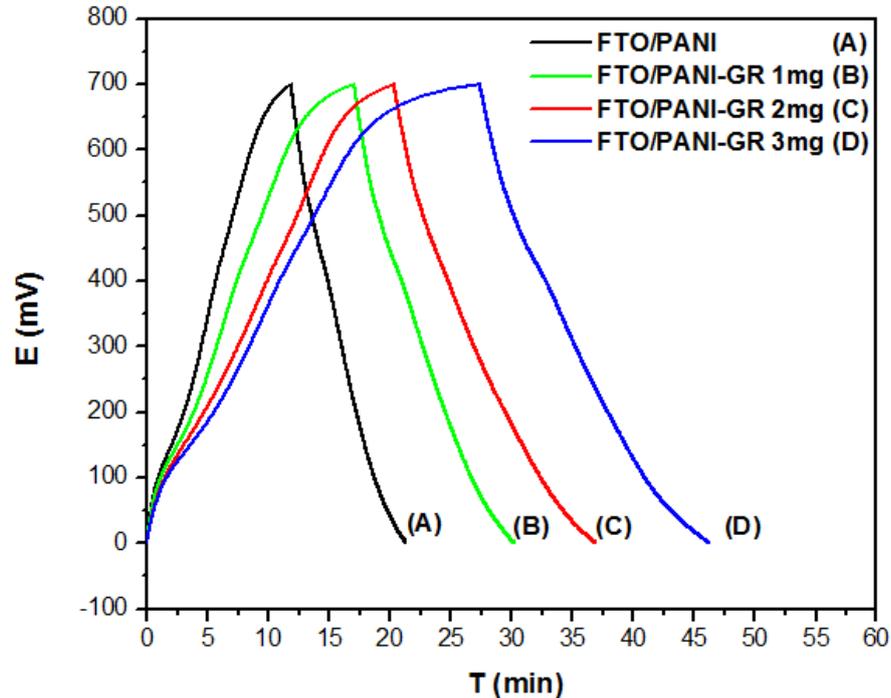


Figure IV.3 : Courbes de charge-décharge galvanostatiques de FTO/PANI (A), FTO/PANI-GR 1mg (B), 2mg (C) et 3mg (D) à une densité de courant de $0,1 \text{ Ag}^{-1}$ dans $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ de 0 à 0,7V.

IV.1.4. Caractérisation des films par Spectrométrie d'impédance électrochimique

Les spectres d'impédance des films composites FTO/PANI et FTO/PANI-GR 1mg (B), 2mg (C) et 3mg (D) mesurés au potentiel à circuit ouvert ($0,230 \text{ V vs.ECS}$) sont représentés aux diagrammes de Nyquist de la figure IV.4.

Pour ce qui est des conditions et procédures opératoires, il est à noter que les films ont été analysés en solution aqueuse $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ et que toutes les mesures ont été conduites dans un intervalle de fréquences comprises entre 100 kHz et 10 mHz et sous une tension alternative de 10 mV . Quant aux mesures SIE, elle sont interprétées en mode de circuit électrique équivalent. L'interface électrode/solution, quant à lui, en est modélisée en circuit composé d'un élément de phase constante (Q2) parallèle à la résistance de transfert de charge (R2) et d'un autre élément de phase constante (Q3). Le circuit est montée un aval d'une résistance à l'électrolyte (R1), puis l'harmonisation des données d'impédance du courant alternatif 'a.c' est assurée au moyen du logiciel Raccord EC-Lab Z.

L'ensemble des spectres SIE obtenus se présentent à l'entame sous forme de demi-cercles situés dans la région des hautes fréquences. Ceci caractérise un processus de transfert de charge suivis par une ligne droite ascendante de pente élevée qui se rapproche de 90° dans la région de basse fréquence, ce qui indique un comportement typiquement capacitif. D'autre part la ligne

droite de basse fréquence pourrait confirmer la possibilité de l'emploi des films en tant qu'électrodes dans les condensateurs [26].

Pour décortiquer l'allure globale des spectres SIE, nous évoquons tout d'abord la partie initiale desdits spectres dont l'allure est en demi-cercle. Nous notons que le diamètre des demi-cercles diminue avec l'augmentation de la teneur en graphène dans la matrice de la polyaniline. Cette dépendance s'explique par la diminution de la résistance et donc l'augmentation significative de la conductivité électrique des films composites à graphène. Comme suite, les valeurs des résistances soustraites du logiciel font respectivement état de 35,88 $\Omega.cm^2$ pour le FTO/PANI, de 16,76 $\Omega.cm^2$ pour le FTO/PANI-GR 1mg, de 3,88 $\Omega.cm^2$ pour le FTO/PANI-GR 2mg et de 0,59 $\Omega.cm^2$ pour le FTO/PANI-GR 3mg. Il est à en déduire que les résultats desdites résistances témoignent d'un transfert plus lent d'électrons dans le film FTO/PANI. Cependant, l'incorporation de nanofeuilles de graphène dans le film PANI est susceptible de produire l'effet inverse, en l'occurrence, améliorer le transfert d'électrons dans le film.

Enfin, nous n'omettons pas de souligner que les valeurs des paramètres électriques d'impédance ont été comptabilisées avec un taux d'erreurs relatives tolérables de 0,1% à 7,8%, comme le précise le tableau IV.3.

Tableau IV.3: Valeurs des paramètres électriques d'impédance correspondant à FTO/PANI, FTO / PANI-GR 1, 2 et 3 mg.

Element	FTO/PANI		FTO/PANI-GR 1mg		FTO/PANI-GR 2mg		FTO/PANI-GR 3mg	
	Value	err.%	Value	err.%	Value	err.%	Value	err.%
R1 ($\Omega.cm^2$)	2,59	0,3	4,00	0,4	3,02	0,3	3,91	0,2
R2 ($\Omega.cm^2$)	35,88	0,6	16,76	1,4	3,884	4,6	0,598	6,2
Q2 ($\mu F.cm^2$)	66,22	3,4	64,06	1,4	43,29	2,3	20,6	7,8
n2	0,99	0,4	0,98	1	1	0,2	1	1,1
Q3 ($F.g^{-1}$)	41,09	0,4	41,88	0,6	62,05	0,5	66,2	0,3
n3	0,9	0,2	0,85	0,4	0,9	0,3	0,87	0,1

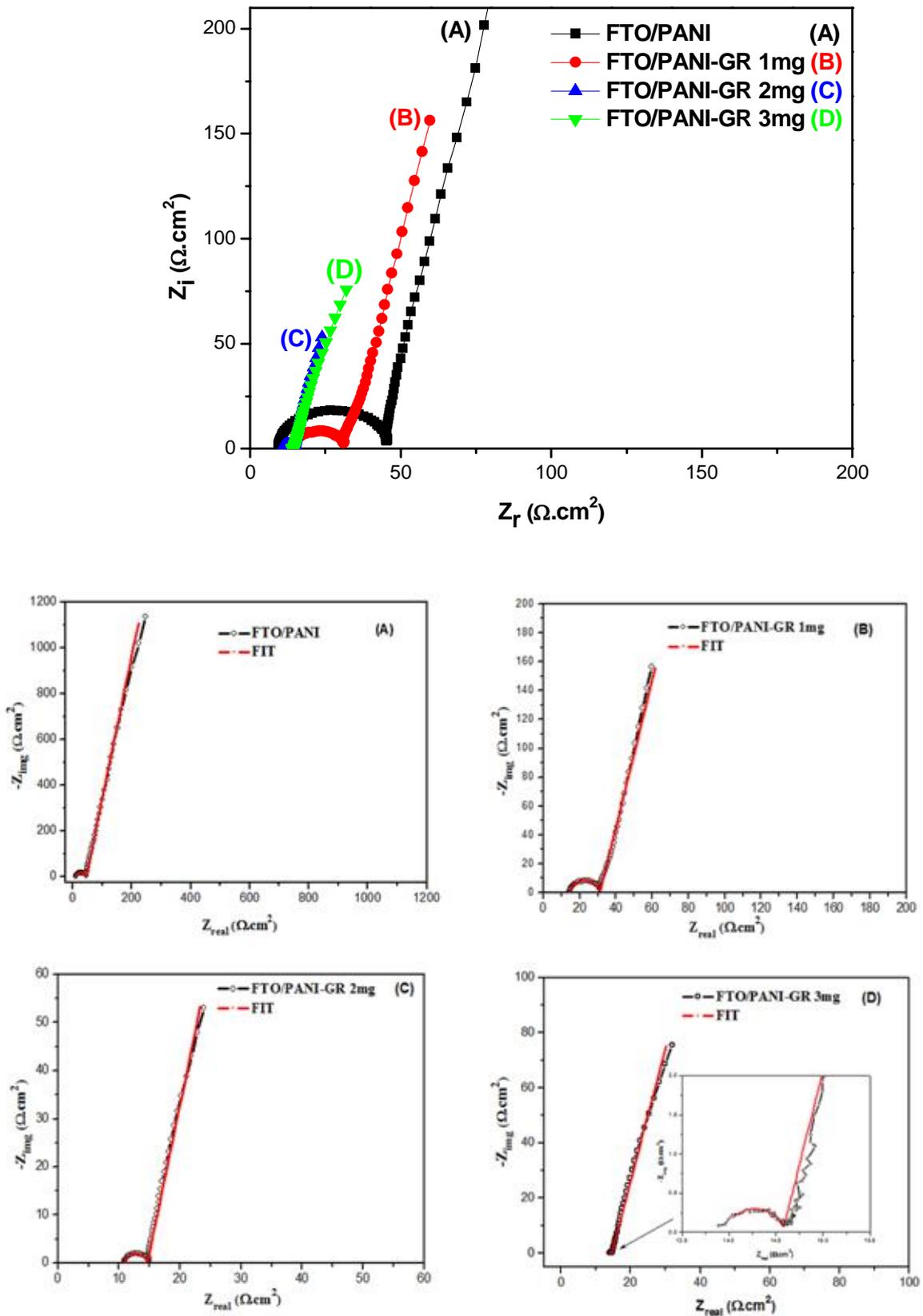


Figure IV.4 : Diagrammes de Nyquist de FTO/PANI (A), FTO/PANI-GR 1mg (B), 2mg (C) and 3mg (D), dans H_2SO_4 1M.

Les SIE permettent d'évaluer la capacité spécifique des films réalisés. L'évaluation en question serait possible en combinant la capacité électrique de la double couche (Q2) de la surface du film et sa pseudocapacité (Q3),

Comme la capacité électrique de la double couche (Q2) étant très inférieure à celle de Q3, la capacité spécifique des films 'Cs' est donc proche de celle de Q3.

Le FTO/PANI a une capacité spécifique évaluée à $41,09 \text{ Fg}^{-1}$, celle du FTO/PANI-GR 1mg, évaluée à $41,88 \text{ Fg}^{-1}$, celle du FTO/PANI-GR 2mg évaluée à $62,05 \text{ Fg}^{-1}$ et celle du FTO/PANI-GR 3mg évaluée à $66,2 \text{ Fg}^{-1}$.

A la lumière des données obtenues, nous pouvons conclure qu'au fur et à mesure de l'augmentation de la quantité de graphène incorporée dans la polyaniline, sa conductivité augmente comme indiqué au Tableau IV.4. Etant donné que la capacité spécifique d'un matériau donné dépend directement de sa conductivité électrique, en retour, elle est affectée par cette dernière. Les résultats ci-dessus confirment effectivement notre conclusion.

La capacité spécifique peut également être estimée à une fréquence spécifique au moyen des techniques SIE qui permettent de calculer les capacités réelles (C') et imaginaires (C'') des films de polyaniline. La figure IV.5 montre C' et C'' en fonction des courbes de fréquence logarithmiques effectuées à OPV.

Les paramètres C' et C'' sont donnés par les équations (IV.5) et (IV.6):

$$C' = -Z''/w|Z|^2 \text{ (IV.5)}$$

$$C'' = Z'/w|Z|^2 \text{ (IV.6)}$$

puis, la capacité spécifique a été calculée à partir de la formule (IV.7):

$$|C| = [(C')^2 + (C'')^2]^{1/2} \text{ (IV.7)}$$

Les capacités spécifiques obtenues par la SIE étant respectivement de 15,21, 22,57, 31,93 et $106,34 \text{ Fg}^{-1}$ pour les films composites FTO/PANI-GR (0, 1, 2 et 3 mg).

La propriété de la capacité peut être décrite comme la constante de temps de relaxation (τ_0) à la fréquence (f_0), qui définit clairement la frontière entre les comportements résistifs et capacitifs dans la composante fréquentielle imaginaire C'' vs fréquence plot [27]. Les valeurs de constantes de temps de relaxation (τ_0) sont de 111,72 ms du FTO/PANI et 107,51 ms celle du FTO/PANI-GR 3mg, ce qui indique clairement que la présence de graphène dans la matrice polymérique génère un phénomène de transport rapide de charges.

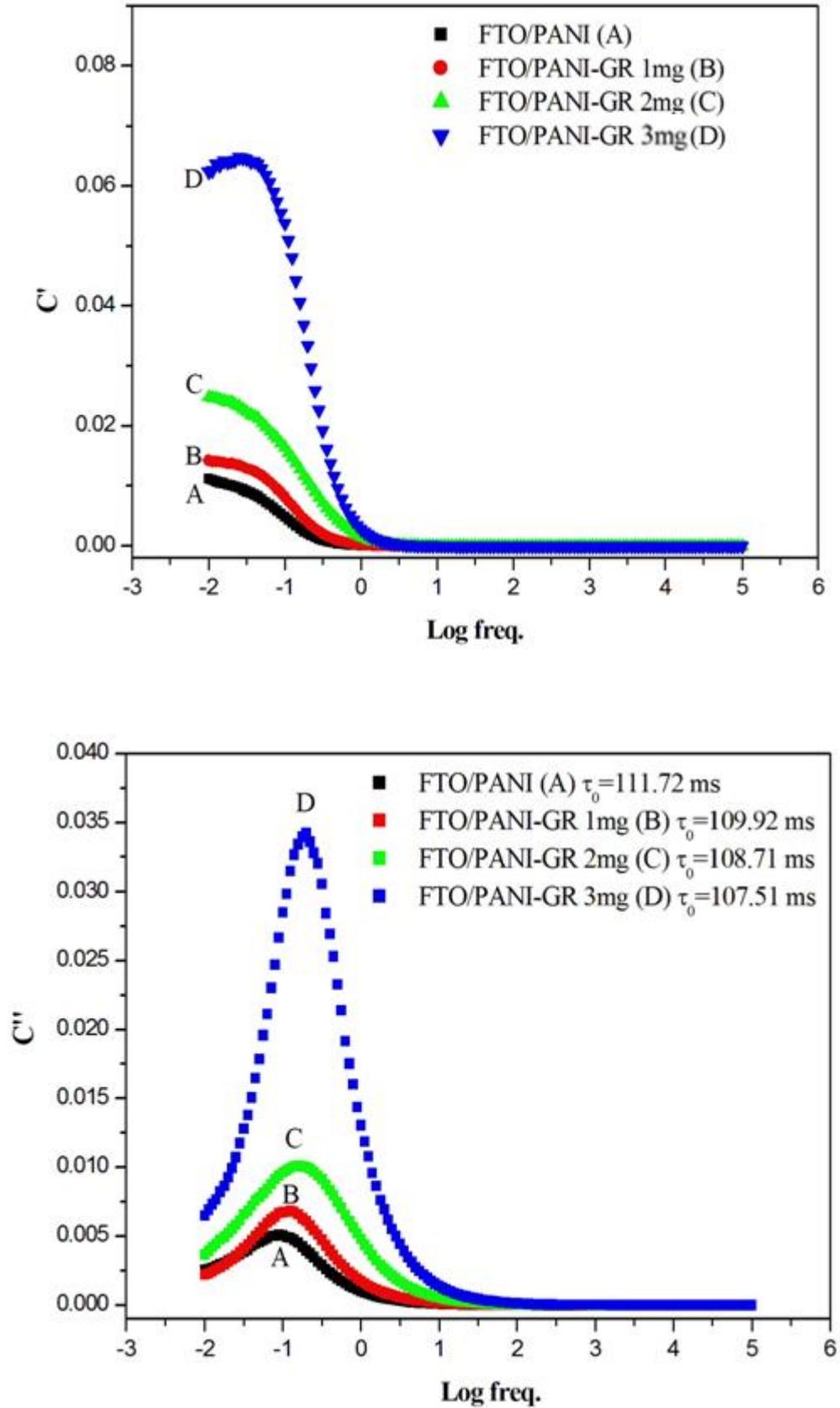


Figure IV.5 : Les capacités réelles (C') et imaginaires (C'') par rapport aux courbes de fréquence logarithmiques.

IV.1.5 Mesure de la résistivité/conductivité électrique

La figure IV.6 montre la conductivité et la résistivité électrique du composite FTO/PANI-GR dont la quantité de graphène est ajoutée progressivement.

La résistivité /conductivité électrique des films composites FTO/PANI et FTO/PANI-GR (1, 2 et 3mg) mesurées en termes de résistivité est rapportée au tableau IV.4. La conductivité électrique des films composites FTO/PANI-GR croît avec l'augmentation de la quantité de graphène dans le film polymère. Elle atteint la valeur de 4,76 S/cm pour le FTO/PANI-GR 3mg, c'est-à-dire, cinquante fois plus élevée que la conductivité du FTO/PANI pur, soit 0,09 S/cm. Simultanément, la résistivité diminue en rapport inverse de 11,1 (Ω .cm) à 0,21(Ω .cm), ce qui est parfaitement admis puisque les deux paramètres sont l'inverse l'un de l'autre.

Pour tenter de fournir une analyse conséquente des résultats issus, nous assumons que la croissance de la conductivité électrique serait due à deux faits inhérents à la structure-même de la combinaison polymère/graphène. Le premier étant la dispersion nanométrique de nanofeuilles de graphène dans la matrice PANI contribuant à la formation du réseau conducteur. Quant au second, il en serait dû à l'interaction entre la grande structure π -conjuguée du graphène et l'anneau quinoïde de PANI, siège où ayant servi de pont au graphène au sein de la matrice du PANI [28].

Tableau IV.4 : Conductivité et résistivité électrique des films composites FTO/PANI et FTO/PANI-GR (1, 2 et 3 mg).

Film	Conductivité électrique (S/cm)	Résistivitéélectrique (Ω .cm)
FTO/PANI	0,09	11,1
FTO/PANI-GR 1mg	0,454	2,2
FTO/PANI-GR 2mg	4	0,25
FTO/PANI-GR 3mg	4,76	0,21

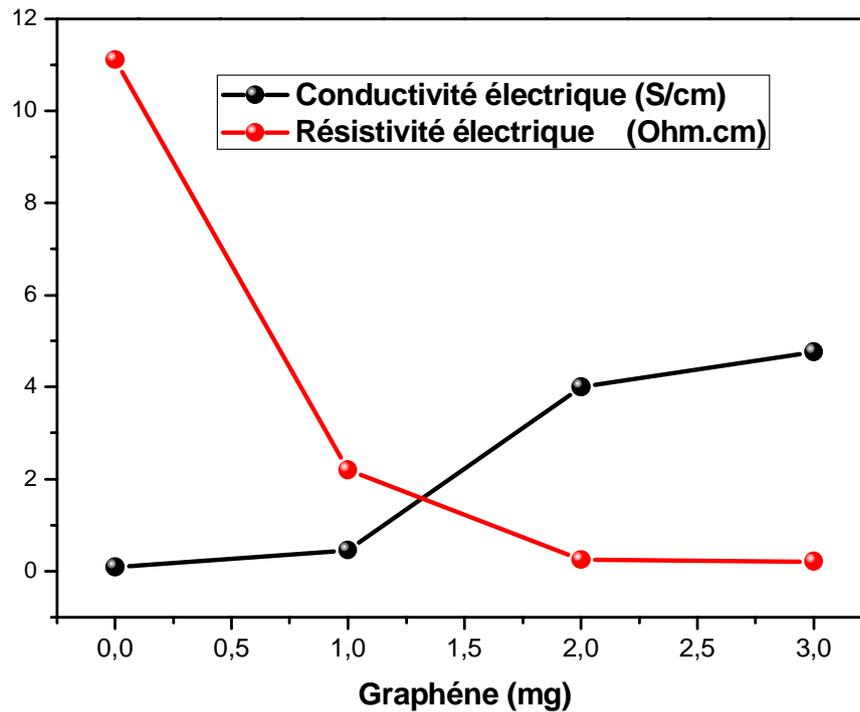


Figure IV.6 : Conductivité et résistivité électrique des films composites FTO/PANI-GR en fonction de la masse du graphène additionné

IV.2. caractérisation électrochimique des films (ITO/PbTh-GR)

IV.2.1. Caractérisation des films par Voltamétrie cyclique

La figure IV.7 illustre les courbes de voltampérométrie cyclique des films composites de ITO/PbTh et ITO/PbTh-GR (1, 2 et 3 mg) mesurés dans une plage de potentiel de 0,2 à 1,8 V par rapport au ECS à 50 mV/s de balayage (LiClO_4 0,1 M/ CH_3CN).

Ce qui digne d'être souligné, c'est l'absence totale de pics manifestes tout au long de l'intervalle de balayage du potentiel d'étude, aussi bien positif que négatif, relatifs à chacune des électrodes. En tout et pour tout, les courbes obtenues ne présentent qu'un aspect rectangulaire sans plus.

Les surfaces des courbes de la voltampérométrie cyclique de l'ensemble des films composites ITO/PbTh-GR à différentes masses de graphène incorporée au sein de la matrice du

polymère font état d'une augmentation substantielle. Ceci dénote d'une nette amélioration de la capacité spécifique des films ITO/PbTh-GR examinés.

Le constat établi serait, en fait, due à la surface étendue active du graphène dont la conductivité est élevée. C'est la raison pour laquelle la capacité spécifique des films en est améliorée. Ledit constat nous amène à en conclure que l'emploi des films composites ITO/PbTh-GR en tant que matériaux-électrodes des condensateurs électrochimiques est une innovation prometteuse susceptible de hisser les performances électrochimiques des supercondensateurs [29].

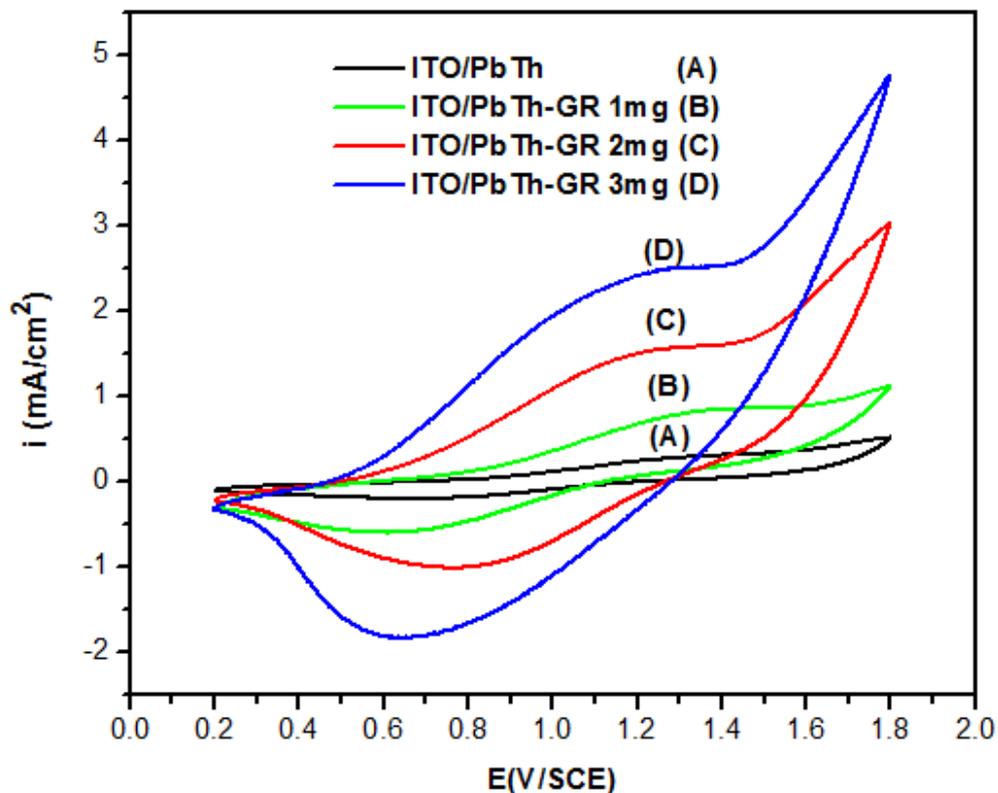


Figure IV.7 : Voltammogramme cyclique de film ITO/PbTh (A), ITO/PbTh-GR 1 (B), 2 (C) et 3mg (D) dans une solution (LiClO_4 0,1M+ CH_3CN) à vitesse de balayage 50 mV/s.

IV.2.2. Détermination de la capacité spécifique par voltampérométrie cyclique

Ainsi, la capacité spécifique est calculée avec précision sur la base de l'équation suivante (IV.1):

$$CS = \frac{\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE}{2 (E_1 - E_2) mv} \quad (IV.1)$$

CS: capacité spécifique (F/g).

$E_2 - E_1$: Fenetre potentielle en voltammétrie cyclique

$\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE$: Charge voltampérométrique obtenue par intégration de courbe en VC.

m: poids des matériaux déposés sur l'électrode de travail, nous avons utilisé une balance avec une précision de 0.01 mg.

V = vitesse de balayage.

Les résultats ayant trait à la capacité spécifique des films ITO/PbTh et ITO/PbTh-GR (1, 2 et 3 mg) sont rassemblés au tableau IV.5. Il importe de mentionner que la vitesse de balayage à laquelle les tests ont été conduits était de 50 mVs^{-1} .

Au vu des résultats en main, l'on déduit que la capacité spécifique du film ITO/PbTh est de 11 Fg^{-1} et celle de l'ITO/PbTh-GR1mg $18,32 \text{ Fg}^{-1}$. Pour ce qui est du ITO/PbTh-GR 2mg, la valeur de la capacité est de $29,74 \text{ Fg}^{-1}$ et, le quatrième film ITO/PbTh-GR 3mg, elle en est de 65 Fg^{-1} .

L'examen de résultats des tests précédents nous conduit à conclure que l'incorporation des nanofeuilles de graphène entraine une augmentation significative de la capacité spécifique des films composites ITO/PbTh-GR (1, 2 et 3 mg).

La première expérience de l'utilisation du polythiophène comme supercondensateur est attribué à Laforgue et collègues qui ont réussi à obtenir un niveau de stockage spécifique en termes de capacité de l'ordre de 110 Fg^{-1} [30]. Par la suite, de nombreuses combinaisons de nanotubes de carbone et d'oxydes métalliques ont été élaborés dans le but de développer la qualité du polythiophène [31, 32]. Les travaux F. Alvi et al publiés en 2011 relatifs à l'utilisation du composite polythiophène/GR comme supercondensateur font état d'une capacité évidente due à des voltammogrammes cycliques de 176 Fg^{-1} à 50 mV s^{-1} sans qu'aucune caractérisation électrochimique des composites à différents rapports de GR et de polythiophène n'ait été rapportée [33].

Tableau IV.5 : Les valeurs de capacité spécifique des films composites ITO/PbTh et ITO/PbTh-GR (1, 2 et 3 mg) à 50 mV s^{-1} .

Film	ITO/PbTh	ITO/PbTh-GR 1 mg	ITO/PbTh-GR 2 mg	ITO/PbTh-GR 3 mg
Capacité spécifique (F/g)	11	18,32	29,74	65

IV.2.3. Caractérisation des films par Spectrométrie d'impédance électrochimique

Les spectres d'impédance des films composites ITO/PbTh (A) et ITO/PbTh-GR 1mg (B), 2mg (C) et 3mg (D) mesurés au potentiel de circuit ouvert (0,230 V vs. ECS) sont présentés sous forme de diagrammes de Nyquist. Figure IV.8.

L'analyse spectrométrique d'impédance électrochimique des films a été conduite en milieu électrolytique constitué de (LiClO_4 0,1M / CH_3CN) et dans un intervalle de fréquence comprise entre 100 KHz et 100 mHz, sous une tension de courant alternatif de 10 mV.

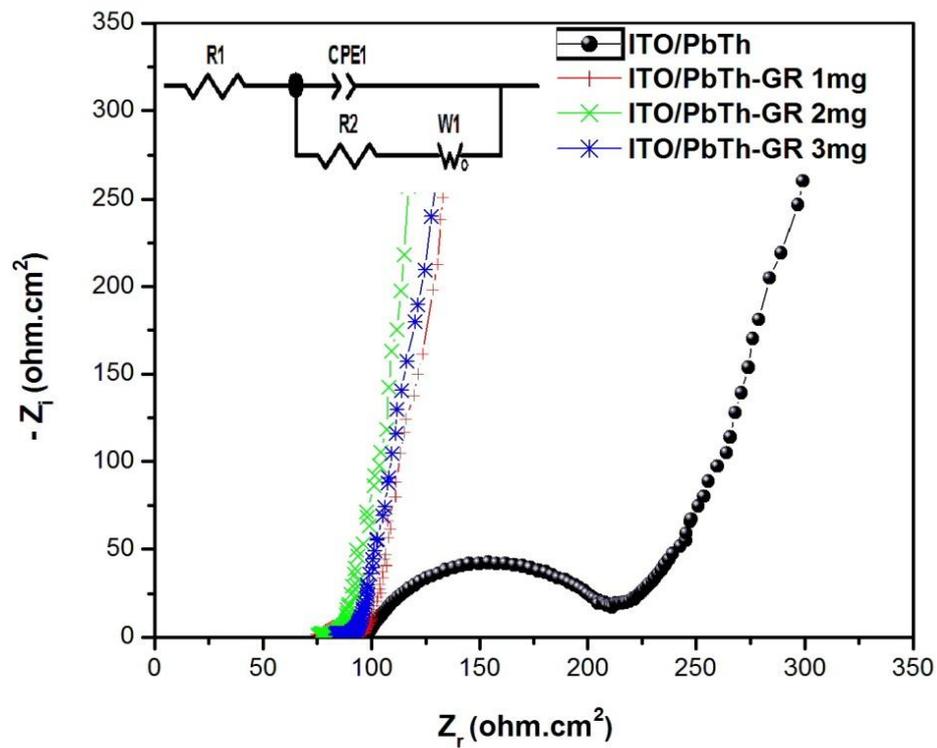
Les mesures SIE sont interprétées en termes de circuit électrique équivalent (Randles). De ce fait, l'interface électrode/solution est modélisée en tant que circuit composé d'un élément de phase constante (CPE) de montage parallèle, à la fois, à la résistance de transfert de charge (R_2) et à l'impédance Warburg (Z_w). Quant à la résistance que constitue l'électrolyte (R_1), celle-ci intervient en amont du circuit.

A l'issu des mesures, les données d'impédance recueillies ont été traitées au moyen du logiciel Raccord EC-Lab Z.

La lecture des données d'impédance rassemblées au Tableau IV.6, confirment l'effet de l'incorporation des particules de graphène dans le film de PbTh. La confirmation est en question tirée de la diminution de la résistance électrique du film composite ITO/PbTh. En effet, la résistance électrique du film avant incorporation ITO/PbTh était initialement de $91,68 \Omega \cdot \text{cm}^2$, après incorporation du graphène devenu ITO/PbTh-GR 3 mg, elle a diminué à $4,57 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Ce résultat met en évidence le caractère conducteur des films composites ITO/PbTh-GR nettement prononcé par rapport au matériau ITO/PbTh seul.

Tableau IV.6: Valeurs des paramètres électriques d'impédance correspondant à ITO/PbTh, ITO/PbTh-GR 1 mg, 2 mg (C) et 3 mg (D).

Films	R_1 ($\Omega.cm^2$)	R_2 ($\Omega.cm^2$)	Q_{CPE} ($\mu F.cm^2$)
ITO/PbTh	93,26	91,68	11,78
ITO/PbTh-GR 1mg	74,61	15,13	6,41
ITO/PbTh-GR 2mg	75,12	4,27	4,76
ITO/PbTh-GR 3mg	83,31	4,57	2,38



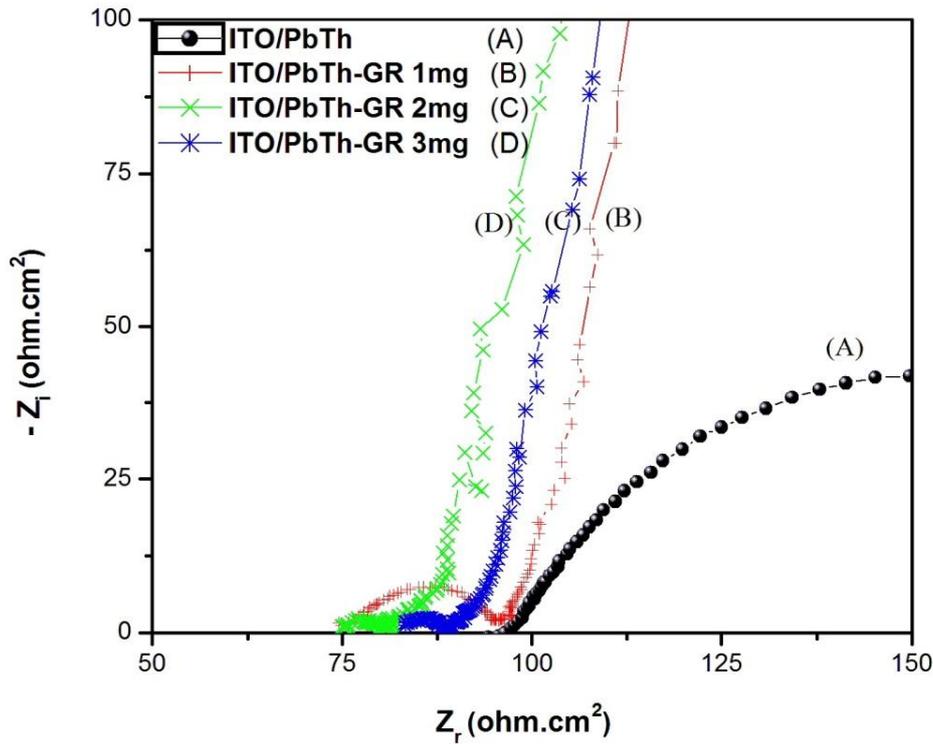


Figure IV.8 : Diagrammes de Nyquist de ITO/PbTh (A), ITO/PbTh-GR 1 (B), 2 (C) et 3mg (D) dans une solution (LiClO₄ 0,1M+CH₃CN).

IV.2.4. Caractérisation chronopotentiométrique des films par charge-décharge

Le travail de caractérisation chronopotentiométrique des films ITO/PbTh et ITO/PbTh-GR 2 mg par charge-décharge permet de situer leur capacité spécifique. A cet effet, les films ont été soumis à des tests chronopotentiométriques de charge-décharge conduits sous différentes densités de courant et dans un intervalle de potentiel compris entre 0 et 0,75 V par rapport à l'ECS. Ensuite, la densité d'énergie et la puissance des films ITO/PbTh et ITO/PbTh-GR 2 mg sont calculées à partir de la capacité spécifique que nous avons déterminée au début du test. Les données des valeurs des capacités spécifiques des films composites ITO/PbTh et ITO/PbTh-GR-2 sont rassemblées au Tableau IV.7. Les calculs correspondants sont établis sur la base des équations (IV.2), (IV.3) et (IV.4).

$$C_s = \frac{I * t}{\Delta V * m} \quad (IV.2)$$

$$E = \frac{1}{2} C_s * V^{1/2} / 3,6 \quad (IV.3)$$

$$P = E / t_{\text{décharge}} \quad (IV.4)$$

CS : Capacité spécifique (F/g)

I : Courant de décharge (mA/cm^2)

t : Temps de décharge (sec)

ΔV : Fenetre potentielle en chrono-potentiométrie.

m : Masse de matière active sur l'électrode de substrat (mg)

E : Densité d'énergie (Wh/Kg)

V : Fenetre du potentiel en chrono-potentiométrie

P : Puissance (W/Kg)

$t_{\text{décharge}}$: Temps de décharge (heures)

Tableau IV.7 : Les valeurs de capacité spécifique des films composites ITO/PbTh et ITO/PbTh-GR-2 à différent densité de courant.

Film	0,1 Ag^{-1}	0,2 Ag^{-1}	0,3 Ag^{-1}	0,5 Ag^{-1}
ITO/PbTh	36,93 Fg^{-1}	30 Fg^{-1}	21 Fg^{-1}	14 Fg^{-1}
ITO/PbTh-GR 2mg	85,33 Fg^{-1}	64,8 Fg^{-1}	53 Fg^{-1}	41,66 Fg^{-1}

Le processus chronopotentiométrique charge-décharge des matériaux composites (ITO/PbTh et ITO/PbTh-GR 2 mg) a été conduit à différentes densités de courant ($0,1\text{Ag}^{-1}$, $0,2\text{Ag}^{-1}$, $0,3\text{Ag}^{-1}$, $0,5\text{Ag}^{-1}$) sur un intervalle de potentiel compris entre 0V et 0,75V, comme le montrent les figures IV.9 (A) et IV.9 (B).

Sur le plan traitement des données, il est à noter que la valeur de la capacité spécifique de l'ITO/PbTh de $36,33 \text{ Fg}^{-1}$, à une densité de courant de $0,1\text{Ag}^{-1}$, a été établie à partir de l'équation (IV.2). Pour ce qui est de la capacité spécifique de ITO/PbTh-GR 2mg, en l'occurrence $85,33 \text{ Fg}^{-1}$, elle en a été établie, à la même densité de courant, et cela à partir de la même équation.

Au vu des résultats évoqués, nous constatons que les valeurs de capacités des électrodes composites (ITO/PbTh et ITO/PbTh-GR 2 mg) diminuent avec l'augmentation de la densité du courant comme le montre la figure IV.10.

Par ailleurs, le caractère symétrique et triangulaire des courbes charge-décharge nous renvoient à la fois à des capacités satisfaisantes et à un processus redox adéquat dénotant d'une réversibilité optimale.

Pour évaluer les résultats de nos travaux, nous-nous référons aux travaux des chercheurs contemporains. Tout d'abord, H. Zhang et al ont produit un film de polythiophène (PTh) électrochimiquement polymérisé avec succès sur un substrat de papier carbone par procédé galvanostatique. Selon H. Zhang et al, la capacité spécifique la plus élevée, en l'occurrence 103 Fg^{-1} , peut être atteinte à la plus basse densité de courant de l'ordre de $0,3 \text{ Ag}^{-1}$ [34].

Pour sa part, Thakur et al ont synthétisé un film composite de polythiophène/nanotube de carbone par polymérisation in situ qui présente une meilleure capacité de l'ordre de 125 Fg^{-1} à une densité de courant de 1 Ag^{-1} [35].

Dans le même contexte, J.P. Melo et al ont synthétisé des composites de polythiophène (PT/ GR). Ils ont combiné plusieurs proportions massiques de PT/GR et en ont étudié leur aptitude à être appliqués dans la fabrication des supercondensateurs. Les études de J.P. Melo et al ont abouti au constat selon lequel le rapport massique GR/PT de 1: 1 s'est avéré être doté de la capacité la plus élevée, à savoir, (365 Fg^{-1} à 1 Ag^{-1}), même comparé à la capacité du GR seul. Selon J.P. Melo et al, la capacité du matériau composite synthétisé par ses soins, est doté d'un potentiel adéquat pour être utilisé dans les supercondensateurs [15].

Tableau IV.8 : Les valeurs de capacité spécifique, l'énergie et la puissance des films composites ITO/PbTh et ITO/PbTh-GR 2 mg à une densité de courant de $0,1 \text{ Ag}^{-1}$.

Film	CS (F.g^{-1})	E (Wh.Kg^{-1})	P (W.Kg^{-1})
ITO/PbTh	36,93	2.88	37.51
ITO/PbTh-GR 2mg	85,33	6.66	37.49

Il est établi que la qualité d'une application industrielle à base de supercondensateurs dépend directement des performances électrochimiques de ces derniers. (Figure IV.9).

Cela dit, un supercondensateur est dit performant lorsque la densité d'énergie et de puissance des matériaux desquels il est constitué soit la meilleure possible. Ainsi donc, pour améliorer les performances d'une application industrielle à base de supercondensateurs, il est nécessaire qu'ils soient conçus à partir de matériaux polymères de haute densité d'énergie et de puissance. Il en ressort donc que l'évaluation de la densité d'énergie et de puissance du matériau

polymère du supercondensateur est donc cruciale pour situer le niveau de performance de la future application industrielle à concevoir.

Sur le plan expérimental, pour déterminer la densité d'énergie et de puissance d'un matériau polymère destiné à la fabrication des supercondensateurs, il faudrait lui faire subir des tests potentiométriques de charge/décharge.

Dans le contexte du présent travail, les tests potentiométriques de charge/décharge portent sur les deux matériaux synthétisés par nos soins, en l'occurrence, l'ITO/PbTh seul et L'ITO/PbTh additionné d'une masse de 2 mg de graphène. D'autre part, les tests potentiométriques de charge/décharge sont à conduire sous une densité de courant imposé de $0,1 \text{ Ag}^{-1}$ telle que précisée au tableau IV.8.

Les résultats obtenus des tests potentiométriques de charge/décharge subis par l'ITO/PbTh seul puis par l'ITO/PbTh additionné de 2 mg de graphène se sont abouti aux constats suivants :

La densité d'énergie de l'ITO/PbTh seul étant de 2.88 Wh.kg^{-1} d'une puissance de 37.51 W.kg^{-1} . Pour ce qui est de ITO/PbTh auquel nous avons ajouté 2 mg de graphène, ayant servi en tant qu'électrode, la densité d'énergie a augmenté à 6.66 Wh.kg^{-1} d'une puissance de 37.49 W.kg^{-1} . Il en découle que l'ajout d'une masse de graphène de 2 mg a été d'un apport avantageux puisque la densité d'énergie est passée de 2.88 Wh.kg^{-1} d'une puissance de 37.51 W.kg^{-1} avant addition de graphène à 6.66 Wh.kg^{-1} à une puissance de 37.49 W.kg^{-1} , soit un gain d'énergie de 3.78 Wh.kg^{-1} .

A l'issu de cette expérience, la conclusion à tirer confirme parfaitement l'apport en énergie suite à l'ajout du graphène à l'ITO/PbTh.

D'autre part, Ragone dans son diagramme, établit un système de zonage graphique à partir duquel l'on peut comparer les divers systèmes de stockage de l'énergie. Conformément au diagramme de Ragone, nos échantillons de l'ITO/PbTh et de l'ITO/PbTh-GR 2mg, sont à situer dans la zone des supercondensateurs, ce qui répond favorablement à l'objectif recherché.

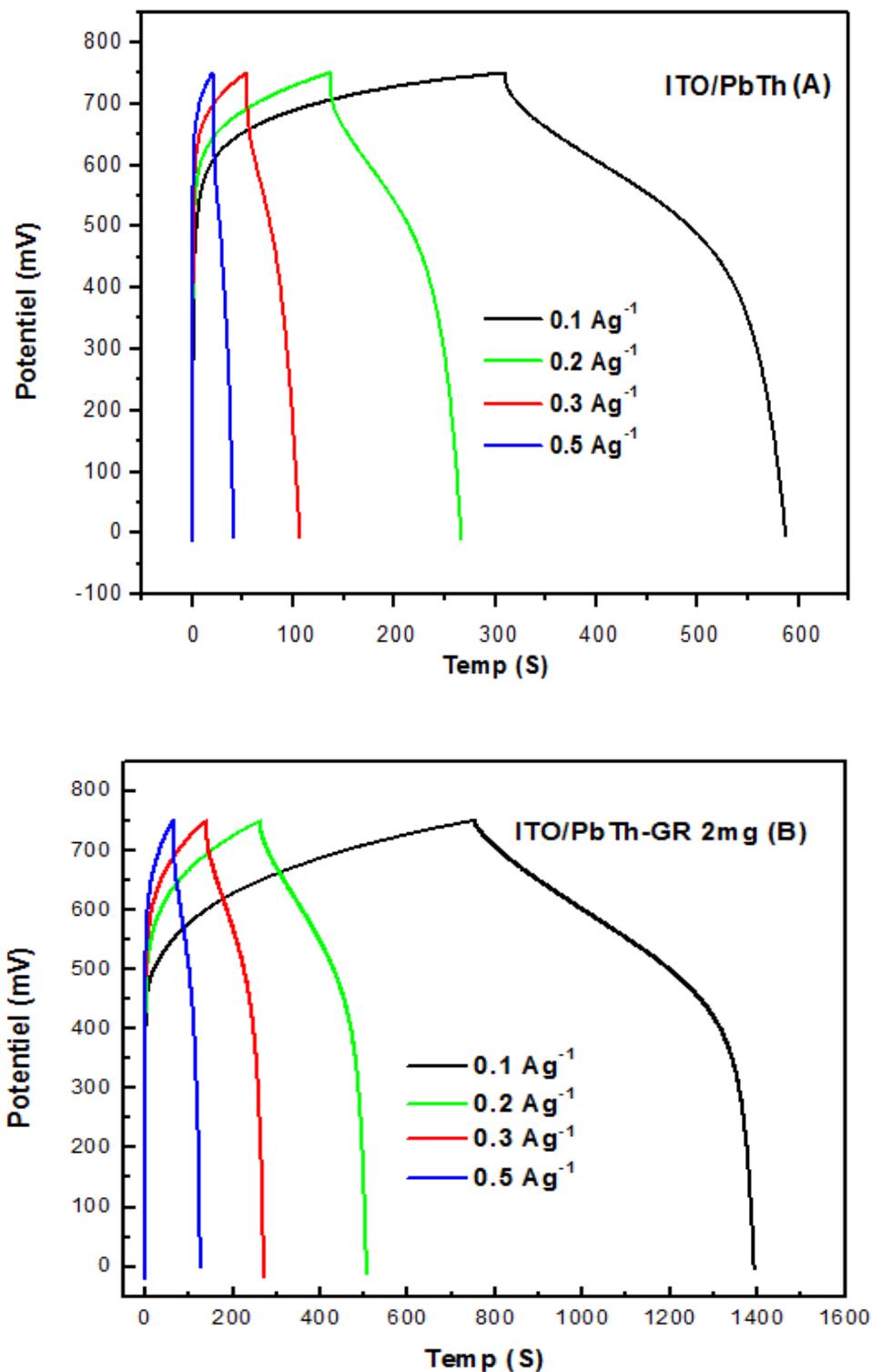


Figure. IV.9 : Courbe charge et décharge de ITO/PbTh (A) et ITO/PbTh-GR 2mg (B) a différent densité de courant dans (LiClO₄ 0,1M+CH₃CN).

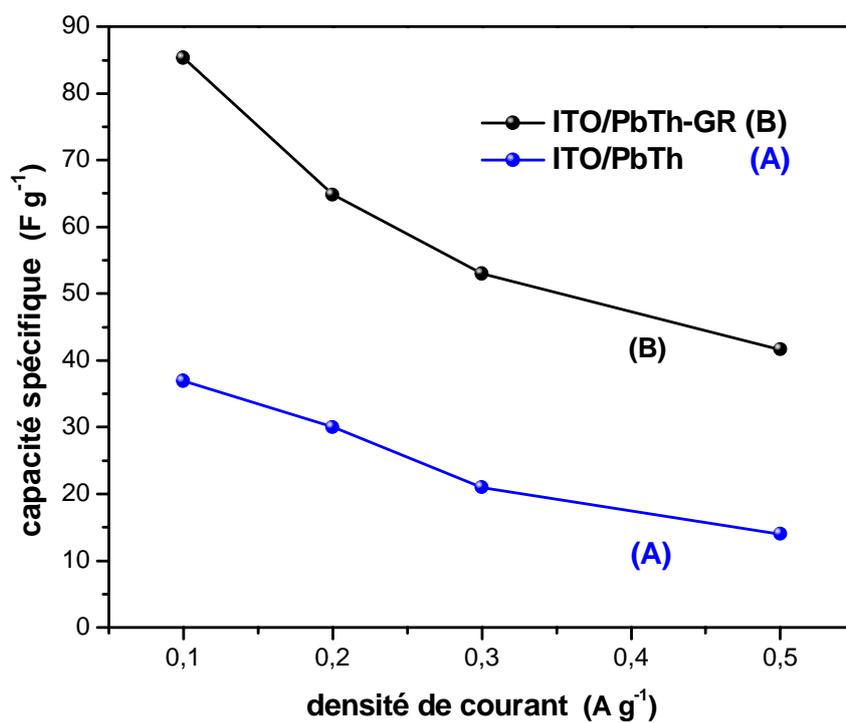


Figure. IV.10 : Variation de capacité spécifique avec la densité de courant (A) ITO/PbTh
(B) ITO/PbTh-GR 2mg.

Référence

- [1] H.T. Hie, H.T. Giang, T. Trung, C.V. Tuan, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 1694.
- [2] A. Bahloul, B. Nessark, E. Briot, H. Groult, A. Mauger, K. Zaghbi, C.M. Julien, *J. Power Sources.* 240 (2013) 267.
- [3] L. Gu, J. Wang, R. Qi, X. Wang, P. Xu, X.A. Han, *J. Mol. Catal. A. Chem.* 357 (2012) 19.
- [4] H. Mi, F. Li, Ch. He, X. Chai, Q. Zhang, Y. Li, J. Liu, *Electrochim. Acta.* 190 (2016) 1032.
- [5] G. Li, Y. Li, H. Peng, Y. Qin, *Synth. Met.* 184 (2013) 10.
- [6] J. Xu, K. Wang, S.Z. Zu, B.H. Han, Z. Wei, *ACS. Nano.* 4 (2010) 5019.
- [7] Y. Liu, Y. Ma, S. Guang, H. Xu, X. Su, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 813.
- [8] W. Xinming, W. Qiguan, Z. Wenzhi, W. Yan, C. Weixing, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 7731.
- [9] P. Kumari, K.K. Khawas, S. Nandy, B.K. Kuila, *Electrochim. Acta.* 190 (2016) 596.
- [10] Z.F. Li, H.Y. Zhang, Q. Liu, L.L. Sun, L. Stanciu, J. Xie, *ACS. Appl. Mater. Inter.* 5 (2013) 2685.
- [11] W. Zhao, X. Zhou, Z. Xue, B. Wu, X. Liu, X. Lu, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 2566.
- [12] X. Zuo, Y. Zhanga, L. Sia, B. Zhoua, B. Zhaoa, L. Zhub, X. Jianga, *J. Alloys. Compd.* 688B (2016) 140.
- [13] H. Zhang, Z. Hu, M. Li, L. Hu, Sh. Jiao, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 17024.
- [14] A. Takahashi, C.J. Lin, K. Ohshimizu, T. Higashihara, W.C. Chen, M. Ueda, *Polymer. Chem.* 3 (2012) 479.
- [15] J. P. Melo, E. N. Schulz, C. Morales Verdejo, S. L. Horswell, M. B. Camarada, *Int J Electrochem Sc.* 4 (2017) 2933.
- [16] L. Hu, J. Tu, Sh. Jiao, J. Hou, H. Zhu, D.J. Fray, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 15652.
- [17] Z.X. Zheng, Y.L. Du, Q.L. Feng, Z.H. Wang, C.M. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 353 (2012) 80.

- [18] L.L. Zhang, S. Li, J.T. Zhang, P.Z. Guo, J.T. Zheng, X.S. Zhao, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1195.
- [19] S.W. Woo, K. Dokko, H. Nakano, K. Kanamura, *J. Power. Sources.* 190 (2009) 596.
- [20] D.W. Wang, F. Li, J.P. Zhao, W.C. Ren, Z.G. Chen, J. Tan, Z. Sh. Wu, I. Gentle, G.Q. Lu, H.M. Cheng, *ACS. Nano.* 3 (2009) 1745.
- [21] Q. Wu, Y.X. Xu, Z.Y. Yao, A.R. Liu, G.Q. Shi, *ACS. Nano.* 4 (2010) 1963.
- [22] H. Zhang, G. Cao, Z. Wang, Y. Yang, Z. Shi, Z. Gu, *Electrochem. Commun.* 10(2008) 1056.
- [23] X.M. Feng, R.M. Li, Y.M. Ma, R.F. Chen, N.E. Shi, Q.L. Fan, W. Huang, *Adv.Funct.Mater.* 21 (2011) 2989.
- [24] J. Yan, T. Wei, B. Shao, Z. Fan, W. Qian, M. Zhang, F. Wei, *Carbon.* 48 (2010) 487.
- [25] M. Ates, M. ElKady, R. B. Kane, *Nanotechnology.* 29 (2018) 175402.
- [26] Z.J. Fan, J. Yan, T. Wei, L.J. Zhi, G.Q. Ning, T.Y. Li, F. Wei, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 2366.
- [27] T.Li, M.Beidaghi, X. Xiao, L. Huang, Z. Hu, W. Sun, J. Zhou, *Nano Energy.* 26 (2016)100.
- [28] X.S. Du, M. Xiao, Y.Z. Meng, *J. Appl. Polym. Sci: Part B: PolymerPhysics.* 42 (2004) 1972.
- [29] H. Zhang, Z. Hu, M. Li, L. Hu, Sh.Jiao, *J. Mater. Chem A.* 2 (2014)17024.
- [30] A.Laforgue, P.Simon, C.Sarrazin, J.F.Fauvarque, *J. Power. Sources.* 80 (1999) 142.
- [31] M.R. Karim, C.J. Lee, M.S. Lee, *J PolymSci Part A: PolymChem.* 44 (2006) 5283.
- [32] Q. Lu, Y. Zhou, *J. Power .Sources.*196 (2011) 4088.
- [33] F. Alvi, M.K. Ram, P. Basnayaka, E. Stefanakos, Y. Goswami, A. Hoff, A. Kumar, *ECS. Trans.* 35 (2011) 167.
- [34] H. Zhang, L. Hu, J. Tu, S. Jiao, *Electrochem. Acta.* 120 (2014) 122.
- [35] A.K. Thakur, M. Majumder, R.B. Choudhary, S. N. Pimpalkar. 2016 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 149 012166

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail dont il a été question en la présente thèse a consisté en la synthèse de films composites à base de polyaniline et polybithiophène, tous deux, modifiés par le graphène (FTO/PANI-GR) et (ITO/PbTh-GR).

De nos jours, les combinaisons films composites/graphène servent de matériaux fondamentaux dans la conception d'électrodes des supercondensateurs. Il est donc tout à fait légitime d'établir la relation de cause à effet entre la qualité du film composite/graphène et celle des futures applications auxquelles ces composites sont destinés. Autrement dit, pour concevoir des applications performantes, il faut partir de composites de qualité proportionnelle car ceci en est une condition absolument sine qua none.

Dans notre cas précis, l'objectif que nous-nous sommes assigné a été de synthétiser des films composites à base de polyaniline et polybithiophène combinés au graphène puis les soumettre à des tests spécifiques afin d'établir leur niveau de qualité et, par conséquent, leur aptitude à servir de matériaux de base intrinsèques dans la conception de supercondensateurs électrochimiques dotés de performances qui répondent aux exigences de la technologie contemporaine.

Comme première étape, nous avons procédé à la synthèse électrochimique du graphène à partir du graphite suivant la technique d'exfoliation. La pureté du graphène synthétisé ayant été ensuite confirmée via les analyses structurales et optiques, à savoir, la DRX, la MET, l'IRTF et la spectroscopie Raman.

Comme deuxième étape, dès l'obtention d'un graphène de qualité étant requise, nous-nous e, sommes servi pour synthétiser, suivant la technique de la chronoampérométrie, des films composites (FTO/PANI-GR) et (ITO/PbTh-GR) par électrodéposition de la polyaniline et de la polybithiophène, modifiées par l'incorporation sous agitation moyenne dudit graphène à différentes masses (1, 2 ou 3 mg).

Les films composites (FTO/PANI-GR) et (ITO/PbTh-GR) ainsi synthétisés ont subi un éventail de tests morphologiques, optiques et électrochimiques. L'objectif des tests morphologiques ont pour objet l'examen de la configuration structurale du nouveau matériau obtenu. Pour ce qui est des tests optiques, ceux-ci ont été conduits afin de confirmer de manière effective la les effets générés par le graphène incorporé. Les tests électrochimiques, quant à eux, visent à situer le niveau de qualité des films composites et, par conséquent,

évaluer leurs performances en tant que matériaux de base destinés à la conception de supercondensateurs.

Ceci étant, comme décrit ci-dessus, les images issues des tests morphologiques conduits au moyen du microscope électronique à balayage font état de présence de particules de graphène sous forme des nanofeuilles localisées au niveau de la surface des films de polyaniline et de polybithiophène.

Les tests optiques traditionnels pour lesquels nous avons opté en fonction des exigences imposées par les critères qualitatifs des films synthétisés sont, comme dans la plupart des cas, l'UV-Vis, l'IRTF et la spectroscopie Raman.

Tout d'abord, la caractérisation spectroscopique UV-Vis des films composites (FTO/PANI-GR) et (ITO/PbTh-GR) a, en effet, confirmé la présence du graphène dans les matrices polymériques synthétisés. En outre, les spectres d'absorption des polymères composites (FTO/PANI-GR) ou (ITO/PbTh-GR) issus des analyses UV-Vis font état d'un décalage bathochromique caractéristiques de l'addition du graphène dans les matrices des films PANI et du PbTh. Ensuite, toujours dans le contexte de la caractérisation optique, le second test, en l'occurrence, l'IRTF, les spectres des polymères, comme on pouvait s'y attendre, comprennent une étendue de bandes mixtes polymère-graphène. Tel est le constat relevé des spectres IRTF des films composites (FTO/PANI-GR) et (ITO/PbTh-GR). Ainsi, lesdits spectres confirment bel et bien l'insertion du graphène au sein de la matrice des films composites examinés.

A l'instar de l'UV-Vis et l'IRTF, la caractérisation via la spectroscopie Raman nous a permis de faire le même constat à l'égard du film composite (FTO/PANI-GR). Effectivement, le spectre Raman certifie indubitablement la présence du graphène au sein dudit film comme le montrent toutes les bandes du spectre en question.

Étant donné la nature des films composites synthétisés, leur mode de synthèse et leur vocation, un ensemble de tests électrochimiques s'impose dans la perspective de connaître leur aptitude à servir de matériau de base dans la conception des supercondensateurs. L'ensemble de tests comprend, dans de tels cas, la voltamétrie cyclique, la spectroscopie d'impédance électrochimique et, enfin, le test d'estimation de capacité spécifique par méthode voltamétrie cyclique et chronopotentiométrique.

A l'issu des tests cités, tout d'abord, la voltamétrie cyclique a fourni des courbes faisant état d'une augmentation des intensités des courants de pics de réduction et d'oxydation tout au long du cyclage. Cette allure s'explique par les changements dus au comportement cinétique résultant probablement de l'interférence du fort courant capacitif ainsi que d'une modification de la surface de l'électrode de travail.

Ensuite L'analyse des films par voltamétrie, a fait objet d'une augmentation des courants capacitif des pics Ox/Red suite à l'ajout du graphène dans les films PANI et PbTh. Le comportement constaté à travers les courbes voltamétriques est une conséquence directe attribuée à l'effet des particules de graphène dans le film polymérique. En définitif, la présence du graphène dans le film en est ainsi confirmée.

En second lieu, la spectroscopie d'impédance électrochimique a, à travers l'allure du spectre en demi-cercles de la région des hautes fréquences relevés à l'entame, manifesté un processus de transfert de charges. De plus, sur le même spectre, la ligne droite de pente se rapprochant de 90° de la région des basses fréquences qui s'en est suivie, illustre de manière évidente le caractère spécifiquement capacitif. De tels constats renforcent l'idée qui suggère l'emploi des films en tant qu'électrodes dans les supercondensateurs.

Pour ce qui est des tests d'estimation de la capacité spécifique des films composites le FTO/PANI-GR et l'ITO/PbTh-GR par la méthode de la voltamétrie cyclique et la méthode chronopotentiométrique ont révélé la possibilité réelle de l'utilisation desdits films comme électrodes dans les supercondensateurs à concevoir.

Effectivement, au vu des résultats issus, en l'occurrence, l'augmentation notée en termes de capacité spécifique, confirme l'effet positif de l'addition du graphène. Les augmentations des capacités spécifiques des films déterminées à la vitesse de balayage de 5 mVs^{-1} . Pour ce qui est du FTO/PANI la capacité (sans ajout de graphène) étant de $176,29 \text{ Fg}^{-1}$. Suite à l'ajout progressif du graphène à 3 mg , la capacité en question a atteint la valeur de $305,57 \text{ Fg}^{-1}$. Le même effet s'est en produit suite à l'ajout de 2 mg de graphène au film ITO/PbTh. Effectivement, la capacité du film ITO/PbTh seul étant approximativement de $36,93 \text{ Fg}^{-1}$. Celle-ci a augmenté à $85,33 \text{ Fg}^{-1}$ après l'ajout du graphène. Il est à noter que le calcul d'estimation de la capacité des films ITO/PbTh et ITO/PbTh-GR 2mg a été établi à partir d'une densité de courant de $0,1 \text{ Ag}^{-1}$.

Les résultats obtenus à l'issue du présent travail se sont avérés intéressants tant sur le plan investigation que sur le plan perspectives. Cela dit, les résultats en main confirment de toute certitude les possibilités réelles qu'offrent les films composites dans le domaine des applications techniques en général et pour la conception de supercondensateurs performants.

Néanmoins, ce qu'il faut retenir, de l'historique même des composites en question, il n'en demeure pas moins que la voie vers de larges perspectives en est ouverte et que tant de perfectionnements restent envisageables compte-tenu de l'évolution rapide des techniques de synthèse et des méthodes de caractérisation.

L'une des perspectives immédiates des plus réalisables en serait, pourquoi pas tant que l'intérêt et le know-how en sont à portée de main, l'incorporation du graphène dans d'autres types de polymères organiques conducteurs tels que le polypyrrole, le polythiophène et le P3HT dans l'optique de leur utilisation comme électrodes dans les supercondensateurs.

Annexe

Capacitance properties of electrochemically synthesised polybithiophene- exfoliated graphene composite films

Articles in Press, Accepted Manuscript , Available Online from 02 June 2018 

Document Type: Research Article

Authors

Abdelfetteh SAYAH   ; farid habelhames; ahmed bahloul; yasser ghalmi 

Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM), Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas, Sétif, 19000, Algeria.

Abstract

The graphene (GR) has attracted intensive interest due to its two-dimensional and unique physical properties. In the present study, the graphene sheets were synthesized by electrochemical exfoliation of graphite in sulfuric acid solution. The polybithiophene-graphene (PbTh-GR) composite films deposited onto indium tin oxide substrate (ITO/PbTh-GR) have been prepared by the incorporation of graphene sheets into the PbTh matrix during electropolymerization under magnetic stirring from the LiClO₄/CH₃CN electrolyte containing the bithiophene (bTh) monomer and graphene sheets. The incorporation of graphene sheets at different masses (1, 2 and 3 mg) is ensured by the effect of stirring of the electrolyte.

The characterisation of films is effected by electrochemical methods (cyclic voltammetry and impedance spectroscopy), spectroscopic technics (FTIR, UV-visible), X ray diffraction, thermo gravimetric analysis and scanning electron microscopy. It was observed that the electrochemical performances measurements of the ITO/PbTh-GR (3 mg) film show a specific capacity around 65 Fg⁻¹, which is six times higher than that of ITO/PbTh films, 11 Fg⁻¹.

Keywords

graphene; polybithiophene; chronoamperometry; composite film; specific capacitance

Main Subjects

ElectroChemistry; Nano Chemistry; Polymer Chemistry

Statistics

Article View: 120



Electrochemical synthesis of polyaniline-exfoliated graphene composite films and their capacitance properties

Abdelfetteh Sayah^a, Farid Habelhames^{a,*}, Ahmed Bahloul^{a,*}, Belkacem Nessark^a,
Yvan Bonnassieux^b, Denis Tendelier^b, Mohamed El Jouad^c

^a *Laboratory of Electrochemistry and Materials (LEM), Department of Engineering Process, Faculty of Technology, Ferhat Abbas University, Sétif-1 19000, Algeria*

^b *Laboratory of Physics of Interfaces and Thin Films (LPICM), Ecole Polytechnique, CNRS/UMR 7647, 91128 Palaiseau, France*

^c *Laboratory of Engineering Sciences for Energy (LabSIPE), National School of Applied Sciences, El Jadida 24002, Morocco*

ARTICLE INFO

Keywords:

Graphene
Polyaniline
Chronoamperometry
Composite film
Specific capacitance

ABSTRACT

In this work, the graphene was synthesized by electrochemical exfoliation method, which was used to prepare the polyaniline-graphene composite film (PANI-GR) onto fluorine doped tin oxide (FTO) electrode by chronoamperometry technic at monomer oxidation potential 0.8 V vs. SCE. During the electropolymerization, the incorporation of the synthesized graphene into polyaniline matrix was assured by agitation of the electrolyte (10^{-2} M Ani/1 M H_2SO_4) containing different mass of graphene (1, 2 and 3 mg). By taking the advantages of the high conductivity of GR and the pseudocapacitance of PANI, the FTO/PANI-GR composite film was taken as an example for the application to the supercapacitor electrode materials. The morphology and structure of FTO/PANI and FTO/PANI-GR were characterized by different technics SEM, XRD, FTIR, Raman spectroscopy and UV-visible spectroscopy. The electrochemical performance was evaluated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The obtained specific capacitance for the PANI material alone is about 176.29 F g^{-1} this value was increased up to 305.57 F g^{-1} for the composite film PANI-GR 3 mg at 5 mV s^{-1} .

1. Introduction

Nowadays, conducting organic polymers are used in many technical applications especially in electrochemistry equipments like sensors, redox capacitors, catalysis and batteries [1–4]. Due to their high capacitance, conducting organic polymers represent the most important component of supercapacitor electrode [5,6]. Moreover, derivate carbon materials such active carbon [7], carbon nanotubes [8], and graphene [9–11] are known to be chemically stable and have large specific surface area. The latter features are so many targeted by searchers which that explain their use in supercapacitor electrodes. Thus, to produce high performance electrode materials, nano-composites conducting organic polymers and derivate carbon materials are undergoing deep investigations because of their interesting properties.

Within the same framework, graphene embodies a new element of carbon-based materials group represents the main constituent in several electrochemical devices such as supercapacitors. The expressed preference for the graphene is widely justified by its high electrical conductivity, mechanical strength, flexibility and effective working area [12]. The graphene witnesses significant stability during the

charge-discharge process; however its specific capacitance (around $100\text{--}200 \text{ F g}^{-1}$) is proved to be limited by the stored energy mechanism mostly subsequent to the electric double-layer capacitance [13].

Among the processes leading to high quality graphene synthesis, the best way consist to proceed with direct exfoliation of graphite in solution, mainly electrochemical, sonochemical, and liquid-phase exfoliation [14–16]. In the opposite, the selected material rather required for pseudocapacitors, conducting organic polymers provides, in fact, high specific capacitance, nevertheless, they cause poor stability attributed to the Faradic mechanism [17]. In addition to the above-described characteristics, graphene may be combined with conducting organic polymer to form graphene/conducting organic polymer compound which is more electrochemically performant than pure graphene. The synergistic effects of each component that improve conductivity and increase electrochemical stability in the discharge process [18] explain the gain in performance shown by the graphene/conducting organic polymer. This stability as well as the high performance have been investigated in particular when combining conducting organic polymer with pure graphene such graphene/polyaniline [19–21], graphene/polypyrrole [22,23], and graphene/polythiophene composites

* Corresponding authors.

E-mail addresses: habelhamesfarid@yahoo.fr (F. Habelhames), ahmbahloul@yahoo.fr (A. Bahloul).

[24,25] particularly focused on. Among the conducting organic polymers, PANI, due to its cost relatively low, simple synthesis process and significant specific pseudocapacitance, has witnessed positive features towards active electrode materials pseudocapacitors [26]. In the light of the exposed deductions and features, composites of graphene/polyaniline have acquired a major interest in the electrochemical field [27]. To recall the outlines of the process, in their first step starting electrochemical synthesis of graphene/PANI composite films with high capacitance of 640 F g^{-1} , at 0.1 A g^{-1} [28]; Yan et al. produced a compound of graphene/polyaniline, in situ polymerization, with high specific capacitance of 1046 F g^{-1} at a scan rate of 1 mV s^{-1} relative to 115 F g^{-1} for pure PANI [29], figures due to the presence of graphene nanosheets that modify the structure of PANI. Yan Jun and co-produced an effective supercapacitor electrode made of graphene nanosheets, carbon nanotubes and PANI, following an easy chemical in-situ mode. The electrode thus obtained is characterized by high specific capacitance 1035 F g^{-1} at 1 mV s^{-1} [30].

In the present study, we develop a new and a facile method to synthesis the polyaniline-graphene composite film, in one-step by electrochemical way. The graphene has been prepared by the electrochemical exfoliation method which was characterized by X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. The (FTO/PANI-GR) composite films were electrochemically prepared by chronoamperometry technic on a working electrode (FTO) which was immersed in electrolyte containing the graphene dispersed by stirring at different weight (1, 2 and 3 mg) in sulphuric acid 1 M as the supporting electrolyte and 10^{-2} M aniline as monomer. The composite films are characterized by scanning electronic microscopy, FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy and UV–visible spectroscopy. The capacitance properties were evaluated by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy.

2. Experimental

Graphene was synthesized by the electrochemical exfoliation. Two high-purity graphite rods, placed parallel with a separation of 6 cm in ionic solution. The ionic solution was prepared by diluting 2.6 ml of sulphuric acid (Sigma-Aldrich; 98%) in 100 mL of deionized water. The electrochemical exfoliation process was carried out by applying different potential between both graphite electrodes (5 V for 5 min). To prepare the graphene sheet suspension, the exfoliated graphene sheets were collected with a 100 nm porous filter and washed with deionized water by vacuum filtration. After drying, they were dispersed in N,N-dimethyl formamide DMF (Sigma-Aldrich) solution by mild water-bath sonication for 5 min. To remove unwanted large graphite particles produced in the exfoliation, the suspension was subjected to centrifugation at 2500 rpm. Then, the centrifuged suspension can be used for further characterizations and film preparation. All of these electrochemical exfoliation experiments were performed at room temperature.

Electrochemical tests were performed at room temperature in one compartment cell by the use a PGZ-301 Voltlab coupled with a computer equipped with software (voltmaster 4) which makes it possible to select the electrochemical technique and to fix the desired parameter. The electrochemical measurements were performed in a three-electrode cell, the working electrode is fluorine doped tin oxide glass substrate (FTO) (from SOLEMS), the reference electrode is a saturated calomel electrode (SCE) and the auxiliary electrode is a platinum plate.

The FTO/PANI and FTO/PANI-GR (1, 2 and 3 mg) films were characterized by various technics. The X-ray analysis was performed using a Rigaku make powder X-ray diffractometer (model RINT 2100) with a $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). The UV–visible spectrums of different films were recorded using a Shimadzu UV-1800 UV–vis spectrophotometer. The FTIR transmittance spectra of films were obtained using Fourier transform infrared spectrometer (IRAFFINITY-1S Shimadzu). Raman scattering measurements were recorded at room temperature with a HORIBA scientific Lab RAM HR Evolution RAMAN

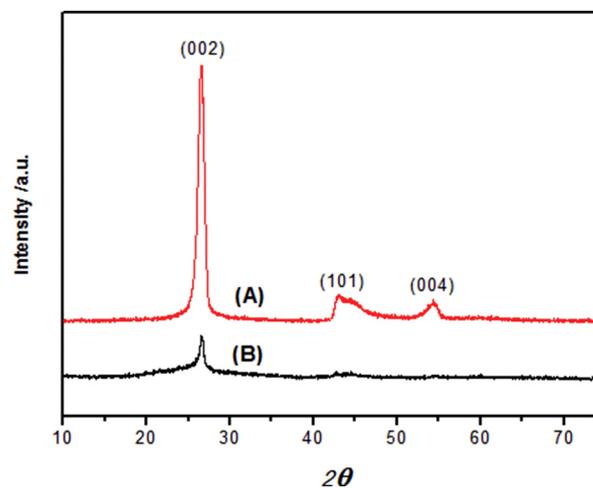


Fig. 1. XRD spectra of natural graphite (A) and graphene (B).

SPECTROMETER operating with a laser excitation source emitting at 437 nm. The Electric conductivity of the samples was measured using a Kheithley 2400 electrometer with LUCAS LABS Model (PR04-8400) Field emission scanning electron microscopy micrographs were obtained by using a (FESEM, JEOL, JSM-6701F).

3. Results and discussion

The Fig. 1 represents the XRD patterns of graphite and graphene. So, in the XRD pattern of graphite powder (Fig. 1A) illustrates characteristics peaks of (002) at 26.50° , (101) at 42.31° and (004) at 54.60° with high intensity [31]. The powder of graphene (Fig. 1B) depicts a characteristic peak of (002) at 26.6° with weaker compared to graphite's peak. The decrease in the intensity of (002) plan peak indicates large exfoliation of graphite to graphene nanosheets [32]. The size of graphene nanoparticles estimation can be quantified by XRD in applying Debye–Scherrer's Eq. (1) as follows:

$$D = 0.9\lambda/w\cos\theta \quad (1)$$

where D is the size of nanoparticle, λ is the wavelength used for XRD, w is the full width half maxima and θ is the peak position, in applying this formula, we have calculated the size of nanoparticles of graphene as 13 nm.

The electropolymerization of aniline was carried out by chronoamperometry method from 10^{-2} M aniline dissolved in $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, with in an imposed potential of 0.8 V vs. SCE for 180 s period of time. The graphene sheets was added into to the solution (1, 2 and 3 mg) and dispersed by stirring. Then the polyaniline-graphene composite was deposited on the working electrode after end time, all tests were realized in the same conditions as that imposed for electropolymerization of aniline in absence of the graphene.

Chronoamperograms of preparation of films composite FTO/PANI (A), FTO/PANI-GR 1 mg (B), 2 mg (C) and 3 mg (D) during electropolymerization were shown in Fig. 2. The obtained curves are very similar to that obtained by G. Zotti and al [33]. Through the initial stage, the anodic current slightly decreases and then increases with the square of the electrolysis time. The slight decrease in the current is attributed to the formation of a uniform polyaniline film through the radical-coupling polymerization [34].

In radical-coupling polymerization, the current is controlled by the diffusion of aniline, and a slight current decrease is observed. In addition, the charging current of the electric double layer was subtracted from the current for the polymerization. It is interesting to find that even after the initial stage the anodic current continues to increase with the electrolysis time. The nucleation processes correspond to the first stage and in the second stage correspond to two dimensional growth

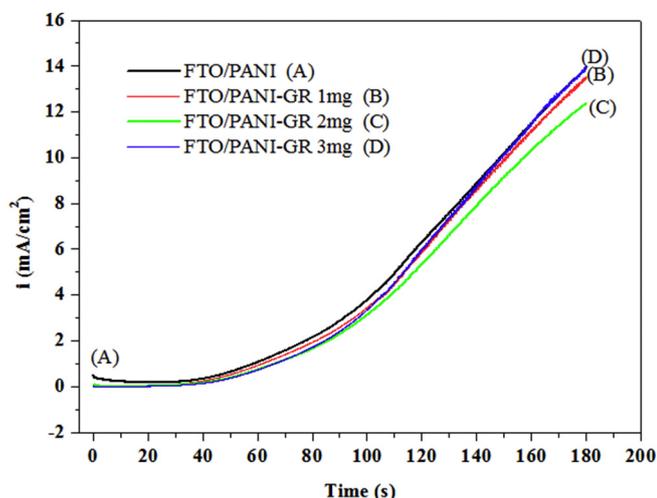


Fig. 2. Chronoamperograms of FTO/PANI (A), FTO/PANI-GR 1 mg (B), 2 mg (C) and 3 mg (D).

progressive nucleation and one-dimensional growth of progressive nucleation. The current response was fairly proportional to the time, in addition, the current/time slopes of the curves are proportional to the incorporated graphene weight.

The Fig. 3 shows the FESEM image of FTO/PANI and FTO/PANI-GR composite films. The Fig. 3A shows the FTO/PANI film that indicates a well porous morphology with distinct structures of uniform size. While the larger area stands for a close contact with the electrolyte. The outcome issues are proven to be in accordance with our earlier results [35].

From the SEM images observation, we can clearly perceive a noticeable change in the structure of FTO/PANI-GR shown in Fig. 3B compared to the film of FTO/PANI. The observed change imply that the

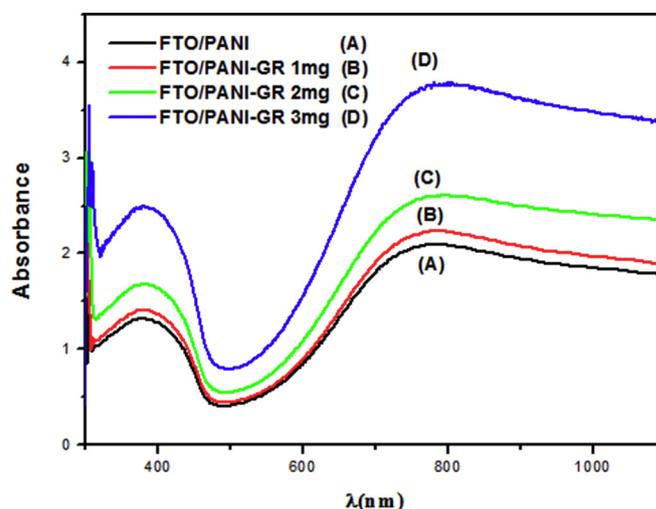


Fig. 4. UV-visible spectra of FTO/PANI (A), FTO/PANI-GR 1 mg (B), 2 mg (C) and 3 mg (D).

graphene nanosheets have been embedded in PANI with adequate interconnections.

The UV-visible absorption spectra of FTO/PANI and FTO/PANI-GR (1, 2 and 3 mg) composite films are shown in Fig. 4. All the films presented two characteristic absorption bands at 395 nm and 790 nm wavelengths. The first absorption band is attributed to $\pi-\pi^*$ band transition, second absorption band is due to the formation of polaron or bipolaron states for charged defects in the polyaniline [36]. The absorption bands of composite films FTO/PANI-GR (1, 2 and 3 mg) increase gradually with the quantity of incorporated graphene, which show a bathochromic shift by comparing with FTO/PANI film, this is due to the fact that the presence of graphene particles ameliorate the electrical conductivity of PANI. Also, it can reveal an increase of the

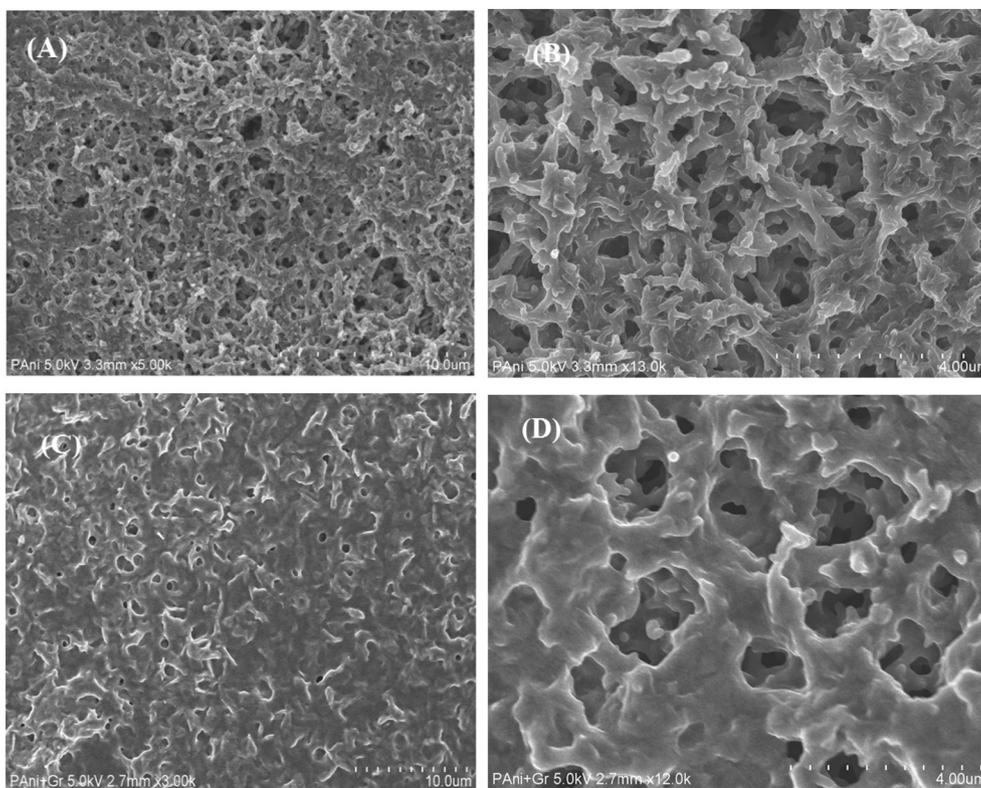


Fig. 3. FESEM images of FTO/PANI (A, B), FTO/PANI-GR (C, D).

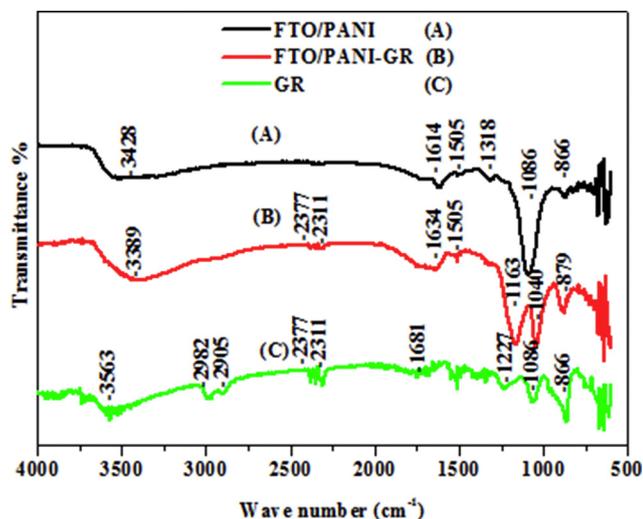


Fig. 5. FT-IR (ATR) spectrum of FTO/PANI (A), FTO/PANI-GR (B), GR (C).

stability of the films upon incorporation of graphene in polyaniline matrix.

The Fig. 5 displays the FTIR spectra of FTO/PANI (A), FTO/PANI-GR (B) and graphene (C). The spectrum of polyaniline (Fig. 4A) displays different characteristic peaks involving the peaks at 866, 1086, 1318, 1505, 1614 and 3428 cm^{-1} . The peaks set correspond to the vibration modes as follow: bending of C–H out-of-plane on benzene ring (B), bending of C–H in-plane, mode of N = quinoid ring (Q)=N, stretching of aromatic-N, stretching of N–B–N, stretching of N=Q=N, and the peak at 3428 cm^{-1} was due to O–H stretching band of water, respectively [37,38].

Through the comparison of the two spectra sets, FTO/PANI-GR (Fig. 4B) to FTO/PANI, we notice an occurrence of a band at 1040 cm^{-1} . The new band in vibration absorption mode stands for a charge transfer and specific interaction of graphene fragments with quinoid rings of PANI skeleton [39].

The Fig. 5C displays the spectrum of pure graphene pointing up to a C=C characteristic peaks of graphene materials within the range $1340\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$. The issued spectrum reveals an absorption peak at 1227 cm^{-1} that refers to the C–OH stretching. In addition, a peaks at 2982 and 2905 cm^{-1} refers to the C–H stretching vibrations. Finally, the first peaks displayed at 1681 cm^{-1} is related to the stretching vibration of carboxylic group and the second peaks displayed at 1086 cm^{-1} is assigned to the C–O stretching vibrations [40].

Raman spectra of graphene (A), FTO/PANI (B) and FTO/PANI-GR (C) are shown in Fig. 6. The graphene spectrum 6A depict two large bands, the G-band at 1353 cm^{-1} representing the in-plane bond-stretching motion of the pairs of sp^2 carbon atoms (E_{2g}) and the D-band at 1577 cm^{-1} corresponding to in-plane (A_{1g}) zone-edge mode, is inherently Raman-active at the graphitic edges [29,41]. The D-band is significantly less intense than the G-band; it means the graphene structure contains low amount of defects and low impurities [42].

The FTO/PANI spectrum 6B shows the C–C stretching of the benzenoid ring band at 1592 cm^{-1} , the C=C stretching of the quinoid ring at 1558 cm^{-1} , the C=N stretching of the quinoid ring at 1514 cm^{-1} , the C–C stretching of the quinoid ring at 1468 cm^{-1} , the C–N stretching of the quinoid ring at 1355 cm^{-1} , the C–N stretching of the benzenoid ring at 1200 cm^{-1} and the C–H bending of the benzenoid ring at 1184 cm^{-1} [43,44].

The FTO/PANI-GR spectrum 6C exhibits all bands representing graphene and polyaniline. It confirms the interaction of graphene with the polymer matrix quinoidal structure via π - π stacking. Accordingly, all large bands arrays intensity remarkably decreases and the polyaniline bands slightly shift [29,42].

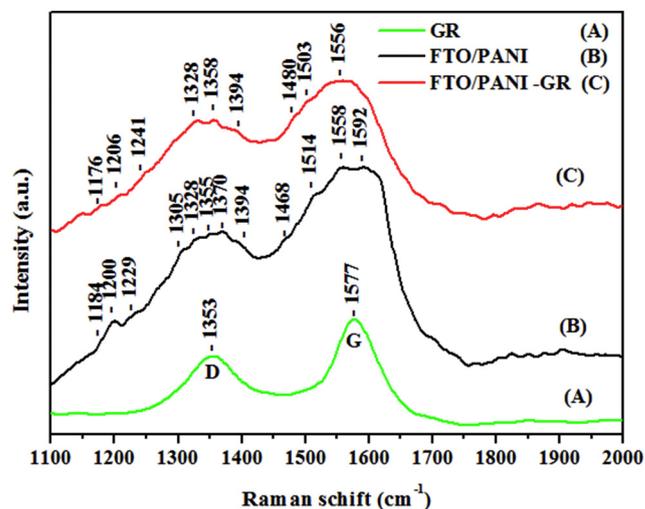


Fig. 6. Raman spectroscopy of GR (A), FTO/PANI (B), FTO/PANI-GR (C).

Cyclic voltammetry is an ideal technic for characterizing the capacitive performance of materials in supercapacitors. Fig. 7 shows the cyclic voltammograms of FTO/PANI and FTO/PANI-GR (1, 2 and 3 mg) composite films carried out in a potential range of -0.2 to 1 V vs. SCE at different scan rates ($5, 10, 20, 30, 50\text{ mV s}^{-1}$). All the cyclic plots show a reversible redox response.

First, in comparison with the FTO/PANI film, we observe all FTO/PANI-GR composite films show a significant increase in the areas of the charge and discharge curves in the cyclic voltammetry plots, which increase with increasing the graphene mass incorporated in polymer matrix. Secondly, three pairs of redox peaks are observed. The two pairs of peaks at 0.2 and 0.8 V vs. SCE are associated with the redox of PANI molecules from its semiconducting state (leucoemeraldine) to its conductive form (emeraldine) and emeraldine to its full oxidation state (pernigraniline) respectively [45]. Meanwhile, the weak peaks at $0.4\text{--}0.5\text{ V}$ vs. SCE are attributed to the formation of the head-to-tail dimer [46]. Third, we can observe that in increasing the potential scan rate, the anodic peaks shift positively and the cathodic peaks shift negatively. This phenomenon is attributed to the increase in the resistance of the electrode. Meanwhile, the peak current increases steadily with the increase of potential scan rate, indicating a good rate capability of composite films.

The high cyclic voltammetry response currents is observed for the FTO/PANI-GR 3 mg composite film which show significantly higher specific capacitance than FTO/PANI, this is due to the porosity structure of the FTO/PANI-GR composite films than FTO/PANI film and due to the pseudocapacitance of polyaniline. The FTO/PANI-GR composite films electrodes integrate the excellent electrical conductivity with the high pseudocapacitance of PANI, thus allowing an enhanced electrocapacitive performance. It is given that the pseudocapacitance of PANI comes from the surface faradic redox reaction, PANI with a large electrochemical active surface area would be highly desirable to maximize its utilization efficiency [47,48]. Although the high conductivity of graphene improves the conductivity of PANI, as the presence of graphene nanosheets provide a high contact interface between PANI and electrolyte [44,49,50] consequently, exploration of graphene with high surface area and open. So the specific capacitance is calculated accurately on the basis of the following Eq. (2):

$$SC = \frac{\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE}{2(E_1 - E_2) mv} \quad (2)$$

SC: specific capacitance

E_2 - E_1 : potential window in cyclic voltammetry

$\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE$: voltammetric charge obtained by integration of curve

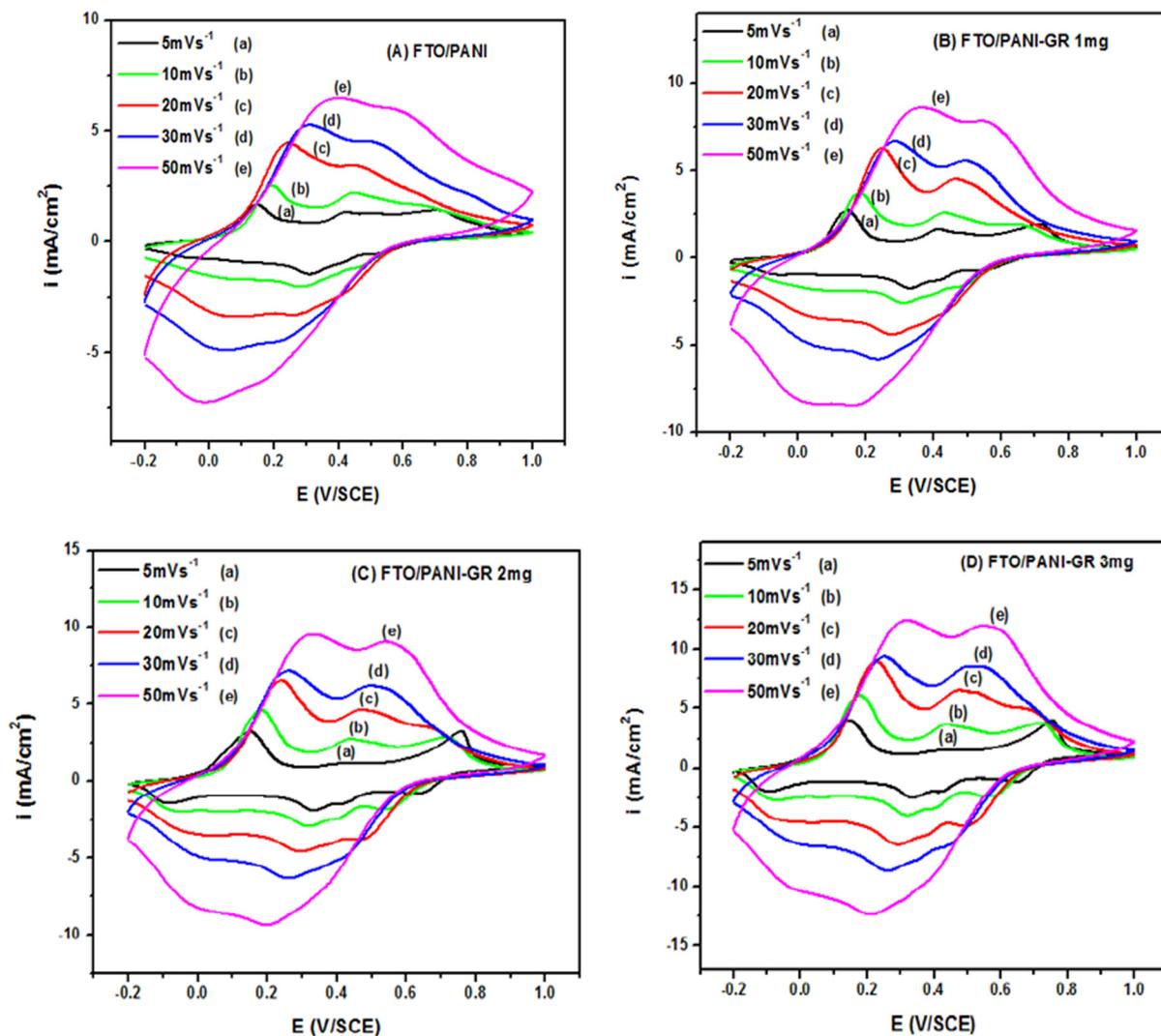


Fig. 7. Cyclic voltammograms of FTO/PANI (A), FTO/PANI-GR 1 mg (B), 2 mg (C) and 3 mg (D), at different scan rates in 1 M H₂SO₄ electrolyte.

in CV

m: weight of deposited material on working electrode, we used a balance with accuracy of 0.01 mg

v: scan rate.

The specific capacitances of FTO/PANI and FTO/PANI-GR (1, 2 and 3 mg) composite films in dependence of different scan rates are illustrated in Fig. 8. The FTO/PANI film show a specific capacity of about 176.29 F g⁻¹ at 5 mV s⁻¹, after the incorporation of the graphene sheets, we have observed a significant increase in specific capacitance which were 201.34, 274.56, and 305.57 F g⁻¹ for FTO/PANI-GR (1, 2 and 3 mg) composite films respectively.

However, the FTO/PANI film present the worse rate capability, their specific capacitance shows different extents of decrease with increasing the potential scan rate. The FTO/PANI-GR 3 mg composite film shown the best rate capability, this may be attributed to the presence of the graphene in polymer matrix, which allows the fast and efficient electron and ion transport in the electrode surface.

The impedance spectra of FTO/PANI and FTO/PANI-GR 1 mg (B), 2 mg (C) and 3 mg (D) composite films measured at open circuit potential (0.230 V vs. SCE) is shown as Nyquist diagrams in Fig. 9. The films were analyzed in aqueous solution 1 M H₂SO₄. All measurements were plotted on a frequency band ranging between 100 KHz and 100 MHz, with an alternative current voltage of 10 mV.

The EIS measurements are interpreted in terms of an equivalent electric circuit, the electrode/solution interface is modelled as a circuit

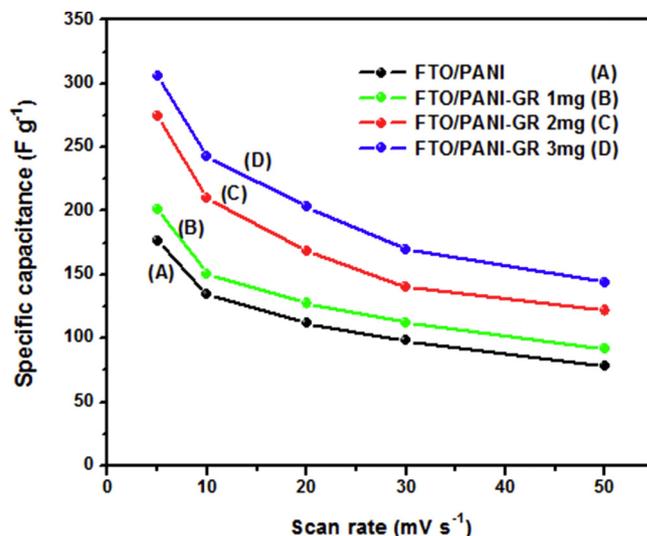


Fig. 8. Specific capacitances of FTO/PANI (A), FTO/PANI-GR 1 mg (B), 2 mg (C) and 3 mg (D), at different scan rates.

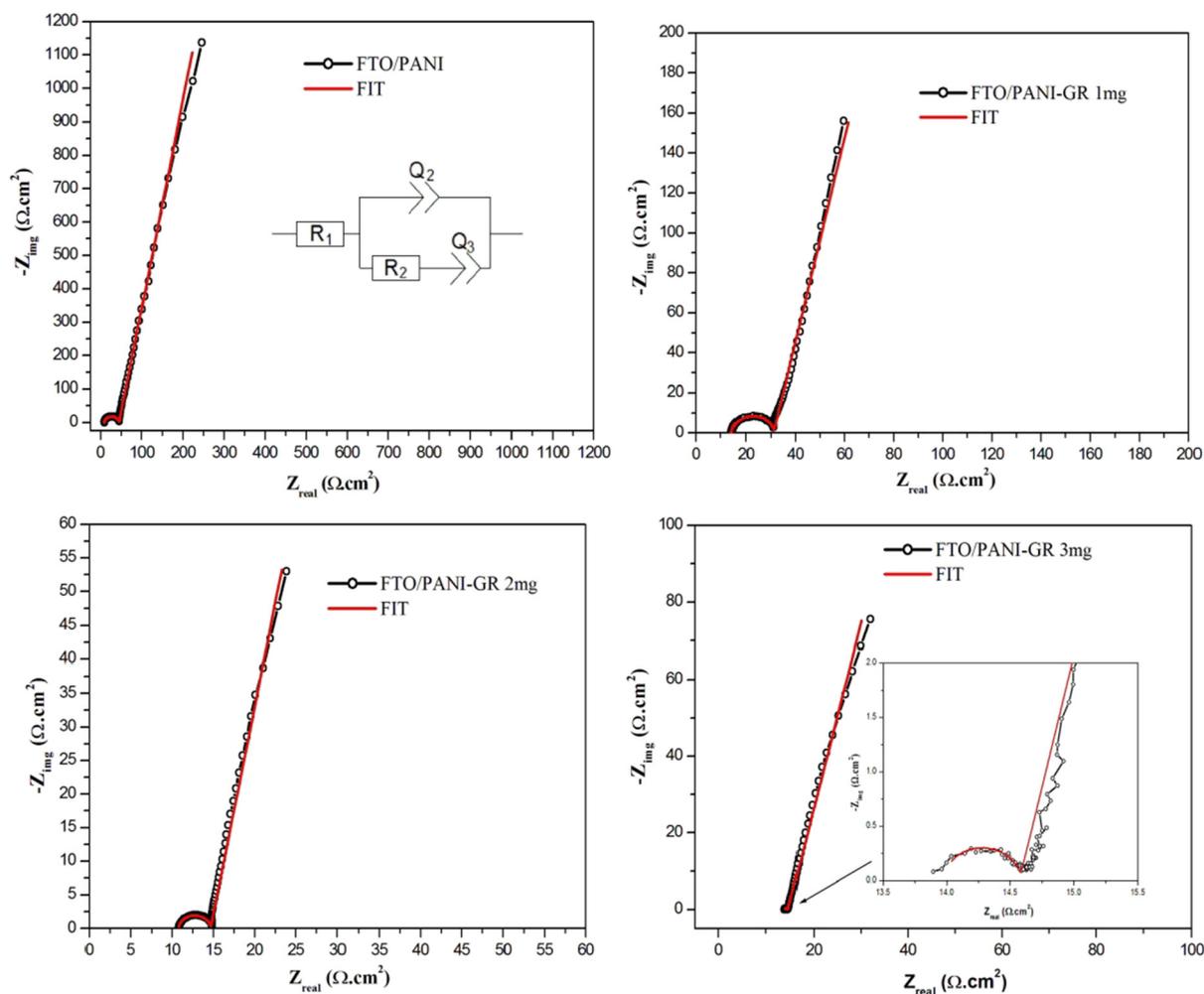


Fig. 9. Nyquist diagrams fitting of FTO/PANI and FTO/PANI-GR with different mass, obtained at OCV in 1 M H₂SO₄.

composed of a constant phase element (Q_2) in parallel of charge transfer resistance (R_2) and another constant phase element (Q_3); this circuit is preceded by an electrolyte resistance (R_1). The fitting of the a.c. impedance data was done using electrochemical software the EC-Lab Z fitting.

As can be seen, the EIS spectra have a single semicircle in the high frequency region characteristic of a charge transfer process and a straight line with a high slope which approaches a 90° in a low-frequency region indicates a capacitive behavior. The straight line with a high slope at the low frequency region can confirm that these composite films can be used as electrodes in capacitors [51].

The semicircle diameter decreases with increasing graphene content in polyaniline matrix, suggesting a decrease in resistance and therefore a significant increase in the electric conductivity of composite films containing graphene, from 35.88 Ω·cm² for FTO/PANI to 16.76 Ω·cm² for FTO/PANI-GR 1 mg, 3.88 Ω·cm² for FTO/PANI-GR 2 mg and 0.59 Ω·cm² for FTO/PANI-GR 3 mg. These results indicate that a slower electron transfer in PANI film, but the incorporation of graphene nanosheets in PANI film can improve the interaction between conductive polymer chains. The errors of all parameters are from 0.1% to 7.8%, indicating that these fitting values are acceptable (Table 1).

The usefulness of EIS is a good tool to estimate the specific capacitance of different films by combining electrical double-layer capacitance (Q_2) producing on the surface of the film and pseudocapacitance (Q_3) of the film. The value of Q_2 is much less than that of Q_3 , so the specific capacitances of films are regarded to be the value of Q_3 approximately. The estimated specific capacitance is 41.09 F·g⁻¹ for FTO/

PANI, 41.88 F·g⁻¹ for FTO/PANI-GR 1 mg, 62.05 F·g⁻¹ for FTO/PANI-GR 2 mg and 66.2 F·g⁻¹ for FTO/PANI-GR 3 mg. The results indicate that the conductivity of the film affect on the value of the capacitance.

The specific capacitance can be also estimated by EIS technic at a specific frequency by calculating of the real (C') and imaginary (C'') capacitances, the Fig. 10 shows C' and C'' vs logarithm frequency curves carried out at 1 V/SCE. These parameters were given by the Eqs. (3) and (4):

$$C' = -Z''/w |Z|^2 \quad (3)$$

$$C'' = Z'/w |Z|^2 \quad (4)$$

and then, the specific capacitance was calculated by the Eq. (5):

$$|C| = [(C')^2 + (C'')^2]^{1/2} \quad (5)$$

The obtained specific capacitances by EIS were 15.21, 22.57, 31.93 and 106.34 F·g⁻¹ for FTO/PANI-GR (1, 2 and 3 mg) composite films respectively.

The capacitance propriety can be described as relaxation time constant (τ_0) at frequency (f_0), which clearly defines the boundary between the resistive and capacitive behaviors in imaginary frequency component C'' vs frequency plot [52]. Here, the relaxation time constant (τ_0) values are 111.72 ms for PANI and 107.51 ms for PANI + GR 3 mg, which clearly indicates that the presence of graphene in polymer matrix let a fast charge transport phenomena than PANI alone.

The Fig. 11 displays the electric conductivity of the FTO/PANI/graphene composite where the graphene amount we added gradually.

The electric conductivity of FTO/PANI and FTO/PANI-GR (1, 2 and

Table 1
Impedance electrical parameter values corresponding to FTO/PANI, FTO/PANI-GR 1, 2 and 3 mg.

Element	FTO/PANI		FTO/PANI-GR 1 mg		FTO/PANI-GR 2 mg		FTO/PANI-GR 3 mg	
	Value	err.%	Value	err.%	Value	err.%	Value	err.%
R_1 (Ωcm^2)	2.59	0.3	4.00	0.4	3.02	0.3	3.91	0.2
R_2 (Ωcm^2)	35.88	0.6	16.76	1.4	3.884	4.6	0.598	6.2
Q_2 (μFcm^2)	66.22	3.4	64.06	1.4	43.29	2.3	20.6	7.8
n_2	0.99	0.4	0.98	1	1	0.2	1	1.1
Q_3 ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)	41.09	0.4	41.88	0.6	62.05	0.5	66.2	0.3
n_3	0.9	0.2	0.85	0.4	0.9	0.3	0.87	0.1

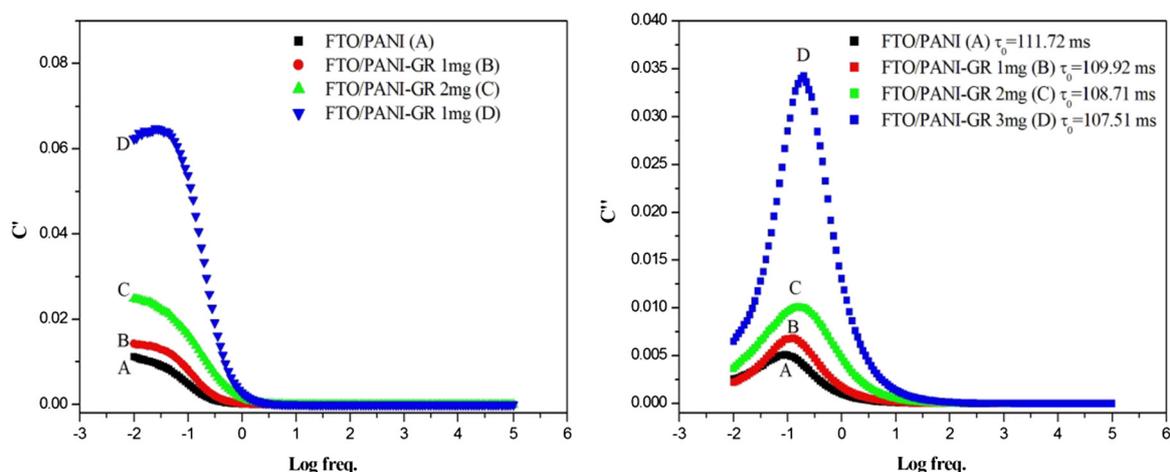


Fig. 10. The real (C') and imaginary (C'') capacitances vs logarithm frequency curves at 1 V/SCE.

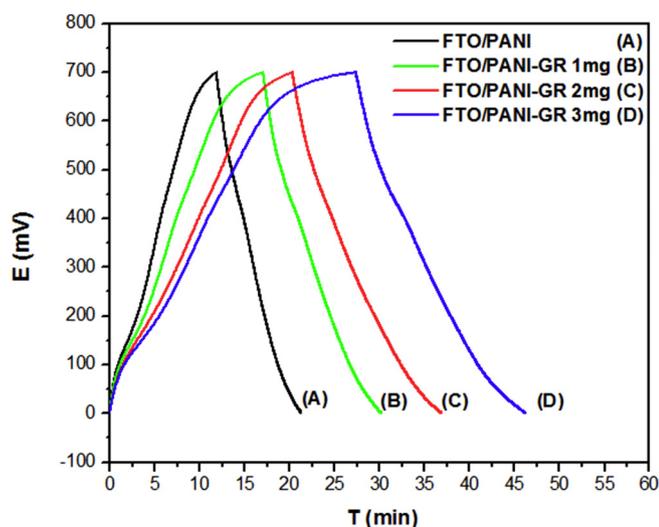


Fig. 11. Galvanostatic charge-discharge curves of FTO/PANI (A), FTO/PANI-GR 1 mg (B), 2 mg (C) and 3 mg (D) at the current density of $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ in $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ from 0 to 0.7 V.

Table 2
Electric conductivity of FTO/PANI and FTO/PANI-GR (1, 2 and 3 mg) composite films.

	FTO/PANI	FTO/PANI-GR 1 mg	FTO/PANI-GR 2 mg	FTO/PANI-GR 3 mg
Electrical conductivity (S/cm)	0.09	0.454	4	4.76

3 mg) composite films measured are reported in Table 2. Systematically, the electric conductivity of FTO/PANI-GR composite films increased with the increase of the graphene amount in polymer film. The conductivity attained the value of 4.76 S/cm for FTO/PANI-GR 3 mg which is fifty times higher than the conductivity of the pure FTO/PANI 0.09 S/cm . The noticed electric conductivity increase is likely due to two facts: the first is the nanoscale dispersion of graphene nanosheets in the PANI matrix with formation of conducting network while the second is the interaction between the big π -conjugated structure of the graphene and the quinoid ring of PANI, where the graphene within the PANI matrix served as electric conductive bridge [53].

The electrochemical performance of the FTO/PANI (A), FTO/PANI-GR 1 mg (B), 2 mg (C) and 3 mg (D) in asymmetric supercapacitor with two electrodes was investigated by the galvanostatic charging-discharging measurements in $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. A typical charge discharge profiles was observed at $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ were shown in Fig. 11, all curves indicated nearly triangular shaped linear charge-discharge profile over the measured potential limit between 0 and 0.7 V, which confirm the capacitive characteristics of the electrodes. In order, to estimate the specific capacitance (SC) from discharge curves, we have used this Eq. (6):

$$\text{SC} = It/m\Delta V \quad (6)$$

where I is the charge/discharge current, t is discharge time, ΔV is the potential limit during discharge and m is the weight. The specific capacitance of the electrodes was found to be $80.74 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ for FTO/PANI and $104.05 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, $142.37 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, $162 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ for FTO/PANI-GR 1, 2, 3 mg respectively. It can be observed that an important increase in the specific capacitance of about 100%. This result further supports the specific capacitance observed from the cyclic voltammetry measurements.

The electrochemical performance of the supercapacitor is an important factor for practical applications. Therefore, the energy and power density of the materials in asymmetric supercapacitor with two

electrodes system were calculated after galvanostatic charge/discharge test at 0.1 A g^{-1} . In the case of FTO/PANI electrode, the observed energy density was no higher than 5.49 Wh kg^{-1} with 34.95 W kg^{-1} as power outcome. But in presence of graphene in material electrode, the energy density proved to be higher than FTO/PANI electrode that was about of 7.08 Wh kg^{-1} for FTO/PANI-GR 1 mg, 9.68 Wh kg^{-1} for FTO/PANI-GR 2 mg and 11.02 Wh kg^{-1} for FTO/PANI-GR 3 g. The obtained power at low current 0.1 A g^{-1} was 35.04 W kg^{-1} , 35.1 W kg^{-1} and 35.2 W kg^{-1} for FTO/PANI-GR 1, 2 and 3 mg, respectively. The energy and power performance values of materials containing graphene are fairly better than the polyaniline alone.

4. Conclusion

In summary, the (FTO/PANI-GR) composite films were electrochemically prepared by chronoamperometry technic on a working electrode (FTO) which was immersed in electrolyte containing the graphene dispersed by stirring at different weight (1, 2 and 3 mg) in sulphuric acid 1 M as the supporting electrolyte and 10^{-2} M aniline as monomer. The FTO/PANI-GR composite films were taken as an example for the application to the supercapacitor electrode materials. The obtained specific capacity for the PANI material alone is about 176.29 F g^{-1} this value was increased up to 305.57 F g^{-1} for the composite film FTO/PANI-GR 3 mg at 5 mV s^{-1} . While the films with polyaniline and graphene give a good capacitance, this is due to the beneficial effect of graphene electronic conductivity.

References

- [1] H.T. Hie, H.T. Giang, T. Trung, C.V. Tuan, Enhancement of biosensing performance using a polyaniline/multiwalled carbon nanotubes nanocomposite, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 1694–1703, <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-016-0461-z>.
- [2] A. Bahloul, B. Nessark, E. Briot, H. Groult, A. Mauger, K. Zaghbi, C.M. Julien, Polypyrrole-covered MnO_2 as electrode material for supercapacitor, *J. Power Sources* 240 (2013) 267–272, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.013>.
- [3] L. Gu, J. Wang, R. Qi, X. Wang, P. Xu, X.A. Han, Novel incorporating style of polyaniline/ TiO_2 composites as effective visible photocatalysts, *J. Mol. Catal. A Chem.* 357 (2012) 19–25, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.013>.
- [4] H. Mi, F. Li, Ch. He, X. Chai, Q. Zhang, Y. Li, J. Liu, Three-dimensional network structure of silicon-graphene-polyaniline composites as high performance anodes for Lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta* 190 (2016) 1032–1040, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.182>.
- [5] G. Li, Y. Li, H. Peng, Y. Qin, Synthesis and electrochemical performances of dispersible polyaniline/sulfonated graphene composite nanosheets, *Synth. Met.* 184 (2013) 10–15, <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.09.016>.
- [6] J. Xu, K. Wang, Z. Zu, B.H. Han, Z. Wei, Hierarchical nanocomposites of polyaniline nanowire arrays on graphene oxide sheets with synergistic effect for energy storage, *ACS Nano* 4 (2010) 5019–5026, <http://dx.doi.org/10.1021/nn1006539>.
- [7] L. Li, E. Liu, J. Li, Y. Yang, H. Shen, Z. Huang, X. Xiang, W. Li, A doped activated carbon prepared from polyaniline for high performance supercapacitors, *J. Power Sources* 195 (2010) 1516–1521, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.09.016>.
- [8] L. Deng, R.J. Young, I.A. Kinloch, A.M. Abdelkader, S.M. Holmes, D.A. De Haro-Del Rio, S.J. Eichhorn, Supercapacitance from cellulose and carbon nanotube nanocomposite fibers, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 9983–9990, <http://dx.doi.org/10.1021/am403622v>.
- [9] S.Z. Wu, W. Ren, D.W. Wang, F. Li, B. Liu, H.M. Cheng, High-energy MnO_2 nanowire/graphene and graphene asymmetric electrochemical capacitors, *ACS Nano* 4 (2010) 5835–5842, <http://dx.doi.org/10.1021/nn101754k>.
- [10] B. Zhang, Y. Chen, Y. Ren, L.Q. Xu, G. Liu, E.T. Kang, Ch. Wang, Ch.X. Zhu, K.G. Neohet, In situ synthesis and nonvolatile rewritable-memory effect of polyaniline-functionalized graphene oxide, *J. Chem. Eur.* 19 (2013) 6265–6273, <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201203940>.
- [11] Z. Wen, X. Wang, S. Mao, Z. Bo, H. Kim, S. Cui, G. Lu, X. Feng, Crumpled nitrogen-doped graphene nanosheets with ultrahigh pore volume for high-performance supercapacitor, *J. Chem. Adv. Mater.* 24 (2012) 5610–5616, <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201201920>.
- [12] M. Jing, C. Wang, H. Hou, Z. Wu, Y. Zhu, Y. Yang, X. Jia, Y. Zhang, X. Ji, Ultrafine nickel oxide quantum dots embedded with few-layer exfoliated graphene for an asymmetric supercapacitor: enhanced capacitances by alternating voltage, *J. Power Sources* 298 (2015) 241–248, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.039>.
- [13] F. Liu, S. Song, D. Xue, H. Zhang, Folded structured graphene paper for high performance electrode materials, *Adv. Mater.* 24 (2012) 1089–1094, <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201104691>.
- [14] J. Wang, K.K. Manga, Q. Bao, K.P. Loh, High-yield, synthesis of few-layer graphene flakes through electrochemical expansion of graphite in propylene carbonate electrolyte, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 8888–8891, <http://dx.doi.org/10.1021/ja203725d>.
- [15] C.Y. Su, A.Y. Lu, Y. Xu, F.R. Chen, A.N. Khlobystov, L.J. Li, High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation, *ACS Nano* 5 (2011) 2332–2339, <http://dx.doi.org/10.1021/nn200025p>.
- [16] H. Xu, K.S. Suslick, Sonochemical preparation of functionalized graphenes, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 9148–9151, <http://dx.doi.org/10.1021/ja200883z>.
- [17] C. Liu, F. Li, L.P. Ma, H.M. Cheng, Advanced materials for energy storage, *Adv. Mater.* 22 (2010) E28–E62, <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200903328>.
- [18] Y. Liu, Y. Ma, S. Guang, H. Xu, X. Su, Facile fabrication of three-dimensional highly ordered structural polyaniline-graphene bulk hybrid materials for high performance supercapacitor electrodes, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 813–823, <http://dx.doi.org/10.1039/c3ta13513f>.
- [19] W. Xinming, W. Qiguan, Z. Wenzhi, W. Yan, C. Weixing, Enhanced electrochemical performance of hydrogen-bonded graphene/polyaniline for electrochromic-supercapacitor, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 7731–7741, <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-016-0055-9>.
- [20] P. Kumari, K.K. Khawas, S. Nandy, B.K. Kuila, A supramolecular approach to polyaniline graphene nanohybrid with three dimensional pillar structures for high performing electrochemical supercapacitor applications, *Electrochem. Acta* 190 (2016) 596–604, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.130>.
- [21] Z.F. Li, H.Y. Zhang, Q. Liu, L.L. Sun, L. Stanciu, J. Xie, Fabrication of high-surface-area graphene/polyaniline nanocomposites and their application in supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 2685–2691, <http://dx.doi.org/10.1021/am4001634>.
- [22] W. Zhao, X. Zhou, Z. Xue, B. Wu, X. Liu, X. Lu, Electrodeposition of platinum nanoparticles on polypyrrole-functionalized graphene, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 2566–2573, <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-012-7047-1>.
- [23] X. Zuo, Y. Zhanga, L. Sia, B. Zhoua, B. Zhoua, L. Zhub, X. Jianga, One-step electrochemical preparation of sulfonated graphene/polypyrrole composite and its application to supercapacitor, *J. Alloys Compd.* 688B (2016) 140–148, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.184>.
- [24] H. Zhang, Z. Hu, M. Li, L. Hu, Sh. Jiao, A high-performance supercapacitor based on a polythiophene/multiwalled carbon nanotube composite by electropolymerization in an ionic liquid microemulsion, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 17024–17030, <http://dx.doi.org/10.1039/c4ta03369h>.
- [25] A. Takahashi, C.J. Lin, K. Ohshimizu, T. Higashihara, W.C. Chen, M. Ueda, Synthesis and characterization of novel polythiophenes with graphene-like structures via intermolecular oxidative coupling, *Polym. Chem.* 3 (2012) 479–485, <http://dx.doi.org/10.1039/c1py00501d>.
- [26] S. Mondal, U. Rana, S. Malik, Graphene quantum dot-doped polyanilinenanofiber as high performance supercapacitor electrode materials, *Chem. Commun.* 51 (2015) 12365–12368, <http://dx.doi.org/10.1039/C5CC03981A>.
- [27] K. Zhang, L.L. Zhang, X. Zhao, J. Wu, Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1392–1401, <http://dx.doi.org/10.1021/cm902876u>.
- [28] X.M. Feng, R.M. Li, Y.M. Ma, R.F. Chen, N.E. Shi, Q.L. Fan, W. Huang, One-step electrochemical synthesis of graphene/polyaniline composite film and its applications, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 2989–2996, <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201100038>.
- [29] J. Yan, T. Wei, B. Shao, Z. Fan, W. Qian, M. Zhang, F. Wei, Preparation of a graphene nanosheet/polyaniline composite with high specific capacitance, *Carbon* 48 (2010) 487–493, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.09.066>.
- [30] J. Yan, T. Wei, Z. Fan, W. Qian, M. Zhang, X. Shen, F. Wei, Preparation of graphene nanosheet/carbon nanotube/polyaniline composite as electrode material for supercapacitors, *J. Power Sources* 195 (2010) 3041–3045, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.028>.
- [31] B.N. Liu, F. Luo, H. Wu, Y. Liu, Ch. Zhang, J. Chen, One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 1518–1525, <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200700797>.
- [32] M. Matsumoto, Y. Saito, C. Park, T. Fukushima, T. Aida, Ultrahigh-throughput exfoliation of graphite into pristine 'single-layer' graphene using microwaves and molecularly engineered ionic liquids, *Nat. Chem.* 7 (2015) 730–736, <http://dx.doi.org/10.1038/nchem.2315>.
- [33] G. Zotti, S. Cattarin, N. Comisso, Electrodeposition of polythiophene, polypyrrole and polyaniline by the cyclic potential sweep method, *J. Electroanal. Chem.* 235 (1987) 259–273, [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0728\(87\)85212-9](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0728(87)85212-9).
- [34] K. Sasaki, M. Kaya, J. Yano, A. Kitani, A. Kunai, Growth mechanism in the electropolymerization of aniline and p-aminodiphenylamine, *J. Electroanal. Chem.* 215 (1986) 401–407, [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0728\(86\)87033-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0728(86)87033-4).
- [35] S.Q. Jiao, J.G. Tu, C.Y. Fan, J.G. Hou, D.J. Fray, Electrochemically assembling of a porous nano-polyaniline network in a reverse micelle and its application in a supercapacitor, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 9027–9030, <http://dx.doi.org/10.1039/c1jm11064k>.
- [36] D. Saini, T. Basu, Synthesis and characterization of nanocomposites based on polyaniline-gold/graphene nanosheets, *J. Appl. Nanosci.* 2 (2012) 467–479, <http://dx.doi.org/10.1007/s13204-012-0059-y>.
- [37] J. Wu, Q. Tang, Q. Li, J. Lin, Self-assembly growth of oriented polyaniline arrays: a morphology and structure study, *Polymer* 49 (2008) 5262–5267, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.09.044>.
- [38] Q. Tang, J. Wu, X. Sun, Q. Li, J. Lin, L. Fan, Polyacrylamide-controlled growth of centimeter-scaled polyaniline fibers, *Polymer* 50 (2009) 752–755, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.11.052>.
- [39] M. Baibarac, I. Baltog, C. Godon, S. Lefrant, O. Chauvet, Covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes by aniline electrochemical polymerization, *Carbon* 42 (2004) 3143–3152, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2004.07.030>.

- [40] Ch.F. Chang, Q.D. Truong, J.R. Chen, Graphene sheets synthesized by ionic-liquid-assisted electrolysis for application in water purification, *Appl. Surf. Sci.* 264C (2013) 329–334, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.022>.
- [41] M. Sawangphruk, M. Suksomboon, K. Kongsupornsak, J. Khuntilo, P. Srimuk, Y. Sanguansak, P. Klunbud, Ph. Suktha, P. Chiochan, High-performance supercapacitors based on silver nanoparticle–polyaniline–graphene nanocomposites coated on flexible carbon fiber paper, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 9630–9636, <http://dx.doi.org/10.1039/c3ta12194a>.
- [42] A. Petrovski, P. Paunovic, R. Avolio, M. Errico, M. Cocca, G. Gentile, A. Grozdanov, M. Avella, J. Barton, A. Dimitrov, Synthesis and characterization of nanocomposites based on PANI and carbon nanostructures prepared by electropolymerization, *J. Mat. Chem. Phys.* 185 (2016) 83–90, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.10.008>.
- [43] H. Yu, T. Wang, B. Wen, M. Lu, Zh. Xu, Ch. Zhu, Y. Chen, X. Xue, Ch. Sun, M. Cao, Graphene/polyaniline nanorod arrays: synthesis and excellent electromagnetic absorption properties, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 21679–21685, <http://dx.doi.org/10.1039/c2jm34273a>.
- [44] D.W. Wang, F. Li, J.P. Zhao, W.C. Ren, Z.G. Chen, J. Tan, Z.Sh. Wu, I. Gentle, G.Q. Lu, H.M. Cheng, Fabrication of graphene/polyaniline composite paper via in situ anodic electropolymerization for high-performance flexible electrode, *ACS Nano* 3 (2009) 1745–1752, <http://dx.doi.org/10.1021/nn900297m>.
- [45] L. Hu, J. Tu, Sh. Jiao, J. Hou, H. Zhu, D.J. Fray, 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.* 14 (2012) 15652–15656, <http://dx.doi.org/10.1039/c2cp42192e>.
- [46] Z.X. Zheng, Y.L. Du, Q.L. Feng, Z.H. Wang, C.M. Wang, Facile method to prepare Pd/graphene–Polyaniline nanocomposite and used as new electrode material for electrochemical sensing, *J. Mol. Catal. A Chem.* 353 (2012) 80–86, <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2011.10.027>.
- [47] L.L. Zhang, S. Li, J.T. Zhang, P.Z. Guo, J.T. Zheng, X.S. Zhao, Enhancement of electrochemical performance of macroporous carbon by surface coating of polyaniline, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1195–1202, <http://dx.doi.org/10.1021/cm902685m>.
- [48] S.W. Woo, K. Dokko, H. Nakano, K. Kanamura, Incorporation of polyaniline into macropores of three-dimensionally ordered macroporous carbon electrode for electrochemical capacitors, *J. Power Sources* 190 (2009) 596–600, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.01.050>.
- [49] Q. Wu, Y.X. Xu, Z.Y. Yao, A.R. Liu, G.Q. Shi, Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films, *ACS Nano* 4 (2010) 1963–1970, <http://dx.doi.org/10.1021/nn1000035>.
- [50] H. Zhang, G. Cao, Z. Wang, Y. Yang, Z. Shi, Z. Gu, Tube-covering-tube nanostructured polyaniline/carbon nanotube array composite electrode with high capacitance and superior rate performance as well as good cycling stability, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1056–1059, <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2008.05.007>.
- [51] C. Kim, K.S. Yang, Electrochemical properties of carbon nanofiber web as an electrode for supercapacitor prepared by electrospinning, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 1216–1218, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1599963>.
- [52] T. Li, M. Beidaghi, X. Xiao, L. Huang, Z. Hu, W. Sun, X. Chen, Y. Gogotsi, J. Zhou, Ethanol reduced molybdenum trioxide for Li ion capacitors, *Nano Energy* 26 (2016) 100–107, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.05.004>.
- [53] X.S. Du, M. Xiao, Y.Z. Meng, Synthesis and characterization of polyaniline/graphite, *J. Appl. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 42 (2004) 1972–1978, <http://dx.doi.org/10.1002/polb.20102>.

Résumé

Dans cette thèse, le graphène a été synthétisé par une méthode d'exfoliation électrochimique qui a été utilisée pour préparer les films composite polyaniline-graphène (PANI-GR) ou polybithiophène-graphène (PbTh-GR) sur des électrodes en oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) et oxyde d'étain dopé au indium (ITO) respectivement par chronoampérométrie. Les films composite FTO/PANI-GR et ITO/PbTh-GR ont été pris comme exemple pour l'application aux matériaux d'électrode de supercondensateur. La morphologie et la structure des FTO/PANI-GR et ITO/PbTh-GR ont été caractérisées par différentes techniques MEB, DRX, ATG, IRTF, spectroscopie Raman et spectroscopie UV-visible. La performance électrochimique a été évaluée par voltampérométrie cyclique, tests de charge-décharge galvanostatique et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). La capacité spécifique obtenue pour le film FTO/PANI seul est d'environ 176,29 Fg⁻¹, cette valeur a été augmentée jusqu'à 305,57 Fg⁻¹ pour le film composite FTO/PANI-GR 3 mg à 5 mVs⁻¹. La capacité spécifique obtenue pour le matériau ITO/PbTh seul est d'environ 36,93 Fg⁻¹, cette valeur a été augmentée jusqu'à 85,33 Fg⁻¹ pour le film composite ITO/PbTh-GR 2mg à 0,1Ag⁻¹.

Mots clés: graphène, polyaniline, polybithiophène, matériaux composites, supercondensateur.

Abstract

In this thesis, graphene was synthesized by an electrochemical exfoliation method that was used to prepare the polyaniline-graphene (PANI-GR) and polybithiophene-graphene (PbTh-GR) composite films on tin oxide electrodes fluorine-doped (FTO) and indium-doped tin oxide (ITO) respectively by chronoamperometry. The composite films FTO/PANI-GR and ITO/PbTh-GR were taken as an example for application to supercapacitor electrode materials. The morphology and structure of FTO/PANI-GR and ITO/PbTh-GR were characterized by different SEM, XRD, TGA, FTIR, Raman spectroscopy and UV-visible spectroscopy techniques. The electrochemical performance was evaluated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The specific capacity obtained for the FTO/PANI material alone is about 176.29 Fg⁻¹, this value has been increased to 305.57 Fg⁻¹ for the composite film FTO/PANI-GR 3 mg at 5 mVs⁻¹. The specific capacity obtained for the ITO/PbTh material alone is about 36.93 Fg⁻¹, this value has been increased to 85.33 Fg⁻¹ for the ITO/PbTh-GR 2mg composite film at 0.1Ag⁻¹.

Key words: graphene, polyaniline, polybithiophene, composite materials, supercapacitor.

ملخص

في هذه الأطروحة، تم تصنيع الجرافين على طريقة التقشير الكهروكيميائية واستخدمناه لإعداد طبقات رقيقة مركبة من البوليانيلين و الجرافين (PANI-GR) والبولي ثيوفان والجرافين (PbTh-GR) على أكسيد القصدير الممزوج بالفلور (FTO) وأكسيد القصدير الممزوج بالانديوم (ITO) على التوالي باستعمال طريقة chronoamperometry. هذه الطبقات الرقيقة تستعمل كمادة في عدة تطبيقات مثل صناعة المكثفات الفائقة. البنية المورفولوجية وتركيبية FTO/PANI-GR و ITO/PbTh-GR تم دراستها باستعمال عدة طرق وهي SEM, XRD, TGA, FTIR, Raman spectroscopy والأشعة فوق البنفسجية. الاداء الكهروكيميائي تم تقييمه باستعمال voltampérométrie cyclique, testes de charge-décharge galvanostatique و spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). السعة النوعية المحصل عليها للفيلم FTO/PANI وحده حوالي بلغت 176.29 Fg⁻¹ وقد زادت هذه القيمة إلى 305.57 Fg⁻¹ بالنسبة للفيلم المركب FTO/PANI-GR 3 عند سرعة مسح تقدر ب 5mVs⁻¹ وبلغت السعة المحددة للفيلم ITO/PbTh وحده حوالي 36.93 Fg⁻¹، وقد زادت هذه القيمة إلى حوالي 85.33 Fg⁻¹ بالنسبة للفيلم المركب ITO / PbTh-GR 2mg عند 0.1 Ag⁻¹.

الكلمات المفتاحية: الجرافين ، بوليانيلين ، بولي بيبثيوفين ، المواد المركبة ، المكثف الفائق.